



HAL
open science

Stockage de l'hydrogène dans les borohydrures alcalins : hydrolyse du borohydrure de sodium

Jérôme Andrieux

► **To cite this version:**

Jérôme Andrieux. Stockage de l'hydrogène dans les borohydrures alcalins : hydrolyse du borohydrure de sodium. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2009. Français. NNT : 2009LYO10218 . tel-00654299

HAL Id: tel-00654299

<https://theses.hal.science/tel-00654299>

Submitted on 21 Dec 2011

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.

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE LYON

DIPLOME DE DOCTORAT

(Arrêté du 7 août 2006)

SPECIALITE : CHIMIE DES MATERIAUX

soutenue publiquement le 27 Novembre 2009

par

M. ANDRIEUX Jérôme

TITRE

**STOCKAGE DE L'HYDROGENE DANS LES BOROHYDRURES ALCALINS
HYDROLYSE DU BOROHYDRURE DE SODIUM**

Directeurs de thèse : Pr. Philippe MIELE, Pr. Christelle GOUTAUDIER

JURY

Mr. FERRIOL Michel	Rapporteur
Mr. GARIN François	Rapporteur
Mme ANSART Florence	Examinatrice
Mr. JANOT Raphael	Examineur
Mr. MIELE Philippe	Directeur de Thèse
Mme GOUTAUDIER Christelle	Co-Directrice de Thèse
Mr. DEMIRCI Umit	Co-encadrant

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE LYON

DIPLOME DE DOCTORAT

(Arrêté du 7 août 2006)

SPECIALITE : CHIMIE DES MATERIAUX

soutenue publiquement le 27 Novembre 2009

par

M. ANDRIEUX Jérôme

TITRE

**STOCKAGE DE L'HYDROGENE DANS LES BOROHYDRURES ALCALINS
HYDROLYSE DU BOROHYDRURE DE SODIUM**

Directeurs de thèse : Pr. Philippe MIELE, Pr. Christelle GOUTAUDIER

JURY

Mr. FERRIOL Michel	Rapporteur
Mr. GARIN François	Rapporteur
Mme ANSART Florence	Examinatrice
Mr. JANOT Raphael	Examineur
Mr. MIELE Philippe	Directeur de Thèse
Mme GOUTAUDIER Christelle	Co-Directrice de Thèse
Mr. DEMIRCI Umit	Co-encadrant

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil Scientifique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. Collet

M. le Professeur J-F. Mornex

M. le Professeur G. Annat

M. le Professeur D. Simon

M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine Lyon Sud – Charles Mérieux

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de Réadaptation

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

Institut Universitaire de Technologie A

Institut Universitaire de Technologie B

Institut de Science Financière et d'Assurance

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. Le Professeur F. Gieres

Directeur : M. C. Collignon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Directeur : M. le Professeur J. Lieto

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Directeur : M. le Professeur R. Lamartine

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Directeur : M R. Bernard

*à Bernard Bonnetot,
à Benoit Andrieux,*

*Avoir toujours sur soi un petit carnet
afin de prendre sans cesse des notes,
Entrettenir une correspondance,
Avoir des collaborations afin d'échanger des idées,
Vérifier tout ce qu'on vous dit,
Eviter les controverses,
Ne pas généraliser hâtivement, parler et écrire
de la façon la plus précise.*

Les six principes de M. Faraday,
d'après « *L'amélioration de l'esprit* »
d'Isaac Watts édité en... 1837 !

Remerciements

J'exprime ici mes profonds remerciements à Bernard BONNETOT. Bernard est venu un jour s'installer sur la chaise à coté de la manip de traitement thermique dont je m'occupais pendant mon master pour me proposer d'étudier l'hydrolyse du borohydrure de sodium. « Je te propose de travailler sur le stockage de l'hydrogène, tu sais faire des DRX ? » m'a-t-il dit. « Des DRX sur l'hydrogène ??? » lui ai-je répondu. Bernard est décédé trois mois après le début de la thèse, et même s'il est loin d'avoir pu m'enseigner ses connaissances, il m'a transmis l'envie, la persévérance et peut être aussi le plaisir de rester tard au labo... Ce manuscrit a suivi des chemins différents de ceux qu'il avait surement prévus mais j'espère qu'il reflète quelques idées dont on avait pu parler avant qu'il s'en aille. Merci pour tout !

Je remercie Mr. Yves BRUNET, responsable du Cluster Recherche ENERGIES financé par la région Rhône-Alpes, pour l'allocation de Recherche dont j'ai pu bénéficier.

Mes remerciements vont ensuite à Pr. Philippe MIELE, pour son accueil au sein du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, et pour avoir assuré la direction de ma thèse. Merci de m'avoir permis de réaliser ce travail, m'avoir accordé ta confiance et une réelle liberté de décision.

Je remercie chaleureusement Pr. Christelle GOUTAUDIER pour avoir assuré la co-direction de ma thèse. Merci pour la confiance que tu m'as accordé, ton soutien dans tous les moments, nos discussions sans fin sur les borates et tes conseils !

Un merci infini à Dr. Laetitia LAVERSENNE, instigatrice et partenaire du « bureau du bonheur », qui fut aussi une partenaire de galère lorsque nous avons traversé des moments difficiles. Maintenant que ces moments sont derrière nous, tu resteras toujours une membre active de la « borate team », l'amitié en plus.

L'équipe du Dr. Jean Claude VIALA

La qualité d'un travail ne se juge pas au temps passé au bureau. Et pourtant ce n'est pas autour d'une pause café que les meilleures idées sont nées mais tard le soir ! Tout est parti d'un entretien d'environ une après midi avec Olivier DEZELLUS pour un stage de Master Recherche... Depuis, le sujet a changé mais les discussions sont toujours là, avec la patience et la passion des premières. Merci Jean Claude d'avoir su transmettre ce qui m'a manqué lors de nos (longues) discussions ! Merci Olivier d'être simplement devenu un excellent collègue, cher en sucreries et en conseils, a+ l'ami.

Dr. Umit DEMIRCI, tu as pris en cours de route un sujet avec un doctorant sur les bras. Le temps a passé pour apprendre à travailler ensemble, et la conclusion est ce manuscrit qui témoigne, en partie, de longues discussions sur les modèles cinétiques et le mécanisme catalytique. Des questions resteront en suspens mais je te remercie de m'avoir initié patiemment, et sans préjugés, à la catalyse hétérogène et à la cinétique de l'hydrolyse catalysée du borohydrure de sodium ! J'ai beaucoup appris dans ce domaine et c'est grâce à toi.

Pour toutes les expériences que j'ai pu réaliser à l'extérieur du Laboratoire, je tiens à remercier l'équipe du Prof. Bernard CHAMPAGNON du LPCML, Dr. Rodica CHIRIAC pour les (TRES) nombreux essais d'analyse thermique et aussi toutes les tentatives (bientôt récompensées) qu'elle a bien voulu tester suivant mes conseils, Dr. Erwann Jeanneau, Directeur du centre de diffraction Henry Longchambon pour l'ensemble des structures cristallines déterminées, l'équipe de Dr. Aline AUROUX et plus particulièrement Dr. Dariusz SWIERCZYNSKI, Mr. Claude GUIMON pour les essais XPS et Dr. Yaroslav FILINCHUK de la Swiss Norwegian Beamline de l'ESRF.

Un merci général pour les collègues et ami(e)s qui ont partagés une partie ou l'ensemble de ces trois ans de thèse à Lyon. En tout premier lieu, mes partenaires de manips : Olesia KROL, le russe est formidable surtout lorsqu'on ne le comprend pas, merci pour notre collaboration sur le système KBO_2-H_2O , et Zeinab BOUJILA sans qui, grâce à tous les essais de dernières minutes en hydrolyse, en analyse thermique et en synthèse, je n'aurai pas pu terminer correctement ce travail. J'espère que nos discussions et nos manips de tous les jours t'auront donné envie de continuer une carrière scientifique. Ensuite les partenaires du « bureau du bonheur » Alice COURLEUX, Miao ZHE, Olesia KROL et Ouardia AKDIM pour le secrétariat (...), la bonne humeur et les petites attentions réconfortantes. Continuer à faire du bureau du troisième étage le bureau du bonheur ! Puis, tous les membres des autres équipes du laboratoire, les ex du labo (Françoise, Sylvain et Marie-Paule) et le coureur infatigable (Salut François !).

Mes plus sincères remerciements vont à mes parents, car si j'en suis là aujourd'hui devant un jury à avoir les jambes qui flageolent, c'est grâce à vous ! Finalement, la thèse est une belle conclusion de tout le parcours que vous m'avez permis de suivre et où vous m'avez accompagné. Merci pour tout !

Enfin, ces expériences et cette thèse n'auraient pas de sens (propres comme figurés) si tu n'avais pas été là dans tous les moments, ceux où je t'annonçais que ça ne marchait toujours pas, ceux où j'étais arrivé à la synthétiser, et le plus important : celui où on a su que c'était un GARCON ! Ton amour, ton écoute, ta patience et tes conseils sont ma force, merci minette !

Sommaire

INTRODUCTION	21
CHAPITRE I. BIBLIOGRAPHIE	35
<i>I. Borohydrure de sodium</i>	<i>37</i>
I.1. Synthèse	37
I.2. Propriétés cristallographiques, physiques et thermodynamiques	38
I.2.1. Structure cristalline	38
I.2.2. Propriétés physiques	39
I.2.3. Propriétés thermodynamiques	39
I.3. Solubilité et équilibres entre phases	40
<i>II. Hydrolyse spontanée du NaBH₄</i>	<i>42</i>
II.1. La réaction d'hydrolyse	42
II.2. Cinétique et stabilité	43
II.3. Mécanisme	44
II.4. Loi de vitesse	46
II.5. Energie apparente d'activation	47
<i>III. Hydrolyse catalysée du NaBH₄</i>	<i>48</i>
III.1. Catalyse acide	48
III.2. Catalyse par les sels métalliques	49
III.3. Catalyse hétérogène	50
III.3.1. Métaux	50
III.3.2. Cobalt	51
III.3.3. Etudes cinétiques	53
III.3.4. Mécanismes de l'hydrolyse du NaBH ₄ catalysée par un métal	56
<i>IV. Etat de l'art sur NaBO₂ et le système binaire NaBO₂-H₂O</i>	<i>59</i>
IV.1. Le métaborate de sodium Na ₃ [B ₃ O ₆] ou NaBO ₂	61
IV.2. Système ternaire Na ₂ O-B ₂ O ₃ -H ₂ O	62
IV.3. Système binaire NaBO ₂ -H ₂ O	64
<i>V. Données structurales et thermodynamiques des phases formées entre NaBO₂ et H₂O</i>	<i>69</i>
V.1. NaBO ₂ ·4H ₂ O ou Na[B(OH) ₄]·2H ₂ O	69
V.2. NaBO ₂ ·2H ₂ O ou Na[B(OH) ₄]	70
V.3. NaBO ₂ ·H ₂ O	70
V.4. NaBO ₂ ·1/2H ₂ O	71
V.5. NaBO ₂ ·1/3H ₂ O ou Na ₃ [B ₃ O ₅ (OH) ₂]	71
<i>VI. Borates formés après hydrolyse du NaBH₄</i>	<i>72</i>
<i>VII. Conclusion</i>	<i>74</i>

CHAPITRE II. PARTIE EXPERIMENTALE 75

PARTIE 1 : ETUDE CINÉTIQUE DE L'HYDROLYSE DU BOROHYDRURE DE SODIUM.	77
I. <i>Système d'hydrolyse</i>	77
II. <i>Etude cinétique</i>	80
III. <i>Réactifs et catalyseurs</i>	83
III.1. Couple borohydrure de sodium-eau.....	83
III.2. Catalyseur de référence.....	83
III.3. Espèces chimiques.....	84
III.4. Synthèse de catalyseurs.....	84
III.4.1. Catalyseur de référence après hydrolyse.....	84
III.4.2. Espèces chimiques à base de cobalt.....	85
III.4.3. Nanoparticules de cobalt.....	85
III.4.3.1. Réduction de CoCl_2 par NaBH_4 (SyN_07).....	85
III.4.3.2. Décomposition thermique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (JS_7).....	86
III.4.4. Nanodisques (JS_6).....	87
III.4.5. « Nanofleurs ».....	88
III.5. Synthèse de mélanges précatalysés.....	89
III.5.1. Vieillessement du mélange précatalysé $\text{NaBH}_4/n\text{CoA}$: effet de la température.....	89
III.5.2. Vieillessement du mélange précatalysé $\text{NaBH}_4/n\text{CoA}$: effet du temps.....	91
IV. <i>Techniques analytiques</i>	92
IV.1. Analyse chimique élémentaire (ICP-AES).....	92
IV.2. Spectroscopie par photo-emission X (XPS).....	92
IV.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	92
IV.3.1. DRX sur poudre.....	92
IV.3.2. Diffraction des rayons X Synchrotron.....	93
IV.4. Mesures magnétiques.....	93
IV.5. Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution (METHR).....	93
IV.6. Spectroscopie Infrarouge.....	94
 PARTIE 2 : ETUDE DES PRODUITS D'HYDROLYSE DU BOROHYDRURE DE SODIUM :	
BORATES DE SODIUM.	95
I. <i>Réactifs</i>	95
II. <i>Synthèses de monocristaux des différents borates de sodium</i>	96
II.1. Synthèse à partir d'une solution de borate.....	96
II.2. Synthèse à partir de l'hydrolyse du NaBH_4 sous reflux.....	96
III. <i>Synthèses des différents borates de sodium sous forme de poudre</i>	97
IV. <i>Techniques analytiques</i>	97
IV.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	97
IV.2. Calorimétrie différentielle (DSC).....	99
IV.2.1. Température de décomposition T_{dec}	100
IV.2.2. Capacité thermique molaire C_p	100
IV.2.3. Enthalpie de décomposition $\Delta_{\text{dec}}H$	101
IV.2.4. Mesure de solubilité.....	101
IV.3. Diffraction des rayons X.....	101

IV.3.1.	Diffraction des rayons X sur poudre	101
IV.3.2.	Diffraction des rayons X en température	102
IV.3.3.	Diffraction des rayons X sur monocristal	103
IV.3.4.	Diffraction des rayons X Synchrotron (SNBL-ESRF).....	104
IV.4.	Spectroscopies vibrationnelles	104
IV.4.1.	Spectroscopie Raman.....	104
IV.4.2.	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	105
CHAPITRE III. ETUDE CINETIQUE DE L'HYDROLYSE DU NaBH_4.....		107
I.	<i>Etude de l'hydrolyse spontanée.....</i>	<i>110</i>
I.1.	Influence de la quantité initiale de NaBH_4	110
I.2.	Influence de la température	113
I.3.	Evolution du pH.....	115
I.4.	Energie apparente d'activation	117
II.	<i>Etude de l'hydrolyse catalysée.....</i>	<i>119</i>
II.1.	Résultats	119
II.1.1.	Hydrolyses et influence de la température	119
II.1.2.	Influence de la quantité de catalyseur.....	125
II.2.	Exploitation des données cinétiques et discussion.....	128
II.2.1.	Modèle cinétique simple	128
II.2.1.1.	Ordre de réaction par rapport à la concentration en NaBH_4	128
II.2.1.2.	Energie apparente d'activation	132
II.2.2.	Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood	134
II.2.2.1.	Constante d'adsorption K_0	135
II.2.2.2.	Enthalpie d'adsorption $\Delta_{\text{ads}}H$	135
II.2.2.3.	Energie apparente d'activation	138
II.3.	Proposition de mécanisme.....	139
III.	<i>Conclusion.....</i>	<i>143</i>
CHAPITRE IV. CONTRIBUTION A L'IDENTIFICATION D'UNE PHASE ACTIVE		
CO_xB_y		145
I.	<i>Evolution du catalyseur.....</i>	<i>147</i>
I.1.	Caractérisation avant / après hydrolyse.....	148
I.1.1.	Analyse chimique élémentaire (ICP-AES).....	148
I.1.2.	Diffraction des rayons X sur poudre	148
I.1.3.	Diffraction des rayons X Synchrotron sur poudre.....	149
I.1.4.	Microscopie électronique à Transmission (MET)	151
I.1.5.	Mesures magnétiques.....	152
I.1.6.	Spectroscopie par photo-émission X (XPS).....	153
I.1.7.	Spectroscopie infrarouge (IR-TF)	154
I.2.	Discussion.....	156
I.3.	Caractérisation in-situ du catalyseur durant la réaction d'hydrolyse...	159
II.	<i>Effet de la nature chimique du catalyseur.....</i>	<i>161</i>
II.1.	Espèces chimiques à base de cobalt.....	161
II.2.	Etude cinétique	162
II.3.	Evolution des espèces au cours de l'hydrolyse.....	164

II.3.1.	Caractérisation des particules après hydrolyses.....	164
II.3.1.1.	Diffraction des Rayons X	164
II.3.1.2.	Spectroscopie infrarouge.....	168
II.3.2.	Caractérisation des particules après traitement thermique	169
II.3.2.1.	Traitement thermique à 500 °C durant 4 h sous Azote	169
II.3.2.2.	Traitement thermique à 900 °C durant 5 h sous Argon	170
III.	Nature des sites en surface du catalyseur	172
IV.	Conclusion.....	178

CHAPITRE V. ETUDE DES BORATES DE SODIUM 179

I.	Analyse thermique du métaborate de sodium tétrahydraté.....	181
II.	Synthèse et identification des différents borates de sodium.....	185
II.1.	NaBO ₂ anhydre ou Na ₃ [B ₃ O ₆].....	185
II.2.	NaBO ₂ ·1/3H ₂ O ou Na ₃ [B ₃ O ₅ (OH) ₂].....	187
II.3.	NaBO ₂ ·0,7H ₂ O	189
II.4.	NaBO ₂ ·1,14H ₂ O	190
II.5.	NaBO ₂ ·2H ₂ O ou Na[B(OH) ₄].....	192
II.6.	NaBO ₂ ·4H ₂ O ou Na[B(OH) ₄]·2H ₂ O	193
III.	Caractérisation in-situ des borates de sodium par DRX en température.....	196
IV.	Etude de la PHASE F	200
IV.1.	Synthèse	200
IV.2.	Structure cristalline	202
IV.3.	Diffractogramme de poudre	209
IV.4.	Analyse thermique.....	210
IV.5.	Spectroscopie IR/Raman	212
V.	Détermination des grandeurs thermodynamiques des borates.....	213
V.1.	Température de décomposition, T _{dec}	213
V.2.	Capacité thermique molaire	214
V.3.	Enthalpie de décomposition Δ _{dec} H° ₂₉₈	216
VI.	Conclusion.....	219

CHAPITRE VI. DIAGRAMME BINAIRE D'EQUILIBRES ENTRE PHASES NaBO₂-H₂O A PRESSION ATMOSPHERIQUE 221

I.	Equilibre Liquide+Vapeur.....	224
II.	Equilibres Liquide+Solide.....	225
II.1.	Evolution de la masse volumique de la solution.....	226
II.2.	Analyse thermique différentielle	227
III.	Identification des phases solides des domaines Liquide+Solide.....	232
III.1.	Domaine Liquide+Na[B(OH) ₄]·2H ₂ O.....	232
III.2.	Domaine Liquide+Na[B(OH) ₄]	233
III.3.	Domaine Liquide+Na ₃ [B ₃ O ₄ (OH) ₄].....	235
IV.	Identification des phases solides des domaines Solide+Solide.....	235
IV.1.	Domaine Na[B(OH) ₄]·2H ₂ O+Na[B(OH) ₄]	235
IV.2.	Domaine Na[B(OH) ₄] + Na ₃ [B ₃ O ₄ (OH) ₄].....	236
V.	Conclusion.....	237

CHAPITRE VII. PERSPECTIVES.....	239
I. <i>Etude cinétique de l'hydrolyse du NaBH₄.....</i>	241
I.1. Caractérisation des nanostructures.....	242
I.1.1. Nanoparticules.....	242
I.1.1.1. Réduction de CoCl ₂ par NaBH ₄ à 80 °C.....	242
I.1.1.2. Décomposition thermique de Co ₂ (CO) ₈ en présence d'acide oléique.....	243
I.1.2. Nanodisques.....	244
I.1.3. « Nanofleurs » de cobalt.....	246
I.2. Cinétique de la réaction d'hydrolyse du NaBH ₄	246
II. <i>Identification des produits formés au cours de l'hydrolyse.....</i>	250
II.1. Problématique.....	250
II.2. Caractérisation in-situ des borates formés par DRX Synchrotron.....	251
CONCLUSION.....	255
ANNEXES.....	263
ANNEXE A. CALCULS D'INCERTITUDE.....	265
ANNEXE B. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA CATALYSE HETEROGENE.....	279
ANNEXE C. MODELES CINETIQUES EN CATALYSE HETEROGENE.....	281
ANNEXE D. CALCUL DES ENERGIES APPARENTES D'ACTIVATION A ISOCONVERSION.....	289
ANNEXE E. DIFFRACTOGRAMME SUR POUDDRE THEORIQUE DU COMPOSE Na ₃ [B ₃ O ₄ (OH) ₄].	296
BIBLIOGRAPHIE.....	301
PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS.....	315

Introduction

Une prise de conscience mondiale est constatée face à un bilan inévitable : la température de la planète est aujourd'hui supérieure de 0,5 °C par rapport à celle d'il y a 100 ans [Hydrogène, 2004]. Cette augmentation de température a des répercussions directes sur le climat de notre planète et ce constat est largement admis par la communauté scientifique sous le nom de « global warming ». Cette augmentation de la température est en partie corrélée avec l'augmentation de la production de Gaz à Effet de Serre (GES) et notamment de dioxyde de carbone CO₂. En 2004, la masse mondiale de CO₂ émis était de 20 milliards de tonnes par an, celle-ci pourrait même doubler d'ici 2100 si l'évolution actuelle est maintenue. La Figure 1 représente la part relative des activités dans les émissions de GES en France. On observe que les transports, l'industrie et le bâtiment en sont les principales sources avec une part du CO₂ qui s'élève à 69 %.

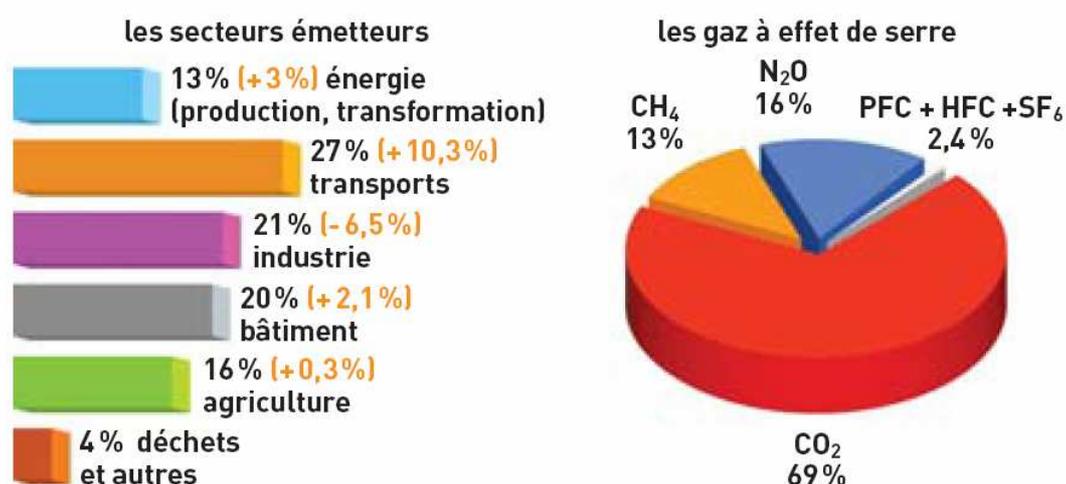


Figure 1. Part relative des activités dans les émissions de GES en France, et répartition des GES produits, d'après [Hydrogène, 2004].

La plupart des modèles prévoit que le double de la concentration de gaz carbonique actuelle conduirait, à la fin du XXI^{ème} siècle, à une élévation de la température de l'ordre de 2 à 3 °C [Hydrogène, 2004]. La Figure 2 illustre une des origines de l'augmentation de la production de CO₂. Un lien direct est établi entre l'augmentation de la consommation énergétique mondiale (Figure 2.a) et la production de CO₂ (Figure 2.b), car une majorité de l'énergie provient des énergies fossiles comme le pétrole ou le charbon. De plus, 98 % de l'énergie utilisée aujourd'hui dans l'automobile provient du pétrole [Burns, 2003].

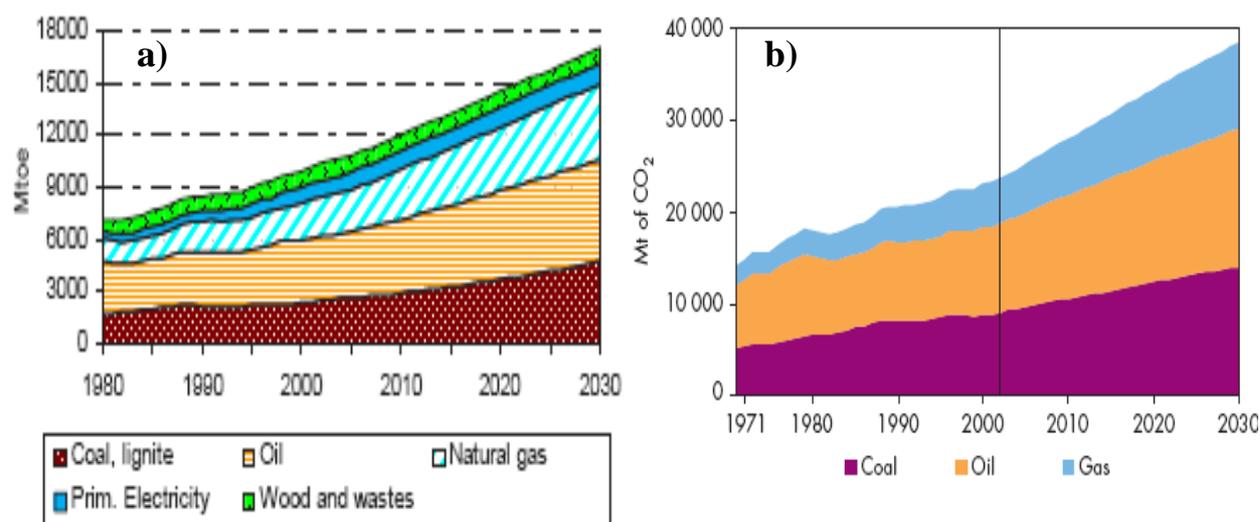


Figure 2. a) Consommation mondiale d'énergie [WETO, 2030]. b) Rejets de CO₂ d'origine fossile dans le monde [WEO, 2004].

De plus, deux éléments majeurs se superposent : d'une part, les deux révolutions industrielles, marquant le développement d'une industrie fortement basée sur la consommation des énergies fossiles, et d'autre part l'expansion du marché automobile, avec ces dernières années, l'émergence de nouvelles puissances économiques comme la Chine ou l'Inde et des pays en voie de développement. Le nombre total de véhicules pourrait augmenter de 700 millions (en 2000) à 1,1 milliard (en 2020), soit une augmentation de 60 % [Burns, 2003]. Les énergies fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) représentaient, en 2000, 80 % de la consommation énergétique mondiale et, à ce rythme, elles en représenteront, en 2030, 87,5 %, avec une augmentation prévue de 1,8 %/an entre 2000 and 2030 (Figure 2.a) [WETO, 2030]. Si rien n'est modifié, la production de CO₂ devrait passer de 22641 Mtonnes en 2000 à 38500 Mtonnes en 2030 [WEO, 2004], dépassant largement le seuil de concentration de 550 ppmvⁱ (370 ppmv en 2004), au-delà duquel l'augmentation moyenne de la température de l'air atteindrait des valeurs inacceptables pour notre environnement [Hydrogène, 2004]. Un dernier facteur influençant la situation actuelle est la diminution des ressources fossiles. Malgré les progrès technologiques d'extraction, les estimations prévoient un maximum de production en 2015 pour le pétrole et 2050 pour le charbon et, un épuisement de ces ressources fossiles d'ici 200 ans. Cette diminution sera forcément corrélée à une augmentation du prix de ces énergies fossiles [GIEC, 2007].

ⁱ ppmv : partie par million sur une base volumique. 1 ppmv du composé x = 1 volume de x dans 10⁶ volumes du mélange gazeux.

Les crises financières consécutives aux deux chocs pétroliers et l'évolution évidente du climat de la planète ont cependant entraîné une prise de conscience réelle des pays développés, favorisant l'émergence de solutions alternatives à partir des années 1970, comme le nucléaire. Cependant, tout comme le pétrole, le nucléaire se heurte au problème de disponibilité du combustible [Geffroy, 2008]. D'autres sources d'énergie sont actuellement envisagées, et notamment les énergies renouvelables, issues de l'exploitation du :

- Vent (énergie éolienne),
- Soleil (énergie solaire),
- Eau (énergies hydraulique et marée-motrice).

La recherche d'énergies alternatives ne pourra pas éviter la question environnementale et les énergies renouvelables, présentées comme n'ayant pas d'impact sur l'environnement, constituent d'excellents candidats. De plus, leur principal intérêt réside dans leur disponibilité illimitée. En 2008, ces énergies assuraient seulement 13 % de la production mondiale d'énergie [Geffroy, 2008], mais les décisions politiques favorisent leur développement avec, par exemple, une augmentation de la production d'électricité « verte » en France de + 11,4 % en 2008 [CGDD, 2009].

Aujourd'hui, l'énergie (électricité) produite par les énergies renouvelables s'annonce comme étant le candidat idéal au remplacement des énergies fossiles. C'est dans ce contexte environnemental et économique que se positionne la thématique des travaux de recherche qui seront présentés dans ce manuscrit.

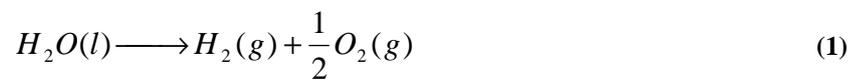
L'utilisation de l'électricité se heurte à un problème majeur et connu de tous : l'électricité ne peut être stockée en l'état ; elle nécessite d'être convertie en un vecteur qui puisse véhiculer l'énergie et la restituer le moment venu. Un deuxième problème propre à l'utilisation des énergies renouvelables est la discontinuité de la production d'électricité, ces énergies renouvelables dépendant fortement des conditions météorologiques. Actuellement, l'électricité est stockée par conversion électrochimique en énergie, au travers de batteries, et ce sont ces systèmes qui permettent d'alimenter tous les appareils nomades (téléphone portable, ordinateur portable et véhicule électrique). Cependant, les principaux inconvénients des batteries sont au nombre de trois :

- Faible densité de puissance,
- Faible autonomie,
- Coût de recyclage élevé.

Convertir l'électricité en énergie chimique est la voie alternative qui permettrait d'éviter les inconvénients de la précédente. Cependant, autant que faire se peut, la conversion de l'électricité en énergie chimique doit passer par l'utilisation d'un vecteur énergétique propre, ayant un faible impact sur l'environnement.

L'hydrogène est considéré comme le vecteur énergétique propre le plus prometteur. Il n'est ni polluant, ni toxique et est très abondant sur terre sous forme d'eau [Hydrogène, 2004].

Comme le résume la Figure 3, l'hydrogène peut être produit par électrolyse de l'eau (par exemple) en utilisant l'électricité produite par les énergies renouvelables selon la réaction (1).



De nombreux projets de recherche sont aujourd'hui focalisés sur la production d'hydrogène, et bien que ce ne soit pas le sujet de ce mémoire, il est à noter qu'une des voies les plus prometteuses pour produire l'hydrogène pourrait être l'utilisation de micro-organismes comme les bactéries, convertissant directement l'énergie renouvelable (soleil) en hydrogène.

L'hydrogène produit peut être utilisé selon deux voies (Figure 3), chacune d'elle envisageant la conversion de l'énergie chimique stockée par l'hydrogène en une autre forme d'énergie. Il peut être utilisé directement comme carburant dans les moteurs à combustion. La molécule d'hydrogène est la plus énergétique : 120 MJ.kg^{-1} et sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau. 1 kg d'hydrogène est équivalent à 2,75 kg d'essence [Hydrogène, 2004]. Il peut aussi être converti en eau par réaction avec l'oxygène d'après la réaction opposée à la réaction (1), au sein d'une pile à combustible (PAC) à membrane échangeuse de proton (PEMFC), cette conversion entraînant la production d'électricité ! La technologie des PAC est bien développée. De l'alimentation d'un téléphone portable à celle d'une voiture, de nombreux prototypes ont été développés, le principal intérêt des PAC, et notamment des PEMFC, étant les possibilités de miniaturisation et de fortes densités de puissance. De plus, le rendement d'une pile à combustible est presque deux fois supérieur à celui d'un moteur à explosion classique, qui est estimé à 20-25 % [Burns, 2003]. Bien que les PAC soient encore le sujet de nombreux projets de recherche, leur utilisation n'est pas le verrou technologique limitant le développement de l'hydrogène comme vecteur énergétique.

L'hydrogène produit se doit d'être stocké. Mais, aujourd'hui, le verrou technologique au développement de l'hydrogène comme vecteur énergétique semble bien être son STOCKAGE (Figure 3). L'hydrogène doit pouvoir être stocké, de manière sûre, sur du long terme (les dispositifs de stockage pour l'automobile devront avoir une durée de vie d'au moins 250000 kilomètres et fonctionner à des températures allant de -40 à 45 °C [Burns, 2003]) et il doit pouvoir être disponible à la demande. Ces deux critères constituent les deux objectifs fondamentaux servant de trame de fond à notre étude.

On définit la quantité d'hydrogène pouvant être stockée par la capacité de stockage massique ou densité gravimétrique (en mass.%). Elle est calculée par le rapport entre la masse d'H₂ et la masse du système d'une solution de stockage. Cependant pour faire un calcul exact, il serait nécessaire de connaître la masse de l'ensemble du système de stockage, paramètre qui est souvent inconnu, les prototypes utilisant ces solutions n'ayant pas été développés et étant dépendant de nombreux paramètres. La capacité de stockage massique en hydrogène est, pour l'instant, calculée comme le rapport entre la masse d'H₂ et la masse des réactifs nécessaires à son dégagement. Cette valeur est noté ρ_m dans la suite de ce manuscrit. La capacité de stockage volumique en hydrogène ou densité volumétrique (en kg_{H2}.m⁻³) est aussi utilisée, notée ρ_v , et est calculée comme le rapport entre le volume d'H₂ stocké et le volume occupé par les réactifs.

Les objectifs à atteindre en matière de stockage de l'hydrogène pour l'application automobile ont été définis par le « United States Department of Energy » (USDOE) et servent de références mondiales pour évaluer les solutions de stockage. Elles sont basées sur l'utilisation d'un véhicule léger, nécessitant 5 kg d'hydrogène pour une autonomie de 500 kilomètres. La capacité de stockage massiqueⁱⁱ en hydrogène devait être de 4,5 % en 2005, ce qui représente une énergie spécifique utile de 1,5 kWh.kg⁻¹. En 2010, la capacité de stockage massique doit atteindre 6 % (2 kWh.kg⁻¹) et en 2015, 9 % (3 kWh.kg⁻¹). Le coût total de la solution de stockage devra passer de 6 à 2 \$.kWh⁻¹ entre 2005 et 2015 [USDOE, 2003].

ⁱⁱ La capacité de stockage massique en hydrogène est ici calculée comme le rapport entre la masse d'hydrogène stockée et la masse de l'ensemble du système de stockage.

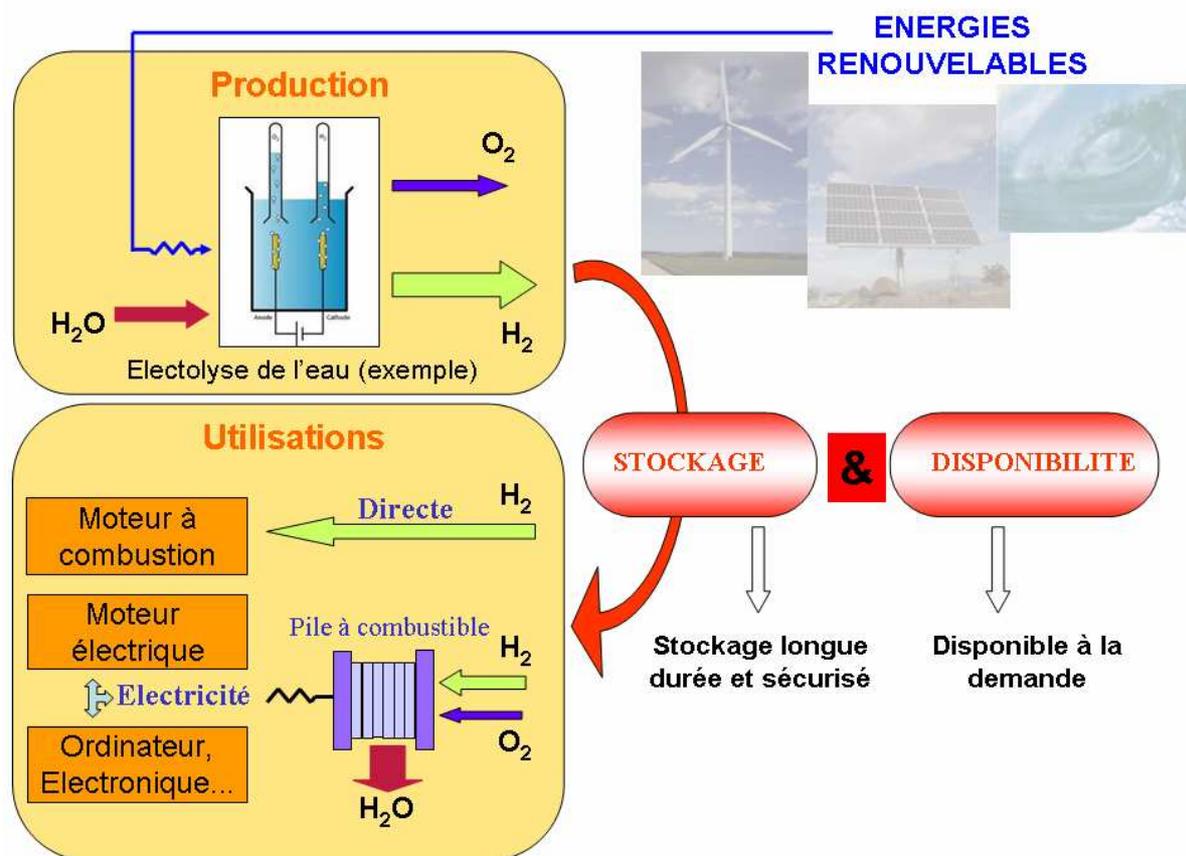


Figure 3. Production, stockage et utilisations de l'hydrogène comme vecteur énergétique propre.

Le verrou technologique que représente le stockage de l'hydrogène peut être illustré par un exemple simple. L'atome d'hydrogène est l'atome le plus léger du tableau périodique de Mendeleïev ($M = 1,0079 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [CRC]). De plus, l'hydrogène, comme nous le nommerons dans ce travail, est un gaz diatomique, le dihydrogène ou H_2 , dont le volume molaire dans les conditions ambiantes de température ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) et de pression (1 bar) est de $24,5 \text{ m}^3$. Un véhicule léger roulant à l'hydrogène nécessiterait environ 5 kg de H_2 pour parcourir 500 km, ce qui représente un volume embarqué en hydrogène de 61 m^3 , soit un ballon de 5 m de diamètre ! Il est donc nécessaire de rechercher des solutions présentant une haute densité de stockage en hydrogène.

La première de ces solutions consiste à comprimer le gaz hydrogène. C'est une application classique, largement développée, à l'échelle du laboratoire ou industrielle, sous forme de bouteilles à 200-250 bars. De plus, les premiers prototypes de bus roulant à l'hydrogène sont équipés de ces bouteilles. Les inconvénients majeurs sont le poids et l'encombrement que représentent ces bouteilles généralement en acier inoxydable, et la

quantité d'énergie nécessaire à la compression du gaz (5 % du pouvoir calorifique inférieur (PCI) en compression isotherme, 17 % du PCI en compression adiabatique). Les recherches s'orientent vers un stockage haute pression, de 350 à 700 bars, dans des réservoirs composites en fibres de carbone, alliant légèreté et compacité [Burns, 2003].

La seconde solution consiste à liquéfier le gaz hydrogène. L'hydrogène liquide est 800 fois plus dense que l'hydrogène gazeux à température ambiante. Cette technologie a été largement développée pour l'aérospatiale, puisque l'hydrogène liquide (et l'oxygène liquide) sert de carburant pour alimenter les moteurs Vulcain de la fusée Ariane. Cependant, les inconvénients majeurs sont, d'une part, la température de l'hydrogène liquéfiée, qui est de 20 K (-253,15 °C) à pression atmosphérique, nécessitant un système d'isolation coûteux et, d'autre part, l'énergie nécessaire pour liquéfier l'hydrogène, qui représente 50 % du PCI ! Enfin, les réservoirs étant à pression atmosphérique, ils nécessitent une architecture ouverte qui entraînerait des pertes d'environ 3 % par jour par évaporation [Burns, 2003].

Le troisième état thermodynamique qui permettrait d'augmenter la densité de stockage de l'hydrogène est l'état solide. Cependant, cet état requérant de très basses températures ($T < 14$ K [Dewar, 1899]), il n'est pas envisagé comme solution pour les applications courantes. En fait, le terme « stockage solide » pour l'hydrogène se réfère à un stockage de l'hydrogène moléculaire ou de l'hydrogène atomique dans une matrice solide, c'est-à-dire des matériaux ou composés chimiques contenant des liaisons, physiques et/ou chimiques, entre H et des hétéroéléments (par exemple Al, B, C ou N). Schlapbach et Züttel [Schlapbach, 2001] ont proposé le graphique présenté sur la Figure 4 qui regroupe les différentes solutions de stockage solide de l'hydrogène. La densité volumétrique en hydrogène (en $\text{kg}_{\text{H}_2} \cdot \text{m}^{-3}$) est représentée en fonction de la densité gravimétrique en hydrogène (en mass.%). Il faut cependant noter que le calcul de ces densités ne prend pas en compte le système mais uniquement les réactifs nécessaires au stockage de l'hydrogène.

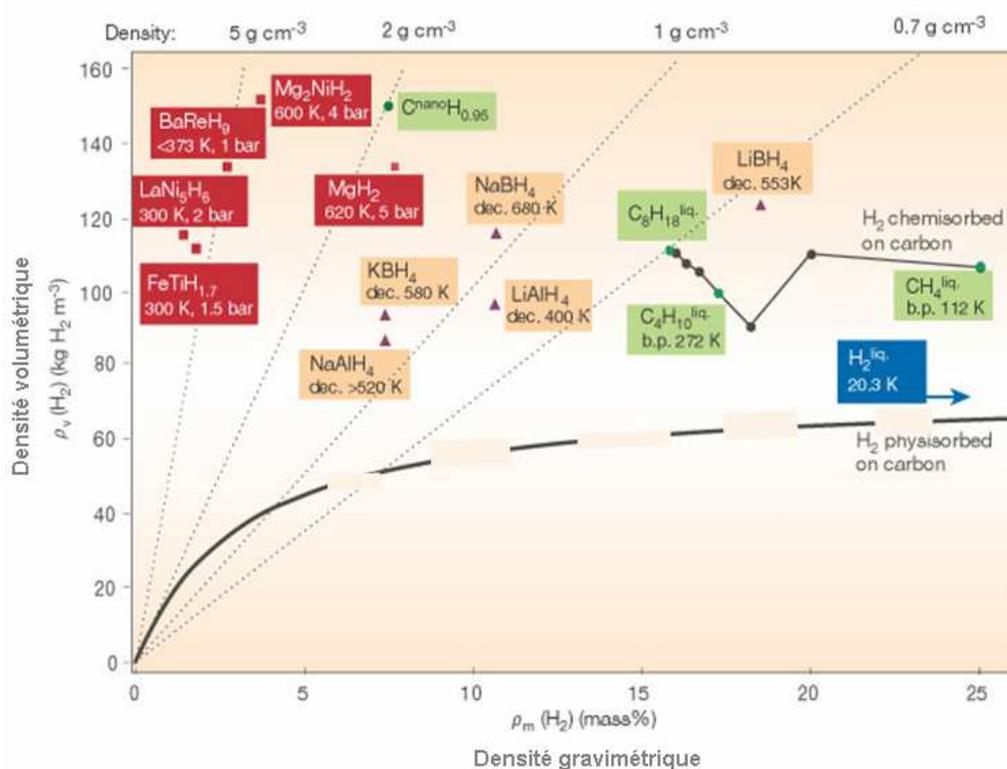


Figure 4. Stockage solide de l'hydrogène, d'après [Schlapbach, 2001].

Le stockage solide de l'hydrogène est divisé en quatre grandes familles de matériaux :

Les composés carbonés (rectangles verts, Figure 4).

Dans ces matériaux, l'hydrogène atomique est lié au carbone. Etant donné les problématiques présentées précédemment sur les rejets de CO_2 et la raréfaction des énergies fossiles, cette famille de matériaux ne représente pas une solution d'avenir pour le stockage solide de l'hydrogène. A noter qu'aujourd'hui, ils constituent une des sources majeures d'hydrogène.

Les matériaux à grande surface spécifique (trait noir, Figure 4).

Ce sont des matériaux mésoporeux, comme le charbon actif ou les zéolithes, dans lesquels l'hydrogène sous forme moléculaire est physisorbé en surface. Une capacité de stockage massique en hydrogène de 6 mass.% (sous 10 bars) est obtenue avec le charbon actif, mais le procédé de stockage nécessite une température de 77 K [Hydrogène, 2004]. A température ambiante, la capacité de stockage massique reste inférieure à 1 mass.%, ce qui constitue le principal inconvénient de cette solution.

Les hydrures métalliques et intermétalliques (rectangles rouges, Figure 4).

Dans ces matériaux, l'hydrogène atomique occupe des sites interstitiels ou de substitution, formant un nouveau composé avec les éléments présents. L'exemple le plus connu est le magnésium, qui forme MgH_2 , avec une capacité de stockage massique en hydrogène proche de 8 mass.%. La formation des hydrures métalliques peut être réalisée à température ambiante avec de faible pression d'hydrogène (par ex. $LaNi_5H_6$ ou $FeTiH_{1,7}$) mais leur capacité de stockage massique en hydrogène reste faible (max. ~2 mass.% pour $FeTiH_{1,7}$). Les hydrures métalliques présentant des capacités de stockage plus élevées (par ex. Mg_2NiH_2 ou MgH_2) sont synthétisés à haute température (~450 °C) pour des pressions en hydrogène de 4-5 bars. D'autre part, en augmentant la température, l'hydrure se décompose et l'hydrogène est désorbé. Les hydrures métalliques constituent des solutions prometteuses pour le stockage solide de l'hydrogène car ce sont des matériaux plus sûrs de par leur stabilité et le stockage y est réversible. Leurs inconvénients majeurs restent une capacité massique de stockage en hydrogène limitée par la masse volumique des éléments métalliques, et des cinétiques d'adsorption/désorption de l'hydrogène faibles : les réactions nécessitent d'être catalysées [Schlapbach, 2001].

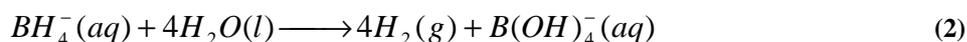
Les hydrures chimiques (rectangles beiges, Figure 4).

Avec ces matériaux, une liaison covalente est formée entre l'hydrogène et, soit l'aluminium pour former les alanates (ou tétrahydroaluminates), soit le bore pour former les borohydrures (ou tétrahydroborates). Ces hydrures chimiques peuvent libérer l'hydrogène selon deux réactions :

- La première est une décomposition thermique, ou thermolyse, qui présente l'avantage d'être une solution réversible pour certains de ces hydrures. La réaction nécessite cependant des températures élevées. Par exemple, $NaAlH_4$ présente une capacité de stockage massique en hydrogène de 7,5 mass.% mais celle-ci n'est atteinte que pour une température de décomposition supérieure à 250 °C. De même, $NaBH_4$ se décompose à 400 °C en libérant théoriquement 10,6 mass.% d'hydrogène.
- La deuxième est une réaction chimique avec l'eau, ou hydrolyse, qui est une réaction considérée comme irréversible, mais ayant comme principaux avantages de pouvoir être réalisée à température ambiante, et d'assurer un dégagement contrôlé de l'hydrogène, la réaction s'arrêtant si un des réactifs est en défaut. Très peu d'études concernent l'hydrolyse des alanates car cette réaction est violente.

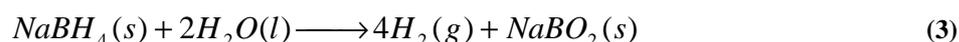
Par contre, l'hydrolyse des borohydrures alcalins constitue une solution qui est facile d'utilisation et est donc envisageable pour des applications grand public. Cette réaction est le sujet principal de ce travail de thèse.

Le sujet de thèse propose une recherche en amont qui devrait contribuer à lever des verrous scientifiques qui, aujourd'hui, ne permettent pas l'émergence de cette technologie. Les enjeux sont à la fois d'ordre scientifique, technologique et économique. La génération d'hydrogène décentralisée doit aboutir au développement de technologies nouvelles reposant sur la filière des piles à combustibles. Pour les applications embarquées (téléphone portable, ordinateur, automobile), aucune technologie de stockage (H_2 comprimé, H_2 liquide, hydrures métalliques ou chimiques) ne répond aujourd'hui au cahier des charges d'un système de stockage combinant compacité et faible poids, cinétique de dégagement d'hydrogène rapide et rendement de réaction proche de 100 %. Les applications potentielles du borohydrure de sodium en tant que solution de stockage de l'hydrogène ont été largement étudiées et ont récemment été condensée par Çakanyıldırım et Gürü [Çakanyıldırım, 2009]. Les recherches menées et les prototypes développés se sont focalisés sur l'hydrolyse de solutions stabilisées de borohydrure de sodium, suivant la réaction (2) :



La capacité de stockage en hydrogène de la solution de $NaBH_4$ dépend de la quantité d'eau mise en jeu dans l'ensemble du système de stockage (eau servant à former la solution de $NaBH_4$ et eau nécessaire à la réaction). Par exemple, une solution commerciale contenant 20 mass.% de $NaBH_4$ a une capacité de stockage en hydrogène au maximum de 4,2 mass.%.

L'augmentation de la capacité de stockage en hydrogène est totalement dépendante de la réaction entre l'eau et le borohydrure de sodium solide (réaction (3)), qui entraîne la formation de métaborate de sodium ou $NaBO_2$, et le dégagement de quatre moles d'hydrogène. Au travers de cette réaction, la capacité de stockage massique en hydrogène est théoriquement de 10,8 mass.% ou $117 \text{ kg}_{H_2} \cdot \text{m}^{-3}$.



Le principal objectif de notre travail a été d'approfondir les connaissances fondamentales relatives à la réaction d'hydrolyse, et plus particulièrement à la catalyse de la réaction et à la formation des borates, qui représentent deux des verrous technologiques limitant le développement de cette solution de stockage.

En effet, l'hydrolyse du borohydrure de sodium est une réaction possédant une cinétique de réaction lente, trop lente pour répondre aux cahiers des charges définis par les applications industrielles potentielles (application nomades). C'est le premier des verrous technologiques. C'est la raison pour laquelle la majorité des efforts de recherche de ces cinquante dernières années s'est portée sur la synthèse de catalyseurs efficaces pour cette réaction, et l'étude de la cinétique de la réaction catalysée. Une étude bibliographique concernant la cinétique de la réaction d'hydrolyse sera présentée dans le chapitre II.

D'autre part, la réaction (3) n'aboutit jamais à la formation du métaborate de sodium anhydre, mais à la formation de borates, de formule équivalente $\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, selon la réaction (4) :



avec $x=0, 1/2, 1, 2$ et 4 [Bouaziz, 1961].

Dans ce cas, la capacité de stockage en hydrogène dépend directement du pseudo-degré d'hydratation, i.e. x , des borates formés, l'eau en tant que réactif étant piégée dans ces borates. Plus les borates ont un pseudo-degré d'hydratation élevé et plus la capacité de stockage en hydrogène est faible. Par exemple, elle est égale à 7,3 mass.% quand le borate $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est formé et chute à 5,5 mass.% si l'on aboutit à $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Il est donc nécessaire d'approfondir les connaissances relatives aux produits formés lors de l'hydrolyse du NaBH_4 , notamment les connaissances thermodynamiques sur ces composés. Pour cela, une étude bibliographique concernant les produits formés à l'issue de la réaction d'hydrolyse sera présentée dans le chapitre II.

Finalement, l'utilisation du borohydrure de sodium solide permet de s'affranchir de la faible stabilité dans le temps des solutions de borohydrure (décomposition spontanée). Aussi, elle permet théoriquement d'obtenir un rendement en hydrogène plus élevé car cette voie doit pouvoir utiliser la quantité d'eau nécessaire à l'hydrolyse alors que l'utilisation d'une solution aqueuse nécessite le recours à une plus grande quantité d'eau.

Par conséquent, quel que soit le système utilisé, une connaissance approfondie de la catalyse et des produits d'hydrolyse est nécessaire afin de pouvoir optimiser le fonctionnement des différents générateurs envisagés. L'objectif de ce travail de thèse consiste

donc à améliorer notre connaissance de ces deux verrous technologiques. Pour cela, le travail s'articulera autour de deux tâches principales :

- La catalyse de la réaction d'hydrolyse afin de comprendre le mécanisme d'activation. Nous axerons ce travail sur des catalyseurs à base de cobalt. Ceci sera développé dans le chapitre III, où une étude détaillée de la cinétique de la réaction d'hydrolyse permettra de proposer un mécanisme de réaction, et le chapitre IV, où une caractérisation physico-chimique des catalyseurs aboutira à une discussion sur la nature de la phase active de surface.
- La formation des borates, produits d'hydrolyse, et leurs propriétés physico-chimiques afin de déterminer leur stabilité en température et leurs propriétés thermodynamiques. Ceci sera développé dans le chapitre V, qui concernera la synthèse, l'identification et la caractérisation des borates se formant lors de l'hydrolyse, et dans le chapitre VI, où l'étude des différents équilibres concernant les borates aboutira à la détermination du diagramme binaire d'équilibres entre phases à pression atmosphérique $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Enfin, le chapitre VII présentera quelques unes des perspectives mises en évidence à l'issu de ce travail de thèse.

Chapitre I. Bibliographie

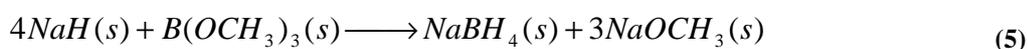
Une présentation de l'état de l'art de l'hydrolyse du borohydrure de sodium sera développée dans ce chapitre, en se focalisant sur les deux problématiques principales mises en évidence dans l'introduction générale : la cinétique de la réaction d'hydrolyse du NaBH₄ et la formation de produits de réaction limitant la capacité de stockage en hydrogène. En préambule, les modes de synthèses et les propriétés du NaBH₄ seront brièvement abordés.

I. Borohydrure de sodium

La découverte du NaBH₄ est attribuée en 1926 à Stock et Pohland [Stock, 1926], mais la formule NaBH₄ et une première estimation de la masse molaire ne sont établies qu'en 1946 par Finholt [Finholt, 1946]. Le NaBH₄ est principalement utilisé comme agent réducteur [Brown, 1962], agent blanchissant [Adams, 1964]. Aujourd'hui, il est envisagé comme combustible de pile à combustible liquide [Demirci, 2007a ; Demirci, 2007b] et vecteur d'hydrogène [Schlesinger, 1953c]. Cette dernière application a surtout pris de l'importance ces dernières années [Amendola, 2000], le NaBH₄ se présentant comme une solution potentielle à la problématique du stockage de l'hydrogène [Züttel, 2007]. Aujourd'hui, le principal défi dans l'utilisation du NaBH₄ est de libérer les 10,8 % en masse d'hydrogène stocké, notamment par hydrolyse [Demirci, 2009a].

I.1. Synthèse

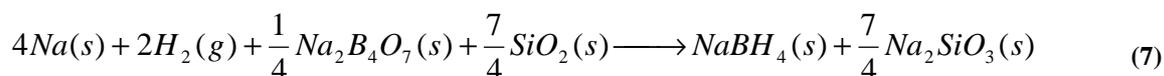
De nombreuses voies de synthèse du NaBH₄ ont été explorées par Schlesinger et coll. [Schlesinger, 1953a] mais la réaction (5) entre le triméthoxyborane et l'hydrure de sodium à haute température (225-275 °C) [Schlesinger, 1953b] permet aujourd'hui de produire le NaBH₄ à l'échelle industrielle.



Cette réaction de synthèse peut être élargie à l'ensemble des esters de borates. Deux autres procédés industriels de synthèse du NaBH₄ existent et sont actuellement utilisés. Le premier est basé sur la réaction (6) entre le diborane gazeux et le méthoxyde de sodium :



Le deuxième est basé sur la réduction du diborate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (issu de la déshydratation du borax) par de l'hydrogène en présence de sodium métallique et de silice (7) :



De nouvelles voies de synthèse du NaBH_4 sont aujourd'hui étudiées. Celles-ci ont pour principal objectif de recycler le métaborate (NaBO_2 , produit d'hydrolyse du NaBH_4) en NaBH_4 . L'approche générale consiste à déstabiliser le NaBO_2 en présence d'hydrure de magnésium [Suda, 2005 ; Li, 2007 ; Çakanyıldırım, 2009]. Cependant aucune n'a encore montré une efficacité et une viabilité commerciale suffisante [USDOE, 2007].

1.2. Propriétés cristallographiques, physiques et thermodynamiques

NaBH_4 se présente sous la forme d'une poudre polycristalline blanche. Il est stable sous air sec mais, hygroscopique, il se décompose lentement en atmosphère humide libérant de l'hydrogène gazeux [Jensen, 1954]. NaBH_4 est irritant pour la peau et les voies respiratoires et peut provoquer des brûlures graves par inhalation, contact ou ingestion. Sa toxicité cancérologique n'est pas connue. Ce composé se décompose sous la chaleur ou en présence d'acides, de poudres métalliques et d'eau en formant de l'hydrogène. C'est aussi un fort agent réducteur, réagissant violemment avec les oxydants.

I.2.1. Structure cristalline

NaBH_4 cristallise à pression et température ambiantes dans le système cubique face centré (groupe d'espace Fm-3m) et adopte une structure de type NaCl ($\alpha\text{-NaBH}_4$). La maille élémentaire, de paramètre $a = 6,13080(10) \text{ \AA}$, est composée de quatre atomes de sodium et de quatre atomes de bore, chacun de ces derniers étant lié à quatre atomes d'hydrogène pour former quatre tétraèdres BH_4^- . Le volume de la maille élémentaire est $V = 230,437 \text{ \AA}^3$ [Filinchuk, 2008a]. La phase $\alpha\text{-NaBH}_4$ est stable jusqu'à 6,3 GPa. NaBH_4 présente deux autres structures en fonction de la pression appliquée. Au-delà de 6,3 GPa et jusqu'à 8,9 GPa, $\beta\text{-NaBH}_4$ adopte une structure quadratique (groupe d'espace $\text{P42}_1\text{c}$). A partir de 8,9 GPa, la phase $\gamma\text{-NaBH}_4$ cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace Pnma) jusqu'à 30 GPa. Ces transitions sont réversibles lorsque la pression est ramenée à pression ambiante [Kumar, 2005].

I.2.2. Propriétés physiques

La masse molaire du composé α -NaBH₄ est 37,84 g.mol⁻¹, sa masse volumique 1,0740 g.cm⁻³ à 25 °C [Banfi, 2004]. Ce composé présente une très bonne stabilité thermique, de la température ambiante jusqu'à 400 °C, qui est sa température de fusion (sans ignition) [Banfi, 2004]. Les spectres Raman et Infrarouge du NaBH₄ ont récemment été reportés. NaBH₄ présente quatre pics IR caractéristiques (1110, 2216, 2282 et 2396 cm⁻¹) attribués aux différents modes de vibration de la liaison B-H [Filinchuk, 2008a].

I.2.3. Propriétés thermodynamiques

Les données thermodynamiques relatives à NaBH₄ et à l'ion BH₄⁻ sont résumées dans le Tableau I.1. A noter que $\Delta F_{ionisation}^{\circ,298K}(\text{NaBH}_4)$ et $\Delta F_{oxidation}^{\circ,298K}(\text{BH}_4^-)$ sont déterminées selon les réactions ci-après, respectivement :

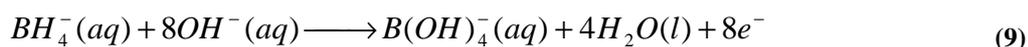
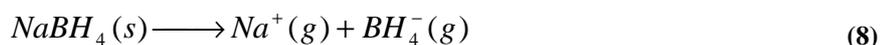


Tableau I.1. Grandeurs thermodynamiques relatives à NaBH₄ et à l'ion BH₄⁻.

Propriétés thermodynamiques	Valeurs	Référence
$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NaBH}_4)$	-191,84 kJ.mol ⁻¹	[Chase, 1998]
	-190,6 kJ.mol ⁻¹	[Douglas, 1958]
	-183,5 kJ.mol ⁻¹	[Davis, 1949]
$S_f^{\circ,298}(\text{NaBH}_4)$	101,5 J.K ⁻¹	[Harvey, 1971] ; [Chase, 1998]
$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{NaBH}_4)$	-123,9 kJ.mol ⁻¹	[Jensen, 1954]
$C_p^{\circ,298}(\text{NaBH}_4)$	86,5 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	[Douglas, 1958]
$\Delta H_{dissolution}^{298}(\text{NaBH}_4)$	-3,3 kJ.mol ⁻¹	[Gunn, 1955]
$\Delta F_{ionisation}^{\circ,298K}(\text{NaBH}_4)$	-(23,7±0,3) kJ.mol ⁻¹	[Stockmayer, 1955]
$\Delta_f F_{298}^{\circ}(\text{BH}_4^-)$	(119,7±0,4) kJ.mol ⁻¹	[Stockmayer, 1955]
$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{BH}_4^-)$	51,9 kJ.mol ⁻¹	[Johnston, 1953]
$S_f^{\circ,298}(\text{BH}_4^-)$	106,7 J.K ⁻¹	[Stockmayer, 1955 ; Johnston, 1953]
$\Delta F_{oxidation}^{\circ,298K}(\text{BH}_4^-)$	-956,1 kJ.mol ⁻¹	[Johnston, 1953]

I.3. Solubilité et équilibres entre phases

NaBH_4 est soluble dans la plupart des solvants polaires qui contiennent un groupement hydroxyle (eau, méthanol) ou amine (méthylamine). Cependant, à part dans l'ammoniaque, la solubilité du NaBH_4 en solvant organique reste faible comme le résume le Tableau I.2. Il est stable dans la majorité de ces solvants, sauf dans les alcools où il alcoolise en libérant de l'hydrogène. L'ajout de base permet de limiter cette réaction et donc d'améliorer la stabilité du NaBH_4 en milieu organique [Schlesinger, 1953a].

Tableau I.2. Solubilité du NaBH_4 en milieu organique; d'après le « Sodium Borohydride Digest » édité par la société Rohm&Haas (compilation des travaux de [Jensen, 1954] et [Schlesinger, 1953a]).

Solvant	Temp. (°C)	Solubilité ($\frac{\text{g}_{\text{NaBH}_4}}{100 \text{ g}_{\text{solvant}}}$)	Solvant	Temp. (°C)	Solubilité ($\frac{\text{g}_{\text{NaBH}_4}}{100 \text{ g}_{\text{solvant}}}$)
Ammoniaque	25	104,0	Méthanol	20	16,4 (réaction)
Méthylamine	-22	27,6	Ethanol	20	4,0 (réaction)
Ethylamine	17	20,9	Alcool tétrahydro- furfuryle	20	14 (réaction)
N-Propylamine	28	9,6	Ethylène glycol diméthyl ether	0	2,6
Iso-Propylamine	28	6,0	Diéthylène glycol diméthyl ether	45	8,0
N-Butylamine	28	4,9	Triéthylène glycol diméthyl ether	25	8,7
Cyclohexylamine	28	1,8	Tétraéthylène glycol diméthyl ether	25	9,1
Morpholine	25	1,4	Diméthylformamide	20	18,0
Pyridine	25	3,1	Diméthylacetamide	20	14,0
Monoéthanolamine	25	7,7	Diméthylsulfoxyde	25	5,8
Ethylènediamine	75	22,0	Acétonitrile	28	2,0

La solubilité du NaBH_4 dans l'eau est estimée à 55 g pour 100 g d'eau à 20 °C [Jensen, 1954], mais ce résultat ne prend pas en compte l'hydrolyse spontanée du composé, ni l'influence de la température. La solubilité du NaBH_4 dans une solution stabilisée à 0,1 mol.L⁻¹ de NaOH a donc été déterminée en fonction de la température (Figure I.1) [Jensen, 1954]. Elle est par exemple de 35,9 g pour 100 g d'eau à 24 °C. Il a en outre été mis en évidence la formation de l'hydrate $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la transition entre cet hydrate et le NaBH_4 étant située à 36,4 °C [Jensen, 1954 ; Filinchuk, 2008a]. Une étude à plus basse température a mis en

évidence une transformation eutectique à $-37,5\text{ °C}$ (équilibre glace+ $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et la décomposition du $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en NaBH_4 +Liq par réaction péritectique [Mikheeva, 1960].

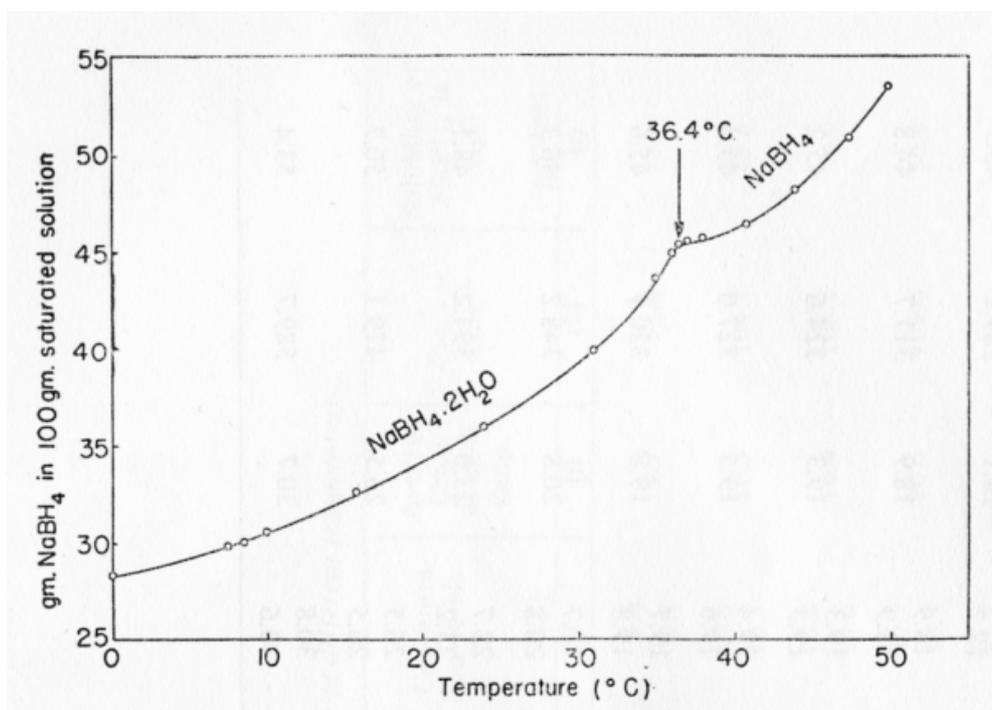


Figure I.1. Solubilité du NaBH_4 dans l'eau en fonction de la température, d'après [Jensen, 1954].

En fait, NaBH_4 présente une faible solubilité en milieu organique et en milieu aqueux. Ceci limite donc la capacité effective de stockage (reliée à la quantité du NaBH_4 dissoute) si NaBH_4 est utilisé en solution aqueuse. Par exemple, pour une solution non stabilisée à la limite de solubilité à 20 °C (i.e. 55 g NaBH_4 pour $100\text{ g H}_2\text{O}$ [Jensen, 1954]), la capacité effective de stockage est de $\rho_m = 7,51\text{ mass.}\%$ ⁱⁱⁱ. Cette capacité de stockage, plus faible que la valeur théorique de $10,8\text{ mass.}\%$, peut être un inconvénient au développement à grande échelle de cette technologie pour le stockage de l'hydrogène, d'autant plus qu'au-delà de la limite de solubilité, il y aura précipitation du NaBH_4 solide.

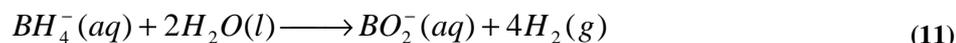
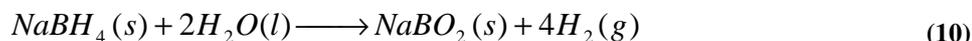
ⁱⁱⁱ Selon la stœchiométrie de la réaction d'hydrolyse (13), 55 g de NaBH_4 entraîne le dégagement de $11,64\text{ g}$ d' H_2 , si la réaction est complète. La capacité de stockage massique en hydrogène est calculée selon la formule :

$$\rho_m = \frac{m_{\text{H}_2} \cdot 100}{m_{\text{NaBH}_4} + m_{\text{H}_2\text{O}}}$$

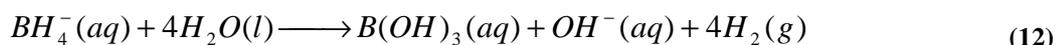
II. Hydrolyse spontanée du NaBH_4

II.1. La réaction d'hydrolyse

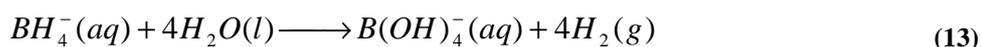
La réaction d'hydrolyse peut s'écrire selon les deux réactions (10) et (11) :



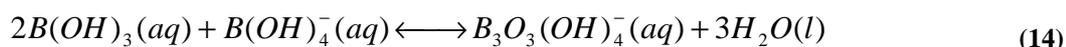
Cette dualité a été le sujet de nombreuses discussions relatives à la stœchiométrie, la nature des produits de réaction et l'existence réelle des réactions. Suda et coll. [Suda, 2001] ont discuté la validité de la réaction (11) car la stœchiométrie de cette réaction est supérieure à la limite de solubilité de BH_4^- . Par conséquent, la capacité de stockage serait plus faible que les 10,8 mass.% théoriques, car il est nécessaire de tenir compte de la limite de solubilité, de la densité des produits formés, de la viscosité de la solution et de la présence de phase solides (cristaux). De plus, l'existence de BO_2^- est sujet à controverse. En milieu aqueux, la stabilité de l'ion borate et sa nature dépendent du pH de la solution. En milieu acide ($\text{pH} < 6$), c'est l'espèce $\text{B}(\text{OH})_3$ qui prédomine [Aiello, 1998 ; Hornig, 1957 ; Kaufman, 1985] :



L'énergie libre standard $\Delta_r F^\circ$ de la réaction (12) a été évaluée à $-371,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [Johnston, 1953]. En milieu alcalin ($\text{pH} > 10$), la stabilité de l'espèce $\text{B}(\text{OH})_4^-$ a été mise en évidence [Edwards, 1955 ; Hua, 2003 ; Wee, 2006] :



L'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction d'hydrolyse (13) a été déterminée expérimentalement comme étant égale à $-212,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [Zhang, 2006]. L'enthalpie standard théorique de la réaction (13) peut être calculée^{iv} : $\Delta_r H^\circ = -250,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [Andrieux, 2009]. La stabilité des espèces borates en solution en fonction du pH est présentée sur la Figure I.2 [Anderson, 1964], qui montre la présence d'équilibres plus complexes pour des pH intermédiaires ($6 < \text{pH} < 11$). Par exemple, l'équilibre (14) s'établit pour un pH d'environ 9 [Kaufman, 1985].



^{iv} $\Delta_f H^\circ(\text{BH}_4^-) = 48,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ(\text{B}(\text{OH})_4^-) = -1345,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [CRC].

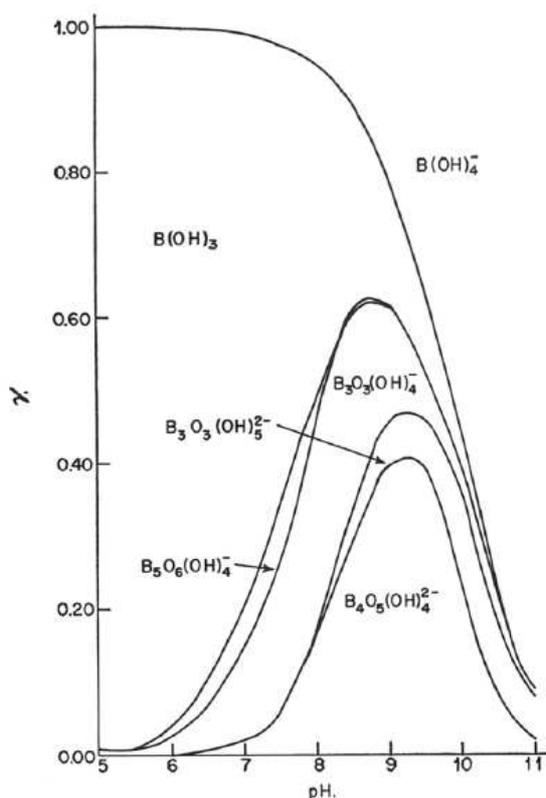


Figure I.2. Stabilité des ions borates en solution en fonction du pH à 25 °C [Anderson, 1964]. Pour un pH donné, la fraction de chaque espèce est déterminée par la longueur des segments entre les courbes.

II.2. Cinétique et stabilité

La cinétique de la réaction d'hydrolyse est conditionnée par la température, le pH , la stœchiométrie de la réaction et la présence ou non d'un agent stabilisant (NaOH) [Jensen, 1954]. Par exemple, à 24 °C, 51 % d'une masse de $NaBH_4$ est hydrolysée en 6 h si la solution ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) n'est ni tamponnée ni stabilisée. Dans les mêmes conditions, en tamponnant la solution à $pH= 9,6$ par de l'acide borique, le temps de demi-conversion est alors de 4 h 30. Au contraire, 12 h sont nécessaires pour atteindre $\varepsilon= 50 \%$ si la solution est tamponnée à $pH= 10,1$. En d'autres termes, plus la concentration en NaOH augmente et plus la solution de $NaBH_4$ est stable, ce qui par ailleurs met en évidence l'importance des ions hydronium dans la cinétique [Jensen, 1954]. En fait, le temps de demi-conversion $t_{1/2}$ de $NaBH_4$ est fonction du pH de la solution alcaline et de la température, comme le montre l'Eq. 1 qui a été établie pour des températures de 15 à 35 °C [Mochalov, 1965a] :

$$\log(t_{1/2}) = pH - (0,034T - 1,92) \quad \text{Eq. 1}$$

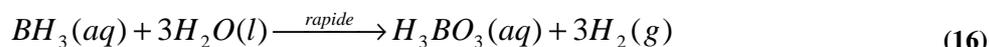
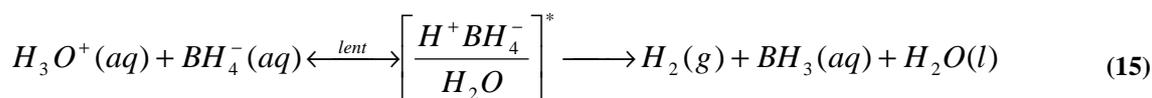
avec $t_{1/2}$ en minutes et la température en Kelvin.

La stabilisation de la solution de NaBH_4 réduit considérablement l'hydrolyse mais ne l'empêche pas complètement (Eq. 1), ce qui suggère d'adapter la technologie afin de minimiser d'éventuels problèmes de sécurité dus au dégagement d'hydrogène par hydrolyse spontanée du NaBH_4 . De plus, l'utilisation de NaOH diminue la capacité de stockage gravimétrique du système. Par exemple, si une solution de NaBH_4 est stabilisée à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH (i.e. limite de solubilité à $24 \text{ }^\circ\text{C}$: $35,6 \text{ g NaBH}_4$ pour $100 \text{ g H}_2\text{O}$ [Jensen, 1954]), la capacité de stockage massique en hydrogène n'est alors que de $\rho_m = 5,54 \text{ mass.\%}^v$.

II.3. Mécanisme

Depuis les années 1950, de nombreux auteurs ont étudié les mécanismes de la réaction d'hydrolyse spontanée du NaBH_4 [Davis 1960 ; 1962 ; Gardiner, 1965 ; Kilpatrick, 1950 ; Kreevoy, 1972 ; Mesmer, 1962 ; Mochalov, 1965b ; Pecsok, 1953 ; Stockmayer 1961]. Cette réaction est accélérée par les protons formés in-situ, ce que les auteurs assimilent à de la catalyse acide. L'ordre de réaction est estimé à 0,9, ce qui démontre une rupture de la liaison H-A dans l'état de transition. Dès lors, le transfert du proton ainsi formé vers l'ion BH_4^- est admise comme étant l'étape limitante [Davis 1962 ; Stockmayer, 1961].

Davis et coll. [Davis, 1962] ont suggéré un mécanisme envisageant la formation d'un complexe activé, à partir de BH_4^- et H_3O^+ , cette réaction étant l'étape limitante (15). Le complexe activé se décompose ensuite en l'intermédiaire réactionnel BH_3 qui, en s'hydrolysant, forme de l'acide borique et de l'hydrogène.

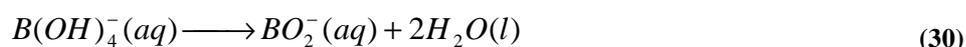
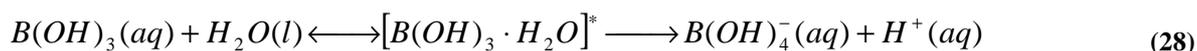
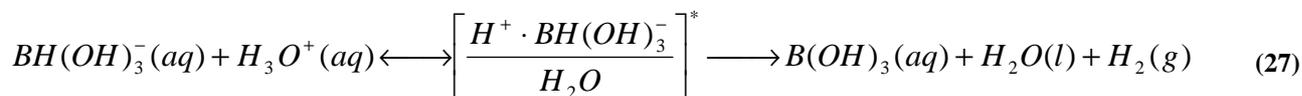
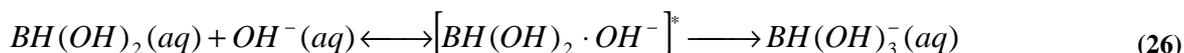
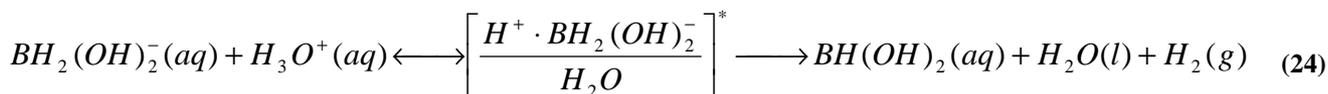
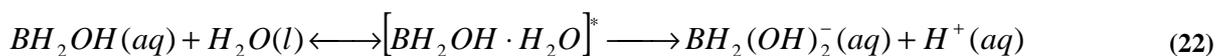
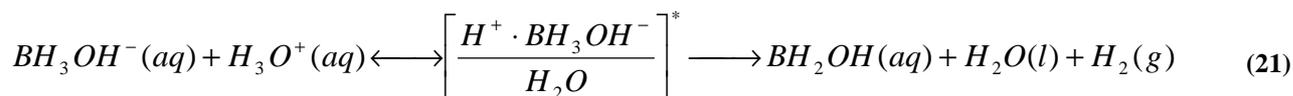
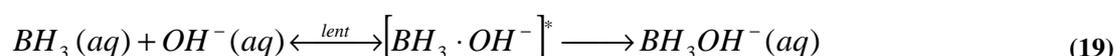
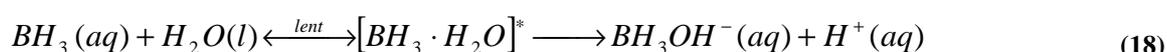
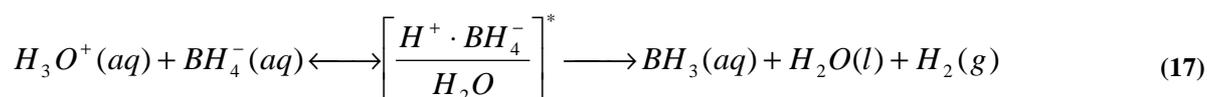


A noter que pour le complexe activé, différentes formes ont été suggérées : BH_5 [Mesmer, 1962], H^+BH_4^- [Davis 1962 ; Mochalov, 1965b] ou H_2BH_3 [Kreevoy, 1972]. La nature de l'intermédiaire réactionnel BH_3 est communément admise [Davis, 1960 ; 1962 ; Goubeau, 1959 ; Mesmer, 1962 ; Mochalov, 1965b ; Pecsok, 1953].

^v Selon la stœchiométrie de la réaction d'hydrolyse (13), $35,60 \text{ g}$ de NaBH_4 entraîne le dégagement de $7,53 \text{ g}$ d' H_2 , si la réaction est complète. Une solution aqueuse de 100 ml saturée en NaBH_4 et stabilisée à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH contient $0,40 \text{ g}$ de NaOH à $24 \text{ }^\circ\text{C}$. La capacité de stockage massique en hydrogène est calculée selon la

$$\text{formule : } \rho_m = \frac{m_{\text{H}_2} \cdot 100}{m_{\text{NaBH}_4} + m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{NaOH}}}$$

Un mécanisme détaillé de l'hydrolyse du NaBH_4 (réactions (17) à (30)) a été proposé par Mochalov et coll. [Mochalov, 1965b]. Il intègre les étapes d'hydrolyse du borane et la formation des différents intermédiaires réactionnels dont certains ont été mis en évidence : BH_3 , BH_3OH^- [Goubeau, 1959 ; Mochalov, 1964], BH_2OH , $\text{BH}_2(\text{OH})_2^-$ [Mikheeva, 1965 ; Mochalov, 1964], $\text{BH}(\text{OH})_2$, $\text{BH}(\text{OH})_3^-$ [Mikheeva, 1965 ; Mochalov, 1964], $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ [Edwards, 1955] et BO_2^- . Dans ce mécanisme, les étapes limitantes sont les réactions de formation des complexes activés (18) et (19), aboutissant à la formation de l'intermédiaire réactionnel BH_3OH^- [Mochalov, 1965b].



II.4. Loi de vitesse

Pour la première étape de l'hydrolyse du NaBH_4 (15), Davis et coll. [Davis, 1962] ont proposé la loi de vitesse générale suivante (Eq. 2) :

$$-\frac{d[\text{BH}_4^-]}{dt} = k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{BH}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{H}_2\text{O}} [\text{BH}_4^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \quad \text{Eq. 2}$$

où $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$ et $k_{\text{H}_2\text{O}}$ sont les constantes de vitesse relatives aux espèces H_3O^+ et H_2O .

Généralement, le terme $k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{BH}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$ prédomine pour des pH de 7,4 à 12,5 et l'Eq. 2 peut alors se simplifier :

$$-\frac{d[\text{BH}_4^-]}{dt} = k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{BH}_4^-] \quad \text{Eq. 3}$$

La cinétique est donc d'ordre 1 par rapport à la concentration en NaBH_4 et à celle de H_3O^+ [Davis, 1960 ; Pecsok, 1953]. Au-delà d'un pH de 12,5, la vitesse d'hydrolyse (Eq. 2) est moins dépendante de la concentration en H_3O^+ , le terme $k_{\text{H}_2\text{O}} [\text{BH}_4^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ devenant prédominant. Dans ce cas, l'ordre par rapport à la concentration en H_3O^+ diminue à 0,4. Concernant les constantes de vitesse, il n'y a pas de valeurs uniques car elles dépendent du pH , de la température et de la force ionique [Davis, 1962]. Le Tableau I.3 résume les valeurs reportées dans la littérature.

Tableau I.3. Constante de vitesse $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$ et $k_{\text{H}_2\text{O}}$ en fonction du pH , de la température et de la force ionique.

Conditions expérimentales					
pH	T (°C)	force ionique, μ (M)	$k_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$k_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Référence
$7 < pH < 10$	15		$8,7 \cdot 10^6$	N.D.	
	25	0,1	$1,5 \cdot 10^7$	N.D.	[Pecsok, 1953]
	35		$2,4 \cdot 10^7$	N.D.	
$7,6 < pH < 12$	25	0,10	$(1,00 \pm 0,04) \cdot 10^6$	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-9}$	[Davis, 1960]
9,27	0	0,16	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^5$	N.D.	
9,27	25	0,16	$(8 \pm 1) \cdot 10^5$	N.D.	[Stockmayer, 1961]
N.C.	25	0,10	$(1,00 \pm 0,04) \cdot 10^6$	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-9}$	
N.C.	25	0	$(2,3 \pm 0,07) \cdot 10^6$	N.D.	[Davis, 1962]

	10,5	1			
3,8 < pH < 6,9	25	1	$2,18 \cdot 10^{11} \cdot T \exp\left(-\frac{4000}{T}\right)$ (M ⁻¹ .min ⁻¹)	$1,72 \cdot 10^7 \cdot T \exp\left(-\frac{10,380}{T}\right)$ (min ⁻¹)	[Mesmer, 1962]
	37,	1			
	49,7	1			
9,5 < pH < 10,6	15		(5,15±0,32).10 ⁷	N.D.	
10 < pH < 10,6	25	0,4	(11,14±0,40).10 ⁷	N.D.	[Mochalov, 1965a]
9,8 < pH < 10,7	35		(20,92±0,56).10 ⁷	N.D.	
		0,2	(7,2±0,2).10 ⁵	6.10 ⁻⁸	
	25	0,5	(6,0±0,3).10 ⁵	10 ⁻⁷	
9,1 < pH < 10,2		1	(4,9±0,6).10 ⁵	4.10 ⁻⁹	[Gardiner, 1965]
	15	0,5	(3,3±0,2).10 ⁵	3.10 ⁻⁸	
	35	0,5	(11,3±0,9).10 ⁵	<0	
N.C.	25	0	(9,9±0,3).10 ⁵	(2,2±0,2).10 ⁻⁷ (s ⁻¹)	[Kreevoy, 1972]

N.D. : Non Déterminé.

N.C. : Non Communiqué.

II.5. Energie apparente d'activation

L'énergie apparente d'activation de l'hydrolyse du BH₄⁻ pour former BH₃ (réaction (17)) a été estimée à partir des constantes de vitesse reportées dans le Tableau I.3. Selon les études, celle-ci est de (38±5) [Stockmayer, 1961], 38,1 [Pecsok, 1953], 32,3 [Jolly, 1961] et (46±5) kJ.mol⁻¹ [Gardiner, 1965]. Ces derniers auteurs ont par ailleurs déterminé les constantes de vitesse d'hydrolyse du BH₃ en BH₃OH⁻ (réaction (18)) à différentes températures et ont déduit une énergie apparente d'activation de (50±30) kJ.mol⁻¹. Ces deux réactions ((17) et (18)) étant les deux étapes limitantes [Davis, 1962 ; Gardiner, 1965], l'énergie apparente d'activation maximale liée au processus global d'hydrolyse du NaBH₄ peut être estimée à (100±35) kJ.mol⁻¹. Cette dernière sera comparée dans la suite de l'étude à la valeur expérimentale déterminée dans nos travaux pour l'hydrolyse spontanée du NaBH₄ et aux énergies d'activation de l'hydrolyse catalysée du NaBH₄.

Cette étude bibliographique de l'hydrolyse du NaBH₄ montre en premier lieu que cette réaction est spontanée et qu'une solution de NaBH₄ peut être stabilisée par une base. L'étude des mécanismes réactionnels révèle que l'étape initiale est la réaction entre l'ion BH₄⁻ et H₃O⁺. De plus, l'hydrolyse se déroule en plusieurs étapes avec formation d'intermédiaires réactionnels. La cinétique de la réaction est lente et est fonction du pH et de la température.

Par conséquent, nous présenterons dans le paragraphe suivant l'étude bibliographique de l'hydrolyse catalysée du NaBH_4 .

III. Hydrolyse catalysée du NaBH_4

III.1. Catalyse acide

Le mécanisme général de l'hydrolyse du NaBH_4 en milieu acide (paragraphe II.3, p.76) s'applique aussi à l'hydrolyse catalysée par une solution acide HA (Figure I.3) [Kaufman, 1985]. Ici, nous présentons plus particulièrement les principaux résultats concernant l'utilisation de solution d'acide comme catalyseur de la réaction. Depuis les premières études de Schlesinger et coll. [Schlesinger, 1953c] en 1953, de nombreux acides en solution ont été évalués : HCl [Akdim, 2009d ; Murugesan, 2009 ; Prosini, 2006], H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , CH_2O_2 [Murugesan, 2009], $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ [Akdim, 2009d ; Murugesan, 2009], $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ et HClO_4 [Kaufman, 1985]. A noter que les acides suivants ont été testés sous forme solide : $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$, B_2O_3 [Schlesinger, 1953c]. Tous accélèrent l'hydrolyse du NaBH_4 mais la cinétique est dépendante de la force de l'acide [Mochalov, 1965a ; Schlesinger, 1953c]. Les cinétiques les plus élevées sont observées avec l'acide oxalique ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $\text{pK}_{a1}= 1,2$ et $\text{pK}_{a2}= 4,3$) ou l'acide succinique ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, $\text{pK}_{a1}= 4,16$ et $\text{pK}_{a2}= 5,61$) mais les hydrolyses sont incontrôlables [Kaufman, 1985 ; Schlesinger, 1953c].

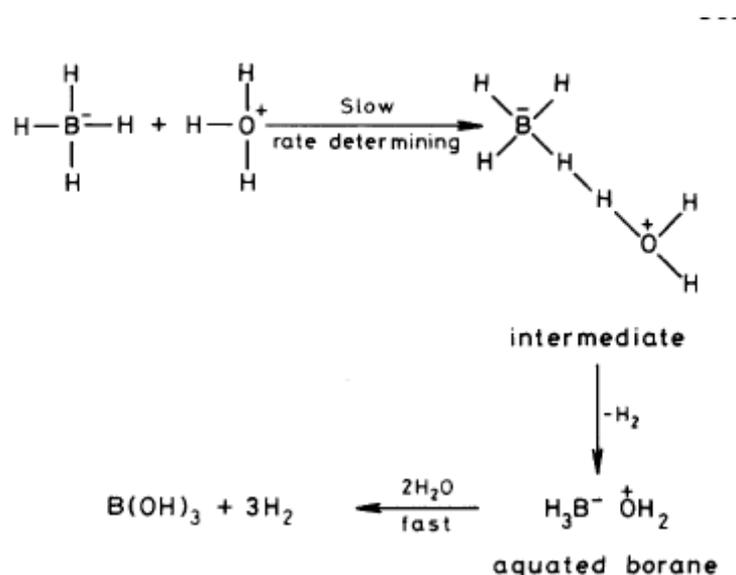


Figure I.3. Mécanisme bi-moléculaire de catalyse acide pour l'hydrolyse du NaBH_4 d'après [Kaufman, 1985].

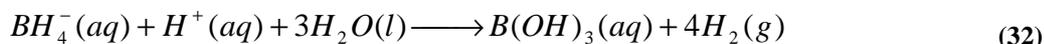
La catalyse acide reste le mécanisme clef de l'hydrolyse catalysée du NaBH_4 , permettant de déstabiliser NaBH_4 pour former l'hydrogène. L'intérêt de ces systèmes réside dans la cinétique élevée de la réaction et la faible énergie d'activation (58 ± 4) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [Kaufman, 1985]. De plus, ces systèmes sont simples à mettre en œuvre (solution acide sur NaBH_4 solide), faciles à intégrer dans des appareillages miniaturisés [Murugesan, 2009] et ne présentent pas d'impact pour l'environnement contrairement à l'utilisation de nanoparticules comme catalyseur [Akdim, 2009d]. Cependant, l'utilisation d'une grande quantité d'acide (50 mass.% B_2O_3 par exemple [Schlesinger, 1953c]) pour obtenir la cinétique souhaitée entraîne une diminution de la capacité de stockage à cause de la masse d'acide nécessaire (et aux masses molaires associées aux acides).

III.2. Catalyse par les sels métalliques

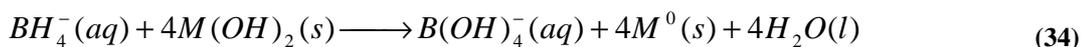
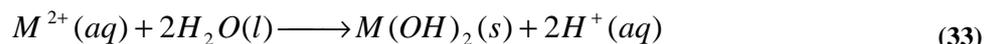
La catalyse de l'hydrolyse du NaBH_4 par des sels métalliques (CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2) a été initiée par Schlesinger et coll. [Schlesinger, 1953c]. Il a notamment été montré que l'activité catalytique des ions métalliques en solution (Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+}) est faible et que c'est la formation de particules de borures métalliques par réduction du cation qui est à l'origine de l'activité catalytique. Cette hypothèse a été ensuite plusieurs fois confirmée [Akdim, 2009b ; Brown, 1962 ; Walter, 2008 ; Wu, 2005]. Kaufman et Sen [Kaufman, 1985] ont plutôt suggéré la formation d'une forme métallique M^0 et ont alors proposé un schéma réactionnel de trois réactions pour appuyer leur hypothèse. La première réaction est la réduction du cation métallique en présence de BH_4^- :



Au cours de cette réaction, des protons sont formés et vont contribuer à catalyser la réaction d'hydrolyse :



Enfin, l'hydrolyse du cation métallique, bien que minime dans le processus global, participe aussi à la catalyse générale de l'hydrolyse :



Différents sels métalliques ont été étudiés : MnCl_2 , CuCl_2 [Kaufman, 1985 ; Schlesinger, 1953c], CoCl_2 [Akdim, 2009a ; Brown, 1962 ; Kaufman, 1985 ; Liu, 2006 ; 2008b ; Schlesinger, 1953c ; Wu, 2009], FeCl_2 [Brown, 1962 ; Schlesinger, 1953c], NiCl_2

[Brown, 1962 ; Kaufman, 1985 ; Liu, 2006 ; Schlesinger, 1953c], AlCl_3 [Demirci, 2009b], RuCl_3 , RhCl_3 , PdCl_2 , IrCl_4 , H_2PtCl_6 [Brown, 1962], NiF_2 [Liu, 2006], $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ [Akdim, 2009a ; Wu, 2009] $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [Gislon, 2009], CoX_2 (Acétate, Acétylacétonate, Citrate) [Akdim, 2009a].

AlCl_3 ($1032 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{m\u00e9tal}}^{-1}$) [Demirci, 2009b] pr\u00e9sente des performances catalytiques sup\u00e9rieures aux sels \u00e0 base de m\u00e9taux nobles RuCl_3 et RhCl_3 [Brown, 1962], mais la violence de l'hydrolyse en exclut l'utilisation dans les conditions exp\u00e9rimentales appliqu\u00e9es. Aujourd'hui CoCl_2 pr\u00e9sente le meilleur compromis r\u00e9activit\u00e9-co\u00fbt [Akdim, 2009a ; Liu, 2009b]. Enfin, contrairement aux travaux de Kaufman et Sen [Kaufman, 1985], Akdim et coll. [Akdim, 2009a] ont observ\u00e9 un effet sur la cin\u00e9tique de la r\u00e9action en fonction de l'anion en pr\u00e9sence ($\text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{NO}_3^-$), ce qui est confirm\u00e9 par les travaux de Wu et coll. ($\text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$) [Wu, 2009].

En r\u00e9sum\u00e9, la catalyse par les sels m\u00e9talliques est en fait une catalyse acide suivie d'une catalyse par les particules m\u00e9talliques form\u00e9es in-situ. La r\u00e9duction d'un sel m\u00e9tallique par NaBH_4 a donc \u00e9t\u00e9 une des premi\u00e8res voies de synth\u00e8se envisag\u00e9es pour obtenir des particules m\u00e9talliques et \u00e9tudier la catalyse h\u00e9t\u00e9rog\u00e8ne de l'hydrolyse du NaBH_4 .

III.3. Catalyse h\u00e9t\u00e9rog\u00e8ne

Les catalyseurs h\u00e9t\u00e9rog\u00e8nes utilis\u00e9s pour activer l'hydrolyse du NaBH_4 en solution aqueuse sont exclusivement \u00e0 base de m\u00e9taux de transition, nobles ou non. De nombreuses \u00e9tudes se sont focalis\u00e9es sur ces mat\u00e9riaux car ils pr\u00e9sentent l'avantage d'\u00eatre r\u00e9utilisables (voir par exemple [Kaufman, 1985]). Notre \u00e9tude ayant port\u00e9 sur les nanoparticules de cobalt comme catalyseur, nous d\u00e9taillerons plus particuli\u00e8rement ici l'efficacit\u00e9 catalytique de ce m\u00e9tal. L'annexe B regroupe les r\u00e9sultats et les conditions exp\u00e9rimentales des \u00e9tudes cit\u00e9es concernant ce m\u00e9tal.

III.3.1. M\u00e9taux

Les m\u00e9taux nobles comme le Pt, Pd ou Ru ont \u00e9t\u00e9 les premiers \u00e9tudi\u00e9s en raison de leur grande activit\u00e9 catalytique. Globalement, le Ru s'est montr\u00e9 le plus efficace [Amendola, 2000 ; Demirci, 2008a ; Walter, 2008]. Pour am\u00e9liorer la r\u00e9activit\u00e9 de ces m\u00e9taux par une dispersion et une meilleure stabilit\u00e9, l'utilisation de supports a \u00e9t\u00e9 envisag\u00e9e. Les diff\u00e9rents supports sont : r\u00e9sine polym\u00e8re, carbone activ\u00e9, nanotube de carbone, oxyde (TiO_2 ,

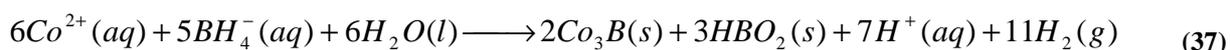
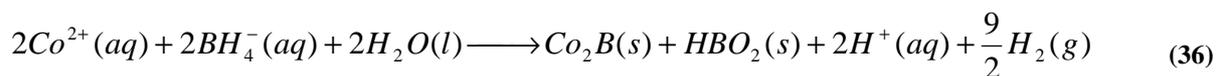
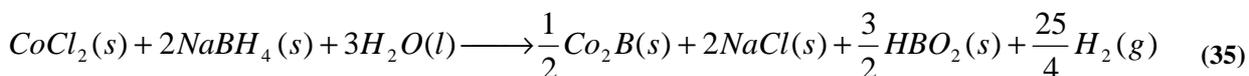
γ -Al₂O₃, ZrO₂, LiCoO₂, Co₃O₄, LiNiO₂, LiMnO₂) et zéolite [Demirci, 2008a ; 2008b ; 2008c ; Krishnan, 2005 ; 2007 ; 2008 ; Ye, 2007]. Les supports oxydes semblent les plus efficaces et en particulier LiCoO₂. Le catalyseur PtRu/LiCoO₂ (10 mass.%) présente aujourd'hui le taux d'hydrogène généré le plus élevé à température ambiante (560 L.min⁻¹.g_{métal}⁻¹) [Krishnan, 2005]. Deux autres systèmes sont à noter : Ru/LiCoO₂ (10 mass.%) avec un taux de 428 L.min⁻¹.g_{métal}⁻¹ [Krishnan, 2005] et Pt-LiCoO₂ (15 mass.%) avec 367 L.min⁻¹.g_{métal}⁻¹ [Liu, 2008b]. Malgré une très bonne réactivité, le coût élevé des métaux nobles a orienté les recherches sur des catalyseurs à base de métaux, de plus faible coût. Les métaux Fer, Cobalt, Nickel et Cuivre sont ceux qui ont été les plus étudiés dans l'hydrolyse du NaBH₄. Cependant, le Fer et le Cuivre ne sont pas suffisamment réactifs et aujourd'hui le métal de prédilection semble être le Cobalt. Quant au Nickel (sous les formes de poudre [Kaufman, 1985 ; Liu, 2006], de Raney [Kaufman, 1985 ; Liu, 2006], de nanoclusters stabilisés [Metin, 2007 ; Metin, 2008]), il montre une certaine réactivité mais en-deçà de celle du Cobalt. Aujourd'hui, la très grande majorité des études développent des catalyseurs à base de Cobalt.

III.3.2. Cobalt

Les premiers résultats d'hydrolyse catalysée au cobalt étant concluants [Brown, 1962 ; Schlesinger, 1953], ce métal a très vite été étudié sous différentes formes : particules métalliques [Kaufman, 1985], Cobalt Raney [Liu, 2006], nanoclusters stabilisés [Metin, 2009], cobalt phosphoré [Eom, 2008], cobalt fluoré [Akdim, 2009c ; Suda, 2001], supporté sur oxyde [Akdim, 2009b ; Ye, 2007] ou carbone [Xu, 2008 ; Ye, 2007], oxyde de cobalt [Komova, 2008 ; Krishnan, 2007 ; 2008] et alliage avec le nickel, le tungstène ou le phosphore [Dai, 2008c ; Fernandes, 2009a ; 2009b ; Ingersoll, 2007 ; Kim, 2009 ; Patel, 2009]. Aujourd'hui les catalyseurs à base de cobalt sont capables de montrer des performances aussi intéressantes que celles des métaux nobles. Par exemple, Akdim et coll. [Akdim, 2009b] ont montré que CoCl₂/Al₂O₃ traité par l'acide acétique aboutissait à un taux d'hydrogène généré de 51,4 L.min⁻¹.g_{métal}⁻¹. Cependant, les performances en termes de vitesse de génération d'hydrogène sont variables puisque dépendantes des conditions expérimentales (cf. Annexe B) mais surtout de la nature du catalyseur à base de cobalt.

Schlesinger et coll. [Schlesinger, 1953c], étudiant la catalyse de l'hydrolyse du NaBH₄ par des sels métalliques comme CoCl₂, suggèrent la formation de particules de borure de cobalt, par réduction du cation, et c'est ce composé qui serait à l'origine de l'activité catalytique. Une analyse chimique élémentaire des particules formées révéla la présence de

cobalt et de bore en proportion 1,99 pour 1, suggérant l'espèce Co_2B . Cette hypothèse a ensuite été plusieurs fois confirmée [Akdim, 2009b ; Brown, 1962 ; Walter, 2008 ; Wu, 2005], et différentes réactions expliquant la formation de Co_2B à partir de sels métalliques ont été proposées ((35) [Levy, 1960] ; (36) [Jeong, 2005] ; (37) [Glavee, 1993]) :



De nombreuses études ont porté sur l'efficacité des borures de cobalt. Les meilleures performances sont obtenues pour du Co_xB_y supporté sur mousse de Nickel avec un taux d'hydrogène généré de $11 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{métal}}^{-1}$ [Dai, 2008a]. Cependant, la formation de borure de cobalt en phase aqueuse est discutée car l'enthalpie libre de formation des métaux de transitions par réduction d'un sel métallique par NaBH_4 est estimée entre 800 et $1200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [Kaufman, 1985]. Par conséquent, Kaufman et Sen ont plutôt suggéré la formation d'une forme métallique M^0 et ont alors proposé la réaction (38) pour appuyer leur hypothèse.



Glavee et coll. [Glavee, 1993] ont néanmoins précisé que la formation du borure plutôt que du métal dépend, entre autres, du rapport $\text{BH}_4^-/\text{Co}^{2+}$ et peut aboutir à la formation de Co_2B si ce rapport est supérieur à 2. Enfin, les travaux récents de Liu et coll. [Liu, 2009a] mettent en évidence la formation d'un mélange d'oxyde de cobalt et de borure de cobalt de stœchiométrie différente de celle de Co_2B . Cette espèce active se formerait aussi par réduction en présence de NaBH_4 d'oxydes de cobalt comme LiCoO_2 et Co_3O_4 [Komova, 2008 ; Krishnan, 2007 ; 2008]. De plus, aucune étude ne démontre que le catalyseur reste stable en l'état au cours de la réaction. La phase Co_xB_y est le plus souvent obtenue sous forme partiellement amorphe [Liu, 2008a]. L'identification de Co_2B par DRX est possible après traitement thermique du catalyseur [Ingersoll, 2007 ; Krishnan, 2009], ce qui induit une cristallisation de la phase borure mais aussi une modification des espèces présentes à la surface du catalyseur. De plus, en parallèle des réactions (35) à (38), il a été suggéré que des réactions secondaires ont lieu, formant un mélange de phases métallique (Co^0), hydroxyle

($\text{Co}(\text{OH})_2$) et borate ($\text{Co}(\text{BO}_2)_2$) plutôt que du borure de cobalt pur [Krishnan, 2009 ; Liu, 2009a ; Wu, 2009]. Enfin, la stœchiométrie de la phase Co_xB_y déterminée par analyse chimique élémentaire (par exemple par Schlesinger et coll. [Schlesinger, 1953c]) suppose une homogénéité en volume de la composition. Comme on peut le constater, la stœchiométrie cobalt-bore de la phase Co_xB_y n'est pas encore réellement déterminée. Pour conclure brièvement, l'identification de la nature réelle de cette phase active et celle de sa stœchiométrie restent aujourd'hui deux des principaux sujets d'étude. Pour cela, la phase borure de cobalt sera nommée Co_xB_y dans la suite du manuscrit tant que sa stœchiométrie ne sera pas clairement définie.

En résumé, un grand nombre de systèmes catalytiques ont été testés mais les différences dans les conditions expérimentales (Annexe B) rendent les comparaisons particulièrement délicates. Parmi tous les catalyseurs testés dans la littérature, AlCl_3 est le système le plus performant (i.e. $1032 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{métal}}^{-1}$ [Demirci, 2009b]). PtRu/LiCoO_2 présente aussi de bonnes propriétés catalytiques (i.e. $560 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{métal}}^{-1}$ [Krishnan, 2005]). Il est cependant démontré que le support oxyde joue un rôle dans l'efficacité de ce catalyseur puisque celui-ci se réduit en l'espèce active Co_xB_y . Concernant les sels métalliques à base de cobalt, CoCl_2 montre les meilleures propriétés de par la formation in-situ d'une phase active Co_xB_y . La stœchiométrie réelle de cette phase Co_xB_y reste en cours d'investigation car aucune étude ne démontre le mécanisme de sa formation et la nature réelle de la phase active formée. Dai et coll. [Dai, 2008a] obtiennent l'activité catalytique la plus élevée pour Co_xB_y supporté sur mousse de Nickel avec un taux d'hydrogène généré de $11 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{métal}}^{-1}$.

III.3.3. Etudes cinétiques

Les modèles cinétiques développés pour décrire la vitesse de réaction chimique en catalyse hétérogène sont : le modèle simple, le modèle d'Eley-Rideal et le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ces trois modèles ont été envisagés pour l'hydrolyse catalysée du NaBH_4 . Le modèle de Michaelis-Menden, généralement utilisé en catalyse enzymatique a aussi été appliqué. Ces modèles sont présentés en détails en annexe C. Les modèles cinétiques permettent de décrire la vitesse de réaction en fonction de la concentration en réactifs. Dans l'hydrolyse catalysée du NaBH_4 , les paramètres cinétiques sont l'ordre par rapport à la concentration en NaBH_4 et l'énergie apparente d'activation. L'ordre par rapport à la concentration en NaOH est aussi déterminé lorsque la cinétique est étudiée à partir de solution de NaBH_4 stabilisée par NaOH .

La cinétique de nombreux catalyseurs se justifie sur la base du modèle cinétique simple. Par exemple, les hydrolyses du NaBH_4 catalysées par Ru/IRA400 [Amendola, 2000], Ni (poudre et Raney), Co (poudre et Raney) [Liu, 2006], Co_xB_y [Jeong, 2005 ; Zhao, 2007], Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Ye, 2007], Ni_xB [Hua, 2003] et Ni-Co-B [Ingersoll, 2007] obéissent au modèle cinétique simple avec une cinétique d'ordre zéro par rapport à la concentration en NaBH_4 . Les hydrolyses du NaBH_4 catalysées par Ru(0) [Özkar, 2005 ; Zahmakiran, 2006], Ru/C [Shang, 2006], Ni(0) [Metin, 2007] et Pd/C [Patel, 2008] présentent une cinétique d'ordre un par rapport à la concentration en NaBH_4 . A noter qu'un ordre de 0,23 par rapport à la concentration en NaBH_4 a été observé pour Ru/ $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ [Demirci, 2008d]. Cette différence dans l'ordre de la réaction par rapport à la concentration en NaBH_4 s'explique principalement par les conditions expérimentales utilisées, et plus particulièrement, par le rapport molaire entre le catalyseur et NaBH_4 [Peña-Alonso, 2007]. Pour les rapports molaires faibles, la cinétique observée est d'ordre zéro, lorsque le rapport molaire augmente, la cinétique devient d'ordre un. De plus, Zhang et coll. [Zhang, 2007] ont montré à l'aide de ce modèle simple que la réaction d'hydrolyse du NaBH_4 catalysée par Ru/C obéissait à une cinétique fonction de la température, d'ordre zéro à basse température ($25 < T < 55$ °C) et d'ordre un à haute température ($55 < T < 85$ °C). Hung et coll. [Hung, 2008] ont observé le même comportement avec Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le modèle cinétique simple ne permet pas de modéliser cette évolution de l'ordre de la réaction par rapport à la concentration en NaBH_4 . Par conséquent, il est nécessaire d'envisager des modèles cinétiques plus complexes prenant en compte la concentration en NaBH_4 mais aussi l'effet de la température.

Dai et coll. [Dai, 2008b] ont utilisé le modèle de Michaelis-Menden pour montrer une évolution de l'ordre de la réaction d'hydrolyse en fonction de la concentration en NaBH_4 pour Co_xB_y pour une température donnée (30 °C). Pour des concentrations en NaBH_4 inférieures à $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$, la cinétique de la réaction est d'ordre zéro. Pour les concentrations supérieures, la cinétique est d'ordre 1. L'utilisation de ce modèle peut s'assimiler au modèle d'Eley-Rideal qui postule qu'il y a adsorption de BH_4^- à la surface du catalyseur et réaction avec H_2O non adsorbée (Annexe C).

Zhang et coll. [Zhang, 2007] ont montré une évolution de l'ordre de la réaction d'hydrolyse en fonction de la température pour Ru/C dans le domaine 25-85 °C et modélisé cette évolution à l'aide du modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ce modèle décrit une adsorption des deux réactifs BH_4^- et H_2O à la surface du catalyseur, et par conséquent

suggèrent la présence de deux sites d'adsorption de nature différente (Annexe C). La constante d'adsorption dans l'état de référence vaut $K_0 = 0,22 \text{ L.mmol}^{-1}$ à 25 °C et l'enthalpie d'adsorption de BH_4^- à la surface du catalyseur Ru/C est de $\Delta_{ads}H = -35 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [Zhang, 2007]. De même, Hung et coll. [Hung, 2008] ont montré que l'hydrolyse du NaBH_4 catalysée par Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ était décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood sur le domaine de température 10-60 °C, avec comme constante d'adsorption $K_I = 1,96 \text{ L.mol}^{-1}$.

En complément de la détermination des ordres de réaction, les énergies apparentes d'activation de l'hydrolyse catalysée du NaBH_4 ont été évaluées. Cette grandeur est reliée à deux paramètres indissociables de la valeur annoncée : la plage de température sur laquelle E_a a été déterminée et la quantité de catalyseur utilisée (Annexe B). Au final, l'énergie d'activation des catalyseurs sous forme massive ou de poudre est généralement élevée : 71 kJ.mol^{-1} pour Ni ou 75 kJ.mol^{-1} pour Co [Kaufman, 1985]. Le but de l'étude cinétique des catalyseurs est de diminuer l'énergie d'activation. Pour cela, trois approches ont été envisagées dans la littérature (Annexe B) :

- Diminuer la taille des catalyseurs : 48 kJ.mol^{-1} pour Ni Nanoclusters stabilisés au PVP [Metin, 2008] ;
- Supporter les catalyseurs : 32,63 kJ.mol^{-1} pour 9 mass.% Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Ye, 2007] ou 33 kJ.mol^{-1} pour Co_xB_y /Mousse de Ni [Dai, 2008a] ;
- Doper la phase Co_xB_y : 32 kJ.mol^{-1} pour Co-P-B [Patel, 2009] ou 29 kJ.mol^{-1} pour Co-Ni-P-B [Fernandes, 2009b].

Globalement, des valeurs de 29 à 76 kJ.mol^{-1} sont reportées pour tous les catalyseurs déjà étudiés (Annexe B).

En résumé, nous avons vu que la majorité des études reposaient sur le modèle cinétique simple. D'après ce modèle, l'ordre de réaction par rapport à la concentration en NaBH_4 est de zéro ou de un suivant le catalyseur testé et les conditions expérimentales. Cependant, ces études se limitent le plus souvent aux premiers temps de la réaction. De plus, l'ordre de réaction peut être fonction de la température [Zhang, 2007], et de la concentration en NaBH_4 [Dai, 2008b]. L'hydrolyse du NaBH_4 étant en fait une suite de formations d'intermédiaires réactionnels [Mochalov, 1965b], l'évolution du taux d'hydrogène généré sur l'ensemble de la réaction n'est pas entièrement modélisable par le modèle cinétique simple. Peu d'études ont cherché à décrire la cinétique complète de la réaction. Trois modèles ont été

utilisés pour cela : le modèle de Michaelis-Menden [Dai, 2008b], le modèle d'Eley-Rideal [Peña-Alonso, 2007] et le modèle de Langmuir-Hinshelwood [Zhang, 2007] (Annexe C). Alors que la majorité des auteurs admettent l'adsorption de l'ion BH_4^- à la surface du catalyseur, c'est finalement le rôle de l'eau qui influence le choix du modèle cinétique. Deux configurations se présentent :

- Soit l'eau réagit avec BH_4^- mais sans être adsorbée (modèle de Eley-Rideal).
- Soit l'eau réagit avec BH_4^- mais en étant adsorbée à la surface (modèle de Langmuir-Hinshelwood).

Ces deux configurations influencent par conséquent le mécanisme de l'hydrolyse catalysée du NaBH_4 que nous allons aborder dans le paragraphe suivant.

III.3.4. Mécanismes de l'hydrolyse du NaBH_4 catalysée par un métal

Seulement trois études à notre connaissance proposent un mécanisme permettant de décrire la cinétique de l'hydrolyse catalysée du NaBH_4 [Guella, 2006 ; Holbrook, 1971 ; Peña-Alonso, 2007]. Ce mécanisme repose sur le modèle cinétique d'Eley-Rideal (Annexe C). Ce modèle postule que l'hydrolyse du NaBH_4 catalysée par un métal est basée sur deux étapes principales : l'adsorption de BH_4^- à la surface du catalyseur et la réaction des espèces adsorbées avec l'agent d'hydrolyse H_2O [Holbrook, 1971]. La Figure I.4 en est un exemple.

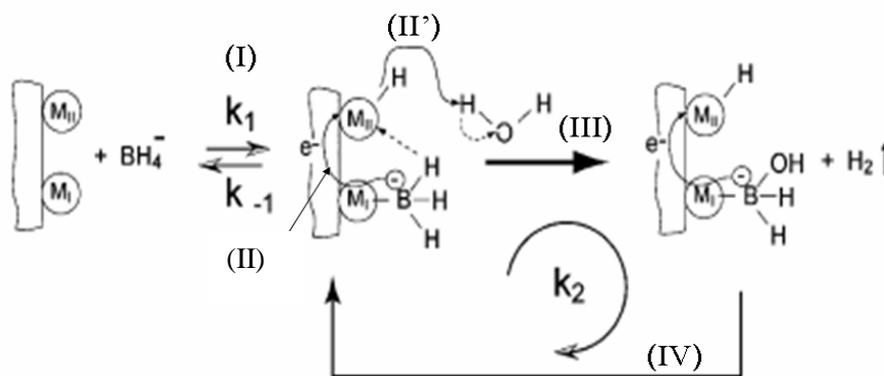
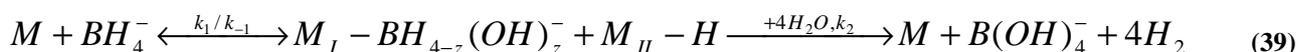


Figure I.4. Mécanisme de catalyse hétérogène pour la réaction d'hydrolyse du NaBH_4 , d'après [Peña-Alonso, 2007].

L'étape élémentaire (I) est l'adsorption dissociative réversible de BH_4^- à la surface du catalyseur avec formation de $\text{M}_I\text{-BH}_3^-$ et $\text{M}_{II}\text{-H}$ [Peña-Alonso, 2007]. M_I et M_{II} sont deux sites actifs, apparemment différents, de la surface du catalyseur. L'étape II consiste en un transfert de charge de $\text{M}_I\text{-BH}_3^-$ sur l'atome d'hydrogène adsorbé sur le site M_{II} via la surface du métal. La charge est transférée sur l'atome d'hydrogène adsorbé qui réagit alors avec une molécule

d'eau pour former H_2 et OH^- (étape II'). L'ion OH^- formé réagit ensuite avec BH_3 adsorbé (déstabilisé par la perte de charge), par substitution d'un atome d'hydrogène pour former l'intermédiaire réactionnel $M_I-BH_2OH^-$ (étape III). Ce mécanisme constitue les étapes élémentaires de la formation du premier intermédiaire réactionnel. Les autres intermédiaires de réaction ($BH_2(OH)_2^-$, $BH(OH)_3^-$ et enfin $B(OH)_4^-$) se formeraient suivant le même mécanisme, avec libération à chaque étape d'une molécule d'hydrogène. L'ensemble de ces réactions est résumé par l'étape IV (Figure I.4). Ce mécanisme général peut être simplifié selon la réaction (39) :



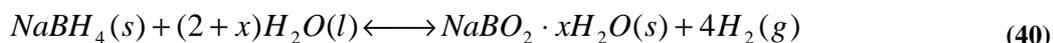
Le mécanisme de la Figure I.4 suppose que les intermédiaires réactionnels restent adsorbés en surface du catalyseur jusqu'à la formation de $B(OH)_4^-$. Cependant, Guella et coll. [Guella, 2006] ont montré par résonance magnétique nucléaire (RMN) l'existence de l'espèce BH_3OH^- en solution. Ceci suggère donc l'existence d'une étape supplémentaire d'adsorption/désorption des intermédiaires réactionnels. De plus, la cinétique de réaction étant de zéro par rapport à $NaBH_4$, cela signifie que les étapes d'adsorption/désorption de BH_4^- sont rapides (I, Figure I.4), entraînant une concentration élevée en espèces $M_I-BH_3^-$ à la surface du catalyseur. Dans ce mécanisme, la réaction d'hydrolyse du borane est rapide mais est conditionnée par la formation de OH^- . Cette réaction dépend de l'étape II' (Figure I.4) qui serait au final l'étape limitante du mécanisme global [Holbrook, 1971]. De plus, Kaufman et Sen [Kaufman, 1985] ont suggéré que la non-élimination des espèces intermédiaires en surface du catalyseur entraîne une évolution de la cinétique avec l'apparition d'une cinétique d'ordre différent de zéro.

En fait, le mécanisme existant repose sur le modèle d'Eley-Rideal, ce qui est incomplet au regard des études cinétiques basées sur le modèle de Langmuir-Hinshelwood, le rôle de l'eau dans ce mécanisme étant le point clef dont nous discuterons dans le chapitre III.

La deuxième partie des travaux de thèse concerne l'étude de la formation de borates comme produits de la réaction d'hydrolyse, qui constitue le deuxième verrou au développement de cette technologie en vue du stockage de l'hydrogène. Théoriquement, la réaction d'hydrolyse d'une solution de borohydrure de sodium aboutit à la formation de quatre moles d'hydrogène et d'une mole de B(OH)_4^- si une mole de NaBH_4 est hydrolysée d'après la réaction (13). La capacité de stockage est limitée dans ce cas là aux limites de solubilité de NaBH_4 , et ne peut dépasser 5,54 mass.% car la solution de NaBH_4 doit être stabilisée. La capacité de stockage est aussi dépendante de la stœchiométrie de la réaction, et particulièrement de la quantité d'eau introduite. Etant donnée la limite due à l'utilisation de solution de NaBH_4 (qui en plus nécessite une quantité d'eau importante pour solubiliser le NaBH_4), le stockage de l'hydrogène a été envisagé à travers l'hydrolyse du NaBH_4 solide et non plus en solution.

L'étude de la réaction d'hydrolyse du NaBH_4 sous forme solide est un sujet récent [[Andrieux, 2009](#) ; [Garron, 2009](#) ; [Laversenne, 2008](#) ; [Liu, 2009a](#) ; [Marrero-Alfonso, 2007a](#) ; [2007b](#)]. La quantité d'eau introduite est théoriquement la quantité d'eau juste nécessaire à l'hydrolyse du NaBH_4 solide. Auparavant, la majorité des auteurs annonçait la réaction (10) comme étant la réaction d'hydrolyse du NaBH_4 sous forme solide. Cette réaction porte le nom d'hydrolyse « sèche » car la stœchiométrie correspondrait à la formation du métaborate de sodium anhydre. Cependant, la dissociation de NaBO_2 en Na^+ et BO_2^- est une vue de l'esprit puisque [Marezio \[Marezio, 1963\]](#), étudiant la structure cristalline du métaborate de sodium anhydre, a montré que la formule réelle est $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$ et non NaBO_2 . De plus, une réaction complète dans les conditions définies par la réaction (10) n'est jamais observée dans la littérature. [Marrero-Alfonso et coll. \[Marrero-Alfonso, 2007b\]](#) ont montré que cette réaction aboutissait à la formation de borates autres que le métaborate de sodium anhydre. Cela se traduit par une quantité d'hydrogène généré plus faible, une partie de l'eau nécessaire à l'hydrolyse du NaBH_4 étant utilisée pour la formation des borates. La quantité d'eau introduite doit donc être augmentée d'une valeur x , afin d'obtenir théoriquement une réaction d'hydrolyse complète et le dégagement de quatre moles d'hydrogène pour une mole de NaBH_4 hydrolysée [[Laversenne, 2008](#)].

Par conséquent, la formation de borates de sodium de formule équivalente $\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ comme produits de la réaction d'hydrolyse du NaBH_4 sous forme solide a été proposée selon la réaction (40) [Kravitz, 2004 ; Laversenne, 2008 ; Marrero-Alfonso, 2007a].



A travers cette réaction, on comprend que c'est le couple borohydrure de sodium-eau qu'il est nécessaire de considérer dans le système. De plus, la formation de ces borates, conditionnée par la stoechiométrie de la réaction, va influencer la capacité de stockage en hydrogène puisque la quantité d'eau introduite va dépendre de x , le pseudo degré d'hydratation des produits de réaction [Laversenne, 2008]. Par conséquent, il est nécessaire de connaître les conditions de formation de ces composés, leurs propriétés et leurs domaines de stabilité en température.

IV. Etat de l'art sur NaBO_2 et le système binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Les borates sous forme minérale sont connus depuis l'antiquité [Adams, 1964]. Les Babyloniens (II^{ème} millénaire avant J.-C.) assuraient déjà des échanges commerciaux avec les pays d'Asie mineure, et utilisaient le borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) comme agent fondant dans la synthèse d'alliages à base d'or. Les empereurs romains Caligula et Nero faisaient répandre du borax sur le sol après les combats de gladiateurs. Des vernis à base de borax sont utilisés en Chine à partir de 300 après J.-C. Enfin, les premiers spécimens cristallins de borax sont rapportés en Europe de Mongolie par Marco Polo (XIII^{ème} siècle). L'exploitation industrielle des borates, et en particulier du borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), débute réellement en 1872 avec la découverte de gisements miniers importants de borax cristallin (Tincal) aux Etats-Unis (13 % des réserves mondiales), puis en Turquie (65 % des réserves mondiales), en Russie et en Bolivie. Les borates sont exploités pour la fabrication de l'acide borique (H_3BO_3) d'une part et comme fondant dans la fabrication des verres (verres boro-silicatés, Pyrex[®]) d'autre part [Adams, 1964]. Enfin, nous utilisons tous les jours (surtout pour les personnes utilisant des lentilles de contact...) les propriétés détergente et antiseptique des borates, comme par exemple dans le DACRYO SERUM[®], une solution pour lavage ophtalmique contenant 1,2 g de Borax et 1,8 g d'acide borique pour 100 mL de solution. Les borates ont été, par conséquent, source d'une grande quantité de travaux scientifiques.

Dans le domaine de l'énergie et du stockage de l'hydrogène, le borax est un des composants initiaux nécessaire pour produire le borohydrure de sodium, composé chimique contenant 10,8 mass.% d'hydrogène et présentant un intérêt majeur dans le stockage de l'hydrogène. Dans le procédé classique (utilisé industriellement par la société Rohm&Hass), le borax est transformé en acide borique, puis en présence de méthanol, en borate de triméthyle $B(OCH_3)_3$. Ce dernier composé, en présence d'hydrure de sodium NaH, aboutit à la formation de $NaBH_4 + NaOCH_3$ [Schlesinger, 1953a]. Les travaux les plus récents pour synthétiser $NaBH_4$ se basent sur la conversion du borate soit par réaction en présence de magnésium sous pression d'hydrogène [Suda, 2005], soit par voie électrochimique [Golstein, 2006].

Enfin, l'hydrolyse du borohydrure de sodium, sujet principal de ce travail, aboutit à la formation de borate de sodium de formule générale $NaBO_2 \cdot xH_2O$ (réaction (40)). Les connaissances du point de vue de la nature des borates susceptibles de se former au cours de l'hydrolyse du $NaBH_4$ et de leurs stabilités thermiques sont fondamentales pour cette technologie.

Les borates sont des composés ioniques basés sur un polyanion contenant du bore et de l'oxygène. On rencontre dans la littérature une grande variété d'appellations. La plupart des borates sous forme minérale possèdent des noms propres (Tincal, Borax...) ne donnant aucune indication sur leur structure. Concernant les borates synthétiques, le nombre d'atomes de bore dans la structure chimique définit le nom du composé: le « diborate » contient un anion composé de deux atomes de bore, le « triborate » trois atomes de bore, etc... Un cas particulier concerne les anions ne contenant qu'un seul atome de bore : le « monoborate » se réfère à un anion contenant un bore tri-coordiné (H_3BO_3 par exemple) alors que le « métaborate » est constitué d'un atome de bore tetra-coordiné, par exemple $B(OH)_4^-$. Une exception concerne le composé $Na_3[B_3O_6]$ ou $NaBO_2$ qui est appelé « métaborate de sodium anhydre », bien que ce composé soit basé sur un cycle bore-oxygène à trois atomes de bore tri-coordinés. La formule générale définissant un borate est de type $M_xB_yO_z \cdot \alpha H_2O$ où M est le cation métallique et α le degré d'hydratation réel du composé. Par exemple $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, le borax, contient deux atomes de sodium, quatre atomes de bore, sept atomes d'oxygène et dix molécules d'eau d'hydratation. Cependant deux autres appellations sont couramment utilisées. La première permet de mettre en évidence la structure ionique du composé et la composition du cycle B-O du polyanion. Par exemple, $Na_3[B_3O_5(OH)_2]$ est un borate contenant trois cations sodium Na^+ et un polyanion $[B_3O_5(OH)_2]^{3-}$ contenant deux

groupements hydroxyles, trois atomes de bore et cinq atomes d'oxygène. La seconde, $\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ permet d'exprimer, en se basant sur l'unité structurale équivalente NaBO_2 , un pseudo degré d'hydratation, x . Cette écriture n'est valable que pour les borates ayant un rapport Na:B de 1:1. Nous précisons ici que ce pseudo degré d'hydratation n'a pas de signification chimique réelle, mais permet de faire un classement entre les différents composés se formant à partir de NaBO_2 et H_2O . Cette notation est largement répandue en analyse thermique, et est appelée "formule équivalente" dans nos travaux. Par exemple, le composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ peut aussi être écrit $\text{NaBO}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$, même s'il ne contient pas d'eau d'hydratation. Ces deux dernières notations seront utilisées dans ce travail.

IV.1. Le métaborate de sodium $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$ ou NaBO_2

Le métaborate de sodium anhydre $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$ ou NaBO_2 , de masse molaire $M = 65,80 \text{ g.mol}^{-1}$ peut être synthétisé soit par refroidissement d'un mélange d'oxyde de sodium Na_2O (ou de carbonate Na_2CO_3) et d'oxyde de bore B_2O_3 en rapport 1:1 fondus à $T > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [Adams, 1964 ; Rollet 1963], soit par décomposition du métaborate de sodium tétrahydraté $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pour $T > 450 \text{ }^\circ\text{C}$ [Rollet, 1963]. Le métaborate de sodium anhydre fond à $966 \text{ }^\circ\text{C}$ par fusion congruente [Morey, 1936 ; Rollet, 1963]. Les autres noms donnés à ce composé sont « monoborate de sodium » (appellation ancienne) ou « sodium oxo-borane » (d'après les recommandations de l'IUPAC). Le métaborate de sodium anhydre cristallise sous forme d'aiguilles allongées ou de prismes hexagonaux, très hygroscopiques [Rollet, 1963]. Dans le groupe d'espace R-3c, suivant le repère choisi, la maille élémentaire peut être considérée hexagonale ($a = 11,91 \text{ \AA}$, $c = 6,45 \text{ \AA}$ avec six groupements $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$) ou rhomboédrique ($a = 7,212 \text{ \AA}$, $\alpha = 111^\circ 54'$ avec deux groupements $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$) [Marezio, 1963]. La masse volumique est estimée à $\rho = 2,464 \text{ g.cm}^{-3}$. Les atomes d'oxygène sont liés à trois atomes de bore tri-coordinés pour former des cycles $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ [Fang, 1938] (Figure I.5).

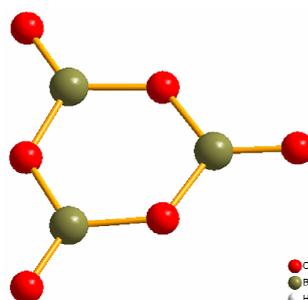


Figure I.5. Unité B-O constituant la maille élémentaire de $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$ [Marezio, 1963].

La distance moyenne B-O est de 1,36 Å [Fang, 1938] (1,382 Å [Marezio, 1963]) et la distance moyenne O-O de 2,35 Å. Un cycle B-O est lié par liaison ionique à trois cations Na⁺, chaque sodium ayant une coordinence de 7 avec une distance moyenne Na-O de 2,53 Å [Fang, 1938] (2,512 Å [Marezio, 1963]). Tous les atomes s'empilent en couches perpendiculaires à l'axe d'ordre 3 [Fang, 1938]. Le diffractogramme des rayons X de référence de ce composé est basé sur la structure cristallographique déterminée par Marezio et coll. [Marezio, 1963], la fiche ICDD étant 00-032-1046. Les propriétés thermodynamiques du métaborate de sodium ont été déterminées par Grenier et Westrum [Grenier, 1956]. La capacité thermique molaire à 25 °C est $C_p = 65,94 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ($C_p = 1,003 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). L'enthalpie de formation à 25 °C a été évaluée à 11,64 kJ.mol⁻¹. L'évolution du C_p , de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de formation du composé avec la température (de -268 à 77 °C) ont été déterminées par Grenier et Westrum [Grenier, 1956] puis complétées par Chase [Chase, 1998] en se basant sur l'équation de Shomate [Shomate, 1954] entre 25 et 966 °C :

$$C_p = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 + \frac{E}{t^2} \quad \text{Eq. 4}$$

$$H^0 - H_{298,15}^0 = At + B\frac{t^2}{2} + C\frac{t^3}{3} + D\frac{t^4}{4} - \frac{E}{t} + F - H \quad \text{Eq. 5}$$

$$S^0 = A\ln(t) + Bt + C\frac{t^2}{2} + D\frac{t^3}{3} - \frac{E}{2t^2} + G \quad \text{Eq. 6}$$

où la capacité thermique est exprimée en J.mol⁻¹.K⁻¹ ; l'enthalpie standard en kJ.mol⁻¹ ; l'entropie standard en J.mol⁻¹.K⁻¹ et la température en K/1000. Les coefficients suivants sont valables dans le domaine de température 298-1240 K : A= 40,06636 ; B= 120,4511 ; C= -72,39575 ; D= 15,24101 ; E= -0,356053 ; F= -993,5954 ; G= 87,17615 ; H= -975,7088 [Chase, 1998].

En présence d'eau, le métaborate de sodium anhydre forme des phases solides de stoechiométrie variable dont l'étude bibliographique est présentée dans les paragraphes suivants.

IV.2. Système ternaire Na₂O-B₂O₃-H₂O

Les équilibres solide-liquide dans le système ternaire Na₂O-B₂O₃-H₂O ont été déterminés à 30 °C par Dukelski [Dukelski, 1906]. Il reporte trois types de borates stables à cette température (Figure I.6): un décaborate Na₂B₁₀O₁₆ (Na₂O-5B₂O₃) et son hydrate Na₂B₁₀O₁₆·10H₂O, un tétraborate Na₂B₄O₇ (Na₂O-2B₂O₃) et son hydrate, le borax (Na₂B₄O₇·10H₂O) et enfin le métaborate de sodium Na₂O-B₂O₃ ou NaBO₂. Sur la coupe

isoplétique $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$, deux borates sont définis et stables à 30 °C : $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, le métaborate de sodium tétrahydraté, en équilibre avec une solution saturée ; et $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le métaborate de sodium dihydraté, en équilibre avec l'hydrate supérieur ($\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Les équilibres solide-solide ne sont pas précisés dans cette étude.

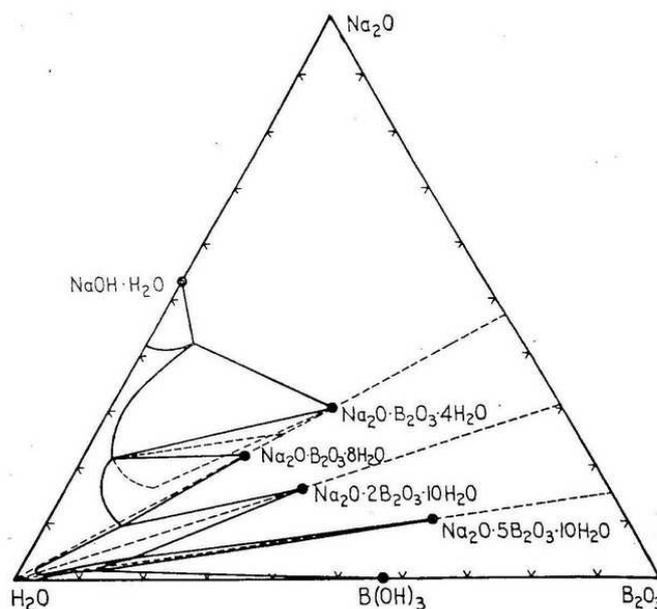


Figure I.6. Section isotherme à 30 °C du système ternaire $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$; d'après Dukelski [Dukelski, 1906]. Les compositions sont données en pourcentage massique (mass.%).

Toujours dans le système ternaire, les sections isothermes ont aussi été déterminées à 0 °C [Rosenheim, 1921], 45 °C [Sborgi, 1930], 60 °C [Sborgi, 1916], 90 °C [Sborgi, 1926] et 100 °C [Bouaziz, 1963]. Les borates stables dans ces différentes sections le long de la coupe isoplèthe $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sont résumés dans le Tableau I.4.

Tableau I.4. Phases solides répertoriées dans les différentes sections isothermes du système ternaire $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Température de la section isotherme (°C)	Borates ^{vi}	Référence
0	$\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[Rosenheim, 1921]
30	$\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[Dukelski, 1906]
45	$\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaBO}_2\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	[Sborgi, 1930]
60	$\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaBO}_2\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	[Sborgi, 1916]
90	$\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaBO}_2\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	[Sborgi, 1926]
100	$\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaBO}_2\cdot 1\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaBO}_2\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	[Bouaziz, 1963]

^{vi} La notation des borates est basée ici sur la formule équivalente $\text{NaBO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$, comme définit p. 92. Le Tableau I.5 présente les équivalences entre les différentes notations pour les borates se formant dans le diagramme binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Ces données présentent un désaccord quant à la stabilité en température des différentes phases solides. Le tétrahydrate $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est stable, en équilibre avec une solution saturée, de 0 à 45 °C. Le dihydrate $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ n'est pas observé par Rosenheim et Leyser à basse température [Rosenheim, 1921], et serait stable, en équilibre avec une solution saturée, de 30 à 100 °C. L'hémihydrate $\text{NaBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ n'est pas observé par Rosenheim et Leyser [Rosenheim, 1921] et Dukelski [Dukelski, 1906], mais serait stable entre 45 et 90 °C, d'après les travaux de Sborgi et coll. [Sborgi, 1916 ; 1926 ; 1930]. Enfin, Bouaziz et coll. [Bouaziz, 1963] indique la présence du monohydrate $\text{NaBO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ à 100 °C. De plus, ils émettent l'hypothèse que l'hémihydrate mis en évidence par Sborgi et coll. à 45, 60 et 90 °C [Sborgi, 1916 ; 1926 ; 1930] serait en fait le monohydrate [Bouaziz, 1961].

IV.3. Système binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Bouaziz [Bouaziz, 1961] a étudié par analyse thermique et par mesures de solubilité les équilibres hétérogènes liquide-solide du système binaire $\text{Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ entre 0 et 300 °C. Il travaille en système fermé (autoclave). Les mesures sont donc effectuées sous pression pour les températures supérieures à 100 °C. Le diagramme issu de ces travaux est présenté sur la Figure I.7.

Quatre phases solides de formule équivalente $\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^{vii} sont mises en évidence ; les degrés d'hydratation sont estimés par la méthode de Tammann, et confirmés par analyse thermique sous pression :

- le tétrahydrate $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.
- le dihydrate $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
- le monohydrate $\text{NaBO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- l'hémihydrate $\text{NaBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

^{vii} La notation des borates est basée ici sur la formule équivalente $\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, comme définit p. 92. Le Tableau I.5 présente les équivalences entre les différentes notations pour les borates se formant dans le diagramme binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

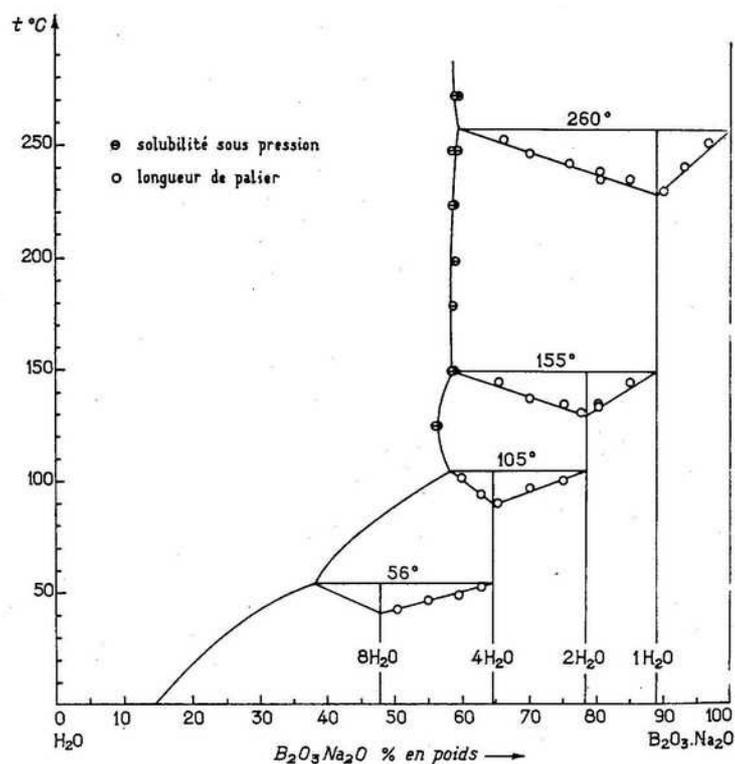


Figure I.7. Diagramme d'équilibres entre phases du système binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Bouaziz, 1961].

Les domaines de stabilité en température confirment les résultats obtenus précédemment (Tableau I.4) et étendent la stabilité de $\text{NaBO}_2\cdot 1\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaBO}_2\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ jusqu'à 0 °C, ce qui n'est pas observé par Rosenheim et Leyser [Rosenheim, 1921] et Dukelski [Dukelski, 1906]. Le $\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se décomposerait à 56 °C par réaction péritectique pour former $\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en équilibre avec une solution de borate saturée [Bouaziz, 1961]. La température de décomposition du dihydrate est estimée à 105 °C [Bouaziz, 1961]. Cependant, Marrero-Alfonso et coll. [Marrero-Alfonso, 2007b] n'observent pas de décomposition de $\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ après un traitement thermique de 5 h à 150 °C bien que leurs analyses semblent contradictoires. De plus, il y a un désaccord sur la nature du borate formé par décomposition du $\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: alors que Bouaziz caractérise le $\text{NaBO}_2\cdot 1\text{H}_2\text{O}$ par diffraction des RX [Bouaziz, 1961 ; Bouaziz, 1962], Nies et Hulbert observe $\text{NaBO}_2\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ [Nies, 1967], déjà observé par Sborgi et coll. à basse température (Tableau I.4). Ils remarquent de plus que la stabilité des borates peut être différente si les essais sont réalisés par analyse thermique sous pression ou par mesure de solubilité [Nies, 1967]. Le monohydrate $\text{NaBO}_2\cdot 1\text{H}_2\text{O}$ se décomposerait à 155 °C pour former l'hémihydrate $\text{NaBO}_2\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, ce composé conduisant finalement au métaborate de sodium anhydre à 260 °C [Bouaziz, 1961]. Enfin, Marrero-Alfonso et coll. [Marrero-Alfonso, 2007b] observent un borate cristallisé obtenu par traitement thermique du $\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ou du

$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, entre 200 et 300 °C. Cependant, les auteurs ne sont pas parvenus à identifier ce composé qu'ils nomment $\text{NaBO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. De plus, d'après leurs travaux, le métaborate de sodium anhydre ne se formerait, par traitement thermique de $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que pour des températures supérieures à 400 °C, ce qui est contraire aux travaux de Bouaziz (260 °C) [Bouaziz, 1961], mais en accord avec ceux de Rollet (450 °C) [Rollet, 1963].

Toledano et Benhassaine [Toledano 1970] ont poursuivi l'étude engagée par Bouaziz sur le diagramme binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Bouaziz, 1961], avec un nouvel appareillage sous pression. On constate que toutes les températures de décomposition sont supérieures à celles obtenues précédemment (Figure I.8). De plus, la stabilité du composé $\text{NaBO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ n'est pas confirmée dans ces travaux. Ces différences illustrent la difficulté à obtenir les équilibres liquide-solide stables de ce système, en particulier aux températures supérieures à 100 °C et dans le domaine riche en NaBO_2 .

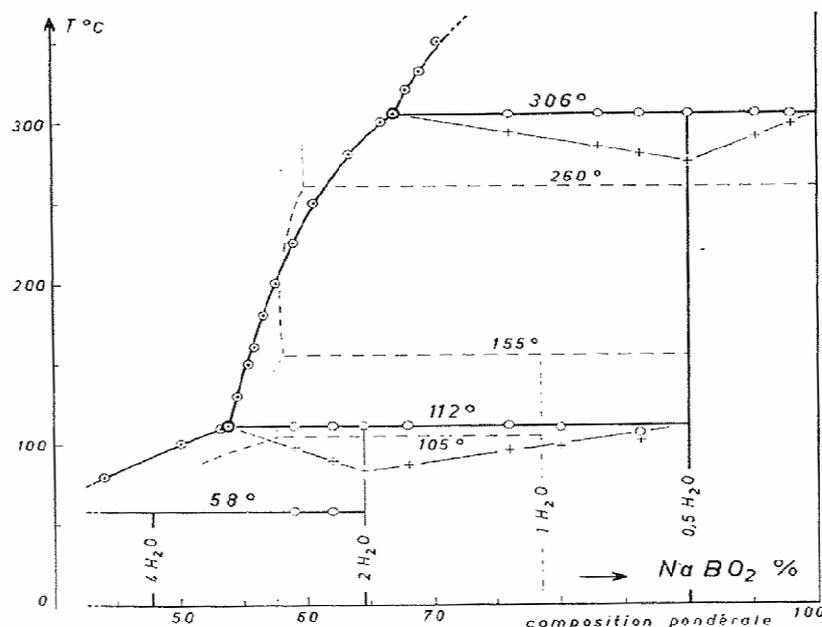


Figure I.8. Diagramme d'équilibres entre phases du système binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Toledano, 1970]. Le diagramme établi par Bouaziz [Bouaziz, 1961] est indiqué en pointillé.

Les valeurs de solubilité en fonction de la température sont de première importance dans l'étude de l'hydrolyse du borohydrure de sodium car elles définissent la limite de solubilité des ions borates en solution et par conséquent, la concentration à partir de laquelle il y aura précipitation des borates solides. La Figure I.9 présente les résultats de l'évolution de la solubilité en fonction de la température obtenus par les différents auteurs. Blasdale et Slansky [Blasdale, 1939] puis Nies et Hulbert [Nies, 1967] ont déterminé les valeurs de solubilité à pression atmosphérique par dosage colorimétrique de Na_2O et B_2O_3 dans la phase liquide. On

observe trois ruptures sur la courbe de solubilité. La première correspond à un minimum de la courbe de liquidus estimé à $-5,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. La seconde se situe à $54\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette température est en très bon accord avec celle obtenue précédemment ($56\text{ }^{\circ}\text{C}$) par mesure d'analyse thermique sous pression [Bouaziz, 1961]. Enfin, le dernier accident est situé à $105\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les valeurs de solubilité, déterminées dans le domaine $0\text{-}55\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour les deux études, sont en très bon accord (Figure I.9). Les solubilités déterminées par Nies et Hulbert [Nies, 1967] sont légèrement plus faibles pour les températures supérieures à $54\text{ }^{\circ}\text{C}$. On note une solubilité rétrograde à partir de $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ et ce, jusqu'à $120,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, où l'ébullition de la solution a été observée.

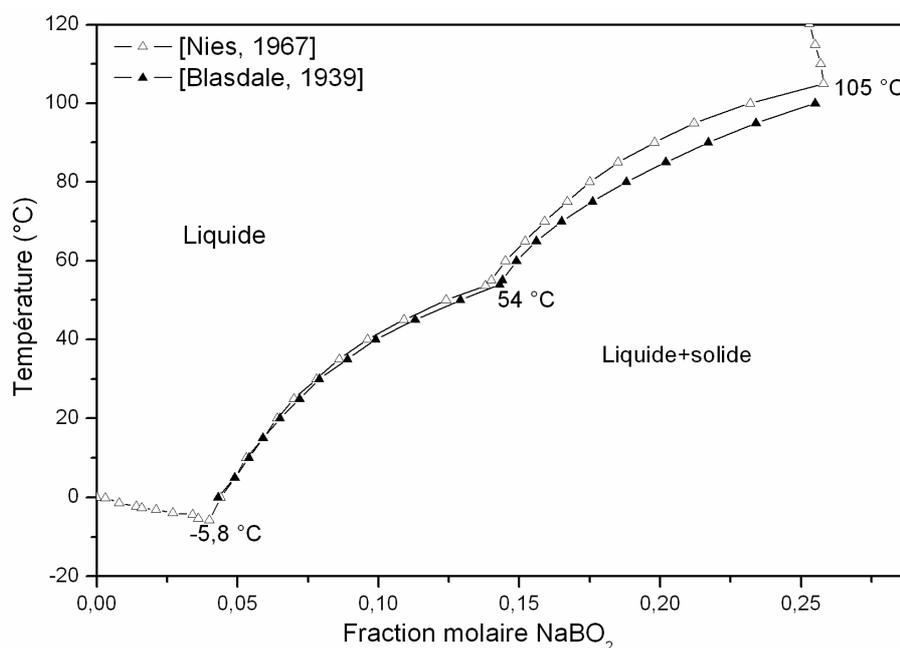


Figure I.9. Evolution de la solubilité de NaBO_2 en milieu aqueux en fonction de la température [Blasdale, 1939 ; Nies, 1967].

Enfin, les valeurs de solubilité déterminées par Nies et Hulbert [Nies, 1967] permettent de mettre en évidence un inconvénient de plus dans l'utilisation de la solution de NaBH_4 . En fait, ce n'est pas la solubilité de NaBH_4 qui va être le facteur limitant l'utilisation de solution de NaBH_4 (cf. paragraphe II.2, p. 75-76) mais la solubilité des borates, produits de réaction. La valeur de solubilité de NaBO_2 à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ est de 0,07 (fraction molaire en NaBO_2). Ceci correspond à 21,6 g de NaBO_2 pour 100 g de solution. La quantité maximale de NaBH_4 pouvant être utilisée en solution est en fait 12,4 g, et non 35,6 g. Au-delà de 12,4 g de NaBH_4 , il y aura précipitation des borates solides au cours de l'hydrolyse. Au final, la capacité effective de stockage ne sera que de $\rho_m = 2,56\text{ mass.\%}^{\text{viii}}$. C'est une raison de plus pour étudier

^{viii} Selon la stœchiométrie de la réaction d'hydrolyse (40), 21,6 g de NaBO_2 correspondent à 12,4 g de NaBH_4 . Cette masse de NaBH_4 entraîne le dégagement de 2,63 g d' H_2 , si la réaction est complète. La quantité d'eau est calculée comme suit : la relation entre la fraction molaire en NaBO_2 (X) et le pseudo-degré d'hydratation x des

et comprendre le comportement de ces composés afin d'envisager d'augmenter la capacité de stockage en hydrogène à travers la réaction (40).

La formation des phases solides pourrait être conditionnée par la présence de polyanions de nature différente en solution. Anderson et coll. [Anderson, 1964] ont déterminé la quantité de chaque espèce de polyanions à 25 °C en fonction du pH . Il en ressort que $[B(OH)_4]^-$ est l'espèce majoritaire pour les $pH > 11$ à cette température (Figure I.2). La structure cristallographique du métaborate de sodium tétrahydraté $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ étant basée sur l'ion $[B(OH)_4]^-$ (cf. paragraphe suivant), la présence de cette espèce pourrait conditionner la formation du borate solide en équilibre avec sa solution saturée à 25 °C. Ce raisonnement doit être identique pour la formation des autres borates mais il n'existe pas à notre connaissance d'étude similaire pour les températures supérieures à 25 °C.

En conclusion, la pression semble avoir une influence tant sur la stabilité des borates formés, particulièrement pour les borates de formule équivalente $NaBO_2 \cdot xH_2O$, où le degré d'hydratation est faible (ceux dont la température de décomposition est supérieure à 100 °C), que sur la solubilité en fonction de la température. De plus, il n'y a finalement à notre connaissance aucune étude détaillée du diagramme binaire $NaBO_2$ - H_2O à pression atmosphérique. Dans le but de déterminer ce diagramme, une connaissance approfondie des propriétés physico-chimiques des différents borates se formant dans le diagramme binaire $NaBO_2$ - H_2O est nécessaire.

borates formés est : $x = \frac{1-X}{X}$. Par conséquent, 21,6 g de $NaBO_2$ en solution sont équivalentes à un borate

$NaBO_2 \cdot 13,3H_2O$. Ceci entraîne une stœchiométrie en H_2O de 15,3, et d'après la masse de $NaBH_4$ calculée, une masse en H_2O de 90,3 g. La capacité de stockage massique en hydrogène est calculée selon la formule :

$$\rho_m = \frac{m_{H_2} \cdot 100}{m_{NaBH_4} + m_{H_2O}}$$

V. Données structurales et thermodynamiques des phases formées entre NaBO_2 et H_2O

V.1. $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ce composé a été synthétisé par cristallisation d'une solution de borate contenant $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH ou par mélange de borax, NaOH et H_2O [Adams, 1964]. La structure cristalline de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, triclinique P-1 (2), a été déterminée par Block et Perloff [Block, 1963]. Les paramètres de maille sont : $a = 6,126 \text{ \AA}$, $b = 8,180 \text{ \AA}$, $c = 6,068 \text{ \AA}$, $\alpha = 67^\circ 55'$, $\beta = 110^\circ 35'$ et $\gamma = 101^\circ 51'$ avec $Z = 2$ (ICDD#01-076-0755). La masse volumique de ce composé à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ est de $1,743 \text{ g.cm}^{-3}$ et sa masse molaire $M = 137,86 \text{ g.mol}^{-1}$ [Adams, 1964]. La Figure I.10 présente l'unité B-O constituant la maille élémentaire : $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$. L'atome de bore est tétra-coordiné, lié à quatre groupements hydroxyles. Les groupements $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ sont liés entre eux par liaison hydrogène. Les atomes de sodium, non représentés, sont octa-coordinés. Enfin, deux molécules d'eau d'hydratation sont liées aux groupements hydroxyles par liaison hydrogène.

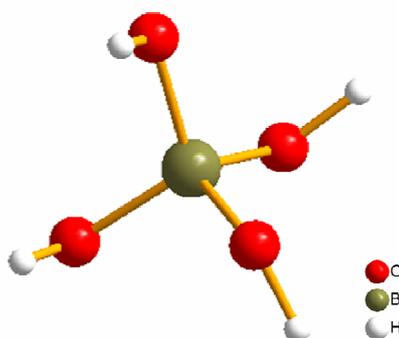


Figure I.10. Unité B-O constituant la maille élémentaire de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$, [Block, 1963].

Les signatures expérimentales Infrarouge et Raman de ce composé ont été reportées par Jun et coll. [Jun, 1995]. Les grandeurs thermodynamiques de formation (enthalpie standard et l'enthalpie libre de Gibbs) ont été déterminées par la méthode de contribution des groupes par Jun et coll. [Jun, 2000]. Les valeurs calculées ($\Delta_f H^\circ_{298} = -2166,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_f G^\circ_{298} = -1896,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$) sont en accord avec les données expérimentales ($\Delta_f H^\circ_{298} = -2175,76 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [Wagman, 1982] et $\Delta_f G^\circ_{298} = -1888,24 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [Bassett, 1977]). La capacité thermique de ce composé n'est pas déterminée à notre connaissance.

V.2. $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$

De même que $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ peut être synthétisé sous forme de poudre par mélange de borax, NaOH et H_2O . Deux autres voies de synthèse sont possibles : soit sous forme de poudre par décomposition thermique de $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à une température supérieure à 53,6 °C, soit sous forme de cristaux (aiguilles ou tablettes triclinique [Menzel, 1943]) par refroidissement/cristallisation d'une solution alcaline [Adams, 1964].

La structure cristalline de ce composé, monoclinique P21/a (14), a été déterminée par Csetenyi et coll. [Csetenyi, 1993]. Les paramètres de maille sont : $a = 5,886 \text{ \AA}$, $b = 10,566 \text{ \AA}$, $c = 6,146 \text{ \AA}$, $\beta = 111,60^\circ$ avec $Z = 4$ (ICDD#01-081-1512). La masse volumique de ce composé à 25 °C est de $1,903 \text{ g.cm}^{-3}$ et sa masse molaire $M = 101,83 \text{ g.mol}^{-1}$ [Adams, 1964]. L'unité B-O constituant la maille élémentaire de ce composé est identique à celle de $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, c'est-à-dire $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ (Figure I.10). Les $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ forment un réseau. Ils sont connectés entre eux par des liaisons hydrogène. Les ions sodium sont hexa-coordinés. Ce composé a été analysé par spectroscopie Infrarouge et Raman [Janda, 1980]. Les grandeurs thermodynamiques de formation, calculées par la méthode de contribution des groupes, ($\Delta_f H^\circ_{298} = -1585,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_f G^\circ_{298} = -1421,76 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [Jun, 2000]) sont en accord avec les données expérimentales ($\Delta_f H^\circ_{298} = -1581,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [Wagman, 1982] et $\Delta_f G^\circ_{298} = -1415,20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [Bassett, 1977]). La capacité thermique de ce composé n'est pas déterminée à notre connaissance.

V.3. $\text{NaBO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

Contrairement aux deux premiers composés, il existe très peu de données sur $\text{NaBO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ dans la littérature, bien qu'il ait été observé par plusieurs auteurs [Bouaziz, 1961 ; Menzel, 1943 ; Sborgi, 1916 ; 1926 ; 1930]. Ce borate se formerait en équilibre avec une solution saturée par décomposition du $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 105 °C [Bouaziz, 1961 ; Nies, 1967], mais ne serait pas un produit de décomposition de $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en absence de solution saturée [Adams, 1964]. La structure cristalline ainsi que la structure moléculaire de ce composé ne sont pas connues. Le degré d'hydratation équivalent de ce composé a été déterminé par la méthode de Tammann et est confirmé par analyse thermique [Bouaziz, 1961]. La fiche de référence ICDD (ICDD#00-014-0678) de ce composé correspond au diffractogramme sur poudre déterminé expérimentalement par Bouaziz et coll. [Bouaziz, 1961 ; 1962].

V.4. $\text{NaBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

Ce composé se formerait par décomposition du composé $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en présence d'une solution saturée à 155 °C [Bouaziz, 1961]. Nies et coll. remarquent que les deux borates $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont basés sur la même unité élémentaire $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ mais pas le composé $\text{NaBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ [Adams, 1964]. Cependant, de même que $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, les structures cristallographique et moléculaire de $\text{NaBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ sont inconnues. Le degré d'hydratation équivalent de ce composé a été déterminé par la méthode de Tammann et confirmé par analyse thermique [Bouaziz, 1961]. La fiche de référence ICDD (ICDD#00-016-0242) de ce composé est établie à partir des diffractogrammes sur poudre expérimentaux réalisés par Bouaziz et coll. [Bouaziz, 1961 ; 1962]. Ce composé se décomposerait à 260 °C [Bouaziz, 1961] pour former le métaborate de sodium anhydre.

V.5. $\text{NaBO}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$

Ce composé n'a pas été observé dans les équilibres entre phases étudiées, mais la structure cristalline de $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$, orthorhombique Pnma (64), a été déterminée par Corazza et coll. [Corazza, 1975]. La Figure I.11 présente l'unité B-O $[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]^{3-}$ constituant la maille élémentaire du composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$.

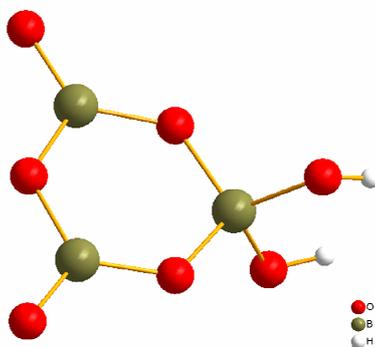


Figure I.11. Unité B-O constituant la maille élémentaire de $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ [Corazza, 1975].

Ce composé présente un cycle Bore-Oxygène composé de deux atomes de bore tri-coordinés et un atome de bore tetra-coordiné, porteur de deux groupements hydroxyles. La fiche de référence ICDD (ICDD#00-016-0242) de ce composé est établie à partir de la structure déterminée par Corazza et coll. [Corazza, 1975]. Il n'existe pas à notre connaissance d'information supplémentaire sur ce composé, notamment concernant sa stabilité en température, sa signature caractéristique par spectroscopie vibrationnelle ou les grandeurs thermodynamiques caractéristiques (C_p , $\Delta_f H^\circ_{298}$ et $\Delta_f G^\circ_{298}$).

VI. Borates formés après hydrolyse du NaBH_4

A notre connaissance, seulement trois études concernant l'identification des borates formés après hydrolyse du NaBH_4 solide ont été publiées.

Marrero-Alfonso et coll. [Marrero-Alfonso, 2007b] ont étudié par analyse thermique (ATG) et DRX le produit de réaction d'une hydrolyse du NaBH_4 (0,8 g) réalisée en autoclave à 110 °C pendant 5 h en présence de vapeur d'eau (2 mL). Ils mettent en évidence la formation de $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En l'état, ce résultat est contradictoire avec les données de la littérature puisque la température de décomposition de $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est 105 °C [Bouaziz, 1961 ; Nies, 1967]. On notera cependant que ce composé est obtenu en autoclave, c'est-à-dire en système fermé et certainement sous pression. Il est par ailleurs intéressant de noter que, suivant le rapport $m_{\text{NaBH}_4}/m_{\text{H}_2\text{O}}$, il a été observé $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,8 g de NaBH_4 pour 2 mL d'eau sous forme vapeur) ou $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4$ (1,2 g de NaBH_4 pour 2 mL d'eau sous forme vapeur).

La deuxième étude a montré la formation d'un mélange de $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ après hydrolyse d'une solution aqueuse de NaBH_4 (20 mass.%) sous reflux à 130 °C, et refroidissement à température ambiante [Laversenne, 2008]. Ce mélange a ensuite été caractérisé par ATG et cinq borates ont été mis en évidence : $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBO}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ et NaBO_2 . Ces résultats sont en accord avec la littérature. Cependant, les auteurs remarquent que les pertes de masse ne sont pas franches, sans plateau de stabilité en température, pour $\text{NaBO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Aussi, des synthèses par traitement thermique entre 130 et 180 °C n'ont pas permis d'identifier ces composés.

Enfin, la dernière étude concerne la formation de borate par hydrolyse du NaBH_4 solide au contact de l'air ambiant (à 22 °C) ou de vapeur (35 %) [Stepanov, 2008]. NaBH_4 , $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ont été caractérisés par DRX et leur cinétique de formation a été étudiée. Cette étude est fondamentale sur la stabilité du NaBH_4 exposé à l'air, mais il est évident que les formations de tincalconite ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et de thermonatrite ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) sont dues à la présence de CO_2 , et ne sont donc pas représentatives des borates se formant au cours de l'hydrolyse du NaBH_4 .

En résumé, cinq phases solides ont été identifiées dans le système binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Deux autres phases non identifiées dans le système binaire ont été mises en évidence. La première $\text{NaBO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ est un produit de déshydratation de $\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, stable de 200 à 300 °C [Marrero-Alfonso, 2007b]. Le domaine de stabilité de la deuxième ($\text{NaBO}_2\cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$), dont la structure a été déterminée par Corazza et coll. [Corazza, 1975], n'est, à notre connaissance, pas connu. L'ensemble de ces composés ont pour point commun un rapport Na:B de 1:1 et peuvent donc se former dans le système binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$, couple isoplèthe du système ternaire $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. Elles sont présentées dans le Tableau I.5. De plus, il ressort de cette étude bibliographique une incertitude sur l'existence et la stoechiométrie des borates se formant entre NaBO_2 et H_2O , dans le domaine riche en NaBO_2 . En fait, le diagramme binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ existant présente des équilibres établis sous pression. Bien que la pression ne modifie pas les équilibres entre phases condensées dans le domaine considéré (pour $T > 100$ °C), un doute subsiste sur la stabilité des espèces en solution et sur l'obtention de ces mêmes équilibres à pression atmosphérique. Une connaissance approfondie sur les conditions de formation de ces borates et la détermination du diagramme binaire d'équilibres entre phases $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à pression atmosphérique sont donc des données fondamentales nécessaires pour l'application de stockage de l'hydrogène par le borohydrure de sodium.

Tableau I.5. Phases solides répertoriées dans le système binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Structure	Formule équivalente basé sur un pseudo degré d'hydratation	Formule équivalente dans le système ternaire $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$	Domaine de stabilité en température (°C)	Réf.
$\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0 – 56	[Bouaziz, 1961]
$\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$	$\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0 – 105	[Bouaziz, 1961]
Non déterminée	$\text{NaBO}_2\cdot 1\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0 – 155	[Bouaziz, 1961]
Non déterminée	$\text{NaBO}_2\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 1\text{H}_2\text{O}$	0 – 260	[Bouaziz, 1961]
Non déterminée	$\text{NaBO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$	Non déterminée	200 - 300	[Marrero-Alfonso, 2007b]
$\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$	$\text{NaBO}_2\cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$	$3\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	[Corazza, 1975]
$\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$	NaBO_2	$3\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	0 – 966	[Morey, 1936]

VII. Conclusion

Cette discussion sur l'état de l'art, concernant le NaBH_4 comme solution de stockage de l'hydrogène, montre l'étendue des données bibliographiques sur le sujet. Celui-ci englobe des domaines différents comme la synthèse de catalyseur, la cinétique et les mécanismes de réaction, mais aussi la thermodynamique à travers les équilibres entre phases.

Il ressort de l'étude bibliographique de l'hydrolyse catalysée du NaBH_4 que, malgré la grande variété de catalyseurs et de configurations testés, deux questions restent en suspens : quel est le mécanisme réel de l'hydrolyse catalysée du NaBH_4 et quelle est la nature de la phase catalytiquement active formée au cours de l'hydrolyse ? Notre objectif est donc d'établir des données de référence, à partir d'un catalyseur modèle à base de cobalt, pour pouvoir ensuite évaluer l'efficacité d'autres matériaux catalytiques. Ces données ont aussi pour but d'approfondir la compréhension du mécanisme de la réaction d'hydrolyse catalysée du NaBH_4 et de contribuer à l'identification de la phase catalytiquement active pour les catalyseurs à base de cobalt.

L'étude bibliographique des borates de sodium se formant à l'issue de la réaction d'hydrolyse du NaBH_4 met en évidence un manque de données concernant l'équilibre de ces phases dans le système binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à pression atmosphérique. L'optimisation du système nécessite l'identification des phases formées en fonction des conditions expérimentales et l'approfondissement des connaissances thermodynamiques. Notre objectif est donc de comprendre dans quelles conditions les différentes phases se forment afin de pouvoir cibler les conditions nécessaires à la formation de borates nécessitant un minimum d'eau. Les phases solides seront identifiées et caractérisées du point de vue de leur structure, de leur pseudo-degré d'hydratation, de leur stabilité thermique et de leur domaine de solubilité. Ces connaissances permettront une révision du diagramme d'équilibres entre phases $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$, définissant les domaines de stabilité en température et en composition de ces composés. Ce diagramme sera défini à pression atmosphérique, et une étude des différents équilibres Liquide-Vapeur, Liquide-Solide et Solide-Solide sera proposée.

Chapitre II. Partie Expérimentale

Ce chapitre est divisé en deux parties relatives aux deux grandes thématiques étudiées dans la thèse. La première partie détaillera les synthèses et les caractérisations expérimentales concernant l'étude cinétique de l'hydrolyse du borohydrure de sodium. Elle intègre la description des essais discutés dans les chapitre III et IV. La deuxième partie de ce chapitre décrira les synthèses et les caractérisations physico-chimiques relatives à l'étude des produits de la réaction d'hydrolyse : les borates de sodium (Chapitre V et VI). Enfin, les essais présentés dans le chapitre VII (Perspectives) seront aussi détaillés.

PARTIE 1 : Etude cinétique de l'hydrolyse du borohydrure de sodium.

I. Système d'hydrolyse

Afin d'étudier la cinétique de la réaction d'hydrolyse et d'évaluer quantitativement l'efficacité des catalyseurs, un système d'hydrolyse a été conçu. Il permet de réaliser une hydrolyse contrôlée du borohydrure de sodium en présence de catalyseur. Le volume d'hydrogène généré et la température de la réaction sont les paramètres enregistrés en fonction du temps au cours de la réaction. Pour cela, nous décrirons dans un premier temps les éléments constituant ce système. Nous présenterons ensuite la procédure pour réaliser un essai.

Le schéma de principe du système d'hydrolyse est présenté sur la Figure II.1. Les différents éléments composant le système d'hydrolyse sont :

- Réacteur : c'est un tube à essai de diamètre 16 mm et de volume utile 20 mL, contenant le mélange précatalysé (~120 mg). En fonction des essais, un barreau aimanté peut être ajouté pour assurer l'homogénéité du mélange réactionnel. Le tube à essai est hermétiquement fermé par un bouchon en silicone.
- Enceinte thermostatée : cette enceinte est constituée d'un vase Dewar rempli d'eau, chauffée par un serpentín en cuivre dans lequel circule un fluide caloporteur (eau) chauffé par un bain thermostaté (5-90 °C ; ± 1 °C). Un barreau aimanté assure l'agitation de l'eau contenue dans l'enceinte thermostatée. Le tube à essai est placé dans cette enceinte de manière à porter

les réactifs à la température de réaction. L'isolation supérieure est assurée par une pièce en mousse polyuréthane.

- Sonde de température : c'est un thermocouple de type K. La température moyenne au cours de la réaction est mesurée en plaçant la sonde de température au sein du mélange réactionnel. L'incertitude est de ± 1 °C.
- Aiguille d'injection d'eau : cette aiguille, connectée à une burette automatisée, traverse le bouchon en silicone et est placée au sein du mélange réactionnel.
- Burette automatisée (non représentée) : La burette automatisée permet l'injection contrôlée d'eau dans le réacteur (0-40 mL ; $\pm 0,02$ mL). Le volume moyen d'eau injectée est de 0,50 mL. De plus, l'eau injectée peut être préalablement chauffée par circulation dans un serpentin placé dans le bain thermostaté. Cependant, malgré les différentes tentatives pour calorifuger le système d'injection, nous ne sommes pas parvenus à une bonne isolation et la température réelle de l'eau est généralement inférieure à la température de consigne. L'écart augmente avec la température et l'écart maximum observé est de 15 °C. Cependant, étant donné la taille du réacteur, l'eau injectée atteint la température de consigne pour des temps inférieurs à 15 s.
- Aiguille de collecte de gaz : Cette aiguille traverse le bouchon en silicone et est placée dans le ciel gazeux du réacteur. Elle est connectée à la colonne d'eau via une connectique en polypropylène.
- Colonne d'eau : D'une capacité maximale de 500 mL, la colonne est remplie d'eau colorée afin d'améliorer le contraste lors de l'acquisition vidéo. Le niveau de la colonne d'eau est directement relié au volume de gaz généré au cours de la réaction ($\pm 2,5$ mL).
- Caméra : Le déplacement du niveau de la colonne d'eau ainsi que la température au sein du milieu réactionnel sont enregistrés par une caméra. L'incertitude sur la mesure du temps est de ± 1 s. L'enregistrement numérique du déplacement du niveau de la colonne d'eau permet d'obtenir une acquisition toutes les 1/24 s. Cependant, l'acquisition est le plus souvent réalisée à 1 s ou 5 s, et peut être portée à 30 s, 1 min, 5 min, 15 min ou 1 h selon le taux d'hydrogène généré. La caméra est reliée à un ordinateur pour un transfert en temps réel des données.

- **Connectique** : La connectique de collecte des gaz est en polypropylène. Une dérivation, équipée d'une clef Rotaflor[®], permet de placer le système soit à la pression atmosphérique, soit sous pression réduite à l'aide d'une pompe à refoulement, non représentée, pour pouvoir faire monter le niveau d'eau de la colonne. Les fuites, système fermé, sont inférieures à 2,5 mL sur dix jours de maintien à la température maximale des essais, 90 °C.

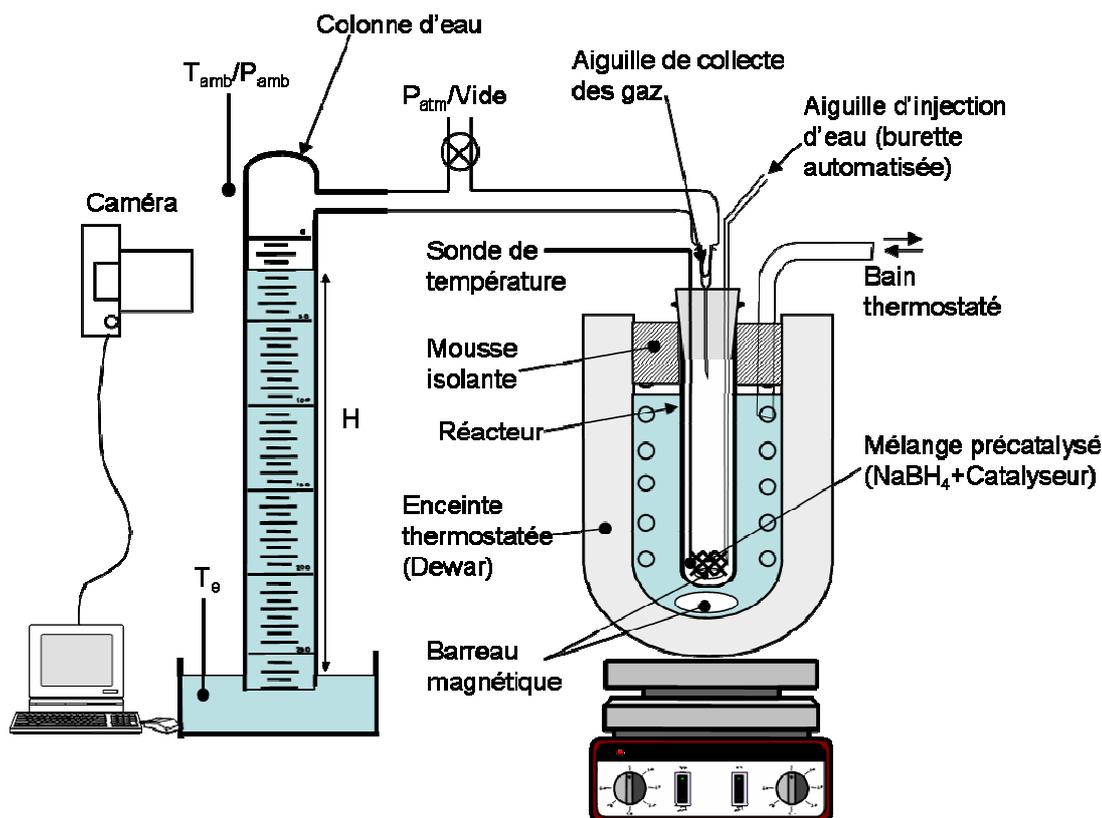


Figure II.1. Schéma de principe du système d'hydrolyse.

Les hydrolyses ont été réalisées en réacteur clos. Le mélange à hydrolyser est transféré dans le réacteur en boîte à gants sous argon. Le réacteur est connecté à l'aiguille d'injection d'eau, à l'aiguille de collecte des gaz et à la sonde de température. Il est ensuite placé dans l'enceinte thermostatée et l'ensemble est chauffé à la température souhaitée. La colonne est remplie d'eau jusqu'au niveau initial (H_0). Une fois la température stabilisée, l'eau est injectée au cœur du mélange réactionnel. Cette injection définit le temps $t = 0$ de l'essai. Le niveau d'eau de la colonne (H) et la température au sein du milieu réactionnel ($T_{\text{réacteur}}$) sont mesurés en fonction du temps par acquisition numérique à l'aide d'une caméra.

La température de 80 °C a été choisie comme référence pour étudier l'efficacité des catalyseurs, car la cinétique de la réaction d'hydrolyse catalysée est très rapide à cette température. L'ensemble des essais cinétiques a été réalisé à cette température, à part pour la détermination des énergies d'activation où la plage maximum en température était 5-90 °C. De plus, l'arrêt de l'acquisition du volume de gaz généré a été choisi arbitrairement car, d'après la relation définie par Mochalov et coll. [Mochalov, 1965a], le temps de demi-réaction est directement relié à la température et au pH de la réaction. L'expérience était donc arrêtée lorsque le taux d'hydrogène généré était inférieur à 0,0001 mL.s⁻¹ pour une hydrolyse spontanée et à 0,2 mL.s⁻¹ pour une hydrolyse catalysée.

Le fichier vidéo de la mesure du volume d'hydrogène est analysé selon le protocole décrit ci-après. Un traitement numérique du volume de gaz généré prenant en compte la pression de vapeur saturante de l'eau permet d'obtenir le volume réel d'hydrogène généré. Pour cela, la température et la pression ambiantes (± 1 °C ; ± 100 Pa) ont été mesurées avant chaque essai, ainsi que la température de l'eau (± 1 °C) de la colonne et sa hauteur initiale H_0 (± 1 mm). L'ensemble des incertitudes de mesure relatives à la partie cinétique et les détails des calculs relatifs au traitement numérique, permettant d'obtenir le volume d'hydrogène généré V_{H_2} et son incertitude ΔV_{H_2} en fonction du temps, sont présentés en Annexe A.

Le système d'hydrolyse présenté sur la Figure II.1 a donc permis d'effectuer les hydrolyses en maîtrisant plusieurs paramètres : les masses de réactifs (NaBH₄ et H₂O), la masse de catalyseur, la température de réaction, le suivi de la réaction par la mesure du volume d'hydrogène généré et celle de la température au sein du mélange réactionnel en fonction du temps. Ces données ont ensuite été exploitées pour évaluer l'efficacité catalytique d'un catalyseur ou pour étudier les mécanismes de réaction.

II. Etude cinétique

Pour l'étude cinétique, le réacteur décrit précédemment peut être considéré comme un système ouvert (évacuation de l'hydrogène formé au cours de la réaction). Après une étape initiale, les réactifs et les produits sont considérés comme étant en solution (excès d'eau car rapport molaire $n_{H_2O}/n_{NaBH_4}=9$) avec présence de dégagement gazeux (hydrogène) et d'une phase solide dispersée. Le système fonctionne ainsi en mode « batch ». Les quantités

nécessaires de réactifs pour un essai sont introduites, et les grandeurs cinétiques au cours de la réaction sont mesurées.

L'étude cinétique est complètement dépendante de la courbe de dégagement d'hydrogène. Son allure générale au cours de la réaction d'hydrolyse du borohydure de sodium est présentée sur la Figure II.2.

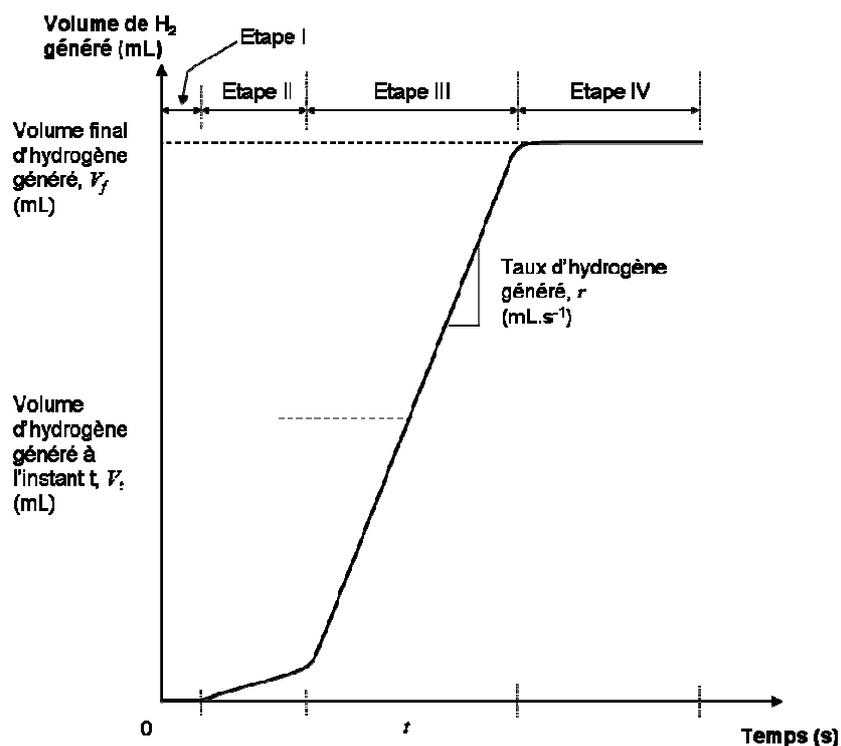


Figure II.2. Schématisation d'une courbe de dégagement d'hydrogène.

L'acquisition des données permet d'obtenir le volume d'hydrogène généré à l'instant t , V_t . Au cours du temps, trois étapes peuvent être distinguées.

La première, étape I, est celle où le volume d'hydrogène généré est nul. Elle correspond, entre autres, à la dissolution du NaBH₄.

La seconde, étape II, présente un volume d'hydrogène généré faible. Comme cela est discuté dans le chapitre II et le chapitre III, cette étape est caractéristique de la formation de la forme active du catalyseur. En d'autres termes, un composé destiné à avoir un rôle de catalyseur peut évoluer de son état initial ($t=0$) à un état activé (le catalyseur) après l'étape I. Les différents mélanges précatalysés réalisés à 1, 5 et 10 mass.% de nanoparticules de cobalt ont des rapports molaires $y=n_{NaBH_4}/n_{Cata}$ de 155, 30 et 14 respectivement.

Le catalyseur ainsi formé, le processus catalytique à proprement parlé (hydrolyse catalysée) commence. C'est l'étape III. Durant cette étape, le volume d'hydrogène généré évolue linéairement avec le temps. La pente de cette partie linéaire de la courbe permet d'obtenir le taux d'hydrogène généré, r , en $\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette valeur est déterminée pour une quantité de catalyseur donnée, dans un essai, en calculant le taux d'hydrogène généré par gramme de catalyseur, r_{cata} , en $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{cata}^{-1}$. De même, le taux d'hydrogène généré peut aussi être calculé en fonction uniquement du métal utilisé si le catalyseur est, par exemple, un métal supporté. Dans ce cas, r est divisé par la masse de métal et le taux est alors nommé : taux d'hydrogène généré par gramme de métal, $r_{m\acute{e}tal}$ en $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{m\acute{e}tal}^{-1}$.

Durant l'étape III, il n'y a plus de dégagement d'hydrogène ($r < 0,0001$ ou $< 0,2 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$). La réaction est terminée et le volume à cet instant est le volume final d'hydrogène généré, V_f .

Connaissant les masses de réactifs introduites, nous déterminons, dans les conditions de l'essai, le volume final théorique d'hydrogène généré si la réaction d'hydrolyse est totale : V_f^{theo} (Eq. 7). Le rendement de la réaction, η , en %, est défini comme le rapport entre le volume final d'hydrogène généré et le volume théorique (Eq. 8). L'avancement de la réaction ou degré de conversion, ε , en %, est défini comme le rapport entre le volume d'hydrogène généré à l'instant t et le volume final théorique (Eq. 9).

$$V_f^{theo} = 4 \frac{m_{NaBH_4}}{M_{NaBH_4}} \frac{RT_{amb}}{P_{amb}} \quad \text{Eq. 7}$$

$$\eta = \frac{V_f}{V_f^{theo}} \cdot 100 \quad \text{Eq. 8}$$

$$\varepsilon = \frac{V_t}{V_f^{theo}} \cdot 100 \quad \text{Eq. 9}$$

Dans le cas où le taux d'hydrogène généré évolue avec le temps (hydrolyse spontanée), il est nécessaire de le définir pour un degré de conversion donné. Pour cela, le taux d'hydrogène généré est défini comme la pente de la droite de linéarisation du volume d'hydrogène généré, pour un degré de conversion de $(\varepsilon \pm 3) \%$.

A partir des taux d'hydrogène généré pour différentes quantités de catalyseur, l'ordre apparent de la réaction par rapport à la masse de catalyseur est défini comme la pente de la régression linéaire de la courbe $\ln(r)=f(\ln(m_{cata}))$.

A partir des taux d'hydrogène généré pour différentes températures, l'énergie apparente d'activation est défini comme la pente de la régression linéaire du diagramme d'Arrhenius : $\ln(r)=f(1/T)$.

III. Réactifs et catalyseurs

III.1. Couple borohydrure de sodium-eau

Les essais de génération d'hydrogène sont basés sur l'hydrolyse du borohydrure de sodium (NaBH_4) qui est un composé commercial (ACROS Organics ; n°CAS : 16940-66-2). NaBH_4 se présente sous la forme d'une poudre blanche de pureté supérieure à 98%. Les fiches de sécurité sont ICSC 1670 et MSDS S3146. La taille moyenne des grains est 200 μm . NaBH_4 a été utilisé en l'état pour se rapprocher au mieux des futures conditions d'utilisation industrielle. NaBH_4 étant sensible à l'humidité, il a été stocké sous atmosphère inerte (Argon) en flacon hermétique en boîte à gants.

L'eau utilisée était de l'eau permutée, désoxygénée par barbotage d'argon pendant une demi-heure avant chaque série d'essais. Le rapport molaire $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4}$ était, pour la majorité des essais, de 9, ce qui correspond à une concentration initiale en NaBH_4 de 19 mass.% ou 6 mol.l^{-1} . Ce rapport a été choisi en fonction de la limite de solubilité du NaBH_4 qui est de 35,9 g pour 100 g de solution saturée à 24°C [Jensen, 1954], et ce, pour éviter la précipitation du NaBH_4 sur la plage de températures étudiée (5°C-90°C). Des hydrolyses à $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4}= 18, 27, 36$ et 90 ont aussi été réalisées pour connaître l'influence de la concentration initiale en NaBH_4 sur la cinétique d'hydrolyse.

III.2. Catalyseur de référence

L'hydrolyse catalysée du borohydrure de sodium s'est concentrée sur des catalyseurs à base de cobalt. Le choix du catalyseur de référence s'est porté sur des nanoparticules disponibles commercialement. Ces nanoparticules (Strem chemicals, ref. 27-0020) ont une distribution en taille très homogène avec un diamètre moyen de 10-12 nm, pour une surface spécifique moyenne de 18 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Elles sont synthétisées par décomposition thermique du carbonyle de cobalt $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en présence d'octyl d'aluminium ($\text{Al}[\text{C}_8\text{H}_{17}]_3$), et sont composées à cœur par du cobalt métallique, recouvert d'une couche d'oxyde en surface [Bönneman, 2003]. Ces nanoparticules se présentent sous la forme d'une poudre noire. L'ensemble des essais a été réalisé sur des particules provenant du même lot de fabrication (B5388115), afin d'assurer une homogénéité et une reproductibilité des résultats. Dans la

suite du travail, ces particules utilisées dans la réaction d'hydrolyse seront nommées « nCoA », avec **A** pour « Avant hydrolyse ».

III.3. Espèces chimiques

Les espèces chimiques utilisées dans le chapitre IV relatif à l'évolution du catalyseur au cours de l'hydrolyse du NaBH₄ sont toutes disponibles commercialement. Elles ont été utilisées en l'état. L'oxyde de cobalt CoO (Sigma-Aldrich ; n°CAS : 1307-96-6) se présente sous la forme d'une poudre grise foncée de granulométrie inférieure à 10 µm. L'oxyde de cobalt Co₃O₄ (Sigma-Aldrich ; n°CAS : 1308-06-1) se présente sous la forme d'une poudre noire (diam. < 50 nm) de pureté supérieure à 99,8 %. L'hydroxyle de cobalt Co(OH)₂ (Sigma-Aldrich ; n°CAS : 21041-93-0) se présente sous la forme d'une poudre rose de pureté supérieure à 95 %. Enfin, le carbonate de cobalt hydraté CoCO₃·xH₂O (Sigma-Aldrich ; n°CAS : 57454-67-8) se présente sous la forme d'une poudre violette, de pureté supérieure à 99,99 %. Pour chaque espèce chimique, une caractérisation par DRX a été réalisée avant hydrolyse.

III.4. Synthèse de catalyseurs

Dans le cadre de notre étude sur les capacités catalytiques des nanoparticules de cobalt, des catalyseurs à base de cobalt ont été synthétisés. Notre étude avait pour objectifs de comprendre :

- Les mécanismes de catalyse de surface,
- L'influence des espèces en surface et,
- L'influence de la forme des particules de cobalt.

III.4.1. Catalyseur de référence après hydrolyse

Afin de caractériser l'état du catalyseur après hydrolyse, 3 g de mélange précatalysé contenant 10 mass.% de nanoparticules nCoA ont été hydrolysés à 30 °C. La réaction a été réalisée dans un ballon de 250 mL sous reflux. L'ensemble du montage était sous atmosphère inerte. Après test, les nanoparticules ont été lavées cinq fois à l'eau distillée/désoxygénée puis échantillonnées en deux lots. Pour le premier lot, les particules ont été laissées dans l'eau. Cet échantillon a été nommé « nCoS », avec **S** pour **S**uspension. Concernant le deuxième lot, les particules ont été séchées à température ambiante sous pression réduite (10⁻² mbar). Ces particules après hydrolyse ont été nommées « nCoT », avec **T** pour **T**estées.

III.4.2. Espèces chimiques à base de cobalt

Afin de déterminer s'il y a évolution des espèces chimiques à base de cobalt (CoO , Co_3O_4 , $\text{Co}(\text{OH})_2$ ou CoCO_3) au cours de l'hydrolyse et de caractériser leur état final, 4 g de mélange précatalysé contenant 10 mass.% de l'espèce chimique étudiée ont été hydrolysés à 80 °C. La réaction a été réalisée dans un ballon de 250 mL sous reflux. L'ensemble du montage était sous atmosphère inerte. Après test, les particules formées ont été lavées cinq fois à l'eau distillée/désoxygénée, puis séchées à température ambiante sous pression réduite (10^{-2} mbar). Les particules ont ensuite été stockées en flacon sous atmosphère inerte. Un échantillon de chaque synthèse a été prélevé pour réaliser une caractérisation DRX sur poudre. De plus, un second échantillon de chaque synthèse a été prélevé pour qu'un traitement thermique à 500 °C durant 4 h sous azote puis un second à 900 °C durant 5 h sous Argon soient réalisés. Ces traitements thermiques, en partie réalisés par Julien Hannauer (Doctorant, LMI-IRCELYON) à l'IRCELYON, ont permis de favoriser la cristallisation des phases formées au cours de l'hydrolyse.

III.4.3. Nanoparticules de cobalt

III.4.3.1. Réduction de CoCl_2 par NaBH_4 (SyN_07)

La synthèse des nanoparticules de cobalt a été réalisée par réduction du chlorure de cobalt anhydre (CoCl_2) par NaBH_4 , en présence de citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Acros Organics, 99 %) en milieu aqueux à 80 °C. Cette synthèse dérive des travaux de Glavee et coll. [Glavee, 1993]. Typiquement, 100 mL d'une solution de CoCl_2 à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et 100 mL d'une solution de citrate de sodium à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ont été placés dans un ballon trois cols surmonté d'un réfrigérant, l'ensemble étant placé sous argon (Figure II.3). Le rapport molaire surfactant/cobalt est égal à 1. Le pH a été ajusté à 7 par l'ajout d'une solution de NaOH à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. 25 mL d'une solution de NaBH_4 , non stabilisée à $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$, ont été ajoutés dans le ballon. Le rapport molaire $\text{NaBH}_4/\text{Cobalt}$ est égal à 2. Le temps de synthèse a été fixé à 30 minutes.

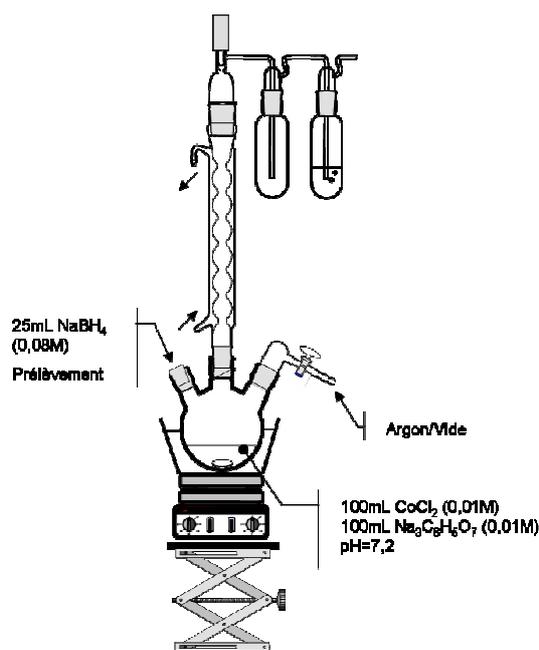


Figure II.3. Schéma de synthèse des nanoparticules de cobalt SyN_07.

Ensuite, les nanoparticules ont été lavées trois fois à l'eau distillée afin d'éliminer les produits de réaction (borates) et l'excès de surfactant, puis dispersées par ultrasons et précipitées par centrifugation (15 min à $12400 \text{ tr. min}^{-1}$). Lors du dernier lavage, l'eau a été remplacée par de l'acétone. Deux gouttes de cette solution ont ensuite été déposées sur grille (Cu/C) pour observation par Microscopie Electronique à Transmission (MET) avant hydrolyse. Les nanoparticules ont enfin été séchées sous vide à température ambiante et récupérées sous forme de poudre en boîte à gants sous atmosphère inerte.

III.4.3.2. Décomposition thermique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (JS_7)

La synthèse des nanoparticules a aussi été réalisée par décomposition thermique du carbonyle de cobalt $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en présence de surfactant en milieu organique (dichlorobenzène, DCB) [Puntes, 2002]. Précisément, 220 μL d'acide oléique (OA) dissout dans 16,5 mL de DCB ont été placés dans un ballon trois cols surmonté d'un réfrigérant. L'ensemble était placé sous argon (Figure II.4). Ensuite, une solution de 3 mL de DCB contenant 0,54 g de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ a été injectée à l'aide d'une seringue dans le ballon qui était alors porté à 186 °C sous agitation magnétique.

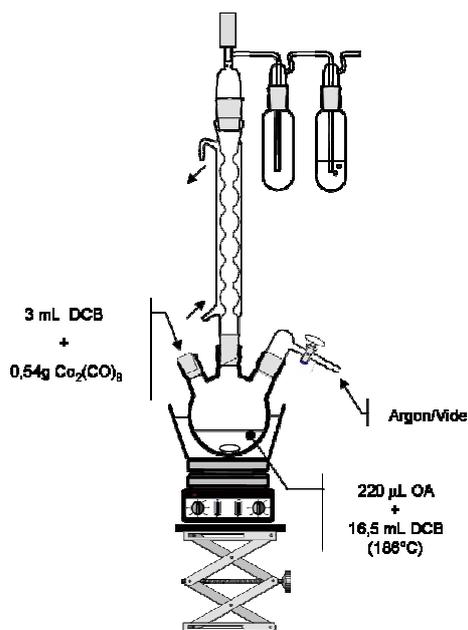


Figure II.4. Schéma de synthèse des nanoparticules de cobalt JS_7.

Le temps de synthèse a été fixé à 5 minutes. Les produits de synthèse ont été récupérés par aspiration dans un ballon trois cols de 250 mL préalablement purgé. Les nanoparticules ont été lavées trois fois au DCB, dispersées par ultrasons et précipitées par centrifugation (15 min à $12400 \text{ tr. min}^{-1}$). Lors du dernier lavage, le DCB a été remplacé par de l'hexane. Deux gouttes de cette solution ont ensuite été déposées sur grille Cu/C pour observation MET avant hydrolyse. Les nanoparticules ont enfin été séchées sous vide à température ambiante et récupérées sous forme de poudre en boîte à gants sous atmosphère inerte.

III.4.4. Nanodisques (JS_6)

La synthèse des nanodisques a été réalisée suivant un protocole identique à celui décrit au paragraphe précédent [Puntes, 2002]. Seules la nature des surfactants et les quantités de réactifs étaient différentes. La procédure a été la suivante. Tout d'abord, 200 mg de trioctylphosphine oxyde (TOPO) et 600 mg d'hexadécylamine (HDA) ont été placés dans un ballon trois cols surmonté d'un réfrigérant. Le montage a alors été placé sous argon (Figure II.5). Ensuite, 15 ml de DCB ont été ajoutés dans le ballon, porté à 187 °C et sous agitation magnétique. A température de synthèse, nous avons injecté à l'aide d'une seringue une solution de 3 mL de DCB contenant 0,54 g de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Le temps de synthèse a été fixé à 5 minutes. Les produits de synthèse ont été récupérés par aspiration dans un ballon trois cols de 250 mL préalablement purgé.

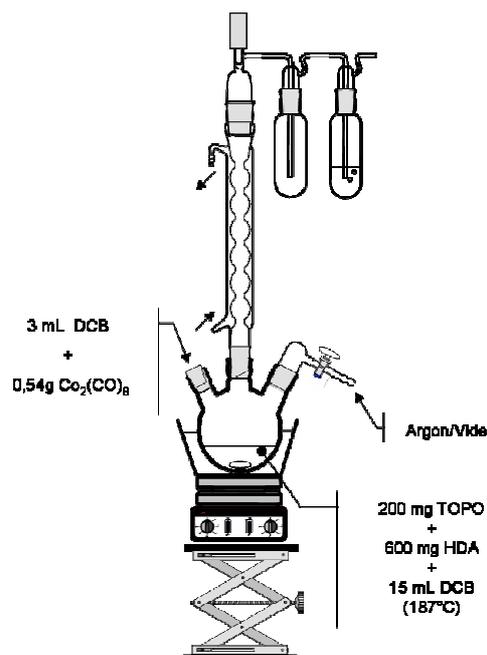


Figure II.5. Schéma de synthèse des nanodisques de cobalt JS_6.

Après synthèse, les nanodisques ont été séparés par attraction magnétique entre les entrefers d'un électroaimant. Deux lavages ont été réalisés sous un champ magnétique de 1 T, puis un dernier lavage a été réalisé sous champ magnétique de 0,3 T. Le surnageant a été éliminé à chaque lavage. Les nanodisques ont ensuite été lavés 3 fois sous DCB, dispersés par ultrasons et précipités par attraction magnétique, ceci afin d'éliminer l'excès de surfactant toujours présent en fin de synthèse. Lors du dernier lavage, le DCB a été remplacé par l'hexane. Deux gouttes de cette solution ont ensuite été déposées sur grille Cu/C pour observation MET avant hydrolyse. Les nanoparticules ont enfin été séchées sous vide à température ambiante et récupérées sous forme de poudre en boîte à gants sous atmosphère inerte.

III.4.5. « Nanofleurs »

Les nanofleurs ont été réalisées par synthèse solvothermale selon le protocole décrit par Zhu et coll. [Zhu, 2005]. Typiquement, 0,48 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0,5 g de bromure de cetyltriméthylammoniaque (CTAB) ont été dissous dans 30 mL d'éthylène glycol sous agitation pendant 2 h à température ambiante. Ensuite, une solution d'hydrazine monohydrate a été ajoutée goutte à goutte à température ambiante et le mélange a été agité pendant 30 min. Cette solution a ensuite été placée en autoclave pendant 4 h à 200 °C, puis refroidie à température ambiante. Les particules ont été lavées trois fois à l'éthanol puis séchées à 60 °C pendant 6 h.

III.5. Synthèse de mélanges précatalysés

Un mélange précatalysé est défini comme un mélange solide contenant NaBH_4 et le catalyseur étudié. Contrairement à une solution de borohydrure de sodium stabilisée par NaOH , un mélange précatalysé présente l'avantage d'être stable dans le temps. L'essai d'hydrolyse est réalisé comme suit. Il débute lors de l'ajout d'eau sur une masse précise de mélange précatalysé. Une masse donnée de catalyseur (calculée par rapport à la masse de NaBH_4 afin d'obtenir le rapport massique $m_{\text{cata}}/m_{\text{NaBH}_4}$ souhaité) est mélangée au NaBH_4 et le mélange est homogénéisé par broyage mécanique au mortier en boîte à gants maintenu sous argon. De cette manière, 4 g de mélange ont été réalisés et étiquetés. Les mélanges ont été stockés en flacon hermétique sous argon. La majorité des essais a été réalisée avec des mélanges précatalysés à 10 mass.% de catalyseur par rapport à NaBH_4 , mais, pour les besoins de l'étude, des mélanges à 5, 15 et 20 mass.% ont aussi été préparés.

III.5.1. Vieillessement du mélange précatalysé $\text{NaBH}_4/n\text{CoA}$: effet de la température.

Un mélange à 10 mass.% de $n\text{CoA}$ a été choisi comme référence pour l'étude du vieillissement. Cinq tubes à essai contenant chacun (110 ± 10) mg de mélange précatalysé ont été placés pendant un mois à cinq températures différentes, reflétant les conditions normales et extrêmes d'utilisation : 0, 20, 40, 60 et 80 °C. Les hydrolyses^{ix} ont ensuite été réalisées à 80 °C pour un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4$ de 9.

L'évolution du volume d'hydrogène généré en fonction du temps pour les cinq essais est présentée sur la Figure II.6. Le taux d'hydrogène généré est déterminé sur la partie linéaire de chaque courbe^x. Concernant les échantillons stockés à 60 et 80 °C, le taux est déterminé sur la première partie linéaire de la courbe, c'est-à-dire pour des temps inférieurs à 80 s. Il y a une nette différence entre les échantillons stockés à 0-20-40 °C et ceux à 60-80 °C. Le taux d'hydrogène généré chute d'environ $7 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ à environ $1 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivement (Tableau II.1). L'hypothèse la plus probable expliquant cette évolution est une réaction en phase solide entre le NaBH_4 et les nanoparticules de cobalt $n\text{CoA}$. Cependant, nous n'avons pas réalisé d'essais complémentaires pour caractériser cette évolution, ceci n'étant pas le sujet de l'étude.

^{ix} Le système d'hydrolyse est détaillé paragraphe II, p. 46 de ce chapitre.

^x La définition et la détermination du taux d'hydrogène généré sont présentées au paragraphe III de ce chapitre.

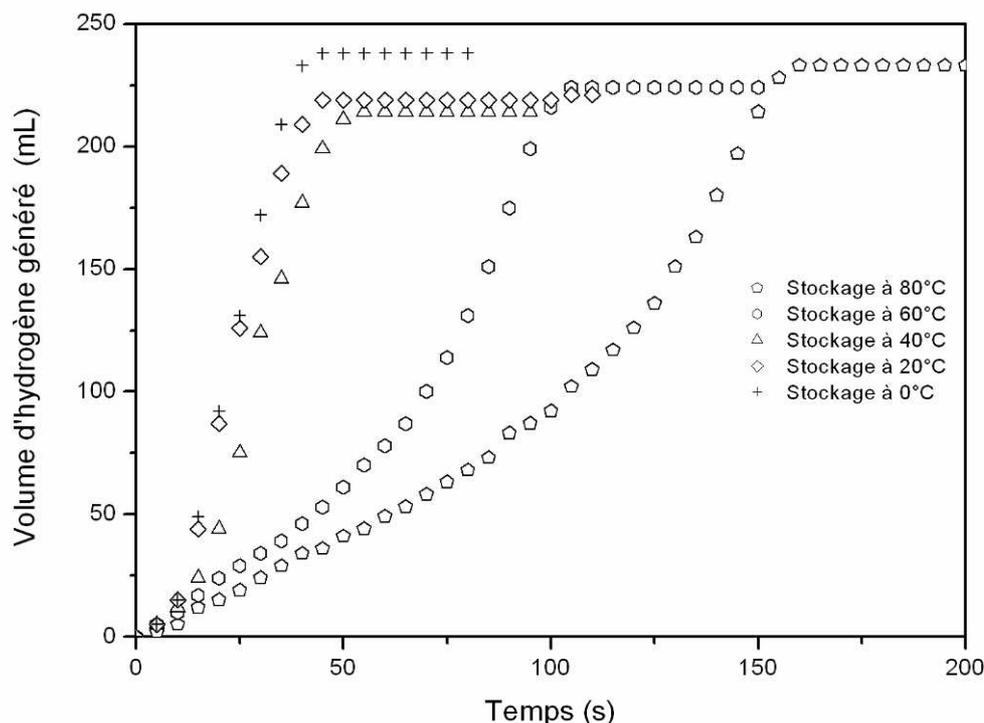


Figure II.6. Evolution du volume d'hydrogène généré en fonction du temps. Influence de la température sur le vieillissement des mélanges précatalysés. Essais d'hydrolyse réalisés à 80 °C pour un rapport $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4}=9$.

D'après ces résultats, nous concluons qu'une évolution du mélange précatalysé est possible, en fonction de la température de stockage, et que cette température ne devrait pas dépasser 40 °C. Dès lors, nos mélanges précatalysés ont été stockés sous argon à température ambiante.

Tableau II.1. Taux d'hydrogène généré en fonction de la température de vieillissement.

Température de vieillissement * (°C)	r (mL.s ⁻¹)	Δr^{**}	r_{cata} (L.min ⁻¹ .g _{cata} ⁻¹)	$\Delta r_{\text{cata}}^{**}$
0	7,9	0,7	42	9
20	6,73	0,01	36	4
40	6,16	0,01	33	4
60	1,32***	0,03	7,2	1,0
80	0,88***	0,03	4,9	0,7

* L'incertitude sur la température de vieillissement est de ± 2 °C.

** Les détails sur les calculs d'incertitudes sont donnés en Annexe A.

*** Les valeurs de r ont été déterminées par régression de la première partie linéaire de la courbe de dégagement ($t < 80$ s).

III.5.2. Vieillessement du mélange précatalysé $\text{NaBH}_4/n\text{CoA}$: effet du temps

Plusieurs mélanges précatalysés à 10 mass.% de $n\text{CoA}$ ont été réalisés au cours des trois années de thèse pour les besoins des expériences. Un échantillon de chaque mélange a été conservé afin de réaliser des analyses ultérieures ou des essais complémentaires. L'influence du temps sur l'évolution du mélange précatalysé a donc pu être étudiée. Chaque mélange a été conservé à température ambiante (25 °C) sous argon durant 1 à 23 mois. Les hydrolyses ont ensuite été réalisées à 80 °C pour un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4$ de 9. L'évolution du volume d'hydrogène généré en fonction du temps pour quatre mélanges précatalysés différents est présentée sur la Figure II.7.

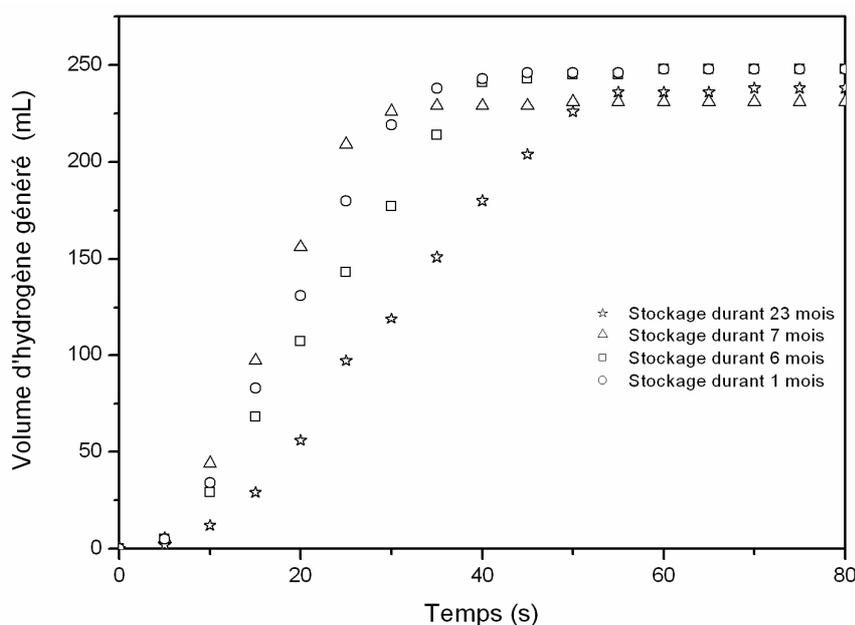


Figure II.7. Evolution du volume d'hydrogène généré en fonction du temps. Influence du temps sur le vieillissement des mélanges précatalysés. Essais d'hydrolyse réalisés à 80 °C pour un rapport $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4}=9$.

Sur une période de 1 à 7 mois, le mélange semble ne pas évoluer ou peu ($\sim 9 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$). Cependant, après 23 mois de stockage, la réactivité est détériorée de 40 % par rapport à celui stocké 1 mois ($9,3 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ pour 1 mois de stockage, $5,6 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ pour 23 mois de stockage). A la suite de ces observations, les mélanges précatalysés ont été utilisés dès leur synthèse afin d'éviter toute influence du temps de stockage sur les résultats.

IV. Techniques analytiques

Ces techniques ont principalement été utilisées pour caractériser les catalyseurs avant et après hydrolyse.

IV.1. Analyse chimique élémentaire (ICP-AES)

La composition chimique a été déterminée par spectroscopie d'émission (ICP-AES) à l'aide d'un spectromètre de flamme Perkin-Elmer M1100 après solubilisation des échantillons dans une solution $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3:\text{HCl}$. Les essais ont été réalisés au service d'analyse chimique de l'IRCELYON par Pascale Mascunan (AI) et Noëlle Cristin (Tech.).

IV.2. Spectroscopie par photo-emission X (XPS)

Les essais ont été réalisés par Claude Guimon (Pr., LCTPCM, Pau) avec un spectromètre KRATOS AXIS Ultra DLD utilisant un analyseur hémisphérique et travaillant sous ultra-vide (10^{-9} mbar). Les données ont été obtenues en utilisant une source de rayons X monochromatique de longueur d'onde K_{α} de l'aluminium (1486,6 eV ; 150W). La surface analysée était de 700 μm par 300 μm . Les échantillons ont été prétraités pour éviter l'accumulation de charges à la surface. La neutralisation des charges est réalisée à l'aide d'un canon à électrons à flux modulable. Les électrons de faible énergie (quelques eV) arrivent au niveau de l'échantillon, dans un champ magnétique co-axial de façon à ce que l'échantillon baigne dans un gaz d'électrons et que la surface soit irradiée bien uniformément. La composante C-(C,H) de la bande C_{1s} à 284,6 eV a été prise comme référence.

IV.3. Diffraction des rayons X (DRX)

IV.3.1. DRX sur poudre

Les nanoparticules de cobalt avant (*nCoA*) et après (*nCoT*) hydrolyse ont été caractérisées par diffraction des rayons X sur poudre en configuration Bragg-Brentano (Bruker D5005, Cu $K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}=1,54184 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes ont été enregistrés sur une plage de 30 à 105 $^{\circ}(2\theta)$ avec un pas de 0,02 $^{\circ}(2\theta)$ et un temps d'acquisition de 8 s par pas. Les poudres sont déposées sur un wafer en silicium orienté selon l'axe [100]. Ces essais ont été réalisés au service DRX de l'IRCELYON par Gérard Bergeret (CR). De plus, les espèces chimiques testées en tant que catalyseurs (CoO , Co_3O_4 , $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoCO_3) ont été

caractérisées avant, après hydrolyse et après traitement thermique par diffraction des rayons X sur poudre en configuration Bragg-Brentano (PanAnalytical X'Pert pro, Cu $K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}=1,5425$ Å). Les diffractogrammes ont été enregistrés sur une plage de 10 à 70 °(2 θ) avec un pas de 0,08 °(2 θ) et un temps d'acquisition de 500 s par pas. Les poudres sont déposées sur un wafer en silicium orienté selon l'axe [100]. Ces essais ont été réalisés au laboratoire.

IV.3.2. Diffraction des rayons X Synchrotron

La caractérisation des catalyseurs avant et après hydrolyse a été réalisée à l'ESRF (Grenoble) par Yaroslav Filinchuk (Chercheur, Swiss-Norwegian BeamLine, BM1). Les catalyseurs ($nCoA$, $nCoS$ et $nCoT$) ont été placés successivement dans un capillaire en verre (diamètre 500 μm). Les essais ont été réalisés en configuration Debye-Scherrer avec une longueur d'onde du rayonnement incident monochromatique de $\lambda=0,735346$ Å et un détecteur MAR345 placé à 150 mm de l'échantillon. Pour la caractérisation in-situ du catalyseur au cours de l'hydrolyse, le mélange précatalysé a été placé dans le capillaire et les paramètres d'essais étaient identiques. La réaction a été réalisée à température ambiante par circulation d'eau sous forme vapeur avec de l'azote comme gaz vecteur. L'acquisition des diffractogrammes a été réalisée toutes les 131 secondes.

IV.4. Mesures magnétiques

Les essais ont été réalisés par Darius Swierczynski à l'IRCELYON sous la responsabilité d'Emmanuel Landrivon (ITA) et Jean-Alain Dalmon (CR). Les mesures magnétiques ont été réalisées sur les nanoparticules de cobalt par la méthode d'extraction de Weiss dans un électroaimant fournissant un champ magnétique maximal de 0,21 T à 25 °C. La quantité de cobalt métallique au sein de l'échantillon a été déterminée par comparaison entre la valeur du moment magnétique spécifique à saturation obtenue pour les nanoparticules et celle du moment magnétique spécifique à saturation du cobalt sous forme massive, valant 160 $\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ [Barbier, 1998].

IV.5. Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution

(METHR)

Les essais ont été réalisés par Arnaud Brioude (PR, LMI, Lyon). La morphologie et la taille des nanoparticules ont été obtenues par METHR (200 kV TOPCON 002B, résolution 0,195 nm). Les nanoparticules ont été dispersées par ultrason dans de l'hexane ou de l'acétone

à température ambiante. Une goutte de cette solution a ensuite été déposée sur une grille de cuivre (300 mesh) recouverte d'une couche de carbone.

IV.6. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres d'adsorption IR-TF ont été enregistrés sur un spectromètre NICOLET 560, équipé d'un détecteur DTGS/CsI, par transmission à travers une pastille de KBr contenant 1 mass.% de catalyseur. Le KBr a d'abord été utilisé pour collecter le « blanc ». Ensuite, le KBr et le catalyseur ont été mélangés mécaniquement au mortier, et la pastille préparée. 32 accumulations ont été réalisées avec une résolution de 4 cm^{-1} pour chaque essai.

PARTIE 2 : Etude des produits d'hydrolyse du borohydrure de sodium : borates de sodium.

I. Réactifs

L'eau utilisée pour préparer les solutions, pour réaliser les hydrolyses et pour étudier les domaines d'équilibre du diagramme $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ était de l'eau permutée et désoxygénée par barbotage d'argon pendant une demi-heure avant chaque série d'essais.

Les différents borates ont été obtenus, soit par traitement thermique, soit par cristallisation au refroidissement, à partir du métaborate de sodium tétrahydraté commercial, $\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ACROS Organics, n°CAS : 10555-76-7). Ce produit se présente sous la forme d'une poudre blanche de pureté supérieure à 98,5 %. A l'état initial, ce composé est en fait un mélange de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ (Figure II.8). Les borates synthétisés par hydrolyse ont été obtenus à partir du borohydrure de sodium, NaBH_4 , décrit précédemment dans ce chapitre.

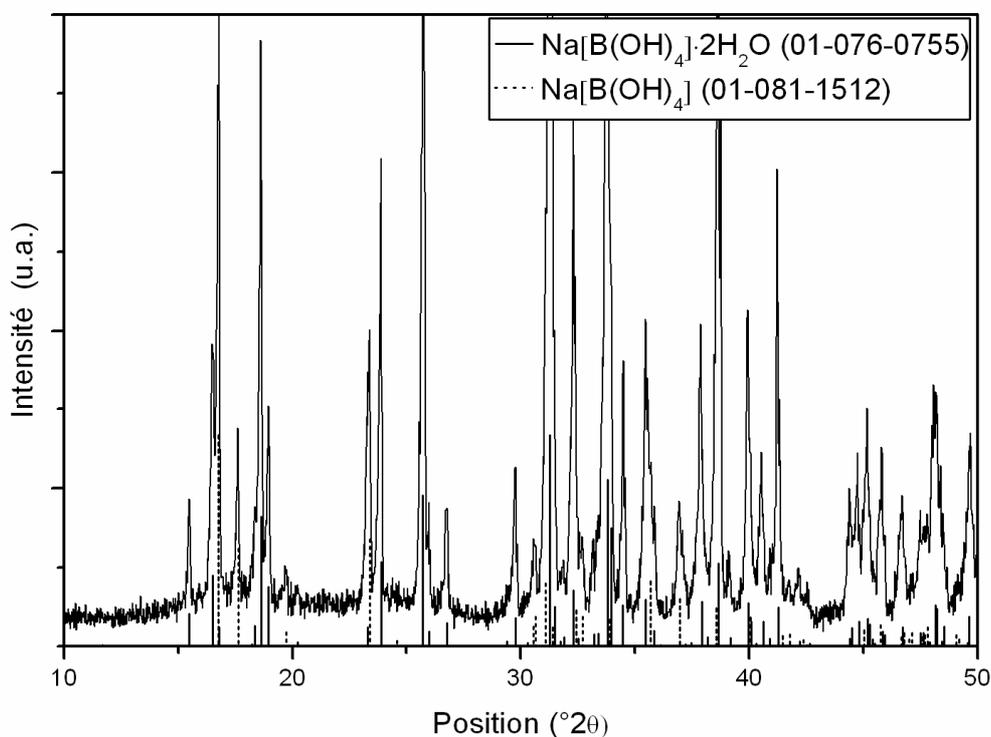


Figure II.8. DRX sur poudre du métaborate de sodium tétrahydraté ACROS (10555-76-7 ; 98,5 %).

II. Synthèses de monocristaux des différents borates de sodium.

II.1. Synthèse à partir d'une solution de borate

La synthèse de monocristaux de borate a été réalisée sous atmosphère inerte (Figure II.9) pour éviter la présence de carbonate en solution (par dissolution de CO_2), qui favorise la formation de borax et l'évolution de la concentration de la solution [Adams, 1964]. Une masse de métaborate de sodium commercial a été placée dans un ballon en téflon, et la quantité d'eau a été ajoutée avant de connecter le ballon au réfrigérant. Le téflon est utilisé pour éviter l'attaque du verre par les solutions alcalines [Bouaziz, 1963]. La solution, homogénéisée par agitation magnétique, a ensuite été chauffée par un bain d'huile sous atmosphère inerte. L'agitation magnétique a été arrêtée lorsque la solution était homogène, et ce, pour favoriser la croissance des cristaux.

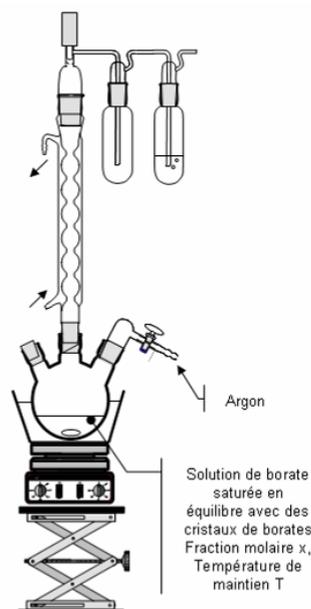


Figure II.9. Schéma de synthèse des monocristaux de borate de sodium.

II.2. Synthèse à partir de l'hydrolyse du NaBH_4 sous reflux

Le principe de synthèse reste identique à la synthèse à partir d'une solution de borate et le schéma de synthèse est équivalent à celui de la Figure II.9. La quantité de NaBH_4 (~3 g) a été introduite dans un ballon en téflon en boîte à gants, puis le ballon a été connecté au reflux sous circulation d'argon. La quantité d'eau, fonction de la fraction molaire, a été injectée à l'aide d'une seringue sous atmosphère inerte. L'ensemble a été chauffé par un bain d'huile. Une agitation magnétique a permis une homogénéisation de la solution et a été maintenue durant la réaction d'hydrolyse jusqu'à la fin du dégagement d'hydrogène.

L'agitation magnétique a ensuite été arrêtée pour favoriser la croissance des cristaux. Les températures de maintien et les fractions molaires choisies pour la formation des différents borates étaient identiques à celles définies au paragraphe précédent.

III. Synthèses des différents borates de sodium sous forme de poudre

Les différents borates sous forme de poudre ont été obtenus par traitement thermique dans un four en verre à double enveloppe, connecté à un bain thermostaté. Le traitement thermique a été réalisé sous atmosphère inerte statique ou dynamique d'argon. Du métaborate de sodium commercial a été utilisé comme produit initial, placé dans des nacelles en alumine. Une homogénéisation a été réalisée par broyage mécanique au mortier. Par cette technique, nous avons obtenu des composés sous forme de poudre. La plage de température et le temps de traitement thermique seront précisés ultérieurement pour chacune des phases.

IV. Techniques analytiques

IV.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Les essais ont été faits en collaboration avec Rodica Chiriac (IE, Plateforme d'analyse thermique, LMI, Lyon). L'analyse thermique a été réalisée par thermogravimétrie sur un appareillage ATG/SDTA 851e (Mettler-Toledo). L'étude de la variation des paramètres d'expériences (vitesse de chauffe, seuils) se réfère aux travaux de Chiriac et coll. [[Chiriac, 2008](#)].

Dans le cas de l'ATG à vitesse de chauffe constante, l'essai a été réalisé en creuset aluminium 100 μL avec couvercle perforé ($\sim 670 \mu\text{m}$), sous balayage d'air sec ($40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), entre $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et $340 \text{ }^\circ\text{C}$ à $0,4 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Dans le cas de l'ATG MaxRes, la vitesse de chauffe a été adaptée en fonction de la perte de masse de l'échantillon [[Schenker, 1997](#)]. Les paramètres de cette méthode étaient, d'une part, les vitesses de chauffe minimales et maximales et, d'autre part, les valeurs des seuils supérieurs et inférieurs ($\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) déclenchant l'augmentation ou la diminution de la vitesse de chauffe. L'essai a été réalisé en creuset aluminium 100 μL avec couvercle perforé ($\sim 670 \mu\text{m}$), sous balayage d'air sec ($40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), entre $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et $340 \text{ }^\circ\text{C}$. La variation de la vitesse de chauffe est fonction de la perte de masse. La vitesse de chauffe minimum ($0,1$

$^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) est imposée si la perte de masse est supérieure à $0,51 \mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ alors qu'une vitesse de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ est choisie pour une perte de masse inférieure à $0,17 \mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les essais d'analyse thermique par thermogravimétrie permettent, au travers des pertes de masses relatives, de déterminer un pseudo-degré d'hydratation x des différents borates de sodium de formule équivalente $\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. L'allure générale d'un essai ATG est présentée sur la Figure II.10.

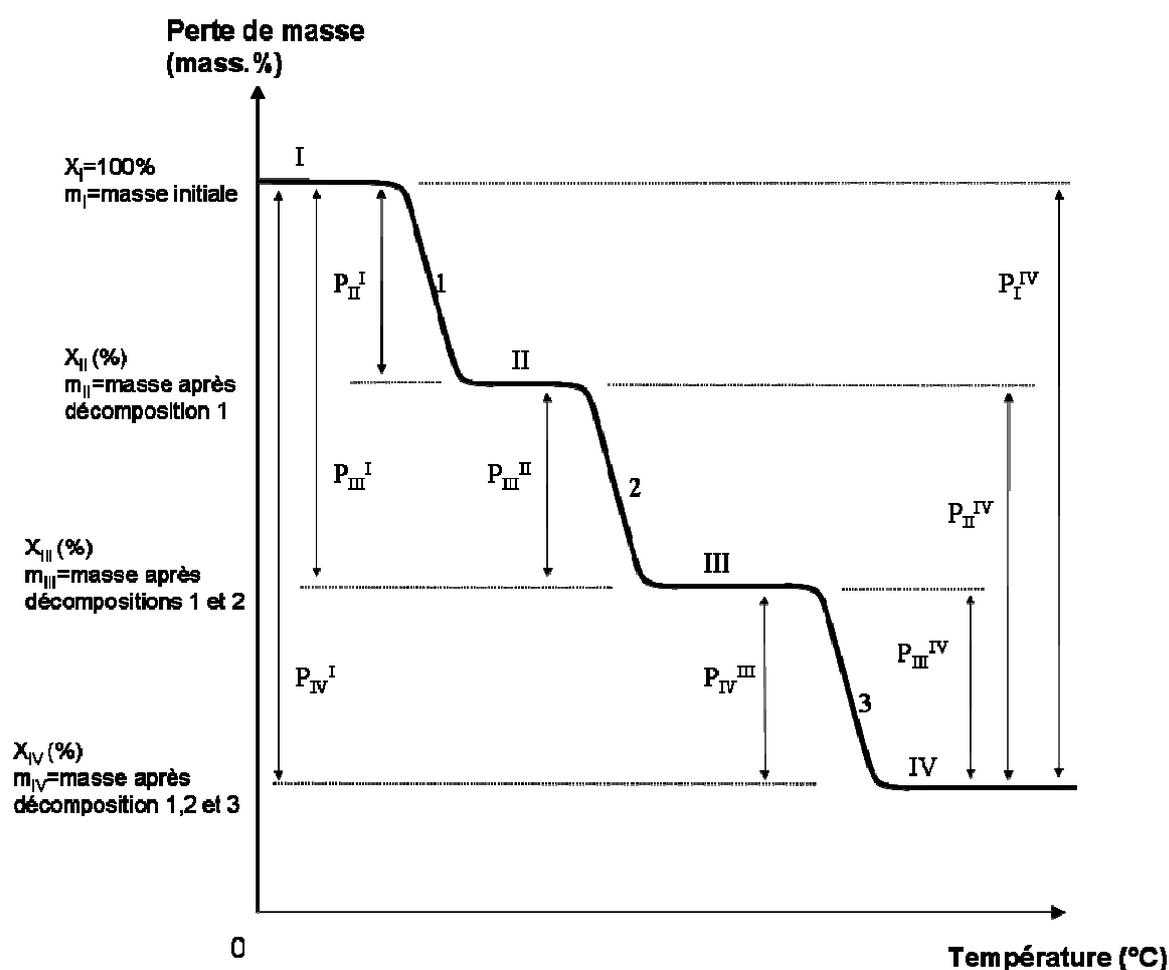


Figure II.10. Schématisation d'une courbe d'analyse thermique gravimétrique (ATG).

Nous définissons pour les besoins des essais :

m_I : masse initiale introduite pour l'essai.

X_i : perte de masse (%) pour obtenir le composé i relative à la masse initiale introduite.

m_i : masse de composé i . Le calcul est direct connaissant la masse initiale m_I et la perte de masse X_i : $m_i = m_I \cdot \frac{X_i}{100}$. Sur la Figure II.10, la masse du composé II par exemple est

obtenue par $m_{II} = m_I \cdot \frac{X_{II}}{100}$

P_i^{IV} : perte de masse totale du composé i jusqu'à l'obtention du composé final IV sur la Figure II.10. La formule utilisée est donnée par l'Eq. 10 :

$$P_i^{IV} = \left(1 - \frac{m_{IV}}{m_i}\right) \cdot 100 \quad \text{Eq. 10}$$

P_i^I : perte de masse totale du composé i définie à partir du composé initial I. La formule utilisée est donnée par l'Eq. 11 :

$$P_i^I = \left(1 - \frac{m_i}{m_I}\right) \cdot 100 \quad \text{Eq. 11}$$

P_{i+1}^i : perte de masse partielle du composé i jusqu'à composé suivant. Par exemple, P_{II}^I est la perte de masse du composé I (i) pour former le composé II (i+1). La formule utilisée est donnée par l'Eq. 12 :

$$P_{i+1}^i = \left(1 - \frac{m_{i+1}}{m_i}\right) \cdot 100 \quad \text{Eq. 12}$$

Enfin, à partir des masses m_i de chaque borate, le pseudo-degré d'hydratation, x , exprimé par rapport à NaBO_2 est calculé (Eq. 13).

$$x = \frac{n_{H_2O}}{n_{NaBO_2}} = \frac{m_i - m_{IV}}{M_{H_2O}} \cdot \frac{M_{NaBO_2}}{m_{IV}} \quad \text{Eq. 13}$$

avec m_i la masse du composé i , m_{IV} la masse du composé IV (Figure II.10), M_{H_2O} la masse molaire de l'eau et M_{NaBO_2} la masse molaire de NaBO_2 .

IV.2. Calorimétrie différentielle (DSC)

Les essais ont été réalisés en collaboration avec Rodica Chiriac (IE, Plateforme d'analyse thermique, LMI, Lyon) et Zeinab Boujila (Stagiaire M2, LMI). L'analyse thermique par DSC permet de déterminer, pour chaque borate, sa température de décomposition T_{dec} , son enthalpie de décomposition $\Delta_{dec}H$ et sa capacité thermique massique C_p . De plus, cette technique a permis d'étudier la solubilité des borates et le palier eutectique à basse température. Les essais ont été réalisés sur un calorimètre différentiel à balayage DSC821

(Mettler-Toledo), sous $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ d'argon. La calibration de l'appareillage en flux de chaleur, en température et en taulag^{xi} est basée sur un composé organique (Salicylate de phényle) et deux métaux (Indium et Etain). L'écart entre la température de consigne et la température réelle, mesurée sur l'échantillon, est de $0,02 \text{ }^\circ\text{C}$ maximum. Le logiciel utilisé pour lancer les acquisitions et exploiter les résultats est STAR 9.20 (Mettler-Toledo).

IV.2.1. Température de décomposition T_{dec}

La mesure des températures de décomposition a été réalisée en creuset aluminium pré-percé ($\varnothing 50 \mu\text{m}$) de $40 \mu\text{L}$. La masse d'échantillon était d'environ 6 mg . La vitesse de chauffe était de $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La température Onset du pic de décomposition a été choisie comme température de décomposition, exprimée en $^\circ\text{C}$. Trois essais ont été réalisés pour chaque composé, la température de décomposition a été choisie comme la moyenne de ces essais et l'incertitude comme l'écart-type des valeurs obtenues.

IV.2.2. Capacité thermique molaire C_p

La mesure des capacités thermiques molaires a été réalisée en creuset aluminium pré-percé ($\varnothing 50 \mu\text{m}$) de $40 \mu\text{L}$. La vitesse de chauffe était de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La détermination du C_p a été effectuée suivant la norme DIN 51007. Trois essais ont été réalisés pour un composé : à blanc, avec du saphir comme étalon et l'échantillon. Trois creusets de masse proche ($\pm 0,5 \text{ mg}$) ont été utilisés. De plus, la masse d'échantillon a été choisie proche de la masse du saphir ($\sim 7 \text{ mg}$) pour améliorer la précision du résultat. L'écart entre le flux thermique, lorsque l'essai est réalisé à blanc, et le flux thermique avec l'échantillon a permis de déterminer la capacité thermique molaire, exprimée en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, connaissant la masse molaire^{xii} du composé.

^{xi} Le taulag permet d'intégrer dans les corrections effectuées par le logiciel STAR 9.20 de Mettler Toledo les phénomènes cinétiques fonction de la vitesse de chauffe.

^{xii} Les masses molaires de chaque composé ont été calculées à partir des masses atomiques de chaque élément [CRC].

	$\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$	$\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$	$\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$	$\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	137,861	101,830	77,810	71,805	65,799

IV.2.3. Enthalpie de décomposition $\Delta_{\text{dec}}H$

La mesure des enthalpies de décomposition a été réalisée en creuset inox scellé de 30 μL . La masse d'échantillon était d'environ 6 mg. La vitesse de chauffe était de $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La surface délimitée par le pic endothermique de décomposition et la ligne de base est proportionnelle au flux de chaleur (mW) associé à la décomposition. Ce flux de chaleur a été normalisé par la masse de l'échantillon et a été choisie comme enthalpie de décomposition exprimée en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, connaissant sa masse molaire^{xiii}. Cinq essais ont été réalisés pour chaque composé. L'enthalpie de décomposition a été choisie comme la moyenne de ces essais et l'incertitude, comme l'écart-type des valeurs obtenues.

IV.2.4. Mesure de solubilité

Les essais ont été réalisés par Zeinab Boujila (Stagiaire M₂, LMI). Les mesures de solubilité ont été suivies par évolution de la masse volumique en phase liquide. Un mélange Liquide+Solide est placé dans un réacteur thermostaté. Une quantité d'eau est ajoutée. Après homogénéisation et décantation du solide, un volume précis de solution saturée est prélevé et pesé. La masse volumique est calculée et reportée en fonction de la fraction molaire de la solution.

Certaines mesures de solubilité ont été effectuées par analyse thermique (DSC). Un mélange de fraction molaire X a été placé dans un creuset en aluminium 40 μL , couvercle non percé. La vitesse de chauffe a été fixée à $0,4\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et la plage de température maximale de l'étude variait de -30 à $130\text{ }^\circ\text{C}$. La préparation des mélanges était fonction de la fraction molaire à étudier. Pour les fractions molaires inférieures à 0,2, la composition a été obtenue par mélange d'eau et de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Pour les fractions molaires supérieures à 0,2, la composition a été obtenue par mélange de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$.

IV.3. Diffraction des rayons X

IV.3.1. Diffraction des rayons X sur poudre

Les essais de diffraction des rayons X sur poudre ont été réalisés à température ambiante sur un diffractomètre PanAnalytical X'Pert pro, en géométrie de parafocalisation Bragg-Brentano. Les rayons X ont été produits par une anticathode en Cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha 1}= 1,5405980\text{ \AA}$; $\lambda_{\text{K}\alpha 2}= 1,5444260\text{ \AA}$; $\lambda_{\text{K}\alpha 1}/\lambda_{\text{K}\alpha 2}= 0,5$, Filtre Nickel) pour une puissance de 45 kV x 30 mA. Une fente de Soller de $0,04\text{ }^\circ$ a été placée sur le faisceau incident et une fente

antidiffusion de $1/2^\circ$ a été placée sur le faisceau diffracté. Un porte-échantillon muni d'un film étanche (Kapton®) a été utilisé pour éviter le contact des composés avec l'air et l'humidité. Bien que le Kapton soit transparent aux rayons X, ce polymère a entraîné un fond de diffusion dans le domaine $10-30^\circ(2\theta)$ avec la présence d'un pic caractéristique à $\sim 21^\circ(2\theta)$, signalé sur les diffractogrammes. De plus, du silicium sous forme de poudre a été ajouté pour chaque essai et a servi de référence pour corriger d'éventuels décalages dus à la position de l'échantillon par rapport au plan de référence de diffraction. Les pics caractéristiques du silicium sont situés à $28,4^\circ$, $47,2^\circ$ et $56,1^\circ(2\theta)$ (ICDD#00-027-1402) et sont signalés sur chaque diffractogramme. Le logiciel X'PERT COLLECTOR a été utilisé pour l'acquisition des données. Deux programmes d'acquisition ont été utilisés suivant la cristallinité du composé ou l'utilisation des données DRX :

- Prog. I : Ce programme a été utilisé pour des composés bien cristallisés afin d'identifier la nature des borates en présence. Le diffractogramme a été collecté sur une plage angulaire $10-60^\circ(2\theta)$ avec une résolution de $0,016^\circ(2\theta)$ et un temps d'acquisition de 50 s par pas.
- Prog. II : Ce programme a été utilisé soit pour des composés diffractant peu, soit afin de déterminer les paramètres cristallins de certains composés. Le diffractogramme a été collecté sur une plage angulaire $10-110^\circ(2\theta)$ avec une résolution de $0,008^\circ(2\theta)$ et un temps d'acquisition de 500 s par pas.

Le logiciel X'PERT HIGHSCORE a permis d'exploiter les diffractogrammes et d'identifier les composés en référence aux fiches ICDD (International Center for Diffraction Data).

IV.3.2. Diffraction des rayons X en température

Les essais de diffraction des rayons X sur poudre en température ont été réalisés par Laetitia Laversenne (Post-Doc, LMI) à l'Institut Européen des Membranes à Montpellier, sous la responsabilité d'Arie Van der Lee (IR), sur un diffractomètre PanAnalytical X'Pert pro, en géométrie de parafocalisation Bragg-Brentano. Les rayons X ont été produits par une anticathode en Cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,5405980 \text{ \AA}$; $\lambda_{K\alpha 2} = 1,5444260 \text{ \AA}$; $\lambda_{K\alpha 1}/\lambda_{K\alpha 2} = 0,5$, Filtre Nickel) pour une puissance de 40 kV x 20 mA. Une fente de Soller de $0,04^\circ$ a été placée sur le faisceau incident et une fente antidiffusion de $1/4^\circ$ a été placée sur le faisceau diffracté. Le porte-échantillon était en alumine (ICDD#00-042-1468). Le diffractomètre était équipé d'un four Anton Paar HTK 1200. Les traitements thermiques ont été réalisés entre la température ambiante et 340°C , avec une vitesse de chauffe de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Enfin, le programme

d'acquisition (X'PERT COLLECTOR) a permis de collecter les rayons diffractés sur une plage angulaire 10-60 °(2 θ) avec une résolution de 0,016 °(2 θ) et un temps d'acquisition de 50 s par pas, tous les 5 °C. L'identification des composés a ensuite été réalisée à l'aide du logiciel X'PERT HIGHSCORE et des fiches ICDD. La présentation des diffractogrammes en température a été effectuée à l'aide du logiciel POWDER 3D.

IV.3.3. Diffraction des rayons X sur monocristal

Les essais de diffraction des rayons X sur monocristal ont été réalisés au Centre de Diffraction Henry Longchambon de l'Université de Lyon 1 en collaboration avec Erwann Jeanneau (IE, Directeur du centre). Le monocristal a été monté sur un diffractomètre quatre cercles Nonius Kappa CCD, équipé d'un détecteur 2D. Les rayons X sont produits par une anticathode au Molybdène ($\lambda_{K\alpha} = 0,71073$ Å). Les intensités sont collectées à température ambiante à l'aide du logiciel COLLECT [Nonius, 1997]. L'indexation, l'intégration des pics, les corrections de Lorentz-Polarisation et la détermination du fond continu ont été réalisés avec le logiciel DENZO [Otwinowski, 1997]. L'affinement des paramètres de maille a été réalisé avec SCALEPACK [Otwinowski, 1997]. La structure cristalline a été résolue par méthode directe avec SIR97 [Altomare, 1999]. L'affinement de la structure cristalline (position et nature des atomes) a été réalisé par le logiciel CRYSTALS [Betteridge, 2003]. Les positions de tous les atomes (excepté les atomes d'hydrogène) ont été affinées avec des paramètres de déplacement anisotropes. Les positions atomiques des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes de Fourier-différence. Les atomes d'hydrogène ont été initialement affinés en imposant des contraintes sur la longueur de la liaison O-H (O-H=0.82 Å) et sur les paramètres de déplacement isotropes [$U(H) = 1,2$ à $1,5$ fois U_{eq} de l'atome adjacent]. Les détails de l'acquisition des données et les résultats de l'affinement de la structure cristalline sont donnés dans le Tableau II.2. La représentation de la structure cristalline a été réalisée à l'aide du logiciel DIAMOND v3.1 [Brandenburg, 1999].

Tableau II.2. Détails de l'acquisition des données et résultats de l'affinement de la structure cristalline de Na₃[B₃O₄(OH)₄].

Data collection	
Area diffractometer	$R_{\text{int}} = 0.016$
ϕ & ω scans	$\theta_{\text{max}} = 27.8^\circ$
1443 measured reflections	$h = -16 \rightarrow 16$
810 independent reflections	$k = -10 \rightarrow 9$
802 reflections with $I > 2.0\sigma(I)$	$l = -9 \rightarrow 9$
Refinement	
Refinement on F	Calculated weights Method, part 1, Chebychev polynomial, (Watkin, 1994, Prince, 1982) $[\text{weight}] = 1.0/[A_0*T_0(x) + A_1*T_1(x) \dots + A_{n-1}]*T_{n-1}(x)$ where A_i are the Chebychev coefficients listed below and $x = F/F_{\text{max}}$ Method = Robust Weighting (Prince, 1982) $W = [\text{weight}] * [1-(\Delta F/6*\sigma F)^2]^2$ A_i are: 0.890 0.153 0.566
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.020$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.0001$
$wR(F^2) = 0.024$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.20 \text{ e } \text{\AA}^{-1}$
$S = 0.97$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.21 \text{ e } \text{\AA}^{-1}$
808 reflections	Extinction correction: Larson (1970), Equation 22
129 parameters	Extinction coefficient: 710 (20)
H atoms constrained to parent site	

IV.3.4. Diffraction des rayons X Synchrotron (SNBL-ESRF)

Les essais de diffraction des rayons X Synchrotron des borates formés au cours de l'hydrolyse in-situ de NaBH₄ en présence de catalyseur ont été réalisés sur la ligne Suisse-Norvégienne (SNBL) de l'ESRF par Yaroslav Filinchuk. Les paramètres d'essais sont identiques à ceux décrits dans le paragraphe IV.3.2, PARTIE I, p. 53 de ce chapitre.

IV.4. Spectroscopies vibrationnelles

Les structures chimiques des borates ont été étudiées par spectroscopie vibrationnelle afin d'obtenir les signatures caractéristiques de chaque composé.

IV.4.1. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des différents borates ont été enregistrés sur un spectromètre Raman ARAMIS LabRam (Jobin Yvon) équipé d'une platine motorisée, d'un microscope (Objectif x10) et d'une caméra CCD (CECOMO, LPCML, Lyon). Un laser He-Cd (IK series He-Cd laser KIMMON) produit le rayonnement incident UV de longueur d'onde $\lambda = 325 \text{ nm}$. Tous les spectres ont été réalisés à température ambiante et le temps d'exposition pour chaque spectre était de 120 s. Un filtre « edge » a permis d'éliminer la réflexion du faisceau incident ainsi que la diffusion Rayleigh. Le réseau utilisé (2400 cm^{-1}) mobile a permis une acquisition

des spectres entre 150 et 4000 cm^{-1} . Le diamètre du trou confocal était fixé à 100 μm . Avant chaque série d'essai, un étalonnage en nombre d'onde a été effectué par comparaison avec la raie de diffusion Raman du silicium massif (520 cm^{-1}). Les composés sous forme de poudre étaient contenus dans un creuset en alumine, sous atmosphère inerte par balayage d'argon.

IV.4.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les spectres d'absorption IR-TF sont enregistrés sur un spectromètre Nicolet 560 dans les mêmes configurations que celles décrites au paragraphe IV.6, PARTIE I, p. 54 de ce chapitre.

Chapitre III. Etude cinétique de l'hydrolyse du NaBH₄

L'hydrolyse spontanée de NaBH_4 est une réaction à cinétique lente qui est en fait activée par une catalyse acide, les protons étant formés in-situ [Davis, 1962]. Un mécanisme détaillé a été proposé par Mochalov et coll. [Mochalov, 1965b]. Il est basé sur une substitution des liaisons B-H par des liaisons B-OH en milieu aqueux, aboutissant à la formation de borate et au dégagement d'hydrogène. Cependant, la plupart des études ont été conduites avec des solutions aqueuses de NaBH_4 de faible concentration ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ [Jensen, 1954]) et n'apportent des réponses précises que sur les premières étapes de ce mécanisme [Gardiner, 1965 ; Kreevoy, 1972 ; Mochalov, 1965a].

La cinétique de l'hydrolyse peut être améliorée par l'utilisation de catalyseur. Les métaux nobles comme le Pt et le Ru restent les catalyseurs de référence [Krishnan, 2005] mais le besoin de diminuer les coûts a favorisé le développement de catalyseurs à base de métaux de transition. L'état de l'art relatif à ces catalyseurs montre qu'il est aujourd'hui possible de fabriquer des matériaux très réactifs qui peuvent être tout aussi performants que les métaux nobles. Dans ce contexte, le borure de cobalt Co_xB_y a notamment montré de très bonnes performances [Dai, 2008a]. Cependant, les connaissances fondamentales sur leur fonctionnement sont encore superficielles. La majorité des équipes de recherche impliquées privilégient le simple screening à la synthèse basée sur une connaissance fondamentale du fonctionnement du catalyseur. Actuellement, le peu d'études qui ont tenté une approche plus fondamentale, ont basé l'essentiel de leur travail sur des études cinétiques. La majorité de ces études sont basées sur le modèle cinétique simple. Or, il est observé une évolution de l'ordre de réaction par rapport à la concentration en NaBH_4 avec la température ou la concentration en NaBH_4 [Hung, 2008 ; Zhang, 2007]. Le mécanisme de catalyse hétérogène proposé suppose une adsorption de l'ion BH_4^- à la surface du catalyseur, et une déstabilisation par transfert de charges. Ceci facilite la substitution des liaisons B-H par des liaisons B-OH pour former l'hydrogène et l'ion B(OH)_4^- , produits de la réaction. Le mécanisme, lorsque l'ordre de réaction par rapport à la concentration en NaBH_4 est de un, reste à préciser. Outre les aspects mécanistiques, la stoechiométrie de la phase Co_xB_y et l'évolution in-situ des catalyseurs sont peu discutées dans la littérature.

C'est donc dans ce contexte d'études fondamentales que se positionne notre recherche. Notre travail apporte une contribution à l'étude cinétique de l'hydrolyse du NaBH_4 dans le cas de solution de concentration élevée ($n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4} = 9$; $[\text{NaBH}_4] \sim 6 \text{ mol.l}^{-1}$) en déterminant les

données cinétiques générales de la réaction lorsque celle-ci est spontanée ou catalysée. Une première partie traite de l'hydrolyse spontanée de NaBH_4 , les objectifs étant de déterminer les paramètres cinétiques (ordre de la réaction par rapport à la concentration en NaBH_4 et E_a) de cette réaction. Une deuxième partie est consacrée à l'étude de l'hydrolyse catalysée de NaBH_4 . Cette étude est développée selon deux axes. Un premier concerne la cinétique de la réaction catalysée par un catalyseur de référence (nanoparticules de cobalt commerciales). Un deuxième aborde l'influence de la nature du catalyseur et sa possible évolution au cours des premiers instants de la réaction pour former une espèce catalytiquement active.

I. Etude de l'hydrolyse spontanée

L'étude de l'hydrolyse spontanée de NaBH_4 doit aboutir à une connaissance précise des taux d'hydrogène générés en fonction de la température de la réaction et de sa stœchiométrie. La connaissance du modèle cinétique sur lequel repose la réaction d'hydrolyse spontanée de NaBH_4 ainsi que les grandeurs cinétiques que sont l'énergie apparente d'activation et l'ordre de réaction par rapport à la concentration en NaBH_4 serviront de modèle de référence pour évaluer ensuite l'efficacité du catalyseur dans l'hydrolyse catalysée de NaBH_4 .

1.1. Influence de la quantité initiale de NaBH_4

L'eau étant un réactif de la réaction d'hydrolyse, nous avons choisi de modifier les conditions expérimentales en faisant varier la stœchiométrie de la réaction. Des réactions impliquant 9, 13, 18, 27, 36 et 90 moles d'eau pour une mole de NaBH_4 ont été réalisées à la température de 80 °C. Pour cela, le volume d'eau a été maintenu constant (1 mL) alors que la quantité de NaBH_4 variait pour respecter la stœchiométrie choisie. Les graphiques de la Figure III.1 présentent l'évolution du volume d'hydrogène généré en fonction du temps pour deux degrés de conversion : 20 et 40 %^{xiii}. Sur la plage de conversion considérée ($\pm 3\%$), l'évolution du volume d'hydrogène généré en fonction du temps est linéaire, ce qui permet d'obtenir par régression le taux d'hydrogène généré (Tableau III.1).

^{xiii} L'acquisition des données pour ces expériences n'est effectuée que sur la plage de conversion étudiée. Le profil complet du volume d'hydrogène généré en fonction du temps pour l'hydrolyse spontanée à 9 H_2O et 80 °C est présenté sur la Figure III.3.

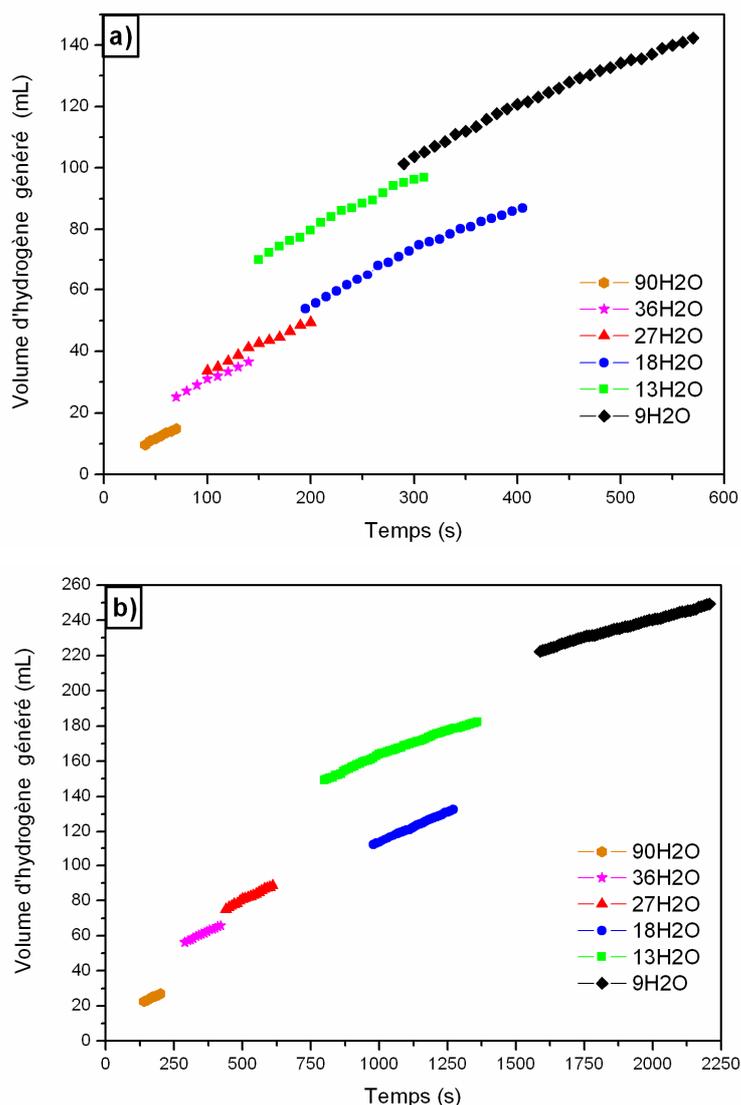


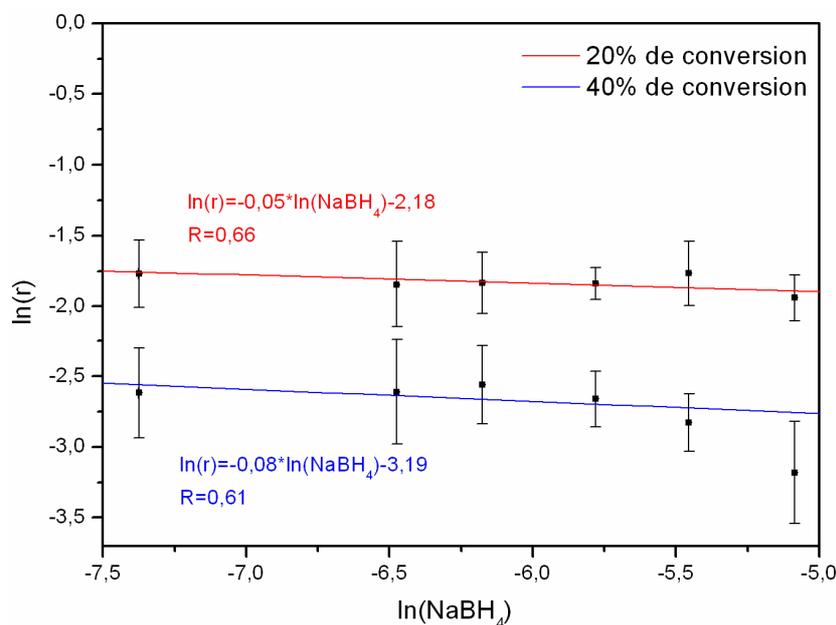
Figure III.1. Volume d'hydrogène généré en fonction du temps pour différentes stœchiométries en eau. a) 20 % de conversion b) 40 % de conversion.

Le taux d'hydrogène généré est constant ($0,17 \pm 0,07 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$) quel que soit le rapport $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4}$ pour le degré de conversion 20 %. Pour 40 % de conversion, ce taux est aussi constant ($0,07 \pm 0,03 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$) excepté pour le rapport $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4} = 9$. Pour cette dernière expérience, la concentration élevée en réactifs et en produits d'hydrolyse induit des problèmes de diffusion, ce qui pourrait expliquer la valeur de taux plus faible observée ($0,04 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$), ainsi que l'incertitude plus élevée sur cette valeur (Tableau III.1). A noter que pour un temps donné, le volume d'hydrogène généré augmente avec la concentration en NaBH_4 .

Tableau III.1. Taux d'hydrogène généré, r ($\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$) pour différentes stœchiométries en eau, à 20 et 40 % de conversion.

$n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4}$	$[\text{NaBH}_4]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	20 % de conversion		40 % de conversion	
		r ($\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$)	Δr	r ($\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$)	Δr
90	0,63	0,20	0,06	0,07	0,03
36	1,54	0,16	0,05	0,07	0,03
27	2,08	0,16	0,03	0,08	0,02
18	3,09	0,16	0,02	0,07	0,01
13	4,27	0,17	0,04	0,06	0,01
9	6,18	0,14	0,02	0,04	0,05

Sur la base des taux du Tableau III.1, la Figure III.2 représente le tracé du logarithme du taux d'hydrogène généré en fonction du logarithme de la concentration en NaBH_4 . Il est évident que l'ordre de réaction d'hydrolyse spontanée par rapport à la concentration initiale en NaBH_4 est de zéro, suggérant un mécanisme de réaction où le taux d'hydrogène généré est indépendant de la concentration initiale en NaBH_4 .

**Figure III.2. Détermination de l'ordre de réaction par rapport à la concentration initiale en NaBH_4 . Tracé de $\ln(r)=f(\ln(\text{NaBH}_4))$ pour 20 et 40 % de conversion.**

1.2. Influence de la température

L'hydrolyse du borohydrure de sodium a été étudiée de 30 à 80 °C, d'une part pour quantifier l'effet de la température et, d'autre part pour déterminer l'énergie apparente d'activation de la réaction d'hydrolyse spontanée. La Figure III.3 présente l'évolution du taux d'hydrogène généré en fonction du temps pour les températures de réaction 30, 50, 60, 70, et 80 °C. L'allure des courbes est identique quelle que soit la température. Le Tableau III.2 présente le taux d'hydrogène généré à différents degrés de conversion pour les températures de l'étude.

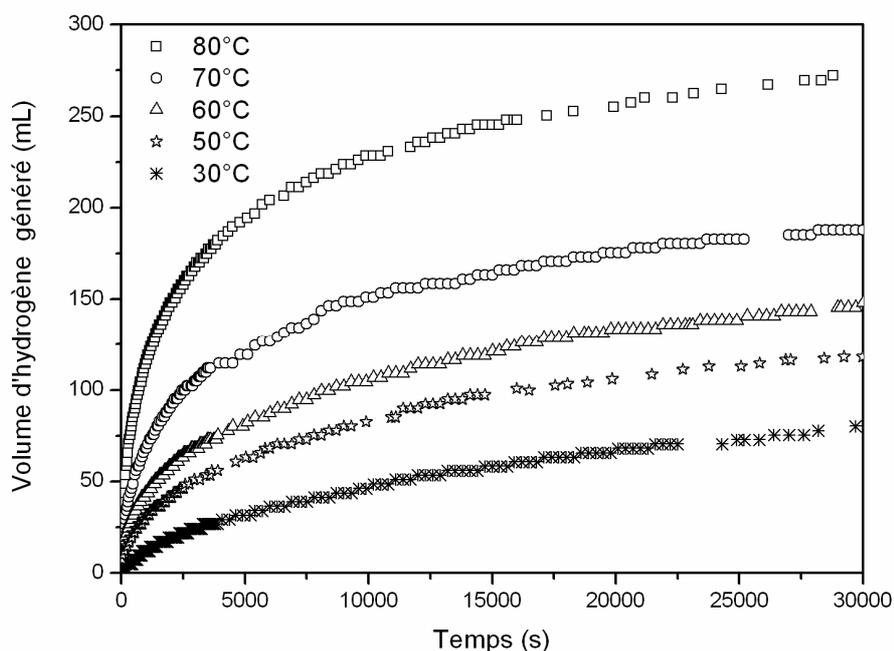


Figure III.3. Volume d'hydrogène généré en fonction du temps pour différentes températures. Hydrolyse spontanée à $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4} = 9$. Les essais sont arrêtés arbitrairement à $t = 30000$ s en accord avec l'Eq. 14.

La première observation est que, quelle que soit la température de la réaction, le taux d'hydrogène généré diminue au cours du temps (lorsque le degré de conversion augmente). La deuxième observation est qu'à isoconversion, le taux augmente avec la température. L'hydrolyse est donc une réaction thermiquement activée. La troisième et dernière observation est que la réaction n'est jamais complète, le rendement étant toujours inférieur à 100 % à l'échelle de temps de notre étude. En effet, le temps de demi-conversion (en min) est dépendant du pH de la solution et de la température (en Kelvin) [Mochalov, 1965a] :

$$\log(t_{1/2}) = \text{pH} - (0,034T - 1,92) \quad \text{Eq. 14}$$

L'Eq. 14 suggère donc que 50 % du NaBH₄ est hydrolysé, par exemple :

- en 133 min à pH= 10 et T= 15 °C.
- en 28 min à pH= 10 et T= 35 °C.
- en 13271 min (~9 jours) à pH= 12 et T= 15 °C.
- en 2773 min (~2 jours) à pH= 12 et T= 35 °C.

Bien que l'Eq. 14 ne soit établie que sur le domaine de température 15-35 °C et ne concerne que la réaction d'hydrolyse du BH₄⁻ en BH₃ en milieu tamponné, cela reste une bonne approximation de l'effet du *pH* et de la température sur la cinétique de la réaction d'hydrolyse.

Les trois observations précédentes sont en accord avec le mécanisme d'hydrolyse^{xiv} proposé par Mochalov et coll. [Mochalov, 1965b] et l'évolution du temps de demi-conversion. En fait, la diminution du taux en fonction du temps est due à l'augmentation du *pH* du milieu réactionnel, cette augmentation étant reliée à la formation des ions B(OH)₄⁻ [Schlesinger, 1953c]. Cependant, l'augmentation de la température entraîne une diminution du temps de demi-conversion [Mochalov, 1965a] et, par conséquent, une augmentation du taux d'hydrogène généré.

Tableau III.2. Taux d'hydrogène généré en fonction de la température pour différents degrés de conversion. Hydrolyse spontanée à n_{H₂O}/n_{NaBH₄}= 9.

		Taux d'hydrogène généré (mL.s ⁻¹)					
		Degré de conversion (%)	5	10	20	30	40
Température (°C)	30	0,006	0,003	0,0015	0,0005	-	-
	50	0,03	0,016	0,006	0,004	0,0012	0,0008
	60	0,08	0,03	0,014	0,006	0,003	0,0015
	70	0,24	0,10	0,04	0,021	0,007	0,005
	80	0,53	0,33	0,12	0,06	0,031	0,017

^{xiv} Paragraphe II.3, p. 76-77, Chapitre II.

1.3. Evolution du pH

L'évolution du pH en fonction du temps pour une hydrolyse spontanée à $30\text{ }^\circ\text{C}$ pour un rapport molaire $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4} = 9$ est présentée sur la Figure III.4.a.

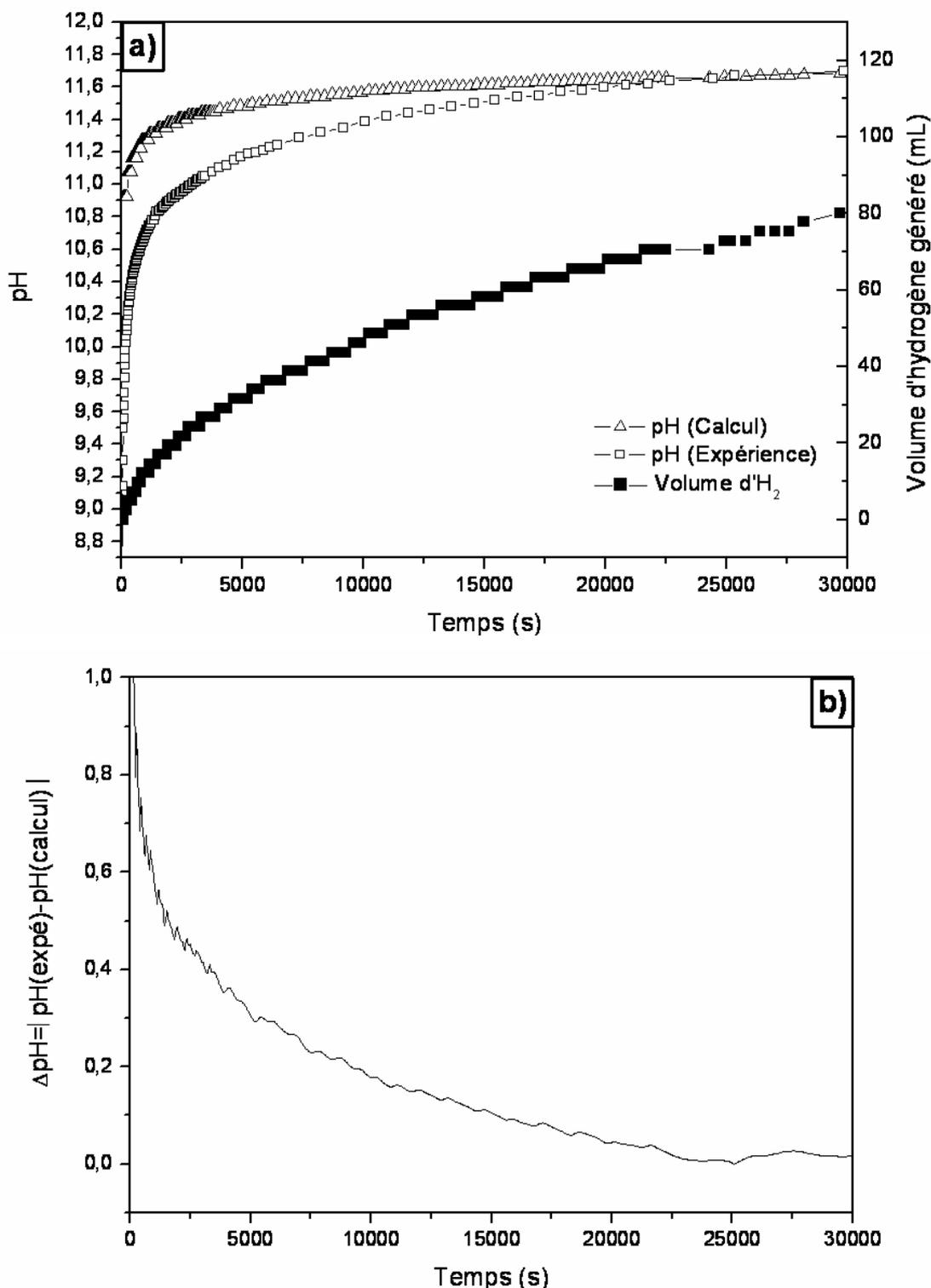


Figure III.4. a) Evolution du pH expérimental et calculé et du volume d'hydrogène généré en fonction du temps pour une hydrolyse spontanée à $30\text{ }^\circ\text{C}$ pour un rapport molaire $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4} = 9$. b) Evolution de l'écart entre le pH expérimental et le pH calculé en fonction du temps. Les essais sont arrêtés arbitrairement à $t = 30000\text{ s}$ en accord avec l'Eq. 14.

On observe une forte augmentation du pH de la solution aux temps courts, celui-ci passant de $pH= 9$ à $pH= 10,8$ sur les 1000 premières secondes (16 min). D'après le mécanisme d'hydrolyse proposé par Mochalov et coll. [Mochalov, 1965b], la forte augmentation de pH est liée à la formation des intermédiaires de réaction de type $\text{BH}_{4-z}(\text{OH})_z^-$ (avec $z= 1, 2, 3, \text{ et } 4$)^{xv}. Le pH continue ensuite à augmenter mais avec une évolution plus faible pour atteindre un $pH= 11,7$ après 30000 s d'hydrolyse (8 h 20 min). Cette diminution de la variation de pH en fonction du temps serait expliquée par la basicité plus faible de l'espèce finalement formée, c'est-à-dire $\text{B}(\text{OH})_4^-$, par rapport à celles des espèces intermédiaires $\text{BH}_{4-z}(\text{OH})_z^-$ [Schlesinger, 1953c]. Rappelons que la diminution du taux d'hydrogène généré en fonction du temps pour une hydrolyse spontanée est liée à l'augmentation du pH de la solution [Mochalov, 1965a].

L'hydrolyse spontanée est une réaction complexe faisant intervenir de nombreux intermédiaires réactionnels influençant le pH de la solution au cours de la réaction [Mochalov, 1965b]. Modéliser l'évolution du pH peut s'avérer compliqué puisqu'une telle opération nécessite la connaissance exacte des différentes espèces en présence, du pKa des couples associés et surtout de leur prédominance par rapport aux autres espèces au cours du temps. Malgré cette complexité prévisible, une comparaison des données expérimentales aux valeurs de pH déterminées par le calcul a été tentée. L'évolution expérimentale et une évolution théorique du pH en fonction du temps sont proposées Figure III.4.a. Le calcul du pH théorique se base sur la formation des seuls ions borates $\text{B}(\text{OH})_4^-$ et le pKa du couple $\text{B}(\text{OH})_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$ qui est de 9,2 [CRC]. Le pH théorique est calculé en utilisant l'Eq. 15 :

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pKa + \frac{1}{2} \log[B(\text{OH})_4^-] \quad \text{Eq. 15}$$

La concentration en $\text{B}(\text{OH})_4^-$ est fonction du temps. Elle est déterminée à partir du volume d'hydrogène généré en considérant la stœchiométrie de la réaction d'hydrolyse en milieu alcalin^{xvi}. Le profil de pH calculé correspond à celui du pH mesuré. Cependant, le pH calculé est sur-estimé dans les premiers temps de la réaction, avec une valeur maximale de 1 pour ΔpH (Figure III.4.b). Ceci s'explique par la présence majoritaire des intermédiaires de

^{xv} Le mécanisme proposé par Mochalov et coll. [Mochalov, 1965b] ainsi que les réactions de formation des espèces intermédiaires sont détaillés p. 76-77, chapitre II.

^{xvi} Cf. chapitre II, paragraphe II.1., réaction (13), p. 74.

réactions $\text{BH}_{4-z}(\text{OH})_z^-$ plutôt que l'ion $\text{B}(\text{OH})_4^-$ et confirme la complexité de la réaction de l'hydrolyse. Pour des conversions supérieures à 21 % ($t > 20000$ s, Figure III.4.a), le pH de la solution peut être considéré comme étant uniquement dépendant du couple $\text{B}(\text{OH})_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$ ($\Delta pH \approx 0$, Figure III.4.b). Par contre, pour des conversions plus faibles, les connaissances des couples correspondants aux espèces intermédiaires et de leur pK_a sont indispensables. A notre connaissance, ces informations ne sont pas disponibles dans la littérature ouverte. Pour une meilleure connaissance fondamentale des mécanismes de l'hydrolyse spontanée, les défis sont aujourd'hui de déterminer la nature exacte des intermédiaires réactionnels, le pK_a des couples associés et leur durée de vie en milieu aqueux.

I.4. *Energie apparente d'activation*

L'énergie apparente d'activation a été déterminée à isoconversion de la réaction d'hydrolyse. Pour des conversions de 5, 10, 20, 30, 40 et 50 %, les taux d'hydrogène généré ont été calculés sur une plage de conversion de ± 2 %. Pour chaque valeur, connaissant le taux d'hydrogène généré en fonction de la température, le tracé de $\ln(r)=f(1/T)$ a permis de déterminer par régression linéaire, la pente, donc l'énergie apparente d'activation de la réaction spontanée (calculs et courbes en annexe D). Les valeurs sont présentées sur la Figure III.5.

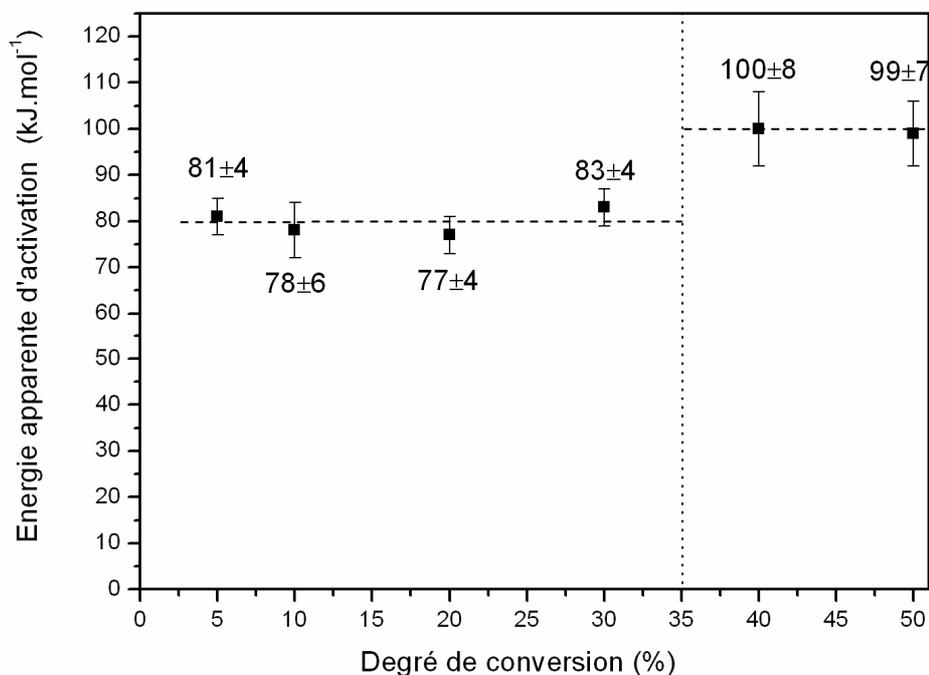


Figure III.5. Evolution de l'énergie apparente d'activation en fonction du degré de conversion.

La première observation est que les linéarisations (Annexe D) permettant de déterminer l'énergie apparente d'activation présentent de très bons coefficients de régression, suggérant que, sur le domaine de température étudié, 30-80 °C, il n'y a pas d'évolution de l'énergie apparente d'activation à une conversion donnée. Cependant, l'énergie apparente d'activation n'est pas constante en fonction du degré de conversion, c'est-à-dire au cours de la réaction d'hydrolyse spontanée (Figure III.5). Elle est de $(80 \pm 8) \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour des conversions de 5 à 35 % et, au-delà (40-50 %), elle est de $(100 \pm 8) \text{ kJ.mol}^{-1}$. L'énergie apparente d'activation que nous avons déterminée est en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature [[Gardiner, 1965](#) ; [Pecsok, 1953](#) ; [Stockmayer, 1961](#)], c'est-à-dire $E_a = (100 \pm 35) \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour l'énergie d'activation apparente maximale. Un des intérêts de notre approche est aussi de pouvoir déterminer une énergie apparente d'activation avec une incertitude beaucoup plus faible. La transition d'une énergie apparente d'activation de 80 à une E_a de 100 kJ.mol^{-1} montre un parallèle avec la différence entre le pH expérimental et le pH théorique (Figure III.4.a), indiquant une fois de plus le rôle important des différents intermédiaires réactionnels dans l'hydrolyse du NaBH_4 .

Le mécanisme proposé par Mochalov et coll. [[Mochalov, 1965b](#)] (réactions (17) à (30), p. 77) suggère une explication à l'évolution de l'énergie apparente d'activation, qui serait dépendante de l'évolution de la quantité de NaBH_4 au cours du temps et de la formation des intermédiaires réactionnels. Aux temps courts, la concentration en NaBH_4 étant élevée, l'énergie nécessaire à l'hydrolyse est liée à la barrière énergétique à franchir pour former les produits à partir des réactifs, NaBH_4 et H_2O . Pecsok [[Pecsok, 1953](#)] détermine une énergie apparente d'activation de $38,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ lorsque la solution de NaBH_4 est tamponnée entre $pH = 7$ et 10 . Or, nous déterminons pour une isoconversion de 5 % ($pH_{\text{mesuré}} = 10,9$, Figure III.4.a) une énergie apparente d'activation de $(81 \pm 4) \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cela suggère que le pH est aussi un paramètre dans la détermination de l'énergie apparente d'activation. Un pH plus faible favorise la réaction d'hydrolyse (Eq. 14) pour former le premier intermédiaire réactionnel et donc l'énergie apparente d'activation est faible [[Pecsok, 1953](#)]. A pH plus élevé (par exemple, $\epsilon = 40 \%$, $pH_{\text{mesuré}} = 11,6$, Figure III.4.a), la réaction est plus lente et l'énergie apparente d'activation plus élevée, car la concentration en NaBH_4 est plus faible, alors que celle des intermédiaires réactionnels et des produits de réaction augmente. En fait, l'énergie apparente d'activation que nous mesurons englobe l'ensemble de la réaction d'hydrolyse pour un degré de conversion donné, c'est-à-dire l'ensemble des réactions proposées dans le mécanisme de Mochalov et coll. [[Mochalov, 1965b](#)] (réactions (17) à (30), p. 77), sans distinguer les hydrolyses des différents intermédiaires $\text{BH}_{4-z}(\text{OH})_z^-$. Etant donné que nous

n'avons pas d'information sur la proportion de ces intermédiaires réactionnels à une conversion donnée d'hydrolyse, l'action combinée de la diminution de la quantité de réactifs, des problèmes de diffusion des espèces et du *pH* élevé peut entraîner une augmentation de l'énergie apparente d'activation.

En résumé, la cinétique de l'hydrolyse spontanée de NaBH₄ est lente et thermiquement activée. A une température donnée, le taux d'hydrogène généré diminue lorsque le degré de conversion de la réaction augmente. Cette diminution est expliquée par une augmentation du *pH* et la formation des intermédiaires réactionnels en accord avec le mécanisme d'hydrolyse proposé par Mochalov et coll. [Mochalov, 1965b]. Enfin, l'énergie apparente d'activation déterminée dans nos conditions expérimentales varie avec le degré de conversion : (80±8) kJ.mol⁻¹ pour des conversions de 5 à 35 % et (100±8) kJ.mol⁻¹ au-delà (40-50 %).

II. Etude de l'hydrolyse catalysée

Afin d'étudier les aspects cinétiques de l'hydrolyse catalysée de NaBH₄, un catalyseur de référence a été utilisé : *nCoA*. L'hydrolyse catalysée sera comparée à l'hydrolyse spontanée. Pour cela, le taux d'hydrogène généré, l'ordre de réaction par rapport à la concentration en NaBH₄, l'ordre apparent par rapport au catalyseur et l'énergie apparente d'activation seront déterminés.

II.1. Résultats

II.1.1. Hydrolyses et influence de la température

L'influence de la température sur la réaction d'hydrolyse catalysée par *nCoA* est étudiée pour déterminer l'énergie apparente d'activation de cette réaction.

Les courbes montrant l'évolution du volume d'hydrogène généré en fonction du temps présentent des profils identiques, indépendants de la variation de la température (Figure III.6 et Figure III.7). Ce profil particulier est commun pour nombre de catalyseurs utilisés dans l'hydrolyse du NaBH₄ [Amendola, 2000 ; Jeong, 2005 ; Liu, 2006 ; Shang, 2006]. En fait, l'évolution du volume d'hydrogène généré peut se décomposer en quatre étapes, comme cela est illustré par les Figure III.8 (hydrolyse catalysée à 30 °C) et Figure III.9 (hydrolyse catalysée à 80 °C).

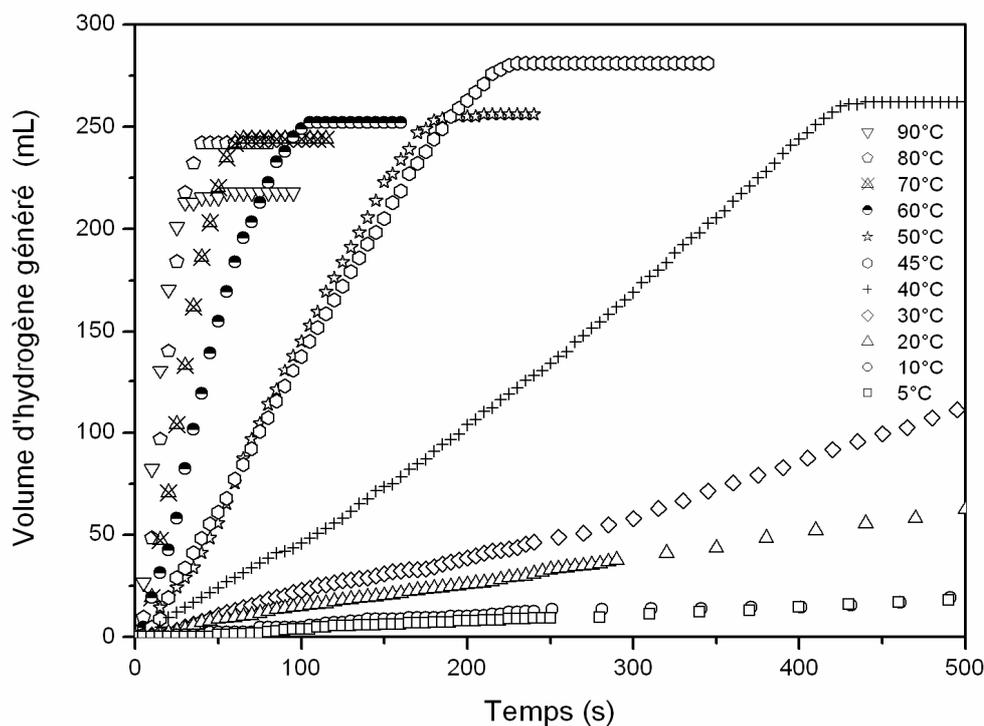


Figure III.6. Volume d'hydrogène généré en fonction du temps pour une plage de températures 5-90 °C. Réactions à 10 mass.% de catalyseur $n\text{CoA}$ et rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4=9$.

L'étape I de l'hydrolyse catalysée est le « temps d'induction ». Il correspond à une étape pour laquelle le volume d'hydrogène généré est nul pour toute température. Ce phénomène est clairement visible aux basses températures (5 et 10 °C par exemple, Figure III.7). Sa durée diminue avec la hausse de la température (Tableau III.3). A noter que cette étape n'est plus observable, dans nos conditions d'acquisition des données, pour des températures supérieures à 45 °C. En effet, l'intervalle de mesure de nos essais étant de 5 s, il est fort probable que la durée de l'étape I soit inférieure à cette contrainte de mesure, ceci ne permettant plus d'observer son existence. Cette étape est attribuée à deux phénomènes, la dissolution du NaBH_4 solide et la diffusion des espèces dans le milieu réactionnel, qui sont d'autant plus rapides que la température augmente.

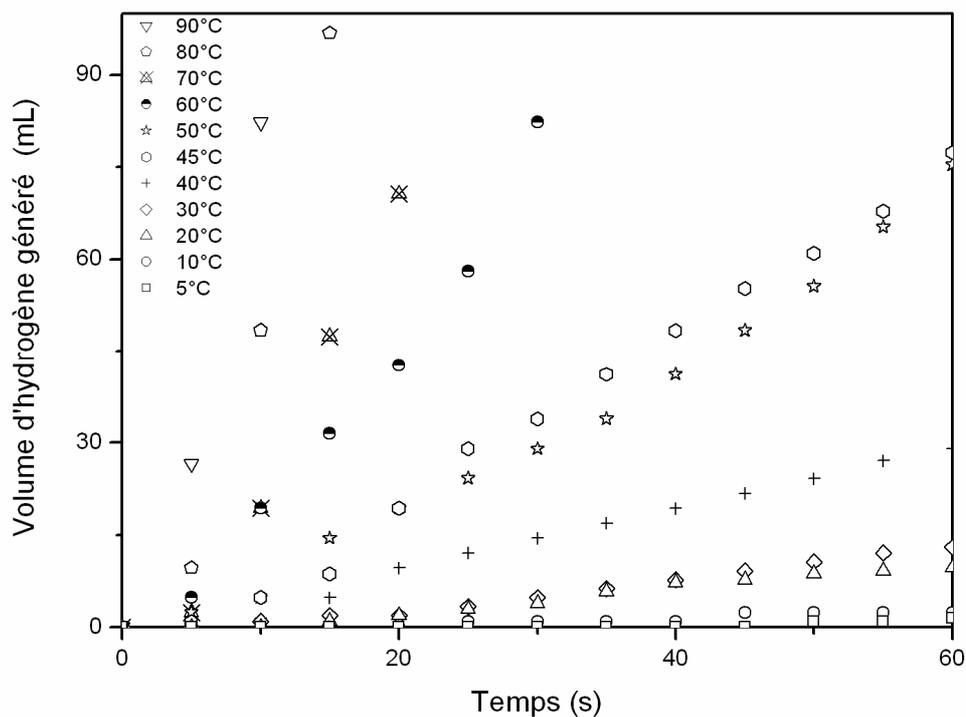


Figure III.7. Détails aux temps courts de la Figure III.6.

L'étape II est le « temps de stabilisation ». Ici, le volume d'hydrogène généré en fonction du temps est faible, mais il se trouve supérieur à celui obtenu pour l'hydrolyse spontanée. De plus, cette étape est dépendante de la température d'hydrolyse. Rappelons que les Figure III.8 et Figure III.9 illustrent l'occurrence de cette étape à basse (30 °C) mais aussi à haute température (80 °C) respectivement. La durée du temps de stabilisation est dépendante de la capacité de notre système d'hydrolyse à thermostatier le réacteur et cette durée diminue lorsque la température augmente (Tableau III.3). Cette étape relative au système d'hydrolyse ne sera pas prise en compte pour l'étude cinétique. A noter par ailleurs que cette étape est considérée comme étant celle durant laquelle se produit l'activation du catalyseur, qui est d'autant plus rapide que la température est élevée. Ce point sera discuté plus en détail dans le chapitre IV.

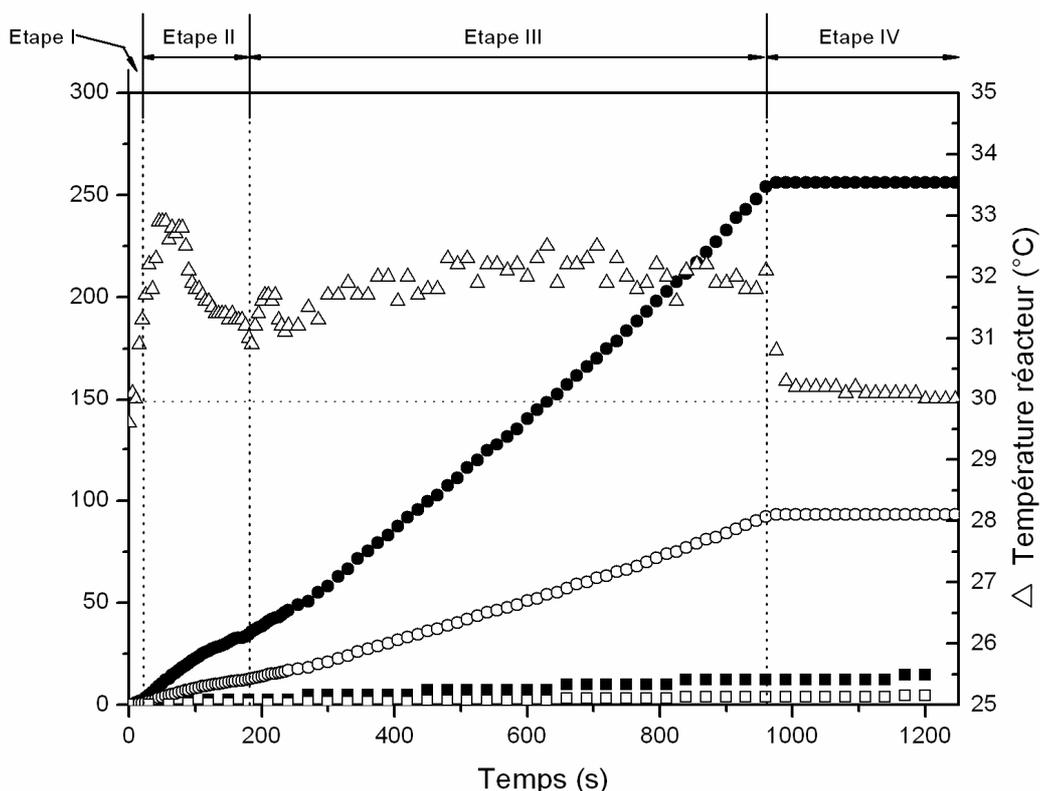


Figure III.8. Volume d'hydrogène généré (●, mL), pourcentage d'hydrogène généré (○, %) et température au sein du réacteur (△, °C) en fonction du temps. Réaction à $T = 30\text{ °C}$, à 10 mass.% de catalyseur $n\text{CoA}$ et rapport $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4} = 9$. Comparaison avec hydrolyse spontanée (■ : volume d'hydrogène généré ; □ : pourcentage d'hydrogène généré) dans les mêmes conditions.

L'étape III caractérise la réaction catalytique. Le volume d'hydrogène généré augmente linéairement avec le temps. Le taux d'hydrogène généré (Tableau III.3) est déterminé par régression linéaire de la courbe pour chaque température. Il augmente avec la température et, dans notre étude, ce sont ces données qui permettent la détermination de l'énergie apparente d'activation. Par exemple, il faut 945 s (~ 16 min) à 30 °C pour atteindre 90 % de rendement (Figure III.8), ce qui correspond à un taux d'hydrogène généré de $(1,4 \pm 0,2)\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}$. Si la température du réacteur est portée à 80 °C , le temps nécessaire pour atteindre 90 % de rendement est de ~ 40 s pour un taux d'hydrogène généré de $(42 \pm 5)\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ (Figure III.9).

L'étape IV se caractérise par une diminution du taux d'hydrogène généré jusqu'à l'arrêt du dégagement d'hydrogène. Cette étape est en fait la fin de la réaction d'hydrolyse.

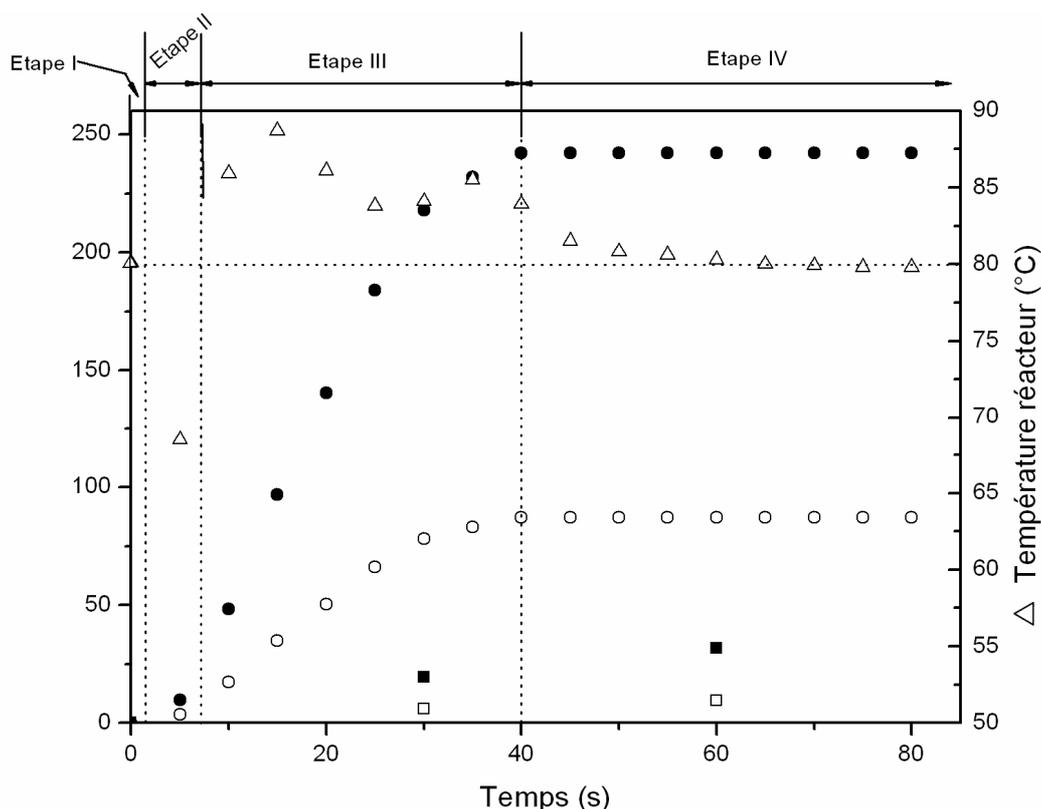


Figure III.9. Volume d'hydrogène généré (●, mL), pourcentage d'hydrogène généré (○, %) et température au sein du réacteur (△, °C) en fonction du temps. Réaction à $T = 80$ °C, à 10 mass.% de catalyseur $nCoA$ et rapport $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4} = 9$. Comparaison avec hydrolyse spontanée (■ : volume d'hydrogène généré ; □ : pourcentage d'hydrogène généré) dans les mêmes conditions.

La Figure III.10 représente l'évolution de la température au sein du réacteur en fonction du temps. Quelle que soit la température de consigne, la température réelle diminue dans un premier temps car la température de l'eau injectée est différente de celle du mélange précatalysé dans le réacteur. Ceci est d'autant plus visible que la température d'hydrolyse est élevée^{xvii}. La température augmente ensuite au cours des étapes I et II de par l'exothermicité de la dissolution du NaBH_4 ($\Delta_{\text{dissol}}H = -3,24 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [Gunn, 1955]). La température se stabilise au cours de la réaction catalytique (étape III). Néanmoins, l'exothermicité de la réaction d'hydrolyse du NaBH_4 ($\Delta_rH = -212 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [Zhang, 2006]) contribue à l'élévation de la température et à son maintien à des valeurs supérieures à celle de consigne. Par exemple, à 60 °C, la température maximum de 67 °C est atteinte après 45 s d'hydrolyse, ce qui correspond à une conversion de 55-60 %. Cet effet est d'autant plus prononcé que la température de consigne est élevée, car l'hydrolyse est encore plus activée à haute température. Ensuite, l'évacuation de la chaleur par la circulation du fluide caloporteur,

^{xvii} Détails chapitre I, paragraphe II, p. 47.

associée à une cinétique d'hydrolyse décroissante, entraîne une diminution de la température vers la température de consigne (Etape IV). A 60 °C, elle est atteinte après la fin de l'hydrolyse. La température moyenne du milieu réactionnel durant l'étape III a été calculée pour chaque essai et est reportée dans le Tableau III.3. Cette température est prise en compte dans le calcul de l'énergie apparente d'activation. A noter que l'écart entre la température moyenne durant l'étape III et la température de consigne est au maximum de 5 °C.

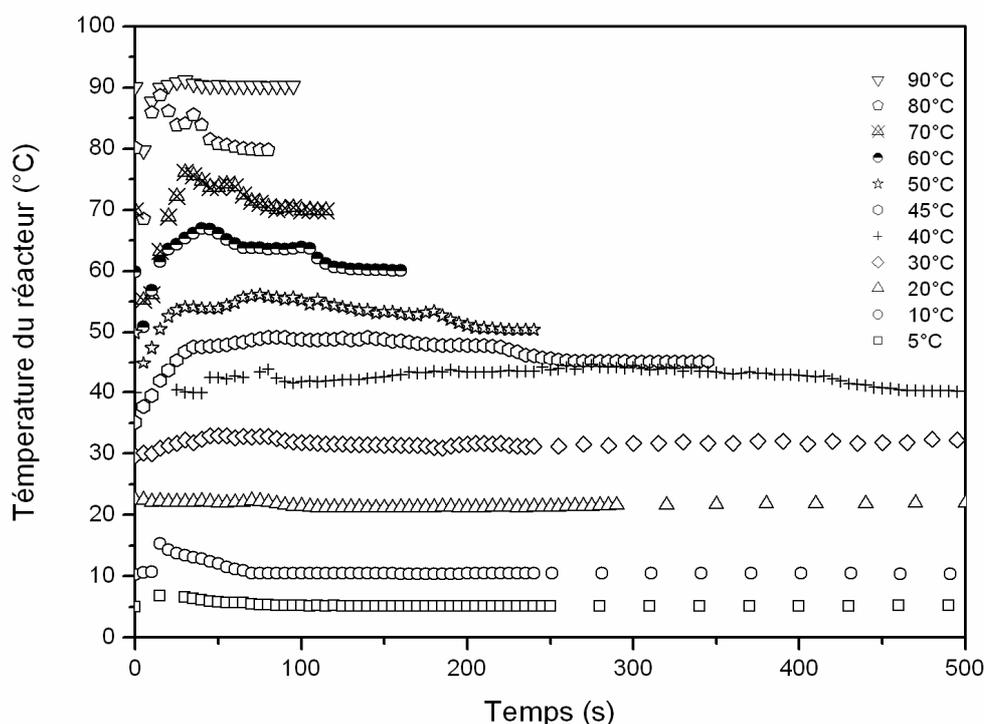


Figure III.10. Evolution de la température au sein du réacteur en fonction du temps. Températures de consigne des essais d'hydrolyse : 5-90 °C. Réactions à 10 mass.% de catalyseur *nCoA* et rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4=9$.

Le Tableau III.3 présente par ailleurs le rendement de la réaction d'hydrolyse catalysée pour des températures de 5 à 90 °C. Globalement, le rendement est de 90 % à toute température. Comme nous l'avons vu précédemment, le pH augmente fortement dans les premiers temps de la réaction. De plus, la température de la réaction augmentant, la cinétique augmente. L'augmentation de pH dans les premiers temps de la réaction doit être d'autant plus élevée que la température est grande. Au final, l'Eq. 14 montre que le rendement ne peut être égal à 100 % (le temps de demi-conversion devenant d'autant plus grand que le pH augmente) à cause du pH élevé. Ceci est d'autant plus vrai lorsque la température est faible. A noter qu'un rendement plus faible est constaté pour les températures 80 et 90 °C. Ce résultat

s'explique par une dispersion des produits d'hydrolyse dans le réacteur du fait du caractère violent de la réaction à ces températures.

Tableau III.3. Temps d'induction, de stabilisation, taux d'hydrogène généré et rendement de la réaction pour les différents essais en température. Réactions à 10 mass.% de catalyseur *nCoA* et rapport molaire H₂O/NaBH₄= 9.

T _{essai} (°C)	T _{réacteur} (°C)	Etape I	Etape II	Etape III			Etape IV	
		Temps d'induction (s)	Temps de stabilisation (s)	r (mL.s ⁻¹)	Δr	r _{cata} (L.min ⁻¹ .g _{cata} ⁻¹)	Δr _{cata}	Rendement (%) *
5	5,3	50	340	0,028	0,001	0,13	0,02	91
10	10,7	30	240	0,030	0,001	0,15	0,02	91
20	21,7	15	190	0,120	0,001	0,52	0,06	84
30	32	10	130	0,284	0,001	1,4	0,2	91
40	43	10	85	0,656	0,003	3,2	0,4	90
45	48,1	5	45	1,422	0,006	6,6	0,8	92
50	54,2	<5	45	1,606	0,007	7,9	0,9	89
60	64,9	<5	25	3,13	0,02	16	2	89
70	71,2	<5	10	4,90	0,03	25	3	87
80	85,7	<5	5	8,52	0,05	42	5	85
90	90,2	<5	<5	8,74	0,06	43	5	76

* L'incertitude sur le rendement est majorée, après calcul, à 2 %, et ce pour toutes les températures.

II.1.2. Influence de la quantité de catalyseur

La Figure III.11 présente l'évolution du volume d'hydrogène généré en fonction du temps pour différentes quantités de catalyseur (0, 5, 10, 15 et 20 mass.% de *nCoA*). Il en ressort tout d'abord que les nanoparticules de cobalt *nCoA* catalysent effectivement l'hydrolyse du NaBH₄, le taux d'hydrogène généré augmentant avec la quantité de catalyseur. L'allure des courbes est en partie différente de celles obtenues pour l'étude de l'influence de la température (Figure III.6). En effet, à 80 °C, seulement deux étapes (III et IV) sont ici clairement définies. A cette température, la dissolution et la diffusion des espèces ont des cinétiques très élevées et peuvent être, dans nos conditions de mesure, considérées comme négligeables. De plus, le volume final d'hydrogène généré (Etape IV) est différent car nous n'avons pas utilisé exactement la même quantité de NaBH₄. Mais globalement, le rendement est de 95 % quelle que soit la quantité de catalyseur utilisée (Tableau III.4).

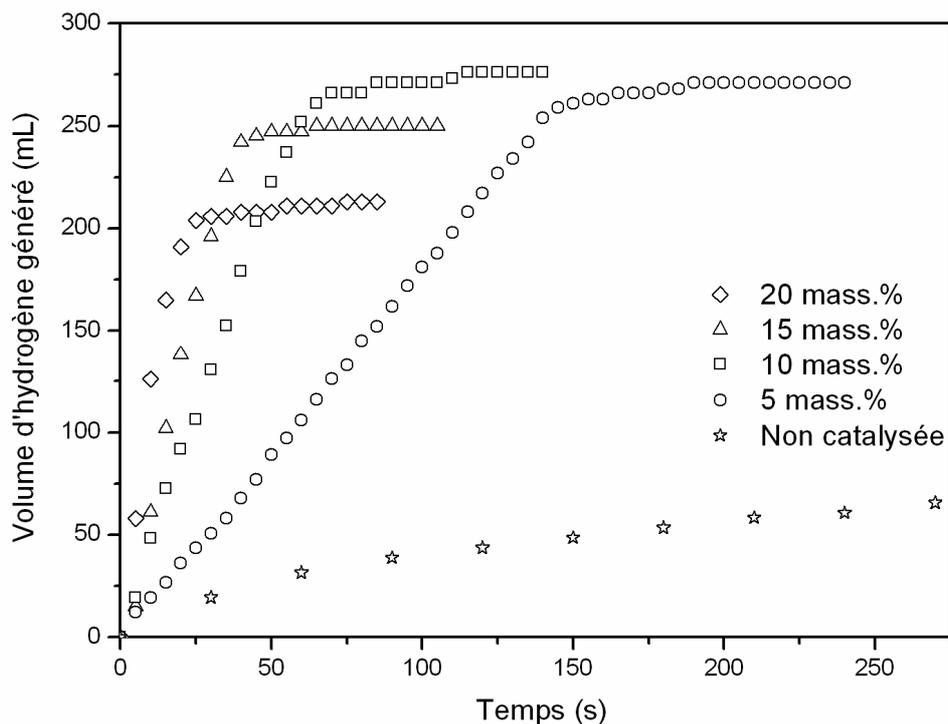


Figure III.11. Volume d'hydrogène généré en fonction du temps pour 0, 5, 10, 15 et 20 mass.% de catalyseur $n\text{CoA}$. Réactions à $80\text{ }^\circ\text{C}$ et rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4=9$.

Le taux d'hydrogène généré r a été déterminé par régression linéaire de l'étape III, pour chaque quantité de catalyseur, et le taux d'hydrogène généré par gramme de catalyseur r_{cata} calculé (Tableau III.4).

Tableau III.4. Taux d'hydrogène généré et rendement en fonction de la quantité de catalyseur. Réactions à $80\text{ }^\circ\text{C}$ et rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4=9$.

Quantité de catalyseur (mass.%)	Etape III				Etape IV
	r ($\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$)	Δr	r_{cata} ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}$)	Δr_{cata}	Rendement (%) *
0	0,53	0,05	-	-	-
5	1,82	0,03	19	5	96
10	4,3	0,2	20	3	91
15	6,9	0,5	21	3	95
20	10	1,0	25	4	99

* L'incertitude sur le rendement est majorée, après calcul, à 2 %, et ce pour toutes les températures.

Le taux d'hydrogène généré r augmente avec la masse de catalyseur (qui est supposée être proportionnelle aux nombres de sites actifs en surface) (Figure III.12). L'hydrolyse est donc catalysée et n'est pas limitée par la diffusion. De plus, le taux d'hydrogène généré r_{cata} est, aux erreurs de mesure près, constant quand la masse de catalyseur varie (Tableau III.4). Ces données peuvent donc être utilisées pour déterminer l'ordre apparent par rapport au catalyseur.

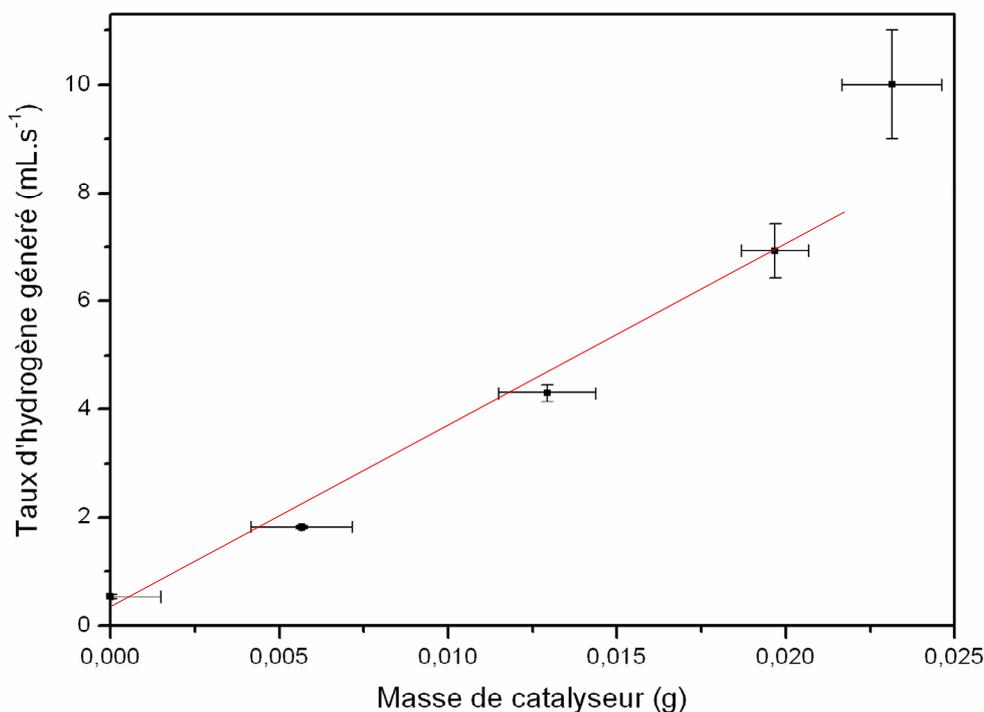


Figure III.12. Taux d'hydrogène généré r en fonction de la quantité de catalyseur. Réactions à 80 °C et rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4=9$.

En cinétique, un catalyseur n'a pas d'ordre de réaction car il n'intervient pas comme réactif dans la réaction. Néanmoins, il peut être défini un pseudo-ordre ou ordre apparent [Andrieux, 2009 ; Demirci, 2008d ; Hannauer, 2009] afin de rendre compte de l'influence de la masse de catalyseur qui, par ailleurs, est proportionnelle au nombre de sites actifs en surface. Un ordre apparent par rapport à la quantité de catalyseur ϕ a donc été déterminé, dans le cadre du modèle cinétique simple par régression linéaire du tracé $\ln(r)=f(\ln(m_{cata}))$ comme présenté sur la Figure III.13. Il est de 1,1, confirmant que l'hydrolyse est catalysée dans nos conditions expérimentales. Un ordre apparent de 1 par rapport à la quantité de catalyseur a souvent été observé pour des métaux non supportés comme par exemple le Ru, le Ni ou le Co sous forme de nanoclusters dispersés en solution [Metin, 2007 ; 2008 ; 2009 ; Özkar, 2005] et

le Co-X-B [Fernandes, 2009a ; Patel, 2009] ou bien pour des métaux supportés comme par exemple Pd/C [Guella, 2006 ; Patel, 2008].

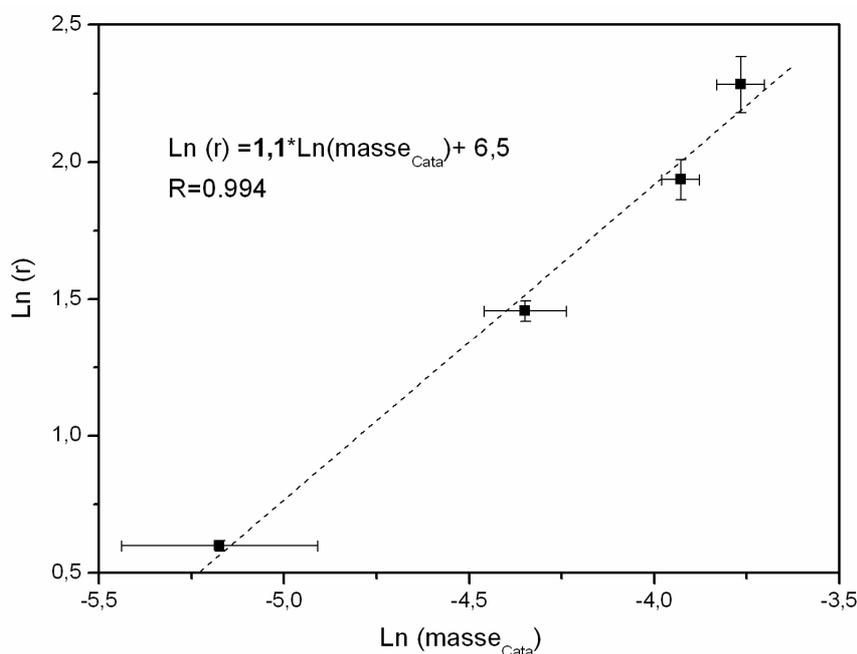


Figure III.13. Tracé de $\ln(r)=f(\ln(m_{\text{cata}}))$.

II.2. Exploitation des données cinétiques et discussion

II.2.1. Modèle cinétique simple

II.2.1.1. Ordre de réaction par rapport à la concentration en NaBH_4

Le modèle cinétique simple a été, dans un premier temps, appliqué aux différents résultats d'hydrolyse catalysée afin de déterminer l'ordre de réaction par rapport à la concentration en NaBH_4 au cours d'une hydrolyse. Un premier exemple est proposé Figure III.14 pour la réaction à 30 °C. Des ordres de 0 ($[\text{NaBH}_4]_{\text{init}} - [\text{NaBH}_4]_t = f(t)$), de 1 ($\ln([\text{NaBH}_4]_{\text{init}} / [\text{NaBH}_4]_t) = f(t)$) et de 2 ($(1/[\text{NaBH}_4]_t) - (1/[\text{NaBH}_4]_{\text{init}}) = f(t)$) ont été appliqués. Sur ces tracés, les temps faibles correspondent au début de la réaction, lorsque la concentration en NaBH_4 est élevée. L'évolution de $[\text{NaBH}_4]_{\text{init}} - [\text{NaBH}_4]_t$ est linéaire, ce qui traduit un ordre de zéro par rapport à la concentration en NaBH_4 . Un léger écart est observé au début de la réaction pour des raisons de stabilisation de la température, comme évoqué précédemment. L'évolution est ensuite strictement linéaire sur l'ensemble de l'étape III quel que soit le temps, c'est-à-dire à haute et basse concentration en NaBH_4 . Ce résultat est en accord avec une cinétique d'ordre zéro par rapport à la concentration en NaBH_4 observée dans

la littérature sur l'ensemble de la réaction pour des catalyseurs à base de métaux nobles (Ru/IRA400 [Amendola, 2000], Ru/C [Shang, 2006]) ou de métaux de transition (Ni et Co [Liu, 2006], Co-B [Jeong, 2005 ; Zhao, 2007] ou Co/ γ - Al_2O_3 [Ye, 2007]). La pente de la régression linéaire de la courbe $[\text{NaBH}_4]_{\text{init}} - [\text{NaBH}_4]_t$ est $\beta = (0,364 \pm 0,002) \text{ mol}_{\text{NaBH}_4} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, permettant de calculer la constante de vitesse à 30 °C ($k_0 = (0,014 \pm 0,003) \text{ mol}_{\text{NaBH}_4} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$).^{xviii}

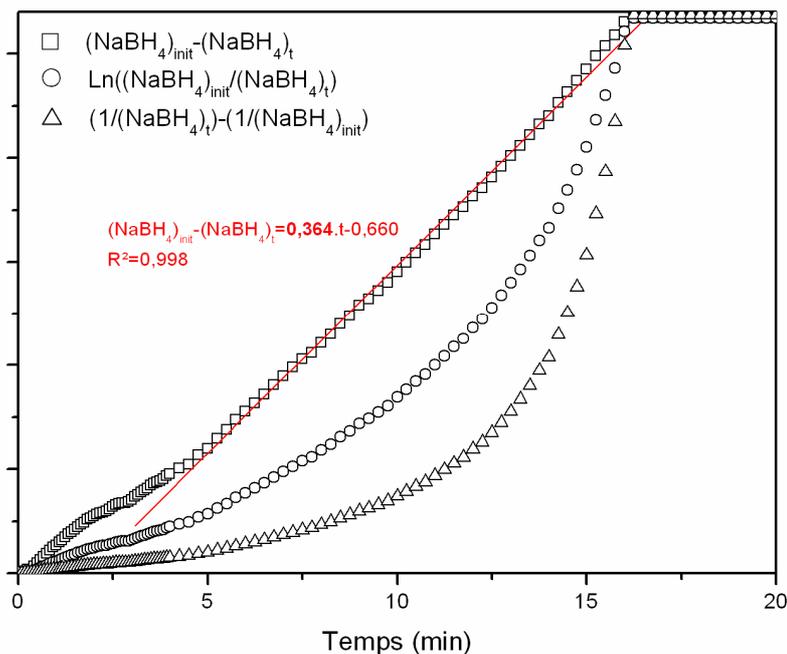


Figure III.14. Détermination de l'ordre de réaction par rapport à la concentration en NaBH_4 pour un essai à $T = 30 \text{ °C}$.

De la même manière que pour l'essai à 30 °C, le modèle cinétique simple a été appliqué à l'hydrolyse catalysée réalisée à 80 °C. La Figure III.15 montre les résultats obtenus. Un ordre de zéro ($[\text{NaBH}_4]_{\text{init}} - [\text{NaBH}_4]_t = f(t)$) est observé. Cependant, on note une inflexion pour les faibles concentrations en NaBH_4 (sur les derniers points de cette courbe, $t > 0,41 \text{ min}$). Ceci refléterait un changement d'ordre de réaction en fonction de la concentration en NaBH_4 pour une température donnée, caractérisé par une transition d'une cinétique d'ordre zéro à une cinétique d'ordre supérieur. Cependant, la contrainte de mesure (5 s) et la cinétique due aux hautes températures entraînent une faible quantité de points expérimentaux. Par conséquent, nous ne pouvons pas déterminer en l'état la valeur de l'ordre que nous supposons, en l'état, supérieur à 0 ($n > 0$, Tableau III.5). La constante de vitesse a été calculée comme étant $k_0 = (0,41 \pm 0,09) \text{ mol}_{\text{NaBH}_4} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$.

^{xviii} Les calculs de la constante de vitesse k_0 d'après la pente β sont présentés en annexe C.

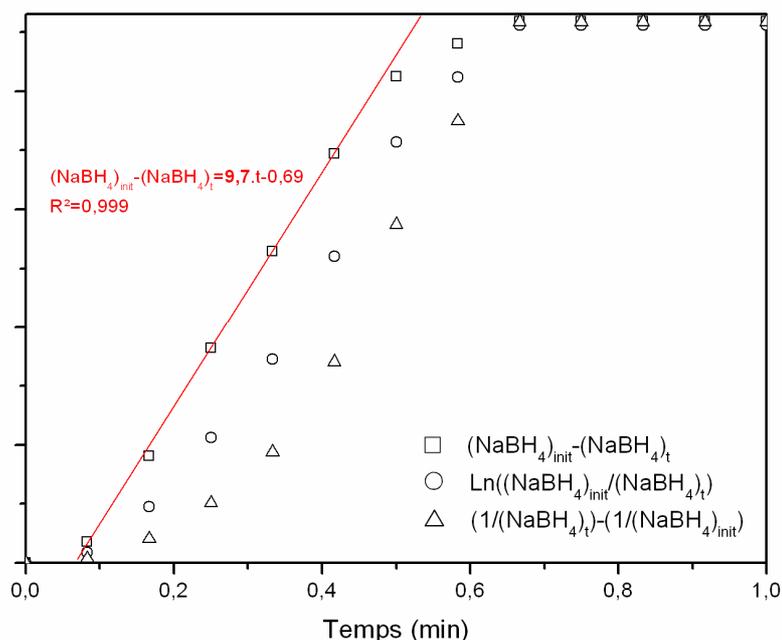


Figure III.15. Détermination de l'ordre de réaction par rapport à la concentration en NaBH₄ pour un essai à T= 80 °C.

Dans la littérature, le nombre d'études reportant une cinétique d'ordre un par rapport à la concentration en NaBH₄ est très limité. Par exemple, Guella et coll. [Guella, 2006] et Patel et coll. [Patel, 2008] ont déterminé un tel ordre pour des catalyseurs Pd/C. Ce nombre limité d'études vient du fait que certaines d'entre elles ne considèrent que le début de la réaction, et annoncent une cinétique d'ordre zéro pour les hautes concentrations en NaBH₄ [Ingersoll, 2007 ; Kojima, 2006]. On note cependant dans ces travaux une inflexion due au dégagement d'hydrogène en fin de réaction (lorsque la concentration en NaBH₄ diminue) qui n'est pas prise en compte par les auteurs. En fait, la cinétique évolue durant leur expérience comme nous avons pu l'observer pour nos essais aux températures supérieures à 45 °C (Tableau III.5). Récemment, des travaux ont suggéré que la cinétique d'hydrolyse du NaBH₄ ne peut pas être simplement décrite par une cinétique d'ordre zéro car elle est dépendante d'un trop grand nombre de paramètres (par exemple le rapport $n_{\text{cata}}/n_{\text{NaBH}_4}$, la concentration de NaBH₄ et/ou la température [Dai 2008b ; Moon, 2008]). Zhang et coll. [Zhang, 2007] ont montré, à l'aide du modèle simple, que la réaction d'hydrolyse du NaBH₄ catalysée par Ru/C obéit à une cinétique particulière qui est fonction de la température, avec un ordre de zéro à basse température (25-55 °C) et un ordre de un à haute température (55-85 °C). Hung et coll. [Hung, 2008] ont observé le même comportement avec Ru/ γ -Al₂O₃. Ces études ne montrent pas de changement de cinétique au cours de l'hydrolyse à une température donnée. Or, la cinétique que nous mesurons à 80 °C est fonction de la concentration en NaBH₄. Très peu

d'études montrent un changement de cinétique, au cours de l'hydrolyse, pour une température donnée. Ces dernières se basent sur des modèles cinétiques plus complexes que sont le modèle de Michaelis-Menden [Dai, 2008b] ou le modèle de Langmuir-Hinshelwood [Zhang, 2007]. Une discussion autour de ces modèles sera développée dans les paragraphes suivants. Enfin, les hautes températures favorisant la cinétique d'adsorption/désorption des réactifs et des produits à la surface du catalyseur ainsi que les réactions d'hydrolyse des intermédiaires réactionnels, la diminution du taux d'hydrogène généré pourrait être due à la diminution de la quantité de BH₄⁻ pouvant venir s'adsorber à la surface. Ce sont ici les phénomènes de diffusion des espèces BH₄⁻ au sein du milieu réactionnel qui limiteraient la cinétique de la réaction comme cela a été suggéré par Kojima et coll. [Kojima, 2006] et Fernandes et coll. [Fernandes, 2009b].

Toutes les données expérimentales des hydrolyses aux températures de réaction (5-90 °C) ont été exploitées de la même manière que celles obtenues à 30 et 80 °C (décrites précédemment). Les ordres de réaction par rapport à la concentration en NaBH₄ ainsi déterminés sont présentés dans le Tableau III.5.

Tableau III.5. Ordre de réaction et constante de vitesse pour les différents essais d'hydrolyse en fonction de la température.

T (°C)	Ordre de réaction		β (mol _{NaBH₄} ·L ⁻¹ ·min ⁻¹)	$\Delta\beta$	k_0 (mol _{NaBH₄} ·min ⁻¹ ·g _{cata} ⁻¹)	Δk_0
	Haute [NaBH ₄]	Basse [NaBH ₄]				
5	0		0,033	0,001	0,0013	0,0003
10	0		0,027	0,001	0,0014	0,0003
20	0		0,127	0,001	0,005	0,001
30	0		0,364	0,002	0,014	0,003
40	0		0,748	0,007	0,029	0,005
45	0	n>0 ; ϵ >(80±2)%	1,64	0,03	0,063	0,02
50	0	n>0 ; ϵ >(71±2)%	1,96	0,03	0,08	0,02
60	0	n>0 ; ϵ >(65±2)%	4,0	0,2	0,16	0,03
70	0	n>0 ; ϵ >(67±2)%	6,3	0,6	0,28	0,07
80	0	n>0 ; ϵ >(64±2)%	9,7	0,8	0,41	0,09
90	0	n>0 ; ϵ >(60±2)%	10	2*	0,5	0,2*

* L'erreur élevée sur ces valeurs est due à la cinétique très rapide (quasi instantanée) de l'hydrolyse à 90 °C.

Il apparaît que la réaction est d'ordre zéro par rapport à la concentration en NaBH_4 pour les hautes concentrations en NaBH_4 , et ce, quelle que soit la température. Nous mettons en évidence un changement d'ordre de réaction, pour les hautes températures, en fonction de la concentration en NaBH_4 (correspondant à des conversions supérieures à 60 %). La transition se situe à 45 °C.

II.2.1.2. *Energie apparente d'activation*

L'énergie apparente d'activation a été déterminée sur l'intervalle de température 10-90 °C par tracé du logarithme népérien de la constante de vitesse k_0 en fonction de l'inverse de la température (Figure III.16). L'évolution de $\ln(k_0)$ n'est pas linéaire sur l'ensemble de l'intervalle de température. Elle est caractérisée par un changement de pente à 45 °C, ce qui suggère un changement d'énergie apparente d'activation de la réaction.

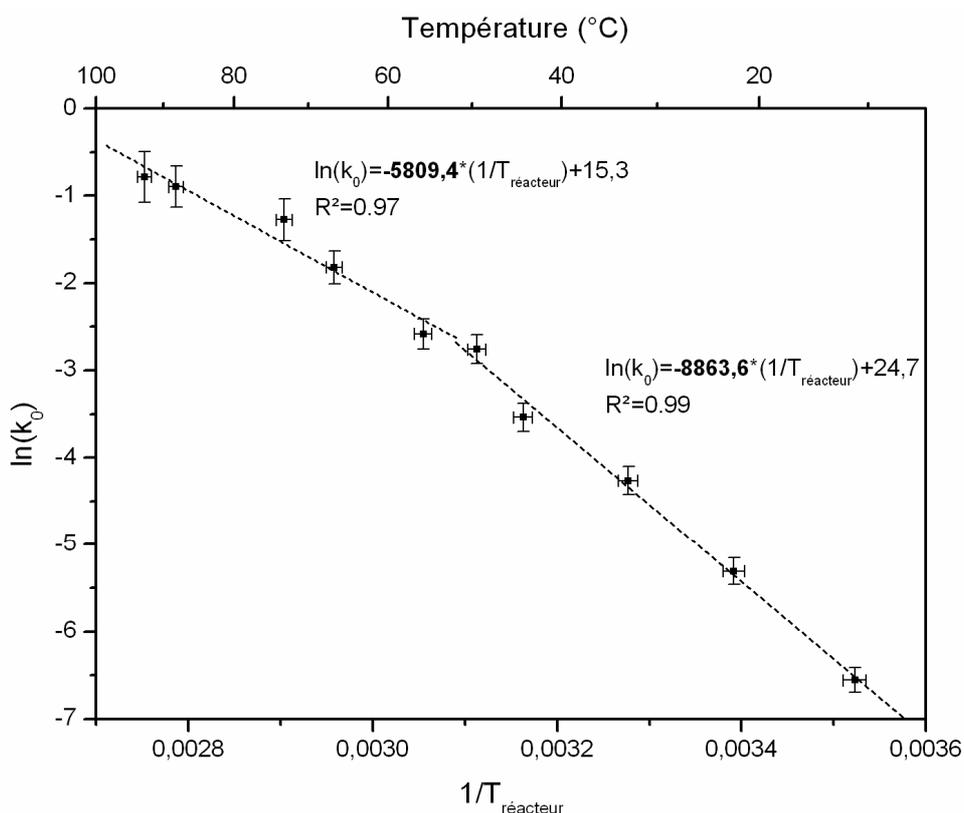


Figure III.16. Tracé de $\ln(k_0)$ en fonction de l'inverse de la température.

Aux basses températures, en deçà de 45 °C, la pente γ est de -8863,6 K, ce qui correspond à une énergie apparente d'activation E_{a1} de (74 ± 3) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Concernant l'hydrolyse spontanée de NaBH_4 , l'énergie apparente d'activation est constante sur la plage de température 30-80 °C (cf. paragraphe I.4, p. 117) et peut donc être comparée à l'énergie

apparente d'activation de l'hydrolyse catalysée sur les deux plages de températures mises en évidence : 5-45 °C (E_{a1}) et 45 - 90 °C (E_{a2}). La valeur E_{a1} est très voisine de celle déterminée pour l'hydrolyse spontanée ($E_a = (80 \pm 8) \text{ kJ.mol}^{-1}$) à des conversions de 5 à 35 %. En d'autres termes, sur la plage de température de 5-45 °C, l'énergie apparente d'activation est peu modifiée par l'utilisation de nanoparticules de cobalt pour l'hydrolyse catalysée de NaBH_4 . Cet état de fait suggère que le catalyseur $nCoA$ n'influe que légèrement sur la barrière d'activation de la réaction d'hydrolyse. Ici, il offre surtout des sites d'adsorption pour BH_4^- et H_2O . Une énergie apparente d'activation de 70-75 kJ.mol^{-1} (Annexe B) a été obtenue pour du cobalt ou du nickel sous forme de poudre dans des conditions expérimentales similaires (0-35 °C, 13 mass.% de cobalt) [Kaufman, 1985]. D'autres études reportent des énergies apparentes d'activation plus faibles (Annexe B) mais elles montrent d'importantes différences dans les conditions expérimentales, ne rendant pas pertinente toute comparaison directe. Par conséquent, la présence de catalyseur ne contribue qu'à augmenter le taux d'hydrogène généré ce qui est relié à l'augmentation du nombre de sites actifs en surface.

Aux hautes températures, c'est-à-dire au-delà de 45 °C, la régression linéaire donne une pente γ de -5809,4 K et une énergie apparente d'activation E_{a2} de $(48 \pm 8) \text{ kJ.mol}^{-1}$. Sur cet intervalle de température, l'énergie apparente d'activation pour l'hydrolyse catalysée est différente de l'énergie apparente d'activation pour l'hydrolyse spontanée ($E_a = (80 \pm 8) \text{ kJ.mol}^{-1}$). Malheureusement, une discussion comparative avec les données de la littérature est ici difficile puisqu'il n'existe à notre connaissance aucune donnée bibliographique pertinente. En effet, l'ensemble des études sur l'hydrolyse catalysée du borohydrure de sodium se limite strictement au domaine de température $10 < T < 50$ °C (Annexe B).

Notre étude sur l'hydrolyse catalysée du NaBH_4 par $nCoA$ montre donc une différence significative de l'énergie apparente d'activation obtenue à basse température par rapport à celle obtenue à haute température, la température de transition étant de 45 °C. La diminution de l'énergie apparente d'activation est certainement due à un changement de mécanisme [Tomishige, 2000]. Plus précisément, elle impliquerait une modification de l'étape limitante de la réaction d'hydrolyse catalysée du NaBH_4 . Nous discuterons de ce point dans les paragraphes suivants.

II.2.2. Modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood

Pour les essais réalisés à $45\text{ °C} < T < 90\text{ °C}$, un changement d'ordre de réaction a été observé en fonction de la concentration en NaBH₄^{xix}. Aux hautes concentrations en NaBH₄, la cinétique est d'ordre zéro d'après le modèle cinétique simple. Aux basses concentrations en NaBH₄, la cinétique est d'ordre supérieur. Le modèle cinétique simple ne permet pas, d'une part de déterminer l'ordre exact de la cinétique aux basses concentrations en NaBH₄ (noté « n » dans le Tableau III.5), et d'autre part d'intégrer ce changement de cinétique en fonction de la concentration en NaBH₄.

Pour intégrer ce changement de cinétique, il a été nécessaire d'appliquer un modèle cinétique plus complexe. Les modèles d'Eley-Rideal et de Michaelis-Menden (Annexe C) ne prennent en compte que l'adsorption d'une espèce, BH₄⁻, à la surface du catalyseur alors H₂O réagit en restant en solution. Or Hannauer et coll. [Hannauer, 2009] ont montré, en étudiant la compétition entre les réactions de méthanolyse et d'hydrolyse du NaBH₄ dans des conditions expérimentales proches des nôtres, qu'il y a bien adsorption du méthanol et de l'eau à la surface du catalyseur. Par conséquent, le modèle de Langmuir-Hinshelwood, qui envisage l'adsorption des deux espèces BH₄⁻ et H₂O à la surface du catalyseur, a été choisi. Zhang et coll. [Zhang, 2007] ont adapté ce modèle à l'hydrolyse catalysée du NaBH₄ (Eq. 16, et annexe C) afin de pouvoir étudier la cinétique de cette réaction catalysée par Ru/C, où une évolution de l'ordre de la réaction par rapport à la concentration en NaBH₄ a été observée. Pour cela, ils ont émis l'hypothèse que la cinétique de la réaction d'hydrolyse aux basses concentrations en NaBH₄ est une cinétique d'ordre un.

$$\left([BH_4^-]_0 - [BH_4^-]\right) + \frac{1}{K_1} \ln\left(\frac{[BH_4^-]_0}{[BH_4^-]}\right) = \left(\frac{m_{cat} k_L}{V_{sol}}\right) \cdot t \quad \text{Eq. 16}$$

L'utilité de ce modèle est de pouvoir à travers la constante d'adsorption K₁ décrire la cinétique d'ordre zéro à haute concentration en NaBH₄ et d'ordre un aux basses concentrations (ou haute température). Selon la valeur de la constante d'adsorption K₁, trois situations peuvent se présenter :

- La cinétique d'ordre zéro prédomine (K₁ élevée).
- La cinétique apparente est une combinaison de cinétique d'ordre zéro et d'ordre un.
- La cinétique d'ordre un est majoritaire (K₁ faible).

^{xix} Chapitre III, Paragraphe II.2.1.1, p. 128.

La valeur de K_1 est dépendante de quatre paramètres : K_0 la constante d'équilibre dans l'état de référence, T_0 la température dans l'état de référence, $\Delta_{ads}H$ l'enthalpie d'adsorption des espèces BH_4^- et H_2O à la surface du catalyseur, et la température T (Eq. 17) :

$$K_1 = K_0 \exp\left(\frac{\Delta_{ads}H}{RT_0} - \frac{\Delta_{ads}H}{RT}\right) \quad \text{Eq. 17}$$

Les deux paramètres K_0 et $\Delta_{ads}H$ étant fonction du catalyseur, leur détermination est présentée dans les paragraphes suivants.

II.2.2.1. Constante d'adsorption K_0

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood étant appliqué sur l'intervalle de température 45-90 °C, la température minimum, $T_0 = 45$ °C, a été prise comme référence. A cette température, $K = K_0$. Le maximum du coefficient de régression R^2 obtenu lors de la linéarisation de $\left([BH_4^-]_0 - [BH_4^-]\right) + \frac{1}{K} \ln\left(\frac{[BH_4^-]_0}{[BH_4^-]}\right)$ en fonction de t a été recherché (Figure III.17.a). Ce maximum (0,99905) correspond à la valeur optimale^{xx} de K_0 qui est de $(1,2 \pm 0,1)$ L.mol⁻¹. La Figure III.17.b illustre l'influence de la valeur de K_0 puisque le modèle diverge pour des valeurs arbitrairement fixées à 0,5 et 6 L.mol⁻¹. Cette valeur K_0 est dépendante du catalyseur et de la température de l'état de référence. Zhang et coll. [Zhang, 2007] ont notamment obtenu une valeur K_0 de 220 L.mol⁻¹ à 25 °C pour le catalyseur supporté Ru/C.

II.2.2.2. Enthalpie d'adsorption $\Delta_{ads}H$

En se basant sur la valeur de K_0 obtenue à $T_0 = 45$ °C, l'enthalpie d'adsorption a été calculée à 80 °C pour le maximum du coefficient de régression R^2 égal à $0,994843 \pm 0,000002$ (Figure III.18.a). L'enthalpie d'adsorption $\Delta_{ads}H$ est de $-(33,0 \pm 0,5)$ kJ.mol⁻¹. Cette valeur est confirmée par la comparaison présentée sur la Figure III.18.b et est voisine de celle obtenue par Zhang et coll. [Zhang, 2007] à 85 °C pour un catalyseur supporté Ru/C, c'est-à-dire $-(35 \pm 5)$ kJ.mol⁻¹.

^{xx} L'incertitude de $\pm 0,1$ L.mol⁻¹ pour K_0 correspond à une variation du coefficient de régression de $\pm 0,000002$.

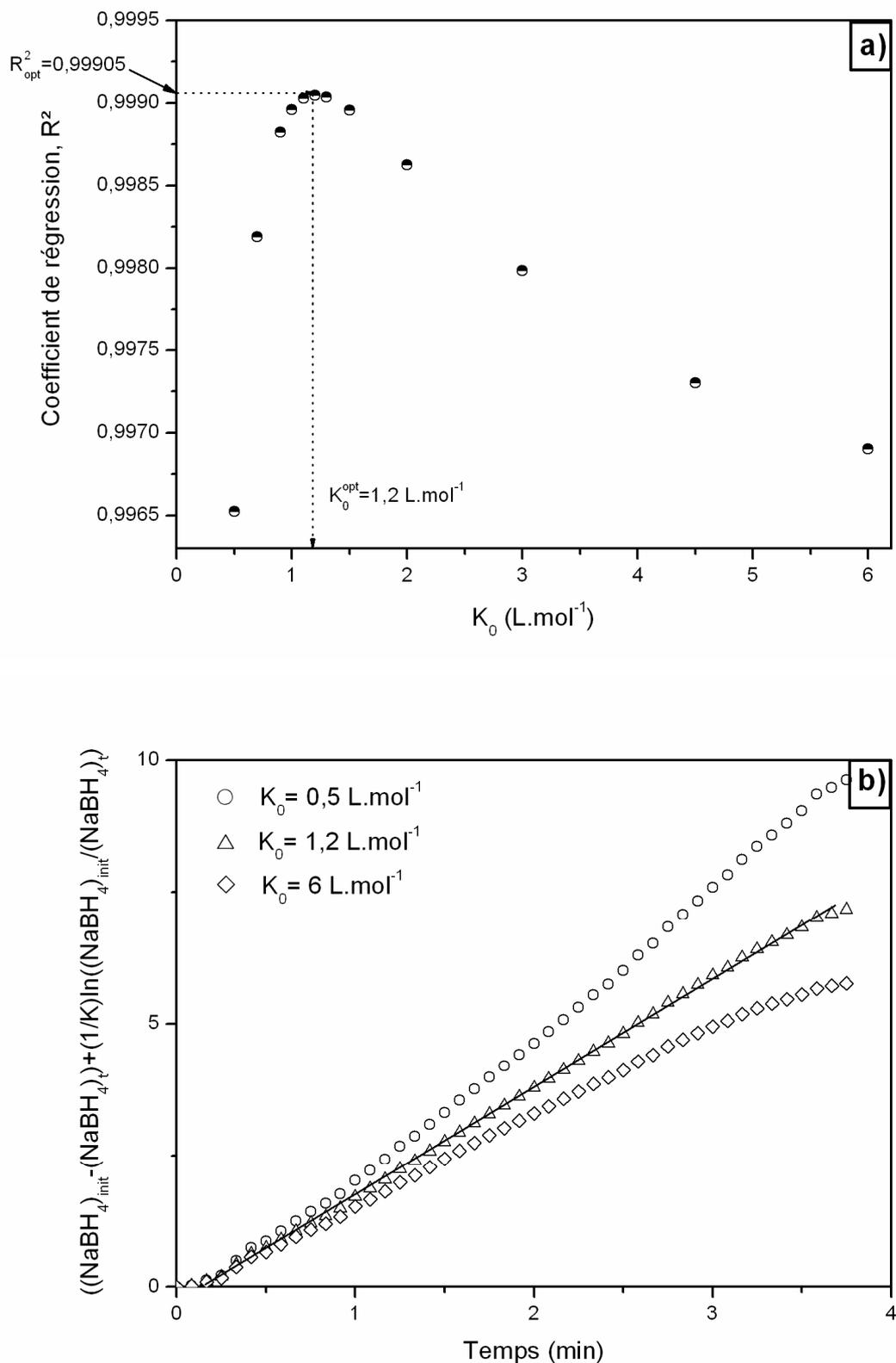


Figure III.17. a) Evolution du coefficient de régression R^2 en fonction de la variable K_0 utilisée dans le modèle de Langmuir-Hinshelwood à $T_0 = 45^\circ\text{C}$. b) Divergence du modèle pour des valeurs de $K_0 = 0,5$ et 6 L.mol^{-1} .

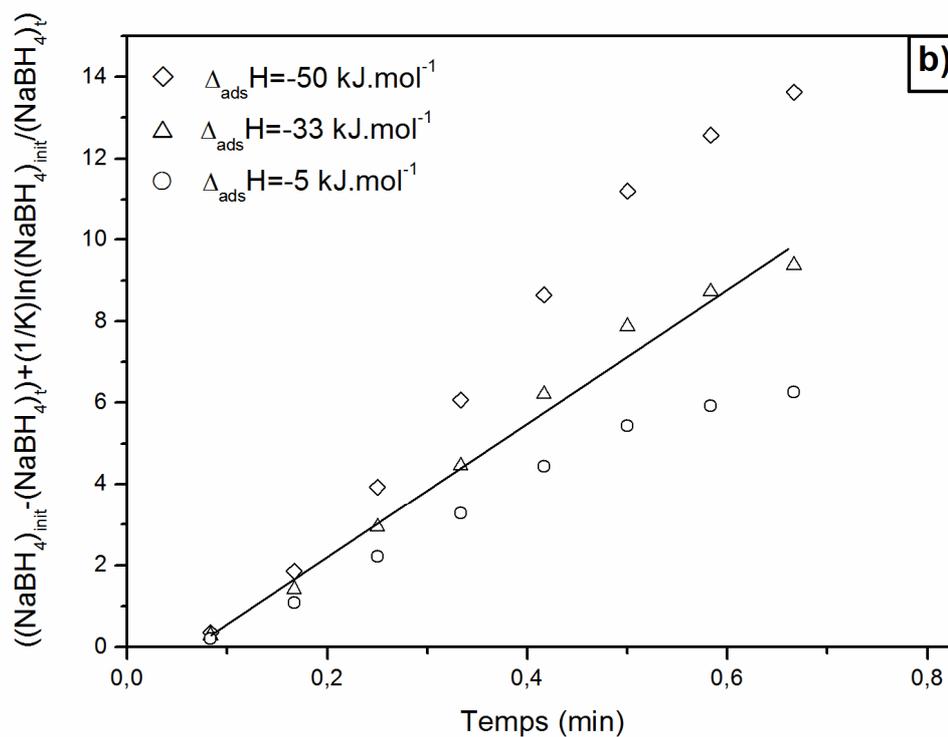
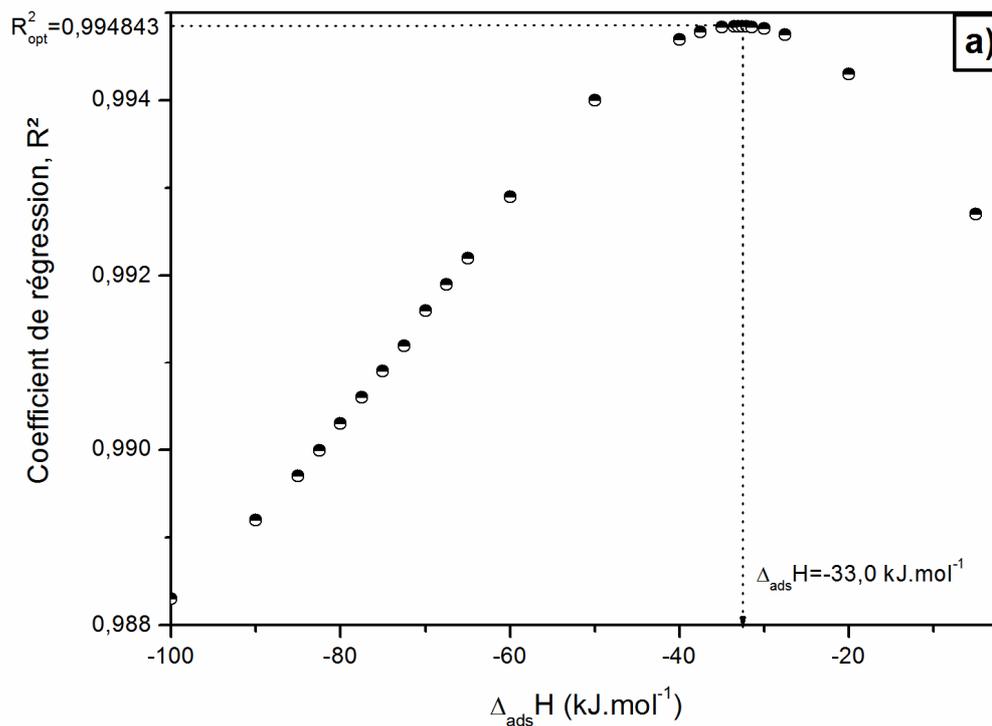


Figure III.18. a) Evolution du coefficient de régression R^2 en fonction de la variable $\Delta_{\text{ads}}H$ utilisée dans le modèle de Langmuir-Hinshelwood. $K_0 = 1,2 \text{ L.mol}^{-1}$; $T_0 = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$. b) Divergence du modèle pour les valeurs de $\Delta_{\text{ads}}H = -5$ et -50 kJ.mol^{-1} .

II.2.2.3. Energie apparente d'activation

Connaissant les valeurs de K_0 et $\Delta_{\text{ads}}H$, le modèle de Langmuir-Hinshelwood a été appliqué à l'ensemble des résultats d'hydrolyse catalysée obtenus pour les températures de 45 à 90 °C^{xxi}. Les coefficients de régression étant supérieurs à 0,992, le modèle permet de décrire correctement la cinétique à ces températures, et la pente χ de la linéarisation permet de déterminer la constante de vitesse k_L pour chaque température (Tableau III.6). Le tracé du logarithme népérien de la constante de vitesse k_L en fonction de l'inverse de la température au sein du réacteur est présenté sur la Figure III.19.

Tableau III.6. Détermination des constantes de vitesse k_L selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

T (°C)	χ (mol.min ⁻¹ .L ⁻¹)	$\Delta \chi$	R ²	k_L (mol.min ⁻¹ .g _{cata} ⁻¹)	Δk_L
45	2,1	0,2	0,9994	0,08	0,02
50	2,6	0,2	0,9994	0,10	0,02
60	5,1	0,5	0,9924	0,21	0,04
70	9	1	0,9955	0,42	0,10
80	18	2	0,9948	0,7	0,2
90	21	4	0,9992	1,0	0,3

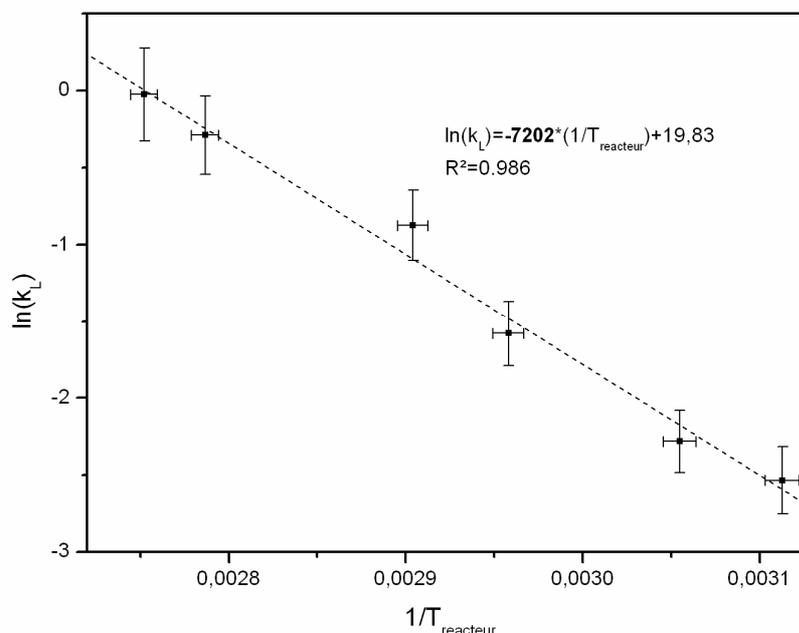


Figure III.19. Tracé de $\ln(k_L) = f(1/T)$.

^{xxi} Le modèle de Langmuir-Hinshelwood n'a pas été appliqué aux résultats d'hydrolyse catalysée obtenus pour les températures inférieures à 45 °C car, sur ce domaine de température, nous n'observons pas d'évolution de l'ordre de la réaction par rapport à la concentration en NaBH_4 .

Pour le domaine de températures considéré ($45 < T < 90$ °C), l'évolution de $\ln(k_L)$ est une droite dont la pente ϕ est -7202 K. Par conséquent, l'énergie apparente d'activation pour le catalyseur de référence (*nCoA*) par le modèle de Langmuir-Hinshelwood est de $E_a^{LH} = (60 \pm 9)$ kJ.mol⁻¹. Ceci nous permet d'obtenir une indication sur l'énergie apparente d'activation sur l'ensemble de la réaction d'hydrolyse (pour des conversions de 5 % à 80 %), puisque le modèle de Langmuir-Hinshelwood permet de décrire la cinétique de la réaction aux hautes et basses concentrations en NaBH₄. Cependant, cette valeur ne peut pas être directement comparée à la valeur de l'énergie apparente d'activation déterminée par le modèle cinétique simple pour lequel les constantes de vitesses ont été déterminées par régression linéaire uniquement aux hautes concentrations en NaBH₄ (pour des conversions de 5 % à 50 %), c'est-à-dire pour une cinétique d'ordre 0.

En résumé, le modèle de Langmuir-Hinshelwood a été appliqué sur le domaine de température $45 < T < 90$ °C pour l'hydrolyse catalysée de NaBH₄. Le modèle permet de prendre en compte l'évolution de la cinétique en fonction de la concentration en NaBH₄ au cours d'une hydrolyse complète. La cinétique observée aux basses concentrations de NaBH₄ est une cinétique d'ordre un, alors qu'elle est de zéro aux hautes concentrations. La constante d'adsorption K_0 dans l'état de référence ($T_0 = 45$ °C) est de $(1,2 \pm 0,1)$ L.mol⁻¹, et l'enthalpie d'adsorption des espèces BH₄⁻ et H₂O à la surface du catalyseur, $\Delta_{ads}H$, de $-(33,0 \pm 0,5)$ kJ.mol⁻¹. L'énergie apparente d'activation de l'hydrolyse catalysée de NaBH₄ dans ce domaine de température est de $E_a^{LH} = (60 \pm 9)$ kJ.mol⁻¹.

II.3. Proposition de mécanisme

L'ordre par rapport à la concentration en NaBH₄ est, dans nos conditions expérimentales, fonction de la concentration en NaBH₄. Il est de zéro à toutes températures mais il passe à une valeur de 1 à des températures supérieures à 45 °C et des concentrations en NaBH₄ faibles (conversion > 45 %). Pour Peña-Alonso et coll. [Peña-Alonso, 2007], une hydrolyse catalysée ayant une cinétique d'ordre zéro suit le mécanisme d'Eley-Rideal supposant la chimisorption dissociative de BH₄⁻ et la réaction des espèces adsorbées^{xxii} avec l'eau en solution. La chimisorption dissociative de BH₄⁻ en BH₃ et H⁻ sur deux sites métalliques différents est admise par la majorité des auteurs [Dai, 2008b ; Guella, 2006 ; Hoolbrook, 1971 ; Kaufman, 1985 ; Peña-Alonso, 2007]. Cependant, il n'existe pas à notre

^{xxii} Le mécanisme proposé par Peña-Alonso et coll. [Peña-alonso, 2007] est présenté au chapitre II, paragraphe III.3.4, p. 88.

connaissance de mise en évidence de ces espèces adsorbées, ni de discussion sur la nature des sites d'adsorption. La question qui se pose donc est de déterminer la nature (oxyde, métal, borure ou autre) du site d'adsorption de BH_4^- sachant que la densité électronique du bore est abaissée par la présence des hydrures. Ceci sera l'objet du chapitre suivant. En l'état, nous nommerons « A » le site d'adsorption de BH_4^- .

Notre étude cinétique suggère un mécanisme d'hydrolyse selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood qui suppose l'adsorption à la surface du catalyseur des deux réactifs, BH_4^- et H_2O . Par conséquent, la présence d'un deuxième site d'adsorption, « B », nécessairement différent de celui du BH_4^- , est à envisager. En fait, étant donné la structure électronique de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau, le site d'adsorption B doit être nécessairement déficitaire en électrons. La Figure III.20 propose donc un mécanisme pour la réaction d'hydrolyse catalysée par $n\text{CoA}$ en accord avec notre étude cinétique. Celui-ci peut se décomposer en sept étapes :

- La première (I) est l'adsorption de BH_4^- et de H_2O sur des sites catalytiques de surface A et B, respectivement.
- L'étape II est la réaction entre un hydrure de BH_4^- adsorbé et un proton de l'eau adsorbée, générant une première molécule d'hydrogène.
- Simultanément, l'hydroxyle adsorbé réagit avec l'atome de bore via un de ses doublets. L'intermédiaire BH_3OH adsorbé est ainsi formé (Etape III). C'est le premier intermédiaire réactionnel de l'hydrolyse du NaBH_4 [Mochalov, 1965b].
- L'étape IV est celle relative à l'évolution de l'intermédiaire BH_3OH . Faute de preuve expérimentale, deux hypothèses sont à considérer :
 - L'espèce BH_3OH^- désorbe (étape IV.1). Cette hypothèse est accréditée par l'observation de BH_3OH^- en solution par RMN [Guella, 2006]. Le site actif A étant alors disponible, le mécanisme se répète avec adsorption d'un ion BH_4^- (étape V) ou d'un intermédiaire réactionnel comme BH_3OH^- en solution.
 - L'espèce adsorbée BH_3OH reste adsorbée sur le site A et une nouvelle molécule d'eau s'adsorbe sur le site B (étape IV.2, Figure III.20). Très peu d'études ont clairement postulé que l'espèce restait adsorbée [Peña-Alonso, 2007] et aucune étude à notre connaissance n'apporte une réponse précise à cette hypothèse. L'hydrolyse du BH_3OH adsorbé continue alors suivant le même schéma mécanistique que celui décrit pour

BH_4^- (étape VI). C'est ainsi que la deuxième molécule d'hydrogène et le deuxième intermédiaire réactionnel $\text{BH}_2(\text{OH})_2$ adsorbé se forme. Ce processus se répète jusqu'à la formation de la quatrième molécule d'hydrogène et la formation de l'intermédiaire réactionnel $\text{B}(\text{OH})_4^-$ adsorbé.

Au final, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ désorbe au cours de l'étape VII libérant le site catalytique A.

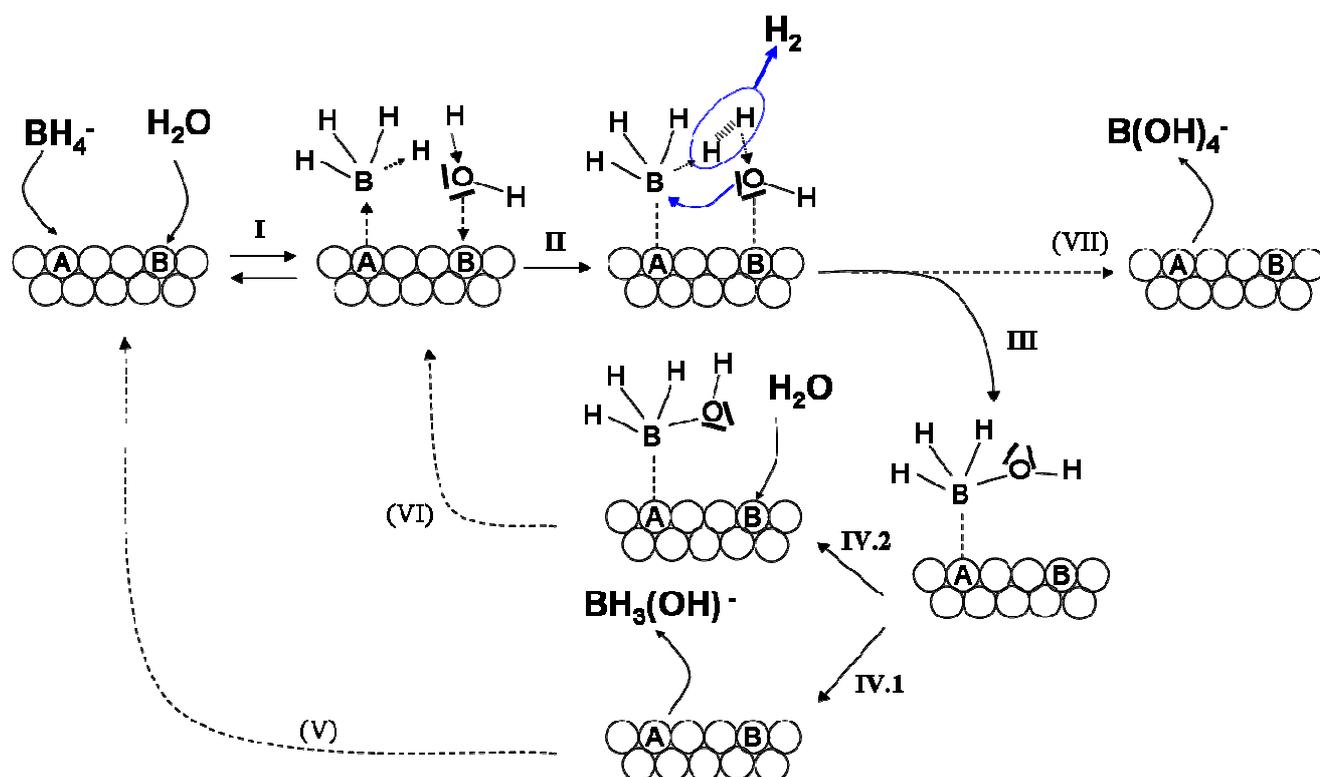


Figure III.20. Schéma d'un mécanisme pour l'hydrolyse catalysée du NaBH_4 .

Nous avons vu précédemment que, dans nos conditions expérimentales, la cinétique de la réaction d'hydrolyse pouvait être d'ordre zéro ou d'ordre un par rapport à la concentration en NaBH_4 . Comment le mécanisme proposé peut-il être adapté pour intégrer ces deux cinétiques ? Une cinétique d'ordre zéro signifie que la réaction d'hydrolyse est indépendante de la concentration en NaBH_4 au cours du temps. En d'autres termes, la quantité d'ions BH_4^- est importante dans la couche de diffusion adjacente à la surface du catalyseur. Dans notre mécanisme, si l'on considère que l'adsorption/désorption des espèces n'est pas l'étape limitante [Peña-Alonso, 2007], tous les sites A disponibles peuvent être occupés par autant d'ions BH_4^- . Il y a alors saturation des sites en surface du catalyseur. Dans ce cas, les étapes II et III de la réaction d'hydrolyse du BH_4^- deviennent les étapes limitantes. Un site actif A ne pourra adsorber un nouveau BH_4^- qu'une fois que BH_3OH^- a désorbé (étape V) si l'on considère que les intermédiaires réactionnels sont désorbés de la surface, ou qu'une fois que

B(OH)_4^- a désorbé (étape VII) si l'on considère que les intermédiaires réactionnels restent adsorbés à la surface du catalyseur. Une cinétique d'ordre un signifie que la réaction d'hydrolyse est dépendante de la concentration en NaBH_4 au cours du temps. De plus, cette cinétique est observée dans nos essais pour les faibles concentrations en NaBH_4 , c'est-à-dire quand la quantité d'ions BH_4^- est très faible dans la couche de diffusion adjacente à la surface du catalyseur. Ici, l'étape limitante serait la diffusion de cette espèce du milieu réactionnel jusqu'à la surface du catalyseur, plutôt que la réaction des espèces adsorbées.

En résumé, un mécanisme décrivant l'hydrolyse catalysée du NaBH_4 a été proposé. Celui-ci est en accord avec les cinétiques de réaction observées qui ont par ailleurs été décrites par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Le mécanisme proposé suppose l'adsorption de BH_4^- et de H_2O sur deux sites d'adsorption différents et propose une réaction en plusieurs étapes avec formation des différents intermédiaires de réaction. L'adaptation de ce mécanisme aux différentes cinétiques observées a été discutée. Pour continuer ce travail, nous avons choisi de préciser la nature des sites actifs de surface A et B. Ceci est l'objet du chapitre IV.

III. Conclusion

Des études cinétiques ont été réalisées pour l'hydrolyse spontanée et l'hydrolyse catalysée de NaBH₄ dans le cas de l'utilisation d'un catalyseur de référence à base de cobalt. Celles-ci avaient pour but de déterminer les grandeurs cinétiques caractéristiques que sont le taux d'hydrogène généré, l'ordre de réaction par rapport à la concentration en NaBH₄ et l'énergie apparente d'activation.

Nous avons tout d'abord confirmé que l'hydrolyse spontanée de NaBH₄ présente un mécanisme de réaction impliquant des ions H₃O⁺ générés in-situ. Une cinétique d'ordre zéro par rapport à la quantité initiale de NaBH₄ a été déterminée. La cinétique de la réaction a été reliée à l'évolution du *pH*, confirmant les résultats de la littérature quant à la diminution du taux d'hydrogène généré quand le *pH* augmente. Les taux d'hydrogène généré au cours de cette réaction ont été déterminés pour un domaine de température de 30 à 80 °C. Ces taux sont faibles : au maximum de 0,53 mL.s⁻¹ à 80 °C pour une conversion de 5 %. L'énergie apparente d'activation de la réaction d'hydrolyse du NaBH₄ a été déterminée. Nous avons montré qu'elle est élevée et qu'elle n'est pas constante en fonction du degré de conversion : E_a = (80±8) kJ.mol⁻¹ pour des conversions de 5 % à 35 % et E_a = (100±8) kJ.mol⁻¹ pour des conversions de 35 % à 50 %.

L'étude cinétique de l'hydrolyse catalysée de NaBH₄ par les nanoparticules de cobalt *nCoA* a tout d'abord montré que ces nanoparticules présentent une activité catalytique pour cette réaction. L'allure de la courbe du volume d'hydrogène généré en fonction du temps est différente d'une hydrolyse spontanée. Elle se décompose en quatre étapes :

- Etape I : temps d'induction.
- Etape II : temps de stabilisation.
- Etape III : réaction catalytique.
- Etape IV : fin de réaction.

C'est durant l'étape III que les taux d'hydrogène généré sont déterminés. L'étude de l'hydrolyse catalysée en fonction de la quantité de catalyseur à 80 °C et n_{H₂O}/n_{NaBH₄} = 9 a montré que le taux d'hydrogène généré est proportionnel à la quantité de catalyseur utilisée. L'ordre de réaction par rapport à NaBH₄ a été déterminé à partir du modèle cinétique simple. La réaction d'hydrolyse catalysée de NaBH₄ présente une cinétique d'ordre zéro en début de réaction, c'est-à-dire aux hautes concentrations en NaBH₄. Nous avons de plus observé une

cinétique d'ordre un en fin de réaction correspondant aux basses concentrations en NaBH_4 , et ceci uniquement pour les températures supérieures à $45\text{ }^\circ\text{C}$. Nous avons donc mis en évidence un changement dans le mécanisme de la réaction à $45\text{ }^\circ\text{C}$. Ce changement de mécanisme est confirmé par la détermination de l'énergie apparente d'activation de l'hydrolyse catalysée de NaBH_4 . Pour le domaine de température de $5\text{-}45\text{ }^\circ\text{C}$, l'énergie apparente d'activation est égale à $74\pm 3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pour les températures supérieures à $45\text{ }^\circ\text{C}$, l'énergie apparente d'activation diminue à $48\pm 8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ce changement de mécanisme a été modélisé par le modèle de Langmuir-Hinshelwood permettant d'intégrer simultanément des cinétiques d'ordre zéro et d'ordre un. La constante d'adsorption K_0 à $45\text{ }^\circ\text{C}$ a été calculée ($1,2\pm 0,1\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$) et l'enthalpie d'adsorption $\Delta_{\text{ads}}H$ des ions BH_4^- a été estimée ($-33,0\pm 0,5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Sur la base de nos résultats cinétiques, un mécanisme réactionnel pour l'hydrolyse catalysée du NaBH_4 par les nanoparticules de cobalt a été proposé. Ce mécanisme est en accord avec le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood. Il repose sur l'adsorption de BH_4^- et H_2O à la surface du catalyseur sur deux sites actifs A et B de nature différente.

Deux questions restent en suspens à l'issue de ce chapitre :

- La nature exacte des espèces adsorbées et de celles en solution aux différentes conversions de la réaction d'hydrolyse catalysée de NaBH_4 . Cette étude serait nécessaire pour affiner le mécanisme proposé mais ne sera pas abordée dans nos travaux.
- La nature exacte des deux sites actifs A et B n'a pas été discutée. En effet, une connaissance plus approfondie de l'état de surface du catalyseur avant, pendant et après hydrolyse est nécessaire. Cette étude est proposée dans le chapitre suivant.

**Chapitre IV. Contribution à l'identification d'une
phase active Co_xB_y**

Le chapitre précédent a permis d'établir des données fondamentales concernant la cinétique de la réaction d'hydrolyse catalysée du NaBH_4 par des nanoparticules de cobalt. Cette étude a abouti à la proposition d'un mécanisme basé sur l'adsorption de l'ion BH_4^- et de l'eau à la surface du catalyseur, le mécanisme étant en accord avec le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood. Cependant, la nature des sites d'adsorption n'a pas été discutée car il est nécessaire d'avoir une connaissance approfondie de l'état de surface du catalyseur avant hydrolyse. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre II, nombre d'études ont montré l'efficacité du borure de cobalt en tant que catalyseur (voir par exemple [Dai, 2008a]). Aussi, des études ont montré que les catalyseurs à base de cobalt, qu'ils soient oxydes ou sous forme de sels, évoluaient aux premiers instants de l'hydrolyse pour former le borure de cobalt, reconnu comme étant la phase catalytiquement active [Kaufman, 1985 ; Krishnan, 2007 ; 2008 ; Schlesinger, 1953c]. Cependant, la stœchiométrie exacte de cette phase borure n'a pas été déterminée (cf. Chapitre II). De plus, des études récentes ont suggéré la formation de différentes phases, comme le cobalt métallique, l'oxyde et le borate de cobalt, en plus ou à la place de la phase borure de cobalt [Liu, 2009a ; Wu, 2009]. En outre, dans le cadre de notre étude, il a été nécessaire de préciser l'état de surface du catalyseur avant et après hydrolyse pour répondre aux questions suivantes :

- Quel est l'état de surface initial du catalyseur ?
- Quel est l'état de surface du catalyseur après hydrolyse ?
- Y a-t-il évolution de la surface du catalyseur au cours de l'hydrolyse et, le cas échéant, quelle est la nature de la phase catalytiquement active formée ?

Nous tenterons de répondre à ces questions en nous focalisant tout d'abord sur la caractérisation physico-chimique des nanoparticules de cobalt, avant et après hydrolyse. Ensuite, dans une deuxième partie, nous étudierons l'influence de la nature chimique du catalyseur. Cette étude se conclura par une discussion sur la nature des sites actifs en surface selon le modèle proposé précédemment et au regard des résultats obtenus dans ce chapitre.

I. Evolution du catalyseur

Les nanoparticules de cobalt $n\text{CoA}$ sont composées d'un cœur de cobalt métallique nanocristallisé avec une couche d'oxyde en surface [Bönneman, 2003]. Afin de déterminer la nature exacte de cette couche de surface et son évolution au cours de la réaction d'hydrolyse, les nanoparticules ont été caractérisées avant ($n\text{CoA}$) et après hydrolyse ($n\text{CoT}$). Cette

démarche a été complétée par une tentative de caractérisation des nanoparticules in-situ, c'est-à-dire durant la réaction d'hydrolyse.

I.1. Caractérisation avant / après hydrolyse

I.1.1. Analyse chimique élémentaire (ICP-AES)

Les nanoparticules ont tout d'abord été analysées pour déterminer leur composition élémentaire. A l'état initial (*nCoA*), les nanoparticules sont constituées à 84 mass.% de cobalt. La présence de carbone (6 mass.%) et d'aluminium (0,9 mass.%) indique la présence d'autres phases, probablement des surfactants utilisés pour la synthèse de ces particules. A l'état initial, les *nCoA* ne contiennent pas de bore en quantité mesurable par la technique ICP-AES. Après hydrolyse (*nCoT*), on observe une diminution de la quantité de cobalt (76,5 mass.%), de même que pour le carbone (2,0 mass.%) et l'aluminium (0,2 mass.%). On observe par contre la présence de bore dans les particules *nCoT* à hauteur de 0,8 mass.%. Les autres éléments ont des concentrations inférieures à 0,1 mass.%. On notera que l'oxygène n'a pas été mesuré par cette méthode.

I.1.2. Diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X permet d'obtenir des informations sur les phases cristallisées et le diamètre des cristallites. La Figure IV.1 montre les pics de diffraction dont le principal est situé à $44,34^\circ(2\theta)$ pour les deux échantillons, *nCoA* et *nCoT*. Ces pics sont attribués à la structure cubique à faces centrées du cobalt. En se basant sur la largeur à mi-hauteur du pic, l'équation de Scherrer [Scherrer, 1918] permet de déterminer la taille des nanocristallites de cobalt qui est de 2-3 nm pour l'échantillon *nCoA*. Cette information nous permet de déduire que le cœur des particules de cobalt n'est pas uniforme mais composé d'un amas de nanocristallites. Leur taille n'évolue pas au cours de l'hydrolyse. Alors qu'aucun oxyde de cobalt cristallisé n'est observé pour les nanoparticules *nCoA*, celles après hydrolyse *nCoT* présentent deux pics larges situés à $37,0$ et $60,2^\circ(2\theta)$. Ces pics révèlent la présence d'une phase oxyde CoO mal cristallisée.

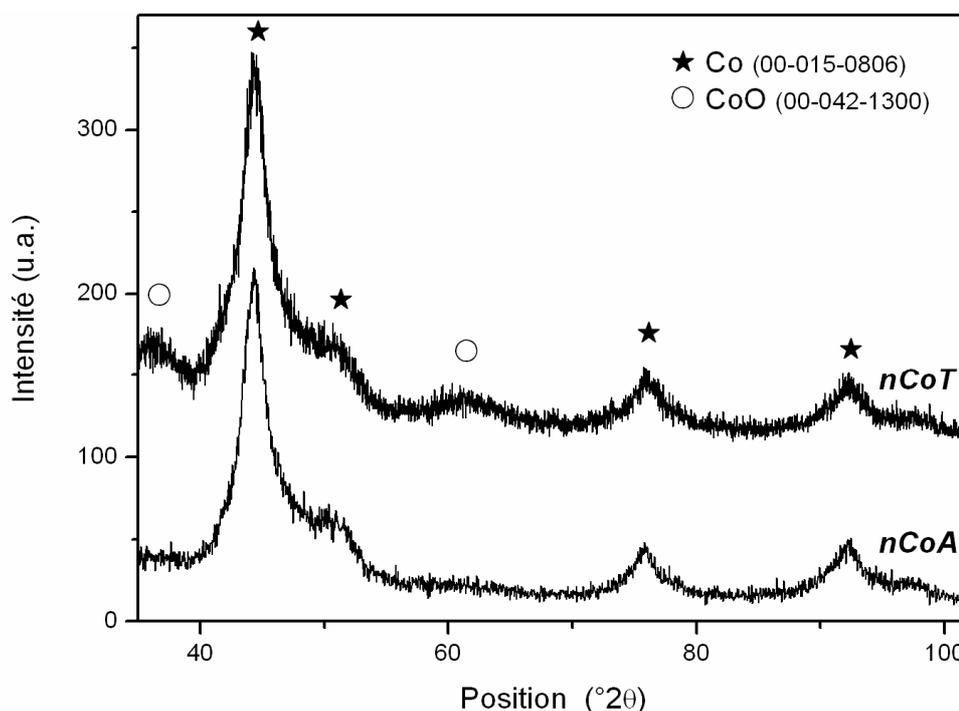


Figure IV.1. Diffractogramme sur poudre pour les nanoparticules *nCoA* et *nCoT*.

I.1.3. Diffraction des rayons X Synchrotron sur poudre

Par comparaison avec la diffraction des rayons X sur diffractomètre conventionnel, la luminosité et la résolution du rayonnement synchrotron en font une technique parfaitement adaptée à la caractérisation des catalyseurs et à la détection de phases en faible quantité. Le rapport signal sur bruit étant bien plus faible qu'en DRX conventionnel sur poudre, il est possible de mettre en évidence des pics de faibles intensités attribués à des phases en faibles quantités ou mal cristallisées. La démarche est ici identique aux caractérisations menées par DRX conventionnel : analyse des nanoparticules avant (*nCoA*) et après hydrolyse avec lavage et séchage (*nCoT*). Un essai supplémentaire a été réalisé sur des nanoparticules après hydrolyse sans lavage (*nCoS*), afin de savoir s'il pouvait y avoir évolution des nanoparticules au cours du lavage et du séchage. Les diffractogrammes des rayons X Synchrotron sont présentés sur la Figure IV.2.

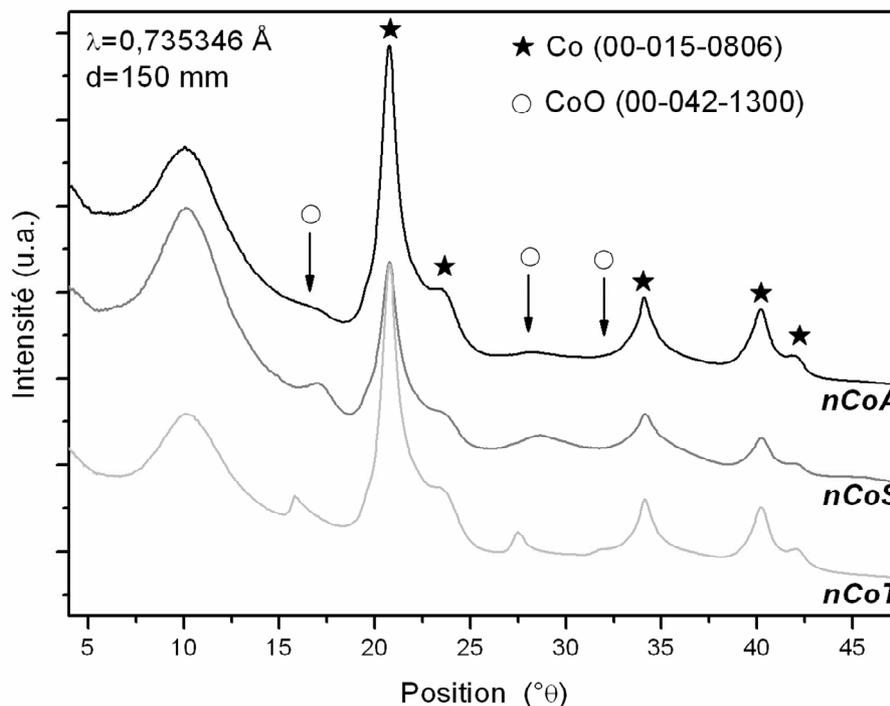


Figure IV.2. Diffractogramme des rayons X Synchrotron sur les nanoparticules avant hydrolyse (*nCoA*), après hydrolyse en suspension (*nCoS*) et après hydrolyse, lavage et séchage (*nCoT*).

La présence d'un fond de luminescence et du pic large à $\sim 10^\circ(2\theta)$ est due à la diffusion des rayons X par le capillaire en verre. Les pics à $20,7-23,9-34,1-40,2$ et $42,0^\circ(2\theta)$ présents pour *nCoA* sont attribués au cobalt métallique qui cristallise dans le système cubique (CFC) avec un paramètre de maille de $3,544 \text{ \AA}$ (ICDD#00-015-0806). Ces pics sont présents pour les échantillons *nCoS* et *nCoT* en accord, pour *nCoT*, avec les observations par DRX sur poudres (Figure IV.1). Trois autres pics, dont les positions varient en fonction des échantillons ($17,0$ et $28,4$ pour *nCoA* ; $17,2$ et $28,6$ pour *nCoS* et $15,8-27,5$ et $31,8$ pour *nCoT*), ainsi qu'un épaulement à $\sim 19,6^\circ(2\theta)$, sont observés. Ces pics sont attribués au composé CoO (système cubique, ICDD 042-1300), dont les positions pour un composé massif sont $16,1-26,5-31,1^\circ(2\theta)$. La variation de la position des pics de diffraction pourrait être expliquée par la formation d'une solution solide $\text{Co}_{(1-a)}\text{O}$, formation qui pourrait être favorisée par la croissance de CoO en surface des nanoparticules et en solution. Entre *nCoS* et *nCoT*, le séchage des nanoparticules a pour effet d'améliorer la cristallinité du composé CoO.

I.1.4. Microscopie électronique à Transmission (MET)

L'observation par Microscopie Electronique à Transmission (MET) (Figure IV.3.a) montre une distribution en taille homogène pour les nanoparticules avant hydrolyse avec un diamètre moyen de 10-12 nm, ce qui est en accord avec les travaux publiés par Bönnemann et coll. [Bönnemann, 2003]. Il n'est pas possible de distinguer sur les clichés la présence d'une couche en surface. Une agglomération des particules recouvertes par une couche de surface bien cristallisée est visible pour l'échantillon $n\text{CoT}$ (Figure IV.3.b). Cette couche d'oxyde est attribuée par micro-diffraction au composé CoO en accord avec le composé détecté par DRX.

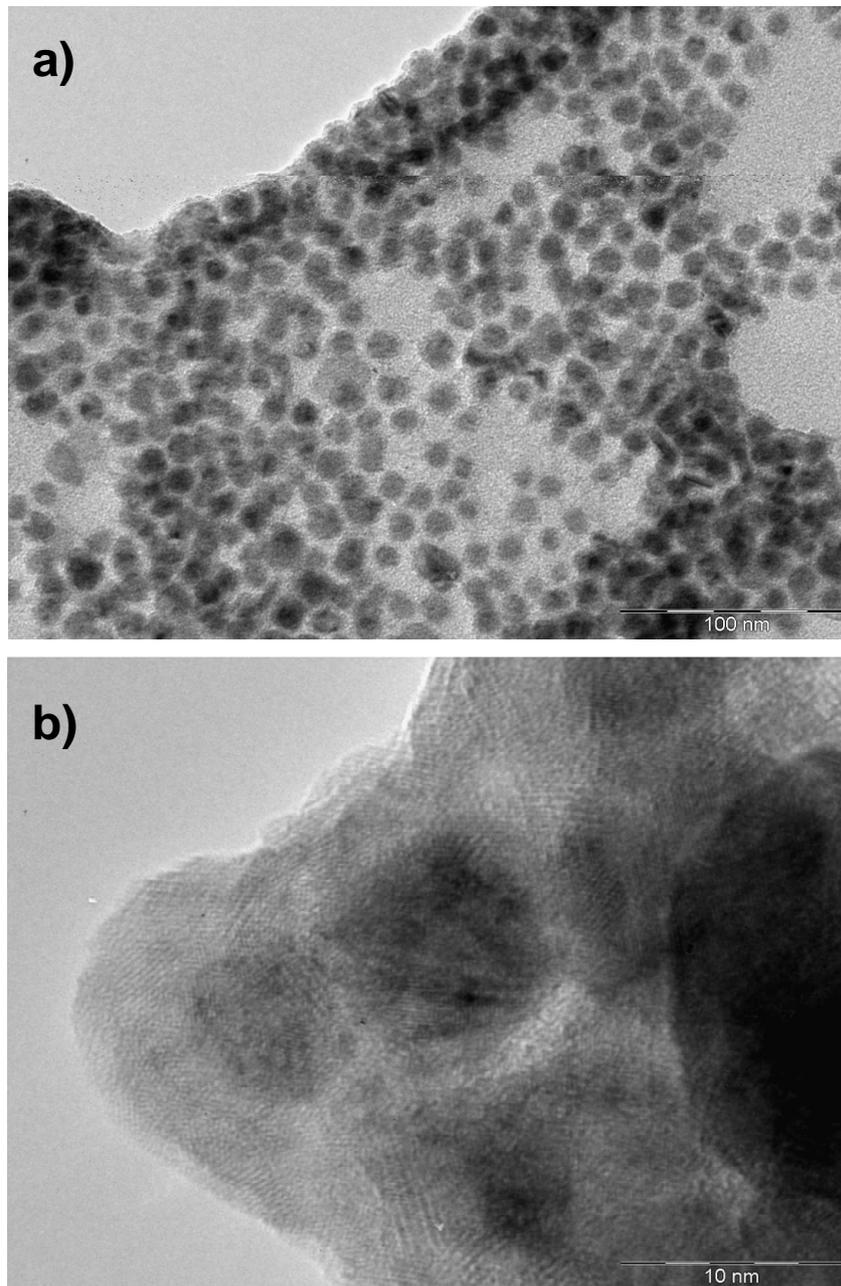


Figure IV.3. Observation MET des nanoparticules: a) $n\text{CoA}$, b) $n\text{CoT}$.

I.1.5. Mesures magnétiques

Un moment magnétique spécifique à saturation, M_s , de $104 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ est mesurée pour les nanoparticules avant hydrolyse (Figure IV.4). Cette grandeur pour le cobalt métallique sous forme massive valant $160 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$, la quantité de cobalt métallique à cœur est estimée à 65 mass.%. Connaissant la quantité totale de cobalt dans l'échantillon $n\text{CoA}$ (84 mass.%, ICP-AES), il peut être déduit que 20 mass.% de Co appartient à une autre phase que le cobalt métallique. Pour l'échantillon après hydrolyse ($n\text{CoT}$), le moment magnétique spécifique à saturation diminue de $70 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$, ce qui correspond à une quantité de 45 mass.% de cobalt métallique. D'après les mesures par ICP-AES, la proportion de cobalt dans la phase oxyde après hydrolyse est estimée à 40 mass.%. Néanmoins, l'évolution de la concentration totale en cobalt, observée précédemment, même si elle entraîne une erreur élevée (31,5 mass.% de Co en phase oxyde si l'on considère 76,5 mass.% de Co au lieu de 84 mass.%), permet d'indiquer une augmentation de la quantité de phase oxyde après hydrolyse.

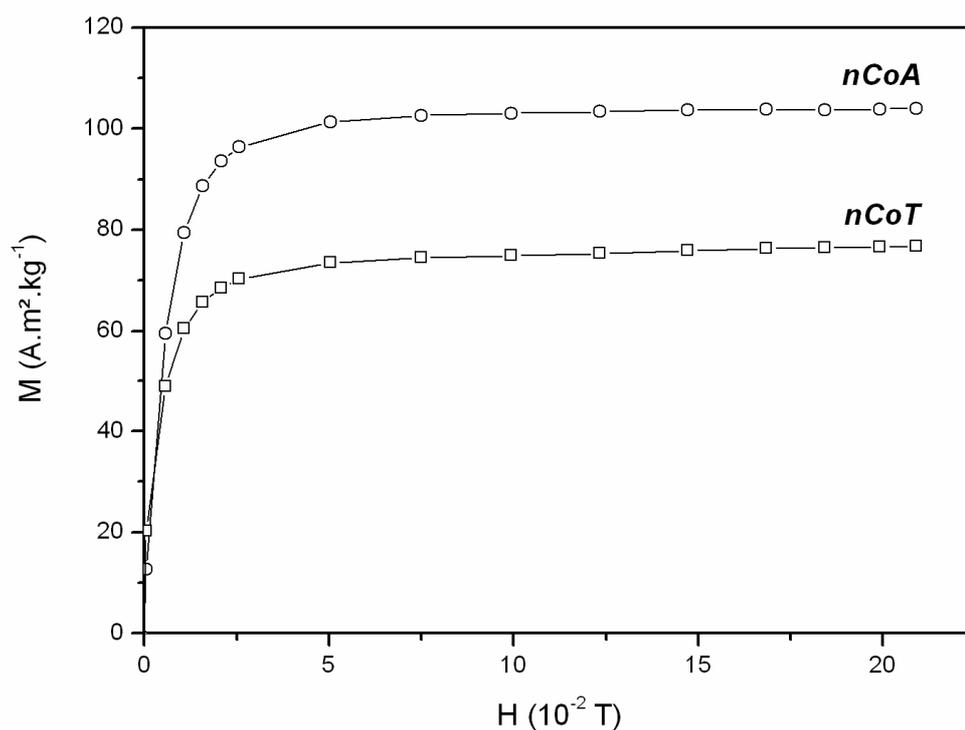


Figure IV.4. Courbes d'aimantation spécifique des nanoparticules de cobalt avant ($n\text{CoA}$) et après ($n\text{CoT}$) hydrolyse ($T=25^\circ\text{C}$).

I.1.6. Spectroscopie par photo-émission X (XPS)

Afin d'avoir une information sur la composition de la couche de surface et l'état d'oxydation des éléments, une analyse XPS a été réalisée. Les spectres du Co 2p_{3/2} pour les nanoparticules de cobalt *nCoA* et *nCoT* sont présentés sur la Figure IV.5. Les énergies de liaison sont de 777,9 eV pour le cobalt Co(0) et 781,0 eV pour Co(II). Ces deux pics sont présents pour le spectre de la Figure IV.5. Par conséquent, avant hydrolyse, le cobalt des nanoparticules existe sous deux états d'oxydation, 0 et +II. Les aires sous pics sont en proportion 50 % / 50 % ce qui indique que la couche de surface (où le cobalt a un degré d'oxydation de +II) a une épaisseur inférieure à 2 nm, dans l'hypothèse où la couche serait uniforme en épaisseur. Cette faible épaisseur de CoO observée par XPS est en très bon accord avec la faible intensité des pics de CoO pour *nCoA* observé par DRX Synchrotron. Après hydrolyse (*nCoT*), les pics correspondant aux deux degrés d'oxydation sont toujours présents mais en proportion 30 % / 70 %. La quantité de cobalt de degré d'oxydation +II a augmenté, correspondant à une couche d'oxyde de surface plus épaisse, d'environ 3 nm, toujours dans l'hypothèse où la couche serait uniforme en épaisseur.

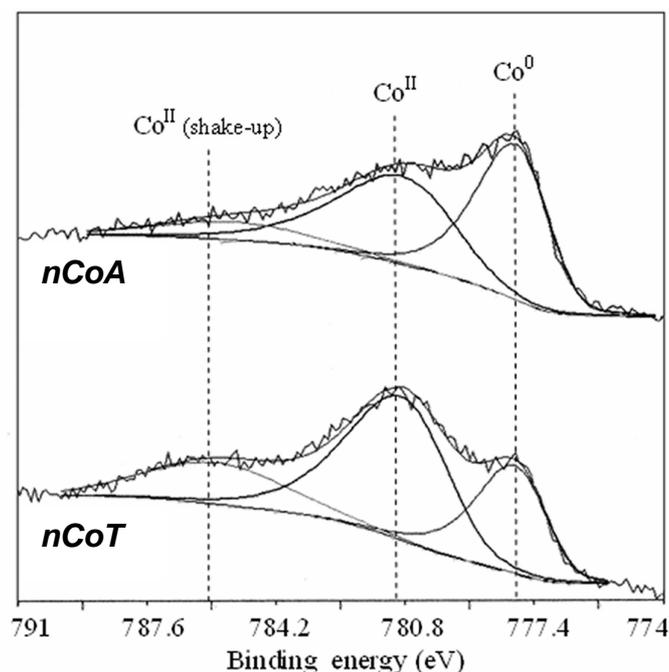


Figure IV.5. Analyse XPS des nanoparticules (spectres Co 2p_{3/2}) avant (*nCoA*) et après (*nCoT*) hydrolyse.

La détection par XPS de cobalt métallique et de cobalt de degré d'oxydation +II à la surface induit deux hypothèses non vérifiables en l'état, le volume sondé par l'analyse XPS étant de $700\mu\text{m} \times 300\mu\text{m} \times 5\text{nm}$:

- Soit la couche de surface est constituée uniquement d'oxyde de cobalt mais dans ce cas une partie des particules dans le volume sondé n'est pas oxydée.
- Soit l'ensemble des particules sondées est oxydé mais alors la couche de surface est hétérogène, contenant de l'oxyde de cobalt incorporant des nanocristallites de cobalt métallique.

Les observations MET des particules $n\text{CoT}$ (Figure IV.3.b) semble confirmer l'hypothèse d'une couche d'oxyde uniforme en surface mais ces observations, bien que représentatives de la majorité des particules, n'excluent pas la possibilité de particules non oxydées.

Les nanoparticules contiennent par ailleurs des traces de sodium (<1 %) mais le bore n'a pas été détecté par XPS, à contrario des analyses chimiques élémentaires par ICP-AES. Ceci exclut l'hypothèse d'un mauvais lavage des particules (présence de borate ou de borohydrure) et implique que le bore ne serait pas contenu à la surface du catalyseur, mais à une profondeur supérieure à la profondeur de pénétration du faisceau XPS estimé à 5 nm.

De ces observations, deux hypothèses quant à la localisation du bore peuvent être suggérées :

- Soit le bore est positionné sous la couche d'oxyde précédemment discutée, ce qui supposerait la formation d'une couche de composé boré, celui-ci étant alors recouvert en fin de réaction par une couche d'oxyde.
- Soit le bore constituant d'une couche de borure de cobalt est remplacé par l'oxygène, conduisant alors à la formation d'une couche d'oxyde [Chen, 2006].

Enfin, les nanoparticules avant et après hydrolyse contiennent une importante quantité de carbone, environ 45 % pour $n\text{CoA}$ et 60 % pour $n\text{CoT}$. Or, il n'y a pas eu d'observation nette d'une couche carbonée par MET (Figure IV.3. a. et b.). La présence de carbone pour les nanoparticules $n\text{CoA}$ s'explique simplement par la procédure de synthèse appliquée puisque celle-ci utilise des surfactants carbonés ($\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$) [Bönnemann, 2003]. La présence de carbone pour les particules $n\text{CoT}$ peut s'expliquer par une non-élimination des surfactants après lavage.

I.1.7. Spectroscopie infrarouge (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'étudier la nature des liaisons chimiques à la surface des nanoparticules. La Figure IV.6 présente les spectres du KBr pur, des nanoparticules avant ($n\text{CoA}$) et après ($n\text{CoT}$) hydrolyse.

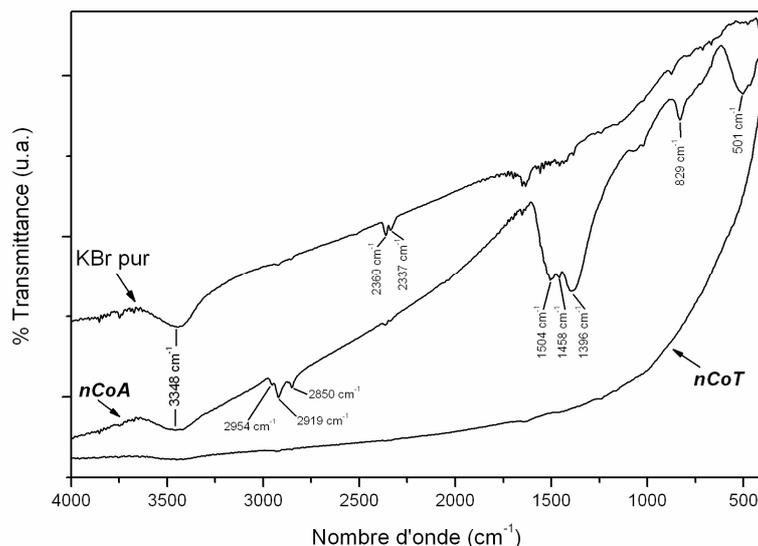


Figure IV.6. Spectres IR de KBr pur et des nanoparticules avant (*nCoA*) et après (*nCoT*) hydrolyse.

Le pic d'absorption large ($3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$; groupement hydroxyle) et le doublet ($2360/2337\text{ cm}^{-1}$; dioxyde de carbone) sont relatifs au KBr et à l'atmosphère durant l'essai. Le spectre IR des nanoparticules *nCoA* montre plusieurs pics d'absorption dont les principaux sont situés à ~ 2900 , ~ 1400 , 829 et 501 cm^{-1} . Les pics à $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ sont attribués aux vibrations (étirement) des liaisons C-H, ce qui est en accord avec la présence de surfactant ($\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$) utilisé pour la synthèse de ces nanoparticules [Bönnemann, 2003]. De même, les pics présents entre 1400 et 1500 cm^{-1} sont associés aux déformations angulaires des liaisons H-C-H. Enfin, les autres pics (829 et 501 cm^{-1}) sont attribués au carbonate de cobalt. Le composé est particulièrement identifié par les deux derniers pics cités, les bandes d'absorption caractéristiques étant situées à 1420 , 850 et 700 cm^{-1} [Coblentz, 2005]. La position de ces bandes est dépendante de l'hydratation du composé, ceci expliquant les différences dans la position des pics expérimentaux observés. La phase carbonate de cobalt, non observée par diffraction des rayons X, peut être considérée comme amorphe.

Le spectre IR des nanoparticules après hydrolyse (*nCoT*) présente une forte absorption dans le domaine $1000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. De plus, nous n'observons ni les pics caractéristiques des liaisons C-H ($\sim 2900\text{ cm}^{-1}$), ni ceux attribués au carbonate de cobalt, particulièrement dans le domaine $500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ où la transmittance augmente. Cela nous permet d'émettre deux hypothèses :

- La couche de surfactant en surface serait détruite au cours de l'hydrolyse, ce qui est en accord avec l'agglomération des particules observée par MET.
- Le carbonate de cobalt serait réduit au cours de l'hydrolyse.

1.2. Discussion

Un résumé des résultats obtenus par les caractérisations physico-chimiques des nanoparticules de cobalt avant et après hydrolyse est présenté dans le Tableau IV.1. Ces caractérisations ont permis de définir l'état des particules avant et après réaction. Initialement, les nanoparticules sont composées d'un cœur de cobalt métallique, constitué d'un amas de nanocristallites dont la taille est estimée à 2-3 nm. Ces nanoparticules sont recouvertes d'une couche composée d'oxyde et de carbonate de cobalt insuffisamment cristallisés pour une observation par DRX, d'une épaisseur maximale de 2 nm. A l'état final, les nanoparticules, toujours de cobalt métallique nanocristallisé à cœur, sont agglomérées par une couche d'oxyde de cobalt de même nature mais qui semble mieux cristallisée que les nanoparticules initiales. La présence de carbonate de cobalt n'est plus observée par IR-TF mais, par ICP-AES, une forte teneur en carbone et des traces de bore sont observées.

Tableau IV.1. Caractérisations physico-chimiques des nanoparticules avant ($n\text{CoA}$) et après ($n\text{CoT}$) hydrolyse.

	$n\text{CoA}$	$n\text{CoT}$
Analyse chimique élémentaire^{xxiii}		
Co (mass.%)	84,0	76,5
Al (mass.%)	0,9	0,2
C (mass.%)	6,0	2,0
B (mass.%)	0,0	0,8
Magnétisme (mass.% de cobalt métallique)		
	65	45
Morphologie		
MET	D = 10-15 nm	Agglomérats 100 – 200 nm
Magnétisme	< 12 nm	< 12 nm
DRX	Co métallique (nanocristallites 2-3 nm)	Co métallique (nanocristallites 2-3 nm) Oxyde de cobalt CoO
Propriétés de surface		
XPS	Co(0)/Co(II)= 50 % / 50 % Epaisseur de la couche de surface < 2 nm 45 % de C	Co(0)/Co(II) = 30 % / 70 % Epaisseur de la couche de surface ~ 3 nm 60 % de C
IR-TF	-C-H ; CoCO_3	-

^{xxiii} Comme précisé dans le chapitre I, les mesures d'analyse élémentaire ne prennent en compte ni l'oxygène, ni l'hydrogène.

Il est difficile, avec les éléments expérimentaux et bibliographiques à notre disposition, d'affirmer si l'agglomération des nanoparticules a lieu durant la réaction d'hydrolyse ou durant l'étape de lavage et séchage après hydrolyse. Les particules sont initialement recouvertes d'une couche de surfactants ($\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$) [Bönnemann, 2003], mais il n'est pas exclu que la couche de surfactant soit détruite au cours de l'hydrolyse, soit du fait de la température des essais, soit du fait des propriétés réductrices du NaBH_4 . Les nanoparticules n'étant pas supportées, celles-ci ont tendance à s'agglomérer du fait d'interactions électrostatiques entre les phases adsorbées en surface, notamment quand la surface des nanoparticules est modifiée par un agent réducteur fort comme NaBH_4 . Concernant la couche d'oxyde en surface des nanoparticules, celle-ci peut se former au cours de la réaction ainsi que lors des étapes de lavage et de séchage.

Connaissant en partie l'état de surface des nanoparticules avant et après hydrolyse, l'hypothèse proposée pour expliquer l'évolution des nanoparticules est la suivante. Pour des nanoparticules avant hydrolyse, la couche mixte d'oxyde et de carbonate de cobalt est réduite par le borohydrure de sodium en solution. Krishnan et coll. ont montré, à partir de Co_3O_4 ou de LiCoO_2 , la formation d'une phase borure de cobalt après hydrolyse du NaBH_4 , qui après traitement thermique est identifiée comme étant du CoB [Krishnan, 2007] ou du Co_2B [Krishnan, 2009]. Nous émettons l'hypothèse que cette réduction entraîne la formation d'une phase catalytique active Co_xB_y . Ce borure de cobalt serait plus stable en condition réductrice (présence de BH_4^-) que la phase oxide [Krishnan, 2007 ; Schlesinger, 1953c]. La présence de bore dans l'échantillon *nCoT* confirme cette hypothèse. La formation d'une phase Co_xB_y est communément admise [Dai, 2008a ; Jeong, 2005 ; Kaufman, 1985 ; Ye, 2007 ; Zhao, 2007], même si sa mise en évidence expérimentale est encore problématique. En effet, premièrement, la phase Co_xB_y formée est amorphe [Huang, 2008 ; Ingersoll, 2007 ; Kaufman, 1985 ; Patel, 2007]. Pour la mettre en évidence, les chercheurs impliqués procèdent à des traitements thermiques sous atmosphère inerte (~ 500 °C ; ~ 3 h). De cette manière, le CoB [Krishnan, 2007], le Co_2B [Krishnan, 2009], le Co_3B [Walter, 2008] ou un mélange de borure [Jeong, 2007] ont été identifiés. Par analyse chimique élémentaire, la majorité des études publiées confirme la formation de borure de cobalt Co_2B en déduisant simplement la stœchiométrie du composé sur l'approximation que les nanoparticules sont homogènes en composition [Dai, 2008a ; Glavec, 1992 ; 1993 ; Schelsinger, 1953c]. Schlesinger et coll. [Schelsinger, 1953c] suggèrent l'existence d'un mélange de cobalt métallique Co^0 et d'un autre borure CoB , tout comme Krishnan et coll. [Krishnan, 2007 ; 2008] qui suppose la formation de Co^0 , CoO , CoB ,

$\text{CoO}_{(4-d)}\text{B}_{(d/4)}$ mais aussi de $\text{Co}(\text{BO}_2)_2$. Force est de constater qu'aujourd'hui la nature exacte de la phase active des catalyseurs à base de cobalt reste sujet à controverse. Une toute récente étude a même suggéré la formation possible de $\text{Co}(\text{OH})_2$, celle-ci étant aussi une phase catalytiquement active [Liu, 2009a]. En tout état de cause, les contradictions sont dues à quatre choses :

- les différences dans les conditions expérimentales d'hydrolyse,
- les natures chimiques différentes des catalyseurs à base de cobalt utilisés,
- l'oxydation des borures en présence d'oxygène [Chen, 2006],
- les traitements thermiques qui favorisent l'arrangement cristallin des atomes en présence dans les nanoparticules.

De plus, une analyse rapide du système binaire Co-B révèle la présence de plusieurs intermétalliques susceptibles de se former pour le borure de cobalt : CoB , Co_2B , Co_3B , Co_3B_2 [Schöbel, 1966]. En d'autres termes, aucune certitude n'existe aujourd'hui sur la phase active, sachant par ailleurs qu'aucun borure ou autre composé à base de cobalt, ne peut être écarté des candidats potentiels. Peut-être même sont-ils tous catalytiquement actifs mais à des degrés différents.

L'étude de l'évolution de la surface catalytique du cobalt est une étape clef pour comprendre la catalyse de la réaction d'hydrolyse. En l'état, nous ne parvenons pas à identifier la nature exacte de la phase active, partiellement amorphe. Pour une poursuite ultérieure de l'étude sur les nanoparticules de cobalt, il pourrait être nécessaire d'utiliser des techniques spectroscopiques permettant de caractériser l'état des liaisons Co-B ou B-O, comme par exemple la spectroscopie Infrarouge et Raman in-situ. Une étude de l'environnement local des atomes de cobalt par EXAFS serait aussi à envisager. A notre connaissance, aucune étude n'a envisagé une caractérisation in-situ du catalyseur cobalt, c'est-à-dire au cours de l'hydrolyse du NaBH_4 . C'est ce que nous avons entrepris. Le paragraphe suivant concerne donc la caractérisation in-situ du catalyseur par DRX Synchrotron.

1.3. Caractérisation in-situ du catalyseur durant la réaction d'hydrolyse

Cette étude a été réalisée en collaboration avec Yaroslav Filinchuk de la ligne Suisse-Norvégienne (SNBL) de l'« European Synchrotron Radiation Facility » (ESRF) à Grenoble. Le domaine d'utilisation du rayonnement Synchrotron en sciences des matériaux s'étend de la détermination de structures cristallines au suivi de la formation de composés dans le temps. Dans le domaine du stockage de l'hydrogène, Y. Filinchuk a par exemple caractérisé les différentes phases du borohydrure de lithium se formant en température et en pression, montrant que les phases haute pression pouvaient être déstabilisées à plus basses températures lors de la thermolyse de LiBH_4 [Filinchuk, 2008b]. Le rayonnement Synchrotron est utilisé bien sûr en science des matériaux mais aussi en géologie, en médecine et en biologie. La luminosité et la résolution du rayonnement synchrotron en font une technique parfaitement adaptée à la caractérisation des catalyseurs et à la détection de phases en faible quantité. Le rapport signal sur bruit étant bien plus faible qu'en DRX conventionnel sur poudre, il est possible de mettre en évidence des pics de faible intensité attribués à des phases en faible quantité ou mal cristallisées. C'est avec cet objectif que nous avons entrepris de réaliser la caractérisation in-situ des nanoparticules au cours de l'hydrolyse catalysée du NaBH_4 .

Le capillaire contenant le mélange précatalysé NaBH_4 - $n\text{CoA}$ a été placé sous le faisceau de rayons X synchrotron à température ambiante. La réaction d'hydrolyse a été réalisée par circulation de vapeur d'eau en utilisant l'azote comme gaz vecteur. L'acquisition des clichés de diffraction a été réalisée en fonction du temps, c'est-à-dire au cours de l'évolution de l'hydrolyse du NaBH_4 .

Le diffractogramme présenté sur la Figure IV.7 a été obtenu après 5 h 30 min d'hydrolyse. Le cobalt métallique (ICDD#00-015-0806) est bien observé mais la mise en évidence d'une phase borure Co_xB_y est impossible du fait de l'importance des intensités des autres pics de diffraction. Il est très difficile d'identifier clairement la présence d'oxyde de cobalt CoO , et ce pour les mêmes raisons. Les autres diffractogrammes réalisés à différents temps n'apportent pas plus d'indications pour les mêmes raisons. Il s'est donc avéré que, dans l'état actuel du système d'hydrolyse in-situ installé à l'ESRF (capillaire), l'identification d'une phase active in-situ n'était pas réalisable.

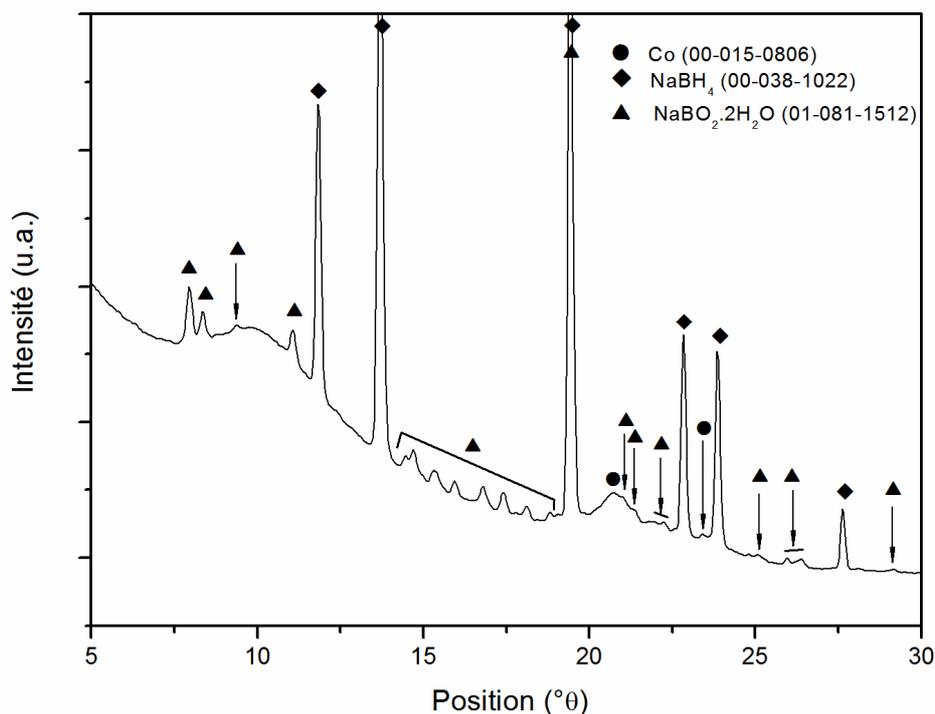


Figure IV.7. Diffractogramme des rayons X synchrotron sur les nanoparticules après 5 h 30 min de réaction. Pression et température ambiante.

Par contre, d'autres composés sont clairement identifiés, en particulier le NaBH_4 et un des possibles produits d'hydrolyse $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ce qui nous renseigne sur l'évolution des réactifs et produits de l'hydrolyse au cours du temps. Ce point sera étudié en détail lors de l'étude des phases solides se formant dans le diagramme binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (chapitres V et VI). L'intérêt d'un tel résultat sera développé au chapitre VII.

En conclusion, l'approche qui consiste à caractériser le catalyseur in-situ n'a pas permis de détecter une possible phase Co_xB_y . Il est cependant intéressant de noter que l'étude pourrait ultérieurement être réalisée dans d'autres conditions d'hydrolyse, notamment en excès d'eau. Ceci impliquerait par contre une modification du système d'hydrolyse utilisé à l'ESRF afin de s'affranchir de la formation des phases solides $\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, et de focaliser les essais sur la mise en évidence de la phase Co_xB_y , dans le cas où cette dernière serait partiellement cristallisée.

II. Effet de la nature chimique du catalyseur

La caractérisation directe du catalyseur in-situ durant la réaction d'hydrolyse n'étant pas réalisable dans nos conditions expérimentales, nous avons orienté notre étude sur un des paramètres pouvant influencer la cinétique de la réaction d'hydrolyse du NaBH_4 , à savoir la nature chimique du catalyseur. Comme montré et discuté ci-dessus, les catalyseurs à base de cobalt peuvent être sous la forme d'oxyde, de carbonate ou d'hydroxyle. Dès lors, notre objectif a été de tester, indépendamment, chacune de ces espèces. Ces différents composés à base de cobalt ont donc été étudiés en se focalisant particulièrement sur les cinétiques d'hydrolyse et les caractérisations avant et après hydrolyse. A noter que les nanoparticules de cobalt, $n\text{CoA}$ et $n\text{CoT}$, ont été, ici aussi, prises comme références. Enfin, sur la base des résultats obtenus, nous proposons une discussion sur la nature de la phase active et sur celle des deux sites d'adsorption A et B proposés pour le mécanisme de réaction (Chapitre III, p. 141).

II.1. Espèces chimiques à base de cobalt

Notre choix concernant les espèces s'est basé sur les résultats des caractérisations présentées au paragraphe I.1 de ce chapitre (p. 148). Les nanoparticules de cobalt avant hydrolyse ($n\text{CoA}$) ont un cœur en cobalt métallique qui est recouvert d'une couche superficielle de nature différente. La présence de carbonate de cobalt (CoCO_3) a été détectée par spectroscopie infrarouge (IR-TF). Les nanoparticules de cobalt analysées après hydrolyse ($n\text{CoT}$) montrent toujours un cœur de cobalt mais la couche superficielle est de l'oxyde de cobalt (CoO) avec une présence de bore. Dès lors, nous avons choisi de tester les catalyseurs CoCO_3 et CoO . L'oxyde de cobalt Co_3O_4 et l'hydroxyle de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$ ont aussi été étudiés pour essayer de comprendre l'influence du degré d'oxydation du cobalt et l'influence des groupements hydroxyles sur la formation de la phase active. Tous les composés que nous avons sélectionnés sont des produits commerciaux. Ils se présentent sous forme de poudre et sont insolubles en milieu aqueux. La surface spécifique de chaque composé a été déterminée par la méthode BET :

- $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour CoO .
- $37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour Co_3O_4 .
- $33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour $\text{Co}(\text{OH})_2$.
- $86 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour CoCO_3 .

Ces résultats nous permettront d'exprimer le taux d'hydrogène généré, habituellement exprimé en $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}$, en $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ connaissant la masse de catalyseur et sa surface spécifique.

II.2. Etude cinétique

Les différents composés à base de cobalt ont, dans un premier temps, été évalués pour leur capacité catalytique à l'hydrolyse du NaBH_4 , dans les mêmes conditions expérimentales que celles appliquées à $n\text{CoA}$ ($80\text{ }^\circ\text{C}$, 10 mass.% de catalyseur et un rapport $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4}=9$). Suivant la nature chimique du catalyseur, une cinétique d'hydrolyse différente est observée comme le montre la Figure IV.8, et le résume le Tableau IV.2.

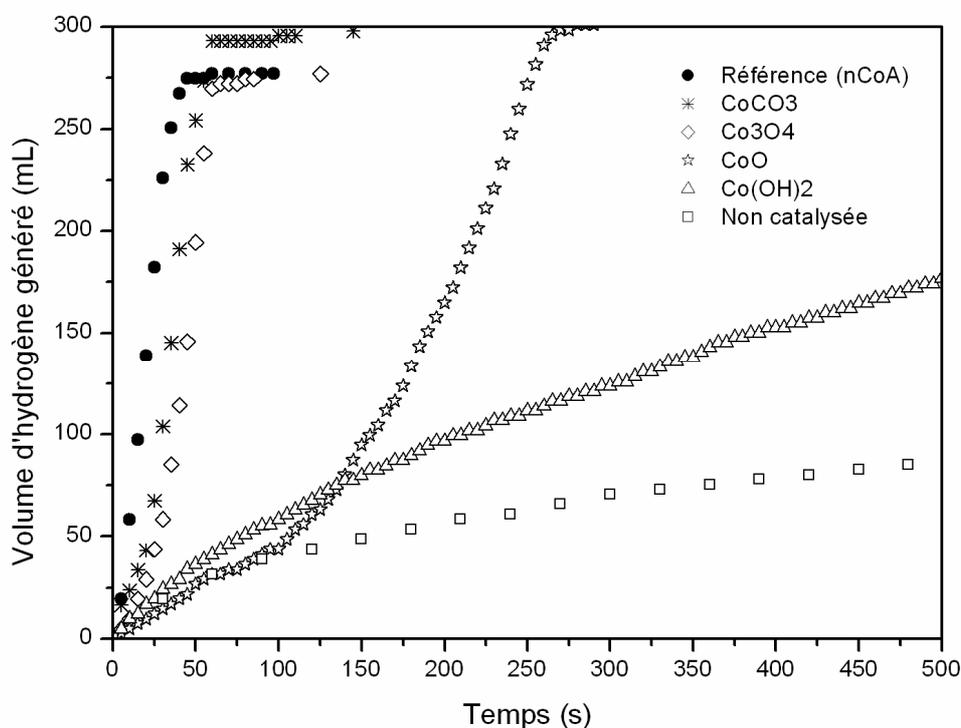


Figure IV.8. Volume d'hydrogène généré en fonction du temps pour différents catalyseurs à base de cobalt de nature chimique différente. Hydrolyses à $80\text{ }^\circ\text{C}$, 10 mass.% de catalyseur, $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4}=9$.

Avec Co(OH)_2 , la cinétique de dégagement d'hydrogène est assez lente ($0,5\text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ ou $2,3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}$) et est proche de celle d'une hydrolyse non catalysée ($0,3\text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$). Néanmoins, Co(OH)_2 n'est pas catalytiquement inactif. L'oxyde de cobalt CoO est catalytiquement actif mais il présente une longue étape d'activation, environ 125 s, pendant laquelle le taux d'hydrogène généré est voisin de celui d'une hydrolyse non catalysée. De plus, le taux d'hydrogène généré au cours de l'étape III (étape catalysée, cf. Chapitre I) est plus faible que celui obtenu avec le catalyseur de référence $n\text{CoA}$ ($7,2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ et $34,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ respectivement). Le carbonate de cobalt CoCO_3 et l'oxyde de cobalt Co_3O_4

présentent, à contrario, un profil de dégagement d'hydrogène proche de celui obtenu avec le catalyseur de référence *nCoA* (27,7 ; 28,7 et 34,5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ respectivement). Cependant, si nous tenons compte de la surface spécifique de ces matériaux, il s'avère que les bonnes performances de CoCO_3 corrélient avec sa surface spécifique plus grande (Tableau IV.2). Par exemple, les taux sont de 0,32 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ et 0,75 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ pour CoCO_3 et CoO , respectivement.

Tableau IV.2. Taux d'hydrogène générés pour les différents composés à base de cobalt.

Composés	Surface spécifique ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	r_{cata} ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}$)	r_{cata} ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)
<i>nCoA</i> (référence)	18	34,5	1,92
Co_3O_4	37	28,7	0,78
CoO	10	7,2	0,75
$\text{Co}(\text{OH})_2$	33	2,3	0,07
CoCO_3	86	27,7	0,32

Il est intéressant de discuter l'allure des courbes d'hydrolyse. Celles obtenues avec *nCoA*, CoCO_3 et Co_3O_4 sont assez semblables. Elles montrent une étape d'activation courte et une étape catalysée plutôt identique. A partir de résultats semblables, Krishnan et coll. [Krishnan, 2007] ont conclu à la formation de l'espèce Co_xB_y à partir de l'oxyde Co_3O_4 . La forte activité de Co_3O_4 dans l'hydrolyse du NaBH_4 serait due selon ces auteurs à la formation in-situ de cette phase Co_xB_y . Dans nos conditions expérimentales, la formation d'une telle phase active Co_xB_y est tout à fait probable. Or nous observons un profil et un taux d'hydrogène générés identiques pour Co_3O_4 et CoCO_3 . Ceci peut suggérer que la phase active formée soit de même nature pour ces deux composés. Contrairement aux deux espèces précédentes, l'allure du dégagement d'hydrogène en fonction du temps est différente pour CoO . On observe tout d'abord une étape d'activation puis un taux d'hydrogène généré plus faible durant l'étape catalytique. Ici, l'hypothèse serait aussi la formation d'une phase active Co_xB_y , mais probablement de stoechiométrie ou de nature (chimique ou morphologique) différente à celle formée à partir de Co_3O_4 et de CoCO_3 . Enfin, concernant l'hydrolyse catalysée par $\text{Co}(\text{OH})_2$, le taux d'hydrogène généré faible suggère que la phase active formée est différente des précédentes. On peut même imaginer qu'aucune phase active ne se forme avec ce composé [Wu, 2009].

Afin de pouvoir poursuivre cette discussion, il est nécessaire de compléter cette étude cinétique par une caractérisation des catalyseurs avant et après hydrolyse.

II.3. Evolution des espèces au cours de l'hydrolyse

Les espèces chimiques utilisées dans cette étude sont pures et bien cristallisées. Des hydrolyses à 80 °C et à 10 mass.% de celles-ci ont été réalisées sur une grande quantité de mélange précatalysé (~4 g). Le but de ces hydrolyses n'était pas de mesurer la quantité d'hydrogène généré mais d'obtenir une grande quantité de matériau à base de cobalt ayant catalysé une hydrolyse afin de pouvoir réaliser les différentes caractérisations.

II.3.1. Caractérisation des particules après hydrolyses

La première caractérisation que l'on peut aborder ici est celle relative à l'observation de l'évolution de la couleur des différents catalyseurs au sein du milieu réactionnel. Initialement, les espèces chimiques ont des couleurs caractéristiques : grise foncée pour CoO , noire pour Co_3O_4 , rose pour $\text{Co}(\text{OH})_2$ et violette pour CoCO_3 . Après hydrolyse, les particules solides récupérées sont noires, quelle que soit l'espèce chimique initiale. Ceci est une première preuve de la formation d'une nouvelle phase au cours de l'hydrolyse [Schlesinger, 1953c]. Afin d'en connaître la nature exacte et de savoir si la nature de la phase formée est dépendante de l'espèce chimique utilisée, une caractérisation des particules après hydrolyse a été réalisée par DRX et spectroscopie IR.

II.3.1.1. Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes des particules hydrolysées sont présentés de la Figure IV.9 à la Figure IV.12. Les diffractogrammes des particules avant hydrolyse sont aussi reportés.

Le premier résultat est l'observation après hydrolyse des composés initiaux dans le cas de Co_3O_4 , CoO et $\text{Co}(\text{OH})_2$. Ces composés sont clairement identifiés d'après les fiches ICDD#00-042-1467, ICDD#00-042-1300 et ICDD#00-030-0443, respectivement. Ce résultat indique que la réaction entraînant la formation d'une nouvelle phase est une réaction surfacique, le cœur des particules restant de même composition que les composés initiaux. Krishnan et coll. [Krishnan, 2007] ont également observé, après hydrolyse du NaBH_4 en présence de Co_3O_4 ou LiCoO_2 , un pic caractéristique de ces composés à $\sim 19^\circ(2\theta)$, indiquant que l'ensemble du composé n'est pas consommé après hydrolyse. Il est cependant à noter que

dans le cas du CoCO_3 , ce composé n'est plus observé après hydrolyse. En fait, à partir des surfaces spécifiques (Tableau IV.2), nous pouvons déduire un diamètre BET pour chaque composé : CoCO_3 : $d_{\text{BET}} = 17$ nm ; Co_3O_4 : $d_{\text{BET}} = 27$ nm ; Co(OH)_2 : $d_{\text{BET}} = 50$ nm ; CoO : $d_{\text{BET}} = 97$ nm^{xxiv}. Sachant que la réaction est surfacique, une corrélation peut tout de même être établie entre le diamètre BET des particules et la consommation du composé. En fait, il apparaît que les particules de plus faible diamètre comme CoCO_3 sont entièrement consommées, alors que ce n'est pas le cas par exemple pour CoO .

Le deuxième résultat est l'observation d'une bosse de diffusion dans le domaine angulaire 40-50 °(2θ) pour les composés Co_3O_4 , Co(OH)_2 et CoCO_3 . Ceci pourrait être une indication sur la phase active, suggérant qu'elle est amorphe. Ce résultat est en accord avec des observations précédentes [Ingersoll, 2007 ; Krishnan, 2009 ; Liu, 2008a]. A noter que cette bosse de diffusion n'est pas observée pour le composé CoO .

Le troisième résultat est l'observation de deux pics à 44,4 et 51,5 °(2θ) pour les composés Co(OH)_2 et Co_3O_4 . Ces pics sont identifiés comme appartenant au cobalt métallique (ICDD#00-015-0806). Ces pics sont décalés de 0,2 °(2θ) par rapport à la fiche de référence. Ceci pourrait s'expliquer par une croissance du cobalt à la surface du catalyseur en induisant une légère variation du paramètre de maille due aux contraintes présentes dans la couche.

^{xxiv} Le diamètre annoncé est le diamètre BET déterminé à partir des courbes d'adsorption/désorption. Dans l'hypothèse où les particules présentent une faible porosité et une forme sphérique, le diamètre BET (en m) est inversement proportionnel à la surface spécifique (S_{BET} , en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) d'après la relation suivante où ρ représente la masse volumique du composé en $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Les masses volumiques de CoO , Co_3O_4 , Co(OH)_2 et CoCO_3 sont respectivement 6,44-6,11-3,597 et 4,13 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [CRC].

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho \cdot S_{\text{BET}}}$$

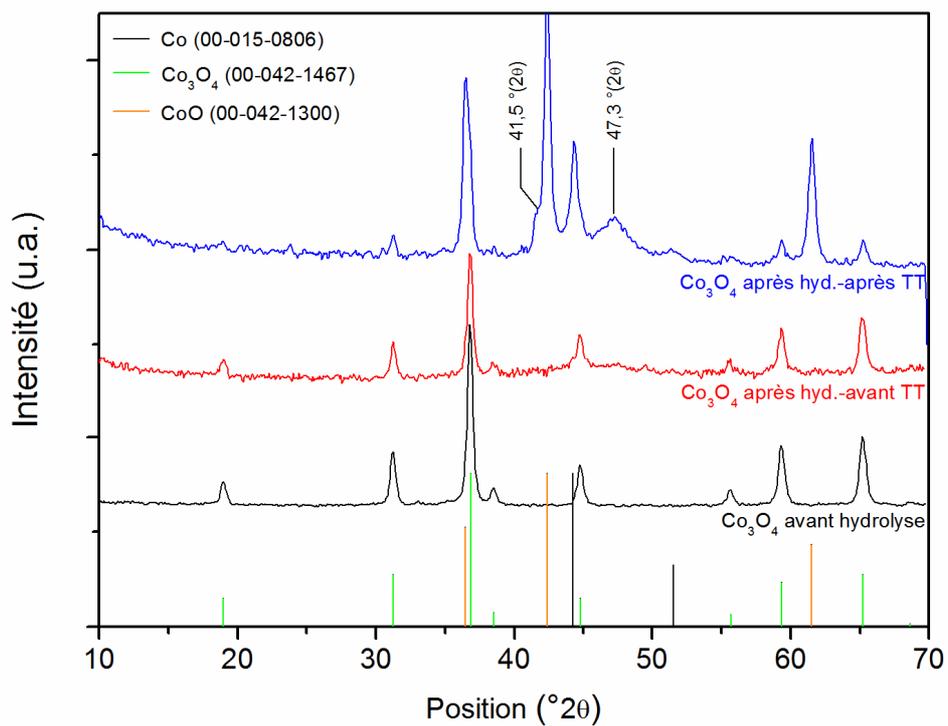


Figure IV.9. Diffractogramme des rayons X sur Co_3O_4 avant hydrolyse, après hydrolyse à 80 $^{\circ}\text{C}$ ($n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4} = 9$; 10 mass.%) et après traitement thermique (TT) à 500 $^{\circ}\text{C}$ (4 h).

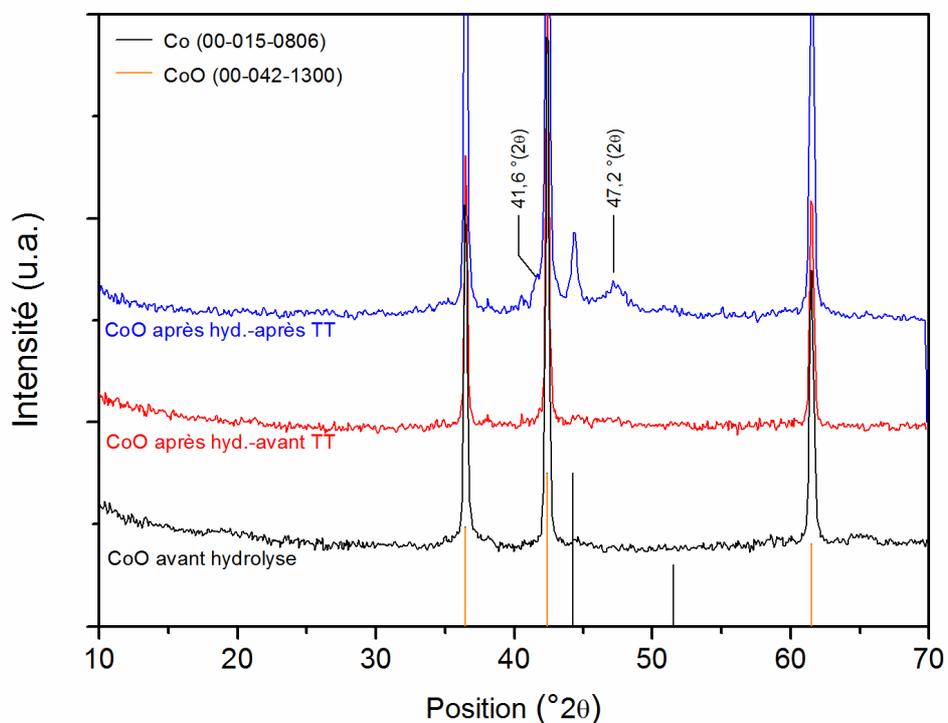


Figure IV.10. Diffractogramme des rayons X sur CoO avant hydrolyse, après hydrolyse à 80 $^{\circ}\text{C}$ ($n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4} = 9$; 10 mass.%) et après traitement thermique (TT) à 500 $^{\circ}\text{C}$ (4 h).

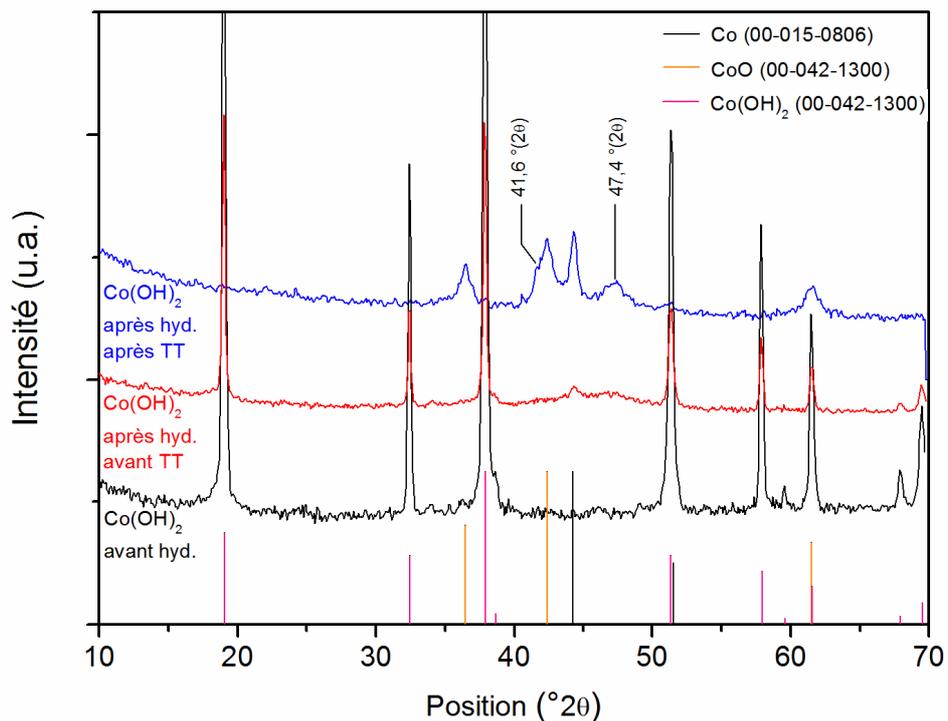


Figure IV.11. Diffractogramme des rayons X sur Co(OH)_2 avant hydrolyse, après hydrolyse à 80°C ($n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4} = 9$; 10 mass.%) et après traitement thermique (TT) à 500°C (4 h).

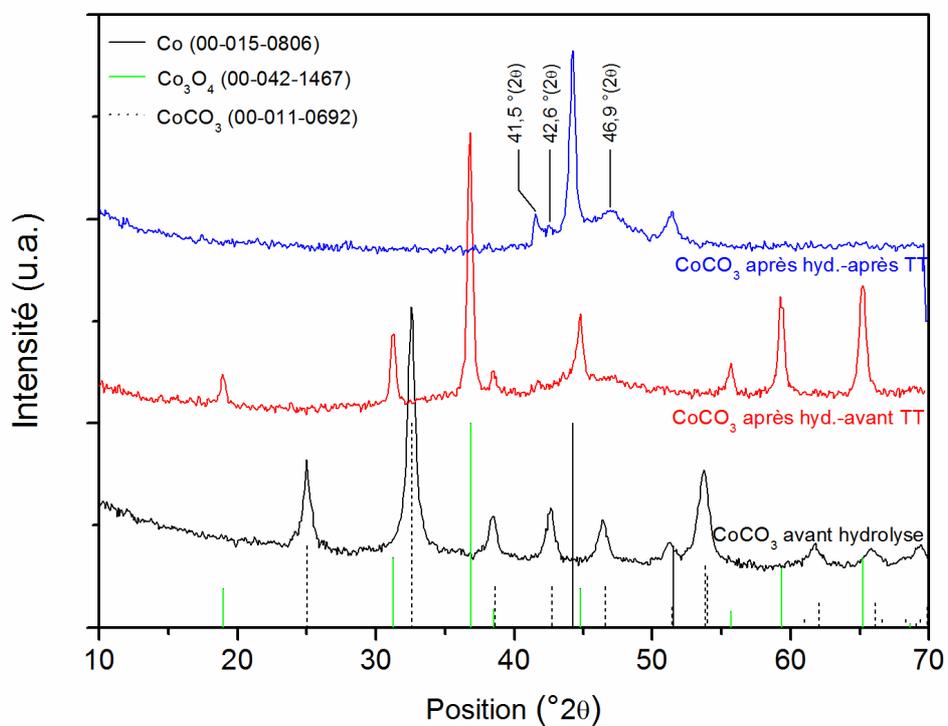


Figure IV.12. Diffractogramme des rayons X sur CoCO_3 avant hydrolyse, après hydrolyse à 80°C ($n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4} = 9$; 10 mass.%) et après traitement thermique (TT) à 500°C (4 h).

II.3.1.2. Spectroscopie infrarouge

Les caractérisations par spectroscopie infrarouge des particules après hydrolyse en présence de Co_3O_4 , CoO , CoCO_3 et $\text{Co}(\text{OH})_2$ sont présentées sur la Figure IV.13.

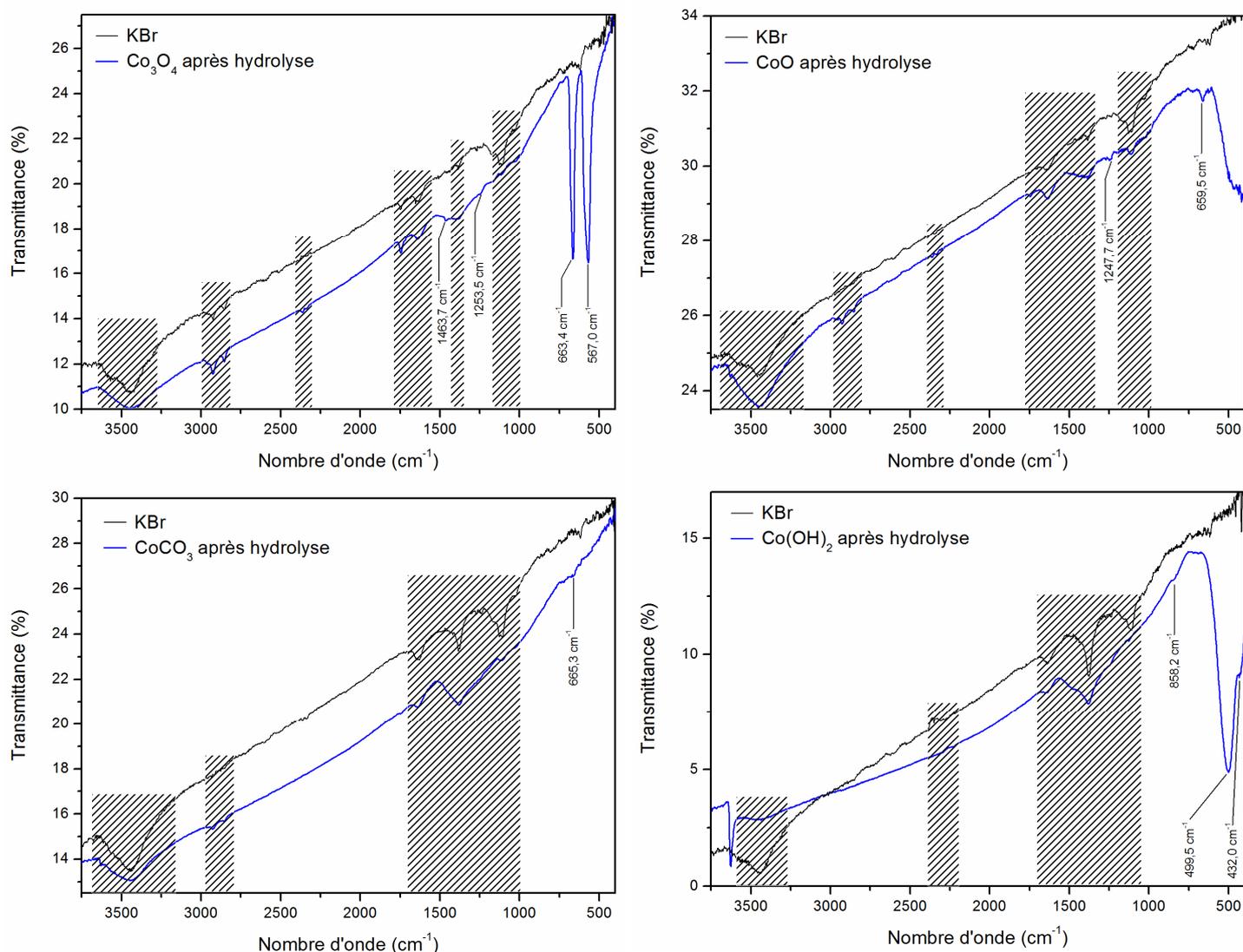
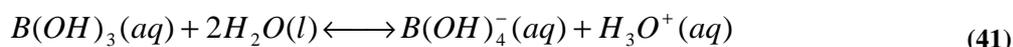


Figure IV.13. Spectres IR des nanoparticules obtenues après hydrolyse catalysée par Co_3O_4 , CoO , CoCO_3 et $\text{Co}(\text{OH})_2$ (Spectres bleus). Les zones hachurées correspondent aux pics caractéristiques présents dans la poudre de KBr pur (Spectres noirs).

L'interprétation des résultats infrarouge est délicate pour les composés post-hydrolyse issus de CoO et de CoCO_3 . Seulement deux pics sont observés pour CoO (659,5 et 1247,7 cm^{-1}) et un pic pour CoCO_3 (665,3 cm^{-1}), ce qui est trop faible pour une identification sûre. Au contraire de ces deux matériaux, les composés issus de l'hydrolyse à base de $\text{Co}(\text{OH})_2$ révèlent 3 pics caractéristiques. Malheureusement, nous ne sommes pas parvenus à les identifier sur la base des différents composés que l'on pourrait imaginer se former après hydrolyse.

Le résultat le plus intéressant concerne l'hydrolyse à base de Co_3O_4 où quatre pics sont observés : deux de forte intensité à 567,0 et 663,4 cm^{-1} et deux de plus faible intensité à 1253,5 et 1463,7 cm^{-1} . Le composé suggéré par les pics observés sur le spectre IR est l'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$ dont les pics caractéristiques sont 546, 644, 1193 et 1423 cm^{-1} [Jun, 1995]. On notera que l'acide borique cristallise difficilement [Adams, 1964], ce qui expliquerait que nous ne l'observons pas directement par diffraction des rayons X après hydrolyse (Figure IV.10 à Figure IV.12). De plus, Kaufman et coll. [Kaufman, 1985] ont déjà émis l'hypothèse que la formation de particules de cobalt métallique par réduction de Co^{2+} par NaBH_4 entraînait la production d'acide borique (Chapitre II, réaction (31), p.81). Dans notre cas, une deuxième hypothèse peut être émise quant à la formation d'acide borique. D'après le mécanisme proposé au chapitre III, l'hydrolyse du NaBH_4 se déroule à la surface du catalyseur avec formation de différents intermédiaires réactionnels jusqu'à celle de $\text{B}(\text{OH})_4^-$, qui est le produit final de réaction. Nous avons émis l'hypothèse que cette espèce désorbait en fin de réaction mais il est tout aussi probable qu'une partie des $\text{B}(\text{OH})_4^-$ formés reste adsorbée à la surface du catalyseur. De plus, l'espèce $\text{B}(\text{OH})_4^-$ est l'espèce stable en milieu alcalin (Figure I.2) alors que l'espèce stable en milieu neutre ou acide est $\text{B}(\text{OH})_3$, l'équilibre du couple acido-basique $\text{B}(\text{OH})_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$ étant donné par la réaction (41) dont le pKa est 9,2 [CRC].



Pour résumé, nous suggérons donc que des $\text{B}(\text{OH})_4^-$ seraient adsorbés à la surface des particules en fin de réaction d'hydrolyse. Au cours des lavages des particules, réalisés à l'eau distillée/désoxygénée (pH~7), l'équilibre serait déplacé vers la formation d'acide borique qui est caractérisé par spectroscopie Infrarouge.

II.3.2. Caractérisation des particules après traitement thermique

II.3.2.1. Traitement thermique à 500 °C durant 4 h sous Azote

Afin de faciliter l'identification de la phase amorphe mise en évidence précédemment, un traitement thermique à 500 °C pendant 4 h sous atmosphère inerte (N_2) [Krishnan, 2007] a été réalisé. La température de traitement thermique est inférieure aux températures de fusion ou de décomposition des espèces chimiques étudiées ou mises en évidence précédemment

(Co_3O_4 : $T_{\text{dec}} = \sim 1250$ °C ; CoO : $T_{\text{fus}} = \sim 2100$ °C ; $\text{Co}(\text{OH})_2$: $T_{\text{fus}} = 1495$ °C ; CoCO_3 : $T_{\text{fus}} = 1935$ °C ; Co : $T_{\text{fus}} = \sim 1500$ °C [Chen, 2003 ; CRC]).

Les diffractogrammes des particules hydrolysées après traitement thermique sont présentés de la Figure IV.9 à la Figure IV.12, lesquelles montrent aussi les diffractogrammes des particules avant traitement thermique. L'ensemble des particules après hydrolyse et après traitement thermique présentent du cobalt métallique comme phase cristallisée. Ce résultat est important car il est contradictoire à plusieurs travaux de la littérature qui n'identifient que le borure de cobalt Co_2B [Brown, 1962 ; Krishnan, 2009 ; 2009 ; Wu, 2005]. A noter cependant que l'hypothèse de la formation d'une phase cobalt métallique a été émise en 1985 par Kaufman et coll. [Kaufman, 1985]. De plus, on observe sur l'ensemble des diffractogrammes obtenus sur les particules après traitement thermique, une augmentation de l'intensité de la bosse de diffusion située à 40-50 °(2 θ), avec l'observation nette d'un épaulement situé à $\sim 41,6$ °(2 θ) et d'un pic situé à ~ 47 °(2 θ). Cette augmentation de l'intensité implique que cette phase amorphe n'est pas détruite par un traitement thermique à 500 °C. L'identification de la phase correspondante à ces pics n'a pas été possible en l'état, principalement car, même après un traitement thermique de 4 h à 500 °C, la phase reste encore partiellement amorphe au regard de la largeur du pic à ~ 47 °(2 θ). Etant données les températures de décomposition élevées de l'ensemble des composés présents, nous avons alors réalisé un traitement thermique à une température plus élevée, 900 °C, toujours avec l'objectif de favoriser la cristallisation de la phase amorphe.

II.3.2.2. *Traitement thermique à 900 °C durant 5 h sous Argon*

La caractérisation par diffraction des rayons X des particules, après traitement thermique à 900 °C pendant 5 h sous atmosphère inerte (Ar) est présentée sur la Figure IV.14. Le premier résultat est l'identification des deux phases Co et CoO pour les particules issues des hydrolyses à base de Co_3O_4 , CoO et $\text{Co}(\text{OH})_2$. Ces phases sont mieux cristallisées, ce qui est en accord avec un traitement thermique à plus haute température. Le deuxième résultat est double. On observe la phase $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ (ICDD#00-025-0102) bien cristallisée et l'absence de bosse de diffusion entre 40 et 50 °(2 θ) toujours pour les hydrolyses à base de Co_3O_4 , CoO et $\text{Co}(\text{OH})_2$. Ce résultat est en très bon accord avec la caractérisation par spectroscopie infrarouge mettant en évidence les vibrations des liaisons B-O d'un bore tri-coordiné, et confirme la présence d'un borate contenant des groupements BO_3 à la surface du catalyseur

après hydrolyse et lavage. Il n'est pas exclu qu'une réaction en température ait lieu entre le cobalt métallique et la phase amorphe, aboutissant à la formation de $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$. A noter que cette phase n'est pas l'espèce chimique réelle à la surface du catalyseur après hydrolyse, mais celle qui se forme pendant le traitement thermique. Elle nous donne toutefois une information indirecte sur la nature des phases présentes à la surface du catalyseur après hydrolyse.

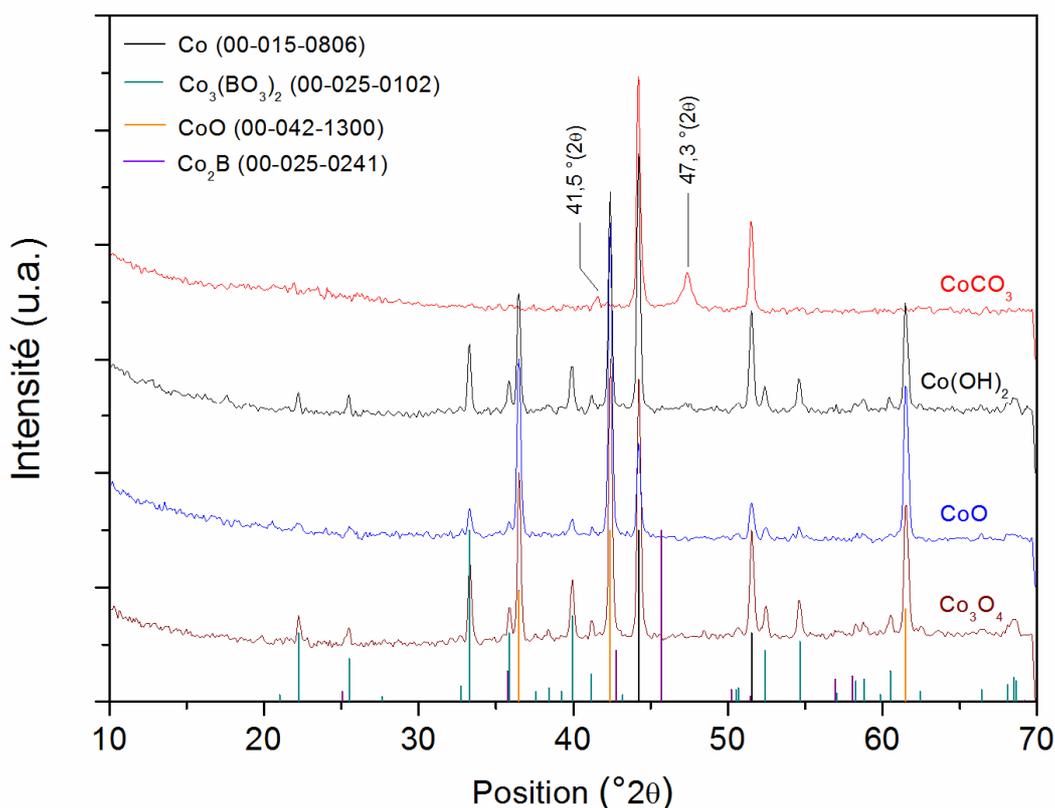


Figure IV.14. Diffractogrammes des particules obtenues après hydrolyse à 80 °C ($n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4} = 9$; 10 mass.%), traitement thermique à 500 °C (4 h) et traitement thermique de 900 °C (5 h), pour des hydrolyses catalysées par Co_3O_4 , CoO , CoCO_3 , Co(OH)_2 .

Enfin, l'hydrolyse en présence de CoCO_3 reste un cas particulier. Le traitement thermique à 500 °C pendant 4 h avait abouti à la formation de cobalt métallique et d'une phase amorphe non identifiée. Comme l'illustre la Figure IV.14, le traitement thermique à 900 °C confirme la présence de cobalt métallique dont la cristallinité a augmenté. Cependant, nous n'observons pas la formation de $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$. Au contraire, nous observons une diminution de l'intensité de diffusion due à la phase amorphe et un affinement des deux pics situés à 41,6 et 47 °(2θ). La présence de seulement deux pics de diffraction est caractéristique d'une phase de haut degré de symétrie de type cubique ou quadratique. Par comparaison avec les fiches de références, les présences de B(OH)_3 , CoB et Co_3B sont exclues. Au contraire, la phase Co_2B

(ICDD#00-025-0241) présente un diffractogramme de référence dont les deux pics principaux sont situés à 42,8 et 45,7 °(2 θ). Il y a cependant un désaccord sur la position des pics puisque les pics expérimentaux sont observés à 41,6 et 47 °(2 θ). Ceci indiquerait une croissance cristalline avec une déformation de la maille, ce qui est cohérent avec une croissance surfacique. Cependant, nous ne pouvons pas aller plus loin dans la discussion car des caractérisations complémentaires sont nécessaires. Il serait par exemple intéressant d'envisager une analyse EXAFS sur ces particules afin de connaître l'environnement des atomes de cobalt et de bore. De plus, les particules caractérisées étant obtenues après hydrolyse, il serait fondamental de pouvoir caractériser les particules au cours de la réaction d'hydrolyse afin de savoir s'il peut y avoir une évolution de la surface du catalyseur et de la phase active.

Pour résumé, les espèces initiales à base de cobalt (Co_3O_4 , CoO et $\text{Co}(\text{OH})_2$ et CoCO_3) sont toutes réduites au cours de la réaction d'hydrolyse du NaBH_4 pour former d'une part du cobalt métallique (observable en l'état pour Co_3O_4 et $\text{Co}(\text{OH})_2$ et après traitement thermique à 500 °C pour toutes les espèces initiales) et d'autre part une phase partiellement amorphe qui, par traitement thermique à 900 °C, réagirait pour former du $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$. La phase amorphe semble posséder un groupement BO_3 (en accord avec la caractérisation par spectroscopie Infrarouge) et pourrait être de l'acide borique. Dans le cas de CoCO_3 , Co_2B serait formé. Par conséquent, Co , CoO et Co_2B pourraient constituer les phases en surface permettant l'adsorption de BH_4^- et d'eau et la réaction d'hydrolyse. La présence de $\text{B}(\text{OH})_3$ indiquerait que l'espèce finale $\text{B}(\text{OH})_4^-$ resterait en partie adsorbée à la surface du catalyseur. C'est sur la base de ces connaissances des phases en surface du catalyseur que nous orienterons notre discussion sur la nature des sites actifs A et B.

III. Nature des sites en surface du catalyseur

Nous avons vu ci-dessus que le cobalt métallique, l'oxyde de cobalt CoO et probablement un borure de cobalt Co_2B étaient les phases présentes à la surface du catalyseur lors de la réaction d'hydrolyse. Quelle influence peut avoir leur présence sur l'adsorption des ions BH_4^- et de l'eau à la surface du catalyseur comme nous l'avons supposé pour le mécanisme proposé au chapitre III (p. 141) ?

Le mécanisme proposé concerne les étapes initiales de la réaction d'hydrolyse du NaBH_4 . Dès lors, on peut supposer que la concentration en espèce BH_4^- est très supérieure aux concentrations de tous les intermédiaires de réaction $\text{BH}_{4-z}(\text{OH})_z^-$ et que la concentration en OH^- est négligeable.

L'hydrure BH_4^- , constitué d'un atome central de bore moins électronégatif que l'atome d'hydrogène, présente un environnement électronique tel que son adsorption à la surface d'un site « A » se fera par interactions électroniques entre l'atome de bore et un atome de surface excédentaire en électrons. A contrario, l'eau est une molécule possédant un atome d'oxygène plus électronégatif que les atomes d'hydrogène et ayant deux doublets non liants. La molécule d'eau s'adsorbera donc préférentiellement sur un site de surface « B » présentant un défaut d'électrons. Pour plus de clarté, les sites de type A sont représentés en rouge sur les schémas proposés dans le cadre de cette discussion alors que les sites de type B sont représentés en bleu. De même, une distinction sera faite entre les atomes situés sur des faces cristallines et les atomes situés sur des défauts cristallins. Enfin, une schématisation de la répartition des charges est représentée par le symbole d . L'état des charges des atomes de surface est pris comme état de référence d^0 . Dans notre représentation, $d^{<0}$ signifie que la densité de charge est inférieure à l'état de référence, $d^{>0}$ qu'elle est supérieure. Une schématisation de la répartition des densités de charges est représentée par des zones hachurées. Afin d'aller plus en détails sur les possibilités d'adsorption de BH_4^- et H_2O en surface du catalyseur, les différents sites que présenteraient les phases mises en évidence précédemment, c'est-à-dire Co, CoO et Co_2B , vont maintenant être discutés.

Le cobalt métallique cristallise dans le système cubique à faces centrées avec un paramètre de maille $a = 3,545 \text{ \AA}$ (ICDD#00-015-0806). Une représentation simple de cette structure permet d'envisager uniquement des atomes de cobalt à la surface du catalyseur (Figure IV.15). Ces atomes peuvent présenter trois configurations suivant leur position à la surface du cristal :

- Le cobalt se situe sur une face cristalline. Contrairement à un atome de cobalt situé en volume, l'atome de surface présente une densité de charge supérieure étant donné sa coordinence plus faible. L'état de référence d^0 pour cet atome est donc un état excédentaire en électrons. Tous les atomes de cobalt de surface peuvent donc être potentiellement des sites de type A, favorables à l'adsorption de BH_4^- .

- Le cobalt se situe sur une arête, un coin ou un défaut. Par rapport à l'état de référence d^0 , la densité de charge de cet atome est inférieure, noté $d^{<0}$. Ici deux cas se présentent :
 - soit le cobalt $d^{<0}$ (ou $d^{<<0}$) a tendance à récupérer un électron pour tendre vers l'état d^0 . Dans ce cas, le cobalt $d^{<0}$ (ou $d^{<<0}$) peut se lier à une molécule excédentaire en électrons comme l'eau, devenant un site de type B.
 - soit le cobalt $d^{<0}$ a tendance à céder un électron pour passer à un état $d^{<<0}$. Dans ce cas, il devient un site de type A, puisque l'électron cédé peut se lier avec l'hydrure BH_4^- .

En résumé, le cobalt comme phase active peut présenter à la fois des sites de type A et de type B, suivant leur état de surface et la répartition de leur densité de charge inhérente à leur état électronique (Figure IV.15).

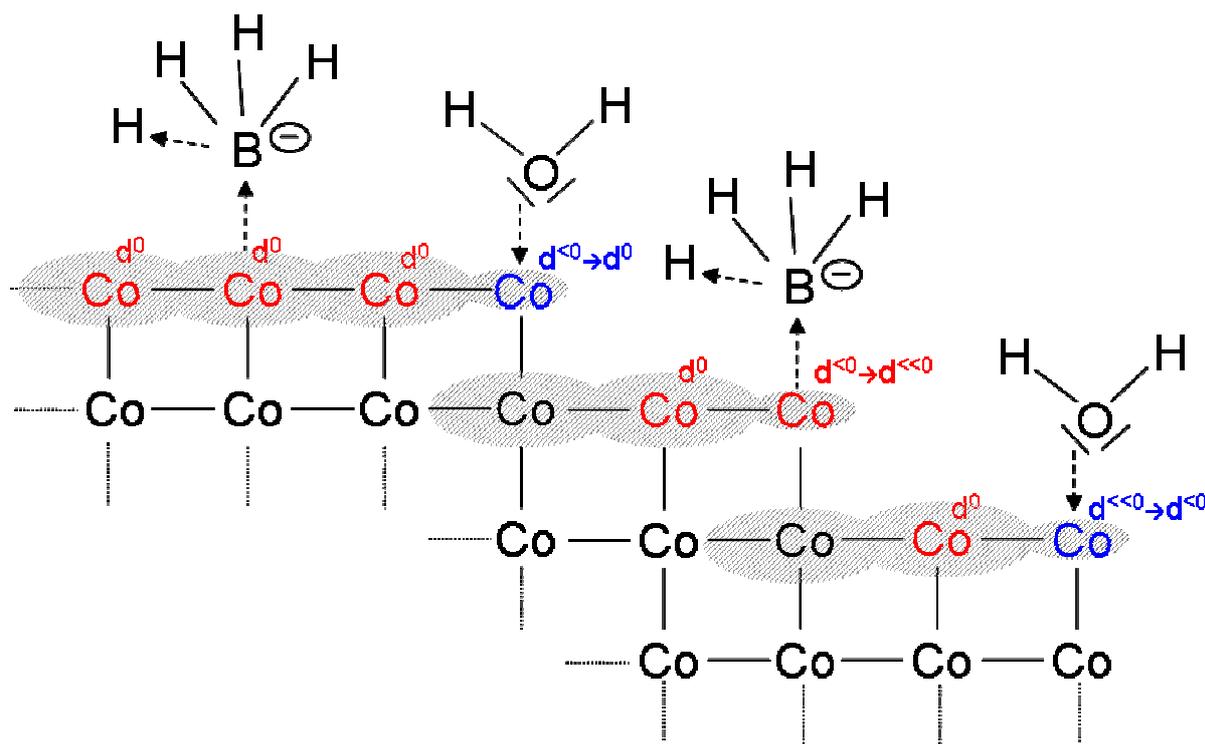


Figure IV.15. Proposition de sites d'adsorption de BH_4^- et H_2O à la surface d'une phase de cobalt métallique.

L'oxyde de cobalt CoO cristallise dans le système cubique à faces centrées avec un paramètre de maille $a = 4,261 \text{ \AA}$ (ICDD#00-048-1719). Une représentation simplifiée de cette structure permet d'envisager des atomes de cobalt et d'oxygène à la surface du catalyseur (Figure IV.16). Ces deux atomes ont une coordinence plus faible que des atomes en volume et

il est nécessaire ici de différencier l'état de référence des atomes qui sont de nature différente : d^0 représentera l'état de référence de l'oxygène, $d^{>0}$ celui du cobalt. De plus, étant donné l'électronégativité du cobalt et de l'oxygène, respectivement 1,88 et 3,44 [CRC], il y a un déplacement de la densité de charges du cobalt vers l'oxygène. L'atome d'oxygène à la surface du catalyseur constitue donc un site de type A, propice à l'adsorption de l'ion BH_4^- ($d^0 \rightarrow d^{<0}$). Ceci est amplifié pour les atomes d'oxygène situés sur des défauts cristallins (macle, arêtes, marches... avec $d^{>0} \rightarrow d^0$). Concernant le cobalt, les atomes de surface sont des sites d'adsorption préférentiels pour l'eau (site de type B, $d^0 \rightarrow d^{>0}$). Cet effet serait amplifié pour les atomes de cobalt situés sur des défauts cristallins (macle, arêtes, marches...), où la densité de charge est plus faible ($d^{<0} \rightarrow d^0$).

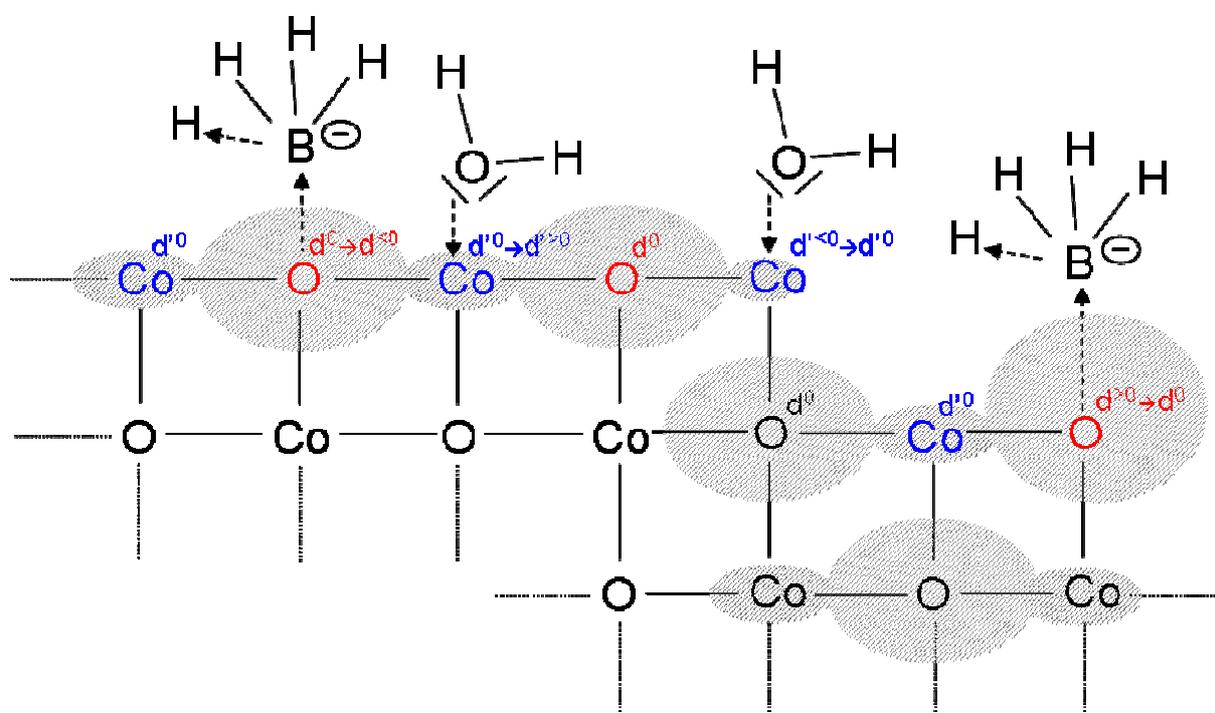


Figure IV.16. Proposition de sites d'adsorption de BH_4^- et de H_2O à la surface d'une phase oxyde de cobalt CoO .

Enfin, le borure de cobalt Co_2B cristallise dans le système quadratique avec comme paramètres de maille $a=b= 5,015 \text{ \AA}$ et $c= 4,22 \text{ \AA}$ (ICDD#00-025-0241). Contrairement aux structures cristallines précédentes, une représentation simplifiée ne peut être proposée car les atomes de cobalt et de bore ne sont pas dans le même plan atomique. Il est nécessaire de raisonner sur la structure cristalline réelle de Co_2B , qui cristallise dans le groupe d'espace $I4/mcm$. La Figure IV.17 représente la maille élémentaire de Co_2B , les sphères grises étant les atomes de cobalt et les rouges les atomes de bore.

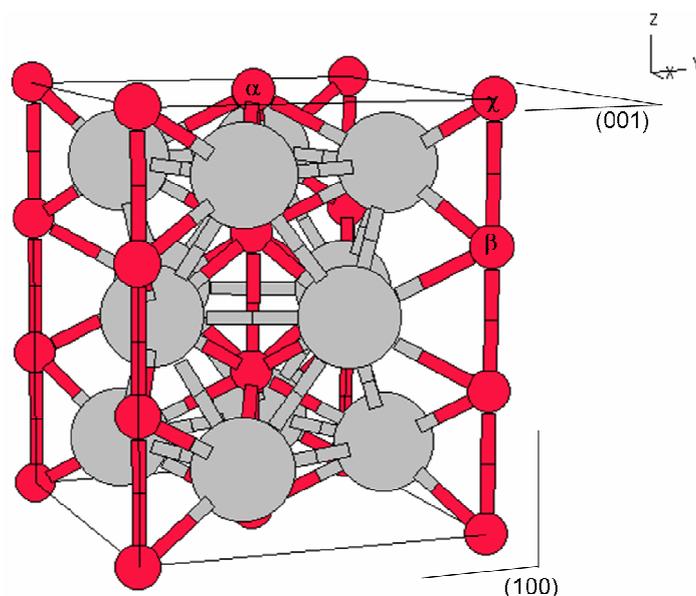


Figure IV.17. Structure cristallographique du composé Co_2B . Système quadratique, groupe d'espace $I4/mcm$. Les sphères grises représentent les atomes de cobalt, les rouges les atomes de bore.

Nous n'avons pas d'information sur l'existence d'un plan cristallin préférentiel en surface, il est donc nécessaire de considérer les deux plans pouvant se présenter à la surface, les plans (100) et (001), puisqu'ils ne présentent pas le même nombre d'atomes de cobalt et de bore. Le plan (100) est composé de huit atomes de bore et trois atomes de cobalt. Le plan (001) est composé de cinq atomes de bore et quatre atomes de cobalt. Cependant quel que soit le plan, les atomes de cobalt présentent une coordination de 8, quatre liaisons étant formées avec d'autres atomes de cobalt et quatre avec des atomes de bore. Etant donné l'électronégativité du cobalt et du bore, respectivement 1,88 et 2,04 [CRC], il y aurait déplacement de la densité de charges du cobalt vers les atomes de bore. Le cobalt étant déficitaire en électrons, il présenterait des sites d'adsorption préférentielle pour l'eau (site de type B). Concernant les atomes de bore, trois cas se présentent en fonction des positions de l'atome, comme représenté sur la Figure IV.18 :

- Le bore est en position α , c'est-à-dire au centre de la face cristalline (001). Dans cet état, la coordination du bore est de 5 alors qu'il est déca-coordiné à cœur. Ceci entraîne une densité de charge plus importante sur le bore α par rapport au bore de cœur.
- Le bore est en position β , c'est-à-dire sur une arête. Dans cet état, le bore est de coordination 4. Ceci entraîne une densité de charge plus importante sur le bore β par rapport au bore de cœur mais aussi par rapport au bore α , car la coordination du bore β est plus faible que le bore α .

- Le bore est en position χ , c'est-à-dire sur un coin. C'est le cas de plus faible coordinence, où le bore n'est lié qu'à un atome de cobalt et un autre atome de bore. Ici la densité de charge est maximale.

Dans les trois cas observés, le bore se présente donc comme un site de type A, apte à céder des électrons à une espèce présentant des lacunes électroniques. Cet effet est d'autant plus important que la coordinence de l'atome de bore est faible. Par conséquent, les atomes de bore seraient des sites aptes à l'adsorption de BH_4^- .

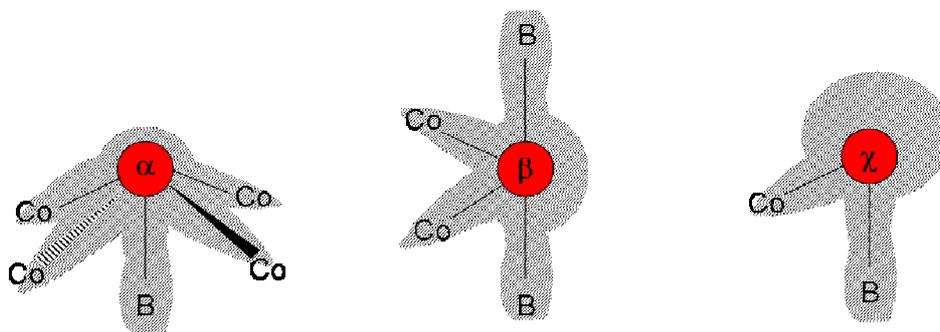


Figure IV.18. Proposition de sites d'adsorption de BH_4^- à la surface de la phase borure de cobalt Co_2B .

En résumé, étant donné les phases actives supposées, différents scénarii sont mis en évidence pour l'adsorption de BH_4^- et de l'eau à la surface du catalyseur. Les sites permettant l'adsorption de BH_4^- à la surface du catalyseur sont soit les atomes de cobalt de surface dans le cas de la phase cobalt métallique, soit les atomes d'oxygène pour CoO , soit les atomes de bore pour Co_2B . Les sites permettant l'adsorption d'eau à la surface du catalyseur sont représentés par les atomes de cobalt en surface pour CoO et Co_2B , et, de manière plus générale, par des atomes situés sur des défauts cristallins tels que les macles, les arêtes ou les marches. L'influence de la quantité de ces sites est abordée en perspectives dans le chapitre VII, où différentes formes de catalyseurs ont été testées. Nous ne pouvons pas vérifier en l'état l'ensemble des hypothèses émises mais cette réflexion aboutit à proposer de nouvelles pistes d'étude basées sur la mise en évidence des espèces adsorbées en surface du catalyseur. Les essais pourraient être réalisés comme suit : arrêt de la réaction d'hydrolyse durant l'étape catalytique (étape III) et extraction du catalyseur. Les caractérisations pourraient être réalisées, d'une part, par adsorption de molécules sondes à la surface afin de quantifier les sites acides et basiques de Lewis (adsorption de NH_3 par exemple pour les sites acides de Lewis et CO_2 pour les sites basiques). Une désorption programmée en température de ces

molécules sonde pourrait de plus permettre de quantifier la force de ces sites et, par déduction, de mettre en évidence, au moins qualitativement, les différents sites de réaction (surface, arêtes, coins). La spectroscopie Infrarouge et la RMN pourrait permettre, d'autre part, de mettre en évidence la présence de liaison O-H, B-O, Co-B ou Co-O. Bien sûr, une caractérisation par EXAFS serait aussi envisageable, en se focalisant sur le seuil d'adsorption du cobalt, du bore et de l'oxygène.

IV. Conclusion

Dans notre étude, la caractérisation in-situ du catalyseur au cours de la réaction d'hydrolyse n'a pas été possible, et reste un des défis de ce sujet. La caractérisation des nanoparticules de cobalt (catalyseur modèle) avant et après hydrolyse a permis de montrer une évolution du catalyseur au cours de la réaction. Initialement, les nanoparticules sont composées d'un cœur de cobalt métallique, dont la taille des cristallites est estimée à 2-3 nm. Ces nanoparticules sont recouvertes d'une couche composée d'oxyde et de carbonate de cobalt peu cristallisés, d'une épaisseur maximale de 2 nm. A l'état final, les nanoparticules, toujours de cobalt métallique nanocristallisé, sont agglomérées par une couche d'oxyde de cobalt de même nature mais qui semble mieux cristallisée que les nanoparticules initiales. La présence de carbonate de cobalt n'est plus observée par IR-TF mais, par ICP-AES, une forte teneur en carbone et des traces de bore ont été déterminées. Ces caractérisations révèlent une réaction surfacique de réduction de l'oxyde et du carbonate de cobalt pour former une espèce active borée dont la composition exacte reste à préciser.

L'influence de la nature chimique du catalyseur a été étudiée en choisissant les espèces chimiques d'après les observations réalisées sur les particules de cobalt de référence : CoO , Co_3O_4 , CoCO_3 et Co(OH)_2 ont été testés. Le carbonate et l'oxyde de cobalt Co_3O_4 présentent une cinétique élevée, comparable au catalyseur de référence. Des caractérisations par DRX et spectroscopie infrarouge ont permis de mettre en évidence la formation de cobalt métallique, de CoO et, avec plus d'incertitude, de Co_2B au cours de la réaction d'hydrolyse, ainsi qu'une phase amorphe qui est identifiée par spectroscopie infrarouge comme étant du B(OH)_3 . Les sites d'adsorption de BH_4^- et H_2O possibles à la surface de Co , CoO et Co_2B ont été discutés. L'adsorption d'eau serait très fortement liée à la présence de sites déficitaires en électrons situés sur des défauts cristallographiques (marche, arêtes et coins, par exemple). Cette hypothèse sera de nouveau abordée au chapitre VII.

Chapitre V. Etude des borates de sodium

Compte tenu des divergences de la littérature concernant la stœchiométrie des phases solides répertoriées dans le système binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ et leur stabilité en température, nous avons entrepris dans un premier temps de déterminer le comportement thermique de $\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ commercial sous pression atmosphérique. Cette étude par analyse thermique sera complétée par la synthèse de chaque composé identifié et sa caractérisation d'un point de vue physico-chimique.

I. Analyse thermique du métaborate de sodium tétrahydraté

Nous utiliserons dans ce paragraphe la notation équivalente $\text{NaBO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}^{\text{xxv}}$. La vitesse de chauffe ayant un effet sur la métastabilité des équilibres formés, différents essais d'analyse thermique gravimétrique (ATG) sur du métaborate de sodium hydraté commercial ont été réalisés à 0,1 ; 0,4 ; 1 et 5 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ pour la gamme de température 25-340 $^\circ\text{C}$ [Chiriac, 2008]. L'essai présentant les pertes de masses les mieux définies est obtenu pour une vitesse de chauffe de 0,4 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figure V.1). Il permet d'identifier trois pertes de masse ($\sim 40^\circ\text{C}$, $\sim 90^\circ\text{C}$ et $\sim 250^\circ\text{C}$) [Chiriac, 2008]. On observe aussi deux phénomènes thermiques à environ 120 $^\circ\text{C}$ et 160 $^\circ\text{C}$ qui ne permettent pas une exploitation quantitative des résultats en l'absence de paliers bien définis. La méthode MaxRes [Schenker, 1997] a été mise en œuvre pour une meilleure définition des paliers et donc une meilleure identification des phases en présence. L'étude des paramètres d'essais [Chiriac, 2008] aboutit à l'ATG MaxRes optimisée, présentée sur la Figure V.2. Les pertes de masse comme les zones de stabilité thermique des différents composés obtenues par cette méthode sont parfaitement définies pour des températures de décomposition plus précises.

^{xxv} La définition de la formule équivalente $\text{NaBO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ pour un borate est donnée p. 92, chapitre II.

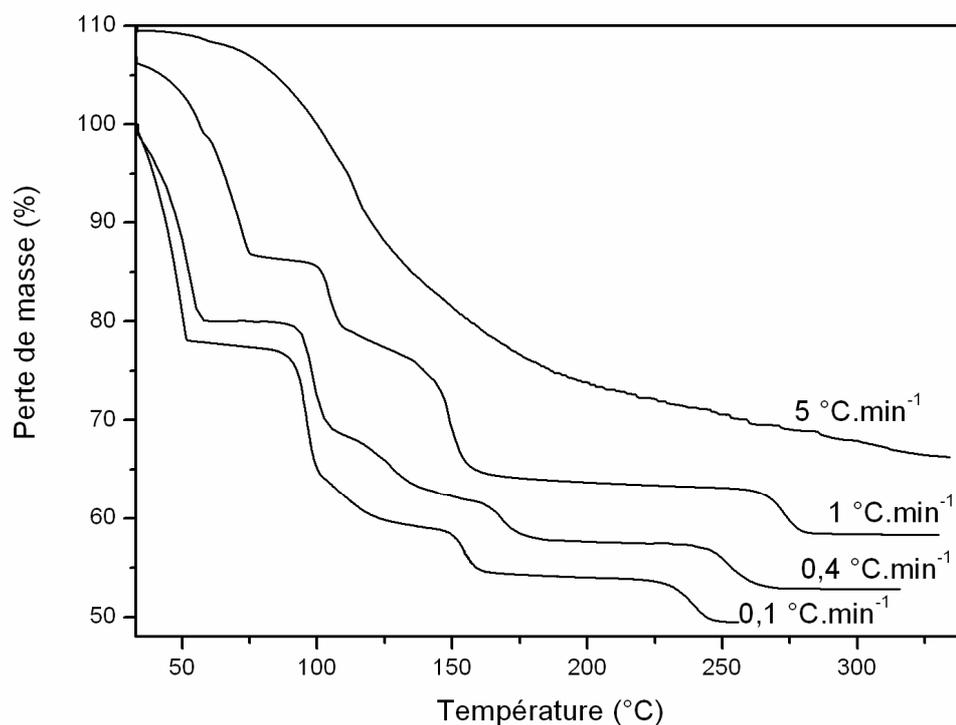


Figure V.1. Courbe d'analyse thermique (ATG) à vitesse de chauffe constante.

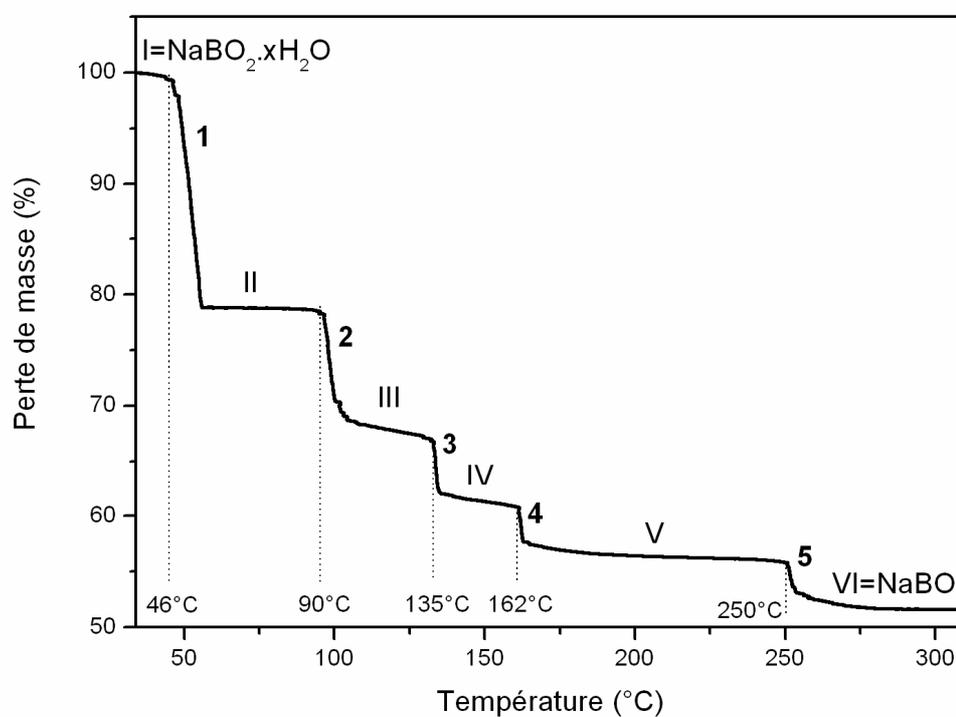


Figure V.2. Courbe d'analyse thermique gravimétrique (ATG) à vitesse de chauffe variable (MaxRes).

Lors des essais ATG, deux hypothèses ont été postulées pour l'exploitation des résultats. Etant donné que nous étudions la décomposition de borate contenant de l'eau d'hydratation ou de l'eau de structure, nous avons supposé en première approximation que les pertes de masses correspondaient à des pertes en eau. De plus, étant donné les résultats publiés par Bouaziz [Bouaziz, 1961] et Marezio et coll. [Marezio, 1963], le dernier palier de nos essais (n°VI) obtenu pour une température supérieure à 280 °C (Figure V.2) est attribué au métaborate de sodium anhydre NaBO_2 . Cette hypothèse a été confirmée par la caractérisation DRX du métaborate de sodium commercial traité thermiquement à 300 °C pendant 3 jours (Figure V.3). Cinq pertes de masse sont clairement observées. Celles à 46, 90 et 250 °C avaient déjà été observées sur l'essai en ATG à vitesse de chauffe constante à 0,1 et 0,4 °C.min⁻¹ [Chiriac, 2008]. On retrouve celles à environ 120 et 160 °C mais la meilleure définition des paliers permet de situer la décomposition thermique à 135 et 162 °C, respectivement. Le Tableau V.1 résume pour chaque décomposition thermique la température, les pertes de masse associées et le calcul du pseudo-degré d'hydratation du composé d'après l'essai d'ATG MaxRes (Figure V.2). Une comparaison avec les travaux de Bouaziz [Bouaziz, 1961] et Toledano et Benhassaine [Toledano, 1970] est proposée.

Tableau V.1. Température de décomposition, pertes de masse et pseudo-degré d'hydratation déterminés à partir de l'essai ATG MaxRes (Figure V.2).

	T_{dec} (°C)	Perte de masse totale P_i^{VI} (mass.%)	Perte de masse totale P_i^{I} (mass.%)	Perte de masse relative P_{i+1}^{I} (mass.%)	Pseudo- degré d'hydratation calculé, x	Borate supposé et T_{dec} (°C) d'après [Bouaziz, 1961]	Borate supposé et T_{dec} (°C) d'après [Toledano, 1970]
1	46	48,4	21,2	21,2	3,42	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 54 °C	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 58 °C
2	90	27,2	32,3	14,0	1,92	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 105 °C	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 112 °C
3	135	23,8	38,4	9,1	1,14	$\text{NaBO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, 155 °C	Non observé
4	162	16,2	43,7	8,5	0,70	Non observé	Non observé
5	250	8,4	48,4	8,4	0,33 ou 1/3	$\text{NaBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, 260 °C	$\text{NaBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, 306 °C

Par comparaison avec les travaux de Bouaziz [Bouaziz, 1961] et Toledano et Benhassaine [Toledano, 1970], le pseudo-degré d'hydratation déterminé par nos expériences est relié à la stœchiométrie du borate le plus probable (Tableau V.1) :

- L'écart de pseudo-degré d'hydratation pour la décomposition n°1 (3,42 au lieu de 4) est expliqué par l'utilisation du métaborate de sodium tétrahydraté commercial qui est un mélange de $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{xxvi}}$.
- L'identification du $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ d'après le calcul du pseudo-degré d'hydratation théorique de la décomposition n°2 est en très bon accord (1,92 pour 2).
- Les décompositions suivantes présentent un résultat nouveau. Nous mettons en évidence par ATG MaxRes une décomposition (n°4) qui pourrait correspondre à un composé supplémentaire par rapport aux travaux de Bouaziz [Bouaziz, 1961], de formule équivalente $\text{NaBO}_2 \cdot 0,70\text{H}_2\text{O}$ (Tableau V.1). La présence de cette décomposition a été discutée par Chiriatic et coll. [Chiriatic, 2008] car la vitesse de chauffe influence fortement la présence de cette étape. Cependant, pour une vitesse de chauffe presque identique ($0,4 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, Figure V.1; $0,5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ [Bouaziz 1961]), cette décomposition même mal définie est observée par ATG à vitesse de chauffe constante par Chiriatic et coll. [Chiriatic, 2008] alors que les travaux précédents ne l'observaient pas [Bouaziz, 1961 ; Toledano 1970].
- De plus, les écarts observés pour la décomposition n°3 (1,14 pour 1) et pour la décomposition n°5 (0,33 pour 0,5) ne permettent pas pour l'instant de confirmer ou d'infirmer l'existence des phases $\text{NaBO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ proposées par Bouaziz [Bouaziz, 1961]. L'incertitude liée à la détermination du pseudo-degré d'hydratation par la méthode de Tammann [Bouaziz, 1961] pourrait expliquer ces écarts.

En l'état, les mesures d'analyse thermogravimétrique réalisées sur le produit commercial NaBO_2 hydraté ne permettent pas d'identifier, s'ils existent, les borates de sodium de formulation $\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec $1/3 < x < 2$. La difficulté à atteindre l'équilibre thermodynamique dans le système binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a souvent été observée et expliquée par la formation de gel ou de mélange visqueux au lieu d'un équilibre Liquide-Solide [Adams, 1964; Toledano, 1970]. Ce phénomène de métastabilité se retrouve dans les essais à $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ où aucune décomposition n'est clairement identifiée (Figure V.1). Il explique peut

^{xxvi} La caractérisation par DRX du métaborate de sodium tétrahydraté commercial est présentée sur la Figure II.8, Chapitre I, p. 55.

être les différences obtenues entre Toledano et Benhassaine [Toledano, 1970] et Bouaziz [Bouaziz 1961] sur le même système. Enfin, les équilibres étudiés peuvent-ils être influencés par la pression ? Est-on en présence de nouveaux borates ? En l'absence de réponses claires, il est nécessaire de compléter l'identification de ces différents borates par leur synthèse et leur caractérisation. De plus, la synthèse de chaque composé solide est nécessaire afin de préciser leur comportement thermique et de déterminer les grandeurs thermodynamiques associées (T_{dec} , $\Delta_{\text{dec}}H$ et C_p).

II. Synthèse et identification des différents borates de sodium

La synthèse, l'identification et la caractérisation structurale des différents borates de sodium est nécessaire pour comprendre les essais d'analyse thermique effectués et répondre aux questions soulevées. A noter que cette étude est représentée dans le diagramme d'équilibres entre phases $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ par le symbole \square , pour chaque composé.

II.1. NaBO_2 anhydre ou $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$

Ce composé est obtenu par déshydratation complète du métaborate de sodium commercial. En accord avec l'analyse thermogravimétrique présentée sur la Figure V.2, la température du traitement thermique est fixée à 300 °C. La durée du traitement est de trois jours, avec homogénéisation régulière au mortier. Le diffractogramme sur poudre de ce composé est présenté sur la Figure V.3.

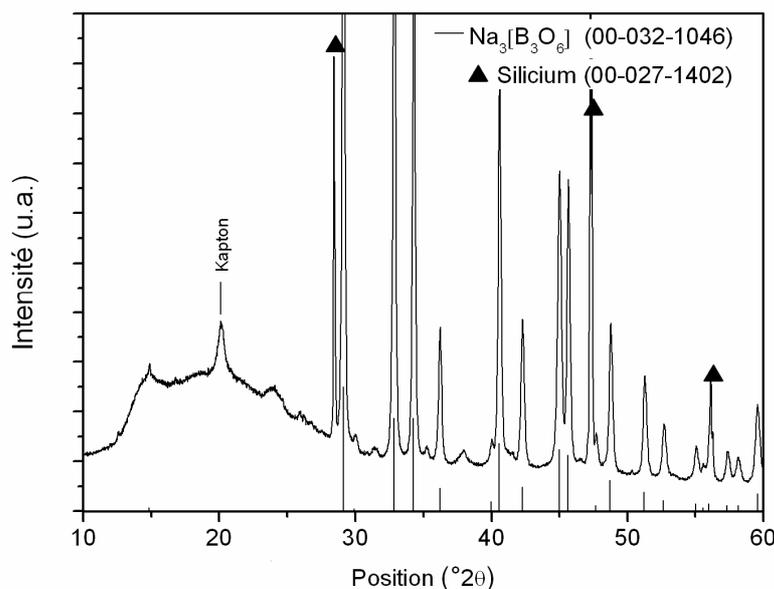


Figure V.3. Diffractogramme sur poudre de $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$.

La comparaison de ce diffractogramme à la fiche de référence ICDD#00-32-1046 permet d'identifier le métaborate de sodium anhydre, NaBO_2 ou $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$.

La caractérisation par spectroscopie Raman est présentée sur la Figure V.4. L'attribution des pics est basée sur le travail fondamental de détermination des modes de vibration des métaborates anhydres de sodium, potassium, rubidium et césium effectué dans la thèse de Brill [Brill, 1976] et la classification des cristaux de métaborates proposée par Chryssikos et coll. [Chryssikos, 1991]. En accord avec la structure cristallographique, les attributions Raman reposent sur les modes de vibration A_1' des liaisons B-O hors du cycle ($\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$) et du cycle B-O ($\nu \sim 627 \text{ cm}^{-1}$, $\delta \sim 770$). Les modes de vibration E' du cycle B-O dans le plan sont observés à 400, 474, 971, 1081 et 1463 cm^{-1} . Le mode de vibration E'' associé à la vibration du cycle B-O hors du plan est situé à 681 cm^{-1} . La déformation angulaire de la liaison H-O-H, relative à la présence d'eau d'hydratation est absente contrairement au composé $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le composé étant anhydre, nous n'observons pas les vibrations des liaisons O-H. C'est principalement en se basant sur l'absence des vibrations du tétraèdre BO_4 et des liaisons O-H que le composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$ se distingue.

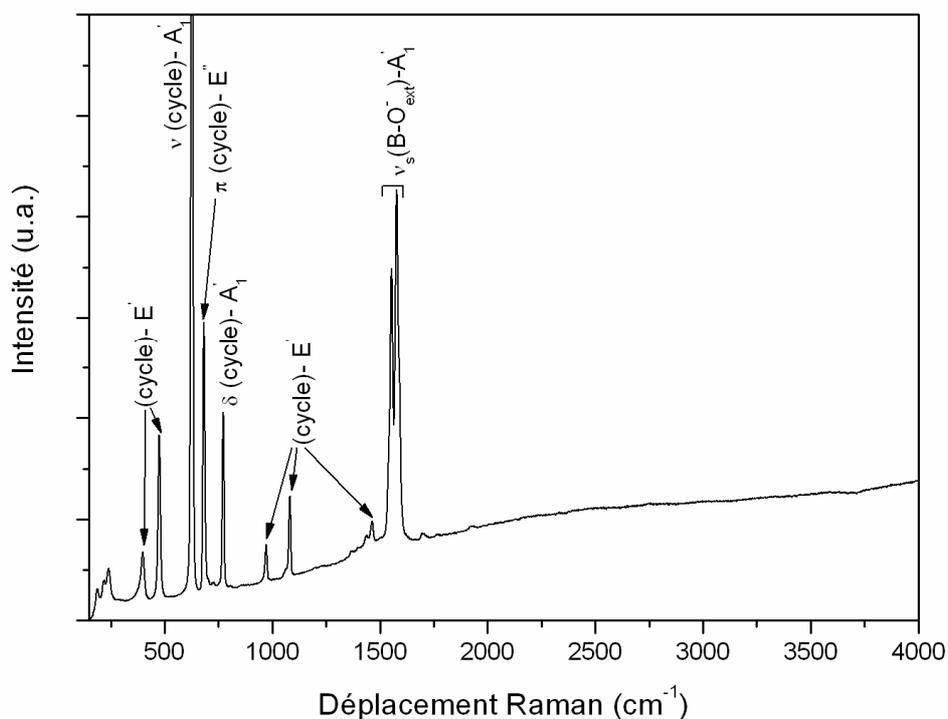


Figure V.4. Spectre Raman de $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$ et attributions d'après Brill [Brill, 1976].

II.2. $\text{NaBO}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$

En accord avec l'analyse thermogravimétrique présentée sur la Figure V.2, la température est fixée à 180 °C afin d'obtenir le composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ par traitement thermique du métaborate de sodium commercial. La durée du traitement est de trois jours, avec homogénéisation régulière au mortier. Le composé obtenu est une poudre blanche dont le diffractogramme sur poudre est présenté sur la Figure V.5.

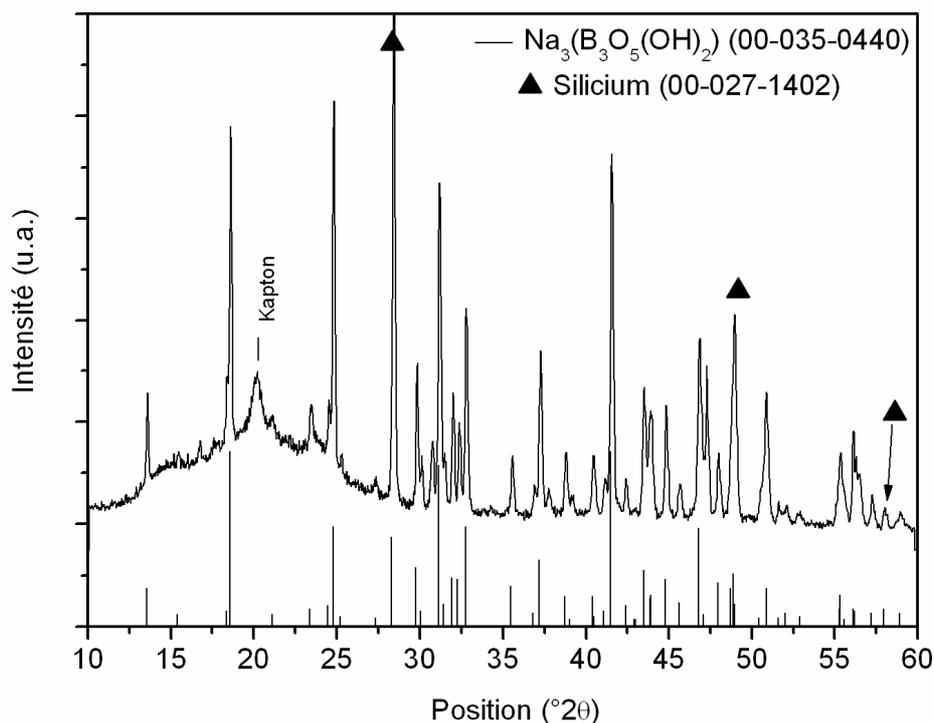


Figure V.5. Diffractogramme sur poudre de $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$, obtenu par traitement thermique à 180 °C du métaborate hydraté commercial.

La comparaison de ce diffractogramme à la fiche de référence ICDD#00-035-0440 permet d'identifier le métaborate de sodium un tiers hydraté, $\text{NaBO}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$, ce qui est en accord avec le calcul de degré d'hydratation obtenu par ATG (Tableau V.1). Une comparaison des fiches de référence ICDD confirme que les composés $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$, $\text{NaBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaBO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ n'ont pas la même structure cristalline (Figure V.6). Enfin, alors que la fiche de référence de $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ est calculée à partir de la structure cristallographique de ce composé déterminée par Corazza et coll. [Corazza, 1975], les fiches de référence de $\text{NaBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaBO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ sont déterminées à partir de clichés de diffraction expérimentaux, ce qui les classent comme « incertaines », d'après l'International Center for Diffraction Data (ICDD). Par conséquent, nous mettons en évidence sans ambiguïté le composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ à 180 °C, c'est-à-dire pour le palier n°5 de la

Figure V.2. Ce composé ne correspond pas à celui observé par Bouaziz [Bouaziz, 1961] pour ce domaine de température, $\text{NaBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, ni même à $\text{NaBO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$.

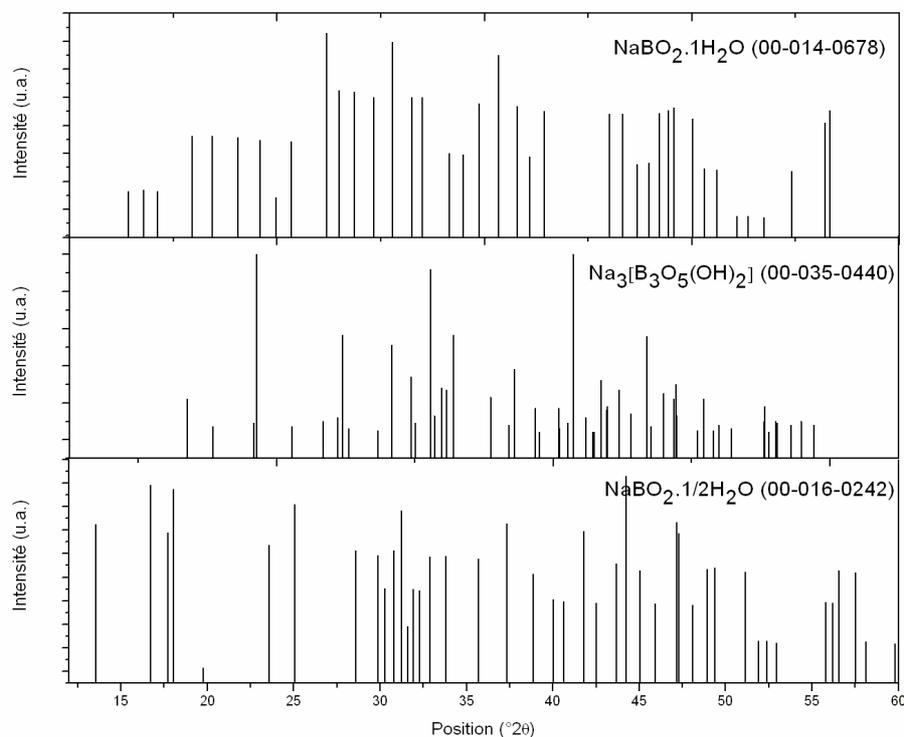


Figure V.6. Comparaison des fiches ICDD du composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$, $\text{NaBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaBO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$.

En accord avec la structure cristallographique de $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$, les attributions Raman reposent sur les modes de vibration du tétraèdre BO_4 ($\delta \sim 420 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_s \sim 688-853 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{as} \sim 1082 \text{ cm}^{-1}$), du trièdre BO_3 ($\delta \sim 550 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_s \sim 946$ et 910 cm^{-1} ; $\nu_{as} \sim 1392, 1461$ et 1510 cm^{-1}) et du cycle B-O (639 cm^{-1}). La déformation angulaire de la liaison H-O-H, relative à la présence d'eau d'hydratation, est absente contrairement au composé $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les vibrations des liaisons O-H se caractérisent par un pic large ($3000-3750 \text{ cm}^{-1}$) contrairement aux composés $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$. C'est principalement en se basant sur la présence des vibrations du trièdre BO_3 et du cycle B-O que nous distinguerons ce composé des autres borates. Ces attributions sont basées sur la comparaison du spectre de notre composé et des spectres raman de triborates : Inderite, Kurnakovite, $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [Jun, 1995].

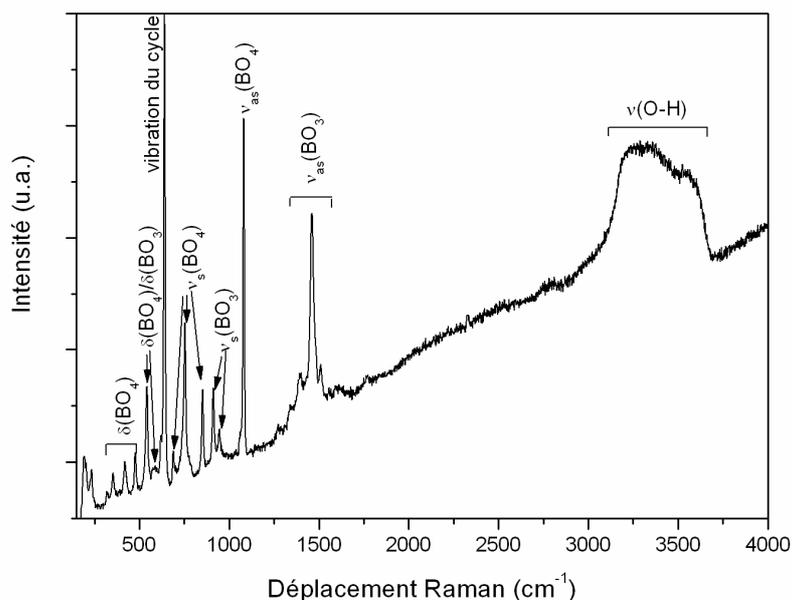


Figure V.7. Spectre Raman expérimental de $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ et attributions d'après Jun et coll. [Jun, 1995].

II.3. $\text{NaBO}_2 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$

En accord avec l'analyse thermogravimétrique présentée sur la Figure V.2, la température de traitement thermique du produit commercial est fixée à 140 °C afin d'obtenir le composé $\text{NaBO}_2 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$. La durée du traitement est de trois jours, avec homogénéisation régulière au mortier. Le composé obtenu est une poudre blanche dont le diffractogramme sur poudre est présenté sur la Figure V.8.

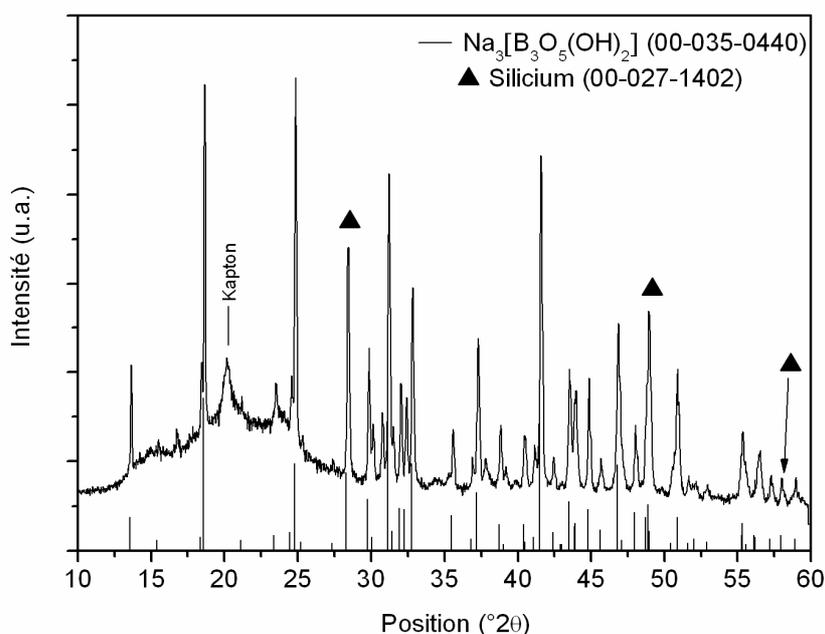


Figure V.8. Diffractogramme sur poudre de $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$, obtenu par traitement thermique à 140 °C du métaborate hydraté commercial.

Après traitement thermique de trois jours à 140 °C, la phase $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ est clairement identifiée. Les composés $\text{NaBO}_2 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{NaBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ne sont pas mis en évidence comme supposé d'après l'essai d'analyse thermique. Le composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ devrait se former pour une température supérieure à 162 °C. Sa formation à plus basse température suppose deux hypothèses : i. Le début du phénomène de décomposition d'une possible phase $\text{NaBO}_2 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ pourrait se situer au alentour de 140 °C. Par conséquent un traitement thermique de plusieurs jours serait suffisant pour décomposer cette phase en $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ à 140 °C. ii. La décomposition du $\text{NaBO}_2 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ peut être due à une pression de vapeur d'eau du composé importante. Cette phase se décomposerait même à 140 °C car un flux d'argon dynamique est utilisé pour les synthèses.

II.4. $\text{NaBO}_2 \cdot 1,14\text{H}_2\text{O}$

En accord avec l'analyse thermogravimétrique présentée sur la Figure V.2, la température de traitement thermique du produit commercial est fixée à 110 °C afin d'obtenir le composé $\text{NaBO}_2 \cdot 1,14\text{H}_2\text{O}$. La durée du traitement est de trois jours, avec homogénéisation régulière au mortier. Le composé obtenu est une poudre blanche dont le diffractogramme sur poudre est présenté sur la Figure V.9.

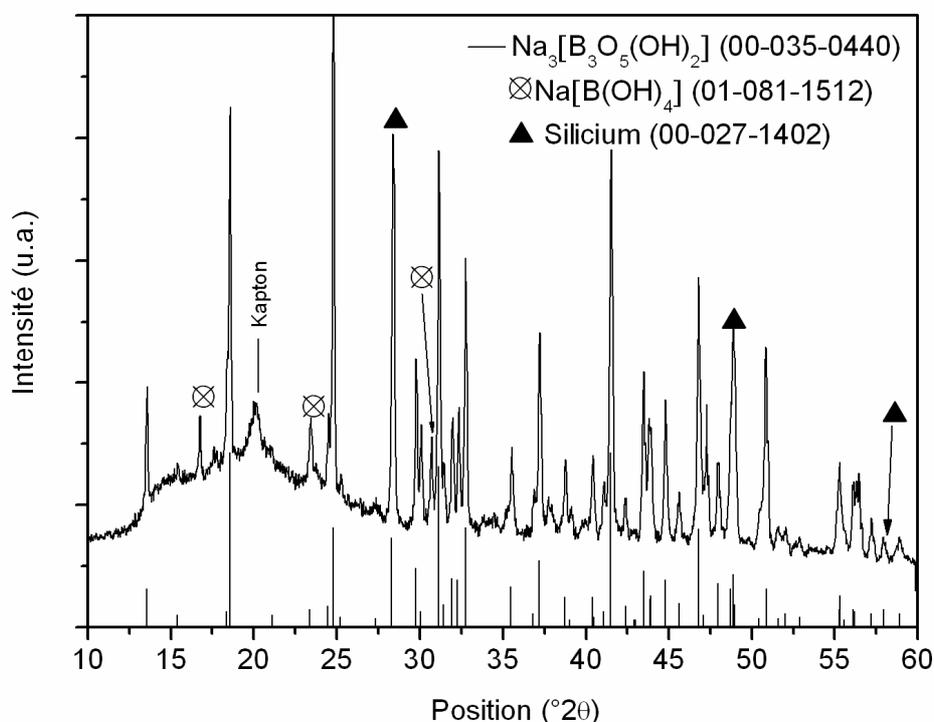


Figure V.9. Diffractogramme sur poudre de $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$, obtenu par traitement thermique à 110 °C pendant 3 jours du métaborate hydraté commercial.

Là encore, le composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ est identifié. Trois pics sont attribués à la phase $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ même pour une température de $110\text{ }^\circ\text{C}$. $\text{NaBO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ne sont pas identifiés. Par un traitement thermique à $110\text{ }^\circ\text{C}$, l'hypothèse i est écartée. La différence de température est trop grande pour se situer dans le début de la décomposition de $\text{NaBO}_2 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{onset}} = 162\text{ }^\circ\text{C}$, Figure V.2). Si la pression de vapeur d'eau des composés qui sont supposés se former a une influence, un traitement thermique de durée plus courte devrait révéler les composés intermédiaires. La Figure V.10 présente l'analyse DRX sur poudre du produit de décomposition du métaborate de sodium commercial à $110\text{ }^\circ\text{C}$ après 12 h.

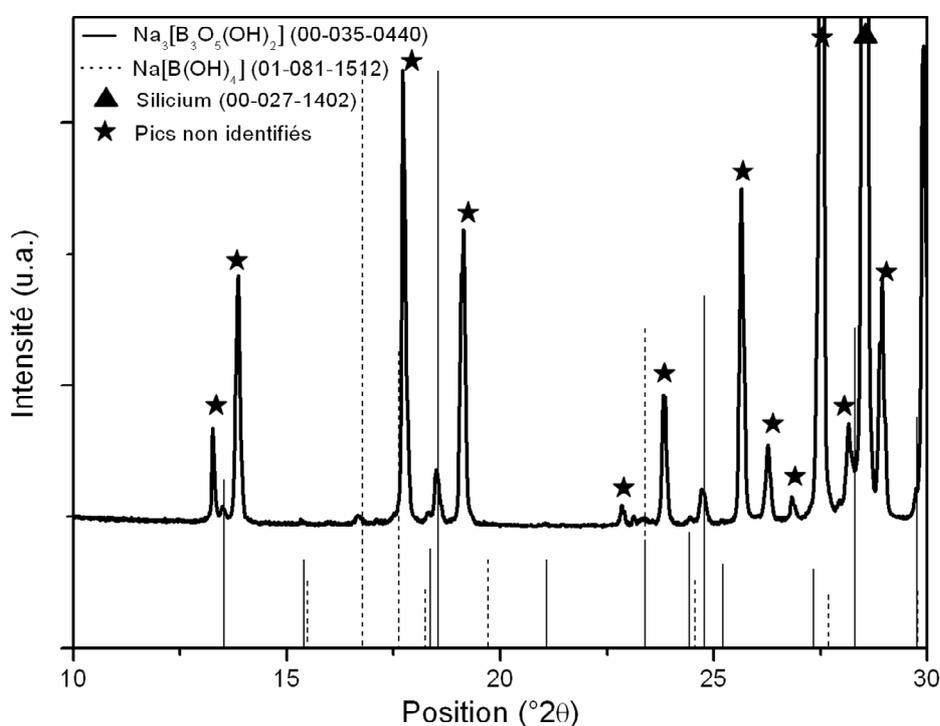


Figure V.10. Diffractogramme sur poudre après traitement thermique $84\text{ }^\circ\text{C}$ - 1 h puis $110\text{ }^\circ\text{C}$ - 12 h. Zoom sur $10\text{-}30\text{ }^\circ(2\theta)$.

La comparaison de ce diffractogramme aux fiches de référence ICDD#00-035-0440 et ICDD#01-081-1512 permet d'identifier le métaborate de sodium un tiers hydraté, $\text{NaBO}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ en faible quantité. De même, le pic à $16,7\text{ }^\circ(2\theta)$ indique la présence de métaborate de sodium dihydraté, $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$, mais en quantité négligeable. Cependant, des pics restent non identifiés supposant la présence d'une phase différente de $\text{NaBO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{NaBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (par comparaison avec la Figure V.6). Une recherche dans la base de données ICDD ne permet d'attribuer ces pics à aucun borate connu. Nous concluons ici d'une part à la formation du composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ à $110\text{ }^\circ\text{C}$

pour des traitements thermiques de courte durée, et d'autre part à la mise en évidence d'un composé non répertorié que nous nommerons « PHASE F ». Il est possible que ce composé, ayant une pression de vapeur d'eau élevée, se décompose sous flux d'argon dynamique pour former la phase $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ pour des traitements thermiques plus longs, comme par exemple trois jours. Afin de mettre en évidence cette cinétique de décomposition liée à la pression de vapeur d'eau des borates, un suivi de la formation des borates en température par DRX in-situ est proposé dans la suite du manuscrit.

II.5. $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$

Ce composé est obtenu par traitement thermique sous atmosphère inerte (Ar dynamique) du métaborate de sodium commercial. En accord avec l'analyse thermogravimétrique présentée sur la Figure V.2, la température est fixée à 65 °C. La durée du traitement est de trois jours, avec homogénéisation régulière au mortier. La décomposition du $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ s'accompagne d'une forte diminution de volume (observée mais non mesurée), consécutive à la perte de deux molécules d'eau d'après les structures cristallines répertoriées [Block 1963 ; Csetenyi, 1993]. Cette eau d'hydratation entraîne dans un premier temps la formation d'une phase liquide, qui est progressivement éliminée par évaporation sous balayage d'argon, ce qui aboutit à un composé sous forme de poudre blanche. Le diffractogramme enregistré sur la poudre est présenté sur la Figure V.11.

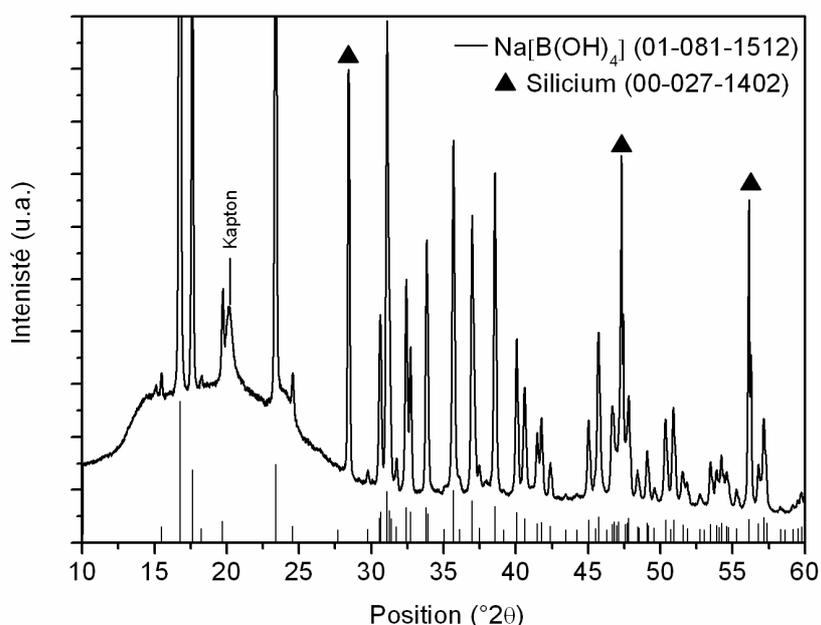


Figure V.11. Diffractogramme sur poudre de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$, obtenu par traitement thermique à 65 °C du métaborate hydraté commercial.

La comparaison de ce diffractogramme à la fiche de référence ICDD#01-081-1512 permet de confirmer le métaborate de sodium dihydraté, $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$. Sa caractérisation par spectroscopie Raman est présentée sur la Figure V.12.

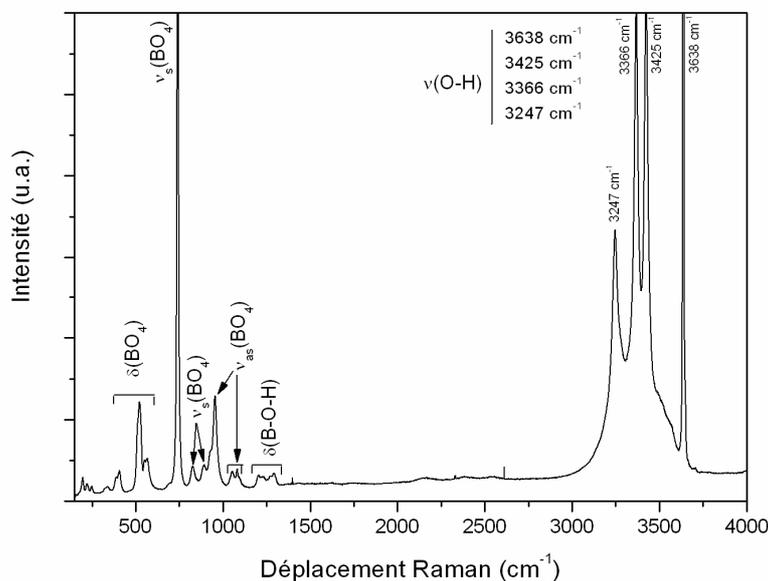


Figure V.12. Spectre Raman expérimental de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ et attributions d'après Jun et coll. [Jun, 1995] et Janda et Heller [Janda, 1980].

Toujours par analogie avec d'autres borates [Janda, 1980 ; Jun, 1995], et en accord avec la structure cristallographique, les raies Raman sont attribuées sur les modes de vibration du tétraèdre BO_4 ($\delta \sim 500 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_s \sim 740 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{as} \sim 956 \text{ cm}^{-1}$) et des liaisons B-OH ($1075 \sim 1290 \text{ cm}^{-1}$). La déformation angulaire de la liaison H-O-H, relative à la présence d'eau d'hydratation, est absente contrairement au composé $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ce qui permettra par la suite de les distinguer. Les modes de vibrations situés dans le domaine $3000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ sont relatifs aux vibrations des liaisons O-H. Quatre pics étroits caractérisent ces vibrations.

II.6. $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Le métaborate de sodium commercial étant un mélange de $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le tétrahydrate pur ne peut pas être obtenu par traitement thermique. Pour le synthétiser, une composition de fraction molaire $X = 0,08$ en accord avec les valeurs de solubilité déterminées par Nies et Hulbert [Nies, 1967] est obtenue à partir d'un mélange de métaborate de sodium hydraté commercial et d'eau distillée, l'ensemble ayant ensuite été chauffé à $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Un refroidissement lent ($\sim 0,5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) et un maintien à température

ambiante durant une semaine a permis d'observer les cristaux présentés sur la Figure V.13 en équilibre avec une solution de borate saturée à 25 °C.

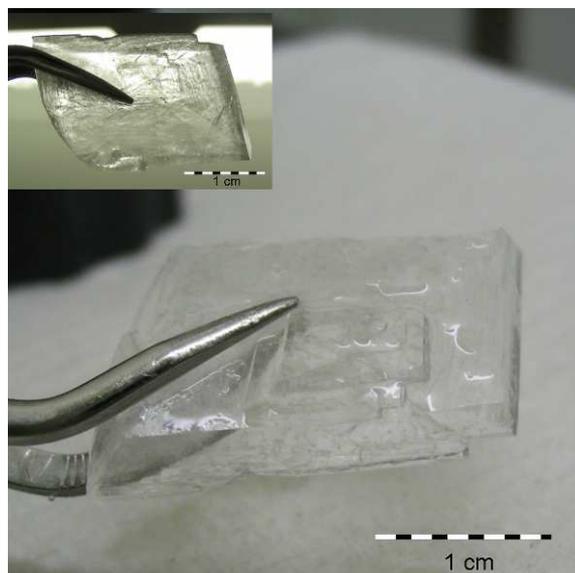


Figure V.13. Observation de cristaux de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ces cristaux, en équilibre avec une solution saturée de borate, sont de forme parallélépipédique et présentent des faces nettes. L'observation par transparence met en évidence la croissance du cristal avec la présence de défauts d'empilement entraînant l'apparition de marches en surface. Pour les besoins de l'étude, une partie de ces cristaux a été réduite sous forme de poudre. Le diffractogramme sur poudre de ce composé est présenté sur la Figure V.14.

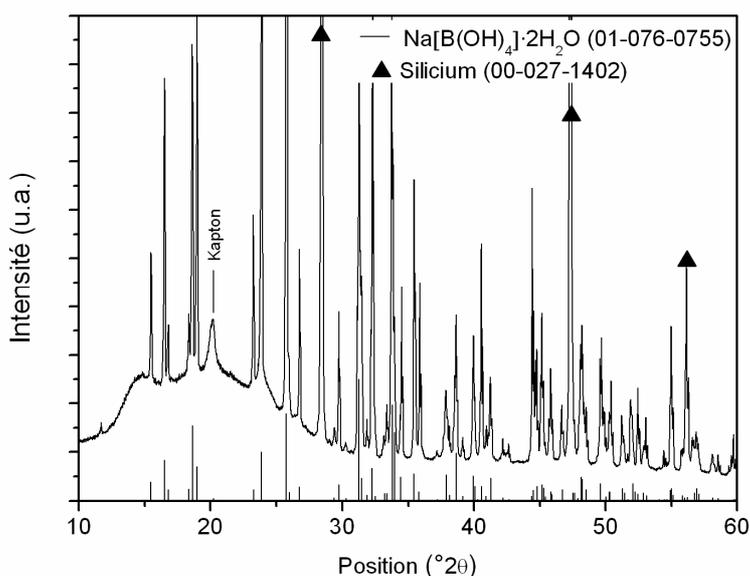


Figure V.14. Diffractogramme sur poudre de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtenu par cristallisation d'une solution à $X=0,08$ chauffée à 60 °C.

La comparaison de ce diffractogramme à la fiche de référence ICDD#01-076-0755 permet de confirmer le métaborate de sodium tetrahydraté, $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. L'étude de ce composé par spectroscopie Raman est présentée sur la Figure V.15. Les attributions des raies Raman sont effectuées par analogie avec les spectres disponibles dans la littérature pour des borates alcalins et alcalino-terreux : $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [Jun, 1995]. En accord avec la structure cristallographique, les attributions Raman reposent sur les modes de vibration du tétraèdre BO_4 ($\delta \sim 500 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_s \sim 738 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{as} \sim 950 \text{ cm}^{-1}$) et des liaisons B-OH ($1136 \sim 1305 \text{ cm}^{-1}$). La déformation angulaire de la liaison H-O-H, relative à la présence d'eau d'hydratation, est observée à $\sim 1673 \text{ cm}^{-1}$. Les modes de vibrations situés dans le domaine $3000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ sont relatifs aux vibrations des liaisons O-H. Cinq pics étroits caractérisent ces vibrations. Les différences observées dans ce domaine par rapport au composé $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ nous permettront de les différencier.

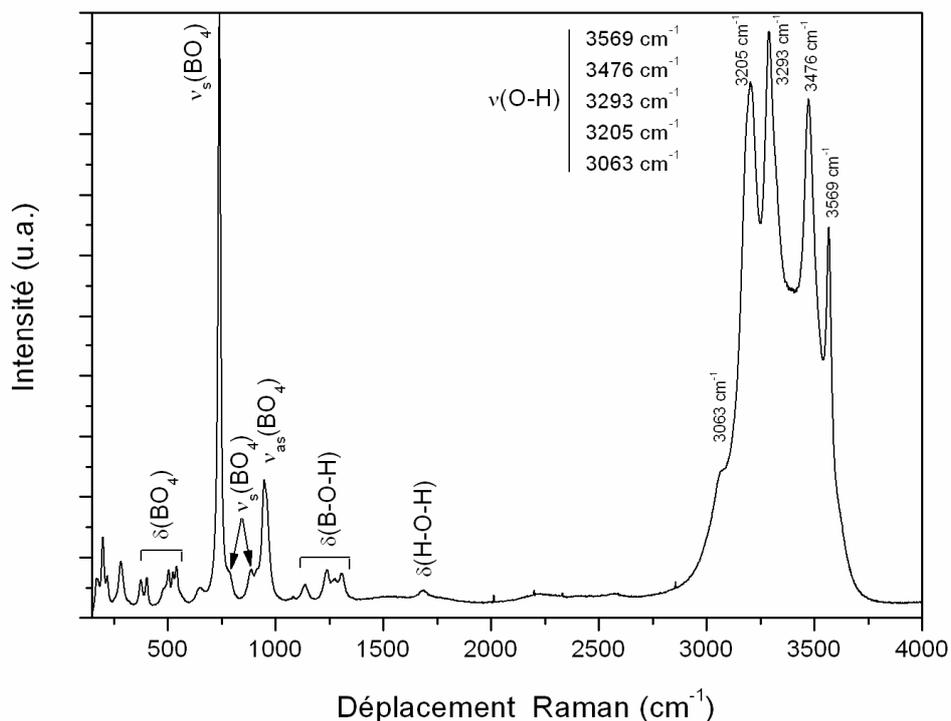


Figure V.15. Spectre Raman expérimental de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et attributions d'après Jun et coll. [Jun, 1995].

En résumé, les signatures DRX et Raman de chaque borate ont pu être déterminées. Ces composés se distinguent clairement par DRX. En spectroscopie Raman, la présence de vibrations des liaisons H-O-H permet de distinguer $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (de même que la comparaison du domaine des vibrations de la liaison O-H). La présence de vibrations de BO_3 et BO_4 révèle le composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$. Enfin, le métaborate anhydre $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$ est caractérisé uniquement par les vibrations du trièdre BO_3 .

Le composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ est observé à partir de 110 °C par traitement thermique contrairement aux essais d'ATGMaxRes qui prévoient sa formation par décomposition de $\text{NaBO}_2\cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ à $T = 155$ °C. Une phase non identifiée, nommée PHASE F, a été mise en évidence lors du traitement thermique à 110 °C pendant 12 h. Par comparaison avec l'essai d'analyse thermique, cette phase pourrait correspondre à $\text{NaBO}_2\cdot 1,14\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{NaBO}_2\cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$. Elle possède une structure cristalline différente de $\text{NaBO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{NaBO}_2\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ [Bouaziz, 1961], composés qui n'ont pas été mis en évidence pour les synthèses décrites, ni par diffraction des rayons X, ni par spectroscopie Raman. Les pics de la PHASE F ne sont attribués par aucune fiche de référence ICDD à notre connaissance. L'étude complète de cette phase est présentée dans la suite de ce chapitre.

Cependant, dans le but de corrélérer l'analyse thermique et l'identification des borates par DRX, nous présenterons tout d'abord le suivi de la formation des borates en température par DRX in-situ dans le paragraphe suivant.

III. Caractérisation in-situ des borates de sodium par DRX en température

Le premier essai effectué sur le métaborate de sodium commercial a été enregistré entre la température ambiante et 145 °C à 2 °C.min⁻¹. Les résultats sont présentés Figure V.16, où trois domaines sont clairement identifiés :

- de l'ambiante à 50 °C : $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$.
- de 50 à 100 °C : $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ phase pure.
- au-delà, une modification de la géométrie de l'échantillon est observée (gonflement), ce qui entraîne des difficultés d'acquisition des spectres pour les températures supérieures. On observe les pics caractéristiques du porte-échantillon en alumine.

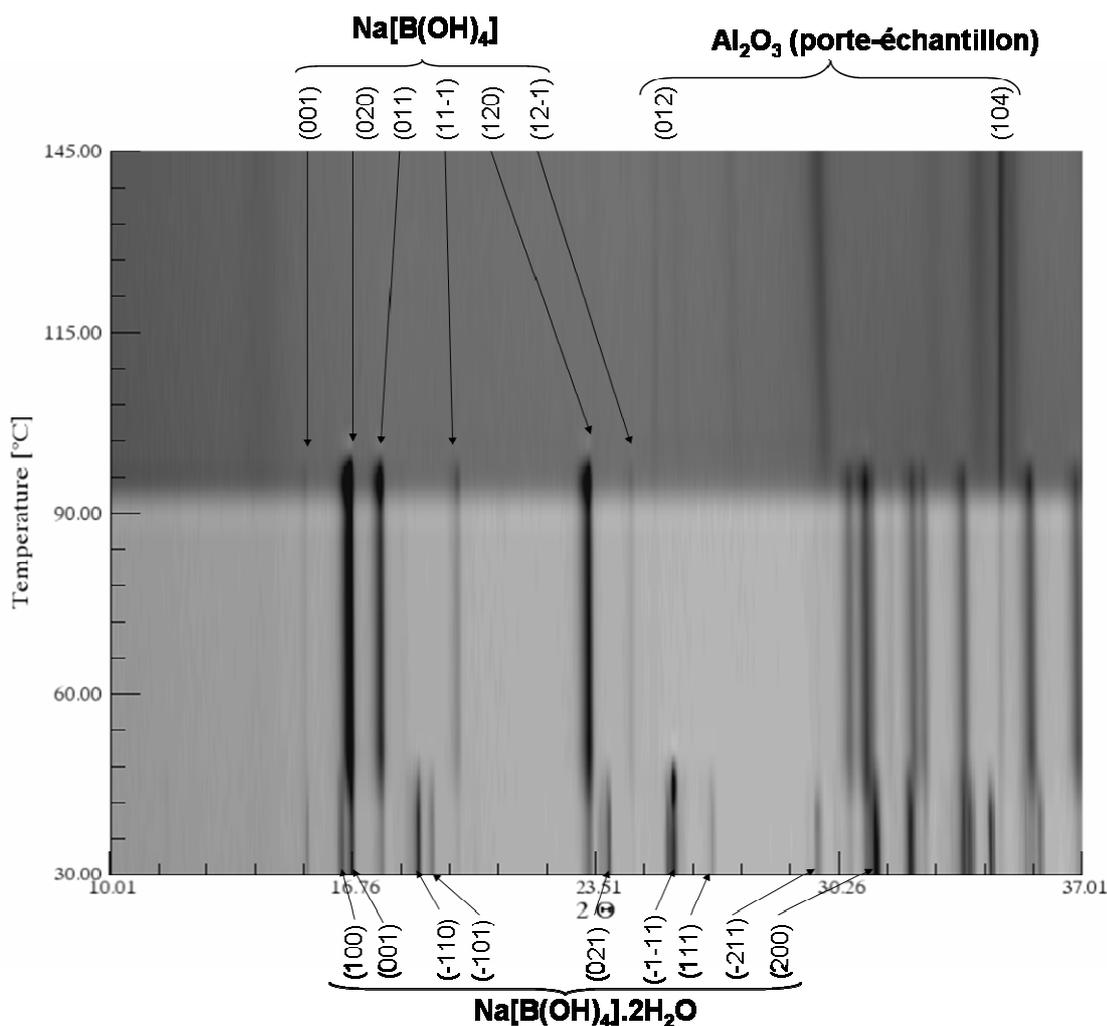


Figure V.16. DRX en température (30-145 °C, 2 °C.min⁻¹) à partir du métaborate de sodium commercial. Le contraste représente l'intensité des pics de diffraction. L'attribution est réalisée à partir des fiches ICDD#01-076-0755 pour le Na[B(OH)₄].2H₂O ; ICDD#01-081-1512 pour Na[B(OH)₄] et ICDD#00-038-1022 pour Al₂O₃ (porte-échantillon).

Pour éviter ce phénomène de gonflement, un second essai a été réalisé de 110 à 340 °C à 2 °C.min⁻¹, à partir de métaborate de sodium commercial traité à 110 °C pendant 12 h (Figure V.17). La phase non identifiée, « PHASE F » (Figure V.10), est observée à partir de 110 °C. A 150 °C, la présence de cette phase et de Na₃[B₃O₅(OH)₂] est détectée. A 190 °C, la présence de la PHASE F, de Na₃[B₃O₅(OH)₂] et de Na₃[B₃O₆] est détectée. En se basant sur l'intensité des pics, on observe que les proportions de la PHASE F et de Na₃[B₃O₅(OH)₂] s'inversent lorsqu'on augmente la température : il y a décomposition de la PHASE F en faveur de la formation de Na₃[B₃O₅(OH)₂]. A 230 °C, seuls Na₃[B₃O₅(OH)₂] et Na₃[B₃O₆] sont observés. Enfin, à 280 °C, la phase Na₃[B₃O₆] pure est détectée.

Par conséquent, différents domaines de stabilité sont définis par cet essai :

- de 110 à 190 °C, la PHASE F est détectée.
- de 145 à 240 °C, $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ est observé.
- de 190 à 340 °C, la phase $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$ se forme.

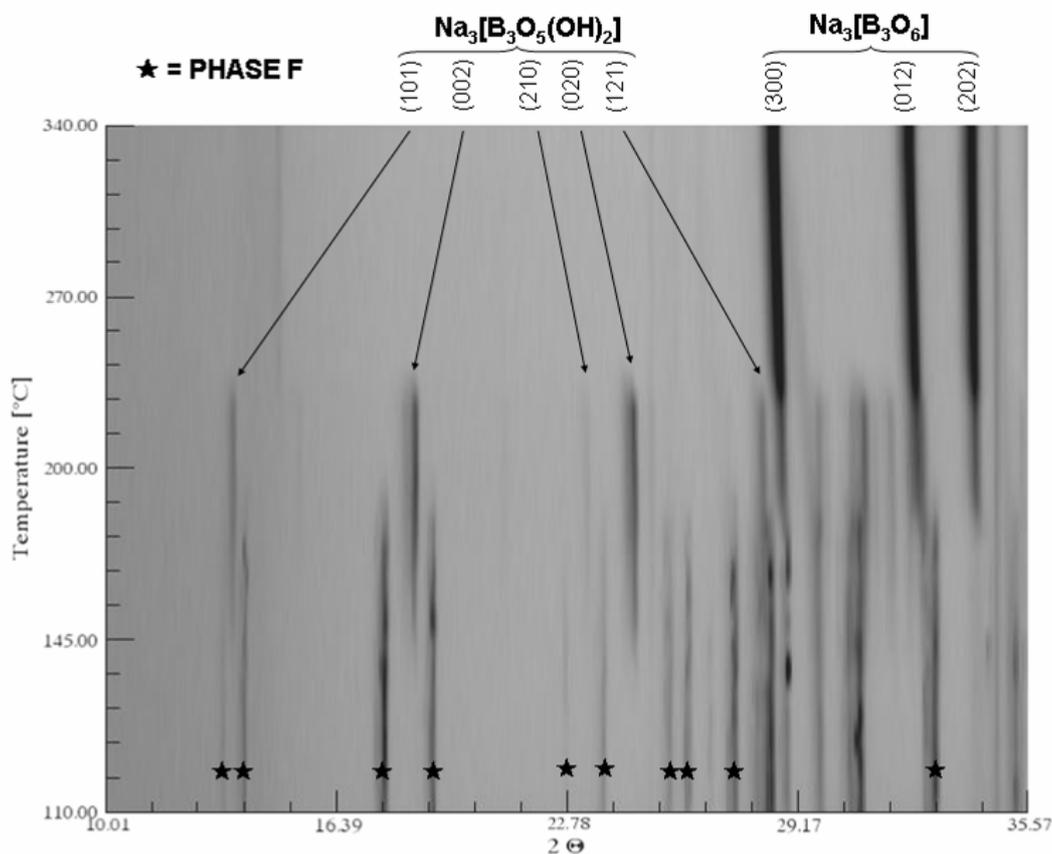


Figure V.17. DRX en température (110-340 °C, 2 °C.min⁻¹) à partir du métaborate commercial traité à 110 °C. Le contraste représente l'intensité des pics de diffraction. L'attribution est réalisée à partir des fiches ICDD#00-035-0440 pour le $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ et ICDD#00-032-1046 pour $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$. Les pics de la PHASE F sont attribués par comparaison avec la Figure V.10.

Finalement, ces deux essais de DRX in-situ en température montrent que les températures de décomposition thermique des différents borates sont très cohérentes avec l'essai d'ATGMaxRes (Figure V.2), notamment pour les températures inférieures à 100 °C. Les chemins de déshydratation variables selon la pression de vapeur d'eau sont mis en évidence par ces essais et les différents domaines d'existence des phases sont résumés dans le Tableau V.2.

Tableau V.2. Comparaison des domaines de stabilité thermique des borates définis par ATG MaxRes, traitement thermique et DRX en température.

Borates	ATG Maxres	Borates	Traitement thermique	Borates	DRX en température
NaBO₂·4H₂O	25-46 °C			Na[B(OH)₄].2H₂O	25-50 °C
NaBO₂·2H₂O	50-90 °C	Na[B(OH)₄]	65 °C	Na[B(OH)₄]	50-95 °C
NaBO ₂ ·~24/20H ₂ O	95-135 °C	PHASE F +Na ₃ [B ₃ O ₅ (OH) ₂]	110 °C	PHASE F	110-140 °C
NaBO ₂ ·~2/3H ₂ O	135-162 °C	Na ₃ [B ₃ O ₅ (OH) ₂]	140 °C	PHASE F +Na ₃ [B ₃ O ₅ (OH) ₂]	145-180 °C
NaBO ₂ ·~1/3H ₂ O	162-250 °C	Na ₃ [B ₃ O ₅ (OH) ₂]	180 °C	PHASE F +Na ₃ [B ₃ O ₅ (OH) ₂]	180-190 °C
				+ Na ₃ [B ₃ O ₆]	
				Na ₃ [B ₃ O ₅ (OH) ₂] + Na ₃ [B ₃ O ₆]	195-240 °C
NaBO₂	250-320 °C	Na₃[B₃O₆]	300 °C	Na₃[B₃O₆]	240-350 °C

Dans le domaine de température 95-250 °C, l'identification des borates formés reste délicate. La PHASE F révélée par traitement thermique à 110 °C pendant 12 h est observée entre 110 °C et 190 °C. Le mélange PHASE F + Na₃[B₃O₅(OH)₂] est observé de 145 à 190 °C. La quantité de PHASE F diminue lorsque l'on augmente la température en faveur de Na₃[B₃O₅(OH)₂] pour 160 < T < 190 °C, ce qui suppose une cinétique de décomposition lente, soit une décomposition liée à une pression de vapeur d'eau élevée. Les essais étant réalisés pour une vitesse de chauffe de 2 °C.min⁻¹, et le temps d'acquisition de chaque diffractogramme étant de 20 min, le phénomène de décomposition dû à la pression de vapeur d'eau est rapide puisque l'on observe ici aussi Na₃[B₃O₅(OH)₂] et PHASE F. Cette cinétique élevée confirme les premières hypothèses émises pour expliquer la formation de Na₃[B₃O₅(OH)₂] à T < 162 °C pour des temps de traitement longs (Figure V.9) : on obtiendrait Na₃[B₃O₅(OH)₂] pur car la PHASE F aurait le temps de se décomposer complètement lorsque le traitement thermique est de plusieurs jours, même pour une température faible, étant donnée sa pression de vapeur d'eau élevée. Le résultat observé au bout de douze heures est donc un état intermédiaire de décomposition (Figure V.10), mais qui ne signifie pas que la PHASE F est une phase métastable. De plus, aucune des phases identifiées par Bouaziz [Bouaziz, 1961], NaBO₂·1H₂O et NaBO₂·1/2H₂O, n'est observée par DRX en température.

IV. Etude de la PHASE F

Aucune information n'étant disponible à notre connaissance sur ce composé, nommé précédemment PHASE F, sa synthèse et sa caractérisation sont présentées dans les paragraphes suivants.

IV.1. Synthèse

Sous forme polycristalline, cette nouvelle phase est observée en présence de $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ par traitement thermique de 12 h à 110 °C (Figure V.10) et par DRX en température dans le domaine $110 < T < 190$ °C (Figure V.17).

Deux approches ont été envisagées pour la synthèse de la PHASE F sous forme de monocristaux, soit à partir d'un mélange $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$, soit par hydrolyse sous reflux pour un rapport molaire $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4} = 3$. Dans les deux cas, la fraction molaire en NaBO_2 est de $X = 0,5$. La température est de 110 °C et le temps de maintien pour atteindre l'équilibre thermodynamique L+S est d'un mois. Quelle que soit l'approche de synthèse, on observe un liquide visqueux et opaque, en équilibre avec des cristallites en suspension (Figure V.18) à 110 °C, mais impossibles à prélever étant donnée la viscosité de la solution.

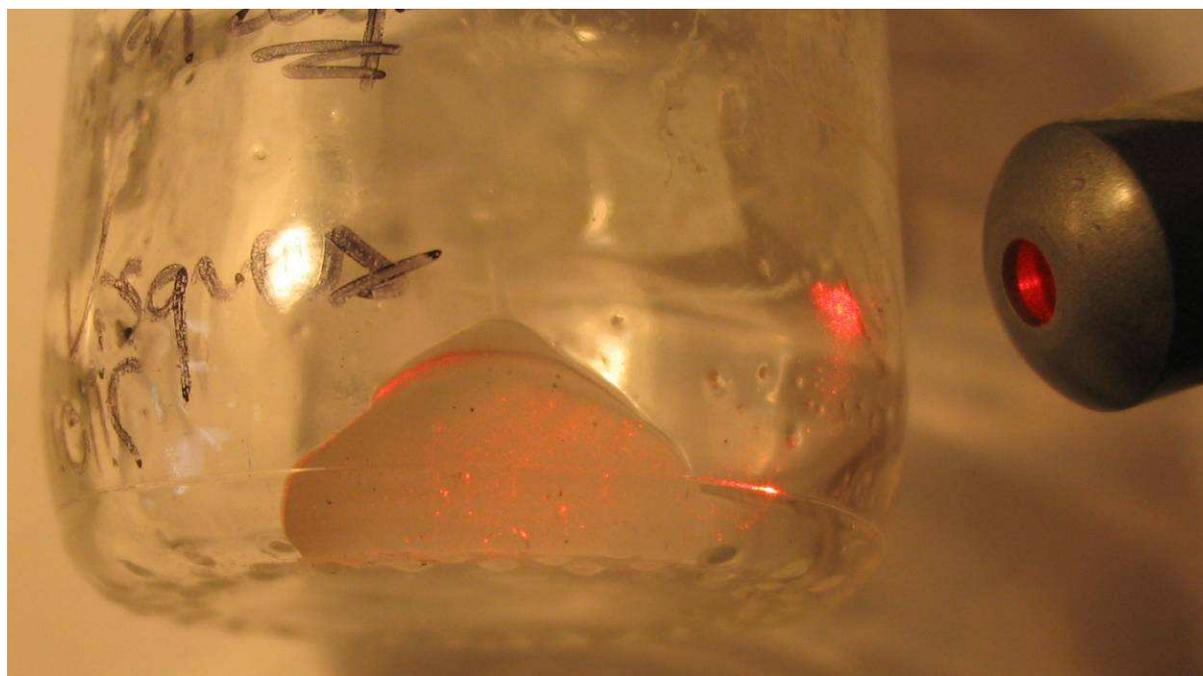


Figure V.18. Observation du produit de synthèse formé à 110 °C par hydrolyse du NaBH_4 ($n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4} = 3$).

Ce produit a été refroidi à température ambiante à vitesse lente. On observe une solidification et la formation d'un solide hétérogène dans le ballon, avec une partie massive surmontée d'une zone poreuse comme schématisé sur la Figure V.19.

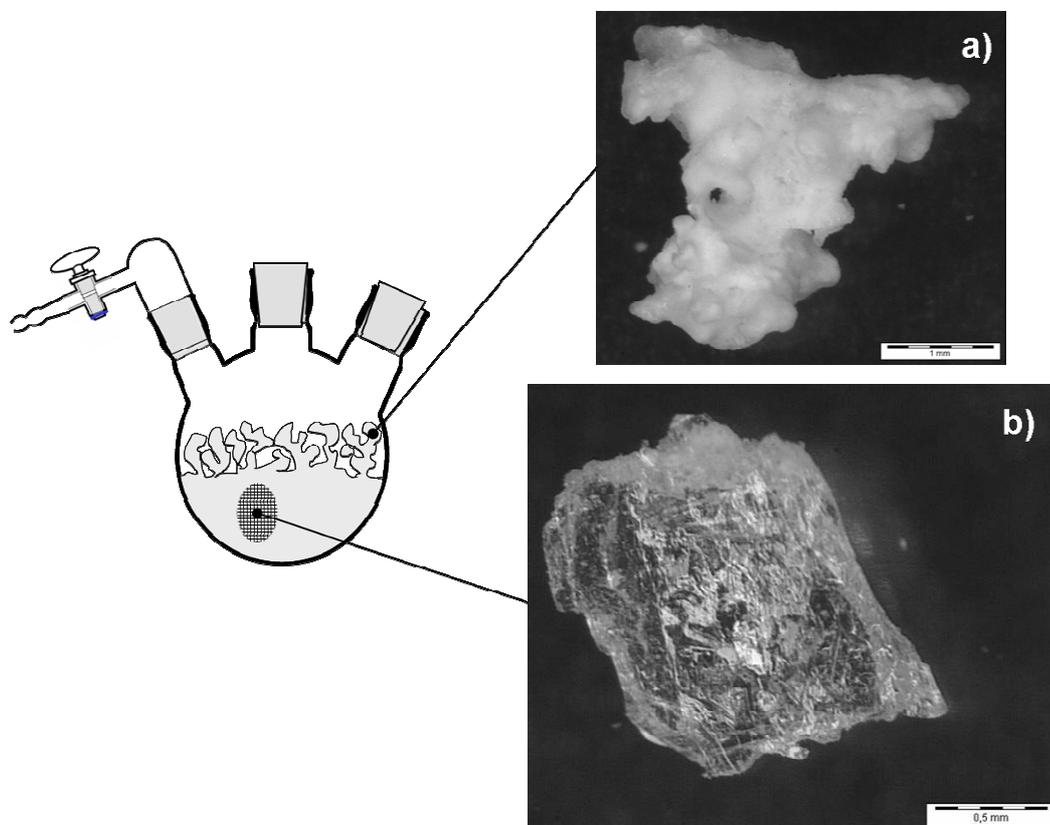


Figure V.19. Schématisation du solide observé après synthèse à 110 °C et refroidissement à température ambiante. Observations par microscopie optique de la morphologie du solide formé : a) structure poreuse en surface du solide, b) cristal extrait de la partie massive.

Un DRX sur poudre de ce mélange hétérogène met en évidence la présence de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ et de la PHASE F (Figure V.20).

Le mélange est broyé grossièrement et observé sous binoculaire. Deux types de solide sont triés : d'une part un solide blanc opaque (Figure V.19.a), d'autre part, un solide transparent, bien cristallisé (Figure V.19.b). La caractérisation DRX sur monocristaux est réalisée sur ce dernier cristal.

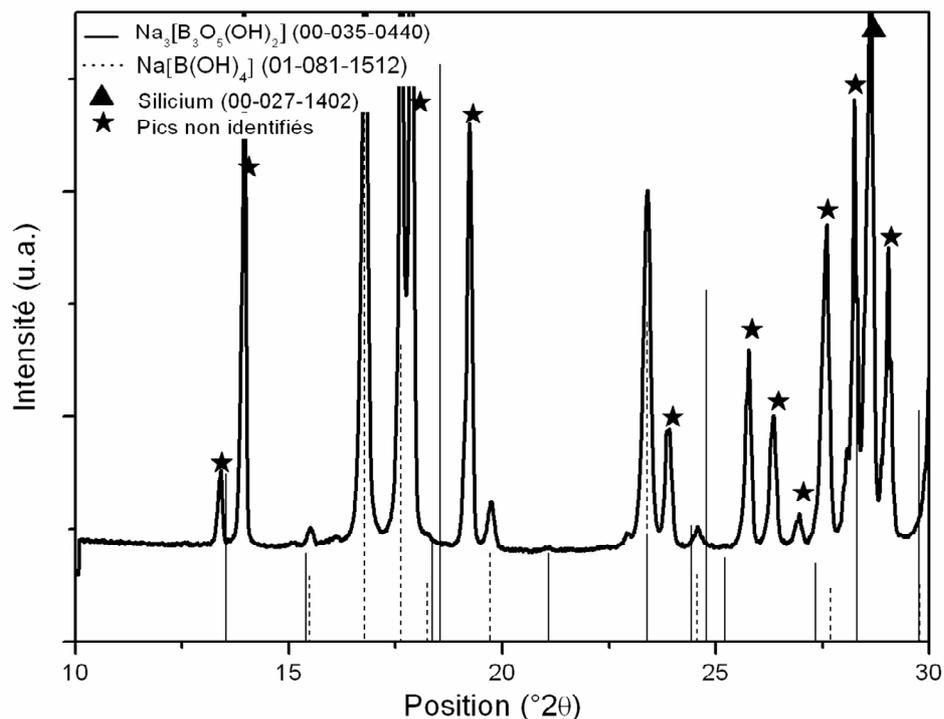


Figure V.20. Diffractogramme sur poudre du produit de synthèse par hydrolyse du NaBH_4 ($n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4}=3$) à 110°C , refroidit à T_{amb} . Zoom sur $10\text{-}30^\circ(2\theta)$.

IV.2. Structure cristalline

La structure cristalline est déterminée par diffraction des rayons X sur le monocristal extrait, sur un diffractomètre quatre cercles Nonius. L'exploitation de la position des pics de diffraction permet de déterminer le système cristallin et les paramètres de maille. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace non centro-symétrique Cc et le système cristallin est monoclinique. Les paramètres de la maille élémentaire sont présentés dans le Tableau V.3. L'exploitation de l'intensité des pics de diffraction permet de déterminer les positions atomiques (Tableau V.4).

Tableau V.3. Paramètres de maille et données cristallographiques de $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$.

Groupe d'espace Système cristallin Volume d_{calc} Z	C c Monoclinique $683,81 (6) \text{ \AA}^3$ $2,267 \text{ g.cm}^{-3}$ 2	Paramètres de maille	
		$a = 12,8274 (6) \text{ \AA}$ $b = 7,7276 (4) \text{ \AA}$ $c = 6,9690 (3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 98,161(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$

Tableau V.4. Positions atomiques (déviations standard estimées) pour le composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$.

Atomes	Positions (Å)			Positions (Å)			
	x	y	z	Atomes	x	y	z
Na1	0,5781(1)	0,40567(9)	0,5455(2)	O7	0,8716(1)	0,4285(2)	0,3392(2)
Na2	0,8298(1)	1,09069(9)	0,6514(2)	O8	0,6830(1)	0,5897(1)	0,7708(2)
Na3	0,4855(1)	-0,01662(10)	0,6218(2)	O9	0,6058(1)	0,8529(2)	0,8678(2)
B1	0,6852(2)	0,7820(2)	0,7535(3)	O10	0,7681(1)	0,6845(2)	0,3154(2)
B2	0,7740(2)	0,5115(2)	0,3092(3)	O11	0,7875(1)	0,8535(2)	0,8238(2)
B12	0,8840(2)	0,2387(2)	0,3087(3)	H1 *	0,8806	0,2447	0,0305
O4	0,6494(1)	0,8317(2)	0,5470(2)	H2 *	0,6279	0,9404	0,9135
O5	0,9634(1)	0,1672(2)	0,4626(2)	H3 *	1,0155	0,2098	0,4736
O6	0,9231(1)	0,2133(2)	0,1199(2)	H4 *	0,6808	0,7818	0,4730

* Pas de déviation standard estimée pour les atomes d'hydrogène : riding mode sur atomes d'oxygène (cf. Chap. I)

L'unité structurale fondamentale de ce composé est le cycle bore-oxygène constituant le polyanion $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]^{3-}$ associés à trois cations de sodium. La formule chimique de ce composé est par conséquent $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$. Par analogie aux autres borates étudiés, ce composé à un pseudo-degré d'hydratation théorique de $x=0,66$, la formule équivalente théorique serait $\text{NaBO}_2 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$. Ce résultat est en très bon accord avec le borate identifié par ATGMaxRes ($\text{NaBO}_2 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$, Figure V.2). Le cycle B-O contient un atome de bore tri-coordiné et deux atomes de bore tétra-coordinés portant chacun deux groupements hydroxyles (Figure V.21).

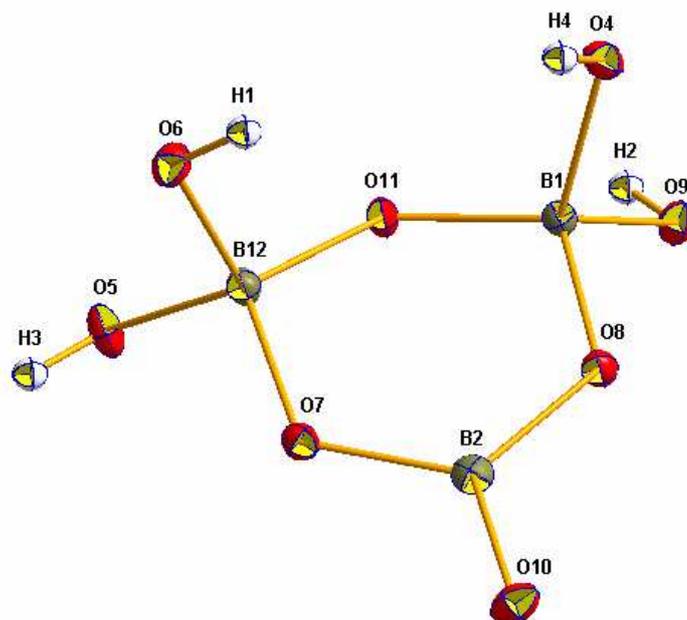


Figure V.21. Diagramme ORTEP^{xxvii} du polyanion $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]^{3-}$ avec numérotation des atomes et ellipsoïdes de probabilités de présence (50 %).

^{xxvii} ORTEP : Oak-Ridge Thermal Ellipsoid Probability.

La distance moyenne B-O est de 1,480 Å pour B₍₄₎-O et de 1,378 Å pour B₍₃₎-O (Tableau V.5), ce qui est en accord avec les distances moyennes estimées par Hawthorne et coll. [Hawthorne, 1996] sur l'ensemble des borates naturels. Le cycle présente une déformation angulaire. Les angles moyens des liaisons B-O-B et O-B-O sont de 114,1 ° et 122,8 ° respectivement, ce qui entraîne une légère distorsion de l'hexagone B-O en comparaison du cycle [B₃O₆]³⁻ (Figure I.5, p. 93) [Marezio, 1963].

Tableau V.5. Longueurs des liaisons B-O (déviations standard estimées) du polyanion [B₃O₄(OH)₄]³⁻.

Longueur (Å)		Longueur (Å)	
B1-O4	1,497 (2)	B2-O7	1,395 (2)
B1-O9	1,484 (2)	B12-O7	1,494 (2)
B1-O8	1,492 (2)	B12-O11 ⁱⁱ	1,445 (2)
B1-O11	1,445 (2)	B12-O5	1,477 (2)
B2-O10	1,340 (2)	B12-O6	1,486 (2)
B2-O8 ⁱⁱ	1,399 (2)		

ii : atome en position x, 1-y, -1/2+z.

De plus, une des différences fondamentales de ce cycle par rapport aux autres cycles B-O est son degré de planéité. Alors que le bore et l'oxygène appartiennent au même plan pour Na₃[B₃O₆] [Marezio, 1963] et pour Na₃[B₃O₅(OH)₂] [Corazza, 1975], l'atome d'oxygène O11 est décalé de 0,35 Å par rapport à un plan défini par les atomes B12, B1, B2, O8, O7 et O10^{xxviii}. Cette déformation d'un cycle bore-oxygène a déjà été observée par exemple pour l'ameghinite Na[B₃O₃(OH)₄] [Salentine, 1987] avec un écart de 0,35 Å par rapport au plan moyen. Cet écart est dû à la présence de deux atomes de bore tetracoordinés (B12 et B1) ayant en commun le même atome d'oxygène O11 dans le cycle bore-oxygène du polyanion [B₃O₄(OH)₄]³⁻. Chaque atome de bore tetracoordiné est lié par liaison covalente à quatre atomes d'oxygène, deux appartenant au cycle B-O, deux appartenant aux groupements hydroxyles. On notera que la longueur des liaisons B1-O11 et B12-O11 est plus faible que les autres : 1,445 Å au lieu de 1,488 Å (Tableau V.5). La coordinence des atomes d'oxygène diffère suivant que l'atome appartienne au cycle B-O ou au groupement hydroxyle. Les premiers (O7, O8 et O11) sont liés à deux atomes de bore et deux atomes de sodium qui se situent aux sommets d'un tétraèdre déformé dont ils occupent le centre. La coordinence de ces atomes est de 4. Les seconds appartenant aux groupements hydroxyles ont une coordinence de 5, étant au centre d'une pyramide déformée dont la base est formée d'un atome de bore et de

^{xxviii} L'écart des atomes B12, B1, B2, O8, O7 et O10 par rapport à ce plan moyen est au maximum de 0,048 Å pour B12.

trois atomes de sodium et dont le sommet est occupé par un atome d'hydrogène. Concernant les cations, il y a trois atomes de sodium indépendants, aucun d'entre eux n'étant placé sur des positions particulières (Figure V.22). L'atome Na1 est hexa-coordiné, entouré de six atomes d'oxygène, trois provenant de cycles B-O et trois de groupements hydroxyles. La distance Na1-O varie de 2,314 à 2,943 Å. L'atome Na2 a la même coordination. L'atome Na3 est hepta-coordiné, lié à cinq groupements hydroxyles et deux oxygènes du cycle B-O dans sa première sphère de coordination.

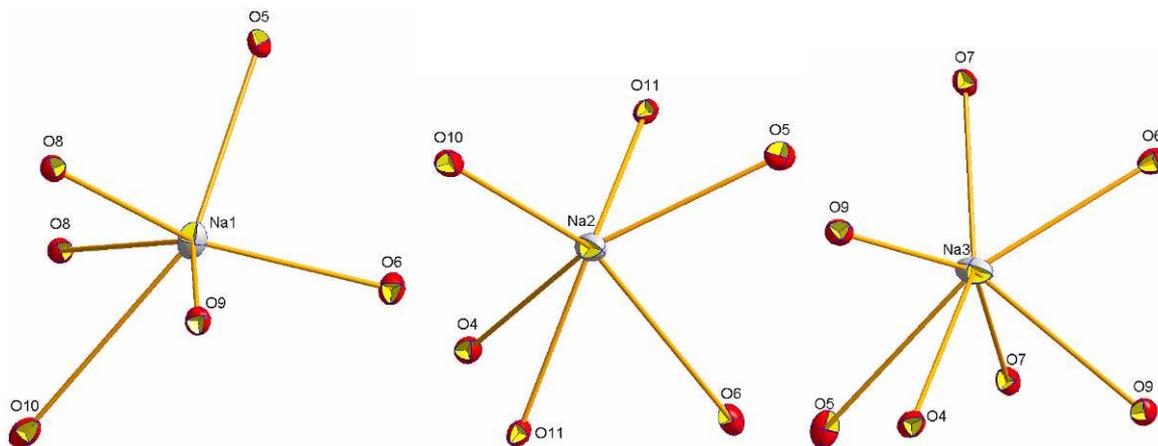


Figure V.22. Diagrammes ORTEP^{xxvii} des sphères de coordination des trois atomes de sodium de $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4$.

La maille élémentaire est composée, par opération de symétrie, de quatre cycles $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]^{3-}$ liés entre eux par quatre liaisons hydrogène intermoléculaires (Figure V.23 et Tableau V.6).

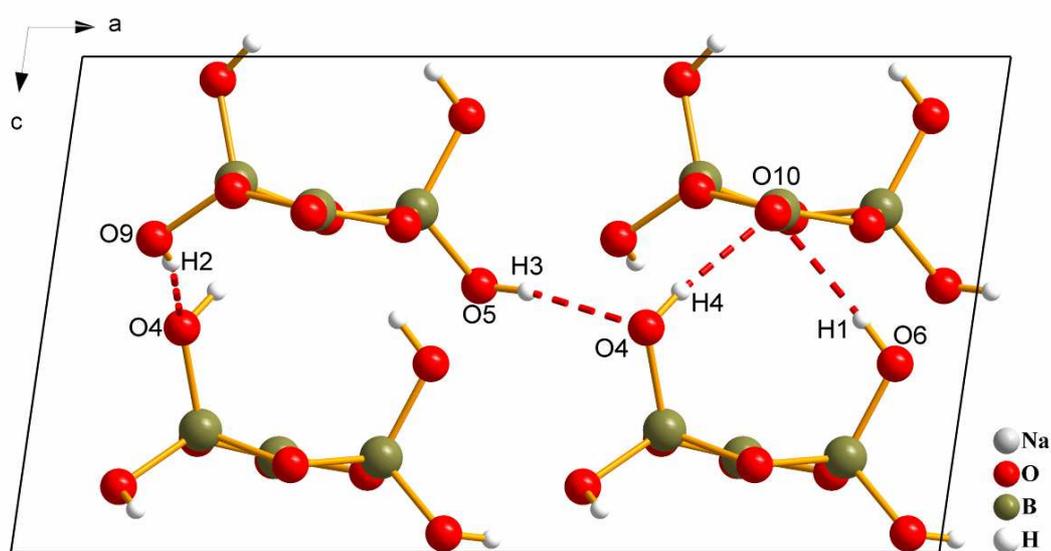


Figure V.23. Configuration des polyanions suivant l'axe b et symbolisation des liaisons hydrogène dans la maille élémentaire du composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$.

Tableau V.6. Distances et angles des liaisons hydrogène.

	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
O9—H2...O4i	0,78	1,99	2,760	166
O4—H4...O10	0,80	1,84	2,629	172
O5—H3...O4ii	0,74	1,96	2,694	170
O6—H1...O10iii	0,81	2,00	2,808	177

avec D= donneur et A= accepteur.

Opérations de symétrie : (i) atome en position $x, 2-y, 1/2+z$; (ii) atome en position $1/2+x, -1/2+y, z$; (iii) atome en position $x, 1-y, -1/2+z$.

Enfin, les Figure V.24 et Figure V.25 représentent l'empilement des atomes dans la structure cristalline pour quatre mailles élémentaires. Les liaisons Na-O sont représentées en pointillés noirs. Les polyèdres de coordination des atomes de bore sont représentés en vert. Etant donnée la coordinence des atomes de bore, deux formes de polyèdre sont observées : polyèdre aplati pour les atomes de bore de coordinence 3, polyèdre pyramidal pour les atomes de bore tetra-coordinés. On observe suivant l'axe b (Figure V.24) un empilement des polyanions $[B_3O_4(OH)_4]^-$ suivant l'axe c. Ces polyanions ont tous une inclinaison de $10,470(4)^\circ$ par rapport à l'axe a.

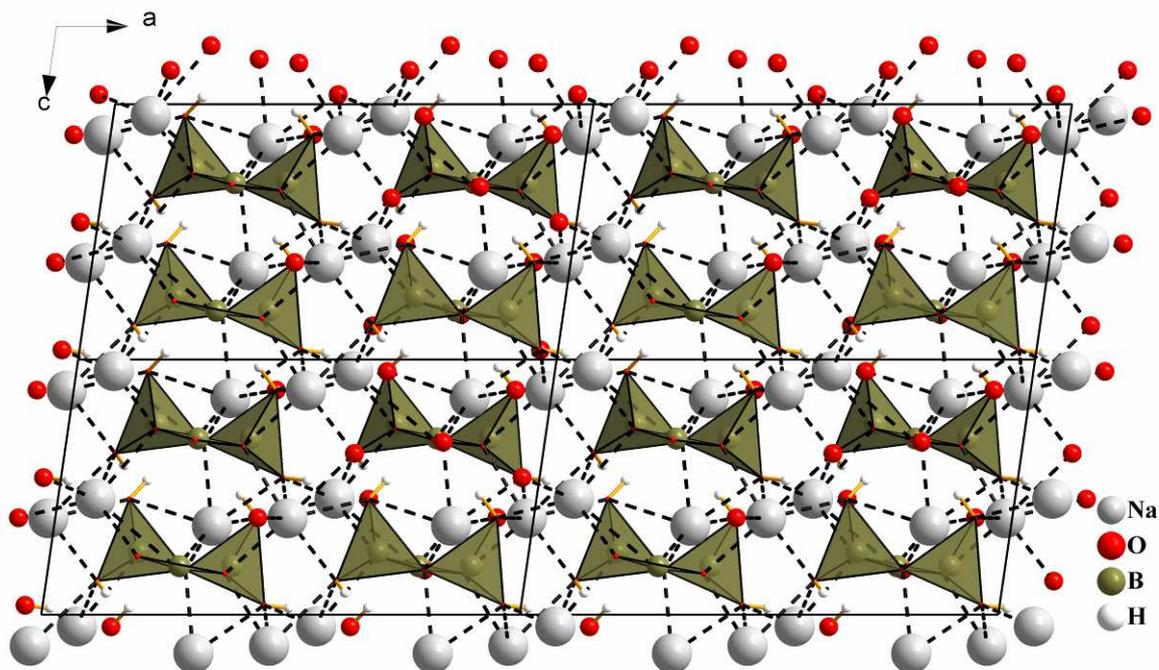


Figure V.24. Empilement des atomes dans la structure cristallographique du composé $Na_3[B_3O_4(OH)_4]$ suivant l'axe b.

L'observation suivant l'axe c (Figure V.25) permet de conclure que les polyanions s'empilent les uns sur les autres par rotation d'environ 180° autour d'un axe parallèle à l'axe c, défini par les atomes de bore tri-coordinés.

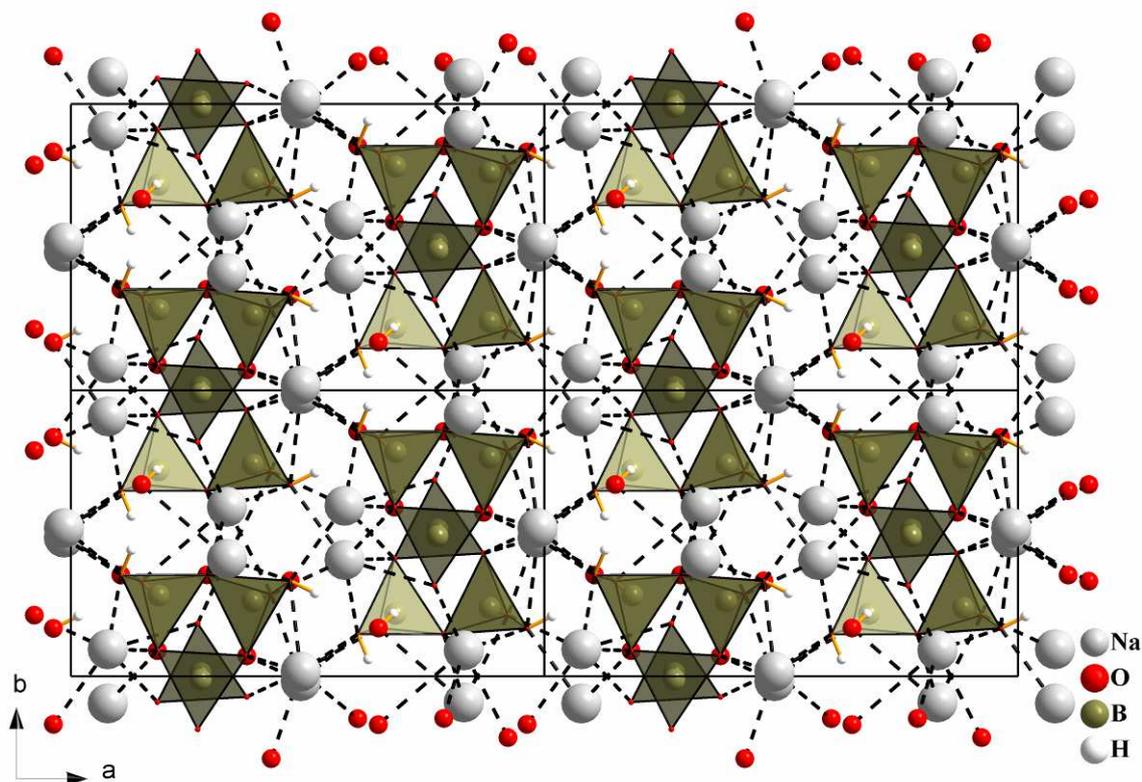


Figure V.25. Empilement des atomes dans la structure cristallographique du composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$ suivant l'axe c .

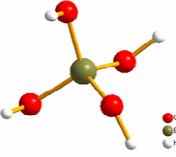
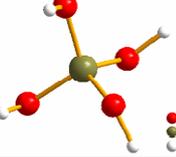
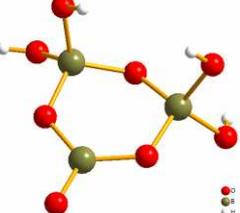
A partir du système de nomenclature des composés inorganiques établi par IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), le nom de « tetrahydroxydotetraoxidotriborate(3-), trisodium » est proposé pour ce composé, alors que le CAS (Chemical Abstracts Service, division de l'American Chemical Society) recommande « borate(3-), tetrahydroxy[μ -[orthoborato(3-)-O :O']]- μ -oxodi-, trisodium ». Cependant, au regard des autres travaux concernant les borates, le nom usuel proposé pour $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$ est « triborate de trisodium ». La distinction entre les deux triborates de trisodium du système $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ et $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$, se base sur leur formule chimique. Enfin, une classification hiérarchique des minéraux à base de borate a été proposée par Burns et coll. [Burns, 1995] et Hawthorne et coll. [Hawthorne 1996]. Cette classification est basée sur des « briques élémentaires » (Fundamental Building blocks, FBB) décrivant les atomes de bore présents dans les différents cycles Bore-Oxygène. Un bore tri-coordiné est représenté par Δ et un bore tetra-coordiné par \square . A partir des travaux de Touboul et coll. [Touboul, 2003], une notation simplifiée (Eq. 18) permet de mettre en évidence le nombre d'atomes de bore indépendant cristallographiquement (non obtenu par opération de symétrie) et leur environnement. Elle permet de plus d'éviter la confusion entre le motif de la structure

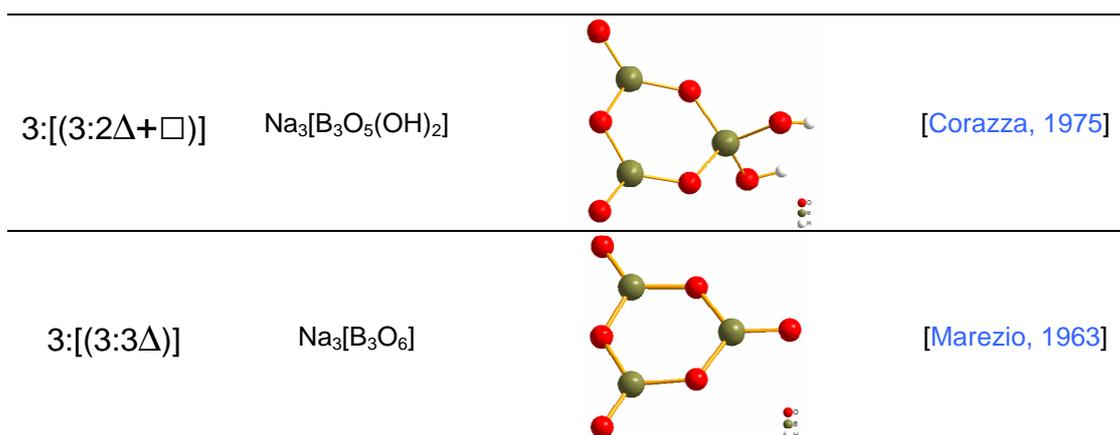
crystalline et la brique élémentaire constituant le borate. « n » désigne le nombre de bore constituant la FBB. « b » et « c » représentent le nombre d'atomes de bore tri- et tétra-coordinés respectivement. Enfin, $m=b+c$.

$$n:[(m:b\Delta+c\Box)] \quad \text{Eq. 18}$$

Chaque borate décrit dans le système binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ possède une FBB propre, indépendante de la structure cristalline, qui peut être décrite par l'Eq. 18. Une classification de ces borates en termes de FBB est proposée dans le Tableau V.7. Le triborate de trisodium $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$ a comme unité élémentaire le polyanion $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]^{3-}$ et, par conséquent, a pour brique élémentaire : $3:[(3:\Delta+2\Box)]$. Ce polyanion est observé dans un minéral naturel, la solongoïte $\text{Ca}_2[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]\text{Cl}$ [Yamnova, 1977]. A notre connaissance, les seuls travaux mentionnant la synthèse de ce polyanion concernent le composé $\text{K}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Ozols, 1977 ; Zhu, 2003 ; Zviedre 1993] et le composé $\text{Rb}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Zviedre, 1974] qui sont des composés isostructuraux. Par conséquent, pour les borates de sodium, le seul cycle complexe caractérisé sous forme solide pour un rapport Na:B de 1 était $[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]^{3-}$ avant la synthèse et la caractérisation de $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$, présenté dans ce travail.

Tableau V.7. Classification des borates en termes de FBB, d'après Burns et coll. [Burns, 1995], Hawthorne et coll. [Hawthorne, 1996] et Touboul et coll. [Touboul, 2003].

FBB	Formule	Unité B-O	[Référence]
$1:[(1:\Box)]$	$\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		[Block, 1963]
$1:[(1:\Box)]$	$\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$		[Csetenyi, 1993]
$3:[(3:\Delta+2\Box)]$	$\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$		Ce travail



IV.3. Diffractogramme de poudre

A partir de la structure cristallographique de $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$ déterminée par DRX sur monocristal, un diffractogramme de poudre théorique de ce composé est calculé à l'aide du logiciel DIAMOND ($\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$; la liste des pics avec position, intensité et attribution des indices de Miller est présentée en annexe E). A partir du produit d'hydrolyse à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ pour un rapport molaire $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4} = 3$ ($\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] + \text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$, Figure V.20), un traitement thermique de 62 h à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ est réalisé dans le but de décomposer $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$. La Figure V.26 présente une comparaison entre le diffractogramme de poudre expérimental du composé traité 62 h à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ et le diffractogramme théorique de $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$. Nous concluons que $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$ peut être obtenu pur sous forme de poudre suivant la procédure détaillée précédemment (hydrolyse puis traitement thermique).

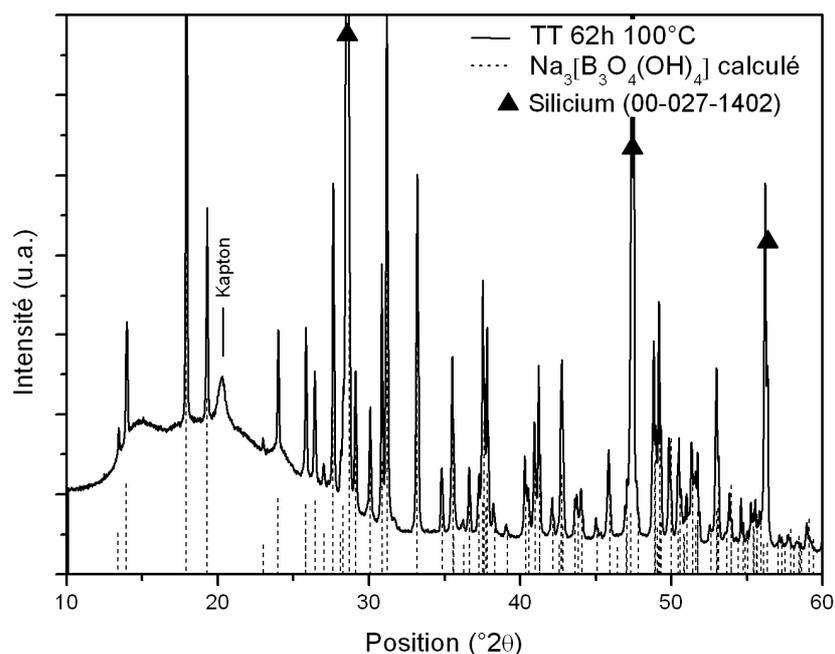


Figure V.26. Diffractogramme sur poudre du produit d'hydrolyse ($110 \text{ }^\circ\text{C}$, $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4} = 3$) traité thermiquement (TT) 62 h à $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV.4. Analyse thermique

L'analyse thermique du produit d'hydrolyse ($\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] + \text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$, Figure V.20) est réalisée afin de déterminer le pseudo-degré d'hydratation du composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$. Pour cela, le produit d'hydrolyse est d'abord chauffé in-situ à $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 100 °C . Une isotherme de 2 h à 100 °C est imposée afin d'obtenir la décomposition de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$. Enfin, une rampe en température de 100 °C à 300 °C est réalisée à $0,4\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les résultats de l'analyse thermique ATG/DSC couplées sont présentés sur la Figure V.27.

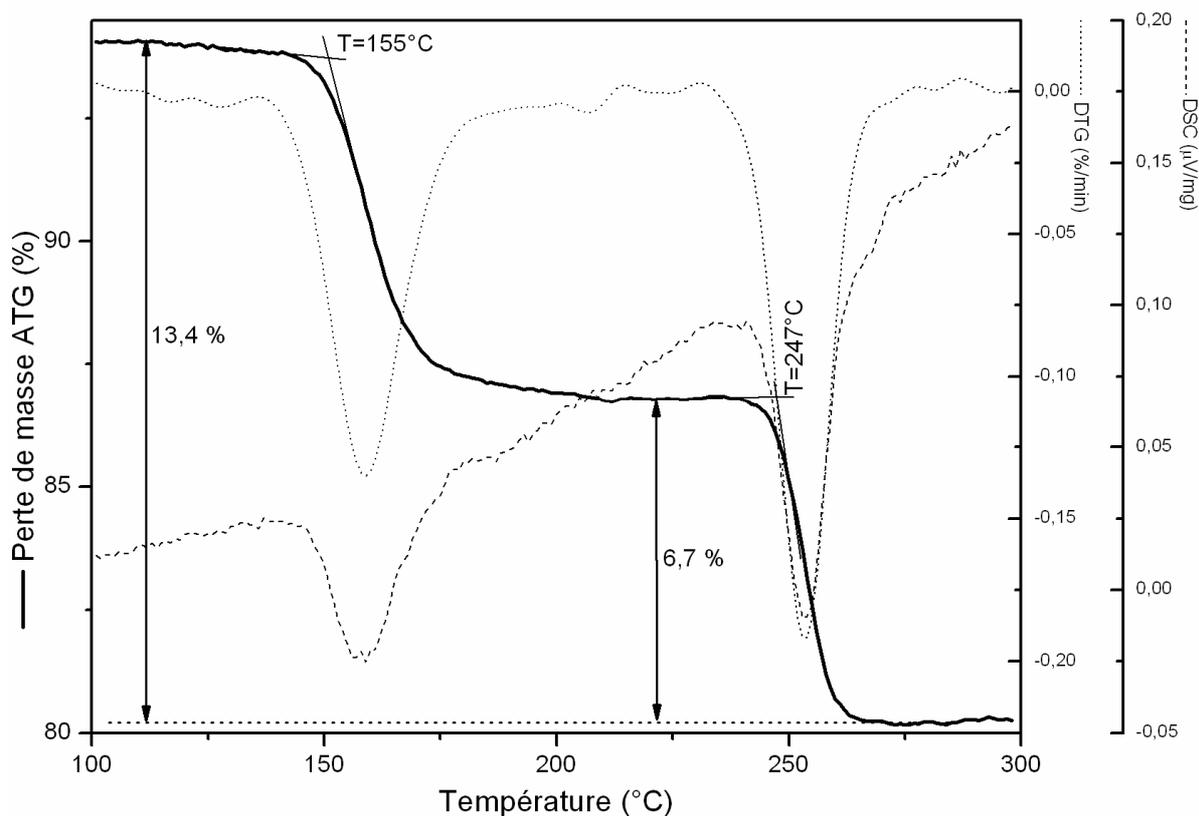


Figure V.27. ATG/DSC couplées sur le produit d'hydrolyse $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] + \text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$. Le graphique ne présente que la partie $100\text{-}300\text{ °C}$ à $0,4\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

On observe tout d'abord des domaines de stabilité en température bien définis (plateau constant), contrairement aux résultats obtenus à partir du métaborate commercial en ATG à vitesse de chauffe constante [Chiriac, 2008], proche des résultats obtenus en ATG MaxRes (Figure V.2). Ceci est dû à l'élimination de la phase liquide, produit de décomposition de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$, par évaporation durant l'isotherme de 2 h à 100 °C . Cette phase liquide dans un ATG à vitesse de chauffe constante (Figure V.1) entraîne une dérive de la ligne de base car il y a perte de masse en continu liée à l'évaporation de cette phase pour $T > 90\text{ °C}$.

Deux pertes de masses associées à deux pics endothermiques sont identifiées sur la Figure V.27. La première a lieu à 155 °C pour une perte de masse totale de 13,4 % par rapport à la masse de composé à 100 °C. Le composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$ étant identifié à 100 °C (Figure V.26), cette perte de masse correspond à sa décomposition. Le calcul du pseudo-degré d'hydratation correspondant est de $x=0,66$, ce qui est en parfait accord avec le pseudo-degré d'hydratation théorique déduit de la structure cristallographique (Figure V.21). Par conséquent, la formule équivalente est $\text{NaBO}_2 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ pour $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$. Le triborate de trisodium décrit précédemment pourrait être nommé « métaborate de sodium deux-tiers hydraté » par analogie avec les autres borates.

La seconde perte de masse, à 247 °C, est de 6,7 %. Le calcul du pseudo-degré d'hydratation associé à cette perte de masse aboutit à une valeur de 0,33. Il permet d'identifier par analyse thermique le composé $\text{NaBO}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$, formé par décomposition du $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$. Ce résultat est confirmé par l'analyse DRX sur poudre du composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$, traité thermiquement à 200 °C pendant 48 h, qui identifie le composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ (Figure V.28).

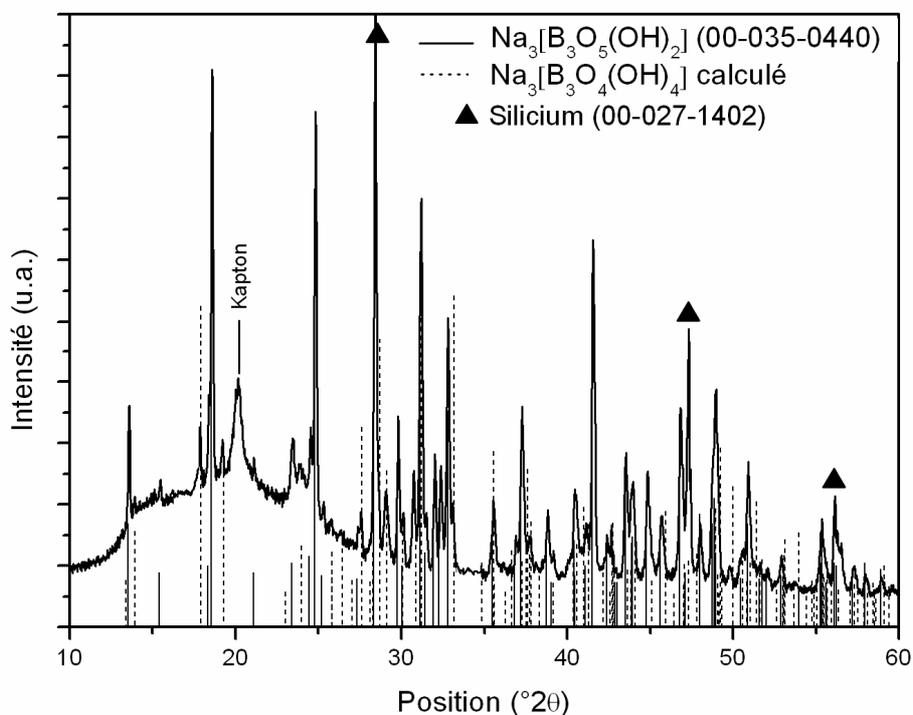


Figure V.28. DRX sur $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$ traité thermiquement à 200 °C pendant 48 h.

En résumé, d'après l'ensemble des essais menés sur le composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$, nous pouvons conclure qu'il se forme à partir de $100\text{ }^\circ\text{C}$ par décomposition de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ et se décompose à son tour à $160\text{ }^\circ\text{C}$ environ, entraînant la formation de $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ par réaction péritectique.

IV.5. Spectroscopie IR/Raman

Dans le but de compléter la base de données de signatures Raman des borates étudiés, celle du composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$ est présentée sur la Figure V.29. Ces attributions sont basées sur la comparaison du spectre de notre composé et des spectres Raman de triborates : Inderite, Kurnakovite, $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [Jun, 1995].

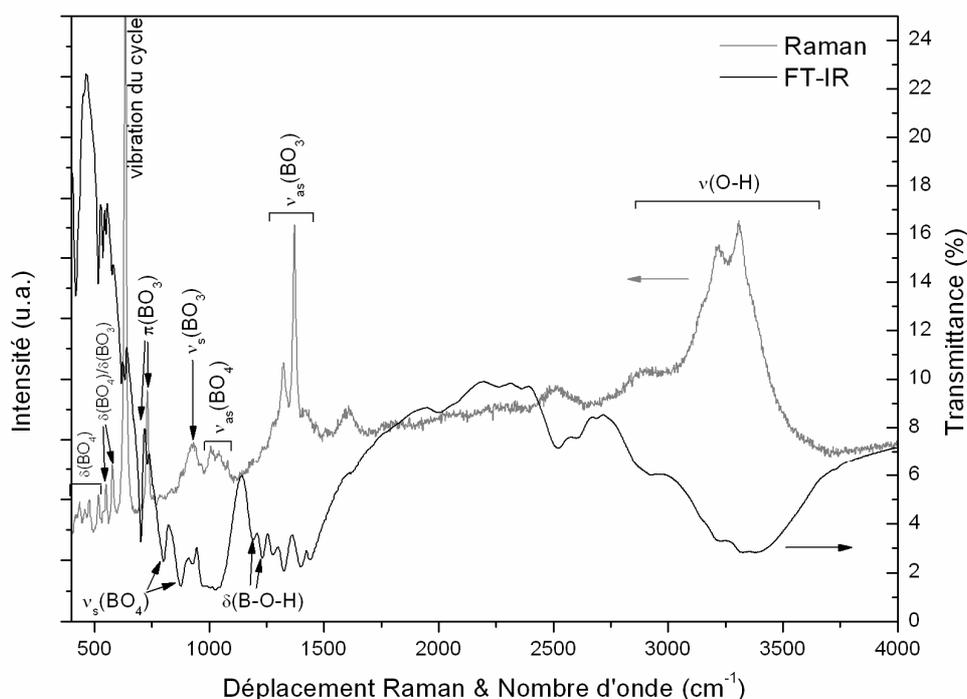


Figure V.29. Spectre Raman de $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$ et attributions d'après Jun et coll. [Jun, 1995].

En accord avec la structure cristallographique, les attributions Raman reposent sur les modes de vibration du tétraèdre BO_4 ($\delta \sim 475\text{ cm}^{-1}$; $\nu_s \sim 800$ et 875 cm^{-1} ; $\nu_{as} \sim 1050$ (large) cm^{-1}), du trièdre BO_3 ($\delta \sim 515$ - 576 cm^{-1} ; $\pi \sim 702$ et 730 cm^{-1} ; $\nu_s \sim 929\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{as} \sim 1325$ et 1376 cm^{-1}) et du cycle B-O ($\sim 635\text{ cm}^{-1}$). Les vibrations des liaisons B-O-H sont observables à $\delta \sim 1190$ et 1230 cm^{-1} . La déformation angulaire de la liaison H-O-H, relative à la présence d'eau d'hydratation, est absente contrairement au composé $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les vibrations des liaisons O-H se caractérisent par deux pics larges (3000 - 3750 cm^{-1}) contrairement aux

composés $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$. La respiration du cycle étant quasi identique entre $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ et $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$, c'est principalement en se basant sur la forte différence dans la position de la bande $\nu_{\text{as}}(\text{BO}_3)$ que nous distinguerons ces deux composés.

V. Détermination des grandeurs thermodynamiques des borates

V.1. Température de décomposition, T_{dec}

D'après les domaines de stabilité en température de chaque composé et les pertes de masse observées par ATGMaxRes (Figure V.2), des essais DSC à pression ambiante à $1\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ont été réalisés sur différents domaines de température, en fonction des composés étudiés. Ces essais nous permettent de déterminer leur température de décomposition :

- de 25 à 70 °C pour $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- de 80 à 140 °C pour $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$.
- de 100 à 220 °C pour $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$.
- de 230 à 320 °C pour $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$.

La température de décomposition de chaque borate définit la température de la transformation invariante péritectique de chaque composé (■, Figure VI.12, Chapitre VI). Le Tableau V.8 résume les résultats obtenus. Les températures de décomposition sont en accord avec la littérature [Bouaziz, 1961] pour les composés $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$; elles sont supérieures à celles déterminées par ATG MaxRes (Figure V.2), mais étant donné le principe de mesure DSC, ces valeurs seront choisies comme référence pour le tracé du diagramme binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Tableau V.8. Température de décomposition de chaque borate par DSC.

	$T_{\text{onset}}^{\text{moy}}$ (°C)	ΔT (°C)	Température (°C) d'après [Bouaziz, 1961]	Température (°C) d'après essai ATG MaxRes
$\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	57,5	0,2	56	46
$\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$	103,5	0,2	105	90
$\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$	163,2	0,2	155 ($\text{NaBO}_2\cdot 1\text{H}_2\text{O}$)	162
$\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$	260,0	0,7	260 ($\text{NaBO}_2\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)	250

A noter que nous observons des températures de décomposition très proches entre, d'une part, le $\text{NaBO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ et le $\text{NaBO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ observés par Bouaziz [Bouaziz, 1961] et, d'autres part, le $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$ et le $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$ caractérisés dans ce travail, bien que ces composés ne soient pas isostructuraux, d'après les essais DRX.

V.2. Capacité thermique molaire

D'après les domaines de stabilité en température de chaque composé et les pertes de masse observées par ATGMaxRes (Figure V.2), des essais DSC à pression ambiante à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ont été réalisés sur différents domaines de température, fonction des composés étudiés :

- de 10 à 40 °C pour $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- de 10 à 85 °C pour $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$.
- de 10 à 150 °C pour $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$.
- de 10 à 240 °C pour $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$.
- de 10 à 300 °C pour $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$.

Ces essais nous permettent de déterminer les capacités thermiques molaires des différents borates dont l'évolution en fonction de la température est présentée sur la Figure V.30. Ces valeurs sont calculées à partir de la connaissance des masses molaires de chaque borate^{xxix}.

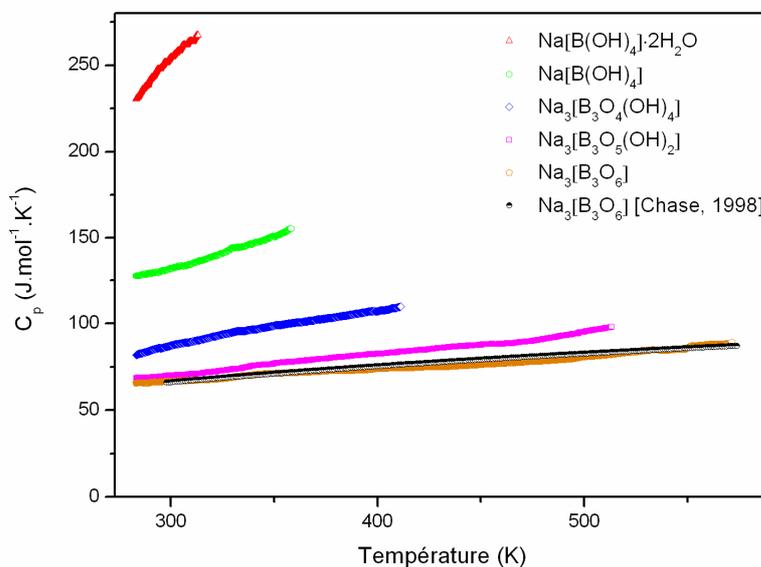


Figure V.30. Evolution de la capacité thermique molaire en fonction de la température.

^{xxix} Les masses molaires de chaque composé ont été calculées à partir des masses atomiques de chaque élément [CRC].

	$\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$	$\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$	$\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$	$\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	137,861	101,830	77,810	71,805	65,799

La capacité thermique molaire à 25 °C du métaborate de sodium anhydre est $66,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Tableau V.9) et est en bon accord avec les références expérimentales ($C_{p\text{NaBO}_2}^{298} = 65,9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [Grenier, 1956]) et extrapolées ($C_{p\text{NaBO}_2}^{298} = 67,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [Chase, 1998]). La déviation maximale estimée sur les valeurs expérimentales est de 1,5 % par rapport à la littérature [Chase, 1998]. Les valeurs de C_p des différents composés à 298 K (25 °C) sont présentées dans le Tableau V.9. La Figure V.31 montre que le C_p^{298} est proportionnel à la masse molaire des composés jusqu'à $101,83 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, c'est-à-dire $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$. La valeur du C_p de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est plus élevée, et n'appartient pas à la droite de régression. Ceci peut s'expliquer par le fait que ce composé contient 2 molécules d'eau d'hydratation contrairement à tous les autres qui ne possèdent que des OH de structure.

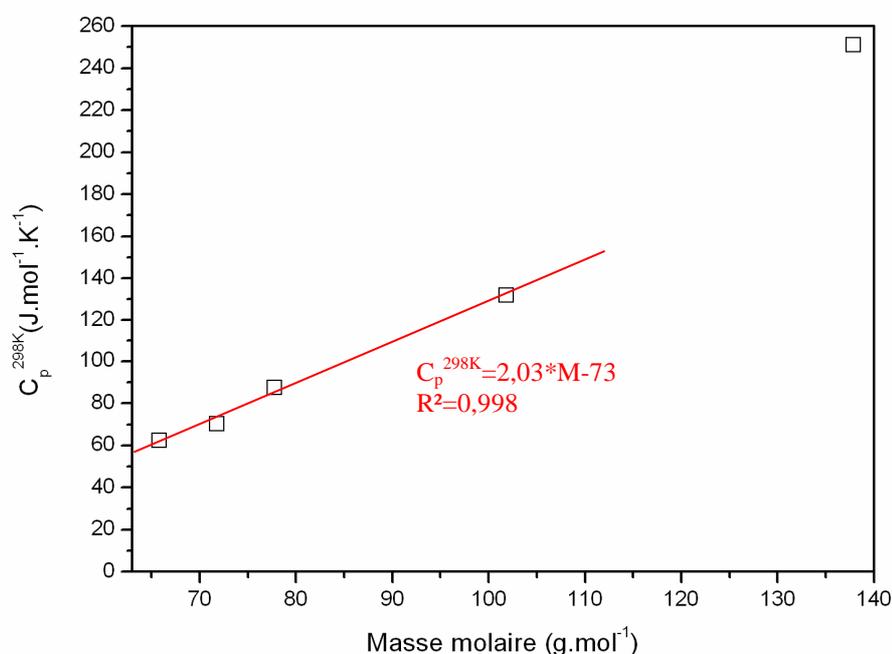


Figure V.31. Capacité thermique molaire à 298 K en fonction de la masse molaire des borates.

De plus, on observe une augmentation de la capacité thermique avec la température quel que soit le composé (Figure V.30). Sur le domaine de température de notre étude, l'évolution de C_p en fonction de la température peut être extrapolée par régression linéaire, les coefficients de régression R^2 étant supérieurs à 0,98. Les équations pour les différents composés sont données dans le Tableau V.9.

Tableau V.9. Capacité thermique molaire à 298 K et en fonction de la température.

	Domaine de température (°C)	C_p^{298} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	$C_p=f(T)^{**}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	R ²
Na[B(OH) ₄].2H ₂ O	10-40	251,0	$C_p = 1,2115 \cdot T - 110,02$	0,99
Na[B(OH) ₄]	10-80	131,8	$C_p = 0,3658 \cdot T + 22,766$	0,99
Na ₃ [B ₃ O ₄ (OH) ₄]	10-150	87,3	$C_p = 0,2043 \cdot T + 26,413$	0,99
Na ₃ [B ₃ O ₅ (OH) ₂]	10-240	70,1	$C_p = 0,1206 \cdot T + 34,105$	0,99
Na ₃ [B ₃ O ₆]	10-300	66,3	$C_p = 0,0738 \cdot T + 44,269$	0,98
Na ₃ [B ₃ O ₆]*	10-300	67,2	$C_p = 0,0759 \cdot T + 44,553$	0,99

* Ces valeurs sont obtenues à partir des données du NIST [Chase, 1998].

** La température T est exprimée en Kelvin dans l'expression de $C_p=f(T)$

V.3. Enthalpie de décomposition $\Delta_{dec}H^\circ_{298}$

D'après les domaines de stabilité en température de chaque composé et les pertes de masse observées par ATGMaxRes (Figure V.2), des essais DSC à 1 °C.min⁻¹ ont été réalisés sur différents domaines de température fonction des composés étudiés :

- de 25 à 110 °C pour Na[B(OH)₄].2H₂O.
- de 60 à 200 °C pour Na[B(OH)₄].
- de 100 à 220 °C pour Na₃[B₃O₄(OH)₄].
- de 230 à 320 °C pour Na₃[B₃O₅(OH)₂].

De plus, afin d'éviter les pertes de masses liées à l'évaporation des produits de décomposition (liquide), les mesures de chaleur de décomposition sont réalisées à volume constant. La Figure V.32 présente l'allure des pics pour les différentes décompositions.

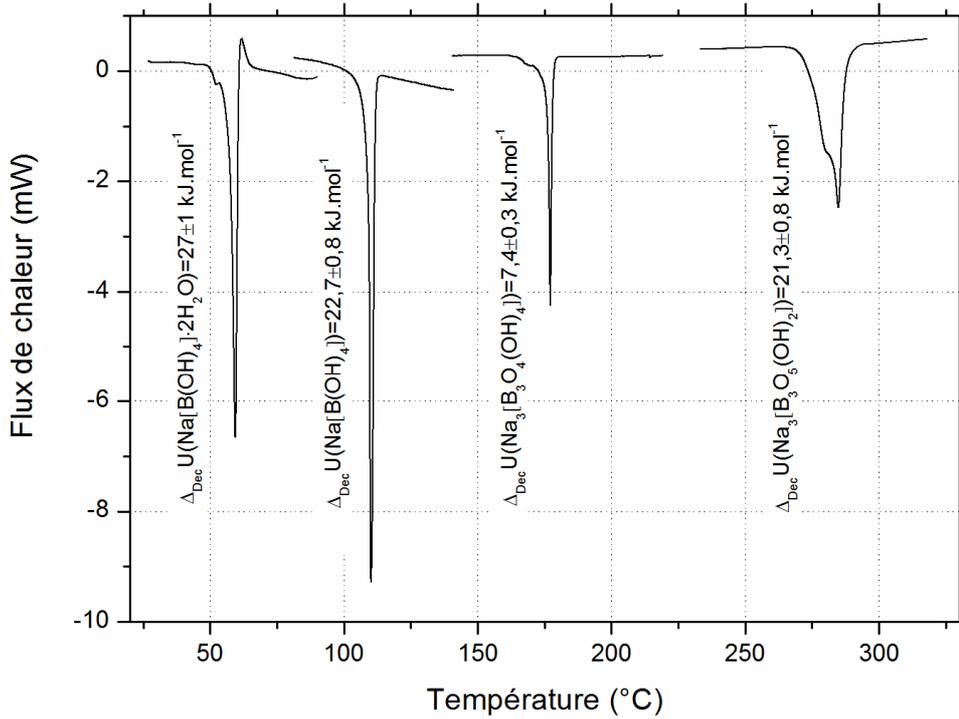


Figure V.32. Energies internes $\Delta_{dec}U$ et allure des pics de décomposition des différents borates.

Suivant la configuration des essais, la chaleur libérée Q est égale à la variation de l'énergie interne de décomposition $\Delta_{dec}U_{T_{dec}}$ (Tableau V.10).

Connaissant, d'une part, l'énergie interne de décomposition pour chaque composé à la température de décomposition $\Delta_{dec}U_{T_{dec}}$ et, d'autre part, la variation de la capacité thermique des composés en fonction de la température (Tableau V.9), un calcul basé sur la loi de Kirchhoff générale (Figure V.33) permet de déterminer $\Delta_{dec}U^{\circ}_{298}$, l'énergie interne de décomposition dans l'état standard ($P=1$ bar) (Eq. 19).

$$\begin{aligned} \Delta_{dec}U^{\circ}_{298} = & \Delta_{dec}U_{T_{dec}} - \int_{298}^{T_{dec}} C_{v,NaBO_2 \cdot (x-y)H_2O} dT - yA\% \int_{298}^{T_{dec}} C_{v,l}^{H_2O} dT \\ & + yB\% \left[V \int_{P_{atm}}^{P_{dec}} dP - \int_{373}^{T_{dec}} C_{v,g}^{H_2O} dT - \Delta U_{vap} - \int_{298}^{373} C_{v,l}^{H_2O} dT \right] + \int_{298}^{T_{dec}} C_{v,NaBO_2 \cdot xH_2O} dT \end{aligned} \quad \text{Eq. 19}$$

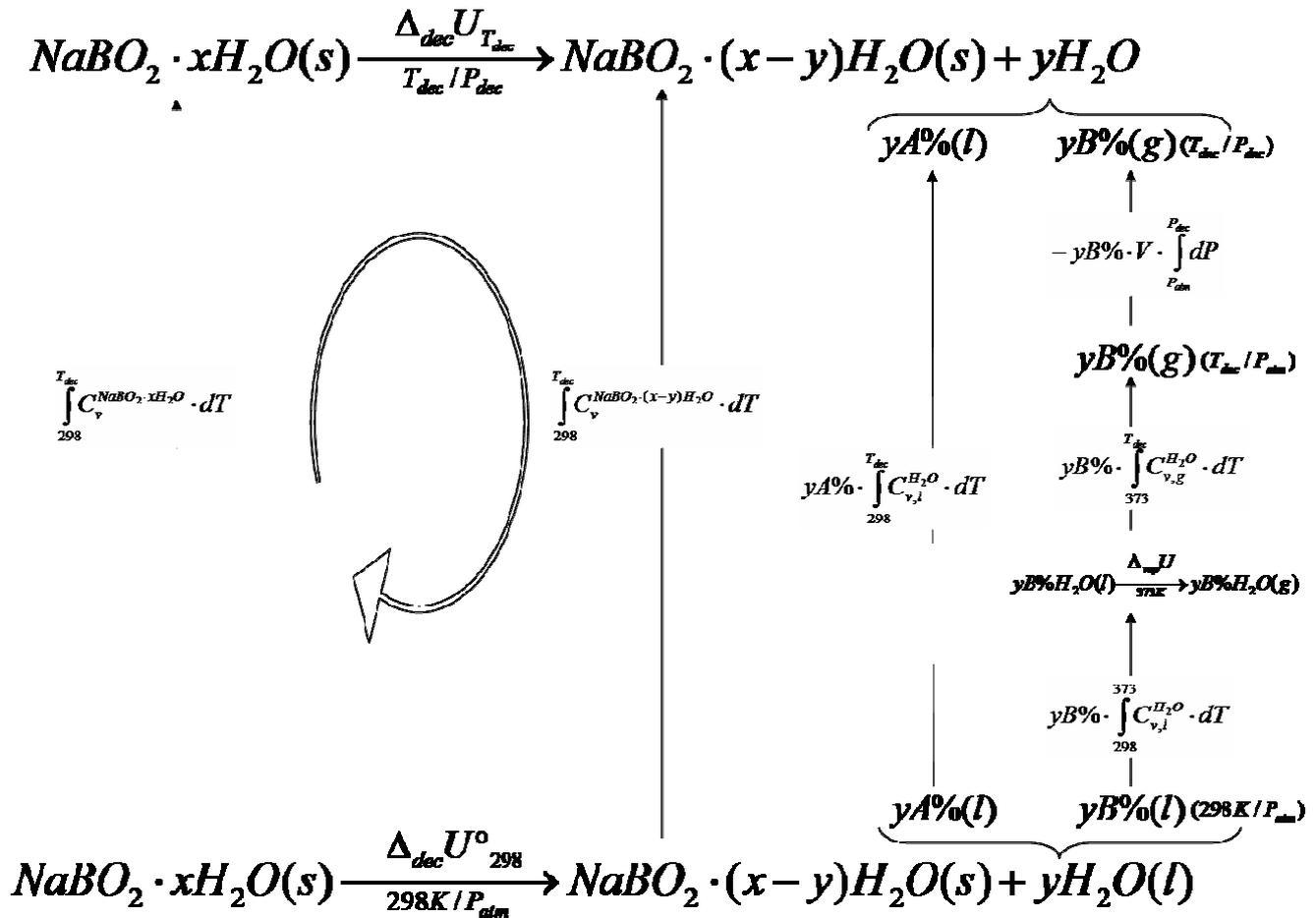


Figure V.33. Loi de Kirchhoff générale appliquée à la décomposition d'un borate $\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

En considérant la vapeur d'eau comme un gaz parfait dans le domaine de pression et de température de nos mesures, un calcul préliminaire permet de déterminer, pour chaque essai, la proportion d'eau sous forme liquide (A %) et sous forme gazeuse (B %) à la température de décomposition, les essais étant réalisés à volume constant. Comme illustré sur la Figure V.33, les effets de la température et de la pression sont décorrélés pour la quantité B % d'eau qui passe de l'état liquide à 298 K à l'état vapeur à T_{dec} , puis à la température de décomposition, de la pression atmosphérique à la pression au sein du creuset lors de la décomposition. L'enthalpie de vaporisation de l'eau, à 373,15 K et à pression atmosphérique, est égale à $40,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [Perrot, 2006]. Par conséquent, l'énergie interne de vaporisation est calculée à $37,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, d'après l'Eq. 20 :

$$\Delta U = \Delta H - RT\Delta n \tag{Eq. 20}$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température en K et Δn la variation du nombre de moles de gaz au cours de la vaporisation.

Le calcul de $\Delta_{\text{dec}}U^{\circ}_{298}$ est réalisé pour chaque essai. La valeur de $\Delta_{\text{dec}}U^{\circ}_{298}$ présentée dans le Tableau V.10 est la valeur moyenne de l'ensemble des essais. L'incertitude sur la valeur de l'énergie interne de décomposition est l'écart-type des valeurs expérimentales. Finalement, l'enthalpie de décomposition $\Delta_{\text{dec}}H^{\circ}_{298}$ est égale à l'énergie interne de décomposition $\Delta_{\text{dec}}U^{\circ}_{298}$ à l'état standard, étant donné que la variation du nombre de moles de gaz est nulle à cette température (Eq. 20).

Tableau V.10. Energies internes $\Delta_{\text{dec}}U$ et enthalpies $\Delta_{\text{dec}}H$ de décomposition des borates.

	$\Delta_{\text{dec}}U_{\text{Tdec}}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta(\Delta_{\text{dec}}U_{\text{Tdec}})$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{dec}}U^{\circ}_{298}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta(\Delta_{\text{dec}}U^{\circ}_{298})$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{dec}}H^{\circ}_{298}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta(\Delta_{\text{dec}}H^{\circ}_{298})$ (kJ.mol ⁻¹)
Na[B(OH) ₄].2H ₂ O	27	1	31	1	31	1
Na[B(OH) ₄]	22,7	0,8	25,9	0,8	25,9	0,8
Na ₃ [B ₃ O ₄ (OH) ₄]	7,4	0,3	7,5	0,3	7,5	0,3
Na ₃ [B ₃ O ₅ (OH) ₂]	21,3	0,8	11,0	0,8	11,0	0,8

VI. Conclusion

En résumé, quatre composés ont été mis en évidence comme le résume le Tableau V.11. Na[B(OH)₄].2H₂O est stable de la température ambiante jusqu'à 57,5 °C. Na[B(OH)₄] est stable de la température ambiante jusqu'à 103,5 °C. Nous n'observons pas NaBO₂.1H₂O et NaBO₂.1/2H₂O contrairement aux travaux de Bouaziz [Bouaziz, 1961]. Par contre, deux borates de stœchiométrie différente sont mis en évidence : Na₃[B₃O₄(OH)₄] et Na₃[B₃O₅(OH)₂]. Le premier a été synthétisé et caractérisé dans ce travail. Il est stable de la température ambiante jusqu'à 163,2 °C. Le deuxième, bien que caractérisé en 1975 par Corazza et coll. [Corazza, 1975], n'avait pas été observé comme produit de décomposition d'un borate ou produit d'hydrolyse et n'avait pas été intégré avant cette étude dans le diagramme binaire NaBO₂-H₂O. Il est stable de la température ambiante jusqu'à 260,0 °C. Tous ces composés se décomposent par réaction péritectique. De plus, tous les composés ont une signature caractéristique en diffraction des Rayons X et en spectroscopie Raman. Les connaissances acquises sur ces composés par ces deux techniques nous permettront, par exemple dans le chapitre VII, de pouvoir identifier les borates formés au cours de l'hydrolyse du NaBH₄. Enfin, un doute subsiste sur l'existence du composé NaBO₂.1,14H₂O, mis en

évidence par ATG MaxRes et qui pourrait correspondre à la phase $\text{NaBO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ en référence aux travaux de Bouaziz [Bouaziz, 1961]. Cependant, ce composé n'a été observé dans aucune de nos approches de synthèse.

Tableau V.11. Tableau récapitulatif des propriétés des différents borates

Borates	Formule équivalente	Domaine de stabilité (°C)	$\Delta_{\text{dec}}H_{298}^{\circ}$ (kJ.mol ⁻¹)	C_p^{298} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
$\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	→ 57,5±0,2	31	251,0
$\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	→ 103,5±0,2	25,9	131,8
$\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$	$\text{NaBO}_2 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$	→ 163,2±0,2	7,5	87,3
$\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$	$\text{NaBO}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$	→ 260,0±0,2	11,0	70,1
$\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$	NaBO_2	→ 966°C [Morey, 1936]	-	66,3

La connaissance des domaines de stabilité en température des différents borates servent de socle à la détermination du diagramme binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ que nous allons maintenant détailler.

**Chapitre VI. Diagramme binaire d'équilibres entre
phases $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à pression atmosphérique**

Le diagramme binaire d'équilibre entre phases NaBO₂-H₂O ayant été établi sous pression [Bouaziz, 1961 ; Toledano, 1970], les équilibres sont modifiés pour les températures supérieures à 100 °C par rapport à un diagramme établi à pression ambiante. De même, nous avons observé précédemment que les borates stables à pression ambiante sont différents de ceux obtenus dans la littérature. Quatre composés ont été mis en évidence :

- Na[B(OH)₄].2H₂O est stable de la température ambiante jusqu'à 57,6 °C.
- Na[B(OH)₄] qui se décompose à 103,5 °C.
- Na₃[B₃O₄(OH)₄] est stable de la température ambiante jusqu'à 163,2 °C.
- Na₃[B₃O₅(OH)₂] qui se décompose à 260,0 °C.

Les connaissances acquises sur ces phases solides nous permettent de proposer une ébauche du diagramme binaire NaBO₂-H₂O présenté sur la Figure VI.1.

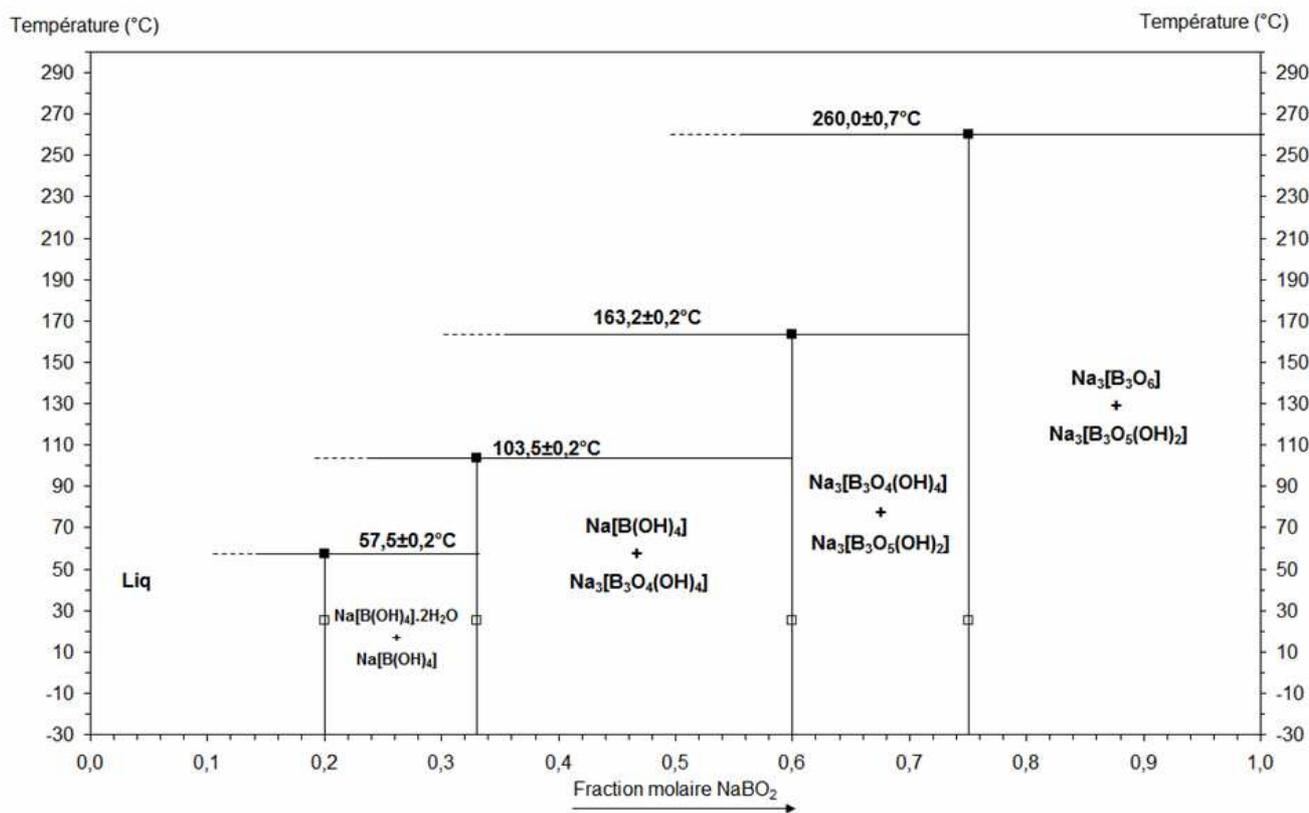


Figure VI.1. Ebauche du diagramme d'équilibres entre phases NaBO₂-H₂O d'après les données obtenues dans le cadre de nos travaux sur les phases solides (Chapitre V).

La connaissance des domaines de stabilité en température et en composition des différents borates permet de proposer les possibles domaines biphasés Solide-Solide, dont certains d'entre eux seront étudiés au paragraphe IV de ce chapitre. Nous mettons en évidence un manque de données relatives aux équilibres Liquide+Solide (Figure VI.1). Nous étudierons

la solubilité de NaBO_2 dans ce système au cours du paragraphe III, en se basant d'une part, sur les données de la littérature, et d'autre part, sur nos mesures expérimentales. De plus, le diagramme $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ étant déterminé à pression ambiante, le domaine Liquide+Vapeur et les domaines Solide+Vapeur ne sont pas, à notre connaissance, déterminés. L'étude par ébullioscopie présentée au paragraphe I nous permettra de déterminer la limite du domaine Liquide+Vapeur et notamment la transition entre les domaines Liquide+Solide et les domaines Vapeur+Solide.

I. Equilibre Liquide+Vapeur

Pour les mélanges liquides de composition riche en H_2O , une phase vapeur est susceptible de se former aux températures supérieures à $100\text{ }^\circ\text{C}$. Afin d'étudier la température d'ébullition de solutions de borates de différentes concentration, des mesures ont été effectuées avec un ébulliomètre muni d'une pompe de Cotrell et opérant en système fermé. Les mélanges concernés ont une fraction molaire en NaBO_2 comprise entre 0 et 0,4 ; les températures d'ébullition relevées à l'équilibre (Liquide+Vapeur) varient de 100 à $131,6\text{ }^\circ\text{C}$ (Figure VI.2). Au-delà de $X= 0,28$, la température d'ébullition ne varie plus, ce qui correspond à un équilibre de variance nulle et l'apparition d'une troisième phase, solide : $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$.

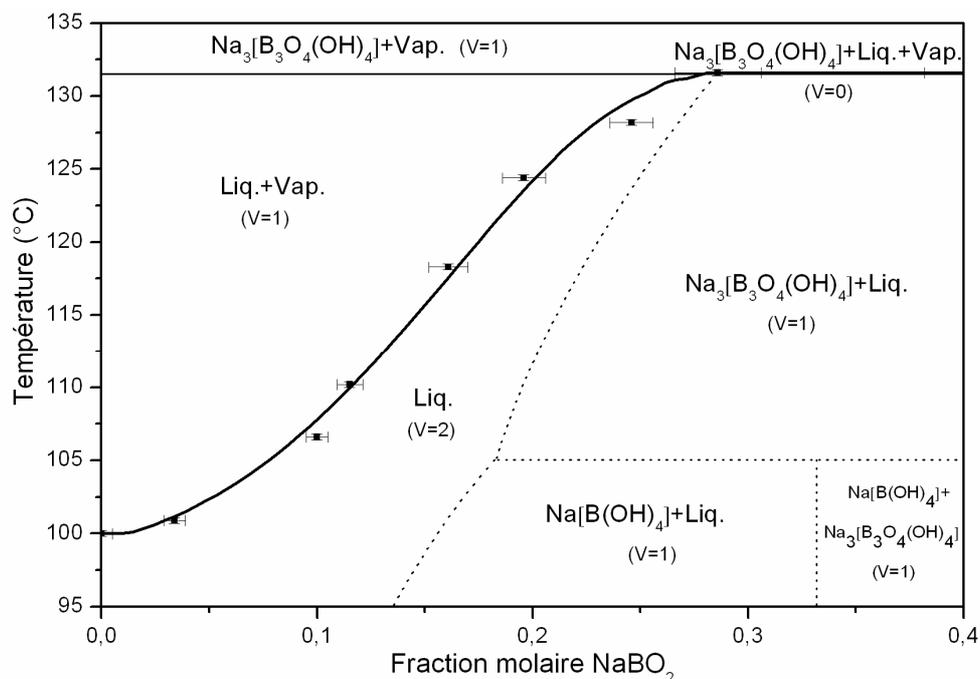
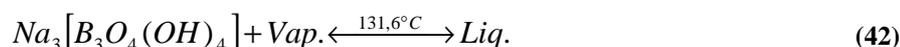


Figure VI.2. Courbe d'ébullition du liquide $\text{NaBO}_2\text{+H}_2\text{O}$ ($0 < X < 0,28$). Le liquidus en pointillé est présenté de manière arbitraire pour visualiser les différents domaines d'équilibre.

Les résultats sont reportés dans le diagramme binaire NaBO₂-H₂O (◆, Figure VI.12). La phase vapeur est majoritairement de l'eau mais il n'est pas exclu que la composition de la vapeur évolue légèrement avec la température et suivant le borate en équilibre. Ces mesures n'ont pas été effectuées et par conséquent, nous représentons le domaine monophasé Vapeur en pointillé.

Ces résultats sur le domaine Liquide+Vapeur sont fondamentaux pour comprendre et exploiter l'essai d'analyse thermique présenté Figure V.2 (Chapitre V, p. 182). En effet, la transition définie par ébulliométrie à 131,6 °C correspond à l'équilibre invariant Liquide+Vapeur+Na₃[B₃O₄(OH)₄] (42) dans lequel la composition du liquide est X= 0,28.



L'existence du pseudo-hydrate NaBO₂·1,14H₂O est par conséquent discutable puisque la perte de masse située à 135 °C (Figure V.2 et Tableau V.1, p. 182-183) correspondrait en fait à l'évaporation du liquide issu de la décomposition du composé Na[B(OH)₄], et non à la décomposition du Na[B(OH)₄] en NaBO₂·1,14H₂O. En fait, ce dernier composé n'existerait pas et ceci est en bon accord avec le fait qu'il n'ait jamais été observé dans aucune approche de synthèse.

II. Equilibres Liquide+Solide

Deux approches nous ont permis d'étudier la solubilité de NaBO₂ dans l'eau, afin de tracer le liquidus du diagramme NaBO₂-H₂O.

La première est la mesure de solubilité par évolution de la masse volumique de la solution saturée d'un mélange biphasé Liquide+Solide pour une température constante. Tant que la composition du mélange se situe dans le domaine biphasé, la masse volumique de la solution saturée à la température de l'essai est constante, même si l'on fait évoluer la fraction molaire. D'après la règle des leviers, c'est la proportion entre la phase solide et la solution saturée qui varie. Lorsque le liquidus est franchi, tout le solide est dissous, nous sommes dans le domaine monophasé Liquide. Si l'on diminue la fraction molaire de la solution dans ce domaine par addition d'eau, la masse volumique de la solution diminue pour tendre vers la

masse volumique de l'eau pure. La transition entre une masse volumique constante et une évolution de la masse volumique définit la valeur de la solubilité à une température donnée.

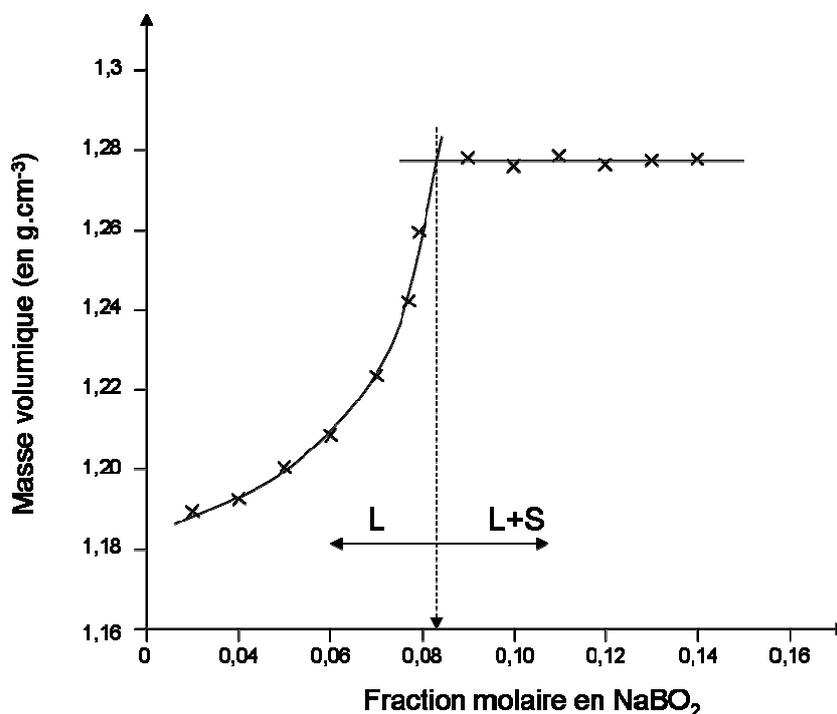


Figure VI.3. Schématisation d'une courbe de mesure d'évolution de la masse volumique en fonction de la fraction molaire en NaBO₂.

La deuxième approche est l'analyse thermique différentielle (DSC). Dans cette approche, la fraction molaire est fixée et la température varie. Le franchissement du liquidus correspond à un phénomène thermique qui se caractérise généralement par un changement de pente de la ligne de base.

II.1. Evolution de la masse volumique de la solution

La limite de solubilité a été étudiée par évolution de la masse volumique de la solution de -5,4 °C à 80 °C, et les valeurs de solubilité sont reportées dans le Tableau VI.1 et présentées sur la Figure VI.12 (●). On observe une augmentation de la solubilité avec la température avec une rupture de pente entre 50 °C et 60 °C. Les solubilités expérimentales sont en très bon accord avec les valeurs de la littérature déterminées par dosage colorimétrique de Na₂O et B₂O₃ [Blasdale, 1939 ; Nies, 1967] pour le domaine de température -5,4 °C à 50 °C. Les valeurs déterminées sur le domaine 60-80 °C sont inférieures à celles déterminées dans la littérature [Blasdale, 1939 ; Nies, 1967]. Pour les températures

supérieures à 80 °C, la méthode de suivi de la masse volumique n'est plus adaptée en raison des risques de vaporisation de l'eau. Cela pourrait expliquer les solubilités plus faibles obtenues dans le domaine 60-80 °C. Pour les données de la littérature, les deux études utilisant la même approche expérimentale (dosage colorimétrique après prélèvement de la solution saturée en température), les valeurs de Nies et Hulbert [Nies, 1967], plus récentes, ont été choisies pour représenter la solubilité dans le diagramme binaire NaBO₂-H₂O (Trait plein, Figure VI.6).

Tableau VI.1. Solubilités expérimentales du système binaire NaBO₂-H₂O déterminées par évolution de la masse volumique de la solution.

Température (°C)	X (fraction molaire en NaBO ₂)
-5,4	0,036
0,0	0,042
10,0	0,053
20,0	0,063
30,0	0,078
40,0	0,096
50,0	0,122
60,0	0,143
70,0	0,148
80,0	0,159

II.2. Analyse thermique différentielle

Les valeurs de solubilité déterminées par évolution de la masse volumique de la solution sont complétées par DSC pour six compositions (X= 0,054 ; 0,095 ; 0,161 ; 0,200 ; 0,230 et 0,265). A titre d'exemple, la Figure VI.4 présente l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour l'essai réalisé à X= 0,054. Pour cela, un mélange Eau+Na[B(OH)₄].2H₂O de composition X= 0,054 est préparé à 25 °C puis refroidi jusqu'à -30 °C. Les mesures sont réalisées avec une vitesse de chauffe de 0,4 °C.min⁻¹. On observe un phénomène thermique de très faible amplitude, exothermique, associé à la traversée du domaine Liquide+Solide. La température de fin du phénomène correspond à la température du liquidus. Elle est mesurée égale à 14,0 °C pour X= 0,054.

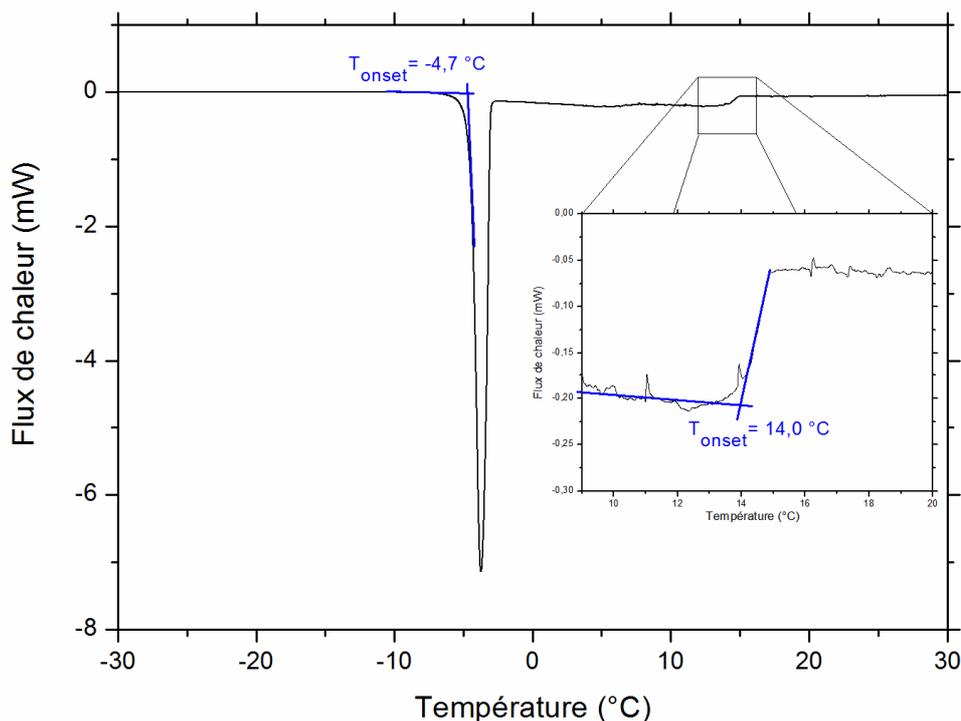
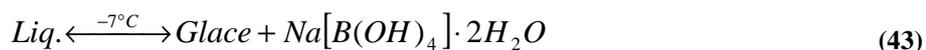


Figure VI.4. Analyse thermique différentielle (DSC) pour une composition $X= 0,054$.

Cependant, l'approche par analyse thermique différentielle a abouti à des résultats exploitables uniquement pour quatre compositions ($X= 0,054 ; 0,095 ; 0,200 ; 0,230$; ○, Figure VI.12). En fait, pour les compositions supérieures à 0,14, l'équilibre Liquide+Solide doit être atteint après déshydratation du $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nos compositions initiales ($X= 0,161 ; 0,200 ; 0,230$ et $0,265$) étant préparées à température ambiante à partir de ce composé. Or, nos essais, même pour une vitesse de chauffe faible comme $0,4 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, ne favorisent probablement pas la formation de l'équilibre Liquide+Solide pour les températures comprises entre 60 et $100 \text{ }^\circ\text{C}$ puisque nous n'observons pas ensuite de phénomène thermique lié au franchissement du liquidus. De même, pour les températures supérieures à $100 \text{ }^\circ\text{C}$, le domaine Liquide+Solide présente une forte métastabilité, avec pour des temps de maintien d'un mois, la formation de cristallite en suspension dans une solution très visqueuse (Figure V.18, p. 200). Nous ne sommes pas parvenus pour des compositions supérieures à 0,20, c'est-à-dire à partir d'un mélange de borates ($\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$) à température ambiante, à obtenir l'équilibre Liquide+Solide supposé à $T > 100 \text{ }^\circ\text{C}$. Par conséquent, nous n'avons pas observé de phénomène thermique lié au franchissement du liquidus. Ici, ni un isotherme de plusieurs heures à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ (pour favoriser la formation de l'état stable Liquide+Solide), ni un cycle de montée-descente en température autour de la température supposée du liquidus n'ont permis d'atteindre l'équilibre.

La seule conclusion, en l'état actuel, est que cette limite de solubilité doit débiter à 105 °C pour une fraction molaire de X= 0,258 (d'après les résultats de Nies et Hulbert [Nies, 1967]) et se terminer à 131,6 °C pour une fraction molaire comprise entre 0,246 et 0,286, cette dernière composition représentant le point péritectique de la transformation invariante (42) définie précédemment. Par conséquent, la courbe de liquidus de ce domaine reste à déterminer et est représentée en pointillé dans le diagramme binaire NaBO₂-H₂O (Figure VI.12).

Dans le but de préciser la partie riche en eau aux basses températures, quatre essais ont été réalisés par analyse thermique différentielle à X= 0,021 ; 0,054 ; 0,095 et 0,161 (◇, Figure VI.12). On observe sur la Figure VI.4 un pic endothermique situé à -4,7 °C (X= 0,054). Les essais aux autres compositions présentent un pic endothermique identique (Tableau VI.2), ce qui permet de définir la température de la transformation eutectique (43) à -7±2 °C.



Par conséquent, un domaine biphasé est défini pour les températures inférieures à -7 °C : Glacé+Na[B(OH)₄].2H₂O. Ceci est en bon accord avec l'observation d'un minimum de la solubilité à T= -5,8 °C et X= 0,04 [Nies, 1967].

De plus, nous observons sur la Figure VI.6 une rupture de pente entre 50 et 60 °C pour les solubilités déterminées par évolution de la masse volumique de la solution. Afin d'étudier ce phénomène, différentes compositions (X= 0,161 ; 0,200 ; 0,230 ; 0,265) ont été préparées. A titre d'exemple, la Figure VI.5 montre l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour l'essai réalisé à X= 0,23 à 0,4 °C.min⁻¹ et un pic endothermique est observé à 56,0 °C.

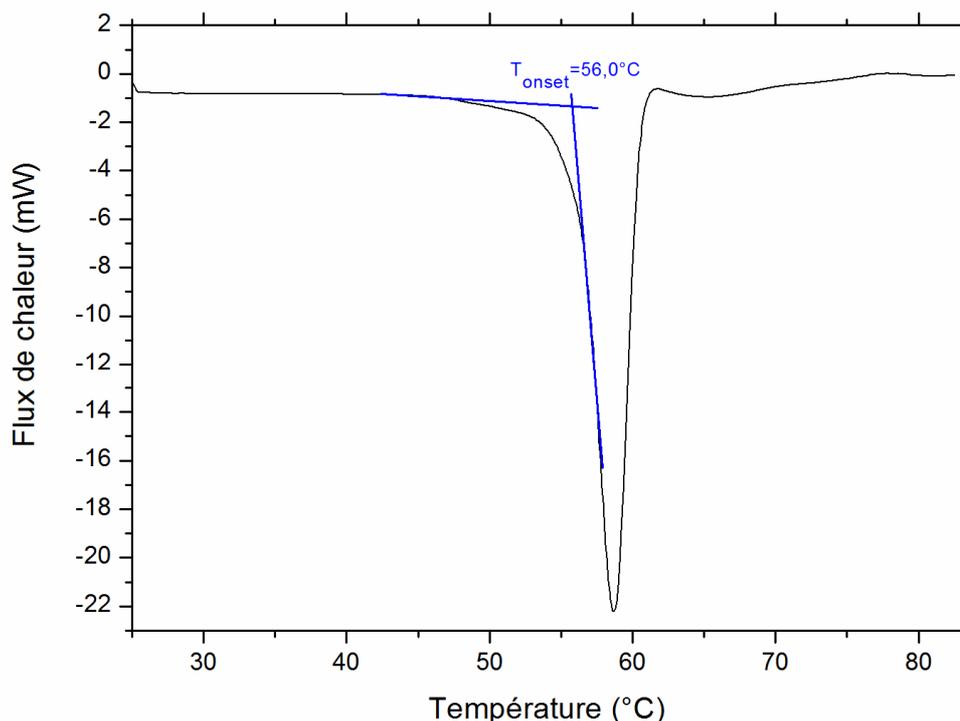


Figure VI.5. Analyse thermique différentielle (DSC) pour une composition X= 0,23.

Les essais aux autres compositions présentent un pic endothermique identique, dont les valeurs sont reportées dans le Tableau VI.2 et la Figure VI.6 (◇). Ces résultats permettent de définir la température de la transformation péritectique (44) à 55 ± 2 °C, où la composition de la phase liquide est $X = 0,140$ [Nies, 1967].



Cette température est en très bon accord avec la rupture de pente observée par évolution de la masse volumique de la solution entre 50 et 60 °C et avec la valeur de la littérature de 54 °C [Nies, 1967].

Tableau VI.2. Température des accidents thermiques déterminée par analyse thermique différentielle.

X (fraction molaire en NaBO ₂)	Température des accidents thermiques (°C)			
	Transformation (43)	Solubilité du domaine L+Na[B(OH) ₄ ·2H ₂ O	Transformation (44)	Solubilité du domaine L+Na[B(OH) ₄]
0,021	-7,0	-	-	-
0,054	-4,7	14,0	-	-
0,095	-7,2	36,1	-	-
0,161	-7,9	-	52	-
0,200	-	-	56,7	89
0,230	-	-	56,0	-
0,265	-	-	54,1	-

En résumé, l'étude de la solubilité par évolution de la masse volumique de la solution et l'analyse thermique de différentes compositions a permis de déterminer la limite des domaines Liquide+Solide entre $-5,4\text{ }^\circ\text{C}$ et $80\text{ }^\circ\text{C}$. Les expériences confirment les résultats obtenus par Nies et Hubert [Nies, 1967] qui seront utilisés pour la représentation du diagramme. De plus, les deux transformations invariantes du domaine riche en eau du diagramme (réactions (43) et (44)) ont été définies en température et en composition. D'après l'ensemble des résultats obtenus sur les équilibres Liquide+Solide et l'équilibre Liquide+Vapeur, le diagramme binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ est proposé sur la Figure VI.6.

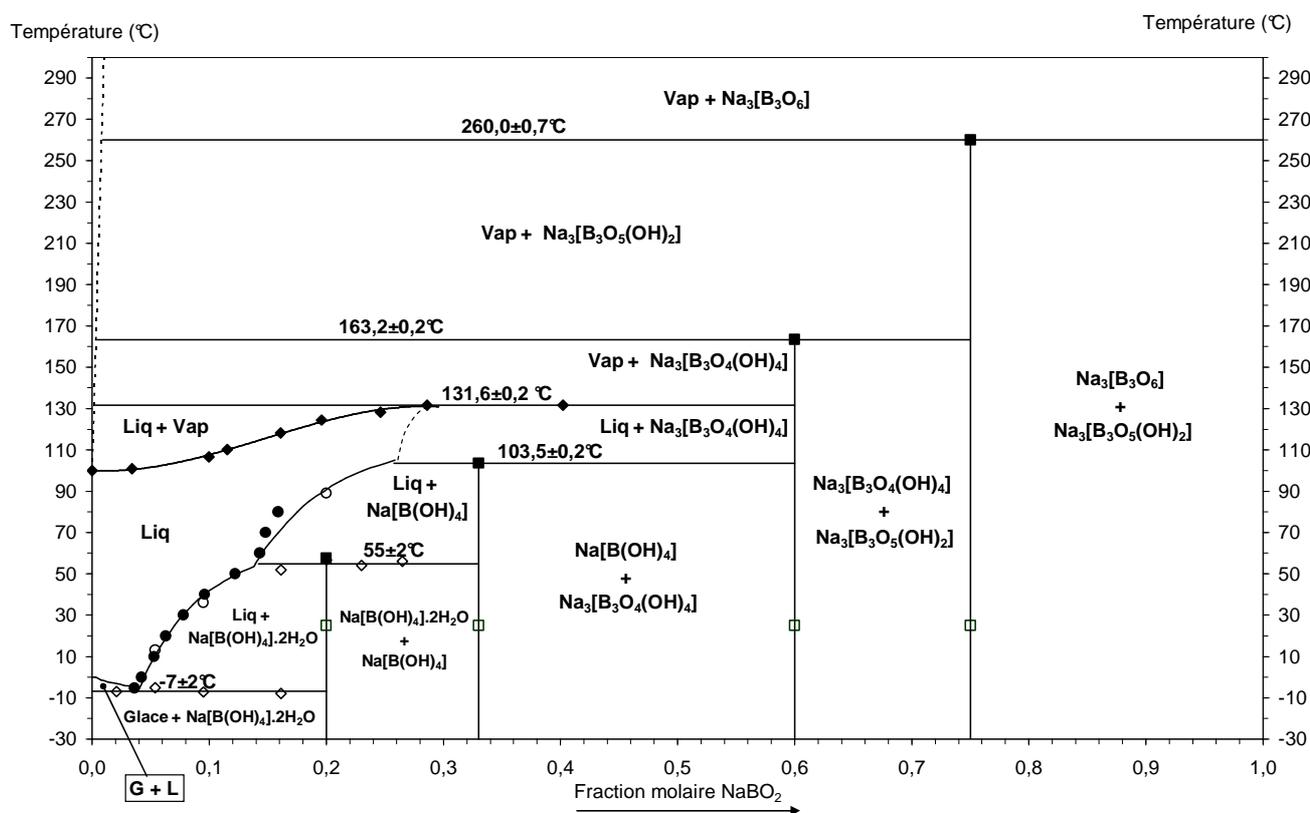


Figure VI.6. Diagramme d'équilibres entre phases $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ d'après les données reportées sur les phases solides (Chapitre V) et les équilibres Liquide+Vapeur et Liquide+Solide (Chapitre VI).

Pour compléter la détermination du diagramme d'équilibres entre phases $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$, il est nécessaire de confirmer les différents domaines d'équilibres, déduits des résultats expérimentaux et des règles de construction.

III. Identification des phases solides des domaines Liquide+Solide

L'étude des différents domaines biphasés Liquide+Solide est effectuée en réalisant différentes compositions de fraction molaire définie à différentes températures, à partir de mélanges NaBO₂-H₂O sous reflux. On notera ici que les mêmes compositions réalisées à partir de l'hydrolyse de NaBH₄ aboutissent aux mêmes équilibres, et ne seront par conséquent pas présentées. Les différentes compositions étudiées sont représentées dans le diagramme binaire NaBO₂-H₂O par le symbole ▲ (Figure VI.12).

III.1. Domaine Liquide+Na[B(OH)₄].2H₂O

Afin d'obtenir l'équilibre biphasé, la composition est choisie à X= 0,1 pour une température de maintien de 30 °C, durant un mois. On observe au sein du ballon la présence de liquide en contact avec des cristaux. Ces cristaux sont prélevés, immédiatement séchés puis observés sous binoculaire. La Figure VI.7 présente la morphologie et la taille de ces cristaux. Ils ont une taille homogène (~1x2 mm²) et sont bien facettés. Le cristal présente des faces dont l'orientation est caractéristique du système cristallin triclinique. On note à la surface du cristal des défauts dus à des inclusions de liquide lors de la croissance.

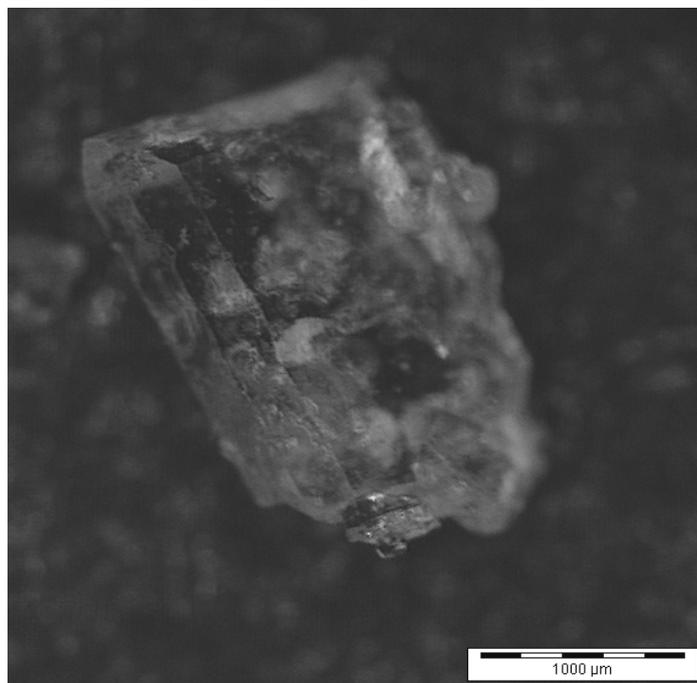


Figure VI.7. Observation sous binoculaire (x25) des cristaux obtenus après maintien à 30 °C durant un mois d'une solution de fraction molaire X= 0,1.

Une partie des cristaux est broyée au mortier, et une caractérisation DRX permet d'identifier le composé $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figure VI.8).

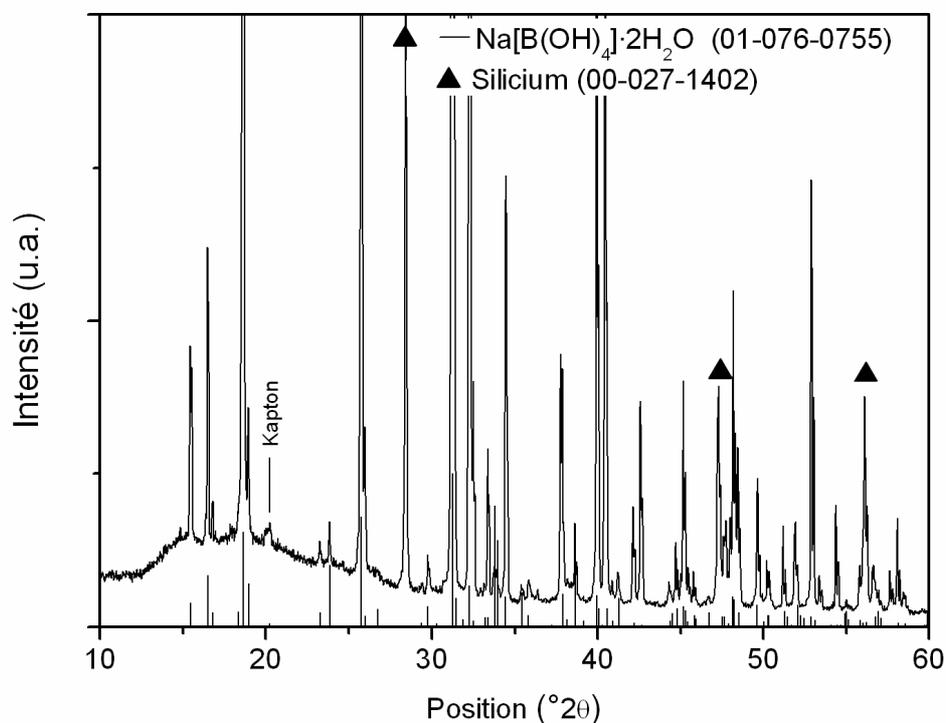


Figure VI.8. Diffractogramme sur poudre de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, obtenu par préparation d'une solution de fraction molaire $X=0,1$ maintenue à $30\text{ }^\circ\text{C}$ durant un mois.

III.2. *Domaine Liquide*+ $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$

Pour la synthèse de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$, la fraction molaire était de $X=0,2$. La solution a été chauffée jusqu'à $90\text{ }^\circ\text{C}$, puis refroidie ($-0,5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) jusqu'à $70\text{ }^\circ\text{C}$. Un maintien d'un mois à cette température a été nécessaire pour observer la formation de cristaux en équilibre avec une solution de borate saturée à $70\text{ }^\circ\text{C}$. Ces cristaux sont prélevés en température, immédiatement séchés puis observés sous binoculaire. La Figure VI.9 présente la morphologie de ces cristaux. Ils sont bien facettés, hexagonaux, et d'épaisseur moyenne $\sim 0,4\text{ mm}$. On note que la surface des cristaux n'est pas plane. Ceci est dû à la présence de solution, même après séchage, entraînant la formation de microcristaux par refroidissement.

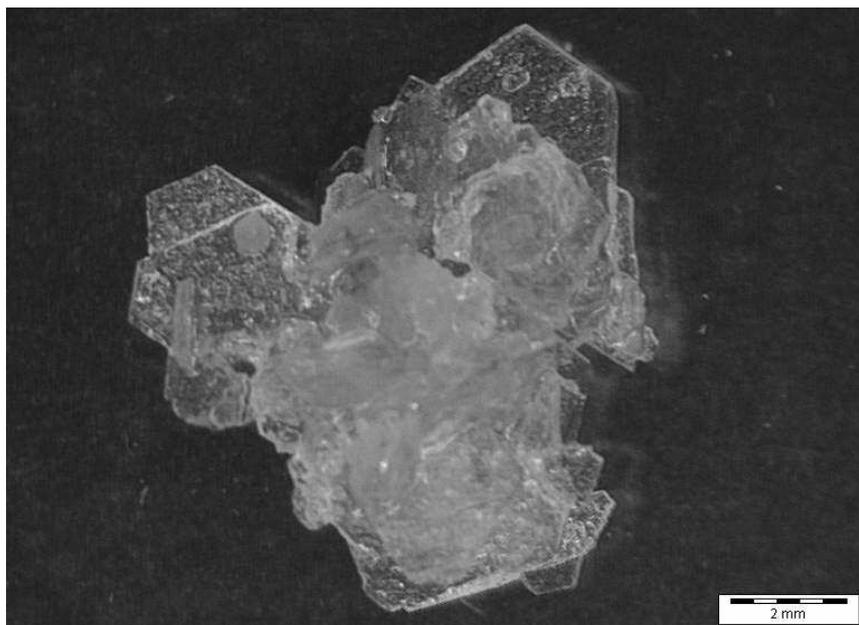


Figure VI.9. Observation sous binoculaire (x25) des cristaux obtenus après maintien à 70 °C durant un mois d'une solution de fraction molaire $X=0,2$.

Une partie des cristaux est broyée au mortier, et une caractérisation DRX (Figure VI.10) permet d'identifier le composé $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ et la présence de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en faible quantité. D'après le diagramme binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$, la formation de cristaux de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est expliquée par refroidissement-cristallisation de la solution présente à la surface des cristaux, qui est à 70 °C une solution saturée en équilibre avec $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$.

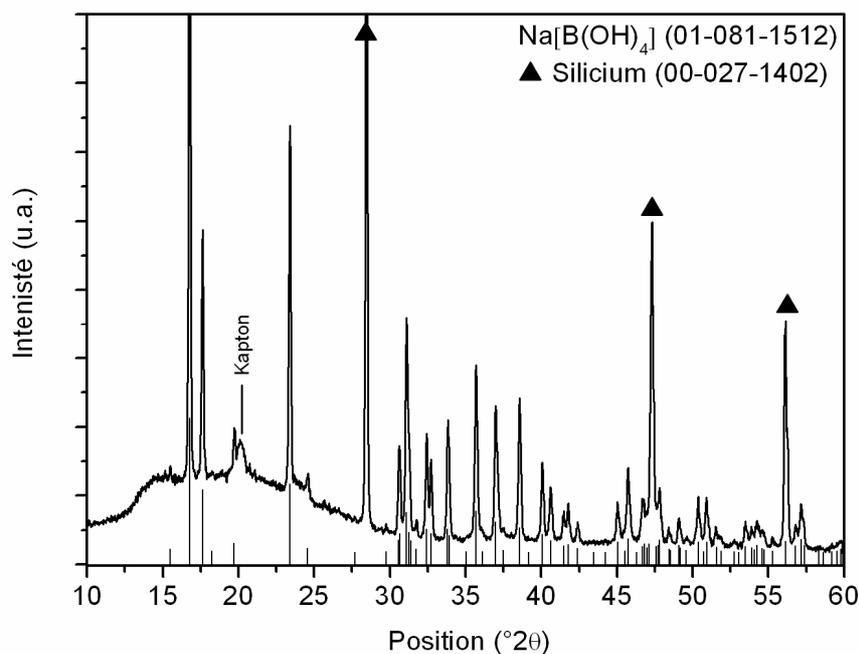


Figure VI.10. Diffractogramme sur poudre de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$, obtenu par préparation d'une solution de fraction molaire $X=0,2$, maintenue à 70 °C durant un mois.

III.3. *Domaine Liquide+Na₃[B₃O₄(OH)₄]*

L'étude de cet équilibre a déjà été présenté lors des tentatives de synthèse du composé Na₃[B₃O₄(OH)₄] (Chapitre V). La fraction molaire était de X= 0,5, la température de maintien de 110 °C, et la durée d'un mois. Cet équilibre est particulièrement difficile à obtenir puisque la majorité des essais aboutissent à la formation d'un gel visqueux de borate. Une observation attentive du produit formé pour X= 0,5 montre la formation de cristallites en suspension (Figure V.18, p. 200). Par refroidissement de ce gel à température ambiante, nous avons caractérisé le mélange Na[B(OH)₄]+Na₃[B₃O₄(OH)₄] (Figure V.20, p. 202). Par conséquent, l'équilibre Liquide+Na₃[B₃O₄(OH)₄] est démontré de manière indirecte étant donné que le composé Na[B(OH)₄] se décompose en Liquide+Na₃[B₃O₄(OH)₄] à 103,5 °C.

IV. Identification des phases solides des domaines Solide+Solide

L'obtention des équilibres Solide-Solide à température ambiante étant limitée par les phénomènes de diffusion en phase solide, nous avons choisi une approche indirecte par refroidissement d'un équilibre Liquide+Solide jusqu'à la température ambiante pour deux compositions différentes permettant de caractériser les domaines Na[B(OH)₄].2H₂O+Na[B(OH)₄] et Na[B(OH)₄]+Na₃[B₃O₄(OH)₄]. Ces compositions sont représentées sur le diagramme binaire NaBO₂-H₂O par le symbole Δ (Figure VI.12).

IV.1. *Domaine Na[B(OH)₄].2H₂O+Na[B(OH)₄]*

L'étude de ce domaine se base sur une composition X= 0,22. Dans une première étape, nous observons l'équilibre biphasé Liquide+Na[B(OH)₄], par maintien de l'ensemble à 70 °C durant un mois. Un refroidissement lent (~0,5 °C.min⁻¹) jusqu'à la température ambiante aboutit à la formation d'un composé solide au sein du ballon. Ce composé, prélevé et réduit sous forme de poudre par broyage mécanique, est identifié par diffraction des rayons X (Figure VI.11) comme étant un mélange de Na[B(OH)₄].2H₂O et Na[B(OH)₄].

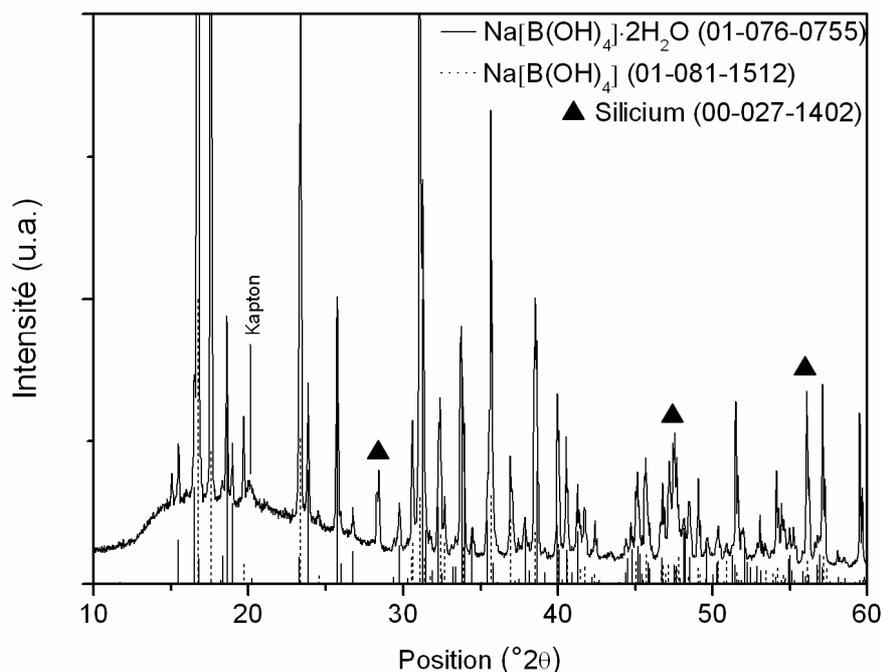


Figure VI.11. Diffractogramme sur poudre mettant en évidence $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$, mélange obtenu par refroidissement de l'équilibre biphasé Liquide+ $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ ($X=0,22$ et 70°C).

IV.2. Domaine $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] + \text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$

Comme démontré précédemment (Chapitre V), l'obtention de ce domaine biphasé est basée sur le refroidissement ($\sim 0,5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) d'un mélange biphasé Liquide+ $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$ à la composition $X=0,5$, maintenu préalablement un mois à 110°C . La caractérisation DRX, présentée sur la Figure V.20 (p. 202), démontre la présence de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] + \text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$. Nous n'observons pas de $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, qui pourrait témoigner d'un refroidissement trop rapide, et donc d'une « trempe » d'un état métastable.

V. Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus conduit à proposer le diagramme d'équilibres entre phases binaire NaBO₂-H₂O présenté sur la Figure VI.12, dans laquelle seules les phases stables identifiées ont été reportées. Le diagramme met en évidence les domaines de stabilité en température et en composition des différents borates caractérisés en accord avec la Figure VI.1. Le domaine de température étudié varie de -30 °C à 300 °C. Ces domaines sont définis à partir des résultats obtenus en analyse thermique pour la stabilité en température et des caractérisations par DRX pour la composition des domaines et la nature des composés. Nous reportons dans ce diagramme les points expérimentaux nous ayant servi à établir les différents domaines :

■ Les températures de décomposition des différents borates par analyse thermique différentielle.

□ La caractérisation DRX/Raman de chaque borate.

△ Les différents équilibres Solide+Solide caractérisés par DRX.

◇ L'étude des transformations invariantes.

▲ Les différents équilibres Liquide+Solide caractérisés.

◆ L'équilibre Liquide+Vapeur.

● Les valeurs de solubilité déterminées par évolution de la masse volumique.

○ Les valeurs de solubilité déterminées par analyse thermique différentielle.

Enfin, nous reportons en trait plein les valeurs de solubilité établies par Nies et Hulbert [Nies, 1967] comme valeurs de solubilité de référence dans ce système.

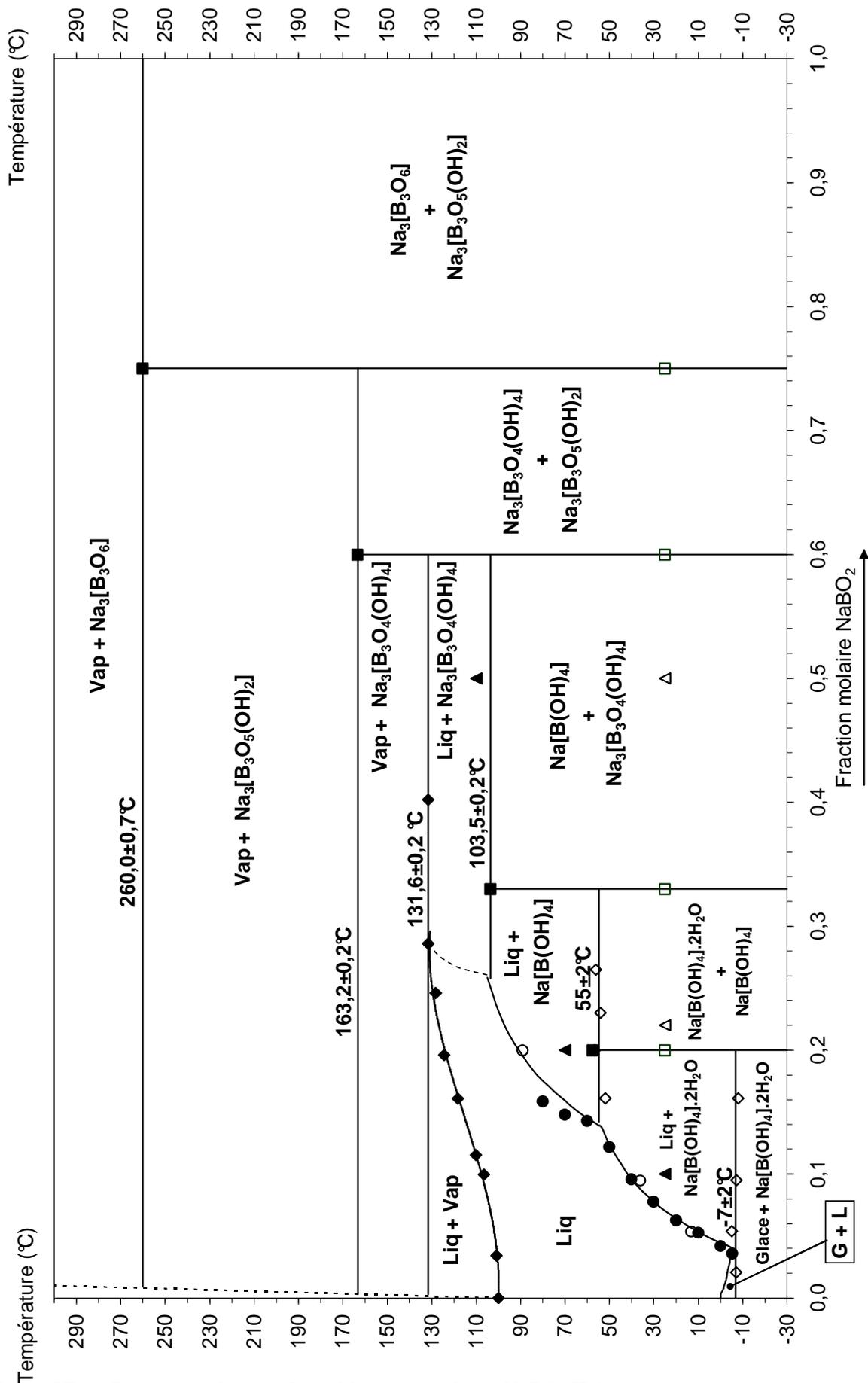


Figure VI.12. Diagramme binaire d'équilibres entre phases $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Chapitre VII. Perspectives

La catalyse de l'hydrolyse du borohydrure de sodium s'est très largement développée autour de matériaux à base de cobalt. Néanmoins, comme cela a été discuté aux chapitres II et IV, la nature de la phase active de ces matériaux reste un sujet de débat. Dès lors, outre nos études présentées ci-avant (Chapitre IV), nous avons entamé une étude complémentaire dont l'approche était la suivante : synthèse de nano-formes de cobalt et étude de la corrélation forme-réactivité de ces matériaux préparés au laboratoire. Cette étude a été initiée dans le cadre de ma thèse et les premiers résultats sont exposés ci-après.

La capacité de stockage massique en hydrogène ne peut approcher la valeur théorique de 10,8 mass.% que si les produits de réaction sont des borates possédant un faible pseudo-degré d'hydratation (Chapitre II). Les chapitres V et VI ont permis de déterminer la stabilité en température et en composition de ces composés. A partir de ces connaissances fondamentales, une étude complémentaire a été débütée sous l'approche suivante : caractérisation in-situ des produits formés au cours de l'hydrolyse du NaBH_4 . Cette étude est reportée en seconde partie de ce chapitre.

Pour résumer, nous avons choisi de détailler ici ces deux approches. Outre une présentation des premiers résultats, ils proposent deux axes de recherche complémentaires à notre travail.

I. Etude cinétique de l'hydrolyse du NaBH_4

Nous avons démontré que, dans nos conditions expérimentales, le catalyseur *nCoA* hydrolysait NaBH_4 selon le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood. De là, un mécanisme réactionnel basé sur deux sites catalytiques distincts, A et B, a été proposé. Aussi, la nature de ces sites a été discutée. Nous avons suggéré que A est un site de surface électrodonneur, idéal pour l'adsorption de BH_4^- , alors que B est un site électroattracteur idéal pour l'adsorption des molécules d'eau. Pour conforter nos hypothèses, nous avons débuté une étude de l'influence de la forme du catalyseur sur sa réactivité dans la réaction d'hydrolyse du NaBH_4 , l'objectif étant de corréler la réactivité du catalyseur à sa forme et même à la nature des plans cristallins majoritaires. Une telle approche a déjà montré son intérêt dans diverses réactions catalysées. Par exemple, Wang et coll. [Wang, 2007] ont montré que la catalyse de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone était dépendante de la forme des oxydes

mixtes utilisés comme catalyseur. Un autre exemple est la réaction d'électro-oxydation du méthanol catalysée par du platine, où l'orientation préférentielle selon les plans cristallins (111) du Pt joue un rôle fondamental dans l'activité catalytique [Solla-Gullon, 2008]. Enfin, Narayanan et El-Sayed [Narayanan, 2004] ont montré que plus la forme étudiée possédait d'atomes contenus sur des arêtes et/ou des coins et plus l'activité catalytique était grande, ceci étant dû à une modification de la configuration électronique de ces atomes, de par leur position. Notre objectif ici était donc de montrer l'influence de ce type de sites en comparant l'activité catalytique de trois formes de catalyseurs à base de cobalt : des nanoparticules sphériques, des nanodisques et des nanofleurs. Les nanoparticules sphériques ont servi de référence. Les nanodisques, de par leur forme, permettaient de tester l'influence des sites présents sur des faces préférentielles. Par conséquent, nous présenterons tout d'abord les résultats concernant la synthèse de ces catalyseurs, puis nous analyserons leurs effets sur la catalyse de la réaction d'hydrolyse du NaBH_4 .

1.1. Caractérisation des nanostructures^{xxx}

I.1.1. Nanoparticules

1.1.1.1. Réduction de CoCl_2 par NaBH_4 à 80 °C

La morphologie des nanoparticules synthétisées par réduction du chlorure de cobalt par NaBH_4 à 80 °C est présentée sur la Figure VII.1.

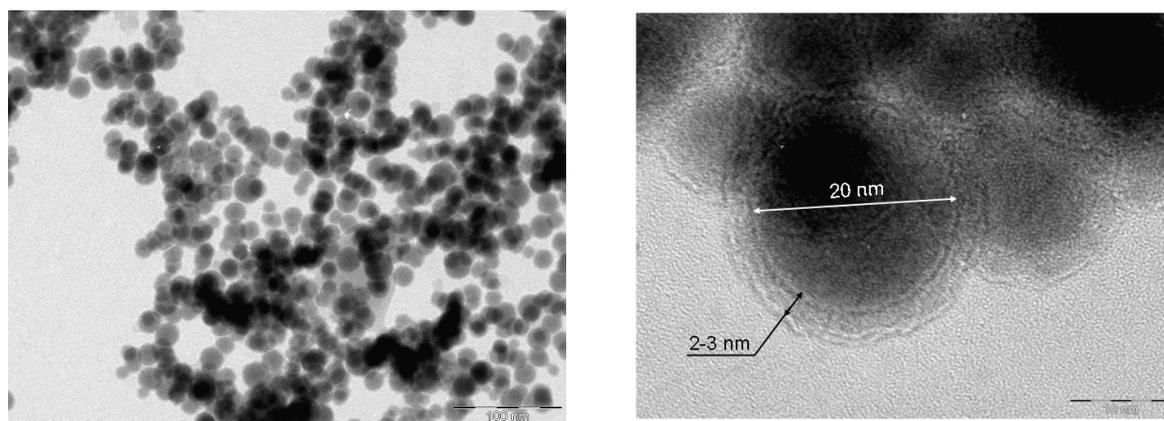


Figure VII.1. Observations MET de nanoparticules de cobalt obtenues par réduction de CoCl_2 par NaBH_4 en présence de citrate de sodium à 80 °C (SyN_07).

^{xxx} Les protocoles des synthèses de l'ensemble des catalyseurs présentés dans les paragraphes suivants sont regroupés dans le chapitre I.

Les particules synthétisées sont sphériques, composées d'un cœur de cobalt métallique recouvert d'une couche d'oxyde. Le diamètre moyen des particules est de 23 ± 6 nm pour une épaisseur de la couche d'oxyde de 2-3 nm.

1.1.1.2. Décomposition thermique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en présence d'acide oléique

La morphologie des nanoparticules synthétisées par décomposition thermique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en présence d'acide oléique à 186°C est présentée sur la Figure VII.2.

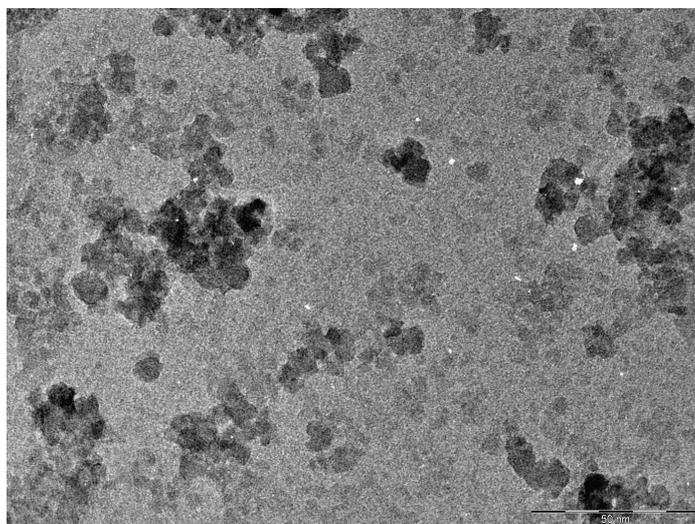


Figure VII.2. Observation MET des nanoparticules de cobalt synthétisées par décomposition thermique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ à 186°C en présence d'acide oléique.

Les particules synthétisées sont composées de cobalt métallique bien cristallisé. Le diamètre moyen des particules est de 20 ± 10 nm.

I.1.2. Nanodisques

La synthèse de nanodisques a été réalisée par décomposition thermique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ à $186\text{ }^\circ\text{C}$ en présence de TOPO et d'HDA en milieu organique (DCB). La morphologie des nanodisques est présentée sur la Figure VII.3.

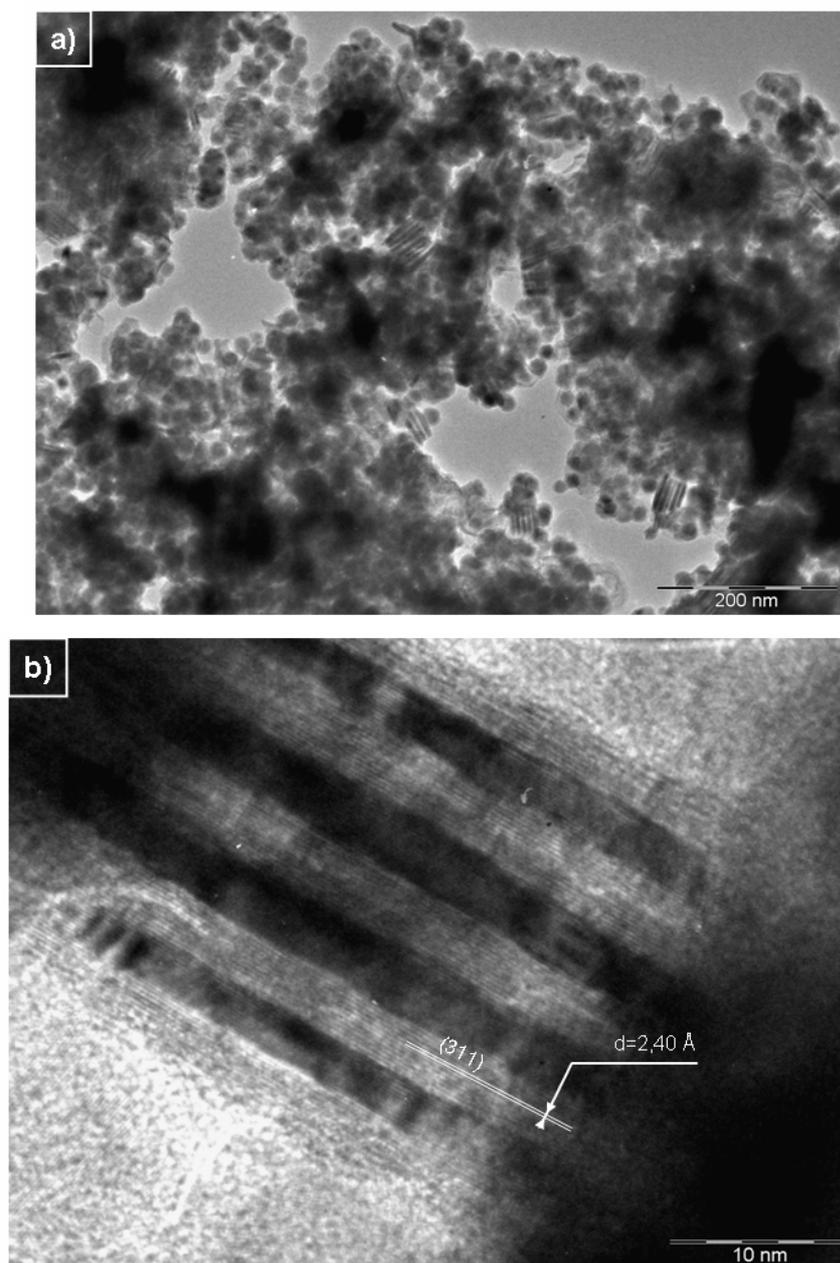


Figure VII.3. a) Observations MET de nanodisques de cobalt, JS6, obtenus par décomposition thermique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en présence de TOPO et HDA à $186\text{ }^\circ\text{C}$. b) Observation MET haute résolution de nanodisques de cobalt vus de profil.

Les nanodisques sont soit libres, soit empilés par groupe de 3 à 10 (Figure VII.3.a). Cet empilement a déjà été observé [Puntes, 2002]. Le dépôt de ces particules a été réalisé sous champ magnétique, le champ étant parallèle à la grille MET. Ce dépôt sous champ permet d'observer une majorité de disques de face (Figure VII.3.a). Cela a deux conséquences. D'une part, l'observation des nanodisques de face nous permet de conclure qu'ils sont cylindriques et d'autre part, si les nanodisques sont disposés de face sous champ, on peut supposer que le moment magnétique d'un disque est parallèle à sa plus grande longueur, les moments magnétiques s'alignant parallèlement au champ magnétique imposé.

Le cliché haute résolution (Figure VII.3.b) met en évidence une hétérogénéité entre le cœur et la surface du nanodisque. Le cœur a une épaisseur moyenne de $(3,0 \pm 0,5)$ nm, la couche séparant les cœurs de nanodisques étant de $(2,8 \pm 0,6)$ nm. Le diamètre des nanodisques varie entre 15 et 45 nm. Les nanodisques les plus grands (en diamètre) ont tendance à s'empiler et les plus petits à être libres, orientés dans le sens du champ magnétique. Enfin, la surface est bien cristallisée et permet de mesurer les distances interplans : $2,40 \text{ \AA}$ pour les plans parallèles au plus grand axe des nanodisques (perpendiculaire à l'axe du cylindre) (Figure VII.3.b) ; $2,09 \text{ \AA}$ pour les plans perpendiculaires au plus grand axe du nanodisque et parallèle à l'axe du cylindre (Figure VII.4). Ces plans correspondent, par identification avec la fiche ICDD#00-042-1467 du composé Co_3O_4 , aux plans (311) et (400) respectivement. Etant donné la forme même des nanodisques, les faces cristallines présentant le plan cristallin (400) sont majoritaires.

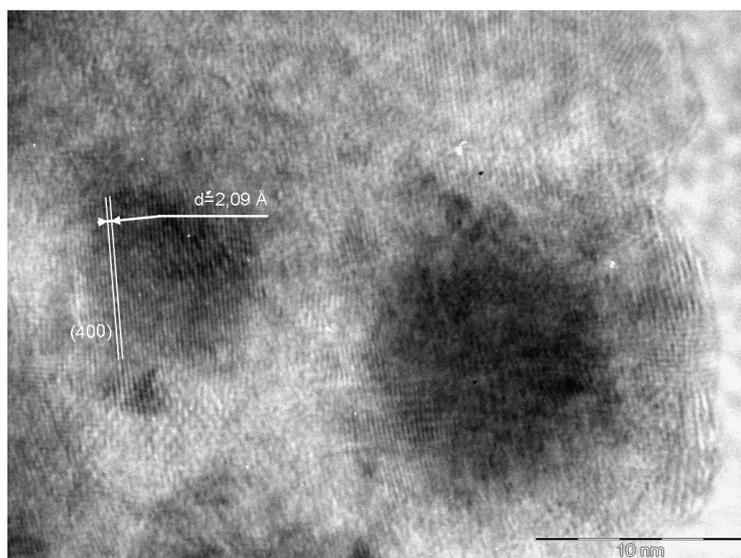


Figure VII.4. Observations MET haute résolution de nanodisques de cobalt, JS6, vus de face, obtenus par décomposition thermique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en présence de TOPO et HDA à $186 \text{ }^\circ\text{C}$.

I.1.3. « Nanofleurs » de cobalt

La morphologie des nanofleurs obtenues par synthèse solvothermale est présentée sur la Figure VII.5. Ces nanofleurs sont de forme sphérique, de diamètre moyen 3 μm , texturées à la surface par la formation de « plaquettes » ou « pétales ».

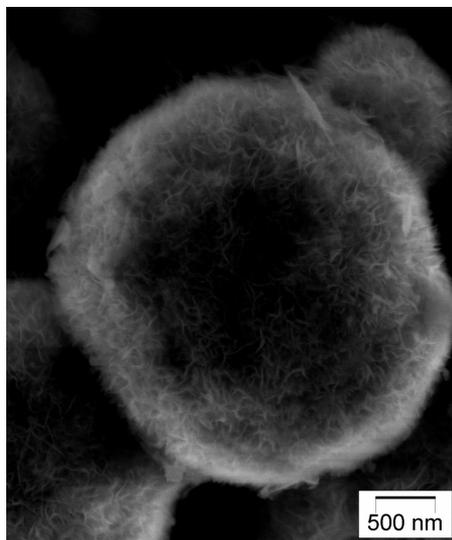


Figure VII.5. Observations MEB des nanofleurs de cobalt.

I.2. Cinétique de la réaction d'hydrolyse du NaBH_4

Concernant les nanosphères, l'évolution du volume d'hydrogène généré en fonction du temps (Figure VII.6) montre que les particules synthétisées (JS_7 ou SyN_07) ont une activité catalytique plus faible ($17,9 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ et $13,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}$, respectivement) que les particules de référence ($n\text{CoA}$, $18,9 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}$). Plus que la voie de synthèse, le paramètre influençant la cinétique de dégagement est ici la taille des particules. En effet, les particules synthétisées montrent des diamètres plus importants que ceux des particules de référence ($d_{n\text{CoA}} = 11 \text{ nm}$; $d_{\text{JS}_7} = 20 \text{ nm}$; $d_{\text{SyN}_7} = 23 \text{ nm}$). De plus, les particules SyN_07 présentent une couche d'oxyde en surface.

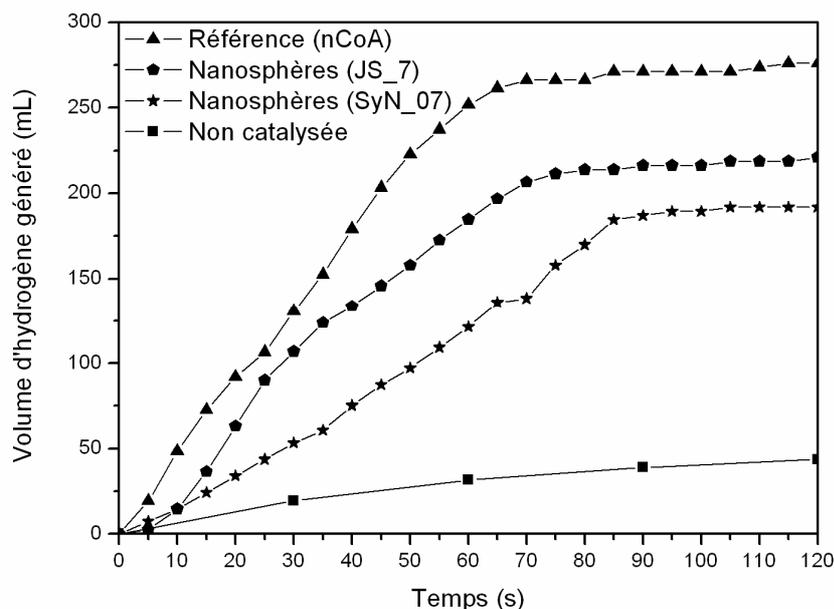


Figure VII.6. Volume d'hydrogène généré en fonction du temps pour les nanosphères synthétisées. Comparaison avec le catalyseur de référence *nCoA* et une hydrolyse non catalysée dans les mêmes conditions: 80 °C, $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4} = 9$.

Les nanodisques présentent une très bonne activité catalytique dans l'hydrolyse du NaBH_4 (Figure VII.7).

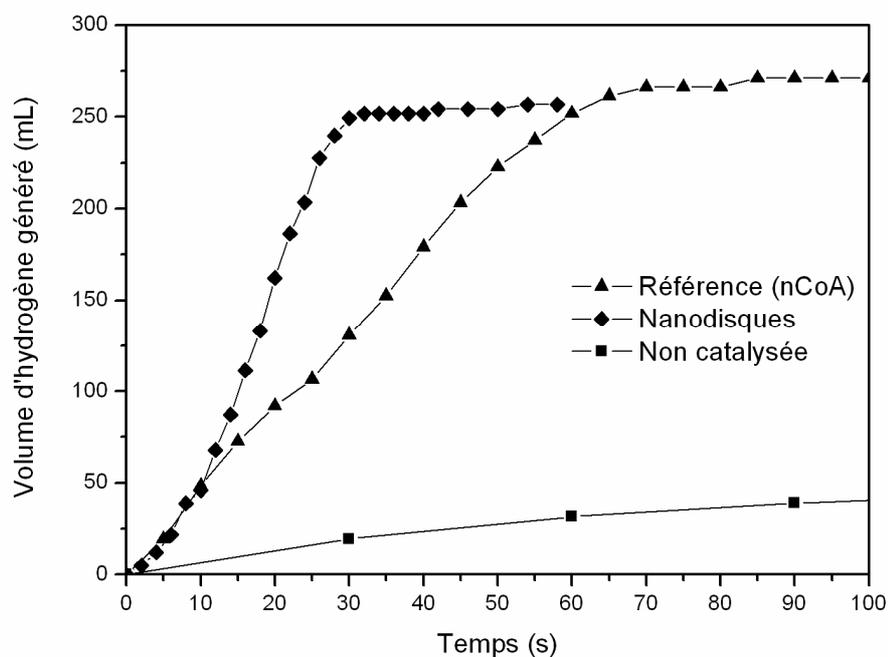


Figure VII.7. Volume d'hydrogène généré en fonction du temps pour les nanodisques synthétisés. Comparaison avec le catalyseur de référence *nCoA* et une hydrolyse non catalysée dans les mêmes conditions: 80 °C, $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4} = 9$.

Le volume d'hydrogène généré est supérieur pour les nanodisques en comparaison aux particules de références (*nCoA*), respectivement $51,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ et $18,9 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}$. D'après les caractérisations TEM présentées sur les Figure VII.3.b et Figure VII.4, la présence de faces cristallines préférentielles pourraient avoir une influence sur la cinétique d'hydrolyse du NaBH_4 . En effet, les nanodisques présentent deux faces cristallines préférentielles : le plan (400) et le plan (311), alors que les nanoparticules sphériques *nCoA* ne présente pas d'orientation préférentielle. De plus, le rapport (400)/(311) est supérieur à 1 étant donnée la forme des nanodisques. Par conséquent, la très bonne activité catalytique des nanodisques pourrait être principalement due à la présence de plans cristallins (400).

La Figure VII.8 présente l'évolution du volume d'hydrogène généré en fonction du temps de « nanofleurs » de cobalt. Ces particules présentent une surface spécifique plus élevée que les nanoparticules de cobalt (*nCoA*) ($S_{\text{BET}}^{\text{nanofleurs}} = 38 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [Zhu, 2005] ; $S_{\text{BET}}^{\text{nCoA}} = 18 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [Bönne man, 2003]) avec une morphologie de la surface différente (Figure VII.5). Cependant, les résultats présentés sur la Figure VII.8 montrent qu'en plus de présenter un taux d'hydrogène généré plus faible que les nanoparticules de référence, ces nanofleurs nécessitent une étape d'activation importante de 300 s.

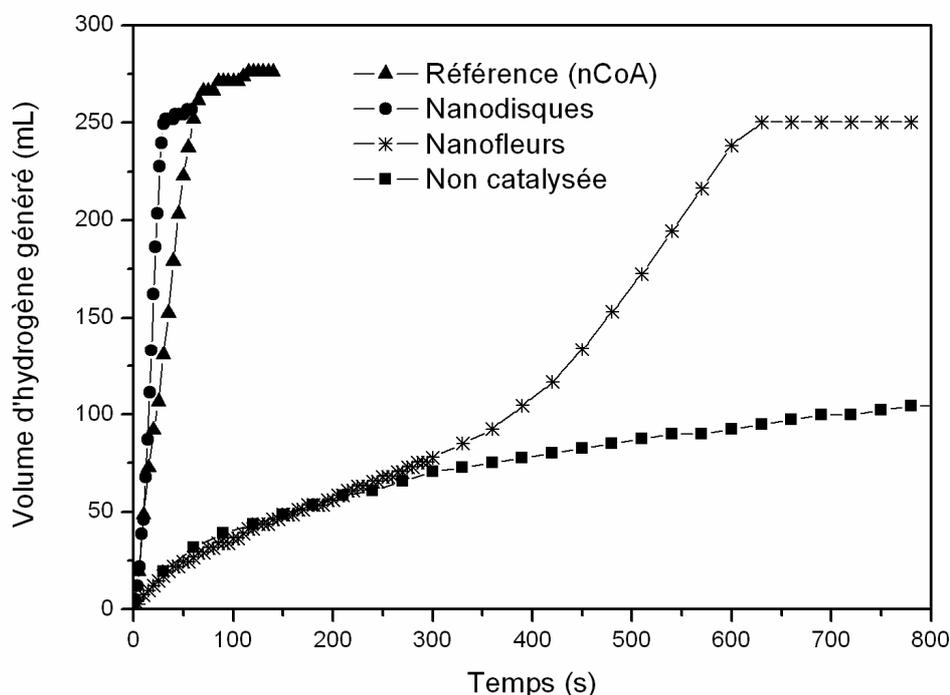


Figure VII.8. Volume d'hydrogène généré en fonction du temps pour les nanofleurs de cobalt. Comparaison avec le catalyseur de référence *nCoA* et une hydrolyse non catalysée dans les mêmes conditions: $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaBH}_4} = 9$.

Cette étude préliminaire sur l'influence de la forme du catalyseur sur la cinétique de l'hydrolyse du NaBH_4 est encourageante puisque un effet de forme a été observé, notamment avec les nanodisques. Néanmoins, il en ressort que beaucoup reste à faire. Parmi les axes de recherche émergents, les suivants pourraient être étudiés pour commencer :

- Influence des surfactants en surface du catalyseur. Ce paramètre pourrait avoir une influence sur l'adsorption de l'ion BH_4^- et de l'eau à la surface du catalyseur et, par conséquent, sur la cinétique de la réaction d'hydrolyse du NaBH_4 .
- Caractérisation des nanoformes avant et après hydrolyse. Cette approche est identique à celle réalisée sur les nanoparticules de cobalt dans le chapitre IV. L'objectif serait de déterminer les espèces chimiques présentes à la surface du catalyseur. Pour cela, les techniques spectroscopiques comme les spectroscopies Raman/Infrarouge pourraient être utilisées, complétées par la RMN, l'XPS et l'EXAFS.
- Synthèse d'autres formes de catalyseur à base de cobalt. Cet axe de recherche est l'axe clé pour mieux comprendre l'influence de la forme du catalyseur. Il pourrait être développé selon les points suivants :
 - Synthétiser d'autres nanodisques cylindriques. On pourrait envisager de synthétiser des nanodisques dont les plans majoritaires seraient les plans (311), ce qui correspond à une croissance opposée à celle développée dans le cadre de notre étude. Ici, l'influence des surfactants utilisés est primordiale et la première étude devrait concerner l'identification des surfactants adsorbés en fonction des faces cristallines en présence.
 - Nos synthèses de nanodisques ont montré que le protocole appliqué conduisait en fait à la formation simultanée de plusieurs nanostructures de cobalt (nanodisques à base hexagonale et nanocubes) comme le montre la Figure VII.9. L'objectif ici serait d'étudier les moyens de séparation de ces différentes formes, soit par centrifugation, soit par séparation magnétique. Il serait intéressant aussi de faire varier les paramètres de synthèse (nature et quantité des surfactants, nature du précurseur) afin de privilégier la formation d'une forme au détriment des autres.
 - Enfin, la forme qu'il serait intéressant d'étudier dans cette réaction est le nanobâtonnet de cobalt. La synthèse de cette forme a déjà fait l'objet de plusieurs publications, dans lesquelles la réduction d'un précurseur organométallique sous hydrogène est utilisée comme voie de synthèse (voir par exemple [Chaudret, 2005]). L'intérêt des nanobâtonnets réside dans le

rapport hauteur/diamètre qui est supérieur à 1, contrairement aux nanodisques.

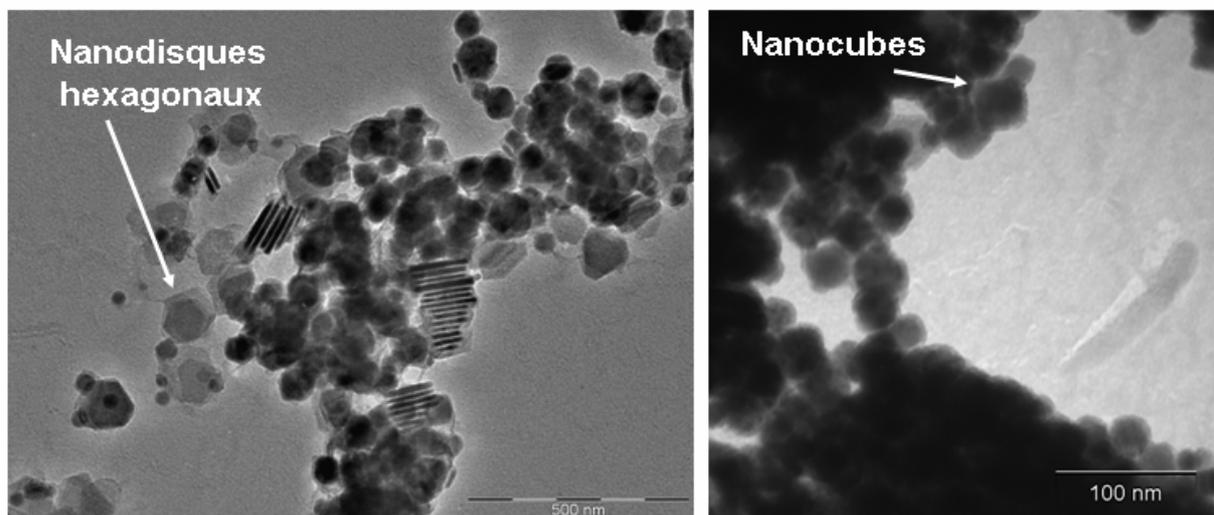


Figure VII.9. Observations MET de nanodisques hexagonaux et de nanocubes.

II. Identification des produits formés au cours de l'hydrolyse

II.1. Problématique

Comme nous l'avons vu au chapitre II, la capacité effective de stockage en hydrogène reste limitée dans le cas de solutions de NaBH_4 . Il est nécessaire, afin de l'augmenter, de diminuer la stœchiométrie de la réaction d'hydrolyse, c'est-à-dire d'aboutir à la formation de borates solides, comme produits de réaction, de formule équivalente $\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ces composés, se formant dans le système binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$, ont été étudiés en détails dans le chapitre V, et les équilibres, qu'ils peuvent former, ont été le sujet du chapitre VI. L'intérêt des expériences présentées ici est de coupler les connaissances acquises dans la partie cinétique (avec l'utilisation d'un mélange précatalysé) à celles obtenues dans l'étude des borates de sodium (avec la définition des domaines de stabilité en température et en composition de ces différentes phases). L'objectif est au final de démontrer la faisabilité d'une réaction d'hydrolyse en défaut d'eau aboutissant à une capacité effective de stockage en hydrogène la plus proche possible de la capacité théorique, 10,8 mass.%.

II.2. Caractérisation in-situ des borates formés par DRX Synchrotron

Le capillaire contenant le mélange précatalysé NaBH_4 - $n\text{CoA}$ est placé sous le faisceau de rayons X Synchrotron à température ambiante. La réaction d'hydrolyse est réalisée par circulation d'eau sous forme vapeur par de l'azote comme gaz vecteur. L'acquisition des clichés de diffraction est réalisée en fonction du temps.

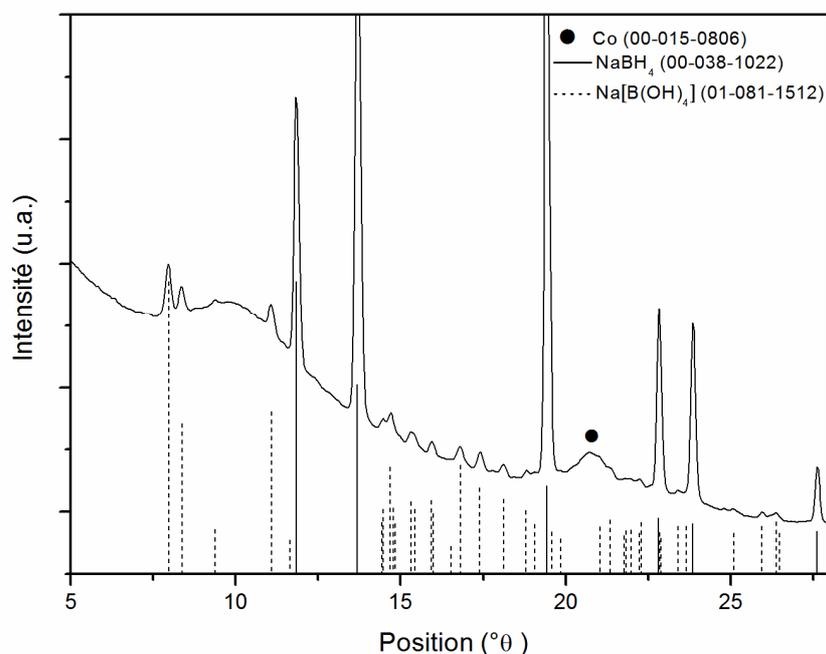


Figure VII.10. Caractérisation des phases formées par diffraction des rayons X Synchrotron in-situ après 5 h 30 d'hydrolyse du NaBH_4 . Pression et température ambiante.

Le diffractogramme présenté sur la Figure IV.7 a été obtenu après 5 h 30 min d'hydrolyse. Bien que l'on observe le cobalt métallique (ICDD#00-015-0806), la mise en évidence d'une phase borure Co_xB_y est, nous l'avons vu au chapitre IV, difficile, étant donnée l'importance des intensités des autres pics de diffraction. Par contre, on identifie clairement d'autres composés, ce qui nous renseigne sur l'évolution des réactifs et produits de l'hydrolyse au cours du temps.

NaBH_4 (ICDD#00-038-1022) est détecté par diffraction des rayons X. L'hydrolyse n'est pas complète après 5 h 30 min. Nous mettons ici en évidence un des problèmes rencontrés lorsque l'on travaille en défaut d'eau, à savoir la formation d'une couche de borates en surface des grains de NaBH_4 . Cette dernière joue le rôle de barrière de diffusion, limitant la réaction d'hydrolyse. En conséquence, la capacité de stockage en hydrogène restera faible car la réaction n'est pas complète. $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ICDD#081-1512) est mis en évidence comme produit de réaction. Celui-ci est bien cristallisé. Ce résultat est de première

importance dans l'étude du stockage de l'hydrogène dans les borohydrures alcalins. D'une part, car l'hydrate de métaborate stable qui devrait se former dans les conditions d'hydrolyse (température et pression ambiante) est $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en accord avec le diagramme binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ présenté au chapitre VI. L'obtention d'un hydrate de plus faible degré d'hydratation pourrait être expliqué par à une élévation de la température, due à l'exothermicité de la réaction. En effet, la réaction étant catalysée, le flux de chaleur est plus important, la température à la surface du catalyseur aussi. D'autre part, la formation d'un hydrate inférieur suppose une capacité effective de stockage en hydrogène supérieure (par exemple, 5,5 mass.% si $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est formé, 7,3 mass.% pour $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Enfin, la Figure VII.11 présente les diffractogrammes obtenus en fonction du temps au cours de l'hydrolyse catalysée du NaBH_4 , l'acquisition ayant été faite toutes les 2 minutes. $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ICDD#081-1512), bien cristallisé, est mis en évidence comme produit de la réaction, et ce, dès le début de la réaction (0 h 02 min, Figure VII.11). Ensuite, au fur et à mesure que la réaction a lieu, la quantité de $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ augmente au détriment du NaBH_4 qui est consommé^{xxxix}.

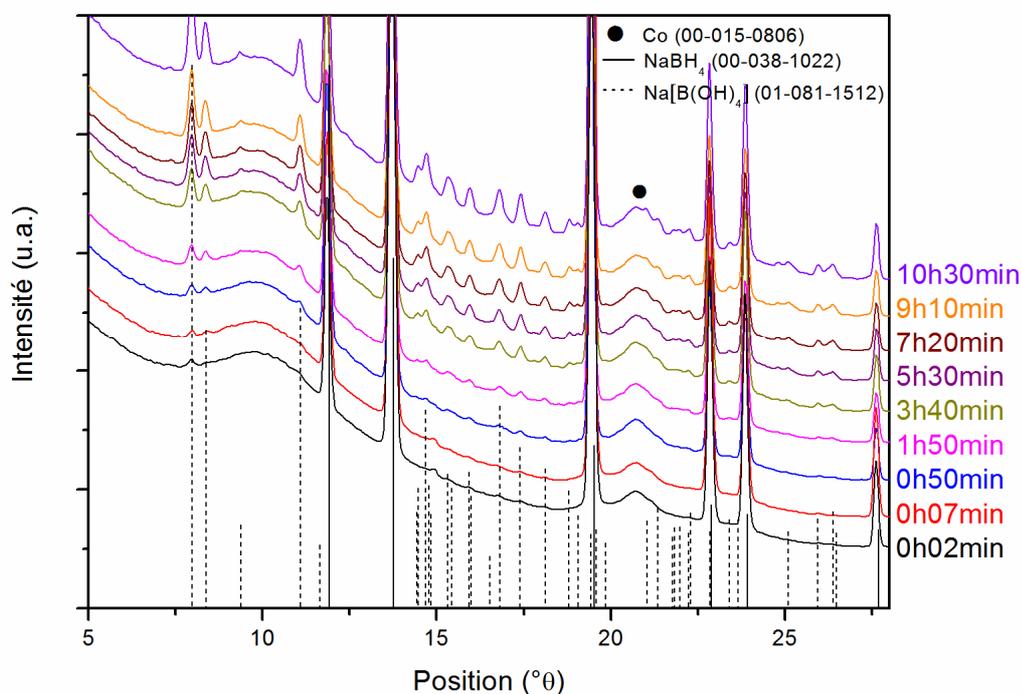


Figure VII.11. Caractérisation des phases formées par diffraction des rayons X Synchrotron in-situ pendant l'hydrolyse du NaBH_4 . Pression et température ambiante.

^{xxxix} Cette observation est basée sur l'intensité des pics de diffraction des composés respectifs et n'est que qualitative.

Cette caractérisation in-situ des produits formés reste une première étape qu'il serait intéressant de compléter par les expériences suivantes :

- Coupler la caractérisation des produits formés durant l'hydrolyse par une mesure précise du volume d'hydrogène généré. Cela pour démontrer que l'eau de déshydratation des produits de réaction pourrait être utilisée pour hydrolyser le NaBH_4 .
- Installer, sur le système d'hydrolyse mis en place au SNBL-ESRF, un contrôle de la température de la réaction afin de pouvoir caractériser in-situ les produits d'hydrolyse à différentes températures.
- Réaliser une étude en température (5-90 °C par exemple) à partir de NaBH_4 pur et d'un mélange précatalysé. Les produits formés dans les deux cas, pour une température de réaction donnée, devraient être différents étant donnée la cinétique de la réaction (et donc l'augmentation de température). Ceci permettrait de démontrer l'intérêt double à catalyser la réaction : d'une part augmenter la cinétique, d'autre part utiliser le flux de chaleur dégagé par la réaction exothermique pour entraîner la déshydratation des composés.

De plus, afin de palier au problème de formation d'une barrière de diffusion, il serait intéressant de réaliser ces mêmes expériences mais en utilisant du NaBH_4 sous forme nanométrique. Ce composé pourrait être directement synthétisé sous forme nanométrique, mais de nombreux paramètres restent à étudier. Des premiers résultats pourraient être obtenus en utilisant du NaBH_4 de granulométrie plus faible, en utilisant la technique de broyage mécanique^{xxxii}. Le rapport surface/volume étant plus important, la consommation en NaBH_4 devrait être supérieure. Par conséquent, la capacité effective de stockage en hydrogène devrait tendre vers la valeur théorique reliée au borate formé. Par exemple, la capacité effective de stockage devrait approcher 7,3 mass.% si $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est formé et si, dans le même temps, NaBH_4 est entièrement consommé.

^{xxxii} A titre indicatif, les grains de NaBH_4 utilisés avaient un diamètre moyen de 200 μm . On pourrait obtenir, par le broyage mécanique, des grains de l'ordre de quelques dizaines de microns.

Enfin, il reste toujours la question de l'identification de l'ensemble des phases formées, comme nous l'avons vu dans le cas des borates qui peuvent être des gels amorphes, notamment à haute température. Il serait intéressant de coupler la caractérisation des phases formées par diffraction des RX à des techniques spectroscopiques comme la spectroscopie Raman. Les spectres Raman des différents borates présentés au chapitre VI ont été réalisés dans ce but.

En résumé, les deux approches développées dans ce chapitre ont montré que, bien que l'hydrolyse du NaBH_4 soit un sujet de recherche développé depuis plusieurs dizaines d'années, le sujet et la problématique restent entiers. Malgré des réponses apportées par ce travail, il serait nécessaire d'approfondir les deux axes de recherche proposés :

- D'une part, en poursuivant l'étude de l'influence de la forme du catalyseur avec, comme première étape, la synthèse de nouvelles nanoformes à base de cobalt.
- D'autre part, en caractérisant in-situ les borates formés afin de trouver les conditions d'hydrolyse entraînant une capacité effective de stockage en hydrogène maximale.

Conclusion

Le développement du borohydrure de sodium comme solution de stockage de l'hydrogène se heurte à plusieurs verrous technologiques. Deux d'entre eux sont plus particulièrement liés à la libération de l'hydrogène stocké, qui se fait principalement par hydrolyse. Ces deux verrous, dont il est question ici, sont les suivants : une cinétique de réaction trop lente et une capacité massique de stockage en hydrogène effective trop faible. L'amélioration de ces deux verrous a guidé les recherches que nous avons développées dans le cadre de cette thèse de doctorat.

Notre premier axe de recherche avait pour objectif d'améliorer la cinétique de la réaction d'hydrolyse par l'utilisation de catalyseur métallique. Au regard de ses capacités catalytiques (publiées dans la littérature) et du coût modéré par rapport aux métaux nobles comme le ruthénium ou le platine, notre choix s'est porté sur des catalyseurs à base de cobalt. Une première approche a consisté à étudier la cinétique de la réaction d'hydrolyse catalysée par des nanoparticules de cobalt, qui nous ont servi de catalyseur de référence. La variation des paramètres cinétiques (température (5-90 °C) et quantité de catalyseur (5-20 mass.%)) a permis de déterminer les taux d'hydrogène générés et d'observer que ce catalyseur modèle présentait une très bonne cinétique de réaction. L'exploitation de ces données a démontré que le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood décrivait la cinétique de la réaction d'hydrolyse du NaBH_4 catalysée par des nanoparticules de cobalt, dans nos conditions expérimentales. Ce modèle suppose qu'il y ait adsorption à la surface du catalyseur des deux réactifs BH_4^- et H_2O . Un mécanisme décrivant la réaction d'hydrolyse catalysée a été discuté. Celui-ci postule que les deux espèces BH_4^- et H_2O s'adsorbent sur deux sites actifs différents, le premier de type A, excédentaire en électrons et le second de type B, déficitaire en électrons. Il est suggéré que la réaction d'hydrolyse se décompose en plusieurs étapes, en accord avec les données de la littérature, dont les principales sont la formation et l'hydrolyse d'espèces intermédiaires de type $\text{BH}_{4-z}(\text{OH})_z$ ^{xxxiii}.

La deuxième approche avait pour objet l'identification de la phase catalytiquement active au cours de l'hydrolyse du NaBH_4 catalysée par des espèces à base de cobalt. La majorité des études de la littérature présente un borure de cobalt Co_xB_y comme phase active, mais ni sa stœchiométrie réelle, ni sa formation n'ont été clairement démontrées. Notre

^{xxxiii} Ces résultats font l'objet de deux articles en cours de rédaction. Le premier concernera la cinétique de la réaction d'hydrolyse et démontrera qu'à partir des nanoparticules de cobalt utilisées, la cinétique est décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Le deuxième concernera le mécanisme de la réaction d'hydrolyse en accord avec ce modèle cinétique.

approche a consisté à caractériser dans un premier temps les nanoparticules de référence avant et après hydrolyse. Bien qu'une évolution en surface du catalyseur et la présence de bore après hydrolyse aient été démontrées, nous ne sommes pas parvenus à identifier la phase active formée sur ce catalyseur modèle. Cependant différentes phases ont été mises en évidence sur ces particules avant et après hydrolyse : Co_3O_4 , CoO , $\text{Co}(\text{OH})_2$ et CoCO_3 . Ces composés, pris purs, ont ensuite été étudiés séparément comme catalyseur, afin de connaître leur influence sur la cinétique globale de la réaction catalysée par des nanoparticules de cobalt. L'oxyde et le carbonate de cobalt présentent une cinétique de dégagement comparable au catalyseur de référence. De plus, une étude approfondie des composés avant et après hydrolyse a permis de mettre en évidence, d'une part, une réaction surfacique et, d'autre part, la formation de cobalt métallique et d'oxyde de cobalt CoO lorsque les hydrolyses sont catalysées par Co_3O_4 , CoO , $\text{Co}(\text{OH})_2$. L'hydrolyse catalysée par CoCO_3 est un cas particulier puisque nous mettons en évidence la formation du borure de cobalt Co_2B . En se basant sur ces résultats, une discussion a ensuite été proposée sur la nature des sites d'adsorption de BH_4^- et de H_2O à la surface de ces trois phases. Chaque composé présenterait des sites de type A et B, aptes à l'adsorption de BH_4^- et de H_2O ^{xxxiv}. De plus, nous avons montré que, l'adsorption d'eau se faisant sur des sites déficitaires en électrons, les sites situés sur des défauts cristallographiques (macles, arêtes, coins, marches) devraient jouer un rôle primordial dans la cinétique de la réaction d'hydrolyse. Des résultats préliminaires ont été obtenus à ce sujet en comparant l'activité catalytique de nanodisques de cobalt en comparaison aux nanoparticules de référence.

Notre deuxième axe de recherche concernait les produits de réaction formés, qui sont des borates de formule équivalente $\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Plus ces borates possèdent un pseudo-degré d'hydratation élevé et plus la capacité de stockage massique en hydrogène effective est faible. Par conséquent, l'objectif de cette partie était de déterminer les domaines de stabilité en température et en composition des différents composés susceptibles de se former au cours de l'hydrolyse. Pour cela, les borates se formant à l'issue de l'hydrolyse ont été, dans un premier

^{xxxiv} Ces résultats font l'objet d'un troisième article en cours de rédaction, orienté sur la mise en évidence des phases actives formées au cours de l'hydrolyse et des sites d'adsorption possibles.

temps, synthétisés. Au cours de cette étude, un nouveau borate de sodium, $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$ a été mis en évidence^{xxxv}. Au total, les borates ainsi identifiés sont au nombre de cinq :

- $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$.
- $\text{NaBO}_2 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$.
- $\text{NaBO}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]$.
- NaBO_2 ou $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$.

La caractérisation de chacun de ces composés a permis de connaître leur structure cristallographique et leur pseudo-degré d'hydratation. Les domaines de stabilité en température ont été déterminés par analyse thermique. Enfin, les signatures spectroscopiques de tous les composés ont été obtenues, ainsi que les diffractogrammes de rayons X, afin de faciliter leurs identifications. De plus, l'étude des différents équilibres se formant entre ces composés et l'eau a abouti à la détermination du diagramme binaire d'équilibres entre phase $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à pression atmosphérique, résumant la stabilité en composition et en température des différents composés^{xxxvi}.

L'ensemble des informations regroupées par ces deux axes de recherche devrait permettre de déterminer les conditions d'hydrolyse optimale pour obtenir une capacité de stockage massique en hydrogène maximale. Un premier résultat intéressant a été obtenu en collaboration avec Y. Filinchuk de la « Swiss Norwegian Beam Line » à l'ESRF. Une caractérisation in-situ des borates formés au cours de l'hydrolyse catalysée du NaBH_4 en défaut d'eau à température ambiante a permis de mettre en évidence la formation du composé $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ au lieu de $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ce premier résultat démontre l'importance de la cinétique dans l'élévation de la température du milieu réactionnel, entraînant la « déshydratation » du borate.

Finalement, bien que ce travail ait apporté des réponses fondamentales concernant la réaction d'hydrolyse, plusieurs axes de recherche, précisément trois, restent à explorer. Le premier, orienté sur la cinétique de la réaction d'hydrolyse, concerne l'identification des intermédiaires d'hydrolyse (c'est-à-dire ceux proposées dans le mécanisme d'hydrolyse au

^{xxxv} La structure cristallographique, le comportement thermique et les signatures Infrarouge et Raman du composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$ sont l'objet d'un article en cours de soumission.

^{xxxvi} Le diagramme sera décrit et discuté dans un dernier article en cours de rédaction.

chapitre III), qu'ils soient en solution et/ou adsorbés en surface du catalyseur. Les premiers seraient caractérisés in-situ par RMN liquide alors que les seconds par spectroscopie Infrarouge. Le deuxième axe de recherche peut se focaliser sur l'identification de la phase active et représente, à lui seul, un nouveau travail de thèse. Les premières expériences pourraient être des mesures d'adsorption de molécules sondes afin de qualifier plus précisément mais aussi de quantifier les sites catalytiques de surface de type A et B, et ce pour les phases actives que nous avons identifiées dans notre étude. Enfin, le troisième et dernier axe de recherche est la caractérisation in-situ des borates formés au cours de l'hydrolyse catalysée du NaBH_4 mais, cette fois, lors d'hydrolyses réalisées à différentes températures. Une mesure couplée du volume d'hydrogène généré permettrait d'apporter des réponses précises sur la possibilité d'utiliser l'eau d'hydratation afin de réagir avec le NaBH_4 . Cette dernière thématique a l'avantage de combiner les connaissances acquises par les deux axes développés dans ce travail et pourrait aboutir aux paramètres optimisés d'hydrolyse, directement destinés au développement d'applications technologiques.

Dans un cadre plus général, il est intéressant de discuter de l'avenir du NaBH_4 en tant que solution de stockage. Peu d'équipes en France ont exploré cette voie de stockage mais le nombre de publications, pas moins de 1900 articles^{xxxvii}, montre clairement l'intérêt porté par la communauté scientifique internationale pour l'hydrolyse du NaBH_4 . Bien que l'étude de cette réaction comme solution de stockage ait déjà été envisagée dans les années 1950, la production d'articles sur ce sujet a explosé durant ces trois dernières années (40 % des articles cités dans ce mémoire ont été publiés entre 2006 et 2009). Parmi cette littérature récente, 80 % des articles ont été dédiés à l'étude de catalyseurs et à la cinétique de la réaction d'hydrolyse alors que seulement 7 % concernait les borates formés.

L'hydrolyse du NaBH_4 était présentée au début de ce travail comme une solution prometteuse d'avenir, assurant un dégagement contrôlé d'hydrogène et une facilité de mise en œuvre. Cependant, la formation des borates, inconvénient majeur puisque rendant la réaction irréversible, associée au coût de production du borohydrure de sodium, ont abouti en 2007 à une décision du Département Américain de l'Énergie (US DOE) de ne plus poursuivre de recherches sur cette voie de stockage aux États-Unis. Malgré cela, des projets industriels

^{xxxvii} Recherche bibliographique réalisée le 14 Septembre 2009 à l'aide du logiciel SciFinder Scholar. Période : 1968-2009. Mot-clés : Hydrolysis of sodium borohydride.

débutent encore à propos de l'hydrolyse catalysée des borohydrures alcalins. Des sociétés comme ??? commercialisent déjà des systèmes fournissant de l'électricité pour des applications nomades comme les téléphones portables. Ces systèmes sont basés sur le stockage de l'hydrogène à travers NaBH_4 et sa génération par hydrolyse. Bien qu'il soit nécessaire de prendre en compte la masse de l'ensemble du système d'hydrolyse, l'hydrolyse du NaBH_4 permet d'envisager, par ce travail et dès aujourd'hui, des capacités de stockage massiques allant jusqu'à 7,3 mass.% avec l'obtention de $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comme produit de réaction. Les perspectives à ce travail permettent d'envisager des capacités de stockage de 9,4 mass.% si le mécanisme de formation de $\text{NaBO}_2 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ était approfondi. C'est dans cette direction que devraient être poursuivis les travaux de recherche.

De plus, la régénération des borates en borohydrure a fait l'objet ces dernières années de nombreux travaux visant à déstabiliser les borates par l'utilisation d'hydrure métallique comme MgH_2 . Cette régénération est actuellement un défi scientifique et technologique. Etant donnée la barrière énergétique de synthèse du NaBH_4 à partir de NaBO_2 , le coût de production est pour l'instant trop important, classant pour le coup l'hydrolyse du NaBH_4 comme une voie de stockage irréversible. Dans l'hypothèse où ce défi serait relevé, l'hydrolyse des borohydrures alcalins restera une des voies de stockage de l'hydrogène les plus prometteuses avec des capacités de stockage massique théorique de 10,8 mass.% pour NaBH_4 et jusqu'à 18 mass.% pour LiBH_4 , justifiant la poursuite, par certaines équipes, de cette voie de recherche.

Annexes

Annexe A. Calculs d'incertitude.

I. Préparation des expériencesQuantité de catalyseur dans le mélange précatalysé : Q Mesure de masse : $\Delta m = \pm 1$ mgParamètres mesurés : m_{cata} et m_{NaBH_4}

$$\text{Formule : } Q = \frac{m_{cata}}{m_{cata} + m_{NaBH_4}} * 100 \quad \text{Eq. A1}$$

$$\text{Incertainde : } \Delta Q = \left(\frac{\Delta m_{cata}}{m_{cata}} + \frac{\Delta m_{cata}}{m_{cata} + m_{NaBH_4}} + \frac{\Delta m_{NaBH_4}}{m_{cata} + m_{NaBH_4}} \right) * Q \quad \text{Eq. A2}$$

Masse du mélange précatalysé utilisée pour un essai : $m_{mélange}$ Mesure de masse : $\Delta m = \pm 0,1$ mg

La masse de mélange précatalysé est déterminée par pesée du tube à essai avant et après remplissage.

Paramètres mesurés : m_{avant} et $m_{après}$

$$\text{Formule : } m_{mélange} = m_{après} - m_{avant} \quad \text{Eq. A3}$$

$$\text{Incertainde : } \Delta m_{mélange} = \Delta m_{après} + \Delta m_{avant} \quad \text{Eq. A4}$$

Masse de $NaBH_4$ contenue dans la masse de mélange précatalysé : m_{NaBH_4}

$$\text{Formule : } m_{NaBH_4} = m_{mélange} * (1 - Q) \quad \text{Eq. A5}$$

$$\text{Incertainde : } \Delta m_{NaBH_4} = \left(\frac{\Delta m_{mélange}}{m_{mélange}} + \frac{\Delta Q}{Q} \right) * m_{NaBH_4} \quad \text{Eq. A6}$$

Nombre de moles de $NaBH_4$ contenues dans la masse de mélange précatalysé : $n_{NaBH_4}^0$

$$\text{Formule : } n_{NaBH_4}^0 = \frac{m_{NaBH_4}}{M_{NaBH_4}} \text{ avec } M_{NaBH_4} = 37,79 \text{ g.mol}^{-1} \quad \text{Eq. A7}$$

$$\text{Incertainde : } \Delta n_{NaBH_4}^0 = \left(\frac{\Delta m_{NaBH_4}}{m_{NaBH_4}} \right) * n_{NaBH_4}^0 \quad \text{Eq. A8}$$

Masse de catalyseur contenue dans la masse de mélange précatalysé : m_{cata}

Formule :
$$m_{cata} = m_{mélange} - m_{NaBH_4} \quad \text{Eq. A9}$$

Incertitude :
$$\Delta m_{cata} = \Delta m_{mélange} + \Delta m_{NaBH_4} \quad \text{Eq. A10}$$

II. Expériences

Les expériences consistent à réaliser l'hydrolyse d'un mélange précatalysé par de l'eau. Le volume d'hydrogène généré est mesuré en fonction du temps pour différentes températures et différentes configurations.

Incertitudes d'appareillage :

- Mesure de volume V : $\Delta V = \pm 1$ mL
- Mesure du temps t : $\Delta t = \pm 1$ s ; $\Delta t = \pm 0,02$ min
- Mesure de température à cœur de réacteur T_r : $\Delta T_r = \pm 1$ °C
- Mesure de température eau colonne T_e : $\Delta T_e = \pm 1$ °C
- Mesure de température salle T_{amb} : $\Delta T_{amb} = \pm 1$ °C
- Mesure de la pression atmosphérique P_{amb} : $\Delta P_{amb} = \pm 100$ Pa
- Mesure Volume mort dans la colonne V_0 : $V_0 = 84,1$ mL ; $\Delta V_0 = \pm 0,2$ mL
- Mesure du volume d'eau injectée V_e : $\Delta V_e = \pm 0,02$ mL
- Mesure de la hauteur de la colonne d'eau initiale H° : $\Delta H^\circ = \pm 1$ mm
- Proportionnalité des graduations de la colonne d'eau

$$L_1 = (181 \pm 1) \text{ mm mesuré ; } L_2 = 330 \text{ mL}$$

Le volume de gaz mesuré au cours d'un essai est relié au volume d'hydrogène généré et au volume occupé par l'eau sous forme de gaz. Le but des calculs suivants est d'exprimer le volume réel d'hydrogène généré $V_{H_2}^{réel}$ et l'incertitude sur ce volume $\Delta V_{H_2}^{réel}$.

Calcul de la pression interne à la colonne d'eau à t : P_e

Le volume mesuré en fonction du temps, V , est relié au déplacement du niveau de la colonne d'eau. Ce volume contient l'hydrogène généré et la vapeur d'eau en équilibre avec l'eau de la colonne. Il est nécessaire de connaître la pression due à une colonne d'eau de hauteur H . Cette

pression est reliée à la hauteur de la colonne d'eau, H , et à la masse volumique de l'eau suivant l'Eq. A11 :

$$P_e = g \cdot H \cdot \rho \quad \text{Eq. A11}$$

g étant la constante d'accélération de la pesanteur (considérée comme sans incertitude dans les calculs).

Calcul de la hauteur de la colonne d'eau à t : $H(t)$

La hauteur de la colonne d'eau est reliée directement au volume de gaz mesuré au cours de l'essai.

$$\text{Formule :} \quad H = H^0 - \left(V \cdot \frac{L_1}{L_2} \right) \quad \text{Eq. A12}$$

$$\text{Incetitude :} \quad \Delta H = \Delta H^0 + \frac{L_1}{L_2} \Delta V + \frac{V}{L_2} \Delta L_1 \quad \text{Eq. A13}$$

Calcul de la masse volumique de l'eau en fonction de la température : ρ

$$\text{Formule :} \quad \rho = A_1 \cdot T^3 + A_2 \cdot T^2 + A_3 \cdot T + A_4 \quad \text{Eq. A14}$$

$$\text{Incetitude :} \quad \Delta \rho = (3A_1 \cdot T^2 + 2A_2 \cdot T + A_3) \cdot \Delta T \quad \text{Eq. A15}$$

A_1 , A_2 , A_3 et A_4 sont des constantes indépendantes de la température ou du temps, dont les valeurs sont les suivantes [CRC] : $A_1 = 0,00002 \text{ kg.m}^{-3} \cdot \text{K}^{-3}$; $A_2 = -0,0059 \text{ kg.m}^{-3} \cdot \text{K}^{-2}$; $A_3 = 0,0202 \text{ kg.m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$; $A_4 = 999,95 \text{ kg.m}^{-3}$

Connaissant l'incertitude sur la hauteur de la colonne d'eau et sur la masse volumique de l'eau, on détermine l'incertitude sur la pression due à la colonne d'eau, ΔP_e

$$\text{Formule :} \quad \Delta P_e = \left(\frac{\Delta H}{H} + \frac{\Delta \rho}{\rho} \right) \cdot P_e \quad \text{Eq. A16}$$

Pression relative dans la colonne : P_r

Connaissant la pression due à une colonne d'eau de hauteur H et la pression atmosphérique lors d'un essai, on peut déduire la pression relative au dessus du niveau d'eau.

$$\text{Formule :} \quad P_r = P_{atm} - P_e \quad \text{Eq. A17}$$

$$\text{Incetitude :} \quad \Delta P_r = \Delta P_{atm} + \Delta P_e \quad \text{Eq. A18}$$

Pression en H₂ dans la colonne : P_{H2}

La pression relative au dessus du niveau de la colonne d'eau est la somme de la pression partielle en hydrogène P_{H2} et de la pression de vapeur saturante de l'eau P_{vs}. La pression partielle en hydrogène est donc déduite de l'Eq. A19 :

$$P_{H_2} = P_r - P_{vs} \quad \text{Eq. A19}$$

Pression de Vapeur saturante de l'eau à T : P_{vs}

$$\text{Formule : } P_{vs} = B_1 \cdot T^6 + B_2 \cdot T^5 + B_3 \cdot T^4 + B_4 \cdot T^3 + B_5 \cdot T^2 + B_6 \cdot T + B_7 \quad \text{Eq. A20}$$

$$\text{Incertainde : } \Delta P_{vs} = (6B_1 \cdot T^5 + 5B_2 \cdot T^4 + 4B_3 \cdot T^3 + 3B_4 \cdot T^2 + 2B_5 \cdot T + B_6) \cdot \Delta T \quad \text{Eq. A21}$$

B₁, B₂, B₃, B₄, B₅, B₆ et B₇ étant des constantes indépendantes de la température ou du temps, dont les valeurs sont les suivantes [CRC] : B₁= 5.10⁻⁹ Pa.K⁻⁶; B₂= 0,000002 Pa.K⁻⁵; B₃= 0,0003 Pa.K⁻⁴; B₄= 0,0267 Pa.K⁻³; B₅= 1,5825 Pa.K⁻²; B₆= 54,743 Pa.K⁻¹; B₇= 836,41 Pa.

L'incertitude sur la pression partielle en hydrogène se déduit donc directement :

$$\Delta P_{H_2} = \Delta P_r + \Delta P_{vs} \quad \text{Eq. A22}$$

Volume d'hydrogène calculé : V_{H2}

Finalement, connaissant la pression partielle en hydrogène P_{H2}, la pression relative dans la colonne P_r, le volume mort V₀ (volume occupé par le gaz dans la colonne lorsque le niveau est à zéro), et le volume de gaz généré au cours du temps V, le volume d'hydrogène est calculé par l'Eq. A23 :

$$\text{Formule : } V_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P_r} \cdot (V_0 + V) \quad \text{Eq. A23}$$

Le calcul d'incertitude n'est pas trivial, V_{H2} étant fonction de plusieurs paramètres V_{H2}(P_{H2}, P_r, V₀, V). Nous développons dans les équations suivantes le détail de ce calcul.

Par la méthode des dérivées partielles, l'expression générale est la suivante :

$$dV_{H_2} = \left| \frac{\partial V_{H_2}}{\partial P_{H_2}} \right| dP_{H_2} + \left| \frac{\partial V_{H_2}}{\partial P_r} \right| dP_r + \left| \frac{\partial V_{H_2}}{\partial V_0} \right| dV_0 + \left| \frac{\partial V_{H_2}}{\partial V} \right| dV \quad \text{Eq. A24}$$

ce qui donne pour l'expression de dV_{H_2} :

$$dV_{H_2} = \left(\frac{V_0 + V}{P_r} \right) dP_{H_2} - \left(\frac{P_{H_2} (V_0 + V)}{P_r^2} \right) dP_r + \frac{P_{H_2}}{P_r} dV_0 + \frac{P_{H_2}}{P_r} dV \quad \text{Eq. A25}$$

d'où

$$\Delta V_{H_2} = \left(\frac{V_0 + V}{P_r} \right) \Delta P_{H_2} + \left(\frac{P_{H_2} (V_0 + V)}{P_r^2} \right) \Delta P_r + \frac{P_{H_2}}{P_r} \Delta V_0 + \frac{P_{H_2}}{P_r} \Delta V \quad \text{Eq. A26}$$

Volume réel d'hydrogène généré : $V_{H_2}^{réel}$

A l'instant t , le volume mort au dessus de la colonne étant V_0 , l'hydrogène occupe un volume $V+V_0$. Le volume réel d'hydrogène généré est donc :

$$\text{Formule :} \quad V_{H_2}^{réel} = V_{H_2} - V_{H_2}^{t=0} \quad \text{Eq. A27}$$

$$\text{Incertitude :} \quad \Delta V_{H_2}^{réel} = \Delta V_{H_2} + \Delta V_{H_2}^{t=0} \quad \text{Eq. A28}$$

Pourcentage d'hydrogène généré : p_{H_2}

Connaissant le volume d'hydrogène généré à l'instant t , $V_{H_2}^{réel}$, on peut calculer le pourcentage d'hydrogène généré en se basant sur le volume d'hydrogène théorique généré si la réaction est complète.

$$\text{Formule :} \quad p_{H_2} = \frac{V_{H_2}^{réel}}{V_{H_2,\max}^{théo}} \quad \text{Eq. A29}$$

$$\text{Incertitude :} \quad \Delta(p_{H_2}) = \left(\frac{\Delta(V_{H_2}^{réel})}{V_{H_2}^{réel}} + \frac{\Delta(V_{H_2,\max}^{théo})}{V_{H_2,\max}^{théo}} \right) \cdot p_{H_2} \quad \text{Eq. A30}$$

avec

Volume d'hydrogène théorique maximum si réaction complète : $V_{H_2,\max}^{théo}$

$$\text{Formule :} \quad V_{H_2,\max}^{théo} = 4 \cdot R \cdot \frac{m_{NaBH_4}}{M_{NaBH_4}} \cdot \frac{T_{amb}}{P_{amb}} \quad \text{Eq. A31}$$

$$\text{Incertitude :} \quad \Delta(V_{H_2,\max}^{théo}) = \left(\frac{\Delta(m_{NaBH_4})}{m_{NaBH_4}} + \frac{\Delta T_{amb}}{T_{amb}} + \frac{\Delta P_{amb}}{P_{amb}} \right) \cdot V_{H_2,\max}^{théo} \quad \text{Eq. A32}$$

III. Exploitation des résultats

III.1. Taux d'hydrogène généré

A partir des expériences, l'exploitation des résultats consiste à tracer $V_{H_2}^{réel}=f(t)$ pour différentes températures et différentes quantités de catalyseur. Le tracé des barres d'erreur sur le graphique est direct puisque nous connaissons $\Delta V_{H_2}^{réel}$ d'après le calcul précédent et l'incertitude sur la mesure du temps, Δt .

On veut connaître ici l'incertitude sur le taux d'hydrogène généré r , Δr . Celui-ci permettra de déterminer l'énergie apparente d'activation E_a et son incertitude ΔE_a , par le tracé du graphique $\ln(r)=f(1/T)$. De plus, l'ordre apparent par rapport au catalyseur ϕ et son incertitude $\Delta\phi$ seront obtenus par le tracé du graphique $\ln(r)=f(\ln(m_{cata}))$.

Taux d'hydrogène généré : r

Le taux d'hydrogène généré r (Eq. A33) est directement égal à la pente de la droite de linéarisation de l'étape III lors du tracé de $V_{H_2}^{réel} = f(t)$ ^{xxxviii}. Une fois la linéarisation effectuée, le taux r est déterminé par un calcul de pente en utilisant deux points a et b appartenant à la droite. Le point a correspond à un temps t_a où le volume d'hydrogène généré réel est $V_{H_2,a}^{réel}$. De manière identique, le point b correspond à un temps t_b et un volume $V_{H_2,b}^{réel}$.

$$r = \frac{V_{H_2,b}^{réel} - V_{H_2,a}^{réel}}{t_b - t_a} \quad \text{Eq. A33}$$

Ainsi, l'incertitude sur le taux r peut se calculer par la méthode des dérivées partielles :

$$dr = \frac{\partial r}{\partial V_{H_2,b}^{réel}} \cdot dV_{H_2,b}^{réel} + \frac{\partial r}{\partial V_{H_2,a}^{réel}} \cdot dV_{H_2,a}^{réel} + \frac{\partial r}{\partial (t_b - t_a)} \cdot d(t_b - t_a) \quad \text{Eq. A34}$$

en développant

$$dr = \left(\frac{1}{t_b - t_a} \right) \cdot (dV_{H_2,b}^{réel} - dV_{H_2,a}^{réel}) - \frac{V_{H_2,b}^{réel} - V_{H_2,a}^{réel}}{(t_b - t_a)^2} \cdot (dt_b - dt_a) \quad \text{Eq. A35}$$

et finalement :

$$\Delta r = \left(\frac{1}{t_b - t_a} \right) \cdot (\Delta V_{H_2,b}^{réel} + \Delta V_{H_2,a}^{réel}) + \frac{V_{H_2,b}^{réel} - V_{H_2,a}^{réel}}{(t_b - t_a)^2} \cdot (\Delta t_b + \Delta t_a) \quad \text{Eq. A36}$$

^{xxxviii} Cf. Chapitre I, p. 50.

Energie d'activation : E_a

Connaissant le taux d'hydrogène généré pour chaque température, le tracé de $\ln(r)=f(1/T)$ est extrapolé à une droite dont la pente de linéarisation est α . On déduit l'énergie d'activation E_a d'après la loi d'Arrhenius : $E_a=\alpha R$, avec R la constante des gaz parfaits. Il est donc nécessaire, pour connaître l'incertitude sur la pente α du tracé de $\ln(r)=f(1/T)$, de tracer les barres d'erreurs sur le graphique $\ln(r)=f(1/T)$, donc de connaître l'incertitude sur $\ln(r)$ et l'incertitude sur $1/T$.

Calcul de $\Delta(\ln(r))$ connaissant Δr

Soit $K = \ln(r)$.

Alors $\ln(K) = \ln(\ln(r))$. La dérivée de cette expression est :

$$\frac{d(\ln(K))}{dK} = \frac{d(\ln(\ln(r)))}{dr} \quad \text{Eq. A37}$$

ce qui donne :

$$\frac{dK}{K} = \frac{1}{r \cdot \ln(r)} dr \quad \text{car } (\ln(\ln(x)))' = \frac{1}{x \cdot \ln(x)} dx \quad \text{Eq. A38}$$

En maximisant l'erreur :

$$\Delta K = \left(\frac{1}{r \cdot \ln(r)} \Delta r \right) \cdot K \quad \text{Eq. A39}$$

et si maintenant on remplace $K=\ln(r)$:

$$\Delta(\ln(r)) = \left(\frac{1}{r \ln(r)} \Delta r \right) \ln(r) \quad \text{Eq. A40}$$

ce qui s'écrit plus simplement :

$$\Delta(\ln(r)) = \frac{\Delta r}{r} \quad \text{Eq. A41}$$

Calcul de $\Delta(1/T)$ connaissant ΔT

Soit $x = \frac{1}{T}$

$$\begin{aligned} \ln(x) &= \ln(1) - \ln(T) \\ \ln(x) &= 0 - \ln(T) \end{aligned} \quad \text{Eq. A42}$$

En dérivant l'Eq. A42, il vient l'Eq. A43.a. et en maximisant l'erreur et en réorganisant, on obtient l'Eq. A43.b. :

$$\frac{dx}{x} = -\frac{dT}{T}$$

a.

Eq. A43

$$\Delta x = \left(\frac{\Delta T}{T} \right) \cdot x$$

b.

Et comme $x = \frac{1}{T}$ alors :

$$\Delta \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta T}{T^2}$$

Eq. A44

Incertitude sur α : $\Delta\alpha$

Comme précédemment, en choisissant deux points a et b passant par la droite de linéarisation :

Formule :

$$\alpha = \frac{\ln(r_b) - \ln(r_a)}{\left(\frac{1}{T_b} \right) - \left(\frac{1}{T_a} \right)}$$

Eq. A45

Incertitude :

$$\Delta\alpha = \left(\frac{1}{\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_a}} \right) \cdot \left(\Delta \ln(r_a) + \Delta \ln(r_b) \right) + \frac{\left(\ln(r_b) - \ln(r_a) \right)}{\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_a} \right)^2} \cdot \left(\Delta \left(\frac{1}{T_b} \right) + \Delta \left(\frac{1}{T_a} \right) \right)$$

Eq. A46

Finalement, on déduit l'incertitude sur l'énergie d'activation ΔE_a , connaissant l'incertitude sur la pente de la droite de linéarisation $\Delta\alpha$.

$$\Delta E_a = \left(\frac{\Delta\alpha}{\alpha} \right) E_a$$

Eq. A47

Détermination de l'ordre apparent par rapport au catalyseur : ϕ

L'ordre apparent par rapport au catalyseur ϕ est égal à la pente de linéarisation du tracé de $\ln(r) = f(\ln(m_{cata}))$. Il est donc nécessaire, pour déterminer l'incertitude sur l'ordre apparent ϕ de déterminer l'incertitude sur $\ln(m_{cata})$: $\Delta(\ln(m_{cata}))$.

Calcul de $\Delta(\ln(m_{cata}))$ connaissant Δm_{cata}

Le calcul est identique à celui de $\Delta(\ln(r))$ (cf. Eq. A37 à Eq. A41) avec $K = \ln(m_{cata})$

Par conséquent, l'incertitude sur m_{cata} est :

$$\Delta(\ln(m_{cata})) = \frac{\Delta m_{cata}}{m_{cata}} \quad \text{Eq. A48}$$

Incertitude sur ϕ : $\Delta\phi$

Comme précédemment, en choisissant deux points a et b passant par la droite de linéarisation :

$$\text{Formule :} \quad \phi = \frac{\ln(r_b) - \ln(r_a)}{\ln(m_{cata})_b - \ln(m_{cata})_a} \quad \text{Eq. A49}$$

$$\text{Incertitude :} \quad \text{Eq. A50}$$

$$\Delta\phi = \left(\frac{1}{\ln(m_{cata})_b - \ln(m_{cata})_a} \right) \cdot (\Delta \ln(r_a) + \Delta \ln(r_b)) + \frac{(\ln(r_b) - \ln(r_a))}{(\ln(m_{cata})_b - \ln(m_{cata})_a)^2} \cdot (\Delta \ln(m_{cata})_a + \Delta \ln(m_{cata})_b)$$

III.2. Modèle cinétique simple

Le modèle cinétique simple se base sur l'évolution de la concentration en NaBH_4 au cours du temps. Cette concentration est déduite du volume d'hydrogène réel généré au cours du temps en supposant qu'une mole de NaBH_4 libère quatre moles d'hydrogène.

Nombre de moles d'hydrogène généré : n_{H_2}

$$\text{Formule :} \quad n_{H_2} = \frac{V_{H_2}^{réel} P_{H_2}}{RT_{amb}} \quad \text{Eq. A51}$$

$$\text{Incertitude :} \quad \Delta n_{H_2} = \left(\frac{\Delta V_{H_2}^{réel}}{V_{H_2}^{réel}} + \frac{\Delta P_{H_2}}{P_{H_2}} + \frac{\Delta T_{amb}}{T_{amb}} \right) n_{H_2} \quad \text{Eq. A52}$$

Nombre de moles de NaBH_4 : n_{NaBH_4}

Afin de déterminer la concentration en NaBH_4 au cours du temps, il est nécessaire de connaître le nombre de moles de NaBH_4 au cours du temps, n_{NaBH_4} . Ce nombre de moles est maximal au début de l'essai $n_{\text{NaBH}_4}^0$ et il diminue au fur et à mesure que l'hydrogène est généré.

$$\text{Formule :} \quad n_{\text{NaBH}_4} = n_{\text{NaBH}_4}^0 - \frac{n_{H_2}}{4} \quad \text{Eq. A53}$$

$$\text{Incertitude :} \quad \Delta n_{\text{NaBH}_4} = \Delta n_{\text{NaBH}_4}^0 + \Delta n_{H_2} \quad \text{Eq. A54}$$

Concentration en NaBH_4 au cours du temps : $[\text{NaBH}_4]$

$$\text{Formule :} \quad [\text{NaBH}_4] = \frac{n_{\text{NaBH}_4}}{V_e} \quad \text{Eq. A55}$$

$$\text{Incertitude :} \quad \Delta[\text{NaBH}_4] = \left(\frac{\Delta n_{\text{NaBH}_4}}{n_{\text{NaBH}_4}} + \frac{\Delta V_e}{V_e} \right) [\text{NaBH}_4] \quad \text{Eq. A56}$$

Un cas particulier est la concentration en NaBH_4 initiale au temps $t = 0$, $[\text{NaBH}_4]^0$, qui se déduit des formules suivantes :

$$\text{Formule :} \quad [\text{NaBH}_4]^0 = \frac{n_{\text{NaBH}_4}^0}{V_e} \quad \text{Eq. A57}$$

$$\text{Incertitude :} \quad \Delta[\text{NaBH}_4]^0 = \left(\frac{\Delta n_{\text{NaBH}_4}^0}{n_{\text{NaBH}_4}^0} + \frac{\Delta V_e}{V_e} \right) [\text{NaBH}_4]^0 \quad \text{Eq. A58}$$

Connaissant la concentration en NaBH_4 au cours du temps, l'exploitation des données d'après le modèle cinétique simple permet de déterminer l'ordre de la réaction par rapport à NaBH_4 .

Ordre 0 : évolution de $[\text{NaBH}_4]^0 - [\text{NaBH}_4]^t$ en fonction du temps : y_0

$$\text{Formule :} \quad y_0 = [\text{NaBH}_4]^0 - [\text{NaBH}_4]^t \quad \text{Eq. A59}$$

$$\text{Incertitude :} \quad \Delta y_0 = \Delta[\text{NaBH}_4]^0 + \Delta[\text{NaBH}_4]^t \quad \text{Eq. A60}$$

Ordre 1 : évolution de $\ln([\text{NaBH}_4]^0 / [\text{NaBH}_4]^t)$ en fonction du temps : y_1

$$\text{Formule :} \quad y_1 = \ln \left(\frac{[\text{NaBH}_4]^0}{[\text{NaBH}_4]^t} \right) \quad \text{Eq. A61}$$

$$\text{Incertitude :} \quad \Delta y_1 = \frac{\Delta[\text{NaBH}_4]^0}{[\text{NaBH}_4]^0} + \frac{\Delta[\text{NaBH}_4]^t}{[\text{NaBH}_4]^t} \quad \text{Eq. A62}$$

Constante de vitesse : k_0

Lorsque l'ordre de la réaction est de zéro, l'évolution de $[\text{NaBH}_4]^0 - [\text{NaBH}_4]^t$ est directement proportionnelle au temps t . Le tracé de $[\text{NaBH}_4]^0 - [\text{NaBH}_4]^t = f(t)$ donne une droite dont la pente β est reliée à la constante de vitesse k_0 par l'Eq. A63 :

$$\beta = -\left(\frac{m_{cat}k_0}{V_e}\right) \quad \text{Eq. A63}$$

Incertitude sur la pente β :

En choisissant deux points a et b passant par la droite de linéarisation :

$$\text{Formule :} \quad \beta = \frac{y_0^b - y_0^a}{t_b - t_a} \quad \text{Eq. A64}$$

$$\text{Incertitude :} \quad \Delta A = \left(\frac{1}{t_b - t_a}\right) \cdot (\Delta y_0^b + \Delta y_0^a) + \frac{y_0^b + y_0^a}{(t_b - t_a)^2} \cdot (\Delta t_b + \Delta t_a) \quad \text{Eq. A65}$$

Incertitude sur la constante de vitesse k_0 : Δk_0

$$\text{Formule :} \quad k_0 = -\left(\frac{V_e\beta}{m_{cat}}\right) \quad \text{Eq. A66}$$

$$\text{Incertitude :} \quad \Delta k_0 = \left(\frac{\Delta V_e}{V_e} + \frac{\Delta\beta}{\beta} + \frac{\Delta m_{cat}}{m_{cat}}\right) k_0 \quad \text{Eq. A67}$$

Calcul de l'énergie d'activation basé sur le modèle cinétique simple

Connaissant les constantes de vitesse k_0 à différentes températures, le tracé du diagramme d'Arrhenius $\ln(k_0)=f(1/T)$ permet de déterminer l'énergie apparente d'activation. Comme précédemment, en choisissant deux points a et b passant par la droite de linéarisation, on obtient la pente γ et son incertitude $\Delta\gamma$.

$$\text{Formule :} \quad \gamma = \frac{\ln(k_0^b) - \ln(k_0^a)}{\left(\frac{1}{T_b}\right) - \left(\frac{1}{T_a}\right)} \quad \text{Eq. A68}$$

$$\text{Incertitude :} \quad \Delta\gamma = \left(\frac{1}{\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_a}}\right) \cdot (\Delta \ln(k_0^b) + \Delta \ln(k_0^a)) + \frac{(\ln(k_0^b) - \ln(k_0^a))}{\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_a}\right)^2} \cdot \left(\Delta\left(\frac{1}{T_b}\right) + \Delta\left(\frac{1}{T_a}\right)\right) \quad \text{Eq. A69}$$

Connaissant γ et $\Delta\gamma$, le calcul d'incertitude de l'énergie apparente d'activation est direct :

$$\Delta E_a = \left(\frac{\Delta\gamma}{\gamma}\right) E_a \quad \text{Eq. A70}$$

III.3. Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre I, le modèle de Langmuir-Hinshelwood intègre l'évolution de l'ordre de la réaction par la combinaison des formules d'ordre 0 (y_0) et d'ordre 1 (y_1), l'ordre 1 étant pondéré par une constante d'adsorption K_1 .

$$y_0 + \frac{1}{K_1} y_1 = \chi.t \quad \text{Eq. A71}$$

avec

$$K_1 = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT_0} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad \text{Eq. A72} \quad \text{et} \quad \chi = \frac{m_{cat} k_L}{V_e} \quad \text{Eq. A73}$$

D'après l'Eq. A71, si l'on trace $y_0 + \frac{1}{K_1} y_1$ en fonction du temps, on observe une évolution linéaire dont la pente χ est proportionnelle à la constante de vitesse k_L du modèle de Langmuir-Hinshelwood. Il est donc nécessaire pour déterminer l'incertitude sur k_L de connaître l'incertitude sur Y .

Calcul d'incertitude sur Y : ΔY

$$\text{Formule :} \quad Y = y_0 + \frac{1}{K_1} y_1 \quad \text{Eq. A74}$$

Y est fonction de plusieurs paramètres : $Y(y_0, y_1, K_1)$. D'après la méthode des dérivées partielles, il vient :

$$dY = \left| \frac{\partial Y}{\partial y_0} \right| dy_0 + \left| \frac{\partial Y}{\partial y_1} \right| dy_1 + \left| \frac{\partial Y}{\partial K_1} \right| dK_1 \quad \text{a)}$$

$$dY = dy_0 + \frac{1}{K_1} dy_1 - y_1 \frac{dK_1}{K_1^2} \quad \text{b)} \quad \text{Eq. A75}$$

$$dY = dy_0 + \frac{1}{K_1} dy_1 + y_1 d\left(\frac{1}{K_1}\right) \quad \text{c)}$$

Et par conséquent :

$$\Delta Y = \Delta y_0 + \frac{1}{K_1} \Delta y_1 + y_1 \frac{\Delta K_1}{K_1^2} \quad \text{Eq. A76}$$

On notera que pour pouvoir calculer ΔY , il faut connaître ΔK_1

Calcul d'incertitude sur K_1 : ΔK_1

$$\text{Formule :} \quad K_1 = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT_0} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad \text{Eq. A77}$$

K_1 est fonction de plusieurs paramètres : $K_1(K_0, \Delta H_{ads}, T_0, T)$. Par la méthode des dérivées partielles, on obtient :

$$dK_1 = \left|\frac{\partial K_1}{\partial K_0}\right| dK_0 + \left|\frac{\partial K_1}{\partial(\Delta H_{ads})}\right| d(\Delta H_{ads}) + \left|\frac{\partial K_1}{\partial T_0}\right| dT_0 + \left|\frac{\partial K_1}{\partial T}\right| dT \quad \text{Eq. A78}$$

D'où :

$$\begin{aligned} dK_1 = & \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT_0} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) dK_0 + K_0 \left(\frac{1}{RT_0} - \frac{1}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT_0} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) d(\Delta H_{ads}) \\ & - K_0 \left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT_0^2}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT_0} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) dT_0 + K_0 \left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT^2}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT_0} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) dT \end{aligned} \quad \text{Eq. A79}$$

Ce qui peut se simplifier à :

$$\Delta K_1 = \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT_0} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \left[\Delta K_0 + K_0 \left(\frac{1}{RT_0} - \frac{1}{RT}\right) \Delta(\Delta H_{ads}) + K_0 \left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT_0^2}\right) \Delta T_0 + K_0 \left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT^2}\right) \Delta T \right] \quad \text{Eq. A80}$$

Finalement le calcul d'incertitude sur la pente de linéarisation se déduit comme précédemment :

$$\text{Formule :} \quad \chi = \frac{Y^b - Y^a}{t_b - t_a} \quad \text{Eq. A81}$$

$$\text{Incertainde :} \quad \Delta\chi = \left(\frac{1}{t_b - t_a}\right) \cdot (\Delta Y^b + \Delta Y^a) + \frac{(Y^b + Y^a)}{(t_b - t_a)^2} \cdot (\Delta t_b + \Delta t_a) \quad \text{Eq. A82}$$

Connaissant la pente χ , la constante de vitesse k_L est déterminée ainsi que son incertitude :

$$\text{Formule :} \quad k_L = \left(\frac{V_e \chi}{m_{cat}}\right) \quad \text{Eq. A83}$$

$$\text{Incertainde :} \quad \Delta k_L = \left(\frac{\Delta V_e}{V_e} + \frac{\Delta\chi}{\chi} + \frac{\Delta m_{cat}}{m_{cat}}\right) k_L \quad \text{Eq. A84}$$

Calcul de l'énergie apparente d'activation basé sur le modèle de Langmuir-Hinshelwood

Comme précédemment, en choisissant deux points passant par la droite de linéarisation :

Formule :

$$\varphi = \frac{\ln(k_L^b) - \ln(k_L^a)}{\left(\frac{1}{T_b}\right) - \left(\frac{1}{T_a}\right)} \quad \text{Eq. A85}$$

Incertainde :

$$\Delta\varphi = \left(\frac{1}{\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_a}}\right) \cdot (\Delta\ln(k_L^b) + \Delta\ln(k_L^a)) + \frac{(\ln(k_L^b) - \ln(k_L^a))}{\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_a}\right)^2} \cdot \left(\Delta\left(\frac{1}{T_b}\right) + \Delta\left(\frac{1}{T_a}\right)\right) \quad \text{Eq. A86}$$

Connaissant φ et $\Delta\varphi$, le calcul d'incertitude de l'énergie apparente d'activation est direct :

$$\Delta E_a = \left(\frac{\Delta\varphi}{\varphi}\right) E_a \quad \text{Eq. A87}$$

Annexe B. Etude bibliographique de la catalyse hétérogène.

Le tableau suivant résume l'efficacité catalytique des métaux nobles, des métaux de transition et de différents alliages, supportés ou non supportés utilisés comme catalyseur dans l'hydrolyse de NaBH_4 . La difficulté de cette comparaison réside dans la grande diversité des catalyseurs testés et des conditions expérimentales. Les études cinétiques ont été réalisées avec des solutions aqueuses de NaBH_4 , dont les concentrations massiques variaient de 0,4 à 25 mass.%, celles-ci étant stabilisées (NaOH ; 1-10 mass.%) ou non. Les températures étudiées varient de 0 à 60 °C. La quantité de catalyseur est exprimée en pourcentage massique de NaBH_4 . Elle varie de 0,05 à 250 mass.% de NaBH_4 . Le principal paramètre permettant de comparer l'efficacité des catalyseurs est le taux d'hydrogène généré r_{cata} à 25 °C sauf indication contraire. Le taux d'hydrogène généré $r_{m\acute{e}tal}$ est reporté ou déduit des données de la littérature^{xxxix}. L'énergie apparente d'activation de la réaction catalysée E_a est aussi présentée.

Type de catalyseur	Configuration d'hydrolyse		Quantité de catalyseur (mass. % de NaBH_4)	Energie apparente d'activation (kJ.mol^{-1})	Température (°C)	$r_{m\acute{e}tal}$ ($\text{L.min}^{-1}.\text{g}_{m\acute{e}tal}^{-1}$) ($20^\circ\text{C} < T < 25^\circ\text{C}$)	[Ref]
	NaBH_4 (mass.%)	NaOH (mass.%)					
Ni	0,4	8	15	71	0-35	0,114	[Kaufman, 1985]
Ni	1	10	250	62,7	10-50	0,02	[Liu, 2006]
Ni (Raney)	1	10	50	50,7	10-30	0,23	[Liu, 2006]
Ni (Raney)	0,4	8	7,9	63	0-35	0,156	[Kaufman, 1985]
Ni Nanoclusters Stabilisés HPO_3^{2-}	0,6	0	1,45	54	25-45	5	[Metin, 2007]
Ni Nanoclusters Stabilisés PVP	0,6	0	2	48	25-45	3,2	[Metin, 2008]
Co	0,4	8	13	75	0-35	0,373	[Kaufman, 1985]
Co	1	10	250	41,9	10-50	0,126	[Liu, 2006]
Co (Raney)	1	10	50	53,7	10-30	0,267	[Liu, 2006]
Co Nanoclusters Stabilisés PVP	0,6	0	2,6	63,2	20-40	0,16	[Metin, 2009]
Co-F	N.C.	10	N.C. (0,45g)	N.C.	N.C.	0,4	[Suda, 2001]
Co-F	18,9	0	10	N.C.	N.C.	33 (80 °C)	[Akdin, 2009c]

^{xxxix} Pour les catalyseurs supportés, alors que le taux d'hydrogène généré r_{cata} est exprimé par gramme de catalyseur (métal+support), le taux d'hydrogène généré $r_{m\acute{e}tal}$ est exprimé par gramme de métal uniquement.

Co-P	10	1	0,36	60,2	10-40	3,3 (30 °C)	[Eom, 2008]
Co/Al ₂ O ₃ (9 mass%)	5	5	73 (Co/Al ₂ O ₃) 6,6 (Co)	32,6	30-50	1,15	[Ye, 2007]
Co/C (9 mass%)	5	5	73 (Co/C) 6,6 (Co)	45,6	30-50	0,2	[Ye, 2007]
Co/C (10 mass%)	5	1	32 (Co/C) 4,5 (Co)	N.C.	N.C.	136	[Xu, 2008]
Co _x B _y	1	10	71,4	N.C.	N.C.	0,468	[Liu, 2006]
Co _x B _y	1	5	13	N.C.	N.C.	0,65	[Patel, 2008]
Co _x B _y	20	5	N.C. (0,05 g)	64,9	10-30	0,875	[Jeong, 2005]
Co _x B _y	2	5	N.C. (100 mg Co _x B _y)	N.C.	N.C.	2,97 (15 °C)	[Wu, 2005]
Co _x B _y (film)	1	5	13	N.C.	N.C.	3,3	[Patel, 2008]
Co ₃ B	5	5	3,7	N.C.	N.C.	6 (60 °C)	[Walter, 2008]
Co _x B _y /C (30 wt%)	0,76	8	26,7 (Co _x B _y /C) 8 (Co _x B _y)	57,8	25-40	2,32	[Zhao, 2007]
Co _x B _y /mous.Ni (50wt%)	25	3	60 (Co _x B _y /mous.Ni) 0,3 (Co _x B _y)	45	20-40	1,11	[Lee, 2007]
Co _x B _y /mous.Ni (N.C.)	20	10	N.C. (Co _x B _y /mous.Ni) 2,56 (Co-B)	33	25-45	11 (30 °C)	[Dai, 2008a]
Co _x B _y /Pd- mous.Ni (N.C.)	20	4	N.C. (32 mg Co _x B _y)	N.C.	N.C.	2,87 (30 °C)	[Liang, 2008]
Co-Ni-B	3,1	15	38,5	62	8-28°C	2,6 (28 °C)	[Ingersoll, 2007]
Co-Ni-B (χ _{Co} =0,85)	1	5	0,74	34	25-40	1,2	[Fernandes, 2009a]
Co-P-B (B/P=2,5)	1	5	0,74	32	25-40	4,15	[Patel, 2009]
Co-Ni-P-B (χ _{Co} =0,85 ; B/P=2,5)	1	5	0,74	29	25-50	2,4	[Fernandes, 2009b]
Co-Ni-P/Cu (4 mg Co-Ni-P)	10	10	0,05	N.C.	N.C.	2,9 (30 °C)	[Kim, 2009]
Co-W-B/mous.Ni (N.C.)	20	5	N.C. (Co-W-B/ mous.Ni) 2,25 (Co-W-B)	29	25-45	15 (30 °C)	[Dai, 2008c]
LiCoO ₂	5	5	5,4	N.C.	N.C.	4	[Krishnan, 2007]
LiCoO ₂	0,5	0	20	N.C.	N.C.	12 (40 °C)	[Komova, 2008]
LiCoO ₂	10	5	0,07	87,8	20-90	4,2	[Krishnan, 2009]
Co ₃ O ₄	5	5	5,4	N.C.	N.C.	12	[Krishnan, 2007]
Co ₃ O ₄	10	5	0,07	85,2	20-90	0,24	[Krishnan, 2009]

N.C. : Non Communiqué

Annexe C. Modèles cinétiques en catalyse hétérogène.

Des modèles cinétiques ont été développés pour rendre compte des réactions solide/gaz catalysés. Plusieurs travaux récents cherchent à appliquer ces modèles aux réactions solide/liquide en catalyse hétérogène comme c'est le cas pour l'hydrolyse de NaBH_4 [Zhang, 2007] ou l'hydrolyse de NH_3BH_3 [Basu, 2009]. Les étapes clefs des mécanismes sont l'adsorption d'une ou plusieurs espèces à la surface du catalyseur et la réaction de ces espèces. Chaque modèle est fonction du terme C_S qui est relié à la quantité de sites permettant l'adsorption des espèces. Cette valeur est directement proportionnelle à la masse de catalyseur introduite à travers la surface spécifique.

I. Modèle cinétique simple

I.1. Généralités

En présence d'un catalyseur, la réaction de R_1+R_2 pour donner P peut être vu comme une réaction élémentaire. Par conséquent le schéma de réaction est le suivant :



où k_r est la constante de vitesse de réaction. La vitesse de réaction est reliée directement à la concentration des espèces R_1 et R_2 (Tableau C1 et Eq. C1) :

$$r = -\frac{dC_{R_1}}{dt} = k_r C_{R_1}^n C_{R_2}^m C_S^\phi \quad \text{Eq. C1}$$

où C_{R_1} et C_{R_2} sont les concentrations en réactifs R_1 et R_2 , respectivement. C_S est reliée à la quantité de sites d'adsorption à la surface du catalyseur. n , m et ϕ sont les ordres de réaction par rapport à l'espèce R_1 , l'espèce R_2 et les sites d'adsorption, respectivement.

I.2. Application à l'hydrolyse catalysée de NaBH_4

Dans le cas de la réaction d'hydrolyse de NaBH_4 catalysée en réacteur isotherme, Zhang et coll. [Zhang, 2007] ont adapté le modèle cinétique simple, et proposé l'Eq. C2, directement reliée à la masse de catalyseur introduite, m_{cat} , au volume du réacteur V_{sol} , à la constante de vitesse k_n et à n l'ordre de la réaction par rapport à la concentration en NaBH_4 .

$$-\frac{d[\text{BH}_4^-]}{dt} = \left(\frac{m_{cat} k_n}{V_{sol}} \right) [\text{BH}_4^-]^n \quad \text{Eq. C2}$$

L'intégration de l'Eq. C2 aboutit à l'Eq. C3 valable pour $n \neq 1$:

$$\frac{[BH_4^-]^{1-n}}{1-n} = -\left(\frac{m_{cat}k_n}{V_{sol}}\right) \cdot t + \frac{[BH_4^-]_0^{1-n}}{1-n} \quad \text{Eq. C3}$$

Par conséquent, une évolution linéaire de l'Eq. C4 en fonction du temps pour un n donné ($n \neq 1$) permet de déterminer la constante de la réaction k_n .

$$\frac{1}{1-n} \left([BH_4^-]_0^{1-n} - [BH_4^-]^{1-n} \right) \quad \text{Eq. C4}$$

Pour le cas particulier où l'ordre de la réaction par rapport à la concentration en $NaBH_4$ est égal à 0, l'Eq. C4 se simplifie et une évolution linéaire de l'Eq. C5 en fonction du temps démontre un ordre de 0 par rapport à la concentration en $NaBH_4$.

$$\left([BH_4^-]_0 - [BH_4^-] \right) \quad \text{Eq. C5}$$

Pour le cas particulier où l'ordre de la réaction est égal à 1, l'Eq. C2 peut s'intégrer analytiquement et l'évolution de la concentration de $NaBH_4$ en fonction du temps est présentée dans l'Eq. C6.

$$\ln[BH_4^-] = -\left(\frac{m_{cat}k_1}{V_{sol}}\right) \cdot t + \ln[BH_4^-]_0 \quad \text{Eq. C6}$$

Par conséquent, une évolution linéaire de l'Eq. C7 en fonction du temps démontre un ordre de 1 par rapport à $NaBH_4$. De celle-ci peut se déduire k_1 , qui est proportionnel à la pente de la droite de linéarisation.

$$\ln\left(\frac{[BH_4^-]_0}{[BH_4^-]}\right) \quad \text{Eq. C7}$$

1.3. *Energie apparente d'activation*

Dans l'hypothèse où la réaction est un phénomène thermiquement activé, quel que soit l'ordre de la réaction, la constante de vitesse k est fonction de la température suivant la loi d'Arrhenius [Arrhenius, 1889] :

$$k = C \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. C8}$$

où E_a est l'énergie apparente d'activation de la réaction et R la constante des gaz parfaits.

Par conséquent, le tracé de $\ln(k)$ en fonction de l'inverse de la température peut être extrapolé par une droite dont la pente est directement proportionnelle à l'énergie apparente d'activation de la réaction d'hydrolyse.

L'approche développée par Zhang et coll. [Zhang, 2007] consiste à se baser sur le taux d'hydrogène généré pour déterminer l'énergie apparente d'activation. En effet, la concentration en NaBH_4 à un temps t est directement reliée d'après l'Eq. C9 au volume d'hydrogène généré par la relation :

$$[\text{BH}_4^-] = [\text{BH}_4^-]_0 \left(\frac{1 - V_{H_2}}{V_{H_2}^{\max}} \right) \quad \text{Eq. C9}$$

où V_{H_2} est le volume d'hydrogène généré à un temps t et $V_{H_2}^{\max}$ le volume final d'hydrogène généré. Pour un ordre égal à 0, si l'on remplace dans l'Eq. C2 la concentration en NaBH_4 par son expression en fonction du volume (Eq. C9), on obtient :

$$-\frac{d\left([\text{BH}_4^-]_0 \left(\frac{1 - V_{H_2}}{V_{H_2}^{\max}} \right)\right)}{dt} = \left(\frac{m_{cat} k_0}{V_{sol}} \right) \quad \text{Eq. C10}$$

Etant donné que $[\text{BH}_4^-]_0$ et $V_{H_2}^{\max}$ sont indépendantes du temps, l'expression est réduite à :

$$\frac{d(V_{H_2})}{dt} = \left(\frac{m_{cat} k_0}{V_{sol}} \right) \quad \text{Eq. C11}$$

où $\frac{d(V_{H_2})}{dt}$ est tout simplement le taux d'hydrogène généré, r . Par conséquent, la constante de la réaction k_0 est directement proportionnelle au taux d'hydrogène généré r dans le cas où l'ordre de la réaction est de zéro par rapport à NaBH_4 .

Si nous reprenons maintenant l'Eq. C8 en exprimant k_0 en fonction de r , il vient

$$r = C' \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{ avec } C' = \frac{C m_{cat}}{V_{sol}} \quad \text{Eq. C12}$$

Par conséquent, le tracé de $\ln(r)$ en fonction de l'inverse de la température permet de déterminer directement l'énergie apparente d'activation de la réaction d'hydrolyse. C'est le terme pré-exponentiel C' qui intègre l'influence de la quantité de catalyseur et du volume de la solution selon Zhang et coll. [Zhang, 2007]. Cette approche est plus ou moins explicitement détaillée mais utilisée par l'ensemble des auteurs de la littérature ayant déterminé une énergie apparente d'activation reliée à l'activité d'un catalyseur dans l'hydrolyse de NaBH_4 à partir du modèle cinétique simple.

II. Modèle d'Eley-Rideal

II.1. Généralités

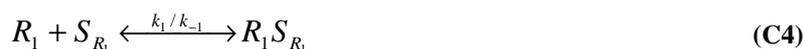
Ce modèle suppose l'adsorption préférentielle d'une espèce à la surface du catalyseur et la réaction de l'espèce adsorbée avec une seconde espèce (en phase gazeuse ou en phase liquide) [Carberry, 1976]. Le produit de la réaction adsorbé à la surface du catalyseur est ensuite désorbé. Le schéma de réaction est le suivant :



où k_1 , k_r et k_{-1} sont respectivement les constantes de vitesse d'adsorption, de réaction et de désorption ($K_i = \frac{k_i}{k_{-1}}$). A l'état d'équilibre quasi-stationnaire, si l'étape limitante est la réaction, l'expression de la vitesse de la réaction est donnée dans le Tableau C1. L'ordre de la réaction est de un par rapport à l'espèce R_2 .

Deux cas se distinguent suivant la concentration en espèces R_1 . Aux hautes concentrations, la réaction est d'ordre zéro par rapport à l'espèce R_1 . Aux basses concentrations, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration en espèce R_1 (ordre 1). Par exemple, la cinétique de la réaction d'estérification de l'acide acétique avec le méthanol en présence de zircone tungsténée suit le mécanisme d'Eley-Rideal [Lopez, 2008].

Lorsque la concentration en l'espèce R_2 est grandement supérieure à R_1 , l'expression de la vitesse de réaction selon le modèle d'Eley-Rideal ne dépend pas de la concentration en espèces R_2 . Dans ce cas particulier, le modèle d'Eley-Rideal se simplifie et l'on obtient le modèle de Michaelis-Menden, dérivée des réactions enzymatiques (Tableau C1). Le schéma de réaction est le suivant :



où k_1 , k_r et k_{-1} sont respectivement les constantes de vitesse d'adsorption, de réaction et de désorption. Dans ce modèle, la constante de vitesse d'adsorption de la réaction K_M est définie par l'Eq. C13, et est appelée la constante de Michaelis-Menden.

$$K_M = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{Eq. C13}$$

II.2. Application à l'hydrolyse catalysée de NaBH_4

Dai et coll. [Dai, 2008b] ont proposé l'équation suivante (Eq. C14) directement dérivée de la vitesse de réaction décrite par le modèle de Michaelis-Menden (Tableau C1).

$$r = -\frac{d[\text{BH}_4^-]}{dt} = \frac{k_2[M_0][\text{BH}_4^-]}{K_M + [\text{BH}_4^-]} \quad \text{Eq. C14}$$

avec k_2 la constante de vitesse de la réaction de formation des produits, $[M_0]$ la concentration totale de site actif, et K_M la constante de Michaelis-Menden. Les auteurs montrent que le terme $k_2[M_0]$ est égal à $r_m(\text{H}_2)$, qui est le taux maximum d'hydrogène généré de la réaction d'hydrolyse catalysée de NaBH_4 . Dans le cas où $[\text{BH}_4^-]$ est élevé, $K_M \ll [\text{BH}_4^-]$, l'Eq. C14 peut être simplifiée à :

$$r = r_m(\text{H}_2) \quad \text{Eq. C15}$$

Le taux d'hydrogène généré est constant quelle que soit la concentration en NaBH_4 (Eq. C15). La réaction d'hydrolyse est décrite par une cinétique d'ordre zéro. Dans le cas où $[\text{BH}_4^-]$ est faible, $K_M \gg [\text{BH}_4^-]$, l'Eq. C14 peut être simplifiée à :

$$r = \frac{r_m(\text{H}_2)}{K_M} [\text{BH}_4^-] \quad \text{Eq. C16}$$

Le taux d'hydrogène généré est proportionnel à la concentration en NaBH_4 (Eq. C16). La réaction d'hydrolyse est décrite par une cinétique d'ordre un.

III. Modèle de Langmuir-Hinshelwood

III.1. Généralités

Le principe du modèle de Langmuir-Hinshelwood repose sur l'adsorption sur des sites de surface distincts S_{R1} et S_{R2} des deux espèces R_1 et R_2 qui vont ensuite réagir pour donner le produit de réaction [Carberry, 1976]. La diffusion des espèces à la surface du catalyseur n'est pas considérée comme une étape limitante. Le schéma de réaction est le suivant :



où k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} et k_r sont respectivement les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption des espèces R_1 et R_2 , et de la réaction ($K_i = \frac{k_i}{k_{-i}}$). A l'état d'équilibre quasi-stationnaire, si l'étape limitante est la réaction entre les espèces adsorbées (C8), la vitesse de réaction est de la forme :

$$r = k_r C_{S_{R_1}} C_{S_{R_2}} \frac{K_1 K_2 C_{R_1} C_{R_2}}{(1 + K_1 C_{R_1} + K_2 C_{R_2})^2} \quad \text{Eq. C17}$$

On peut distinguer trois cas limites :

- Si les espèces R_1 et R_2 s'adsorbent peu à la surface du catalyseur, la vitesse de réaction est proportionnelle à C_{R_1} et C_{R_2} (Tableau C1). Cela entraîne un ordre de 1 par rapport à R_1 et à R_2 .
- Si seulement une des espèces s'adsorbe peu en surface (par exemple R_1), $1, K_1 C_{R_1} \gg K_2 C_{R_2}$ et la vitesse de la réaction est donnée par l'Eq. C18. L'ordre de la réaction par rapport à R_2 est de un.

$$r = k_r C_{S_{R_1}} C_{S_{R_2}} \frac{K_1 K_2 C_{R_1} C_{R_2}}{(1 + K_1 C_{R_1})^2} \quad \text{Eq. C18}$$

- L'ordre par rapport à R_1 est fonction de sa concentration :
 - Pour les faibles concentrations en R_1 , l'ordre est de 1 par rapport à R_1 .
 - Pour les fortes concentrations en R_1 , la réaction est d'ordre -1 par rapport à R_1 . L'espèce R_1 limite ou inhibe la réaction.
- Enfin, si une des espèces s'adsorbe fortement en surface (par exemple R_1), ceci entraîne un ordre de 1 par rapport à R_2 et de -1 par rapport à R_1 . Dans ce cas, la réaction est inhibée par R_1 quelle que soit sa concentration.

L'oxydation photocatalytique du bleu de méthylène catalysée par du dioxyde de titane TiO_2 est par exemple décrite par le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood [Konstantinou, 2004].

III.2. Application à l'hydrolyse catalysée de NaBH_4

Zhang et coll. [Zhang, 2007] ont adapté le modèle de Langmuir-Hinshelwood à l'hydrolyse catalysée de NaBH_4 et proposé l'Eq. C19 pour décrire la vitesse de réaction directement dérivée de l'expression générale présentée dans le Tableau C1.

$$r = -\frac{d[\text{BH}_4^-]}{dt} = \left(\frac{m_{\text{cat}} k_L}{V_{\text{sol}}} \right) \frac{K_1 [\text{BH}_4^-]}{1 + K_1 [\text{BH}_4^-]} \quad \text{Eq. C19}$$

avec m_{cat} la masse de catalyseur introduite, V_{sol} le volume du réacteur, et k_L la constante de vitesse.

L'intégration de l'Eq. C19 aboutit à l'expression suivante :

$$\left([\text{BH}_4^-]_0 - [\text{BH}_4^-] \right) + \frac{1}{K_1} \ln \left(\frac{[\text{BH}_4^-]_0}{[\text{BH}_4^-]} \right) = \left(\frac{m_{\text{cat}} k_L}{V_{\text{sol}}} \right) \cdot t \quad \text{Eq. C20}$$

Par conséquent, une évolution linéaire de l'Eq. C21 en fonction du temps permet d'une part de démontrer une évolution de l'ordre au cours de la réaction et d'autre part de déterminer la constante de la réaction k_L .

$$\left([\text{BH}_4^-]_0 - [\text{BH}_4^-] \right) + \frac{1}{K_1} \ln \left(\frac{[\text{BH}_4^-]_0}{[\text{BH}_4^-]} \right) \quad \text{Eq. C21}$$

Pour cela, la valeur de K_1 doit être fixée par une comparaison entre les données calculées par le modèle et les données expérimentales. Cette constante d'adsorption dépend de la température d'après l'Eq. C22.

$$K_1 = K_0 \exp \left(\frac{\Delta_{\text{ads}} H}{RT_0} - \frac{\Delta_{\text{ads}} H}{RT} \right) \quad \text{Eq. C22}$$

Afin de connaître K_1 , il est nécessaire de déterminer la constante d'adsorption dans l'état de référence K_0 et l'enthalpie d'adsorption de l'espèce à la surface du catalyseur $\Delta_{\text{ads}} H$.

Tableau C1. Modèles cinétiques appliqués à la catalyse hétérogène.

Modèle	Schéma de réaction	Expression de r^*	Hypothèse	Expression de r simplifié	Ordre			
					R_1	R_2	S_{R1}	S_{R2}
Simple	$R_1 + R_2 \xrightarrow{k_r} P$	$r = k_r C_{R_1}^n C_{R_2}^m C_S^\phi$			n	m	ϕ	
Michaelis-Menden	$R_1 + S_{R_1} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} R_1 S_{R_1}$	$r = k_r C_{S_{R_1}} \frac{K_M C_{R_1}}{1 + K_M C_{R_1}}$	Forte concentration en R_1 $K_M C_{R_1} \gg 1$	$r = k_r C_{S_{R_1}}$	0		1	
	$R_1 S_{R_1} \xrightarrow{k_r} P$		Faible concentration en R_1 $K_M C_{R_1} \ll 1$	$r = k_r C_{S_{R_1}} K_M C_{R_1}$	1		1	
Eley-Rideal	$R_1 + S_{R_1} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} R_1 S_{R_1}$	$r = k_r C_{S_{R_1}} C_{R_2} \frac{K_1 C_{R_1}}{1 + K_1 C_{R_1}}$	Forte concentration en R_1 $K_1 C_{R_1} \gg 1$	$r = k_r C_{S_{R_1}} C_{R_2}$	0	1	1	
	$R_1 S_{R_1} + R_2 \xrightarrow{k_r} P$		Faible concentration en R_1 $K_1 C_{R_1} \ll 1$	$r = k_r C_{S_{R_1}} C_{R_2} K_1 C_{R_1}$	1	1	1	
Langmuir-Hinshelwood	$R_1 + S_{R_1} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} R_1 S_{R_1}$ $R_2 + S_{R_2} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} R_2 S_{R_2}$ $R_1 S_{R_1} + R_2 S_{R_2} \xrightarrow{k_r} P$	$r = k_r C_{S_{R_1}} C_{S_{R_2}} \frac{K_1 K_2 C_{R_1} C_{R_2}}{(1 + K_1 C_{R_1} + K_2 C_{R_2})^2}$	Faible adsorption de R_1 et R_2 $1 \gg K_1 C_{R_1}, K_2 C_{R_2}$	$r = k_r C_{S_{R_1}} C_{S_{R_2}} K_1 K_2 C_{R_1} C_{R_2}$	1	1	1	1
			Faible adsorption de R_2 $1, K_1 C_{R_1} \gg K_2 C_{R_2}$ et faible concentration en R_1 $1 \gg K_1 C_{R_1}$	$r = k_r C_{S_{R_1}} C_{S_{R_2}} K_1 K_2 C_{R_1} C_{R_2}$	1	1	1	1
			Faible adsorption de R_2 $1, K_1 C_{R_1} \gg K_2 C_{R_2}$ Forte concentration de R_1 $1 \ll K_1 C_{R_1}$	$r = k_r C_{S_{R_1}} C_{S_{R_2}} \frac{K_2 C_{R_2}}{K_1 C_{R_1}}$	-1	1	1	1
			Tres forte adsorption de R_1 $K_1 C_{R_1} \gg 1, K_2 C_{R_2}$	$r = k_r C_{S_{R_1}} C_{S_{R_2}} \frac{K_2 C_{R_2}}{K_1 C_{R_1}}$	-1	1	1	1

* l'expression de r (vitesse de réaction) est donnée en considérant que l'étape limitante est l'étape de réaction des espèces adsorbées

Annexe D. Calcul des énergies apparentes d'activation à isoconversion.

Nous avons montré dans le chapitre III que la détermination d'un taux d'hydrogène généré en fonction de la température n'était pas possible au cours d'une hydrolyse spontanée de NaBH_4 car ce taux évolue aussi en fonction du temps. Pour cela, l'approche a consisté à déterminer l'énergie apparente d'activation à isoconversion de réaction. La démarche de calcul étant identique pour les différentes valeurs d'isoconversion, nous présenterons en détail le calcul de l'énergie apparente d'activation pour une isoconversion de 5 %. Pour les autres valeurs d'isoconversion, nous présenterons uniquement le volume d'hydrogène généré en fonction du temps, un tableau résumant la température et le taux d'hydrogène généré et enfin le graphique $\ln(r) = f(1/T)$ permettant d'obtenir la pente et la valeur de l'énergie apparente d'activation.

I. Détermination de l' E_a pour 5 % de conversion

Les valeurs de volume d'hydrogène généré en fonction du temps sont sélectionnées sur une plage de conversion de (5 ± 3) % pour chaque température. Une régression linéaire de chaque courbe (Figure D1) permet d'obtenir le taux d'hydrogène généré en fonction de la température, valeurs reportées dans le Tableau D1.

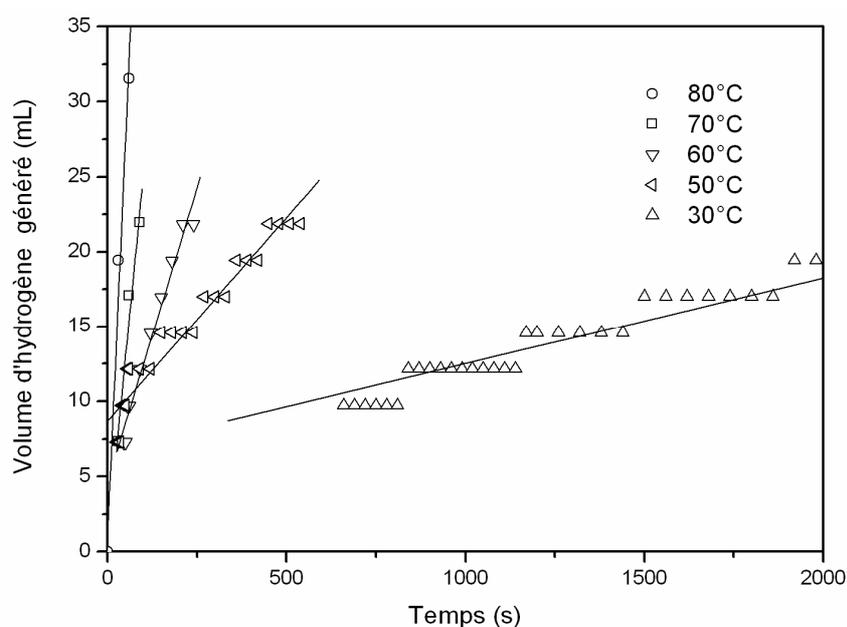
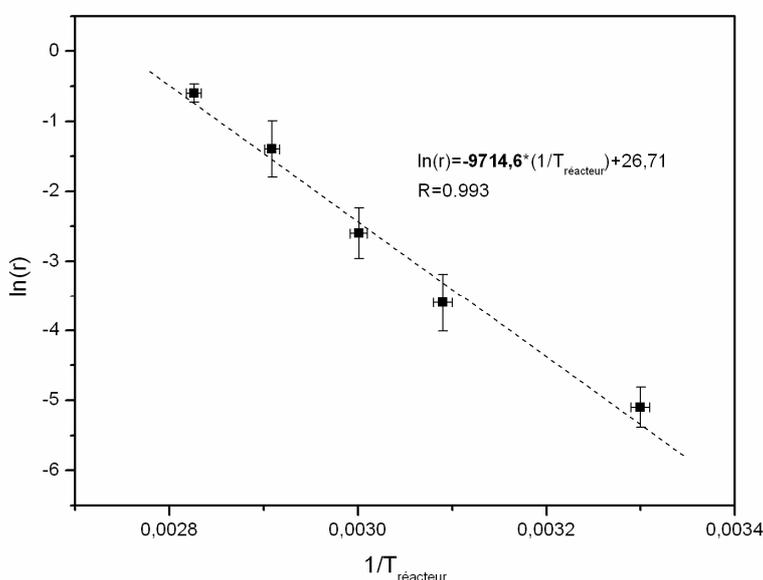


Figure D1. Volume d'hydrogène généré en fonction du temps pour différentes températures. Isoconversion: 5 %.

Tableau D1. Paramètres de linéarisation. Isoconversion 5 %.

Température (°C)	Température réacteur (°C)	1/T	$\Delta(1/T)$	Taux d'hydrogène généré, r, (mL.s ⁻¹)	Δr	R	Ln (r)	$\Delta(\ln(r))$
30	29,9	0,00330	1.10 ⁻⁵	0,006	0,002	0,9862	-5,2	0,3
50	50,6	0,00309	1.10 ⁻⁵	0,03	0,02	0,9685	-3,6	0,4
60	60,1	0,003001	9.10 ⁻⁶	0,08	0,03	0,9871	-2,6	0,4
70	70,6	0,002909	8.10 ⁻⁶	0,3	0,1	0,9820	-1,4	0,4
80	80,7	0,002826	8.10 ⁻⁶	0,53	0,07	0,9912	-0,6	0,2

Le tracé de $\ln(r)=f(1/T)$ est présenté sur la Figure D2.

**Figure D2. $\ln(r)=f(1/T)$ pour une isoconversion de 5 %.**

La linéarisation des valeurs présentées dans la Figure D2 donne une pente, directement reliée à l'énergie apparente d'activation (Tableau D2).

Tableau D2. Pente et valeur de l'énergie apparente d'activation pour une isoconversion de 5 %.

Pente	Incertitude	Ea (kJ/mol)	ΔE_a (kJ/mol)
-9720	420	81	4

Pour une isoconversion de 5 %, l'énergie apparente d'activation associée est donc de $E_a^{5\%} = (81 \pm 4) \text{ kJ.mol}^{-1}$.

II. Détermination de l' E_a pour 10 % de conversion

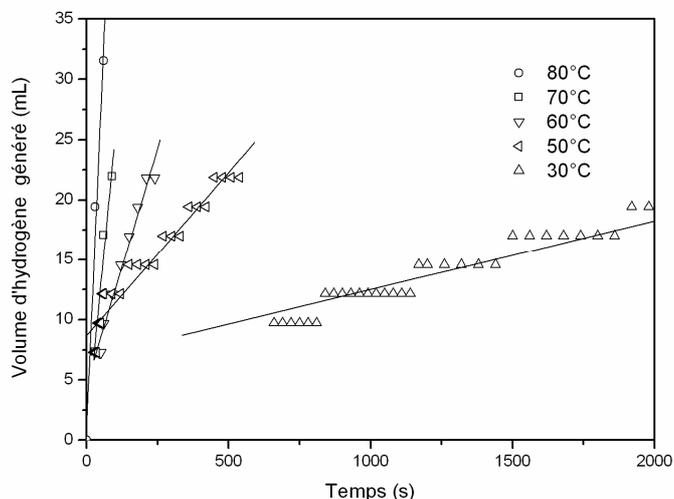


Figure D3. Volume d'hydrogène généré en fonction du temps pour différentes températures.

Isoconversion: 10 %.

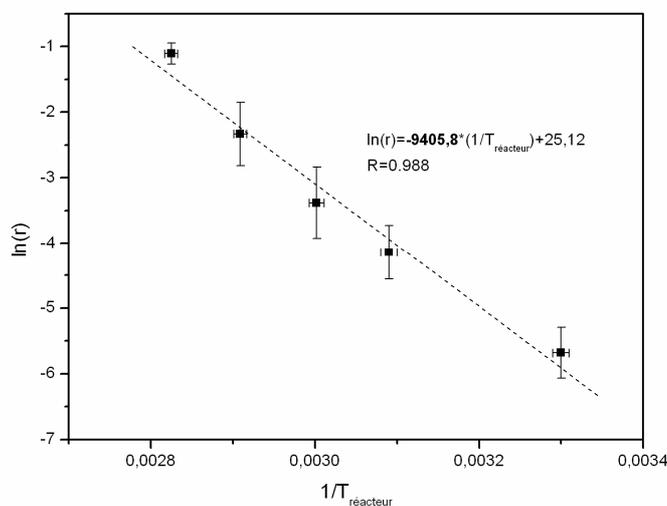


Figure D4. $\ln(r) = f(1/T)$ pour une isoconversion de 10 %.

Tableau D3. Paramètres de linéarisation pour une isoconversion de 10 %.

Température (°C)	Température réacteur (°C)	1/T	$\Delta(1/T)$	Taux d'hydrogène généré, r, (mL.s ⁻¹)	$\Delta(r)$	R	$\ln(r)$	$\Delta\ln(r)$
30	29,9	0,00330	$1 \cdot 10^{-5}$	0,003	0,001	0,9872	-5,7	0,4
50	50,4	0,00309	$1 \cdot 10^{-5}$	0,016	0,007	0,9842	-4,1	0,4
60	60,0	0,003002	$9 \cdot 10^{-6}$	0,03	0,02	0,9800	-3,4	0,5
70	70,6	0,002909	$8 \cdot 10^{-6}$	0,10	0,05	0,9864	-2,3	0,5
80	80,8	0,002825	$8 \cdot 10^{-6}$	0,33	0,05	0,9897	-1,1	0,2

Tableau D4. Pente et valeur de l'énergie apparente d'activation pour une isoconversion de 10 %.

Pente	Incertitude	E_a (kJ/mol)	ΔE_a (kJ/mol)
-9410	650	78	6

Pour une isoconversion de 10 %, l'énergie apparente d'activation associée est donc de $E_a^{10\%} = (78 \pm 6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

III. Détermination de l' E_a pour 20 % de conversion

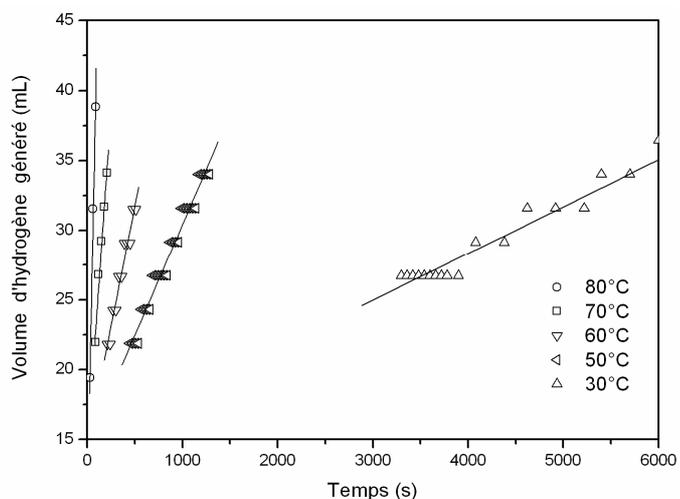


Figure D5. Volume d'hydrogène généré en fonction du temps pour différentes températures.

Isoconversion: 20 %.

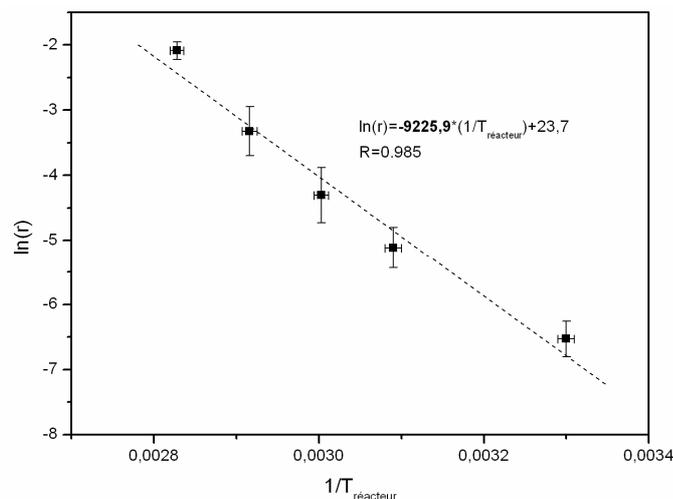


Figure D6. $\ln(r)=f(1/T)$ pour une isoconversion de 20 %.

Tableau D5. Paramètres de linéarisation pour une isoconversion de 20 %.

Température (°C)	Température réacteur (°C)	1/T	$\Delta(1/T)$	Taux d'hydrogène généré, r, (mL.s ⁻¹)	$\Delta(r)$	R	ln (r)	$\Delta\ln(r)$
30	29,9	0,00330	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0015	0,0004	0,9833	-6,5	0,3
50	50,3	0,00309	$1 \cdot 10^{-5}$	0,006	0,002	0,9903	-5,1	0,3
60	59,9	0,003003	$9 \cdot 10^{-6}$	0,014	0,006	0,9838	-4,3	0,4
70	69,8	0,002916	$8 \cdot 10^{-6}$	0,04	0,02	0,9798	-3,3	0,4
80	80,4	0,002828	$8 \cdot 10^{-6}$	0,12	0,02	0,9938	-2,1	0,2

Tableau D6. Pente et valeur de l'énergie apparente d'activation pour une isoconversion de 20 %.

Pente	Incertitude	E_a (kJ/mol)	ΔE_a (kJ/mol)
-9230	420	77	4

Pour une isoconversion de 20 %, l'énergie apparente d'activation associée est donc de $E_a^{20\%} = (77 \pm 4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

IV. Détermination de l' E_a pour 30 % de conversion

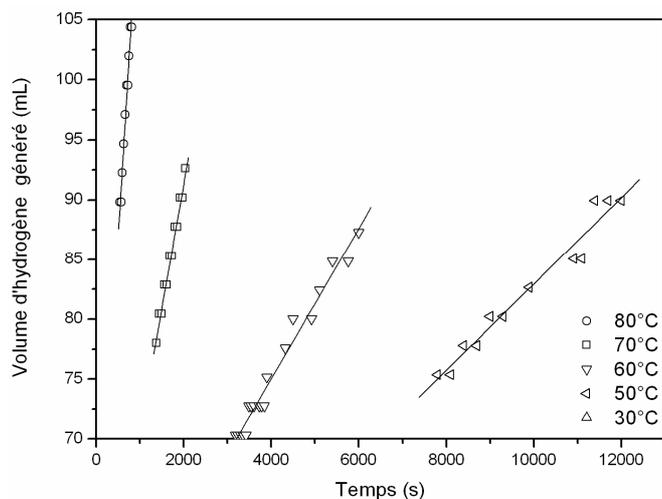


Figure D7. Volume d'hydrogène généré en fonction du temps pour différentes températures.

Isoconversion: 30 %.

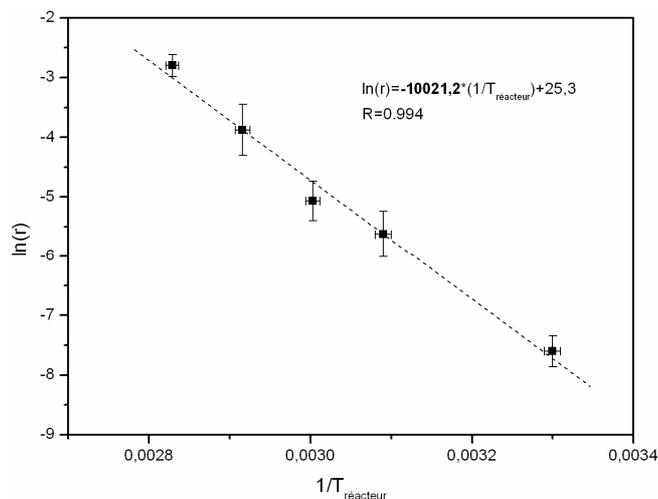


Figure D8. $\ln(r) = f(1/T)$ pour une isoconversion de 30 %.

Tableau D7. Paramètres de linéarisation pour une isoconversion de 30 %.

Température (°C)	Température réacteur (°C)	$1/T$	$\Delta(1/T)$	Taux d'hydrogène généré, r , (mL.s ⁻¹)	$\Delta(r)$	R	$\ln(r)$	$\Delta \ln(r)$
30	29,9	0,00330	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0005	0,0002	0,9986	-7,6	0,3
50	50,3	0,00309	$1 \cdot 10^{-5}$	0,004	0,002	0,9829	-5,6	0,4
60	59,9	0,003003	$9 \cdot 10^{-6}$	0,006	0,002	0,9881	-5,1	0,3
70	69,8	0,002916	$8 \cdot 10^{-6}$	0,021	0,009	0,9903	-3,9	0,4
80	80,3	0,002829	$8 \cdot 10^{-6}$	0,06	0,01	0,9887	-2,8	0,2

Tableau D8. Pente et valeur de l'énergie apparente d'activation pour une isoconversion de 30 %.

Pente	Incertitude	E_a (kJ/mol)	ΔE_a (kJ/mol)
-10022	454	83	4

Pour une isoconversion de 30 %, l'énergie apparente d'activation associée est donc $E_a^{30\%} = (83 \pm 4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

V. Détermination de l' E_a pour 40 % de conversion

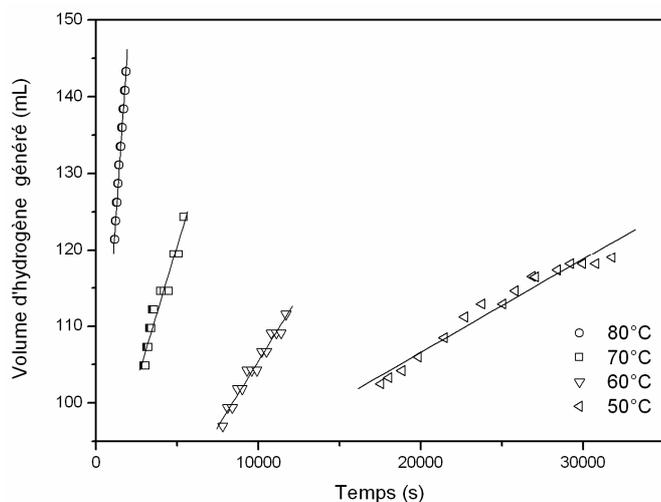


Figure D9. Volume d'hydrogène généré en fonction du temps pour différentes températures.

Isoconversion: 40 %.

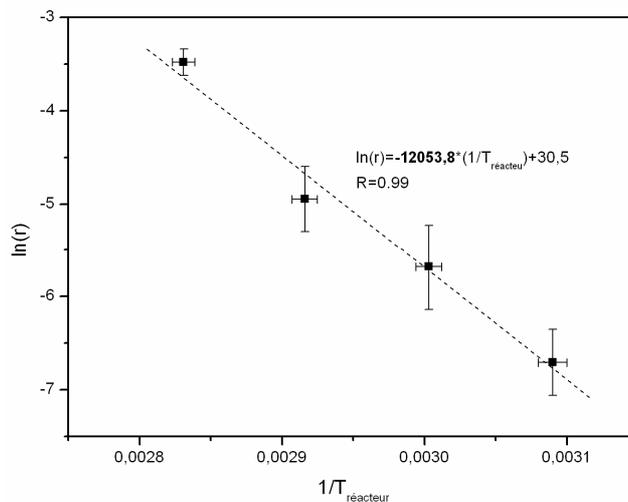


Figure D10. $\ln(r)=f(1/T)$ pour une isoconversion de 40 %.

Tableau D9. Paramètres de linéarisation pour une isoconversion de 40 %.

Température (°C)	Température réacteur (°C)	1/T	$\Delta(1/T)$	Taux d'hydrogène généré, r, (mL.s ⁻¹)	$\Delta(r)$	R	ln (r)	$\Delta\ln(r)$
50	50,3	0,00309	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0012	0,0004	0,9808	-6,7	0,4
60	59,9	0,003003	$1 \cdot 10^{-5}$	0,003	0,002	0,9855	-5,7	0,5
70	69,8	0,002916	$9 \cdot 10^{-6}$	0,007	0,003	0,9663	-4,9	0,4
80	80,1	0,002831	$8 \cdot 10^{-6}$	0,031	0,004	0,9933	-3,5	0,2

Tableau D10. Pente et valeur de l'énergie apparente d'activation pour une isoconversion de 40 %.

Pente	Incertitude	E_a (kJ/mol)	ΔE_a (kJ/mol)
-12060	910	100	8

Pour une isoconversion de 40 %, l'énergie apparente d'activation associée est donc $E_a^{40\%} = (100 \pm 8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

VI. Détermination de l' E_a pour 50 % de conversion

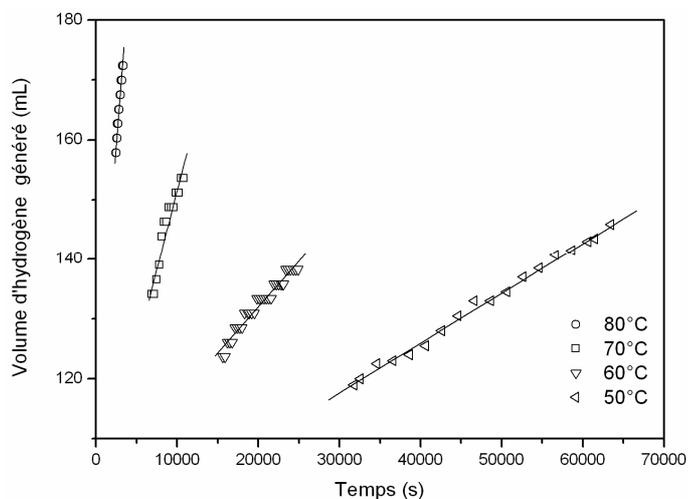


Figure D11. Volume d'hydrogène généré en fonction du temps pour différentes températures.

Isoconversion: 50 %.

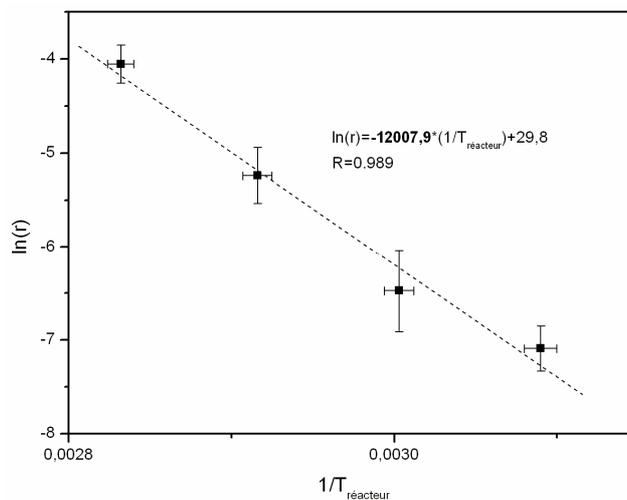


Figure D12. $\ln(r)=f(1/T)$ pour une isoconversion de 50 %.

Tableau D11. Paramètres de linéarisation pour une isoconversion de 50 %.

Température (°C)	Température réacteur (°C)	1/T	$\Delta(1/T)$	Taux d'hydrogène généré, r, (mL.s ⁻¹)	$\Delta(r)$	R	ln (r)	$\Delta\ln(r)$
50	50,3	0,00309	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0008	0,0002	0,9997	-7,1	0,2
60	59,9	0,003003	$9 \cdot 10^{-6}$	0,0015	0,0007	0,9787	-6,5	0,5
70	69,8	0,002916	$9 \cdot 10^{-6}$	0,005	0,002	0,9626	-5,2	0,3
80	80	0,002832	$8 \cdot 10^{-6}$	0,017	0,004	0,9876	-4,1	0,2

Tableau D12. Pente et valeur de l'énergie apparente d'activation pour une isoconversion de 50 %.

Pente	Incertitude	E_a (kJ/mol)	ΔE_a (kJ/mol)
-12010	740	99	7

Pour une isoconversion de 50 %, l'énergie apparente d'activation associée est donc $E_a^{50\%} = (99 \pm 7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Annexe E. Diffractogramme sur poudre théorique du composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$.

Le diagramme de poudre théorique du composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$ est déterminé à l'aide du logiciel DIAMOND 3.0v, sa structure cristallographique ayant été déterminée au Chapitre V, paragraphe IV.2, p. 202. La longueur d'onde est $\lambda=1,54187 \text{ \AA}$ (Cu $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$).

La Figure E.1 présente le diagramme barre du composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$ utilisé pour l'identification. Le Tableau E.1 regroupe la liste des pics caractéristiques du composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$ avec l'attribution des indices de Miller et la distance inter-plans associée à chaque pic. Les pics d'intensité inférieure à 1 % de l'intensité maximale (reflexion n°18) ne sont pas reportés.

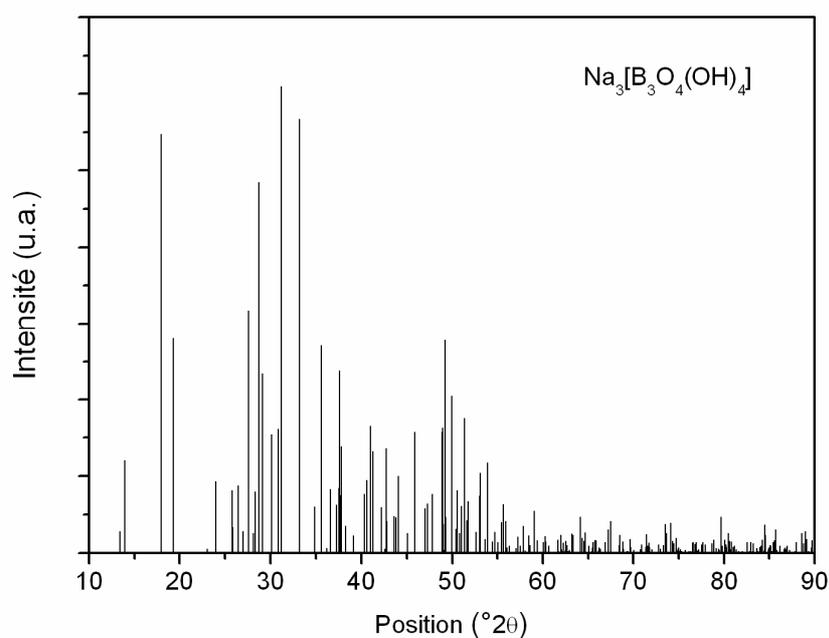


Figure E.1. Diffractogramme sur poudre théorique du composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$.

Tableau E.1. Liste des pics caractéristiques du composé $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$.

No.	Position (2θ)	d (\AA)	Intensité	F	h	k	l	Mult.
1	13,413	6,6012	4,51936	9,79	1	1	0	4
2	13,949	6,3487	19,80195	30,16	2	0	0	2
3	17,900	4,9556	89,78266	58,59	-1	1	1	4
4	19,284	4,6027	45,88071	45,22	1	1	1	4
6	23,973	3,7122	15,24745	32,68	3	1	0	4
7	25,800	3,4532	13,34111	33,03	-3	-1	1	4
8	25,831	3,4492	5,47335	29,95	0	0	2	2
9	26,440	3,3710	14,38582	35,19	0	2	1	4

No.	Position (2θ)	d (Å)	Intensité	F	h	k	l	Mult.
10	27,015	3,3006	4,51117	20,16	2	2	0	4
11	27,624	3,2292	52,01318	99,14	-2	0	2	2
12	28,111	3,1744	4,23226	28,81	4	0	0	2
13	28,296	3,1541	13,02335	35,98	-1	1	2	4
14	28,693	3,1113	79,5813	90,28	3	1	1	4
15	29,119	3,0668	38,40091	63,71	-2	-2	1	4
16	30,106	2,9685	25,31098	53,60	1	1	2	4
17	30,885	2,8953	26,53327	56,41	2	2	1	4
18	31,220	2,8650	100	156,67	2	0	2	2
19	33,181	2,7000	93,01177	114,11	-3	1	2	4
20	34,869	2,5731	9,82684	39,15	0	2	2	4
21	35,563	2,5244	44,44481	85,07	1	3	0	4
22	35,615	2,5209	3,36391	33,15	-4	0	2	2
24	36,639	2,4528	13,63187	48,68	4	2	0	4
25	37,271	2,4126	10,22423	42,96	5	1	0	4
26	37,548	2,3954	13,94217	50,58	-4	-2	1	4
27	37,594	2,3926	38,93263	84,63	-1	3	1	4
28	37,748	2,3832	12,40913	48,00	3	1	2	4
29	37,809	2,3795	22,73352	65,08	-5	-1	1	4
30	38,312	2,3494	5,75176	33,22	1	3	1	4
31	39,144	2,3014	3,65675	27,12	2	2	2	4
32	40,357	2,2349	12,59976	52,08	4	2	1	4
33	40,582	2,2231	15,61545	58,34	-1	1	3	4
34	41,019	2,2004	27,16829	77,88	3	3	0	4
35	41,277	2,1873	21,80256	70,25	5	1	1	4
37	42,177	2,1426	9,74605	48,12	-3	-3	1	4
39	42,728	2,1162	7,27281	59,65	6	0	0	2
40	42,744	2,1155	22,37493	74,01	-5	-1	2	4
41	42,834	2,1112	6,756	40,76	-4	-2	2	4
42	43,647	2,0738	7,8209	44,79	-3	1	3	4
43	43,841	2,0651	7,54482	44,22	-1	3	2	4
44	44,114	2,0529	16,40074	65,65	3	3	1	4
45	45,101	2,0103	4,26026	34,30	1	3	2	4
46	45,927	1,9760	25,82546	86,21	0	2	3	4
48	47,038	1,9319	3,0377	42,96	0	4	0	2
49	47,086	1,9301	9,44429	75,84	-6	0	2	2
50	47,336	1,9204	10,52367	56,95	-3	3	2	4
51	47,803	1,9028	12,61696	63,06	4	2	2	4
52	48,903	1,8625	25,94602	92,79	5	1	2	4
53	48,964	1,8603	26,82931	94,49	0	4	1	4
54	49,083	1,8561	6,16949	45,44	6	2	0	4
56	49,224	1,8511	45,60993	123,94	-6	-2	1	4
57	49,306	1,8482	7,6781	50,95	2	4	0	4
58	49,987	1,8246	33,61314	108,28	2	2	3	4
59	50,466	1,8084	5,16119	42,89	5	3	0	4
60	50,599	1,8040	13,37248	69,25	-2	-4	1	4
61	50,842	1,7959	4,21532	39,09	3	3	2	4
62	50,890	1,7944	3,32581	34,76	-5	-3	1	4
63	51,041	1,7894	9,91327	60,22	-5	1	3	4
64	51,403	1,7777	28,84963	103,56	-4	2	3	4
65	51,624	1,7706	6,99539	51,24	-7	-1	1	4
66	51,732	1,7671	6,92113	51,09	2	4	1	4
67	51,769	1,7659	10,99677	64,45	7	1	0	4

No.	Position (2θ)	d (Å)	Intensité	F	h	k	l	Mult.
68	52,637	1,7388	4,44516	41,76	6	2	1	4
69	53,010	1,7275	11,25436	94,73	-2	0	4	2
70	53,038	1,7266	7,14119	53,39	-6	-2	2	4
71	53,105	1,7246	12,21631	98,90	0	0	4	2
72	53,114	1,7244	17,14102	82,85	-1	3	3	4
73	53,680	1,7075	2,92082	34,62	5	3	1	4
74	53,951	1,6996	19,29412	89,48	-1	1	4	4
75	53,954	1,6995	1,18761	31,40	6	0	2	2
76	54,437	1,6855	2,42772	32,07	0	4	2	4
77	54,752	1,6766	4,44933	43,70	1	3	3	4
79	55,050	1,6682	2,26958	31,40	-7	-1	2	4
80	55,423	1,6579	6,55292	53,77	-2	4	2	4
81	55,467	1,6566	5,51059	49,35	7	1	1	4
83	55,699	1,6503	10,34301	67,93	4	4	0	4
84	55,922	1,6442	6,74973	55,13	-3	1	4	4
85	56,106	1,6393	1,14486	22,79	1	1	4	4
86	56,360	1,6325	1,56851	26,81	-4	-4	1	4
88	57,314	1,6076	3,36705	56,62	2	0	4	2
89	57,541	1,6018	1,43422	26,25	2	4	2	4
90	57,902	1,5926	5,68505	52,63	4	2	3	4
92	58,456	1,5789	3,71057	42,98	4	4	1	4
94	58,619	1,5748	1,60746	28,38	0	2	4	4
95	59,124	1,5626	8,96189	67,65	5	1	3	4
96	59,415	1,5556	2,72094	37,48	6	2	2	4
97	60,033	1,5411	2,24737	34,46	-6	-2	3	4
99	60,329	1,5342	3,08861	40,62	3	3	3	4
100	60,331	1,5342	3,58779	43,78	1	5	0	4
101	60,366	1,5334	2,44291	36,15	-4	-4	2	4
102	60,668	1,5265	1,47517	39,95	-8	0	2	2
103	61,645	1,5046	2,82167	39,77	-7	-1	3	4
106	61,997	1,4969	3,82224	46,58	-5	3	3	4
109	62,291	1,4905	2,11497	34,83	7	1	2	4
112	62,587	1,4842	2,51726	38,20	2	2	4	4
113	62,640	1,4831	1,63774	30,84	7	3	0	4
116	63,235	1,4706	4,0597	49,06	-2	4	3	4
117	63,351	1,4681	3,81129	47,63	8	2	0	4
118	64,151	1,4518	7,70466	68,66	3	5	0	4
119	64,354	1,4477	3,15142	44,06	4	4	2	4
120	64,581	1,4431	2,46731	39,13	-1	3	4	4
121	64,698	1,4408	4,31877	73,36	-6	0	4	2
123	65,119	1,4325	1,48154	43,27	4	0	4	2
125	65,529	1,4245	1,13414	26,95	-6	-4	1	4
126	65,568	1,4238	2,26566	38,12	-7	-3	2	4
127	65,779	1,4197	2,74579	42,11	-8	-2	2	4
128	65,944	1,4166	2,72424	42,06	7	3	1	4
130	66,248	1,4108	1,0172	25,82	-1	5	2	4
134	66,876	1,3991	2,28584	39,10	8	2	1	4
135	66,884	1,3989	2,18143	38,20	-9	-1	1	4
136	67,209	1,3929	5,01718	58,23	1	5	2	4
138	67,486	1,3879	6,77642	67,97	9	1	0	4
139	68,408	1,3714	1,06893	27,38	6	4	1	4
140	68,437	1,3709	1,64333	33,96	-1	1	5	4
141	68,495	1,3699	3,90828	74,14	8	0	2	2

No.	Position (2θ)	d (Å)	Intensité	F	h	k	l	Mult.
143	68,851	1,3637	2,45615	41,78	6	2	3	4
147	69,649	1,3500	2,85519	45,58	-6	2	4	4
148	69,692	1,3493	1,27476	30,48	-3	1	5	4
151	70,910	1,3291	1,72338	36,06	-7	1	4	4
153	71,394	1,3212	1,23526	30,73	5	1	4	4
154	71,456	1,3202	3,97949	55,21	5	5	0	4
155	71,568	1,3184	1,40966	32,91	-8	-2	3	4
158	71,753	1,3155	2,10865	40,35	7	1	3	4
160	71,801	1,3147	1,22114	30,73	-5	-5	1	4
164	72,788	1,2993	1,77452	37,53	0	2	5	4
166	73,324	1,2911	1,68647	36,85	8	2	2	4
167	73,550	1,2877	6,22344	70,99	-2	4	4	4
169	73,636	1,2864	4,12942	57,89	-1	5	3	4
170	74,110	1,2794	6,40913	72,55	5	5	1	4
171	74,339	1,2760	2,51204	45,55	6	4	2	4
172	74,476	1,2740	2,06817	41,40	-5	1	5	4
173	74,768	1,2697	3,18835	72,96	10	0	0	2
177	75,024	1,2661	1,12224	30,70	0	6	1	4
186	76,505	1,2452	2,1424	43,17	-9	-3	1	4
187	76,615	1,2437	2,30061	44,79	3	1	5	4
188	76,827	1,2408	1,93452	41,17	2	2	5	4
189	76,966	1,2389	2,3577	45,52	-4	4	4	4
193	77,555	1,2309	1,72178	39,15	-8	-4	1	4
194	77,664	1,2295	2,18647	44,17	9	1	2	4
195	77,898	1,2264	1,76018	39,73	8	4	0	4
197	78,659	1,2164	1,98627	42,55	-10	-2	1	4
198	78,867	1,2137	2,83455	50,94	-9	-3	2	4
202	79,654	1,2037	7,65492	84,37	5	5	2	4
203	79,833	1,2015	1,55014	38,03	3	5	3	4
204	80,087	1,1983	2,76786	50,95	-8	-2	4	4
206	80,227	1,1965	1,74496	40,51	1	3	5	4
207	80,247	1,1963	1,29037	34,84	-2	6	2	4
209	80,478	1,1934	4,21125	63,07	4	6	0	4
211	80,628	1,1916	2,50742	48,74	6	2	4	4
213	80,804	1,1895	2,45862	48,34	5	3	4	4
214	81,033	1,1867	1,23652	34,35	-4	-6	1	4
215	81,149	1,1853	1,45629	37,32	7	3	3	4
223	82,576	1,1684	2,18585	46,29	-7	1	5	4
225	82,995	1,1635	2,32698	47,93	-9	-1	4	4
228	83,251	1,1606	2,06082	63,92	-2	0	6	2
229	83,610	1,1565	1,00321	31,62	7	1	4	4
233	83,950	1,1527	1,25096	35,41	-11	-1	1	4
234	84,095	1,1511	1,58998	39,96	-9	-3	3	4
235	84,132	1,1507	1,34512	36,76	4	4	4	4
236	84,209	1,1498	2,79961	53,07	4	2	5	4
237	84,216	1,1497	1,36255	52,36	0	0	6	2
239	84,471	1,1469	5,99696	77,82	-4	-6	2	4
240	84,542	1,1461	3,83703	62,28	-7	-5	2	4
242	84,952	1,1417	1,13931	34,04	11	1	0	4
243	85,081	1,1403	1,61197	57,31	10	0	2	2
244	85,189	1,1391	1,57441	40,08	-3	1	6	4
246	85,416	1,1366	2,30288	48,55	1	5	4	4
247	85,566	1,1350	2,61012	51,74	-8	-4	3	4

No.	Position (2θ)	d (Å)	Intensité	F	h	k	l	Mult.
248	85,683	1,1338	4,9017	100,35	-4	0	6	2
253	86,211	1,1282	1,44207	38,62	-2	4	5	4
255	86,730	1,1228	1,05678	33,17	0	4	5	4
258	87,007	1,1199	1,47384	39,24	-2	6	3	4
262	88,012	1,1097	2,32351	49,55	4	6	2	4
263	88,565	1,1042	4,20789	94,57	2	0	6	2
265	88,818	1,1017	2,05466	46,79	11	1	1	4
266	88,970	1,1002	4,62655	70,26	6	6	0	4
267	89,012	1,0998	1,48548	39,82	1	7	0	4
268	89,015	1,0998	3,77795	89,81	-10	0	4	2
269	89,075	1,0992	2,91026	55,75	-4	4	5	4
272	89,649	1,0936	1,13332	34,89	10	2	2	4

Bibliographie

- [Adams, 1964] R.M. Adams, *Boron metallo-boron compounds and boranes*, New York : Interscience Publishers, 1964, 765 p.
- [Aiello, 1998] R. Aiello, M.A. Matthews, D.L. Reger, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1998, **23**, p. 1103-1108.
- [Akdim, 2009a] O. Akdim, U.B. Demirci, D. Muller, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**, p. 2631-2637.
- [Akdim, 2009b] O. Akdim, U.B. Demirci and P. Miele, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**, p. 4780-4787.
- [Akdim, 2009c] O. Akdim, U.B. Demirci, A. Brioude et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**, p. 5417-5421.
- [Akdim, 2009d] O. Akdim, U.B. Demirci and P. Miele, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**, p. 7231-7238.
- [Altomare, 1999] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, et al. *J. Appl. Crystallogr.* 1999, **32**, p. 115-119.
- [Amendola, 2000] S.C. Amendola, S.L. Sharp-Goldman, M.S. Janjua et al. *J. Power Sources*, 2000, **85**, p. 186-189.
- [Anderson, 1964] J.L. Anderson, E.M. Eyring and M.P. Whittaker, *J. Phys. Chem.* 1964, **68**, p. 1128-1132.
- [Andrieux, 2009] J. Andrieux, D. Swierczynski, L. Laversenne et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**, p. 938-951.
- [Arrhenius, 1889] S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.* 1889, **4**, p. 226-248.
- [Banfi, 2004] L. Banfi, E. Narisano, R. Riva et al. Sodium Borohydride in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, New York : John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [Barbier, 1998]. A. Barbier, A. Hanif, J.A. Dalmon et al. *Appl. Catal., A*, 1998, 168, p. 333-343.
- [Bassett, 1977] R.L. Bassett, *The geochemistry of B in thermal waters*, 305 p. Thèse : Chemistry : Stanford : 1977.
- [Basu, 2009] S. Basu, A. Brockman, P. Gagare et al. *J. Power Sources*, 2009, **188**, p. 238-243.
- [Betteridge, 2003] P.W. Betteridge, J.R. Carruthers, R.I. Cooper et al. *J. Appl. Crystallogr.* 2003, **36**, p. 1487.
- [Blasdale, 1939] W.C. Blasdale and C.M. Slansky, *J. Am. Chem. Soc.* 1939, **61**, p. 917-920.
- [Block, 1963] S. Block and A. Perloff, *Acta Cryst.* 1963, **16**, p. 1233-1238.

[Bönneman, 2003] H. Bönneman, W. Brijoux and R. Brinkmann, *Magneto hydrodynamics*, 2003, **39**, p. 29-33.

[Bouaziz, 1961] R. Bouaziz, *Contribution à l'étude des borates de lithium et de sodium*, 48 p., Thèse : Sciences Physiques : Paris : 1961. Publiée dans *Ann. Chim.* 1961, **6**, p. 345-393.

[Bouaziz, 1962] R. Bouaziz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1962, **5**, p. 1451-1456.

[Bouaziz, 1963] R. Bouaziz, T. Milman and P. Pascal, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 1963, **257**, p. 151-153.

[Brandenburg, 1999] K. Brandenburg, DIAMOND, Release 3.1e, 1999, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.

[Bril, 1976] T.W. Bril, *Raman spectroscopy of crystalline and vitreous borates*, 127 p. Thèse : Sciences Techniques : Heindhoven : 1976.

[Brown, 1962] H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 1962, **84**, p. 1493-1494.

[Burns, 1995] P.C. Burns, J.D. Grice and F.C. Hawthorne, *Can. Mineral.* 1995, **33**, p. 1131-1151.

[Burns, 2003] L. Burns, J.B. McCormick and C. Borroni-Bird, La relève automobile in *Pour la science*, n°303 Janvier 2003, p. 54-61.

[Çakanyıldırım, 2009] C. Çakanyıldırım and M. Gürü, *Int. J. Hydrogen Energy* 2008, **33**, p. 4634-4639.

[Carberry, 1976] J. Carberry, *Chemical and catalytic reaction engineering*, New York : McGraw-Hill, 1976, in series McGraw-Hill chemical engineering series, 672 p.

[CGDD, 2009] Les énergies renouvelables en France : les principaux résultats en 2008. CGDD-SOeS. Juin 2009. Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire, DGEC, modifié le 11/06/2009. Disponible sur : http://www.developpement-durable.gouv.fr/energie/renou/textes/se_bilan.htm.

[Chase, 1998] M.W. Chase, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1998, **9**, p. 1-1951.

[Chaudret, 2005] B. Chaudret, *C. R. Phys.* 2005, **6**, p. 117-131.

[Chen, 2003] M.Chen, B. Hallstedt and L.J. Gauckler, *J. Phase Equilib.* 2003, **24**, p. 212-227.

[Chen, 2006] M. Chen and L. Gao, *Inorg. Chem.* 2006, **45**, p. 5145-5149.

[Chiriac, 2008] R. Chiriac, C. Sigala, J. Andrieux, et al. *Spectra Anal.* 2008, **264**, p. 41-43.

[Chryssikos, 1991] G.D. Chryssikos, J.A. Kapoutsisa, P. Patsis et al. *Spectrochim. Acta, Part A* 1991, **47**, p. 1117-1126.

- [Coblentz, 2005] Coblentz Society, Inc (Coblentz No. 508). Evaluated infrared reference spectra. In: Linstrom PJ, Mallard WG, editors. WebBook of chemistry NIST, vol. 69. Gaithersburg MD, 20899: National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov>; June 2005. Disponible sur: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [Corazza, 1975] E. Corazza, S. Menchetti and C. Sabell, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* 1975, **31**, p. 1993-1997.
- [CRC] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81st Ed. Boca Raton : CRC Press, 2000.
- [Csetenyi, 1993] L.J. Csetenyi, F.P. Glasser and R.A Howie, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1993, **49**, p. 1039-1041.
- [Dai, 2008a] H.B. Dai, Y. Liang, P. Wang et al. *J. Power Sources* 2008, **177**, p. 17-23.
- [Dai, 2008b] H.B. Dai, Y. Liang, L.P. Ma et al. *J. Phys. Chem. C* 2008, **112**, p. 15886-15892.
- [Dai, 2008c] H.B. Dai, Y. Liang, P. Wang et al. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008, **33**, p.4405-4412.
- [Davis, 1949] W.D. Davis, L.S. Mason and G. Stegeman, *J. Am. Chem. Soc.* 1949, **71**, p. 2775-2781.
- [Davis, 1960] R.E. Davis and C.G. Swain, *J. Am. Chem. Soc.* 1960, **82**, p. 5949-5950.
- [Davis, 1962] R.E. Davis, E. Bromels and C.L. Kibby, *J. Am. Chem. Soc.* 1962, **84**, p. 885-892.
- [Demirci, 2007a] U.B. Demirci, *J. Power Sources* 2007, **162**, p. 239-246.
- [Demirci, 2007b] U.B. Demirci, *J. Power Sources* 2007, **172**, p. 676-687.
- [Demirci, 2008a] U.B. Demirci and F. Garin, *Catal. Commun.* 2008, **9**, p. 1167-1172.
- [Demirci, 2008b] U.B. Demirci and F. Garin, *Int. J. Green Energy* 2008, **5**, p. 148-156.
- [Demirci, 2008c] U.B. Demirci and F. Garin, *J. Alloys Compd* 2008, **463**, p. 107-111.
- [Demirci, 2008d] U.B. Demirci, F. Garin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2008, **279**, p. 57-62.
- [Demirci, 2009a] U.B. Demirci and P. Miele, *C.R. Chim.* 2009, **12**, p. 943-950.
- [Demirci, 2009b] U.B. Demirci, O. Akdim and P. Miele, *J. Power Sources* 2009, **192**, p. 310-315.
- [Dewar, 1899] J. Dewar, *Annales de Chimie et de Physique* 1899, **18**, p. 145-150.
- [Douglas, 1958] T. Douglas and A.W. Harman, *J. Res. Nat. Bur. Std.* 1958, **60**, p. 117.
- [Dukelski, 1906] M. Dukelski, *Z. Anorg. Chem.* 1906, **50**, p. 38-48.

- [Edwards, 1955] J.O. Edwards, G.C. Morrison, V.F. Ross et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1955, **77**, p. 266-268.
- [Eom, 2008] K. Eom, K.W. Cho and H.S. Kwon, *J. Power Sources* 2008, **180**, p. 484-490.
- [Fang, 1938] S.M. Fang, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 1938, **99**, p. 1-8.
- [Fernandes, 2009a] R. Fernandes, N. Patel, A. Miotello et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2009, **298**, p. 1-6.
- [Fernandes, 2009b] R. Fernandes, N. Patel and A. Miotello, *Int. J. Hydrogen Energy* 2009, **34**, p. 2893-2900.
- [Filinchuk, 2008a] Y. Filinchuk and H. Hagemann, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, **20**, p. 3127-3133.
- [Filinchuk, 2008b] Y. Filinchuk, D. Chernyshov, A. Nevidomskyy et al. *Angew. Chem.* 2008, **47**, p. 529-532.
- [Finholt, 1946] A.E. Finholt, *The preparation of alkali metal borohydrides by the reaction of alkali metal hydrides and alkyl borates*, Thèse: Chicago: 1946.
- [Gardiner, 1965] J.A. Gardiner and J.W. Collat, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, **87**, p. 1692-1700.
- [Garron, 2009] A. Garron, D. Swierczynski, S. Bennici et al. *Int. J. Hydrogen Energy* 2009, **34**, p. 1185-1199.
- [Geffroy, 2008] L. Geffroy, Energie, quels choix pour demain ? in *Le Journal du CNRS*, n°226 Novembre 2008, p. 18-22.
- [GIEC, 2007] Rapport scientifique de consensus produit en 2007 par le Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC), "*Le quatrième rapport d'évaluation*" ("Fourth Assessment Report" ou AR4). Disponible sur : <http://ipcc-wg1.ucar.edu/wg1/wg1-report.html>.
- [Gislon, 2009] P. Gislon, G. Monteleone and P.P. Prosini, *Int. J. Hydrogen Energy* 2009, **34**, p. 929-937.
- [Glavee, 1992] G.N. Glavee, K.J. Klabunde, C.M. Sorensen et al. *Langmuir* 1992, **8**, p. 771-773.
- [Glavee, 1993] G.N. Glavee, K.J. Klabunde, C.M. Sorensen et al. *Langmuir* 1993, **9**, p. 162-169.
- [Golstein, 2006] Golstein and Givon, *System for hydrogen storage and generation*, Brevet : US 0042162 A1 H01M 20060302, 2006.
- [Goubeau, 1959] J. Goubeau and H. Kallfass, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1959, **299**, p. 160-169.

- [Grenier, 1956] G. Grenier and E.F. Westrum Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 1956, **78**, p. 6226-6227.
- [Guella, 2006] G. Guella, C. Zanchetta, B. Patton et al. *J. Phys. Chem. B* 2006, **110**, p.17024-17033.
- [Gunn, 1955] S.R. Gunn and L.G. Green, *J. Am. Chem. Soc.* 1955, **77**, p. 6197-6198.
- [Hannauer, 2009] J. Hannauer, U.B. Demirci, G. Pastor et al. *Fuel Cells* 2009 (Soumis)^{x1}.
- [Harvey, 1971] K.B. Harvey and N.R. MacQuaker, *Can. J. Chem.* 1971, **49**, p. 3272-3281.
- [Hawthorne, 1996] F.C. Hawthorne, P.C. Burns and J.D. Grice, *Review of mineralogy* 1996, **33**, p. 41-115.
- [Holbrook, 1971] K.A. Holbrook and P.J. Twist, *J. Chem. Soc. A: Inorganic, Physical, Theoretical* 1971, **7**, p. 890-894.
- [Hornig, 1957] D.F. Hornig and R.C. Plumb, *J. Chem. Phys.* 1957, **26**, p. 637-641.
- [Hua, 2003] D. Hua, Y. Hanxi, A. Xinping et al., *Int. J. Hydrogen Energy* 2003, **28**, p. 1095-1100.
- [Huang, 2008] Y. Huang, Y. Wang, R. Zhao et al. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008, **33**, p. 7110-7115.
- [Hung, 2008] A.J. Hung, S.F. Tsai, Y.Y. Hsu et al. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008, **33**, p. 6205-6215.
- [Hydrogène, 2004] L'hydrogène, les nouvelles technologies de l'énergie, Les Clefs du CEA, n°50/51, Hiver 2004-2005. Disponible sur : http://www.cea.fr/le_cea/publications/clefs_cea
- [Ingersoll, 2007] J.C. Ingersoll, N. Mania, J.C. Thenmozhiyal et al. *J. Power Sources* 2007, **173**, p. 450-457.
- [Janda, 1980] R. Janda and G. Heller, *Spectrochim. Acta, Part A* 1980, **36**, p. 997-1001.
- [Jensen, 1954] E.H. Jensen, *A study on sodium borohydride with special reference to its analytical application in organic chemistry*, Copenhagen : Nyt. Nordisk Forlag. 1954, 219 p.
- [Jeong, 2005] S.U. Jeong, R.K. Kim, E.A. Cho et al. *J. Power Sources* 2005, **144**, p. 129-134.
- [Jeong, 2007] S.U. Jeong, E.A. Cho, S.W. Nam et al. *Int. J. Hydrogen Energy* 2007, **32**, p. 1749-1754.
- [Johnston, 1953] H.L. Johnston and N.C. Hallet, *J. Am. Chem. Soc.* 1953, **75**, 1467.
- [Jolly, 1961] W.L. Jolly and R.E. Mesmer, *J. Am. Chem. Soc.* 1961, **83**, p. 4470-4471.

^{x1} Titre de l'article : Storage and release of hydrogen for fuel cells by catalytic sodium borohydride methanolysis, Thème: étude cinétique des réactions d'hydrolyses et de méthanolyses catalysées du NaBH₄.

- [Jun, 1995] L. Jun, X. Shuping and G. Shiyang, *Spectrochim. Acta, Part A* 1995, **51**, p. 519-532.
- [Jun, 2000] L. Jun, L. Bing, and G. Shiyang, *Phys. Chem. Miner.* 2000, **27**, p. 342-346.
- [Kaufman, 1985] C.M. Kaufman and B. Sen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, p. 307-313.
- [Kilpatrick, 1950] M. Kilpatrick and C.D. McKinney, *J. Am. Chem. Soc.* 1950, **72**, p. 5474-5476.
- [Kim, 2009] D.R. Kim, K.W. Cho, Y.I. Choi et al. *Int. J. Hydrogen Energy* 2009, **34**, p. 2622-2630.
- [Kojima, 2006] Y. Kojima, K. Suzuki and Y. Kawai, *J. Power Sources* 2006, **155**, p. 325-328.
- [Komova, 2008] O.V. Komova, V.I. Simagina, O.V. Netskina et al. *Catal. Today* 2008, **138**, p. 152-158.
- [Konstantinou, 2004] I. Konstantinou and T. Albanis, *Appl. Catal., B* 2004, **49**, p. 1-14.
- [Kravitz, 2004] S.H. Kravitz, A. M. Hecht, A.P. Sylwester et al. *Compact solid source of hydrogen by controlled hydrolysis of sodium borohydride with water in presence of cobalt and ruthenium catalyst*. Brevet : US 6746496, 2004.
- [Kreevoy, 1972] M.M. Kreevoy and J.E.C. Hutchins, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, **94**, p. 6371-6376.
- [Krishnan, 2005] P. Krishnan, T.H. Yang, W.Y. Lee et al. *J. Power Sources* 2005, **143**, p. 17-23.
- [Krishnan, 2007] P. Krishnan, K.L. Hsueh and S.D. Yim, *Appl. Catal., B* 2007, **77**, p. 206-214.
- [Krishnan, 2009] P. Krishnan, S.G. Advani and A.K. Prasad, *Appl. Catal., B* 2009, **86**, p. 137-144.
- [Kumar, 2005] R.S. Kumar and A.L. Cornelius, *Appl. Phys. Lett.* 2005, **87**, p. 261916/1-261916/3.
- [Laversenne, 2008] L. Laversenne, C. Goutaudier, R. Chiriac et al. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008, **94**, p. 785-790.
- [Lee, 2007] J. Lee, K.Y. Kong, C.R. Jung et al. *Catal. Today* 2007, **120**, p. 305-310.
- [Levy, 1960] A. Levy, J.B. Brown and C.J. Lyons, *Ind. Eng. Chem.* 1960, **52**, p. 211-214.
- [Li, 2007] Z.P. Li, B.H. Liu, J.K. Zhu et al. *J. Alloys Compd* 2007, **437**, p. 311-316.

- [Liang, 2008] J. Liang, Y. Li, Y. Huang et al. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008, **33**, p. 4048-4054.
- [Liu, 2006] B.H. Liu, Z.P. Li and S. Suda, *J. Alloys Compd* 2006, **415**, p. 288-293.
- [Liu, 2008a] B.H. Liu, and Q. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* 2008, **33**, p. 7385-7391.
- [Liu, 2008b] Z. Liu, B. Guo, S.H. Chan et al. *J. Power Sources* 2008, **176**, p. 306-311.
- [Liu, 2009a] C.H. Liu, B.H. Chen, C.L. Hsueh et al. *Int. J. Hydrogen Energy* 2009, **34**, p. 2153-2163.
- [Liu, 2009b] B.H. Liu, Z.P. Li and S. Suda, *J. Alloys Compd* 2009, **468**, p. 493-498.
- [Lopez, 2008] D.E. Lopez, K. Suwannakarn, J.G. Goodwin et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, **47**, p. 2221-2230.
- [Marezio, 1963] M. Marezio, H. A. Plettinger and W.H. Zachariasen, *Acta Cryst.* 1963, **16**, p. 594-595.
- [Marrero-Alfonso, 2007a] E.Y. Marrero-Alfonso, J.R. Gray, T.A. Davis et al., *Int. J. Hydrogen Energy* 2007, **32**, p. 4717-4722.
- [Marrero-Alfonso, 2007b] E.Y. Marrero-Alfonso, J.R. Gray, T.A. Davis et al., *Int. J. Hydrogen Energy* 2007, **32**, p. 4723-4730.
- [Menzel, 1943] H. Menzel and H. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1943, **251**, p. 167-200.
- [Mesmer, 1962] R.E. Mesmer and W.L. Jolly, *Inorg. Chem.* 1962, **1**, p. 608-612.
- [Metin, 2007] Ö. Metin and S. Özkar, *Int. J. Hydrogen Energy* 2007, **32**, p. 1707-1715.
- [Metin, 2008] Ö. Metin, S. Özkar, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2008, **295**, p. 39-46.
- [Metin, 2009] Ö. Metin, S. Özkar, *Energy & Fuels* 2009, **23**, p. 3517-3526.
- [Mikheeva, 1960] V.I. Mikheeva and V.B. Breitsis, *Dokl. Akad. Nauk* 1960, **131**, p. 1349-1350.
- [Mikheeva, 1965] V.I. Mikheeva, N.N. Mal'tseva and Z.K. Sterlyadkina, *Russ. J. Inorg. Chem.* 1965, **10**, p. 1292-1294.
- [Mochalov, 1964] K.N. Mochalov and V.S. Khain, *Tr. Kazansk. Khim.-Tekhnol. Inst* 1964, **33**, p. 79-85.
- [Mochalov, 1965a] K.N. Mochalov, V. S. Khain and G. G. Gil'manshin, *Kinet. Katal.* 1965, **6**, p. 541-544.
- [Mochalov, 1965b] K.N. Mochalov, V.S. Khain and G.G. Gil'manshin, *Dokl. Akad. Nauk* 1965, **162**, p. 402-406.

- [Moon, 2008] G.Y. Moon, S.S. Lee, K.Y. Lee et al. *J. Ind. Eng. Chem.* 2008, **14**, p. 94-99.
- [Morey, 1936] G.W. Morey and H. E. Merwin, *J. Am. Chem. Soc.* 1936, **58**, p. 2248-2254.
- [Murugesan, 2009] S. Murugesan and V. Subramanian, *J. Power Sources* 2009, **187**, p. 216-223.
- [Narayanan, 2004] R. Narayanan and M.A. El-Sayed, *Nano Lett.* 2004, **4**, p. 1343-1348.
- [Nies, 1967] N.P. Nies and R. W. Hulbert, *J. Chem. Eng. Data* 1967, **12**, p. 303-313.
- [Nonius, 1997] B. V. Nonius, COLLECT, Nonius, Delft, The Netherlands, 1997-2001.
- [Otwinowski, 1997] Z. Otwinowski and W. Minor, *Methods Enzymol.* 1997, **267**, p. 307-326.
- [Özkar, 2005] S. Özkar and M. Zahmakıran, *J. Alloys Compd.* 2005, **404-406**, p. 728-731.
- [Ozols, 1977] J. Ozols, *Latvijas PSR Zinatnu Akademijas Vestis, Kimijas Serija* 1977, **3**, p. 356-357.
- [Patel, 2007] N. Patel, G. Guella, A. Kale et al. *Appl. Catal., A* 2007, **323**, p. 18-24.
- [Patel, 2008] N. Patel, R. Fernandes, G. Guella et al., *J. Phys. Chem. C* 2008, **112**, p.6968-6976.
- [Patel, 2009] N. Patel, R. Fernandes and A. Miotello, *J. Power Sources* 2009, **188**, p. 411-420.
- [Pecsok, 1953] R.L. Pecsok, *J. Am. Chem. Soc.* 1953, **75**, p. 2862-2864.
- [Peña-Alonso, 2007] R. Peña-Alonso, A. Sicurelli, E. Callone et al. *J. Power Sources* 2007, **165**, p. 315-323.
- [Perrot, 2006] P. Perrot, Propriétés thermodynamiques de l'eau in *Les techniques de l'ingénieur*, Nov 2006, réf. K585v2, p. 2-20.
- [Prosini, 2006] P.P. Prosini and P. Gislou, *J. Power Sources* 2006, **161**, p. 290-293.
- [Puntes, 2002] V.F. Puntes, D. Zanchet, C.K. Erdönmez et al. *J. Am. Chem. Soc* 2002, **124**, p. 12874-12880.
- [Rollet, 1963] A.P. Rollet, Monoborate de sodium ou metaborate in *Nouveau traité de chimie minérale*, Paris : M. Cie, 1963, **II**, p. 1010-1013.
- [Rosenheim, 1921] A. Rosenheim and F. Leyser, *Z. Anorg. Chem.* 1921, **119**, p. 10-20.
- [Salentine, 1987] C. Salentine, *Inorg. Chem.* 1987, **26**, p. 128-132.

- [Sborgi, 1916] U. Sborgi and F. Mecacci, *Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* 1916, **25**, p. 327-332.
- [Sborgi, 1926] U. Sborgi, *Atti. Soc. Toscana Sci. Nat.* 1926, **35**, p. 46-51.
- [Sborgi, 1930] U. Sborgi and L. Amelotti, *Gazz. Chim. Ital.* 1930, **60**, p. 468-474.
- [Schenker, 1997] B. Schenker and R. Riesen, *User Com, Mettler Toledo GmbH Analytical*, décembre 1997, 24 p.
- [Scherrer, 1918] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten* 1918, **2**, p. 98-100.
- [Schlapbach, 2001] L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature* 2001, **414**, p. 353-358.
- [Schlesinger, 1953a] H.I. Schlesinger, H.C. Brown, H.R. Hoekstra et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1953, **75**, p. 199-204.
- [Schlesinger, 1953b] H.I. Schlesinger, H.C. Brown and A.E. Finholt, *J. Am. Chem. Soc.* 1953, **75**, p. 205-209.
- [Schlesinger, 1953c] H.I. Schlesinger, H.C. Brown, A.E. Finholt et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1953, **75**, p. 215-219.
- [Schöbel, 1966] J.D. Schöbel and H.H. Stadelmaier, *Z. Metallkd.* 1966, **57**, p. 323-325.
- [Shang, 2006] Y. Shang and R. Chen, *Energy & Fuels* 2006, **20**, p. 2149-2154.
- [Shomate, 1954] C.H. Shomate, *J. Phys. Chem.* 1954, **58**, p. 368-372.
- [Solla-Gullon, 2008] J. Solla-Gullon, F.J. Vidal-Iglesias, A. Lopez-Cudero et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, **10**, p. 3689-3698.
- [Stepanov, 2008] N. Stepanov, V. Uvarov, I. Popov et al. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008, **33**, p. 7378-7384.
- [Stock, 1926] A. Stock and E. Pohland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1926, **59**, p. 2210-2215.
- [Stockmayer, 1955] W.H. Stockmayer, D.W. Rice and C.C. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* 1955, **77**, p. 1980-1983.
- [Stockmayer, 1961] W.H. Stockmayer, R. R. Miller and R. J. Zeto, *J. Phys. Chem. A* 1961, **65**, p. 1076-1077.
- [Suda, 2001] S. Suda, Y.M. Sun, B.H. Liu et al., *Appl. Phys. A* 2001, **72**, p. 209-212.
- [Suda, 2005] S. Suda, N. Morigasaki, Y. Iwase et al. *J. Alloys Compd.* 2005, **404**, p. 643-647.
- [Toledano 1970] P. Toledano and A. Benhassaine, *C. R. Acad. Sci.* 1970, **271**, p. 1577-1580.

- [Tomishige, 2000] K. Tomishige, A. Okabe and K. Fujimoto, *Appl. Catal. A* 2000, **194-195**, p. 383-393.
- [Touboul, 2003] M. Touboul, N. Penin, and G. Nowogrocki, *Solid State Sci.* 2003, **5**, p. 1327-1342.
- [USDOE, 2003] United States Department of Energy, “The Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies” (HFCIT), Program Multi-year, Program Plan, May 1, 2003, Disponible sur <http://www.energy.gov/>.
- [USDOE, 2007] U.S. Department of Energy (DOE), for the independent review “go/no-go recommendation for sodium borohydride for on-board vehicular hydrogen storage”, see ref. NREL/MP-150-42220. Disponible sur <http://www.doe.gov>.
- [Wagman, 1982] D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1982, **11**, Suppl. n° 2.
- [Walter, 2008] J.C. Walter, A. Zurawski, D. Montgomery et al. *J. Power Sources* 2008, **179**, p. 335-339.
- [Wang, 2007] D. Wang, X. Wang, R. Xu et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2007, **7**, p. 3602-3606.
- [Wee, 2006] J.H. Wee, K.Y. Lee and S.H. Kim, *Fuel Process. Technol.* 2006, **87**, p. 811-819.
- [WEO, 2004] “World Energy Outlook 2004”, WEO 2004, International Energy Agency, Disponible sur www.iea.org.
- [WETO, 2030] “World energy, technology and climate policy outlook”, WETO 2030, community research, European commission”, Directorate-General for Research, Information and Communication Unit, Disponible sur <http://europa.eu.int/comm/research/>.
- [Wu, 2005] C. Wu, F. Wu, Y. Bai et al. *Mater. Lett.* 2005, **59**, p. 1748-1751.
- [Wu, 2009] C. Wu, Y. Bai, F. Wu et al. *Int. J. Hydrogen Energy* 2009, doi:10.1016/j.ijhydene.2009.04.028, In Press.
- [Xu, 2008] D. Xu, P. Dai, X. Liu et al. *J. Power Sources* 2008, **182**, p. 616-620.
- [Yamnova, 1977] N.A. Yamnova, M.A. Simonov and N.V. Belov, *Kristallografiya* 1977, **22**, p. 624-626.
- [Ye, 2007] W. Ye, H. Zhang, D. Xu et al. *J. Power Sources* 2007, **164**, p. 544-548.
- [Zahmakiran, 2006] M. Zahmakiran and S. Özkar, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006, **258**, p. 95-103.
- [Zhang, 2006] J. Zhang, T.S. Fisher, J.P.Gore et al. *Int. J. Hydrogen Energy* 2006, **31**, p. 2292-2298.

[Zhang, 2007] J.S. Zhang, W.N. Delgass, T.S. Fisher et al. *J. Power Sources* 2007, **164**, p. 772-781.

[Zhao, 2007] J. Zhao, H. Ma and J. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* 2007, **32**, p. 4711-4716.

[Zhu, 2003] L.X. Zhu, S.Y. Gao, B. Wang et al., *Chinese J. Inorg. Chem.* 2003, **19**, p. 333-336.

[Zhu, 2005] Y. Zhu, Q. Yang, H. Zheng et al. *Mater. Chem. Phys.* 2005, **91**, p. 293-297.

[Züttel, 2007] A. Züttel, A. Borgschulte and S.I. Orimo, *Scripta Mater.* 2007, **56**, p. 823-828.

[Zviedre, 1974] I.I. Zviedre and A.F. Ievin'sh, *Latv. PSR Zinat, Akad. Vestis, Kim. Ser.* 1974, **395**.

[Zviedre 1993] I. Zviedre and V.L. Belsky, *Latvijas Kimijas Zurnals* 1993, **2**, p. 131-141.

Publications et Communications

Publications

1. J. Andrieux, C. Goutaudier, E. Jeanneau, L. Laversenne, P. Miele, *Inorg. Chem.* 2009, (soumis).
“Synthesis, characterisation and crystal structure of a new trisodium triborate, $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$ ”
2. O. Krol, J. Andrieux, J.J. Counieux, R. Tenu, C. Goutaudier, *J. Phys. IV* 2009, accepté.
“Solubility and related equilibria in the $\text{KBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{KBO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ systems”
3. R. Chiriac, C. Sigala, J. Andrieux, L.Laversenne, C. Goutaudier, P. Miele, *Spectra Analyse* 2008, **37**, p.41-43.
“High-resolution thermogravimetry (MaxRes) applied to optimizing hydrogen output from NaBH_4 hydrolysis for hydrogen storage”
4. J. Andrieux, D. Swierczynski, L. Laversenne, A. Garron, S. Bennici, C. Goutaudier, P. Miele, A. Auroux, B. Bonnetot, *Int. J. Hydrogen Energy* 2009, **34**, p. 938-951.
“A multifactor study of catalyzed hydrolysis of solid NaBH_4 on cobalt nanoparticles: Thermodynamics and kinetics”

Communications

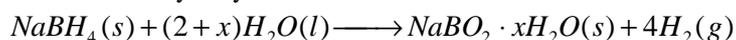
1. J. Andrieux, L. Laversenne, C. Goutaudier, P. Miele, B. Bonnetot, « Sodium borohydride as a potential way for hydrogen storage », *Euroboron*, Bremen (Allemagne), 2-6 Septembre 2007.
2. J. Andrieux, L. Laversenne, C. Goutaudier, J. C. Viala, B. Bonnetot, « Hydrogen storage in sodium borohydride, characterization and stability of hydrolysis by-products », *WHTC (World Hydrogen Technologies convention)*, Montecatini terme (Italie), 4-7 Novembre 2007.
3. J. Andrieux, L. Laversenne, C. Blanchard, P. Miele, C. Goutaudier, « Thermodynamic investigation of hydrated sodium metaborates, by-products of the hydrolysis of NaBH_4 », *International Symposium on Metal-Hydrogen systems (MH)*, Reykjavik, (Islande), 24-28 Juin 2008.

Présentation de Posters

1. J. Andrieux, L.Laversenne, C.Goutaudier, J.C. Viala, B.Bonnetot, Kinetic and thermodynamic study on hydrolysis of metal borohydride NaBH_4 , *33èmes Journées d'Etude des Equilibres entre Phases (JEEP)*, Lyon (France), 28-30 mars 2007.
2. J. Andrieux, L. Laversenne, U. Demirci, B. Bonnetot, P. Miele, A. Garron, D.Swierczynski, S. Bennici, A. Auroux, Etude de l'hydrolyse de NaBH_4 catalysée par des nanoparticules de cobalt, *Seminaire PAN-H*, Grenoble (France), 28-29 Novembre 2007.
3. J. Andrieux, L. Laversenne, C. Blanchard, P. Miele, C. Goutaudier, Thermodynamical properties of hydrated sodium metaborates for the optimization of hydrogen storage using NaBH_4 , *European Symposium on Applied Thermodynamics (ESAT)*, Cannes (France), 29 Mai- 1 Juin 2008.
4. J. Andrieux, R. Chiriac, L. Laversenne, C. Sigala, P. Miele, Study by controlled heating rate TGA of dehydration steps of sodium borates for optimization of H_2 release through NaBH_4 hydrolysis, *39èmes Journées de Catalyse (JCAT39)*, Mulhouse (France), 18-20 Juin 2008.
5. J. Andrieux, O. Krol, P. Miele, C. Goutaudier, A review of the binary phase diagram $\text{NaBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ for the optimization of hydrogen storage using NaBH_4 , *Seminaire PAN-H*, Tours (France), 6-7 Avril 2009.

Stockage de l'hydrogène dans les borohydrures alcalins

Le contexte environnemental (réchauffement climatique) et économique (épuiement des ressources en énergies fossiles) entraîne une nécessaire mutation du paysage énergétique mondial. L'hydrogène est présenté comme un vecteur d'énergie propre pouvant, par l'intermédiaire d'une pile à combustible, fournir de l'électricité pour diverses applications (nomade, portable, automobile et stationnaire). Cependant, son développement reste tributaire de son mode de stockage. Parmi les composés présentant de bonnes capacités de stockage, le borohydrure de sodium NaBH_4 se distingue puisqu'il permet aussi un dégagement contrôlé de l'hydrogène d'après la réaction d'hydrolyse suivante :



Il constitue ainsi une solution sûre et facile d'utilisation, et est donc envisageable pour des applications grand public.

La thèse avait pour objectif l'approfondissement des connaissances relatives à la réaction catalysée d'hydrolyse du borohydrure de sodium selon deux axes principaux: la catalyse de la réaction et l'étude des produits d'hydrolyse.

Concernant le premier axe, notre objectif était de mieux comprendre et d'améliorer la cinétique de la réaction d'hydrolyse, les catalyseurs étudiés étant à base de cobalt. Un catalyseur « modèle » a été utilisé et comparé à des nanoparticules métalliques synthétisées et d'autres espèces chimiques à base de cobalt (oxyde, hydroxyle et carbonate). Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood a permis de décrire la cinétique de l'hydrolyse. Un mécanisme réactionnel basé sur les adsorptions en surface du catalyseur de BH_4^- et de H_2O a été proposé. Enfin, la nature des sites actifs en surface a été discutée.

En ce qui concerne le second axe de la thèse, nous avions deux objectifs : identifier les phases formées en fonction des conditions expérimentales et approfondir les connaissances thermodynamiques du système binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ pour définir les différents équilibres se formant à l'issue de la réaction d'hydrolyse. Pour ce faire, les borates ont d'abord été synthétisés, puis caractérisés en termes de structure cristallographique et de stabilité en température. C'est ainsi qu'un nouveau borate de sodium, $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$ ou $\text{NaBO}_2 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$, a été obtenu. D'autre part, l'étude des équilibres liquide+solide, solide+solide et liquide+vapeur nous a permis d'établir le diagramme binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à pression atmosphérique.

Hydrogen storage in alkali borohydrides

As an alternative solution to fossil fuels, hydrogen is maybe the most advanced technology. However, its large scale development is today harshly hindered by the issues it encounters, its storage being certainly the most significant. Various storage methods are under investigation but solid storage as in sodium borohydride NaBH_4 appears to be convenient with regard to its storage capacities, safety and cost.

The hydrogen stored in NaBH_4 can be released by hydrolysis at ambient temperature. The hydrolysis reaction leads to the formation of 4 hydrogen molecules and borates:



The efficiency of this reaction suffers from two problems. First, slow kinetics of hydrogen release is observed for this reaction. Second, the "hydration" of NaBO_2 is detrimental to the storage capacities of the system $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}$. Indeed, the higher the pseudo-hydration degree (i.e. x), the lower the gravimetric hydrogen storage capacity. Both issues are the topics we have studied in the present work.

Hydrogen release can be accelerated by using a cobalt catalyst. Hence, we focused on various cobalt-based catalysts. A reference catalyst was first chosen, and then tested and compared to lab-prepared cobalt nanoparticles and other cobalt-based materials (oxide, hydroxide and carbonate). The Langmuir-Hinshelwood kinetic model well captured the kinetics of the hydrolysis reaction. Accordingly, a reaction mechanism based on the adsorptions of both BH_4^- and H_2O on the catalyst surface has been proposed. The adsorptions are expected to occur on specific surface sites which nature has been discussed.

The gravimetric hydrogen storage capacity of $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}$ can be increased by decreasing the pseudo-hydration degree (i.e. x) of the borates. However, this implies that the thermodynamics of the $\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ compounds are well known as they are crucial for favouring the formation of water-free borates. Borates were then synthesized and characterized in terms of crystallographic structure, pseudo-hydration degree and thermal stability. In this context, a new sodium borate has been synthesized: $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]$ or $\text{NaBO}_2 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$. Besides, we studied the liquid+solid, liquid+vapor and solid+solid equilibria that permitted to set the binary phase diagram $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at atmospheric pressure.

Mots-Cles/Keywords

Hydrogène, Stockage, Borohydrure de sodium, NaBH_4 , Hydrolyse, Catalyse hétérogène, Cobalt, Etude cinétique, Modèle de Langmuir-Hinshelwood, Mécanisme de réaction, Borates de sodium, Structure cristallographique, Thermodynamique, Diagramme binaire $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ / Hydrogen, Storage, Sodium borohydride, Hydrolysis, Heterogeneous catalysis, Cobalt, Kinetics, Langmuir-Hinshelwood model, Reaction mechanism, Sodium borates, Crystallographic structure, Thermodynamics, Binary phase diagram $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Intitulé et adresse du laboratoire

LMI-UMR 5615 CNRS / UCBL
Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces

Domaine Scientifique de la Doua
Université Claude Bernard Lyon 1
Bâtiment Berthollet
43 Bd du 11 Nov. 1918
69622 Villeurbanne cedex