



HAL
open science

Mg(BH₄)₂: synthèse, nano-confinement et catalyse

Damien Cléménçon

► **To cite this version:**

Damien Cléménçon. Mg(BH₄)₂: synthèse, nano-confinement et catalyse. Autre. Université de Picardie Jules Verne, 2019. Français. NNT : 2019AMIE0047 . tel-03638169

HAL Id: tel-03638169

<https://theses.hal.science/tel-03638169>

Submitted on 12 Apr 2022

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

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



Thèse de Doctorat

Mention Chimie
Spécialité Chimie des Solides. Sciences des Matériaux

présentée à l'Ecole Doctorale en Sciences Technologie et Santé (ED 585)

de l'Université de Picardie Jules Verne

par

Damien Cléménçon

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Picardie Jules Verne

Mg(BH₄)₂ : Synthèse, nano-confinement et catalyse

Soutenue le 11 septembre 2019 après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

Mme Laetitia LAVERSENNE, Chargée de Recherche, Institut Néel	Rapporteur
Mr Yaroslav FILINCHUK, Professeur, UC Louvain, Belgique	Rapporteur
Mr Dominique LARCHER, Professeur, UPJV-Amiens	Examineur
Mr Umit DEMIRCI, Professeur, Université de Montpellier	Président du jury
Mr Jean-Noël CHOTARD, Maître de Conférences, UPJV-Amiens	Directeur de thèse
Mr Raphaël JANOT, Chargé de Recherche, LRCS-Amiens	Directeur de thèse



Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes deux encadrants, **Raphaël JANOT**, Chargé de Recherche CNRS, et **Jean-Noël CHOTARD**, Maître de Conférences à l'Université de Picardie Jules Verne, avec qui j'ai passé de très bons moments tout au long de la thèse. Je vous remercie pour m'avoir encadré, pour votre patience et le temps (conséquent) passé à corriger ce manuscrit, pour m'avoir permis de faire de l'enseignement et, enfin, pour m'avoir enseigné de nombreuses choses me permettant aujourd'hui de travailler dans la recherche, en réparation de machine scientifique, en déminage ou encore en plomberie ! Vous avez été mes chefs et resterez pour moi des amis avec qui j'ai passé les meilleurs et pires moments de cette thèse. Vous m'avez supporté et, rien que pour cela, je vous remercie !

Je remercie chaleureusement les différents membres du jury : **M. Yaroslav FILINCHUK**, Professeur à l'Université Catholique de Louvain, **M^{me} Laetitia LAVERSE**, Chargée de Recherche CNRS à l'Institut Néel de Grenoble et **M. Umit DEMIRCI**, Professeur à l'Université de Montpellier. Merci d'avoir répondu présent et d'avoir jugé les travaux effectués lors de cette thèse.

Le Directeur du laboratoire, Monsieur **Mathieu MORCRETTE**, est remercié pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et pour les barbecues en été !!! Je remercie particulièrement le Professeur **Dominique LARCHER** et **Christine SURCIN** pour nos conversations diverses et variées, ainsi que nos expériences improvisées. **Matthieu COURTY** et **Christel GERVAIS** sont sincèrement remerciés pour leurs aides concernant les analyses thermiques et RMN, respectivement.

Je remercie **BIG MAMA** qui a supporté un certain nombre d'explosions et déversements de produits chimiques et, bien qu'à plusieurs reprises, elle ait su me faire comprendre qu'elle en avait marre, elle a su tenir jusqu'au bout ! Par ailleurs, je remercie **Ronan LE RUYET** pour avoir repris la lourde responsabilité de Big Mama. Je remercie également **Théodosis FAMPRIKIS**, pour nos conversations techniques, ainsi que tous mes autres camarades thésards et stagiaires que j'ai été amené à encadrer, pour les moments passés ensemble et grâce à qui je me suis fait un tas de bons souvenirs et qui ont fait de cette période de thèse un excellent moment.

Pour finir, je remercie ma grand-mère **Danièle CHARDENET**, mon grand-père **Bernard CHARDENET**, mon amie **Lison ROUSSEAUX** et **Mathilde DEBRAY** pour leur soutien et le fait qu'ils aient toujours été présents pour moi.

Sommaire

Introduction générale	1
I. Contexte énergétique	5
I.1. Les énergies alternatives	6
I.1.1. L'énergie solaire	6
I.1.2 L'énergie éolienne	7
I.1.3 L'énergie hydroélectrique	7
I.1.4. La biomasse	8
I.2. Conclusion	9
II. L'hydrogène	10
II.1. La production de l'hydrogène	12
II.1.1. A partir de combustibles fossiles	12
II.1.2 Electrolyse de l'eau	13
II.1.2.1 Electrolyseur alcalin	14
II.1.2.2 Electrolyseur à membrane échangeuse de protons.....	15
II.1.2.3 Electrolyseur à oxyde solide.....	16
II.1.3. Thermolyse de l'eau.....	17
II.1.4. Oxydation de métaux et d'hydrures	18
II.2. L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique.....	20
II.2.1 Combustion de l'hydrogène	20
II.2.2 Systèmes électrochimiques (Piles à combustible).....	21
Chapitre I :Etat de l'art	23
I. Le stockage de l'hydrogène	25
I.1. Le stockage sous pression	25
I.2. Le stockage cryogénique de l'hydrogène	28
I.3. Stockage solide de l'hydrogène.....	29
I.3.1 La physisorption	30
I.3.1.1 Les carbones	30
I.3.1.2 Les MOFs	31
I.3.1.3 Les zéolites.....	32

I.3.1.4 Conclusion	33
I.3.2 La chimisorption : les hydrures	34
I.3.2.1 Diagramme pression-composition-température	34
I.3.2.2 Principaux composés intermétalliques	36
I.3.2.3 Les hydrures complexes.....	38
I.3.2.3.1 Les alanates	38
I.3.2.3.2. Les borohydrures	40
II. Le borohydru de magnésium	43
II.1. Polymorphisme et propriétés structurales de $Mg(BH_4)_2$	43
II.2. Synthèse du borohydru de magnésium	46
II.2.1. Synthèse de $Mg(BH_4)_2$ par métathèse en voie liquide	46
II.2.2. Synthèse de $Mg(BH_4)_2$ sans solvant.....	47
II.2.2.1 Synthèse de $Mg(BH_4)_2$ par réaction solide-gaz avec B_2H_6	47
II.2.2.2 Synthèse de $Mg(BH_4)_2$ par hydrogénation directe de MgB_2	47
II.2.2.3 Synthèse de $Mg(BH_4)_2$ par mécanosynthèse	48
II.3. Désorption et absorption de $Mg(BH_4)_2$	49
II.3.1 Chemins de décomposition	49
II.3.2 Cinétique des réactions de décomposition de $Mg(BH_4)_2$	51
II.3.3 Déstabilisation de $Mg(BH_4)_2$ pour le stockage de l'hydrogène	53
II.3.3.1 Effet des additifs sur la stabilité de $Mg(BH_4)_2$	53
II.3.3.2 Effet du nano-confinement de $Mg(BH_4)_2$	54
II.4 Conclusion	57

Chapitre 2 :Techniques d'analyse et caractérisation de la phase γ - $Mg(BH_4)_2$ commerciale.....59

1. Diffraction des rayons X sur poudre	61
<i>Analyse de la phase commerciale γ-$Mg(BH_4)_2$</i>	62
2. Spectroscopie RMN ^{11}B	64
<i>Analyse de la phase commerciale γ-$Mg(BH_4)_2$</i>	64
3. Calorimétrie différentielle à balayage	65
<i>Analyse de la phase commerciale γ-$Mg(BH_4)_2$</i>	66
4. Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée au spectromètre de masse.....	69
<i>Analyse de la phase commerciale γ-$Mg(BH_4)_2$</i>	70
5. Banc volumétrique (mesures PCT).....	71

<i>Analyse de la phase commerciale γ-Mg(BH₄)₂</i>	72
6. Microscopies électroniques	73
<i>Analyse de la phase commerciale γ-Mg(BH₄)₂</i>	74
7. Adsorption / désorption d'azote, méthode BET	74
<i>Analyse du carbone commercial utilisé pour le nano-confinement de Mg(BH₄)₂</i>	76
Conclusion	77

Chapitre 3 :Synthèse de Mg(BH₄)₂79

I. Introduction	81
II. Synthèses du borohydrure de magnésium	82
II.1. Synthèse et hydrogénation de MgB₂	82
II.1.1. Protocole.....	82
II.1.2. Résultats	83
II.1.3. Hydrogénation de MgB ₂	88
II.1.4. Conclusion	90
II.2 Synthèse de Mg(BH₄)₂ à partir de B₂H₆ produit in-situ	91
II.2.1 Protocole.....	93
II.2.2 Résultats	94
II.2.3 Conclusion.....	95
II.3 Synthèse de Mg(BH₄)₂ par métathèse en voie liquide	96
II.3.1 Protocole.....	97
II.3.2 Résultats	98
II.3.3 Conclusion.....	100
II.4 Synthèse de Mg(BH₄)₂ par mécanosynthèse	100
II.4.1 Protocole.....	100
II.4.2 Résultats	101
II.4.3 Conclusion.....	104
II.5 Synthèse de Mg(BH₄)₂ par métathèse activée par broyage avec NaBH₄	104
II.5.1 Protocole de synthèse.....	105
II.5.3 Optimisation du programme de séchage	107
II.5.4 Décomposition et énergie d'activation	109
II.5.5 Conclusion.....	113
III. Conclusion	113

Chapitre 4 :Nano-confinement et catalyse de $Mg(BH_4)_2$ 115

I. Introduction.....	117
II. Protocole.....	118
II.1. Synthèse du carbone poreux C_{SBA-15}.....	118
II.1.1 Synthèse de la silice SBA-15 (silice mésoporeuse) par voie sol-gel.....	118
II.1.2. Synthèse du carbone mésoporeux C_{SBA-15}.....	121
II.2. Synthèse des nanoparticules métalliques catalytiques Ni-Pt.....	123
II.3. Imprégnation par $Mg(BH_4)_2$.....	125
III. Etude de $Mg(BH_4)_2$ nanoconfiné dans Ni-Pt@$C_{commercial}$.....	126
III.1. Caractérisation des nanoparticules supportées sur le carbone commercial.....	126
III.2. Caractérisation de $Mg(BH_4)_2$ supporté sur le carbone Ni-Pt@C_{com}.....	131
III.3. Décomposition du composite Ni-Pt@C_{com} + $Mg(BH_4)_2$.....	133
III.4. Energie d'activation et cinétique de Ni-Pt@C_{com}+$Mg(BH_4)_2$.....	136
IV. Etude de $Mg(BH_4)_2$ nanoconfiné dans Ni-Pt@C_{SBA-15}.....	139
IV.1. Caractérisation des nanoparticules métalliques Ni-Pt supportées sur C_{SBA-15}.....	139
IV.2. Caractérisation de $Mg(BH_4)_2$ supporté sur Ni-Pt@C_{SBA-15}.....	141
V. Conclusion.....	148
Conclusion Générale.....	149
Références bibliographiques.....	155

Introduction générale

Aujourd'hui, la suprématie des énergies fossiles est mise à mal du fait de leur raréfaction et des nombreux effets néfastes liés à leurs utilisations. Des alternatives existent et, par exemple, depuis quelques années, de plus en plus de véhicules électriques font leur apparition sur le marché. Les véhicules électriques sont actuellement alimentés par des batteries au lithium. Or les ressources en lithium sont très localisées dans le monde et de nombreuses inquiétudes existent en raison de notre dépendance vis-à-vis de cet élément et des besoins grandissant en batteries liés à leurs nouvelles utilisations dans des véhicules électriques. Une alternative existe néanmoins : l'hydrogène peut également permettre de produire de l'électricité à petite et grande échelles et il pourrait être largement disponible à travers le monde via l'électrolyse de l'eau. Contrairement aux véhicules électriques alimentés par batteries, l'hydrogène peut alimenter une pile à combustible et ainsi propulser un véhicule. L'utilisation de réservoirs pressurisés d'hydrogène à 700 bars permet un rechargement rapide, puisqu'il est possible de faire le plein en un temps équivalent à celui aujourd'hui nécessaire pour un véhicule à essence. De plus, l'hydrogène permet d'ores et déjà d'obtenir des autonomies supérieures aux véhicules électriques, mais le manque d'infrastructures adaptées pour ce type de véhicule et les risques associés au stockage 700 bars restent des freins à son développement.

Cette thèse s'inscrit dans la thématique du stockage de l'hydrogène. Bien que performant, le stockage de l'hydrogène par voie gazeuse (700 bars) pose encore des problèmes de sécurité et n'est pas la méthode permettant d'obtenir la plus grande densité d'hydrogène (notamment par volume). L'une des solutions alternatives au stockage gazeux est le stockage solide de l'hydrogène via la formation d'hydrures métalliques ou complexes. Dans le chapitre 1, nous présenterons l'état de l'art concernant le stockage solide de l'hydrogène et plus particulièrement les propriétés du borohydrure de magnésium $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ qui fait l'objet de ce travail de thèse. Ce composé a déjà largement été étudié pour le stockage de l'hydrogène mais sa décomposition à température élevée (300-450°C) est problématique. Nous verrons que le chemin de décomposition est complexe et très dépendant de la voie de synthèse empruntée et des conditions de décomposition (pression et nature du gaz, ...). De plus, la réhydrogénation n'est rapportée que sous des pressions extrêmement élevées (900 bars H_2) à 400°C. Cette thèse vise à réduire la température de désorption d'hydrogène et si possible à promouvoir la réversibilité de cette réaction.

Le chapitre 2 présente les différentes méthodes et techniques expérimentales que nous avons utilisées lors de cette thèse : diffraction des rayons X sur poudre, spectroscopie RMN-MAS ^{11}B , microscopies électroniques à balayage et en transmission, calorimétrie DSC, analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse, banc d'hydrogénation, mesures de surface par méthode BET, etc.... A titre d'exemple, la description des techniques de caractérisation sera appliquée dans un premier temps à un échantillon de la phase γ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ commercialement disponible. Ceci servira de référence pour nos futures expériences concernant la synthèse, le nano-confinement et la catalyse de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$.

Les différentes voies de synthèses de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ seront détaillées dans le chapitre 3. La possible hydrogénation directe de fines particules de MgB_2 a été explorée en premier lieu. Puis, des réactions de métathèse entre halogénures de magnésium MgX_2 et borohydrure alcalin MBH_4 ont été réalisées dans différents solvants. La pureté des produits obtenus et les rendements des réactions seront notamment discutés. Afin de promouvoir les synthèses à partir de NaBH_4 (qui est beaucoup moins coûteux que LiBH_4), une méthode de synthèse originale de métathèse en milieu liquide assistée par broyage mécanique sera présentée. Les propriétés de désorption d'hydrogène des composés obtenus seront finement analysées: températures et cinétiques de désorption, énergies d'activation, ...

Enfin, le chapitre 4 détaillera nos efforts afin de promouvoir les cinétiques de désorption d'hydrogène et de réhydrogénation par une double approche d'ajouts de catalyseurs et de confinement dans des carbones poreux. Ainsi, un carbone mésoporeux préparé par réplique de silice SBA-15 sera chargé en nanoparticules Ni-Pt cœur-coquille puis ensuite imprégné par des solutions de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ dans des éthers. Nous verrons qu'après amélioration du protocole de synthèse, il a été possible de diminuer significativement la taille des nanoparticules de Ni-Pt formées et d'obtenir une activité catalytique intéressante. Les matériaux composites finaux $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + \text{Ni-Pt@C}$ présentent une désorption totale en hydrogène, soit 8 atomes de H par unité formulaire $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, en une seule étape avec des cinétiques rapides. De plus, aucune trace de diborane ne vient contaminer le flux d'hydrogène désorbé. Les performances de ces matériaux seront comparées à $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ seul et aux échantillons uniquement catalysés ou uniquement nano-confinés. Ceci permettra de montrer l'effet bénéfique de la double approche de catalyse et de confinement à l'échelle nanométrique.

I. Contexte énergétique

Les combustibles fossiles sont aujourd'hui la principale source d'énergie dans le monde (**Figure 1**). Il s'agit de ressources limitées et polluantes en raison de la production de gaz à effet de serre (GES) lors de leur combustion (cf. Equation 1 dans le cas du méthane). De plus, la consommation énergétique augmente du fait de l'accroissement de la population d'une part, mais aussi, de l'industrialisation des pays en voie de développement faisant leur révolution industrielle et consommant énormément d'énergies fossiles.

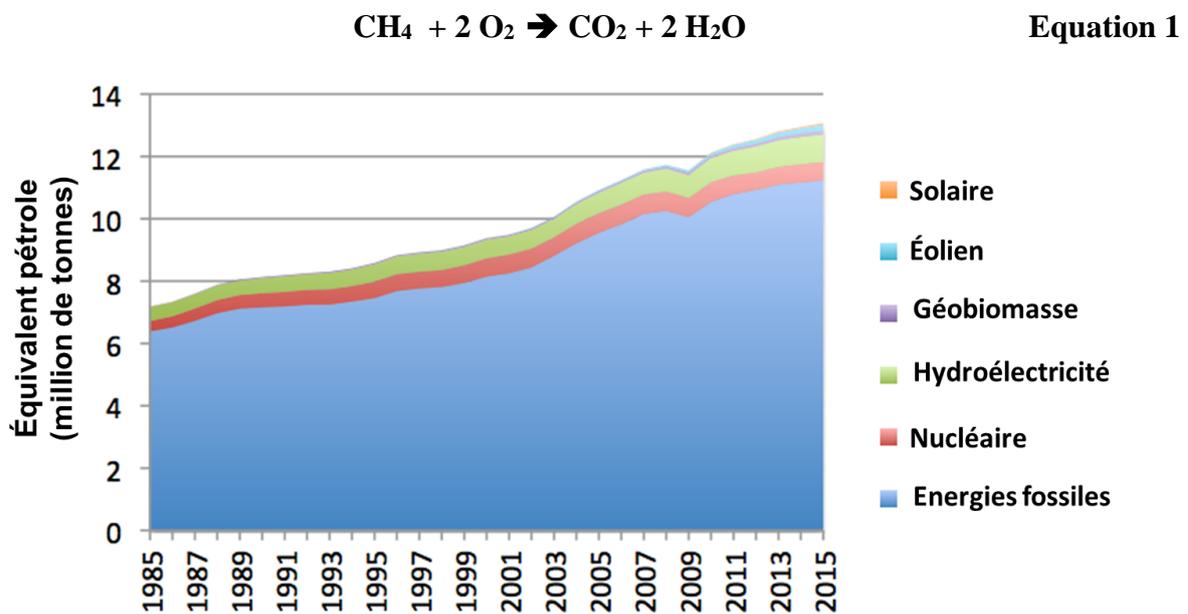


Figure 1: Consommation énergétique mondiale de 1985 à 2015 avec différenciation des différentes sources d'énergie [1].

Longtemps ignoré, le réchauffement climatique est un problème qui nous concerne tous et suscite maintenant un vif intérêt de la part des hommes politiques et des communautés scientifiques du monde entier. L'ensemble de la planète est aujourd'hui conscient de la menace qui pèse sur notre futur. Le bilan est sans appel avec un réchauffement climatique clairement avéré (cf. **Figure 2**) [2]. Les différentes modélisations et recherches démontrent une augmentation moyenne à la surface de la Terre de 2 à 5°C d'ici 2100. Cette observation donne un objectif commun à la communauté scientifique: la recherche de nouveaux vecteurs énergétiques plus propres de leurs productions à leurs stockages.

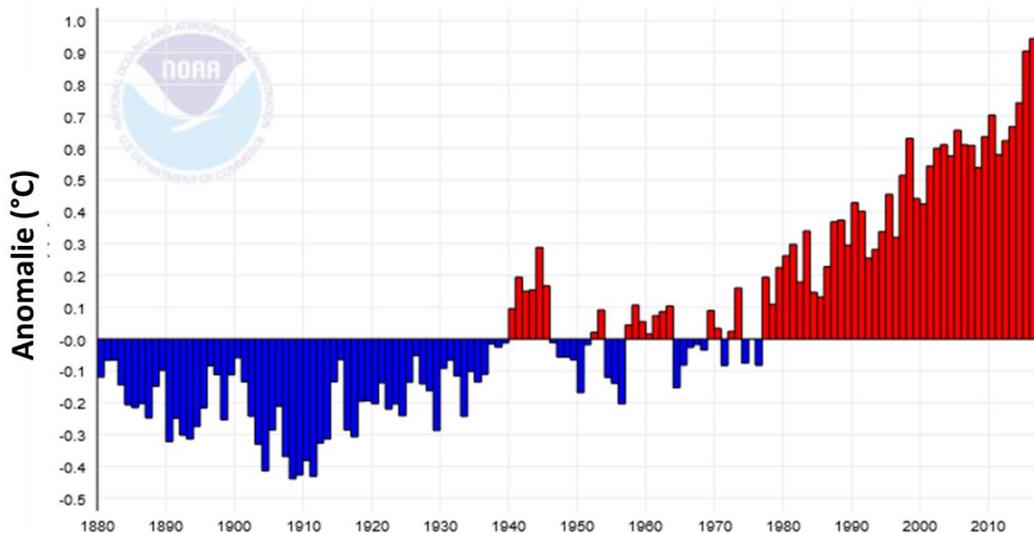


Figure 2: Evolution de la température moyenne à la surface du globe d'après les données du centre national de données climatologiques avec pour référence la moyenne des température du 20ème siècle (NCDC) [3].

De plus, l'utilisation des énergies fossiles ne conduit pas seulement à des problèmes d'ordre écologique. En effet, de par leur nature, les réserves d'énergies fossiles sont limitées et elles finiront par s'épuiser pouvant créer des conflits géopolitiques importants. Il est donc capital de trouver des sources d'énergies alternatives accessibles à tous afin de les remplacer.

I.1. Les énergies alternatives

Il existe de nombreuses alternatives aux ressources fossiles telles que les énergies solaire, hydroélectrique, éolienne ainsi que la biomasse, qui sont des **énergies renouvelables** et peuvent donc se régénérer rapidement (biomasse) ou sont considérées comme inépuisables à notre échelle de temps (énergie solaire). Le problème des énergies solaire et éolienne est leur intermittence qui ne permet pas une production continue d'énergie et vont donc nécessiter leur conversion et leur stockage.

I.1.1. L'énergie solaire

C'est une énergie qui se développe rapidement et qui en France a été soutenue par l'Etat, afin de diversifier la production énergétique sur le territoire. Il est important de savoir que la Terre reçoit une quantité d'énergie suffisante pour couvrir les besoins énergétiques de l'ensemble de l'humanité pendant un an (à partir des données de l'IEA [4]) en seulement une

heure. L'énergie solaire peut être utilisée de plusieurs manières notamment grâce aux différents types de panneaux solaires. Les panneaux photovoltaïques sont les plus connus et permettent la production d'électricité à partir de rayonnement solaire, mais d'autres méritent également d'être mentionnés. Les panneaux solaires thermiques ne permettent pas de produire de l'électricité, mais permettent le stockage de la chaleur et sa réutilisation pour alimenter en eau chaude une habitation. Nous avons dans ce cas-là une conversion du rayonnement solaire en chaleur. Il existe un dernier type d'utilisation de l'énergie solaire permettant la production de vecteurs énergétiques via des systèmes hautes températures de type four solaire.

I.1.2 L'énergie éolienne

L'énergie éolienne est issue des cycles jour/nuit et des températures différentes à la surface du globe terrestre. C'est une énergie indirectement issue de l'énergie solaire permettant le mouvement de l'air à la surface du globe. L'utilisation d'éoliennes permet la production d'électricité via un système d'aimants et de bobines similaire à celui que l'on peut trouver dans un moteur électrique. Les pales de l'éolienne entraînées par la force du vent permettent ainsi le mouvement d'un aimant (rotor) qui va permettre le déplacement d'électrons dans la bobine (stator) de l'éolienne et donc la production d'électricité. Les éoliennes peuvent être utilisées sur la terre ferme, mais également en mer (éoliennes offshore). La production d'électricité d'une éolienne est fortement dépendante de sa localisation, mais peut atteindre des puissances élevées (9 MW pour la Vestas V164). Il existe des éoliennes de toutes tailles et de toutes formes selon l'application et le lieu où elles sont utilisées, notamment pour les particuliers, permettant la production d'électricité même par vents faibles. Le problème principal lié à ce genre de système est l'intermittence des vents qui ne permet pas une production électrique régulière.

I.1.3 L'énergie hydroélectrique

L'énergie hydroélectrique est issue du passage de l'eau dans des turbines : il s'agit ici de convertir une énergie potentielle (liée à la hauteur de la chute d'eau) en énergie électrique. Cette méthode de production énergétique est l'une des plus propres qui soit, mais son installation est compliquée puisqu'elle nécessite des zones adaptées. Les centrales hydroélectriques permettent de produire instantanément de l'électricité, la production dépendant beaucoup de la pluviométrie de la région où elle est installée. Il est possible de

« recharger » les installations hydroélectriques, par l'utilisation de stations de transfert d'énergie par pompage (STEP) lorsque le réseau électrique est en surproduction d'électricité. Les stations de pompage peuvent alors puiser l'eau en aval afin de remplir le réservoir en amont : elles permettent ainsi de stocker de l'énergie qui sera utilisée ultérieurement. D'autres types d'installation basés sur le même principe existent tels que les usines marémotrices, qui utilisent le courant de l'eau induit par les marées pour faire tourner des turbines et ainsi produire de l'électricité.

Ces systèmes hydroélectriques permettent en général de lisser la production électrique. Il s'agit d'une énergie directement disponible qui permet de combler une pénurie d'électricité, et de la stocker (STEP) en cas de surproduction, ce qui n'est pas le cas des énergies solaire et éolienne : elles sont donc complémentaires. Il est malheureusement aujourd'hui pratiquement impossible de créer de nouvelles centrales hydroélectriques, la plupart des sites géographiques intéressants en France étant déjà occupés. En outre, et les impacts humains lors de la construction d'un nouveau barrage sont considérables.

I.1.4. La biomasse

La biomasse regroupe toutes les matières organiques quelles que soient leurs origines (végétale, animale, bactérienne, fongique). L'énergie peut être extraite par combustion directe (cas du bois) ou bien transformée en vecteur énergétique plus performant par des étapes de conversion intermédiaires. **La méthanisation** permet ainsi la conversion de la biomasse en méthane. Des systèmes microbiens sont en général utilisés pour ce type de conversion. Le gaz obtenu peut ensuite être facilement transporté et permet une densité énergétique supérieure à celle de la biomasse dont il est issu. **La pyrolyse** de biomasse se réalise en général à haute température (1000°C) sous une atmosphère contenant peu d'oxygène afin d'éviter la combustion. Elle permettra par exemple, à partir de bois, la production de goudron et de charbon ayant une densité énergétique bien supérieure à la biomasse initiale. Ceci est dû à l'élimination de l'eau contenue dans la biomasse (bois : 15.8 MJ.kg⁻¹ alors que le charbon obtenu après pyrolyse : environ 30 MJ.kg⁻¹).

I.2. Conclusion

Nous avons aujourd'hui la possibilité de produire suffisamment d'énergie de manière durable pour l'ensemble de la planète avec une grande variété de méthodes. Le problème réside dans le stockage efficace de ces énergies nouvelles. Le seul type d'énergie renouvelable présenté ici capable de stocker de l'énergie repose sur les centrales hydroélectriques. Celles-ci occupent d'ores et déjà une grande partie des sites géographiques pouvant accueillir ce type de structure et il ne sera pas possible de subvenir à nos besoins énergétiques futurs par leur seule utilisation.

Les autres énergies présentées permettent la production d'électricité de manière intermittente et il serait possible de stocker cette électricité dans des batteries. Le stockage via des systèmes à base de batteries pose toutefois de nouveaux problèmes. Dans le cas des batteries Li-ion, les coûts actuels ne permettant pas d'envisager un stockage à grande échelle. De plus, les ressources en lithium ne sont pas uniformément réparties à la surface de la Terre, et la mise en place de parcs de stockage au niveau international induirait une inflation du prix du métal et des tensions géopolitiques dans le futur. Il est donc nécessaire de trouver d'autres technologies de batteries pour le stockage de masse : les batteries à flux, les batteries Na-soufre ainsi que les batteries Na-ion semblent être de bons candidats.

Parmi les énergies présentées, la biomasse peut permettre la production de méthane, néanmoins celui-ci est polluant lors de sa combustion et il n'est pas envisagé pour un avenir énergétique propre (c'est-à-dire totalement décarboné). Un autre vecteur énergétique gazeux est toutefois possible ; il est largement disponible à travers le monde, très énergétique et ne produit pas de gaz à effet de serre: c'est l'hydrogène. Il est envisagé de recourir à ce vecteur énergétique qui peut dès à présent être stocké sous formes liquide ou gazeuse à grande échelle dans des réservoirs.

II. L'hydrogène

L'hydrogène est l'élément chimique le plus abondant dans l'Univers (**cf. Tableau 1**), mais aussi le plus léger ($1,00794 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Il représente une proportion atomique de 90 % de tous les éléments et 74 % de la masse totale de l'univers. L'hydrogène moléculaire a un coefficient de diffusion dans l'air très élevé à température et pression standards, à savoir $0,668 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. A pression atmosphérique, l'hydrogène se trouve à l'état solide entre -273 et $-259,35^\circ\text{C}$, à l'état liquide entre $-259,35$ et $-252,18^\circ\text{C}$ et à l'état gazeux au-dessus de cette température (**cf. Figure 3**).

Tableau 1: Abondance des éléments dans l'Univers [5].

Nombre atomique	Élément	Fraction massique
1	Hydrogène	73,9 %
2	Hélium	24 %
8	Oxygène	1 %
6	Carbone	0,5 %
26	Fer	0,1 %
10	Néon	0,1 %
7	Azote	0,1 %
14	Silicium	0,07 %
12	Magnésium	0.06%

Cependant, l'hydrogène n'existe quasiment pas sous sa forme gazeuse sur Terre (0,55 ppm dans l'atmosphère). Il existe à l'état combiné avec d'autres hétéroatomes et en particulier avec l'oxygène pour former son oxyde : l'eau. Il se trouve également abondamment dans la matière organique (faune et flore, pétrole, biomasse...). Selon l'électronégativité de l'hétéroatome avec lequel il est combiné, l'hydrogène peut se trouver sous sa forme hydrure $\text{H}^{\delta-}$ ou sous sa forme protique $\text{H}^{\delta+}$. De nos jours, l'hydrogène gazeux est principalement utilisé dans le procédé Haber pour former l'ammoniac (environ 50 % de la production totale de H_2 est consommée pour ce procédé) ainsi que dans l'hydrogénation des graisses, ou encore pour la production de méthanol et dans les réactions d'hydroisomérisation/-craquage. Considérée aujourd'hui comme une application de niche, il est aussi

utilisé en tant que combustible pour des applications spatiales (propulseurs de la fusée Ariane 5). L'hydrogène moléculaire stocke une grande quantité d'énergie chimique (142 MJ.kg^{-1} soit trois fois plus que le pétrole). De plus, sa combustion thermique dans l'oxygène ne dégage que de la vapeur d'eau.

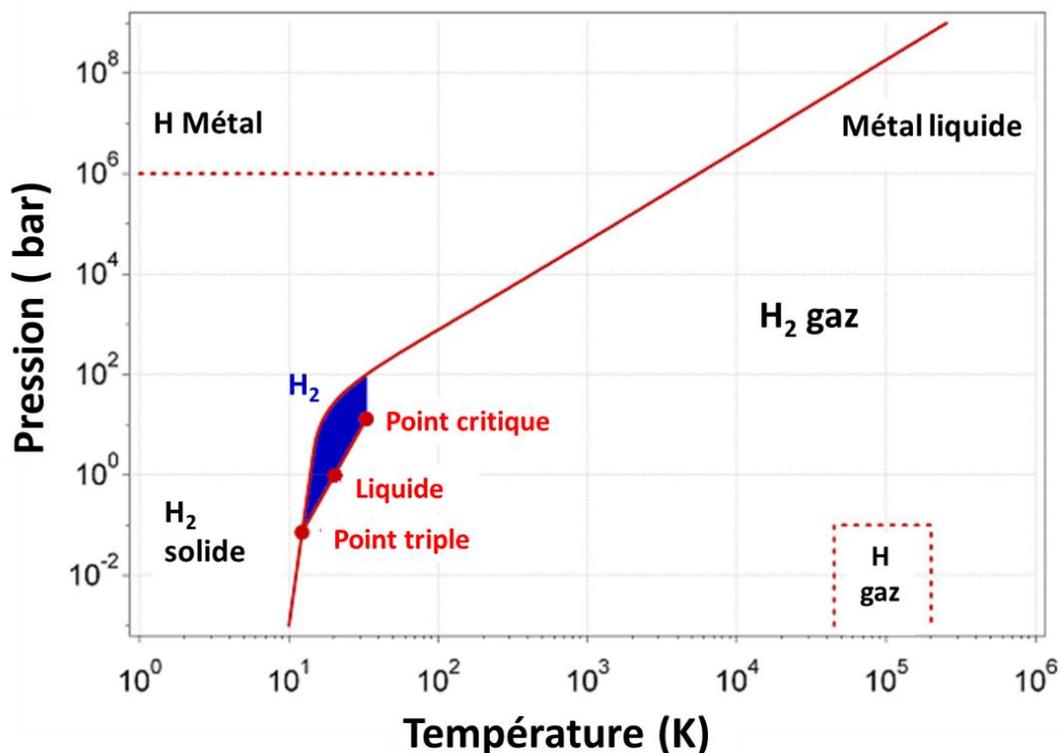


Figure 3: Diagramme de phases de l'hydrogène [6].

Les propriétés de l'hydrogène font de lui un vecteur énergétique propre très prometteur pour des applications mobiles et/ou stationnaires. Cependant, l'hydrogène comme vecteur d'énergie n'est pas, par définition, une source primaire d'énergie. Comme dans le cas de l'électricité, il faut d'abord le produire, puis le transporter et le stocker avant de pouvoir l'utiliser. Nous allons maintenant aborder comment l'hydrogène peut être produit et stocké, avant de pouvoir l'utiliser dans des piles à combustibles ou directement dans des moteurs à explosion.

II.1. La production de l'hydrogène

L'hydrogène est aujourd'hui produit principalement par vapo-reformage de gaz naturel (cf. **Figure 4**), ce qui en fait un produit polluant puisque sa fabrication conduit également à la formation de grandes quantités de CO₂. Il est néanmoins possible de le produire de manière propre par d'autres méthodes. Nous allons ici détailler les différentes manières de produire l'hydrogène.

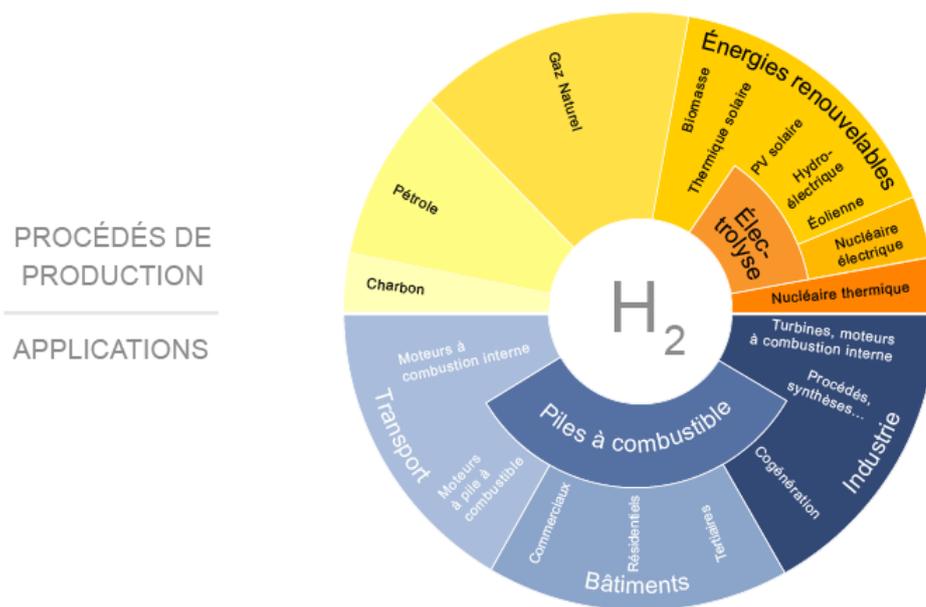


Figure 4: Schématisation de la « future » chaîne de l'hydrogène, de la production aux applications (échelle arbitraire) [7].

II.1.1. A partir de combustibles fossiles

Le vapo-reformage (réaction avec la vapeur d'eau) est de loin la principale méthode de production d'hydrogène à l'heure actuelle (96 % de la production mondiale). De manière générale, l'hydrogène est obtenu par réduction de l'eau en présence de méthane, d'hydrocarbures plus complexes ou même à partir de charbon (cf. **Figure 5**) produisant une grande quantité de CO₂ qui doit être séparée de l'hydrogène produit. Dans le cas du méthane, la réaction est réalisée à 700°C sous une pression de 20 bars et conduit à la formation de monoxyde de carbone et de dihydrogène (**Equation 2**). Le monoxyde de carbone produit est

ensuite oxydé par l'eau, ce qui permet de produire plus d'hydrogène et du dioxyde de carbone à 130°C (Equation 3).

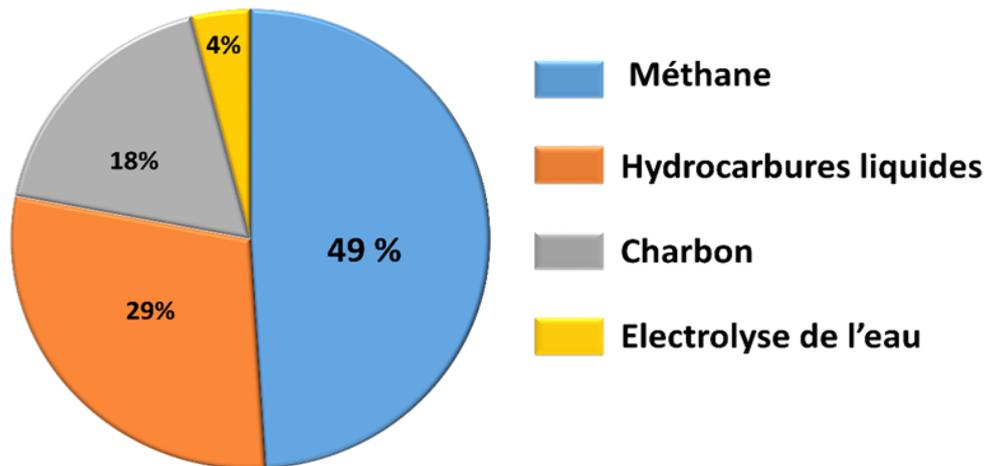
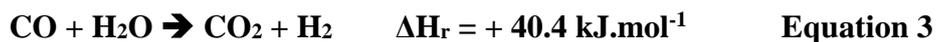
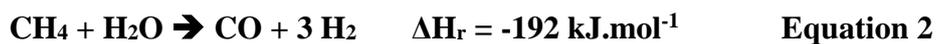


Figure 5: Origines de la production d'hydrogène dans le monde [8].



En fin de réaction, un mélange de H₂ et CO₂ est donc obtenu, ce deuxième gaz étant éliminé à l'aide de deux étapes successives. La première étape consiste à faire passer le mélange de gaz au travers d'une solution d'amine, la plus utilisée étant la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA) permettant de capter jusque 98 % du CO₂. Une seconde étape est nécessaire afin d'éliminer le CO₂ restant, l'hydrogène nécessitant une grande pureté pour alimenter par exemple des piles à combustible. Cette seconde étape se fait par adsorption modulée en pression sur des adsorbants à hautes surfaces spécifiques, comme des charbons actifs, qui adsorbent préférentiellement H₂O, CO₂ et CH₄. Cette deuxième étape permet d'obtenir de l'hydrogène avec une pureté élevée (au moins 99.99 %) et suffisante pour une utilisation de type pile à combustibles.

II.1.2 Electrolyse de l'eau

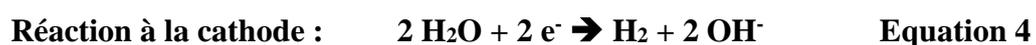
Il est possible de produire de l'hydrogène à partir de l'eau grâce à des électrolyseurs. Cette technique a l'avantage de ne produire aucune molécule de CO₂ et possède un rendement intéressant (rendement énergétique de 70 % généralement). Un problème demeure cependant puisque, du point de vue énergétique, l'hydrogène produit contient moins d'énergie que

l'électricité utilisée et, du point de vue économique, l'électricité est plus chère que l'hydrogène produit. Toutefois, il est fréquent que notre production électrique soit supérieure à la demande et l'électricité est alors perdue. L'utilisation de ce surplus d'électricité pour la production de dihydrogène permettrait de stocker une partie de cette énergie. Il est bien entendu possible de créer des centrales de production d'hydrogène sur la base d'énergies hydroélectrique, éolienne ou encore solaire, ce qui ramènerait le bilan carbone proche de zéro, mais cela pose des problèmes de rentabilité en raison de l'étape de conversion supplémentaire.

Le potentiel théorique de décomposition de l'eau à 298 K est de 1.23 V mais, comme pour toutes électrolyses, des surtensions sont observées aux électrodes. Les tensions nécessaires pour décomposer l'eau sont supérieures à la tension théorique et typiquement un électrolyseur industriel travaille à des tensions comprises entre 1.7 et 2.1 V [7]. Les surtensions sont essentiellement liées à des problèmes de diffusion en solution et de résistance des électrodes, provoquant une perte d'efficacité énergétique.

II.1.2.1 Electrolyseur alcalin

L'électrolyse alcaline est la plus mature des technologies d'électrolyseur pour la production de l'hydrogène, car déjà largement utilisée dans l'industrie. L'électrolyte est une solution basique, généralement de la potasse concentrée (KOH 7M). La potasse présente deux avantages par rapport à la soude (NaOH) : une meilleure conductivité et une teneur en chlorure plus faible. Ce deuxième point est important car les électrodes des électrolyseurs alcalins sont très sensibles à la corrosion en présence de chlorures. Dans un électrolyseur alcalin, l'eau réagit à la cathode formant de l'hydrogène et des ions hydroxyde d'où le nom d'électrolyseur alcalin (Equation 4) tandis qu'à l'anode les hydroxydes sont consommés formant de l'oxygène et de l'eau (Equation 5).



II.1.2.2 Electrolyseur à membrane échangeuse de protons

En opposition aux électrolyseurs alcalins, les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons fonctionnent sans électrolyte liquide. C'est une membrane, en général à base de Nafion® (un polymère fluoré), qui joue le rôle de l'électrolyte. La membrane permet la migration des protons formés à l'anode vers la cathode où ils sont recombinaés afin de former le dihydrogène (cf. Equation 6 et 7). Le principal intérêt de ce type d'électrolyseur réside dans sa compacité et sa capacité à fonctionner à de fortes densités de courant sans perte d'efficacité (contrairement aux électrolyseurs alcalins). Il est donc possible de raccorder ce type d'électrolyseur à des sources d'énergies éolienne ou solaire, dans lesquelles la densité de courant est généralement importante.

La technologie des électrolyseurs à membranes échangeuses de proton (cf. **Figure 6**) a longtemps été mise de côté pour des applications à grande échelle à cause du coût important du Nafion. De plus, de récentes études semblent montrer que les électrolyseurs alcalins sont aujourd'hui en mesure d'atteindre des densités de courant similaires. Néanmoins, avec l'essor récent des piles à combustibles de type PEMFC pour des applications de type transport, de grandes améliorations des performances et une baisse du coût des électrolyseurs utilisant cette technologie sont attendues dans un avenir proche. La dernière limitation concerne le coût élevé des catalyseurs, puisque les électrodes utilisent le plus souvent du platine afin d'améliorer le rendement énergétique. Ce type de système est réversible bien que des travaux soient encore nécessaires afin d'obtenir de bon rendement dans les deux sens de fonctionnement.



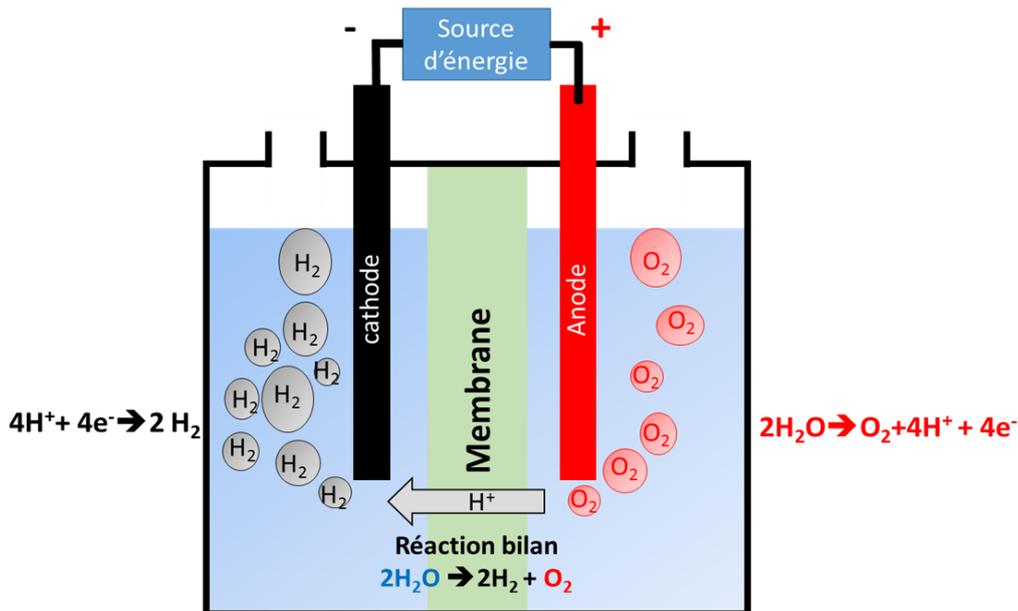


Figure 6: Schéma d'un d'électrolyseur à membrane échangeuse de protons.

II.1.2.3 Electrolyseur à oxyde solide

Un dernier type d'électrolyseur est également pressenti pour une production à grande échelle de dihydrogène, il s'agit des électrolyseurs à oxyde solide. Les électrolyseurs à oxyde solide sont encore en développement et se basent sur l'utilisation d'un électrolyte de type oxyde permettant la migration d'anions O^{2-} de la cathode vers l'anode. Ce type d'électrolyseur fonctionne à hautes températures, typiquement entre 500 et 800°C, afin de promouvoir la conductivité ionique de l'électrolyte. L'électrolyte est en général de la zircone (ZrO_2) dopée avec 8 % molaire d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) donnant ainsi un composé noté YSZ.



Ce type d'électrolyseurs présente deux avantages. Tout d'abord, la haute température permet de s'affranchir de catalyseur coûteux comme le platine. Par ailleurs, ces électrolyseurs sont aisément réversibles et sont donc à double usage de type SOEC/SOFC permettant de produire de l'hydrogène ou de l'électricité dans les mêmes conditions de température.

II.1.3. Thermolyse de l'eau

L'eau se décompose à hautes températures (850°C en présence de catalyseurs adaptés) selon une réaction couramment appelée « craquage de l'eau » dans l'industrie. Il n'est pas rentable d'utiliser comme sources de chaleur des énergies fossiles, celles-ci diminuant drastiquement le rendement global de l'opération et ne faisant qu'empirer les problèmes liés aux émissions de gaz à effet de serre (GES). Il serait en revanche possible de produire l'hydrogène à hautes températures de deux manières différentes :

- via les centrales nucléaires par l'utilisation des VHTR (Very High Temperature Reactor) (cf. **Figure 7**) ou encore des GFR (Gas-cooled Fast Reactor), encore en développement, mais prometteur de par leur rendement théorique de plus de 50 % et leur capacité à produire de l'hydrogène. Ce type de réacteur permettra la production d'électricité de manière classique à l'aide de turbines, mais permettra également la production de l'hydrogène grâce aux hautes températures qu'il sera possible d'atteindre et qui pourra servir à la thermolyse de l'eau.

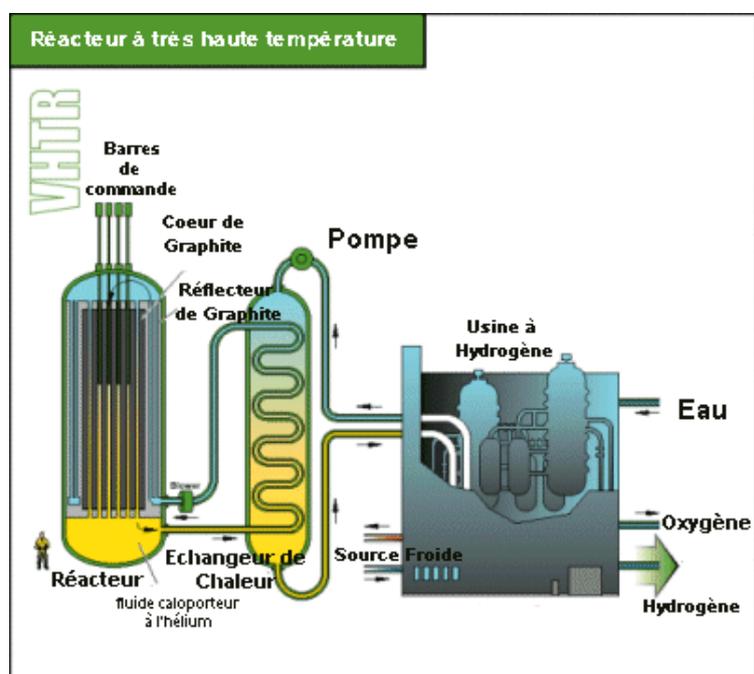


Figure 7: Réacteur nucléaire à très haute température (VHTR) permettant la production d'hydrogène à grande échelle tout en permettant également la production d'électricité [9].

- Par l'utilisation de fours solaires (cf. **Figure 8**) qui sont constitués d'une multitude de miroirs qui permettent la concentration du rayonnement lumineux en un point. Les hautes températures générées via ce type de four permettent également la décomposition de l'eau. La production sera néanmoins soumise à la nature intermittente de l'énergie solaire et dépendante des conditions météorologiques.



Figure 8: Four solaire d'Odeillo dans les Pyrénées-Orientales permettant d'atteindre des températures supérieures à 3500 °C.

II.1.4. Oxydation de métaux et d'hydrures

La grande majorité des métaux peuvent s'oxyder en présence d'eau et par réaction d'oxydoréduction produire du dihydrogène. Parmi les métaux pouvant s'oxyder facilement, on trouve tous les métaux alcalins (Li, Na, K ...) qui réagissent spontanément au contact de l'eau, libérant de manière rapide voire explosive du dihydrogène (**Equation 10**). De manière générale, bien que largement disponible dans le cas du sodium, ce genre de métaux nécessitent des conditions de stockage particulières, afin d'éviter leur inflammation voire leur explosion.

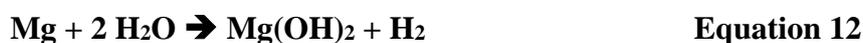


avec M = alcalin (Li, Na, K, ...)

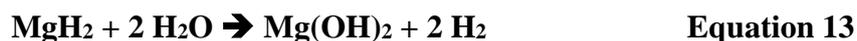
D'autres métaux peuvent également être utilisés, les cinétiques de réaction étant le plus souvent lentes à cause de la formation de couches de passivation : ils sont donc utilisés sous forme de poudres fines. L'utilisation de poudres fines permet d'augmenter la surface de contact avec l'eau, et par conséquent la vitesse de production du dihydrogène. On retiendra une réaction en particulier, celle de l'aluminium qui possède un fort potentiel de production d'hydrogène, permettant de générer 3.7 % massique de H₂ en tenant compte de la masse d'eau nécessaire (**Equation 11**). Afin de contrecarrer la formation de la couche de passivation, une attaque chimique peut également être réalisée (par exemple par ajout de soude).



Un autre métal très intéressant est le magnésium dont la couche de passivation moins dense et plus perméable permet son oxydation en milieu légèrement acide et permet de dégager un équivalent de dihydrogène (**Equation 12**). La réaction permet de générer 3.3 % massique d'hydrogène (en incluant la masse de l'eau), cette valeur pouvant être augmentée à 8.2 % massique dans le cas d'un système de récupération de l'eau formée en sortie de pile à combustibles [10].



De manière similaire, l'hydrure de magnésium peut également être utilisé pour la production de 2 équivalents de dihydrogène à pH=1 (**Equation 13**) avec une cinétique très rapide (100 secondes pour la décomposition intégrale de MgH₂) [11]. La capacité de stockage de MgH₂ (incluant l'eau) est de 6.4 % massique et peut même atteindre 15.2 % massique si un système de récupération de l'eau est mis en place en sortie de pile à combustible, ce qui nous donne en théorie un volume de 1,82 L de H₂ produit par gramme de MgH₂.



De façon générale, la réactivité des alcalins ou des fines poudres métalliques étant très forte et exothermique, une grande quantité de chaleur est produite. Cette forte réactivité peut poser problème pour des applications à grande échelle.

II.2. L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique

Il est possible de produire de l'hydrogène à grande échelle, mais nous n'avons pas encore parlé de son utilisation en tant que vecteur énergétique. Il s'agit pourtant d'un vecteur énergétique prometteur, avec une densité énergétique massique trois fois supérieure à celle du pétrole (**cf. Tableau 2**). L'hydrogène peut être utilisé de deux manières différentes afin de produire de l'énergie : par combustion ou bien par réaction électrochimique avec, dans un cas comme dans l'autre, de l'eau comme seul produit formé.

Tableau 2 : Densités énergétiques de différents vecteurs énergétiques.

Matériaux de stockage	Type d'énergie	Densité massique d'énergie (MJ/kg)	Densité d'énergie (MJ/L)
Hydrogène (700 bar)	Chimique	142	9.17
Hydrogène liquide	Chimique	120	8,5
Méthane / gaz naturel liquéfié	Chimique	55.5	22.2
Diesel	Chimique	48	35.8
Gaz de pétrole liquéfié (GPL)	Chimique	46.4	26
Pétrole	Chimique	46.4	34.2
Kérosène	Chimique	42.8	37.4
Charbon	Chimique	~30	~38
Méthanol	Chimique	19.7	15.6
Bois	Chimique	16.2	13
Batterie lithium metal	Electrochimique	1.8	4.32
Batterie alcaline	Electrochimique	0.5	1.3
Batterie lithium ions	Electrochimique	0.36–0.875	0.9–2.63
Batterie nickel-hydrure métallique	Electrochimique	0.288	0.504–1.08
Batterie plomb-acide	Electrochimique	0.17	0.56

II.2.1 Combustion de l'hydrogène

L'hydrogène peut être utilisé au même titre que les hydrocarbures comme combustible notamment dans des voitures équipées de moteurs à explosion, qui ne sont finalement que des moteurs thermiques classiques. De la même manière, ils sont soumis au cycle de Carnot limitant leur efficacité de manière importante (25 %) et étant de ce fait peu intéressants d'un point de vue économique.

II.2.2 Systèmes électrochimiques (Piles à combustible)

L'hydrogène peut être utilisé dans des piles à combustible (cf. **Figure 9**). L'efficacité n'étant pas limitée par le rendement de Carnot, le rendement énergétique est bien plus important et peut atteindre 70 % dans le cas des PEMFC. Ce dispositif électrochimique est aujourd'hui largement développé et est d'ores et déjà commercialisé pour des applications automobiles, ou comme sources d'énergie dans des zones non reliées au réseau électrique. Les piles à combustible PEMFC peuvent atteindre des puissances de 500 kW, la puissance dépendant du nombre de cellules utilisées. Le problème majeur de ces piles reste le prix, du fait de la présence de platine ou de ruthénium comme catalyseurs aux électrodes, mais aussi des membranes polymères (Nafion) dont le coût reste élevé.

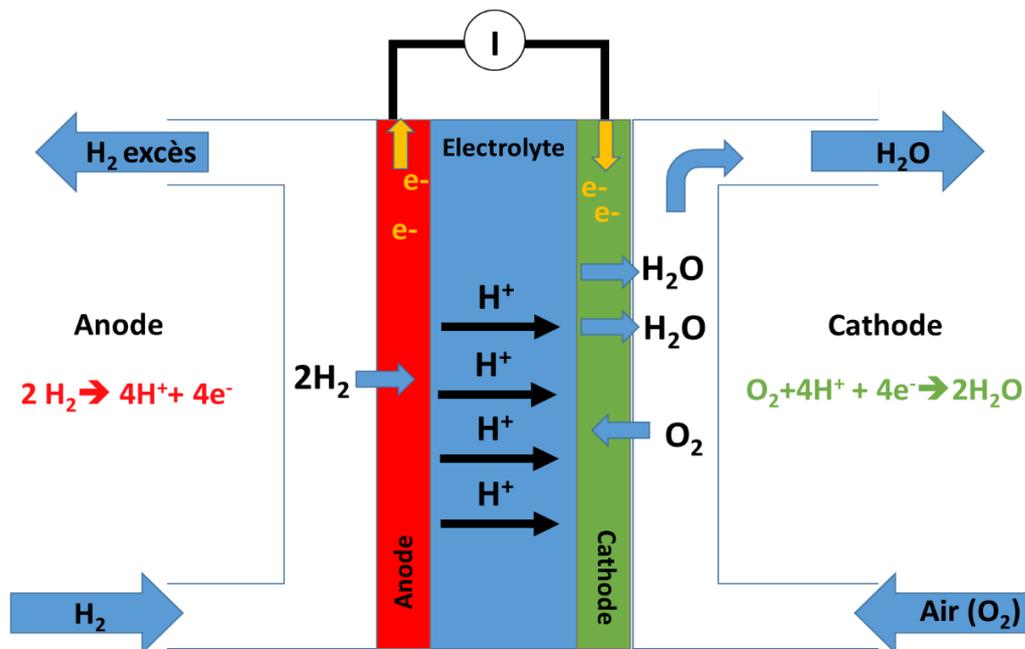


Figure 9: Schéma d'une pile à combustibles de type PEMFC permettant la transformation de l'hydrogène en électricité à basses températures (50-150°C).

Il existe d'autres types de piles à combustible qui sont plus intéressantes pour des applications stationnaires, notamment la SOFC pour les piles à combustible à oxyde solide (cf. **Tableau 3**). Cette pile est surtout pressentie pour de futures utilisations stationnaires de par sa puissance importante et son haut rendement. Elle nécessite cependant des températures élevées pour activer le transport des ions O^{2-} à travers son électrolyte de type oxyde, l'eau formée en fin de réaction est de ce fait évacuée du côté de l'anode (cf. **Figure 10**).

contrairement à une PEMFC où l'eau est évacuée côté cathode (cf. **Figure 9**). Les SOFC sont extrêmement compétitives en termes de puissance et d'efficacité permettant d'atteindre jusque 100 MW de puissance avec un rendement énergétique de 75 %. Il reste néanmoins quelques problèmes au niveau des interfaces entre l'électrolyte et les électrodes qui sont soumises à la fois à un milieu très réducteur d'une part et très oxydant de l'autre : il est donc nécessaire d'utiliser des céramiques qui sont encore chères (le plus souvent de la zircone yttrée) bien que le développement de ce type de technologie est aujourd'hui rapide.

Tableau 3: Technologie et performances des différentes piles à combustible.

Types	Électrolyte	Ions	anode	cathode	Puissance	Température	Rendement	Utilisation
AFC	Hydroxyde de potassium	HO ⁻	dihydrogène	dioxygène	10 à 100 kW	60 à 90 °C	60-70 %	Portable transport
PEMFC	Nafion-PBI	H ⁺	dihydrogène	dioxygène	0,1 à 500 kW	60 à 220 °C	50-70 %	Portable Transport stationnaire
PAFC	Acide phosphorique	H ⁺	dihydrogène	dioxygène	jusqu'à 10 MW	200 °C	55 %	Transport stationnaire
MCFC	Carbonate	CO ₃ ²⁻	dihydrogène, Méthane Gaz de synthèse	dioxygène	jusqu'à 100 MW	650 °C	55 %	stationnaire
SOFC	Céramique	O ²⁻	Dihydrogène Méthane Gaz de synthèse	dioxygène	jusqu'à 100 MW	800 à 1 050 °C	60-65 %	stationnaire

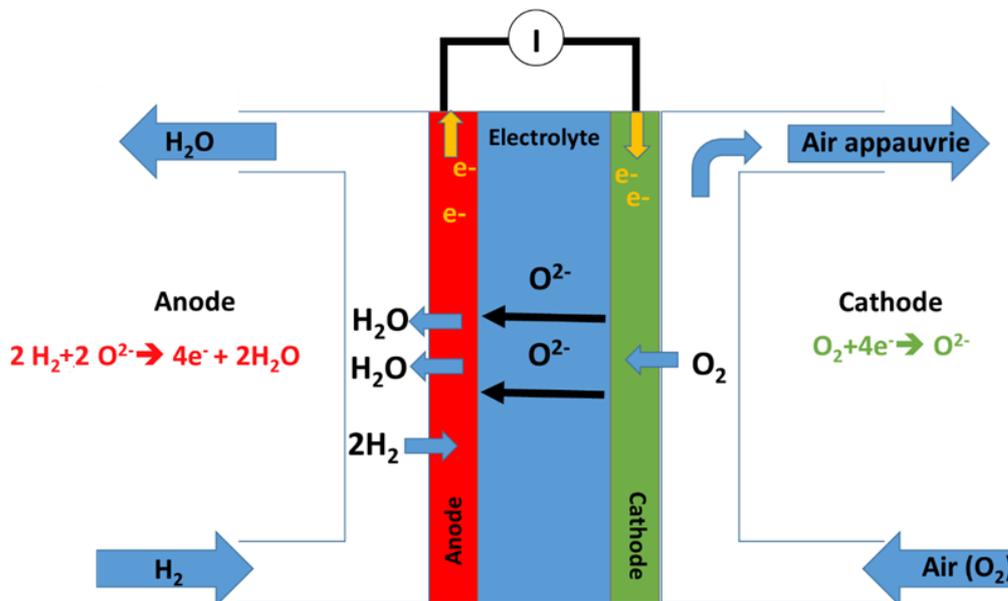


Figure 10: Schéma d'une pile à combustible de type SOFC permettant la transformation de l'hydrogène en électricité à hautes températures (800-1000°C).

Chapitre I :

Etat de l'art

I. Le stockage de l'hydrogène

L'hydrogène peut être produit à grande échelle de diverses manières. Il est cependant nécessaire de le stocker et d'augmenter sa densité énergétique volumique, qui contrairement aux autres vecteurs énergétiques est très faible. Il est donc essentiel de « comprimer » l'hydrogène. En effet, dans les conditions normales de pression et de température, le stockage de 5 kg d'hydrogène nécessite un réservoir de 56 m³, ce qui représente un volume inenvisageable pour de réelles applications. Il faut donc trouver des alternatives afin d'augmenter la densité du dihydrogène. Le DOE (US Department Of Energy) fixe différents objectifs tous les 5 ans (cf. **Tableau 4**) pour les systèmes de stockage de l'hydrogène, le but étant de rendre cette technologie compétitive pour des applications de transport. Elle réévalue ainsi un certain nombre de paramètres tels que les capacités massique et volumique en hydrogène, le poids du système complet ou encore le temps de recharge du réservoir. Il est néanmoins très difficile de respecter ce cahier des charges qui est de plus en plus contraignant.

Tableau 4: Objectifs du DOE pour des réservoirs de stockage de l'hydrogène.

Paramètres	2005	2010	2015
Capacité gravimétrique	1,5 kWh.kg 0,045 kg _{H2} .kg ⁻¹	2 kWh.kg 0,060 kg _{H2} .kg ⁻¹	3 kWh.kg 0,090 kg _{H2} .kg ⁻¹
Poids du système	111 Kg	83 Kg	55.6 Kg
Capacité Volumique	1,2 kWh.L ⁻¹ 0,036 kg _{H2} .L ⁻¹	1,5 kWh.L ⁻¹ 0,045 kg _{H2} .L ⁻¹	2,7 kWh.L ⁻¹ 0,081 kg _{H2} .L ⁻¹
Volume du système	139 L	111 L	62 L
Prix du système	6 \$.kWh \$1000	4 \$.kWh \$666	2 \$.kWh \$333
Vitesse de recharge	0,5 kg.min ⁻¹	1,5 kg.min ⁻¹	2 kg.min ⁻¹
Temps de recharge	10 min	3.3 min	2.5 min

I.1. Le stockage sous pression

Le dihydrogène étant un gaz, il est possible de le compresser afin d'en augmenter la densité énergétique volumique. Plusieurs solutions ont été envisagées concernant la valeur de pression des réservoirs d'hydrogène comprimé. Selon le volume disponible pour le stockage, il existe des réservoirs de 350 bars ou de 700 bars (cf. **Figure 11**). Les bouteilles de 350 bars

se retrouvent généralement dans les véhicules utilisés pour le transport public, pour lesquels l'espace disponible est assez grand. On trouvait également des réservoirs à 350 bars (volume total de 171 L, 4.1 kg de H₂ stocké pour une autonomie d'environ 390 km) sur l'automobile Honda FCX Clarity. Ce véhicule est remplacé depuis 2016 par la Honda Clarity équipée de deux réservoirs de H₂ à 700 bars (141 L, 5.5 kg de H₂ pour une autonomie de 590 km). La Toyota Mirai est également équipée de deux réservoirs à 700 bars (volume total de 122 L, 5 kg de H₂ pour une autonomie d'environ 500 km).

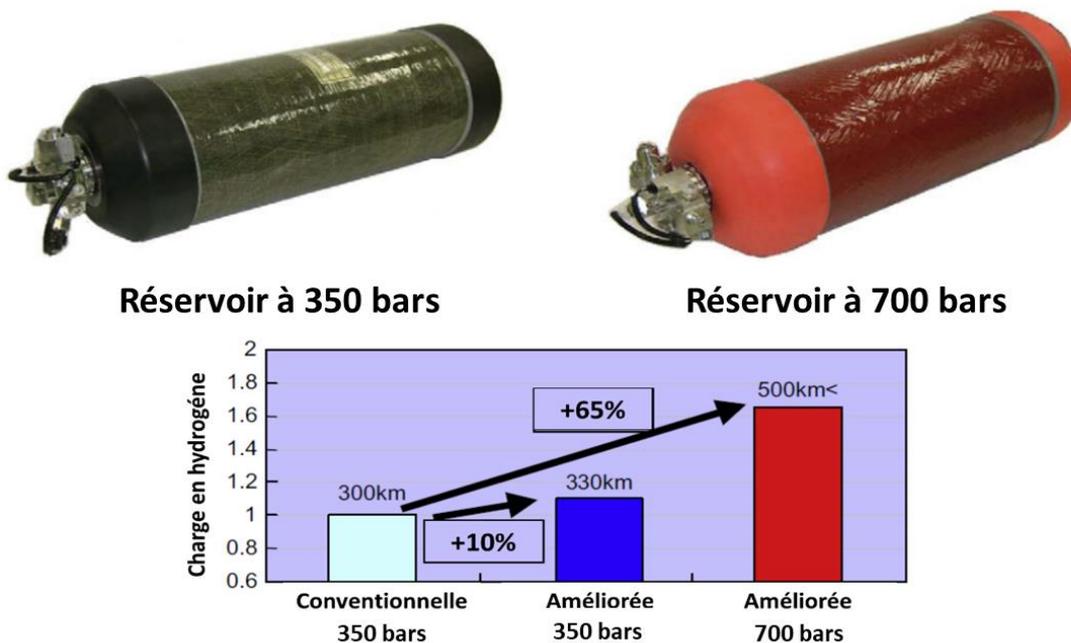


Figure 11: Présentation de deux réservoirs de type III permettant le stockage à 350 bars et 700 bars d'hydrogène [12].

Du point de vue de la sécurité, de nombreuses avancées ont été faites afin d'obtenir de nouveaux types de réservoirs pouvant résister à de fortes pressions tout en respectant les exigences demandées, à savoir une vitesse de remplissage élevée et aucun risque d'explosion. Les réservoirs de **type I** n'étaient que des enveloppes en métal, généralement en acier pour le stockage de gaz à 200 bars. Les performances des réservoirs de type I ne permettent pas un remplissage à 700 bars et souffre d'un poids élevé. Une couche protectrice supplémentaire en aramide a par la suite été ajoutée (**type II**). Les réservoirs de type I et II ont une charge maximale en hydrogène comprise entre 200 et 250 bars ce qui en fait des réservoirs de faible capacité avec une densité en hydrogène de 14 kg/m³ (à 200 bars).

Finalement, l'aluminium a remplacé l'acier pour l'enveloppe interne (le liner), car moins perméable à l'hydrogène, puis un tressage en fibres de carbone a été ajouté autour de cette enveloppe afin d'améliorer ses performances mécaniques (**type III**). Pour finir, la dernière technologie de réservoir ne contient plus de métal, puisque le liner est réalisé en polymère (souvent du polyéthylène haute densité) et il est entouré de fibres de carbone ce qui permet un poids plus faible tout en conservant des résistances mécaniques élevées (**type IV**). Les réservoirs de type III et IV permettent de stocker à des pressions de 700 bars en hydrogène (**cf. Figure 12**). A l'heure actuelle, ce sont les réservoirs de type III et IV qui sont majoritairement utilisés dans l'industrie automobile avec des capacités en hydrogène atteignant 40 kg/m³.

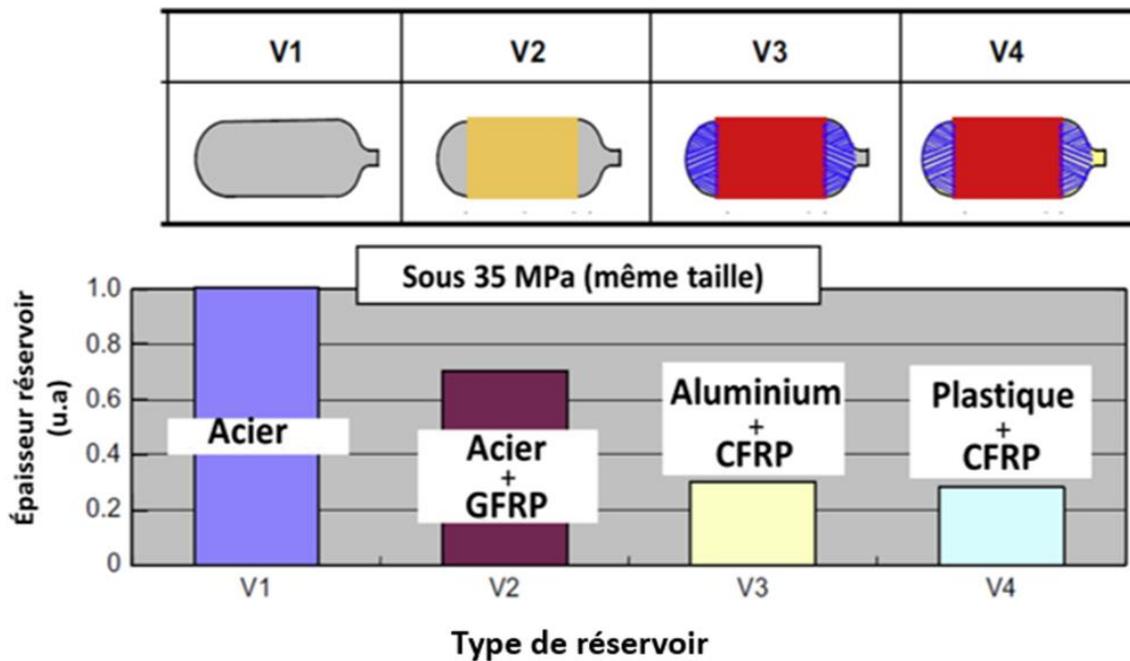


Figure 12 : Comparaison des différents types de réservoirs de stockage haute pression, impact des matériaux sur l'épaisseur des parois du réservoir.

I.2. Le stockage cryogénique de l'hydrogène

L'hydrogène peut également être stocké sous forme liquide dans des réservoirs cryogéniques à 20.3 K (cf. **figure 13**). Sous forme liquide, l'hydrogène a une densité de 71 kg/m^3 , ce qui signifie qu'un réservoir de 70 L suffit à stocker 5 kg de H_2 . Le problème majeur de cette technique est l'énergie nécessaire pour la liquéfaction de l'hydrogène correspondant à environ un tiers du pouvoir calorifique de l'hydrogène, ce qui diminue drastiquement le rendement de la conversion.

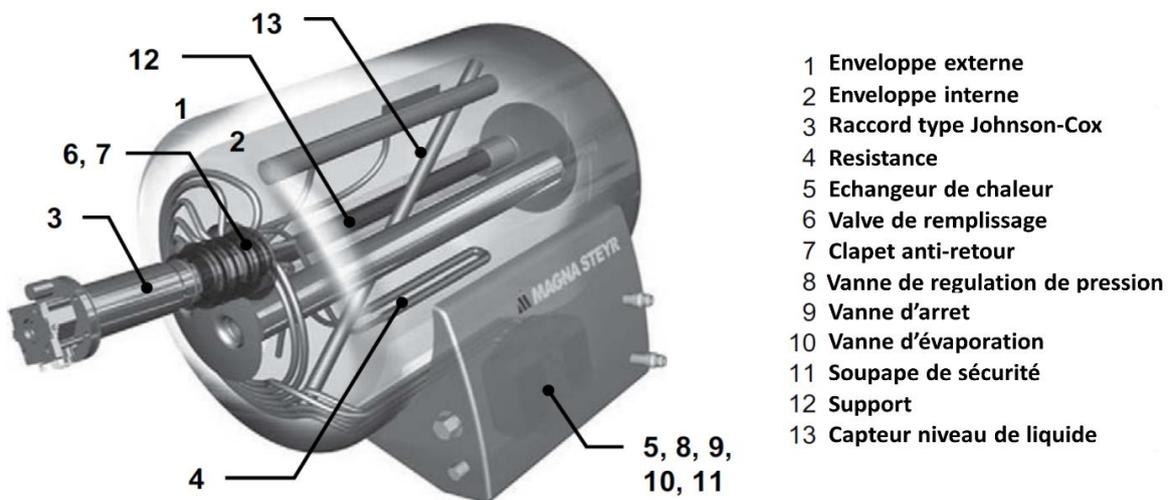


Figure 13 : Réservoir cryogénique pour le stockage de l'hydrogène à 20 K

(source : Magna Steyr et BMW) [12].

L'autre problème du stockage liquide est la nécessité d'équiper le réservoir d'une soupape de sécurité, puisqu'il est impossible de conserver l'hydrogène à 20 K dans une enceinte fermée. Malgré l'isolation des réservoirs, les échanges de chaleur ne peuvent pas être nuls, une partie de l'hydrogène se retrouve alors sous forme gazeuse et la pression augmente. L'évacuation de la surpression en hydrogène pose deux problèmes pour une utilisation automobile :

- L'impossibilité de garer son véhicule dans des milieux clos à cause des risques d'accumulation de H_2 et donc d'explosion,
- La perte de 1 à 5 % de l'hydrogène par jour, ce qui constitue une perte de carburant conséquente lorsque le véhicule est à l'arrêt (cf. **Figure 14**). Il faut noter que les pertes

d'hydrogène de cette technologie sont d'ailleurs très supérieures aux recommandations du DOE .

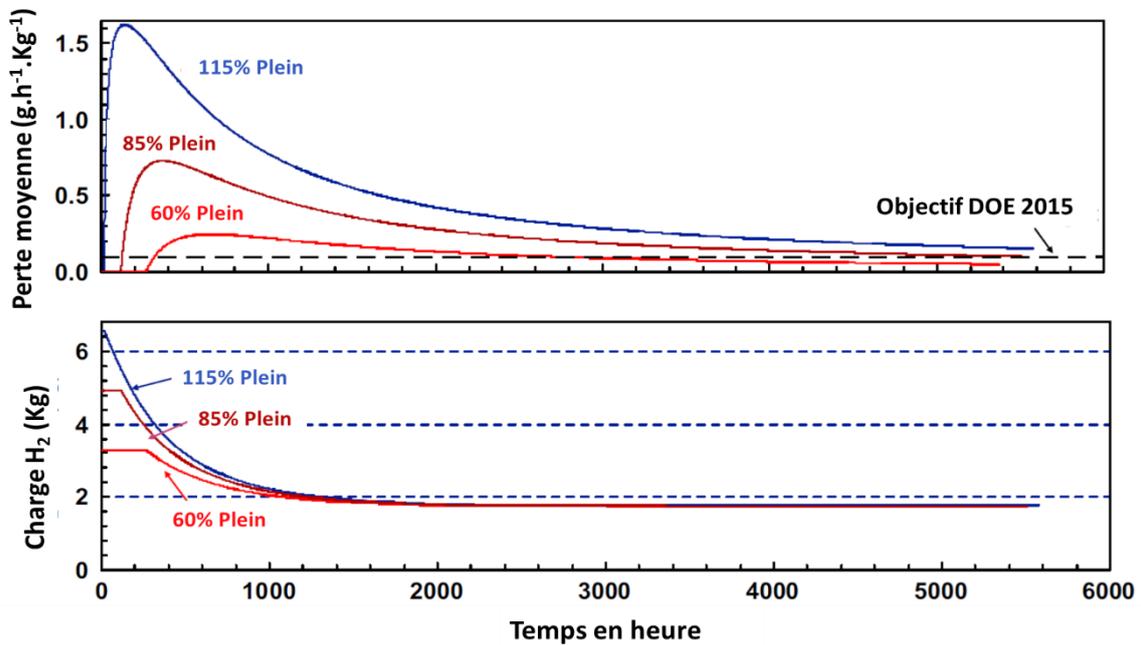


Figure 14 : Vitesse moyenne de perte d'hydrogène en fonction de la quantité d'hydrogène initialement présente dans le réservoir cryogénique [13].

Cette méthode de stockage cryogénique n'est par conséquent plus envisagée pour des applications mobiles grand public. Le stockage de l'hydrogène sous forme liquide reste valable pour des applications particulières comme la propulsion spatiale (Ariane V) ou pour du stockage stationnaire où les réservoirs peuvent être mieux isolés puisque le volume de l'installation n'est pas limitant.

I.3. Stockage solide de l'hydrogène

Le stockage solide ne concerne pas l'hydrogène solide en tant que phase, puisque celle-ci n'existe qu'à très faibles températures (en dessous de 14 K à pression atmosphérique). Il est néanmoins possible de stocker l'hydrogène en le piégeant dans des solides (cf. **Figure 15**), l'hydrogène pouvant être stocké sous sa forme moléculaire (**physisorption**) ou bien atomique (**chimisorption**). Nous présenterons ici différentes familles de composés de stockage de l'hydrogène.

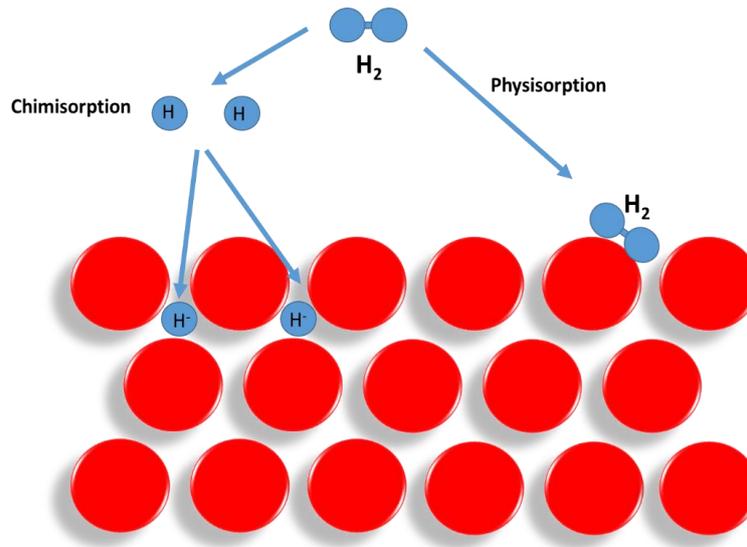


Figure 15 : Schéma montrant la différence entre physisorption et chimisorption de l'hydrogène.

I.3.1 La physisorption

La physisorption consiste en la fixation de molécules de dihydrogène par liaisons faibles de type van der Waals à la surface d'un solide. Elle se réalise de manière générale à basses températures (typiquement celle de l'azote liquide = 77 K) ; il n'y a pas de réaction chimique à proprement parler puisque l'hydrogène reste sous sa forme moléculaire H_2 . La capacité de stockage est généralement directement proportionnelle à la surface spécifique du matériau. Parmi les matériaux à hautes surfaces spécifiques, les carbones le plus souvent considérés pour cette application sont les charbons actifs [14,15], les nanotubes [16,17] ou les nanofibres [18,19] mais il existe également d'autres composés comme les MOFs [20,21] ainsi que les zéolites [22].

I.3.1.1 Les carbones

Parmi les **charbons actifs (AC)**, le carbone AX-21 d'une surface spécifique d'environ $3000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ peut stocker jusque 5 % massique d'hydrogène à 77 K sous une pression de 20 bars [23]. Des résultats similaires ont été obtenus avec un carbone activé d'une surface de $2500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ qui a permis l'adsorption de 4.5 % massique de H_2 sous 40 bars et 77 K, mais la physisorption de H_2 reste très limitée à température ambiante sur ces charbons actifs. Seulement environ 0.5 % massique est stocké à température ambiante sous 65 bars H_2 [24].

Les nanotubes de carbone (CNT) ont également été étudiés permettant l'obtention de résultats intéressants, mais la production de masse est compliquée et coûte très cher ce qui limite leurs applications. Des nanotubes de carbone alignés ont été synthétisés par Zhu et al. [17]. Grâce à une grande maîtrise du diamètre interne des nanotubes et un ensemble compact de nanotubes orientés, il a été possible de condenser par capillarité une quantité importante de H₂ conduisant à une capacité de stockage de 3 % massique à 25°C sous une pression de 100 bars [17]. **Les nanofibres de carbone (CNF)** ont quant à elles démontré de très hautes valeurs d'absorption de l'hydrogène jusque 50 % massique [25], mais ces résultats n'ont jamais pu être reproduits [26]. De manière générale, les CNFs ont une plus faible adsorption que les nanotubes de carbone avec des valeurs de 1.6 % massique sous 125 bars H₂ à 25°C pour Ströbel et al. [27] ou plus récemment 1.4 % massique sous 120 bars H₂ à 25°C pour Hwang et al. [28].

Le problème majeur du stockage de l'hydrogène sur les carbones réside dans les faibles enthalpies des liaisons mises en jeu, généralement comprises entre 5 et 8 kJ.mol⁻¹ H₂ [29], ce qui signifie qu'il est nécessaire de refroidir le matériau pour que l'adsorption se produise. Par ailleurs, ces carbones à hautes surfaces spécifiques ont des densités très faibles (largement inférieure à un) et par conséquent la capacité de stockage volumique en hydrogène est faible : elle est au maximum de 20 kg H₂/m³ et donc inférieure à celles des réservoirs d'hydrogène comprimé à 700 bars (environ 40 kg/m³ pour ces derniers).

1.3.1.2 Les MOFs

Les MOFs (Metal Organic Frameworks) sont des composés hybrides organique/inorganique constitués de clusters métalliques reliés par des molécules organiques. Il s'agit de composés très étudiés en raison de la facilité avec laquelle il est possible de modifier leurs caractéristiques physico-chimiques notamment leur porosité et leur surface. Ils sont aujourd'hui très étudiés pour des applications de catalyse, de séparation de gaz ou encore le stockage de l'hydrogène et de CO₂ [30]. La première étude de MOFs pour le stockage de l'hydrogène date de 1999 par Li *et al.* [31] avec l'utilisation du MOF-5 conduisant à une capacité de 4.5 % massique à 77 K sous seulement 0.8 bar de pression, et même environ 1 % massique à température ambiante sous 20 bars. Des études plus récentes (2004) sur ce même

composé ont toutefois montré des capacités beaucoup plus faibles (1.3 % massique sous 1 bar H₂ à 77 K et 0.2 % massique sous 67 bars H₂ à 298 K) [32,33].

En 2006, le composé MOF-177 étudié par Wong-Foy *et al.* a permis d'atteindre la valeur d'adsorption la plus haute rapportée pour un MOF avec une capacité de 7.5 % massique sous 80 bars H₂ à 77 K [34]. Cette étude a également mis en évidence le lien entre la surface de Langmuir des MOFs et leur capacité d'adsorption de l'hydrogène (cf. **Figure 16**). Des surfaces de Langmuir exceptionnellement élevées (dépassant 5000 m²/g proche de la surface spécifique du carbone atomique) ont été rapportées autorisant des capacités de stockage gravimétrique importantes. Toutefois, bien que légèrement supérieures à celles observées pour les carbones, les enthalpies de liaisons des MOFs avec H₂ (6-12 kJ.mol⁻¹ H₂) restent insuffisantes pour réaliser une adsorption significative de H₂ à température ambiante [25,35–37].

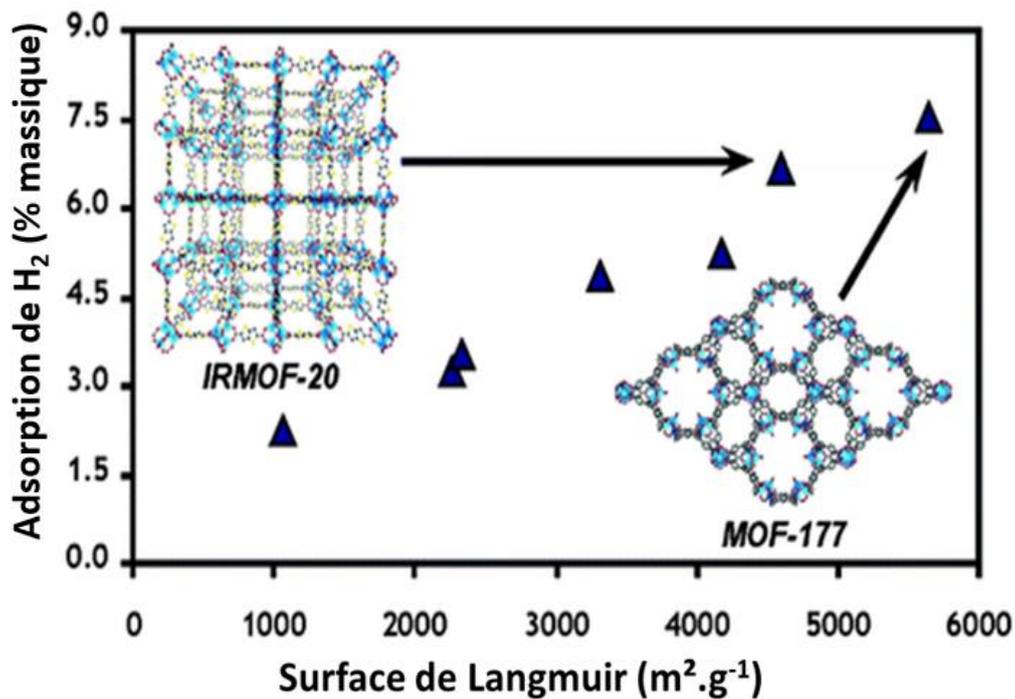


Figure 16 : Corrélation entre l'adsorption du dihydrogène des MOFs et leur surface de Langmuir [21].

1.3.1.3 Les zéolites

Les zéolites sont des aluminosilicates formés par le remplacement de tétraèdres de SiO₄ par un tétraèdre AlO₄. Le remplacement de Si⁴⁺ par Al³⁺ induit des lacunes comblées par

d'autres cations. La grande variété de cations pouvant servir à combler la lacune permet d'obtenir une grande variété de composés et permet d'ajuster leur porosité. Les zéolites possèdent de manière générale une haute surface spécifique et une porosité importante. Il existe 48 zéolites naturelles, mais plus de 200 ont été synthétisées pour différentes applications en catalyse, séparation de gaz ou encore pour le stockage de l'hydrogène grâce à leur microporosité (pores de taille inférieure à 2 nm). Néanmoins, bien qu'importantes, les surfaces spécifiques des zéolites restent bien inférieures à ce qui peut être obtenu dans le cas des MOFs ou des carbones ce qui limite fortement leur potentiel pour le stockage de l'hydrogène. Des capacités massiques faibles de l'ordre de 0.7 % massique ont été mesurées sous 1 bar H₂ et 77 K [38]. Les enthalpies de physisorption des zéolites sont sensiblement identiques à celles observées pour les MOFs avec de manière générale des énergies comprises entre 6 et 10 kJ.mol⁻¹ H₂ [39].

1.3.1.4 Conclusion

Les composés permettant de physisorber l'hydrogène sont nombreux et possèdent des capacités massiques en hydrogène intéressantes, de 5 à 7 % massique, à basses températures (77 K) et ce même sous faibles pressions (20 bar H₂ par exemple). Néanmoins, les capacités de stockage limitées de l'hydrogène à température ambiante restent problématiques pour des applications. De plus, ces matériaux sont poreux et possèdent donc une très faible masse volumique, typiquement comprise entre 0.1 et 0.3 g/cm³. Cela signifie que leur capacité volumétrique de stockage est faible (20-30 kg/m³) et inférieure à celles obtenues pour le stockage à 700 bars ou pour le stockage liquide cryogénique à 20 K. Notons aussi que quelques excellents résultats publiés dans la littérature n'ont jamais été reproduits par la suite. Il a été montré que certaines études souffraient d'erreurs dues aux très faibles quantités de matériaux utilisés et, dans certains cas, de la pollution des matériaux par des métaux formant des hydrures lors de l'hydrogénation [26].

I.3.2 La chimisorption : les hydrures

Les hydrures peuvent être classés selon le type de liaison qu'ils forment avec l'hydrogène. On fera ainsi la différence entre les hydrures à liaison covalente et métalliques (ioniques, et d'insertion). Afin d'être qualifié d'hydrure, il est nécessaire que l'hydrogène soit l'élément le plus électronégatif dans le composé afin de former l'anion H^- . Certains hydrures peuvent atteindre de hautes capacités massiques en hydrogène. Toutefois, ces hydrures riches en hydrogène souffrent de nombreux désavantages comme des températures de décomposition élevées ou encore de l'absence de réversibilité.

I.3.2.1 Diagramme pression-composition-température

La thermodynamique associée aux hydrures peut être caractérisée par leur diagramme pression-composition-température ou les courbes dites PCT (cf. **Figure 17**). A température constante, il est possible de suivre l'évolution de la pression d'hydrogène en fonction de la quantité d'hydrogène absorbée par l'hydrure. Trois différentes régions sont observées sur les isothermes (cf. **Figure 17a**). Tout d'abord, à faibles teneurs en hydrogène, la pression augmente correspondant à la formation d'une solution solide métal-hydrogène (phase α). Le second domaine correspond au plateau, la pression ne varie pas, seule la composition évolue correspondant à l'équilibre entre la phase α (saturée en hydrogène) et la phase β (l'hydrure). Le troisième domaine correspond à l'augmentation de la quantité d'hydrogène dans la phase β jusqu'à sa saturation tandis que l'intégralité de la phase α a été consommée. On forme dans ce troisième domaine une solution solide d'hydrogène dans l'hydrure.

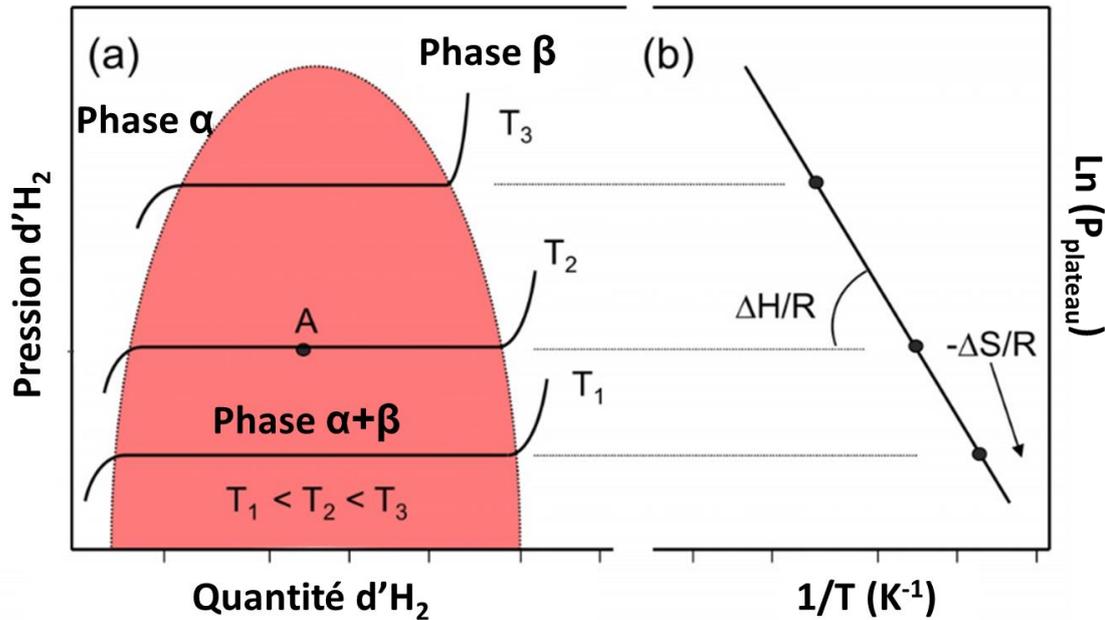


Figure 17: a) Courbe PCT d'un système théorique, b) Courbe de van't Hoff associée aux plateaux observés sur les tracés PCT.

L'enthalpie de formation de l'hydrure peut être déterminée à partir de courbes PCT réalisées à différentes températures sous la condition que ΔH et ΔS restent constants dans la gamme de température étudiée. On peut alors réaliser un tracé de van't Hoff (cf. **Figure 17b**) à partir des pressions d'équilibre (les plateaux de pressions) obtenues sur les courbes PCT. L'équation de van't Hoff pour la réaction d'hydrogénation est la suivante :

$$\ln (P/P_0) = \Delta H/RT - \Delta S/R \quad \text{Equation 14}$$

Avec **P** : la pression du plateau

R: la constante des gaz parfaits

T : la température

ΔH : l'enthalpie de formation de l'hydrure étudié

ΔS : l'entropie associée à la formation de l'hydrure

Le changement d'entropie ΔS correspond au passage de molécules de H₂ à l'état gazeux vers des atomes d'hydrogène localisés dans les sites cristallographiques d'un solide. Le changement d'entropie est peu dépendant du matériau étudié avec des valeurs de l'ordre de

120-130 J.K⁻¹.mol⁻¹ H₂. Afin d'atteindre une pression d'équilibre de 1 bar à 25°C, l'enthalpie de formation de l'hydrure ΔH doit donc être voisine de -38 kJ.mol⁻¹ H₂.

Dans la pratique, des plateaux parfaitement plats sont rarement observés sur les courbes PCT : ceux-ci sont généralement inclinés en raison des défauts présents dans le composé étudié (cf. **Figure 18**). Une hystérèse entre l'absorption et la désorption est également observée. L'origine de cette hystérèse est généralement attribuée au relâchement des contraintes imposées par l'ajout des atomes d'hydrogène dans la structure cristalline lors de l'absorption de l'hydrogène (cf. **Figure 18**).

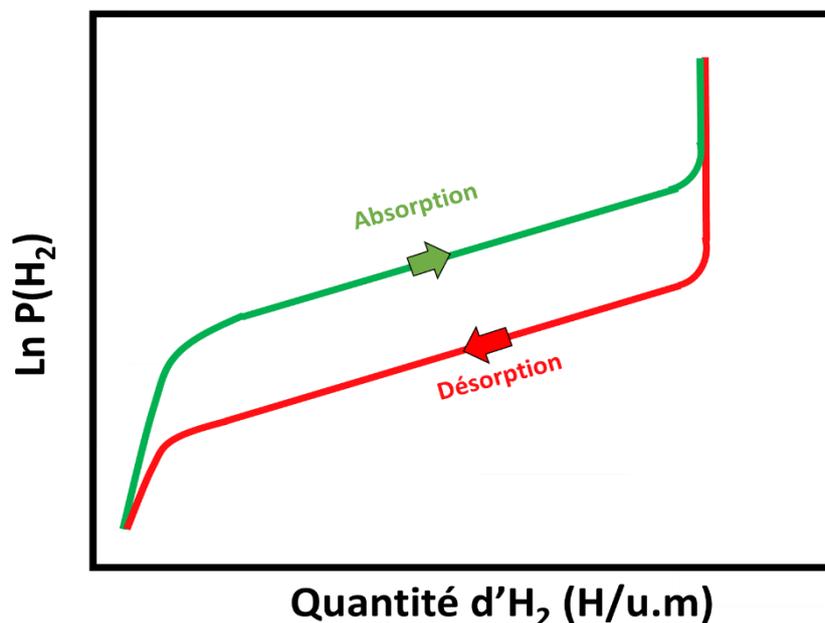


Figure 18: Schéma d'un cycle d'absorption/désorption d'hydrogène montrant l'hystérèse de l'isotherme PCT.

1.3.2.2 Principaux composés intermétalliques

Les composés intermétalliques sont notés AB_x (x = 0.5, 1, 2, 5) avec l'atome A formant des hydrures stables tandis que l'atome B forme des hydrures instables. A titre d'exemple, prenons le cas du magnésium formant un hydrure stable (MgH₂) qui ne se décompose qu'à des températures supérieures à 300°C (**site A**), tandis que l'hydrure de nickel est si instable qu'il n'est pas possible de le former dans des conditions modérées de pression (**site B**). L'alliage Mg₂Ni peut quant à lui être hydrogéné en Mg₂NiH₄, ce dernier hydrure ayant une température de décomposition inférieure d'environ 80°C à celle de MgH₂ [40]. Du

point de vue thermodynamique, la réaction est améliorée par l'ajout de nickel avec une enthalpie de formation de $-64.7 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ H}_2$ pour Mg_2NiH_4 (contre $-77.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour MgH_2) [41]. Bien que l'effet du nickel soit ici très intéressant, le composé Mg_2NiH_4 a toutefois une capacité massique en hydrogène de seulement 3.6 % massique contre 7.6 % pour MgH_2 . Il est souvent nécessaire de trouver le juste compromis entre propriétés thermodynamiques et capacité en hydrogène pour le choix des composés intermétalliques.

Une autre phase bien connue est LaNi_5 de type AB_5 (phase de Haucke) qui cristallise dans le système hexagonal (P6/mmm) permettant l'absorption de 6 atomes d'hydrogène, soit une capacité de 1.4 % massique à 20°C [42]. De nombreuses études ont montré que le nickel pouvait être facilement substitué par d'autres éléments (Al, Mn, Co) permettant la modulation des paramètres de maille ce qui a une influence importante sur la pression de plateau du composé AB_5 (cf. **Figure 19**). Ceci permet d'ajuster les propriétés d'absorption d'hydrogène du composé en fonction de l'application visée. La substitution de Ni permet également une plus grande résistance aux contraintes mécaniques subies par le matériau lors des cycles d'adsorption/désorption et donc réduit le phénomène de décrépitation (pulvérisation de la poudre lors du cyclage).

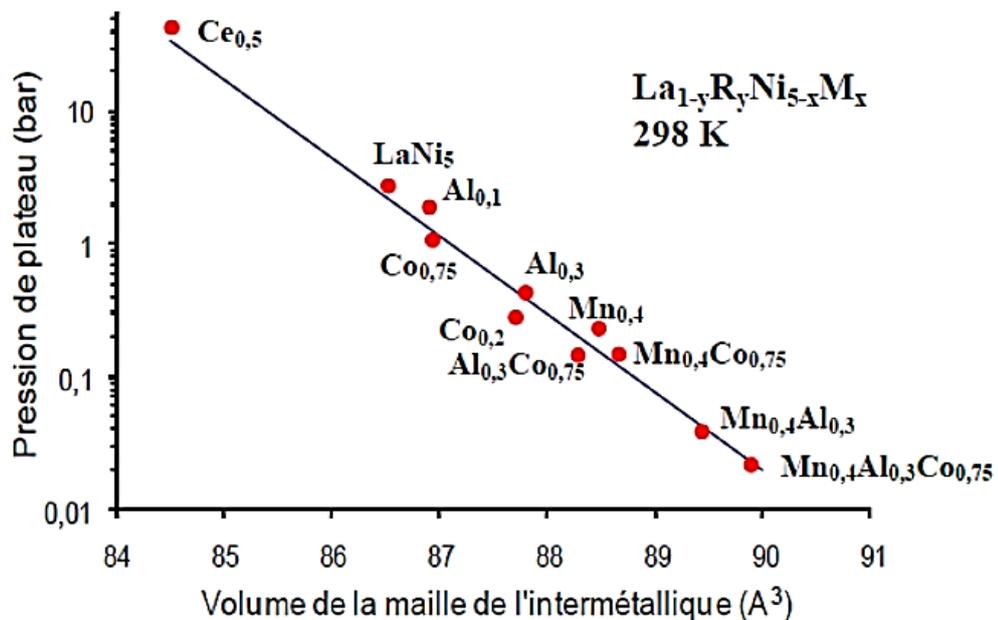


Figure 19: Dépendance de la pression d'équilibre en fonction du volume de maille pour les intermétalliques de type AB_5

En dehors des phases de type AB_x , les alliages de type *bcc* ont également attiré beaucoup l'attention. Il s'agit de solutions solides formant des composés de structure cubique centrée pouvant absorber une quantité importante d'hydrogène à température ambiante. Par exemple, la phase $Ti_{10}Cr_{18}Mn_{32}V$ peut absorber jusqu'à 3.3 % massique d'hydrogène, dont environ 2 % sont réversibles dans des conditions de pression répondant à des applications de type piles à combustible [43]. Une étude a montré que l'augmentation de la teneur en vanadium permet une absorption plus rapide de l'hydrogène [43,44]. Toutefois, en raison de la forte teneur en vanadium, du coût et de la toxicité de ce métal, constitue un frein majeur à leur développement et à leur commercialisation.

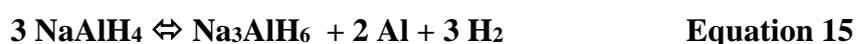
1.3.2.3 Les hydrures complexes

Dans les hydrures complexes, l'hydrogène est lié de façon covalente avec un métal pour former un polyanion, la charge de ce dernier étant contrebalancée par un cation (souvent alcalin ou alcalino-terreux). Par exemple, pour les borohydrures et les alanates, les atomes d'hydrogène se trouvent aux sommets d'un tétraèdre ayant pour centre un atome de bore et d'aluminium, respectivement. La charge négative de l'anion BH_4^- ou AlH_4^- est compensée par un cation comme Li^+ ou Na^+ . Les borohydrures aussi appelés tétrahydroborate MBH_4 et les alanates (tétrahydroaluminate $MAlH_4$) sont très intéressants en raison de leurs teneurs en hydrogène élevées. Ils sont néanmoins connus pour leur faible réversibilité puisqu'il est généralement très difficile de réhydrogéner leurs produits de décomposition.

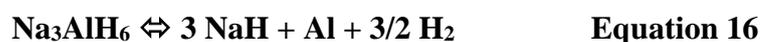
1.3.2.3.1 Les alanates

Bogdanovic *et al.* [45] ont présenté en 1997 des courbes d'absorption/désorption de $NaAlH_4$ à des températures de 180°C et 210°C. Pour la première fois, la réaction a été signalée comme réversible permettant de stocker 5.5 % massique de H_2 . La réaction comprend deux étapes puisque la décomposition de $NaAlH_4$ conduit dans un premier temps à l'hexa-alanate Na_3AlH_6 , puis lors d'une deuxième étape au mélange final $NaH+Al$. La décomposition de NaH est impossible à des températures inférieures à 500°C et n'est donc pas considérée comme réversible. La désorption complète correspond donc au dégagement de 3 atomes d'hydrogène sur les 4 contenus dans le composé $NaAlH_4$.

Ces deux étapes ont des enthalpies adaptées pour un stockage réversible dans des conditions de pression et de température modérées avec des valeurs de 37 et 47 kJ.mol⁻¹ H₂, respectivement (**Equations 15 et 16**). Une analyse plus aboutie publiée par Bogdanovic et al. en 2001 [46] a montré que l'ajout de titane en tant que catalyseur, par réduction d'un sel de titane, permet de grandement améliorer les cinétiques de désorption (cf. **Figure 20**) et de largement promouvoir la réhydrogénation. L'ajout de titane par broyage direct avec TiCl₃ a ainsi permis de diminuer la température de décomposition de NaAlH₄ (cf. courbe rouge de la **Figure 20**). Une hydrogénation complète des produits de décomposition (i.e. le mélange NaH et Al) est par ailleurs possible en 3 h à 270°C sous une pression de 175 bars d'hydrogène.



$$(3.7 \% \text{ massique H}_2) \quad \Delta H_r = 37 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$(1.8 \% \text{ massique H}_2) \quad \Delta H_r = 47 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

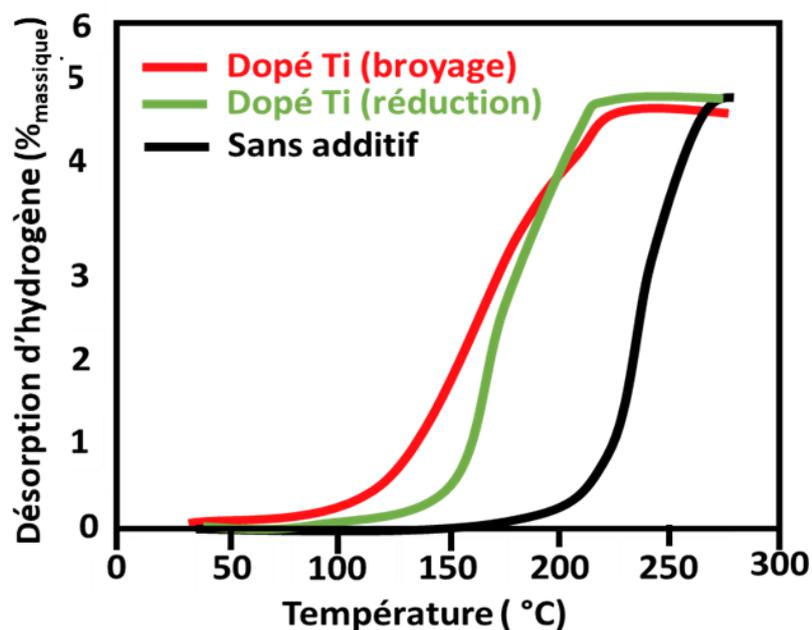
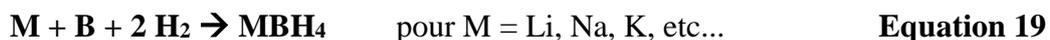


Figure 20: Désorption de NaAlH₄ en noir, avec dopage par réduction de TiCl₃ en vert et par broyage direct avec TiCl₃ en rouge.

I.3.2.3.2. Les borohydrures

La première étude rapportant la formation d'un tétrahydroborate de métal alcalin est apparue en 1940 par Schlesinger et Brown [47]. Ils ont synthétisé le tétrahydroborate de lithium (LiBH_4) par réaction de l'éthyl-lithium avec le diborane (**Equation 17**). La réaction directe d'hydrures alcalin avec des esters boriques produit également des rendements élevés en tétrahydroborate [48] (**Equation 18**). La synthèse directe de LiBH_4 à partir de lithium, de bore et d'hydrogène est seulement possible à des températures élevées (700°C) et sous une pression de 150 bars H_2 (**Equation 19**). La synthèse semble être applicable à l'ensemble des métaux des groupes IA et IIA [49].



La stabilité des borohydrures a été étudiée par Nakamori *et al.* Cette étude a montré une relation entre la stabilité thermodynamique et le caractère ionique des liaisons formées entre le métal et le bore. De manière générale, plus le métal est électropositif, plus le borohydrure formé sera stable (**cf. Figure 21**) [50]. Les effets stériques sont toutefois également à prendre en compte pour certains composés [51,52]. Par ailleurs, pour les borohydrures très covalents (faible différence d'électronégativité entre M et B), l'hydrogène sert de pont entre le métal et le bore, ce type de liaison étant similaire à celle rencontrée dans le diborane B_2H_6 [52].

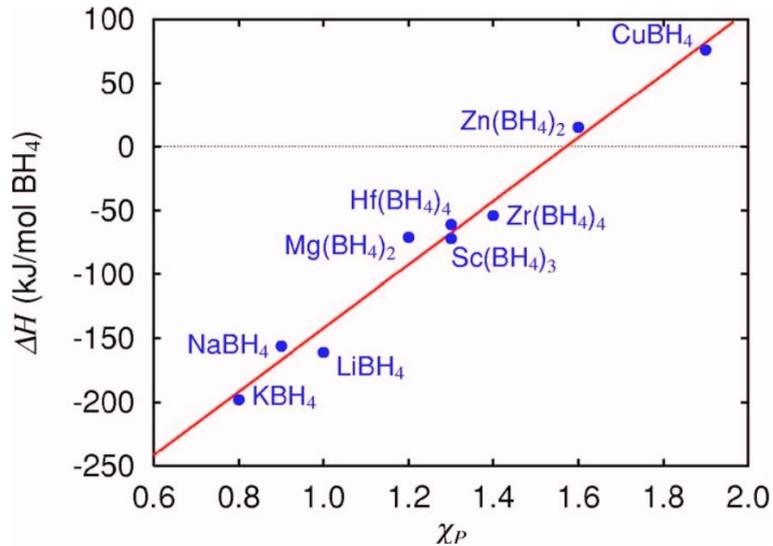


Figure 21: Enthalpie de formation en fonction de la différence d'électronégativité entre le métal et le bore obtenue par une étude expérimentale complétée par une étude DFT [53].

Les borohydrures possédant les densités gravimétriques en hydrogène les plus élevées sont $Be(BH_4)_2$ (20.8 % en masse) et $LiBH_4$ (18 % en masse). En raison de la toxicité du béryllium, c'est le composé $LiBH_4$ qui a fait l'objet du plus grand nombre d'études. Après sa fusion à $280^\circ C$, le composé $LiBH_4$ désorbe trois de ses quatre atomes d'hydrogène pour former LiH et du bore amorphe. Le processus de désorption peut être catalysé par l'ajout de SiO_2 avec une désorption significative observée dès $100^\circ C$ [54]. La compréhension du mécanisme de désorption de $LiBH_4$ est complexe et implique la formation de produits intermédiaires de décomposition tels que $Li_2B_{12}H_{12}$. Le problème majeur concerne la réhydrogénation du mélange $LiH + B$ qui n'est rapportée que dans des conditions sévères de pression et de température : typiquement $690^\circ C$ et 200 bars [55]. La réhydrogénation du mélange $LiH + B$ dans des conditions modérées reste un défi majeur malgré de nombreux travaux de recherche sur le sujet. Bien que prometteur et étant l'un des premiers découverts, $LiBH_4$ n'est pour le moment pas un composé réversible pour le stockage de l'hydrogène et n'a donc pas trouvé d'application dans ce domaine.

La possibilité d'avoir recours à l'hydrolyse pour la production d'hydrogène à partir de borohydrure a également suscité beaucoup d'attention [56], notamment en ce qui concerne $NaBH_4$ qui est le moins cher des borohydrures alcalins. Le principal avantage de l'hydrolyse est la pureté du dihydrogène produit et la facilité de contrôle de la réaction puisqu'il s'agit de doser la quantité de $NaBH_4$ ajoutée à l'eau. En théorie, la réaction (**Equation 20**) est capable

de générer 10.8 % massique d'hydrogène (capacité calculée en tenant compte à la fois de la masse de NaBH₄ et de la masse de l'eau). Toutefois, la formation de borates de sodium hydratés NaBO₂.xH₂O est observée, ce qui pénalise la capacité puisque des molécules d'eau supplémentaires sont nécessaires afin de réaliser l'hydrolyse complète du borohydrure. Ainsi si x = 4, la quantité d'hydrogène générée est de seulement 5.6 % massique (**Equation 21**).



L'autre problème important concerne le recyclage des borates obtenus et leur régénération en borohydrures. S'il est possible de réaliser la régénération avec du méthane, il n'est pas concevable de réaliser ce procédé à grande échelle puisqu'il conduit à la formation de CO₂ et ainsi tout le bénéfice du développement du vecteur énergétique hydrogène serait perdu. Pour la régénération du borohydrure de sodium, il est nécessaire dans un premier temps de décomposer le borate hydraté (**Equation 22**). La deuxième étape envisagée consiste en la réaction du borate avec MgH₂ sous une pression d'hydrogène allant jusque 70 bars à 550°C (**Equation 23**). Cette réaction permet la régénération de NaBH₄ avec un rendement élevé de 98 % [57].



II. Le borohydrure de magnésium

Le composé $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ est un borohydrure très intéressant du point de vue théorique et applicatif. $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ est tout d'abord un composé de stockage de l'hydrogène ayant une capacité gravimétrique en hydrogène élevée (14.8 % massique). C'est un borohydrure ayant de nombreux polymorphes : certains ont un réseau cristallin peu dense présentant de la porosité, tandis que d'autres sont très denses et possèdent d'ailleurs une capacité volumique en hydrogène parmi les plus grandes rapportées pour des hydrures complexes (147 kg H_2/m^3 à 25°C). Enfin, il a été démontré par des calculs théoriques que l'hydrogène pourrait être libéré dans des conditions de température et de pression proches de l'ambiante [58].

II.1. Polymorphisme et propriétés structurales de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$

Le borohydrure $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ peut se trouver sous cinq formes allotropiques différentes : α , β , γ , δ et ε (cf. **Tableau 5**).

Tableau 5 : Ensemble des phases $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ expérimentalement observées. ^a indexé mais pas d'affinement structural, ^b isostructural à $\text{Mn}(\text{BH}_4)_2$.

Phase	Groupe d'espace	Z	Paramètres de maille, Å	Volume de maille, Å ³	Densité, g cm ⁻³	Densité en hydrogène, g _{H2} .L ⁻¹	Ref.
α - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	P6 ₁ 22	30	a = 10.33555 b = 10.33555 c = 37.08910 $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120$	3431.21	0.783	117	[60]
β - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	Fddd	64	a = 37.04892 b = 18.49186 c = 10.85945 $\alpha = 90^\circ$	7439.82	0.76	113	[59]
γ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	Id-3a	24	a = 15.7575 $\alpha = 90^\circ$	3912.57	0.55	82	[72]
δ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	P4 ₂ nm	2	a = 5.4361 b = 5.4361 c = 6.1468 $\alpha = 90^\circ$	181.65	0.987	147	[72]
ζ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2^b$	P3 ₁ 12	9	a = 10.424 c = 10.729 $\alpha = 90^\circ$	1009.7	0.798	119	[74]

Certains polymorphes sont obtenues par synthèse directe (α et γ) tandis que d'autres se forment suite à des transitions de phases. La phase α hexagonale se transforme ainsi en phase β orthorhombique vers 180°C [59–62]. C'est la raison pour laquelle ces deux phases sont souvent appelées phase basse température (α) et phase haute température (β). La phase γ généralement obtenue par synthèse avec le diborane B_2H_6 est de structure cubique présentant une porosité importante (densité de seulement 0.55 contre 0.76-0.78 pour les phases α et β). Plusieurs publications traitent de la transition de phases γ vers ε [63–65] suivie de la transition de phase ε vers β' [63,64] à une température plus élevée, la phase β' n'étant qu'une phase β désordonnée. La transition de phases ε vers α [64,66] a également été observée lors du refroidissement de la phase ε , mais elle n'est pas toujours observée. Par ailleurs, les structures des phases ε et β' n'ont pas été résolues, mais seulement identifiées par comparaison avec la littérature [63–65] et ces phases ε et β' n'ont d'ailleurs jamais été observées lors de la thèse. Quelle que soit la phase de départ (ε ou α), la formation de la phase β est irréversible : c'est d'ailleurs cette phase β qui est retrouvée après hydrogénation des produits de décomposition de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ [67-71]. Pour plus de clarté, l'ensemble des transitions de phase décrites ci-dessus sont schématisées sur la **Figure 22**.

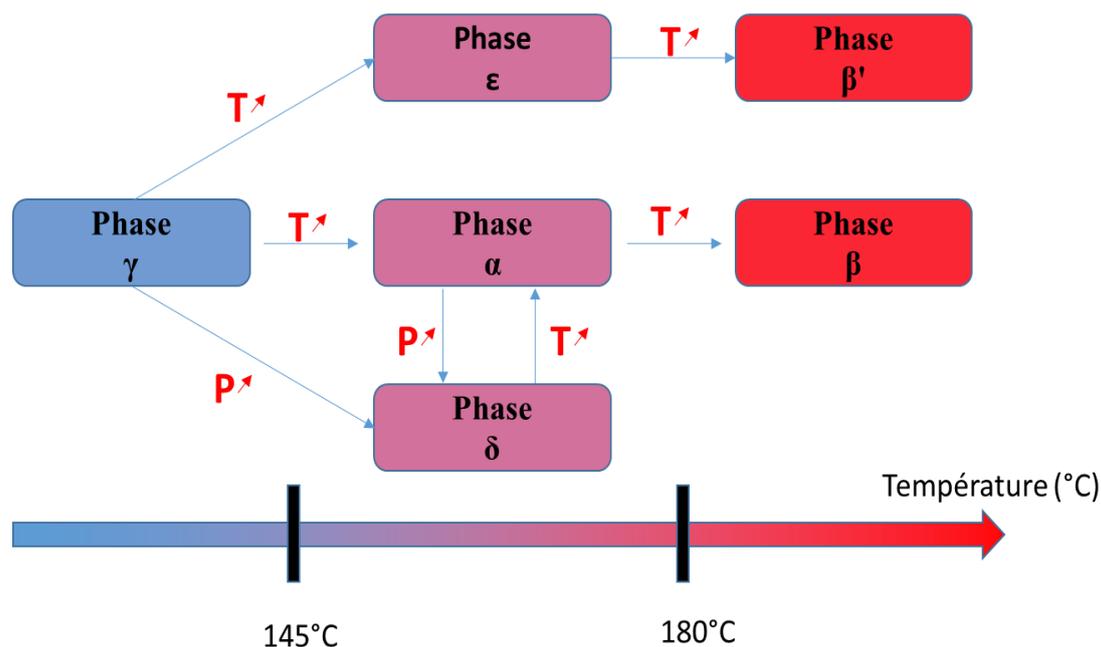


Figure 22: Représentation schématique des différentes transitions de phase du borohydrure de magnésium.

La phase δ peut être obtenue par compression des phases γ ou α . Sous pression, la phase γ s'amorphise vers 0.4-0.9 GPa pour finalement cristalliser à 2.1 GPa en phase δ . La phase α quant à elle cristallise à une pression de 1.5-2.4 GPa et est complètement convertie en phase δ à une pression de 3.35 GPa [72,73]. La phase δ haute pression possède une structure très simple en comparaison des phases d'origine (γ et α) et elle est stable dans les conditions de température et de pression standards. La phase δ subira en revanche une transition de phase si elle est chauffée à 100°C pour former la phase α [72]. En plus de la phase δ , d'autres phases ont été observées lors de la compression des phases γ et α mais restent instables et n'ont pas été étudiées plus en détail [72]. En dehors des phases cristallines, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ amorphe peut être obtenu par broyage des phases cristallines [72,75,76] ou encore par l'effondrement de la phase γ lorsqu'une forte pression est appliquée sur celle-ci [77]. Dans cette étude nous nous intéresseront en particulier aux phases γ , α et β qui sont les plus communes (**Figure 23**)

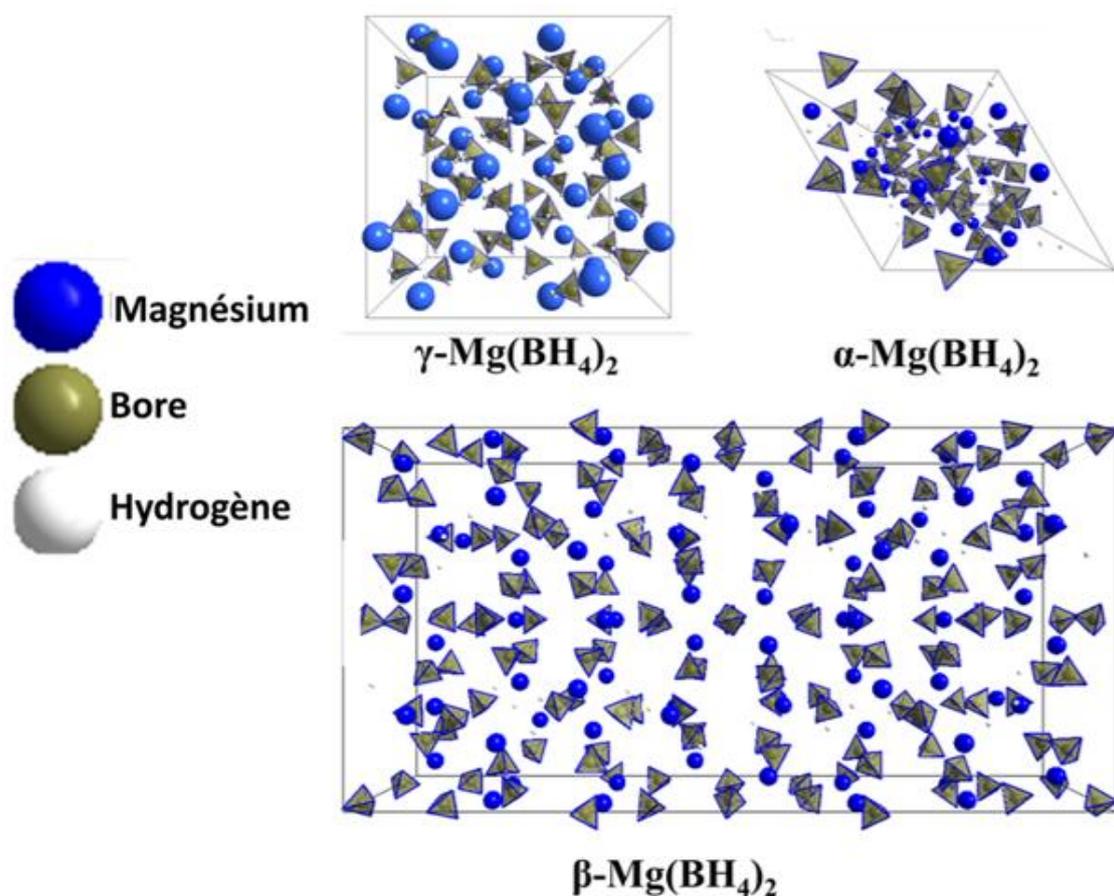


Figure 23 : Représentation des 3 principaux polymorphes de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. Structures obtenues à l'aide du logiciel Diamond [78].

II.2. Synthèse du borohydrure de magnésium

II.2.1. Synthèse de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ par métathèse en voie liquide

La synthèse de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ se fait à partir d'un réactif fournissant le cation Mg^{2+} et d'un autre fournissant l'anion $(\text{BH}_4)^-$. La réaction entre les deux réactifs se fait dans un solvant et celle-ci est généralement appelée une réaction de métathèse. Les réactifs fournissant le cation Mg^{2+} sont souvent les suivants : MgX_2 (avec $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), l'hydruure de magnésium MgH_2 , ou bien $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$. Les réactifs pouvant fournir l'anion $(\text{BH}_4)^-$ sont B_2H_6 , différents amino-boranes, alkyl-boranes, LiBH_4 ou encore $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$. Les solvants les plus utilisés sont le diéthyl-éther et l'hexane, bien que le toluène et l'heptane aient également été utilisés avec succès [79]. A titre d'exemple, une des réactions les plus utilisées est la suivante :



Il faut souligner que la plupart des polymorphes (α , β et γ) énoncés dans le paragraphe précédent peuvent être obtenus en changeant les conditions d'évaporation du solvant. D'ailleurs, le principal problème de cette voie de synthèse réside dans l'élimination totale du solvant, puisque des températures supérieures à 100°C peuvent être nécessaires ce qui peut dégrader le produit visé [59,61,80]. Cette étape de séchage est encore plus critique dans le cas de la synthèse de la phase γ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ du fait de la forte porosité de cette dernière qui peut piéger des molécules de solvant. L'avantage des réactions de métathèse est qu'elles permettent l'obtention de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ avec de bons rendements (supérieurs à 80 %) mais la pureté finale du produit obtenu peut en revanche être assez faible.

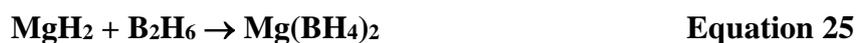
Malgré de nombreuses études traitant de la formation de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, beaucoup d'entre elles négligent la solubilité des réactifs et coproduits de réaction dans le solvant sélectionné et passent sous silence leur présence dans le produit $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ formé en fin de réaction. En pratique, peu de réactions de métathèse permettent l'obtention de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ avec une bonne pureté sans avoir recours à de longs traitements de purification. Cette remarque est d'autant plus vraie dans le cas des métathèses entre halogénure de magnésium MgX_2 et borohydrure de lithium LiBH_4 , les sels de lithium formés LiX ayant en général une solubilité assez importante dans les mêmes solvants que $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$.

II.2.2. Synthèse de Mg(BH₄)₂ sans solvant

De nombreuses études ont été effectuées afin de trouver des voies de synthèse qui n'utilisent pas de solvant. L'absence de solvant permet en effet de s'affranchir de l'étape de séchage et ainsi d'obtenir Mg(BH₄)₂ de manière directe. La synthèse de Mg(BH₄)₂ peut être réalisée par réaction solide-gaz avec l'utilisation de B₂H₆, par hydrogénation à hautes températures de MgB₂, ou enfin par mécanosynthèse réactive.

II.2.2.1 Synthèse de Mg(BH₄)₂ par réaction solide-gaz avec B₂H₆

C'est par réaction entre MgH₂ et B₂H₆ (cf. **Equation 25**) qu'est aujourd'hui majoritairement produite la phase γ en grandes quantités. Ceci explique d'ailleurs pourquoi une faible quantité de B₂H₆ peut être détectée par spectrométrie de masse lors du chauffage d'échantillons de γ -Mg(BH₄)₂ commercial.



Le rendement de la réaction est proche de 100 % et ne produit aucun autre produit de synthèse. Toutefois, il est important de rappeler la toxicité de B₂H₆ qui est un gaz instable s'enflammant très facilement en présence d'humidité, c'est également un poison et une molécule cancérigène. C'est pourquoi, différents groupes ont mis en place des synthèses avec une génération in-situ de B₂H₆ afin d'éviter de manipuler ce gaz en grandes quantités. Il est notamment possible de produire le diborane par décomposition thermique du borohydrure LiZn₂(BH₄)₅, ce dernier composé étant préparé préalablement par simple broyage mécanique de LiBH₄ et ZnCl₂ [81].

II.2.2.2 Synthèse de Mg(BH₄)₂ par hydrogénation directe de MgB₂

L'hydrogénation des produits de décomposition de Mg(BH₄)₂ est très importante pour valider sa possible utilisation comme composé réversible de stockage de l'hydrogène. Malheureusement, l'hydrogénation directe de MgB₂ est très compliquée. Celle-ci n'a été rapportée que sous 900 bars de H₂ à 390°C pendant 17 h et elle n'a permis d'obtenir qu'un mélange de la phase β -Mg(BH₄)₂ et de MgB₁₂H₁₂ [67]. La réaction a plus précisément permis

de former 43 % massique de β - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. Une bonne façon de promouvoir cette réaction est la mécanosynthèse sous pression d'hydrogène (broyage réactif), méthode décrite ci-dessous et représentée schématiquement **Figure 24**.

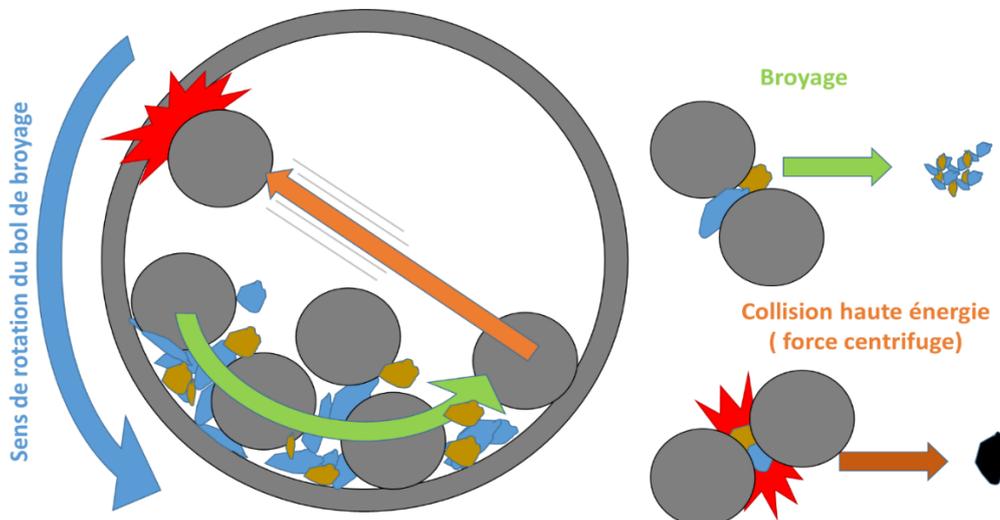


Figure 24: Schéma de l'activation d'une réaction à l'aide d'un broyeur planétaire.

II.2.2.3 Synthèse de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ par mécanosynthèse

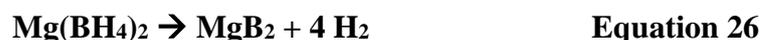
Li et al. [82] ont rapporté la formation de 25 % de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ après avoir broyé MgB_2 sous 10 bars de H_2 pendant 10 h, suivi d'un recuit à 400°C sous 400 bars H_2 . Le broyage a été effectué avec un appareil SPEX, une cellule en acier et un rapport masse de billes sur masse de poudre égal à 20. Les résultats obtenus suggèrent que l'hydrogénation de MgB_2 est largement dépendante de la pression de H_2 appliquée lors du recuit. L'équipe de Pistidda [83] a quant à elle rapporté la formation de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ sous forme amorphe à partir de MgB_2 , avec un rendement de 50 % par broyage réactif sous 100 bars de H_2 pendant 100 h puis sous 350 bars de H_2 pendant 50 h. Le broyage a été réalisé avec un appareil de type SPEX, mais aucune information supplémentaire n'est donnée concernant les paramètres de broyage.

Le défaut majeur du broyage réactif de MgB_2 est lié à la grande dureté de ce composé. Sa dureté Vickers comprise entre 300 et 1050 HV [84] est largement supérieure à celles des aciers (100-150 HV) et est donc responsable d'une abrasion importante des outils de broyage. L'utilisation d'outils en zircon ou en carbure de tungstène (dureté de 1500 HV pour WC) réduit ce problème mais ne l'élimine pas complètement. Par conséquent, les produits obtenus

après des centaines d'heures de broyage sont fortement contaminés par des impuretés. Ainsi, l'étude de Li *et al.* ne prend pas en compte la contamination pourtant évidente de leurs échantillons par de fines particules métalliques.

II.3. Désorption et absorption de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$

Le borohydrure de magnésium est très étudié en raison de sa capacité massique élevée de 14.8 % en hydrogène. De plus, la relation entre les énergies de formation des borohydrures et l'électronégativité du cation (cf. **Figure 21**) indique qu'en théorie, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ devrait avoir une température de décomposition comprise entre celles des borohydrures alcalins (qui sont stables) et celles des borohydrures de métaux de transition (instables à température ambiante) [53]. Les études expérimentales corroborent cette tendance, puisque $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ libère de l'hydrogène à une température d'environ 300°C [61,62,75,85–87]. C'est la température de décomposition la plus basse parmi les borohydrures dits stables. Des études théoriques faites par calculs DFT ont également mis en évidence qu'il devrait être possible de réaliser la décomposition de la phase α [88] et d'une hypothétique phase de groupe d'espace I-4m2 [89] à une température comprise entre 20 et 75°C en une seule étape (**Equation 26**) avec une enthalpie ΔH comprise entre 38 et 54 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{H}_2$.



Dans la pratique, il n'a pas été possible de mettre en évidence cette décomposition en une seule étape, puisque les mesures expérimentales ont toujours montré une température de décomposition supérieure à 200°C [90–93] avec un chemin de décomposition comportant au moins deux étapes. Tous les résultats expérimentaux mettent aujourd'hui en défaut les approches théoriques par calculs DFT réalisés auparavant. Les équipes de modélisation cherchent aujourd'hui à intégrer à leurs calculs des barrières cinétiques et des phases intermédiaires qui n'avaient pas été prises en compte ou qui n'étaient tout simplement pas connues lors de la réalisation des premiers calculs DFT [94].

II.3.1 Chemins de décomposition

Les chemins de décomposition des phases α , β , γ [63–66][64-67], ζ et de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ amorphe [53,58,95,96] ont déjà été largement étudiés, mais de nombreuses incohérences

ressortent des résultats qui semblent fortement dépendre des conditions de décomposition (pression, vitesse de chauffe, etc). Nous pouvons néanmoins en tirer quelques tendances. Tout d'abord, la phase α se transforme en phase β , tandis que de manière générale la phase ζ ainsi que $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ amorphe ne passent pas par la phase α , mais par la phase ε , puis par la phase β' avant de se décomposer (**Equation 28**). La phase γ quant à elle, lorsqu'elle est bien cristallisée, se transforme en phase α puis en phase β , avant la décomposition de cette dernière par une succession de réactions (**Equation 27**) aujourd'hui difficile à déterminer, en raison du caractère amorphe des produits de décomposition [63–65].



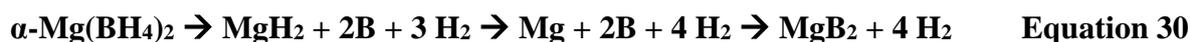
La première incohérence concerne la température de décomposition de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. Il est régulièrement rapporté que la température de décomposition de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ est supérieure à 200°C si la phase initiale utilisée est γ , α , ou β ou encore $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ amorphe [61,62,75,85,86,90–93,95]. Toutefois, dans la pratique, des pertes de masse sont souvent observées en dessous de 200°C dans le cas de la phase amorphe [53] ou lors de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ pour $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ cristallin [87]. Concernant la phase γ , une perte de masse est même observée à plus basse température (vers 100°C). Parfois, la perte de masse peut être conséquente (atteignant 2.5 % à 200°C) mais les cinétiques sont faibles [63,65,70]. Il a été démontré que les pertes de masse observées en dessous de 200°C étaient associées à la désorption de gaz présents dans la porosité de $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$, voire potentiellement à une sublimation du composé lors d'expériences menées sous vide dynamique [66]. Ce premier point a par la suite été confirmé par comparaison de la perte de masse d'un échantillon commercial brut et d'un second échantillon après purification dans l'azote supercritique. Le traitement supercritique a permis le nettoyage des pores de $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ et a réduit considérablement la perte de masse en dessous de 200°C [97].

Selon la méthode d'analyse utilisée, la décomposition globale de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ peut être écrite selon les réactions suivantes :

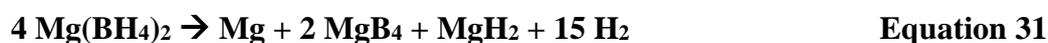
- décomposition observée par thermo-désorption et spectrométrie de masse [53]



- décomposition observée par diffraction des rayons X sous vide [61]



- décomposition observée par DRX en chauffage rapide [61]



Dans les premières études de la décomposition de $\text{Mg(BH}_4)_2$ par diffraction des rayons X sur poudres [62,87], il a été montré que du magnésium se formait en petites quantités en même temps que MgH_2 et que, par conséquent, le magnésium n'était pas seulement un produit de décomposition de MgH_2 . Plus tard, il est devenu évident que la réaction de décomposition de $\text{Mg(BH}_4)_2$ était bien plus complexe que ce qui avait été rapporté initialement avec au moins cinq étapes distinctes et la formation simultanée de phases amorphes et de phases cristallines. De nombreuses études ont mis en évidence la présence de phases amorphes entre 280-320°C sans pour autant être en mesure d'identifier celles-ci. La caractérisation de ces différentes phases amorphes a été menée par spectroscopies RMN et infrarouge, mais les spectres sont complexes et restent difficiles à interpréter. Certaines études suggèrent la présence de $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$ tandis que d'autres la réfutent. La connaissance de ces phases amorphes est cependant primordiale pour une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels. En effet, si la formation des composés contenant des cages B_{12} est avérée, cela serait un frein important à la réversibilité dans des conditions modérées de pression et de température car ces phases sont thermodynamiquement très stables.

Des phases intermédiaires amorphes se forment dès la première étape de décomposition vers 300°C et cela jusqu'à environ 450°C. Au vu des nombreuses incohérences et résultats obtenus, il apparaît que la décomposition de $\text{Mg(BH}_4)_2$ est grandement dépendante de son historique (voie de synthèse, température de séchage, solvant utilisé, pression, etc).

II.3.2 Cinétique des réactions de décomposition de $\text{Mg(BH}_4)_2$

Une étude par calorimétrie DSC de la phase $\gamma\text{-Mg(BH}_4)_2$ est présentée Figure 24. Deux premiers pics endothermiques (notés 1 et 2) sont visibles vers 165 et 195°C correspondant à la formation des phases $\alpha\text{-Mg(BH}_4)_2$ et $\beta\text{-Mg(BH}_4)_2$, respectivement. A plus hautes températures, quatre étapes endothermiques de décomposition (notées I, II, III et IV)

sont visibles par calorimétrie DSC sans que les auteurs n'aient déterminé quel(s) composé(s) était(ent) formé(s) à chacune de ces étapes (cf. **Figure 25a**). Les énergies d'activation des différentes étapes de décomposition ont été calculées à partir de courbes DSC enregistrées à différentes vitesses de chauffe et en utilisant la méthode de Kissinger (cf. **Figure 25b**) [98]. L'énergie d'activation de la première étape de décomposition est très élevée (244 kJ.mol⁻¹), largement supérieure à celle de LiBH₄ (60 kJ.mol⁻¹ [99]) mais similaire à celle de Ca(BH₄)₂ (225-280 kJ.mol⁻¹ [100]). Clairement, bien que la thermodynamique soit favorable pour une désorption à température ambiante [94], cette barrière énergétique élevée engendre une température de décomposition élevée.

La première étape de décomposition est celle ayant la plus haute énergie d'activation. Les trois autres étapes ont des énergies d'activation comprises entre 139 et 157 kJ.mol⁻¹ (cf. **Figure 25b**). Fichtner *et al.* [91] ont quant à eux rapporté des énergies $E_{a1} = 311 \pm 20$ kJ.mol⁻¹ et $E_{a2} = 189 \pm 14$ kJ.mol⁻¹ pour une décomposition de Mg(BH₄)₂ simplifiée en deux étapes.

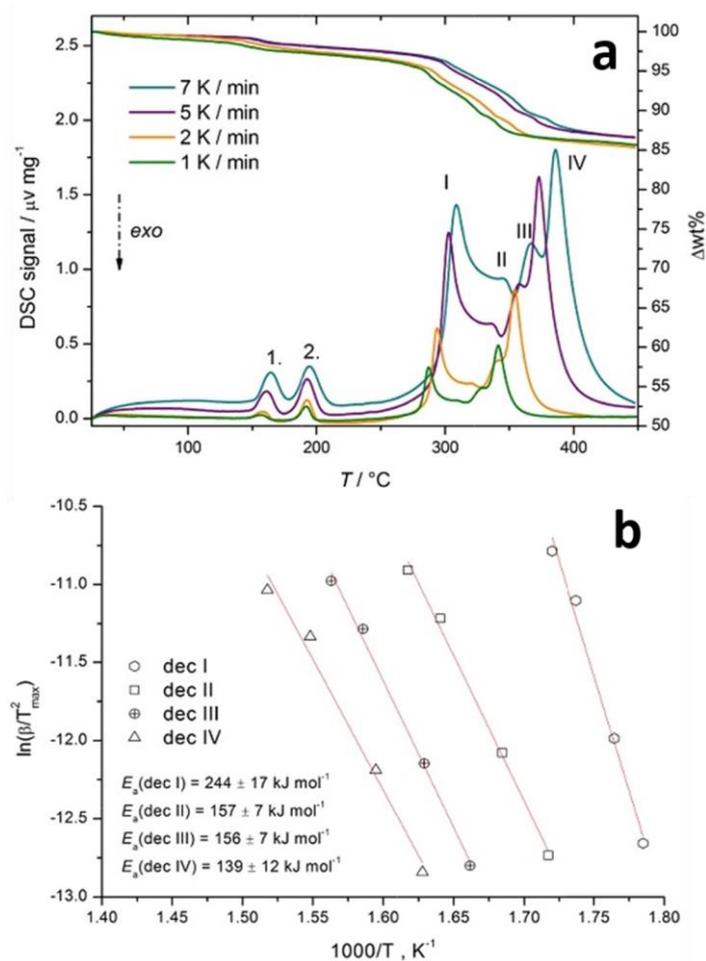


Figure 25: a) Courbes DSC de $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ à différentes vitesses de chauffe, b) tracés de Kissinger correspondant aux différentes étapes observées par DSC [101].

II.3.3 Déstabilisation de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ pour le stockage de l'hydrogène

Comme nous l'avons vu précédemment, bien que favorisé thermodynamiquement, la décomposition de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ est difficile à cause d'une barrière énergétique élevée rendant sa décomposition possible seulement à hautes températures.

II.3.3.1 Effet des additifs sur la stabilité de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$

De nombreux groupes ont montré que l'ajout de métaux de transition permet une importante amélioration des cinétiques d'absorption/désorption du composé MgH_2 [102–104]. L'ajout de titane et d'autres métaux de transition est également très efficace pour une grande majorité des hydrures complexes à base d'aluminium et, en particulier, dans le cas de NaAlH_4 [45,105,106]. En ce qui concerne les borohydrures, il est connu que l'addition de métaux de

transition facilite leur formation en formant des sites de nucléation hétérogènes permettant l'hydrogénation, comme par exemple l'hydrogénation de CaB_6 en $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ [107]. Les additifs peuvent également faciliter la fracture des liaisons B-H, ce qui permet de diminuer les températures de décomposition.

De nombreuses études ont exploré les effets de différents additifs sur la diminution de la température de décomposition de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. Généralement, la concentration utilisée est minimisée (souvent 2 % molaire) afin de ne pas impacter la capacité massique en hydrogène du matériau (14.8 % sans additif si tous les atomes d'hydrogène sont libérés). Les additifs qui ont été utilisés sont les suivants : NbCl_5 , NbF_5 , TiCl_3 , TiO_2 , Ti-Nb, TiF_3 , ScCl_3 , CoCl_2 , ZnF_2 [75,67,69,70,108,109,110,111]. Dans quasiment toutes ces études, la température de décomposition est abaissée, parfois de plus de 100°C . La diminution des températures de décomposition est souvent liée à des réactions entre les additifs et $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. A titre d'exemple [69,70], lorsque TiCl_3 est broyé en présence de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, une nouvelle phase $\text{Ti}_x\text{Mg}_{(1-3x/2)}(\text{BH}_4)_2$ ($x=0-0.67$) est formée qui, par la suite, conduit lors de la désorption à la formation de TiB_2 vers $100-150^\circ\text{C}$ [112].

Le mélange de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ avec d'autres borohydrures conduit également à des résultats intéressants. Ainsi, le mélange avec $\text{Mn}(\text{BH}_4)_2$ permet d'obtenir de l'hydrogène à seulement 145°C avec une bonne pureté [113] alors que $\text{Mn}(\text{BH}_4)_2$ est un composé connu pour libérer très majoritairement le diborane B_2H_6 . De manière similaire, l'ajout d'additifs à base de zinc forme aisément $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ au contact de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. Ainsi, le composite $\text{ZnCl}_2\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ libère seulement de l'hydrogène vers 125°C [114,115] alors que $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ est un composé connu pour sa décomposition thermique dégageant B_2H_6 .

Si ces additifs ont donc un effet bénéfique sur l'abaissement de la température de désorption de l'hydrogène, peu de groupes ont cependant étudié l'effet des additifs sur la réhydrogénation des produits de décomposition, ce qui est pourtant un point crucial pour le développement de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ comme matériau de stockage réversible de H_2 .

II.3.3.2 Effet du nano-confinement de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$

En dehors de l'ajout de catalyseurs ou d'additifs, des travaux ont également permis d'améliorer les propriétés de désorption de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ par effet de nano-confinement dans des

matrices poreuses [91,116–126]. En premier lieu, le nano-confinement conduit à une amélioration cinétique due à la réduction de la taille des particules de l'hydrure [125]. Différents groupes ont donc tenté de nano-confiner, ou même de synthétiser directement $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ dans des matrices poreuses à hautes surfaces spécifiques, tels que des carbones microporeux et/ou mésoporeux [91,117,123,124], des aérogels de carbone [116,122], du graphite broyé [121], des nanofibres de carbone [120] voire même de la silice mésoporeuse [120,127].

Les résultats les plus remarquables ont été la diminution de l'énergie d'activation de la première étape de décomposition de 310 à 176 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ par confinement dans un carbone activé commercial (Alfa Aesar) (**cf. Figure 26**) [91]. Le carbone a été préalablement chauffé sous flux d'un mélange Ar/H_2 afin de réduire d'éventuels groupements oxygénés de surface. L'imprégnation a été réalisée par ajouts successifs d'une solution de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ dans le diéthyl-éther, puis le matériau composite obtenu a été séché à 80°C sous argon. La charge en $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ a ensuite été estimée à 41 % massique par mesures de surface BET. L'échantillon obtenu a montré une diminution de la température de décomposition d'environ 100°C mais présente une grande quantité d'impuretés et la décomposition est incomplète [121,124].

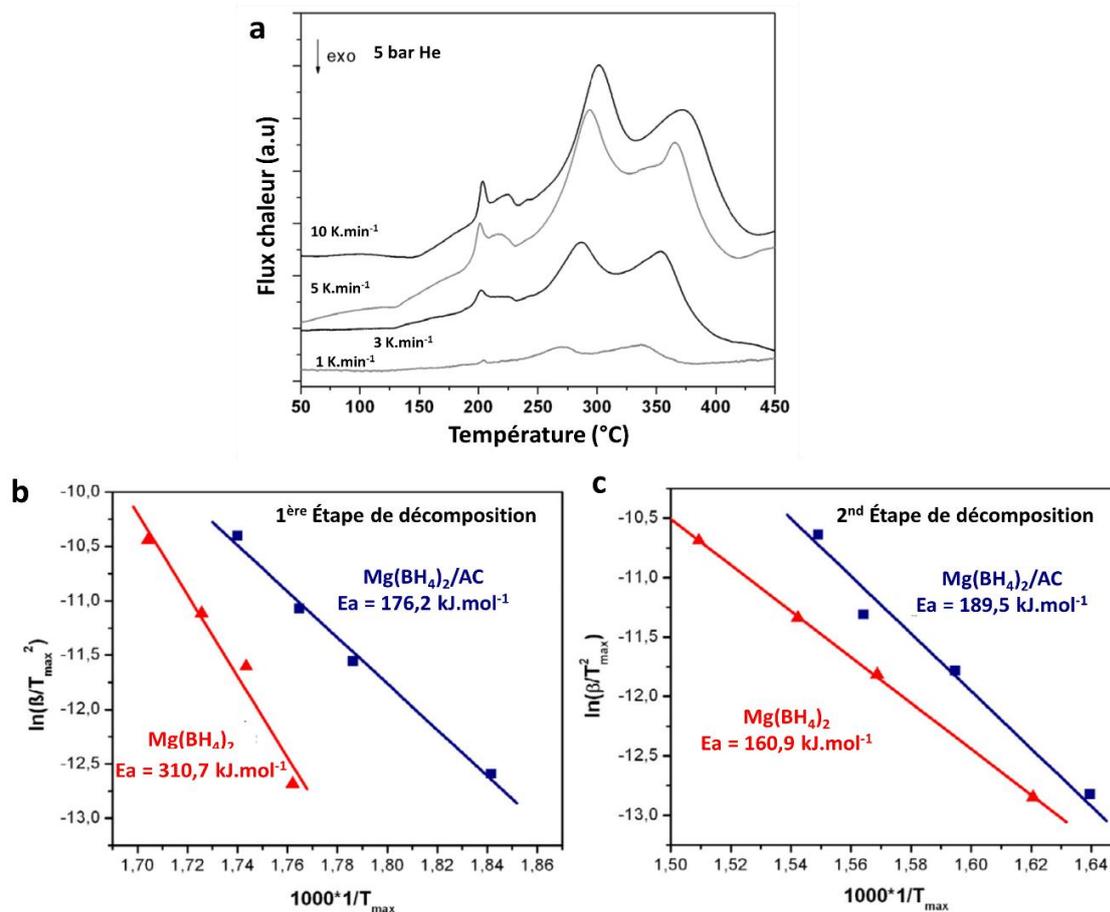


Figure 26: a) Courbes DSC à différentes vitesses de chauffe de Mg(BH₄)₂ infiltré dans un carbone activé, b et c) Tracés de Kissinger pour le premier (b) et le second (c) pic de décomposition de Mg(BH₄)₂ [91].

A titre anecdotique, nous pouvons signaler que l'équipe d'Ingleson *et al.* [119] a rapporté la première synthèse d'un MOF (Metal Organic Framework) constitué de Mg(BH₄)₂ et de pyrazine. La décomposition de ce composé se produit à une température de seulement 140°C, mais celle-ci conduit majoritairement au dégagement de diborane et non pas à de l'hydrogène.

II.4 Conclusion

L'hydrogène est aujourd'hui produit très majoritairement par vapo-reformage de gaz naturel, mais à l'avenir « l'hydrogène vert » sera produit par de nouvelles méthodes telles que l'électrolyse haute température permettant ainsi de développer une économie entièrement décarbonée. Le stockage de l'hydrogène est un point clé pour le développement de la filière hydrogène. Si les techniques classiques comme le stockage cryogénique à 20 K pour des applications spatiales ou le stockage comprimé à 700 bars pour des applications automobiles sont maintenant assez bien maîtrisées, il existe un intérêt important pour le stockage solide faisant appel à des matériaux de stockage de l'hydrogène. De nombreux matériaux sont capables de stocker de l'hydrogène, que ce soit par physisorption ou chimisorption. En ce qui concerne la physisorption, certains carbones ou MOFs à très grandes surfaces spécifiques sont capables de stocker plus de 5 % massique d'hydrogène, mais uniquement à basse température (typiquement 77 K). De plus, ces matériaux sont peu denses ce qui conduit à des capacités volumiques de stockage faibles (20-30 kg H₂/m³) et ils ne sont donc pas compétitifs par rapport au stockage comprimé à 700 bars.

Inversement, le stockage par chimisorption (i.e. la formation d'hydrures) est très intéressant, puisqu'il permet d'atteindre des capacités de stockage volumiques très importantes (plus de 100 kg H₂/m³). Parmi les nombreux hydrures existants, les borohydrures sont parmi les composés ayant les capacités gravimétriques et volumétriques les plus élevées en hydrogène. Ainsi, Mg(BH₄)₂ contient 14.8 % massique d'hydrogène. Ce composé existe sous 5 formes allotropiques différentes et son mécanisme de décomposition est complexe et fortement dépendant des conditions expérimentales (pression, vitesse de chauffe, etc). La décomposition de Mg(BH₄)₂ se produit typiquement à plus de 250°C en 4 étapes ou plus, impliquant la formation de produits intermédiaires de décomposition (généralement amorphes par diffraction des rayons X). De plus, la réhydrogénation des produits de décomposition n'est possible qu'à des températures et pressions élevées (400°C/900 bar). Différentes études ont récemment permis de promouvoir la désorption de Mg(BH₄)₂ que ce soit par ajouts de catalyseur ou nano-confinement dans des carbones poreux, mais des efforts restent à réaliser afin que la cinétique de désorption soit rapide et que l'hydrogène désorbé ait une bonne pureté.

Dans le prochain chapitre, nous allons présenter les différentes techniques d'analyses utilisées lors de la thèse et les utiliser pour caractériser une phase γ -Mg(BH₄)₂ commerciale. Cet échantillon permettra d'obtenir des données de référence pour la suite de notre étude.

Chapitre 2 :

Techniques d'analyse et caractérisation de la phase γ -Mg(BH₄)₂ commerciale

Lors de ce travail de thèse, un certain nombre de techniques de caractérisation ont été utilisées. Afin de se familiariser avec celles-ci et dans le but de comparer les synthèses ultérieures que nous allons réaliser, ces techniques d'analyses ont dans un premier temps été appliquées à la phase γ -Mg(BH₄)₂ commercialement disponible (Sigma-Aldrich, pureté 95 %, lot N°SHBD7951V).

1. Diffraction des rayons X sur poudre

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre a été effectuée avec un diffractomètre Bruker D8 Advance. La radiation utilisée est celle du cuivre Cu K α : $\lambda_{\alpha 1} = 1,540598 \text{ \AA}$ et $\lambda_{\alpha 2} = 1,544426 \text{ \AA}$. Nous utilisons un montage Θ - Θ où le tube et le détecteur se déplacent simultanément tandis que l'échantillon est en rotation (15 tours/min). L'analyse est réalisée entre 10 et 60° avec un pas de 0.021° pour une durée d'acquisition totale de 1 heure. Nous avons utilisé une cellule LeRiChe'S [128] permettant l'analyse de la poudre sans que celle-ci ne soit en contact avec l'air (cf. **Figure 27**). La cellule étant chargée en boîte à gant argon, les analyses effectuées sur nos échantillons sont donc équivalentes à des analyses en atmosphère contrôlée argon.



Figure 27: Cellule LeRiChe'S de diffraction des rayons X utilisée pour l'étude de poudres sensibles à l'air.

La cellule LeRiChe'S est constituée d'un ensemble de pièces en acier inoxydable et d'une fenêtre en béryllium. Un joint de type Viton permet l'étanchéité entre le corps de la cellule et la fenêtre en béryllium tandis qu'un joint téflon assure l'étanchéité entre le plongeur et le corps de la cellule. La poudre que l'on souhaite analyser se trouve quant à elle entre le plongeur et la fenêtre de béryllium. La fenêtre est fine (250 μm) de manière à absorber un minimum de radiation X. De plus, celle-ci fait également office de référence et permet

d'aligner parfaitement les diffractogrammes grâce aux pics principaux du béryllium visibles à $2\theta_{\text{Cu}} = 45.8^\circ$, 50.8° et 52.7° .

Analyse de la phase commerciale $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$

La phase commerciale $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ a été analysée par diffraction des rayons X dans une cellule LeRiChe'S avec fenêtre en béryllium. Le diffractogramme obtenu est en parfaite adéquation avec la structure de la phase γ rapportée par Filinchuk *et al.* de groupe d'espace Ia-3d (cf. **Figure 28**). Un affinement Rietveld nous a permis d'obtenir les paramètres de maille suivants : $a=b=c = 15.833(8) \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma = 90^\circ$.

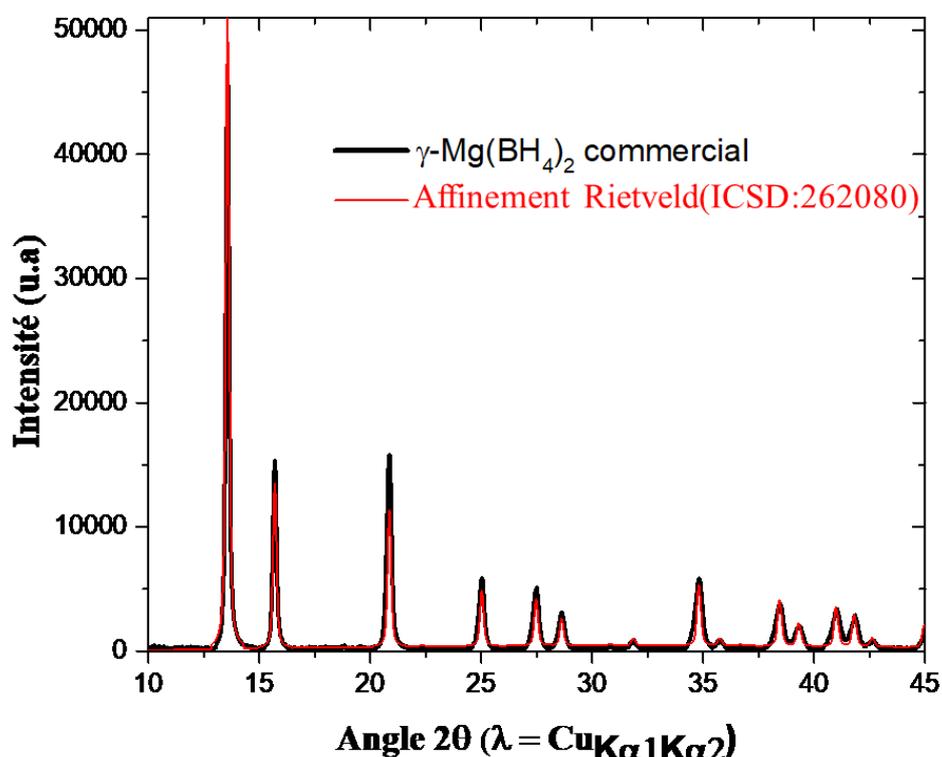


Figure 28: Affinement Rietveld du diagramme de la phase $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ commerciale avec la structure déterminée par Filinchuk [72] (ICSD : 262080)

Le diffractomètre peut également accueillir un four (Anton Paar HTK 450) permettant d'étudier nos matériaux jusqu'à une température de 450°C . Il permet de chauffer l'échantillon sous vide et d'observer d'éventuelles transitions de phase et de caractériser les produits de décomposition de nos matériaux. Sur cet équipement, la phase $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ commerciale a été analysée tous les 10°C sur une plage de température allant de l'ambiante à 420°C (cf.

Figure 29). La vitesse de chauffe a été fixée à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et la température maintenue pendant 10 min afin d'assurer une température homogène à l'intérieur du four avant de démarrer l'acquisition du diffractogramme. Le programme d'acquisition utilisé est identique au précédent (de 10 à 60° avec un pas de 0.021° pour une durée d'acquisition totale de 1 h).

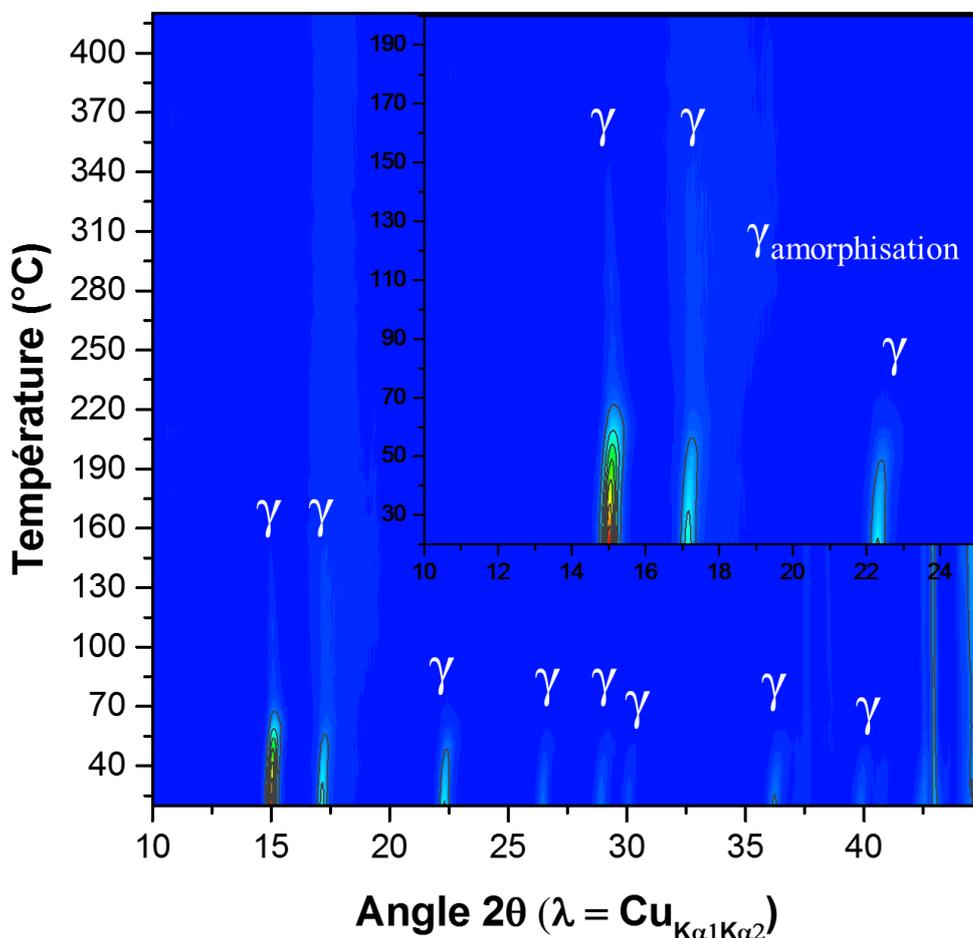


Figure 29: Diffraction des rayons X en température de la phase γ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ commerciale

D'après les diffractogrammes obtenus à différentes températures (cf. **Figure 29**), la phase γ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ perd en intensité dès 50°C pour finalement disparaître totalement à 150°C . D'après certains articles de la littérature [129], la phase γ se transforme en phase α vers 150°C . La phase α n'est néanmoins pas observée ici, car une phase amorphe s'est probablement formée. Les résultats obtenus sont en opposition avec ce qui peut être observé par calorimétrie DSC et par ATG dans la suite de ce manuscrit pour lesquels les transitions de phase sont observables. Il est probable que les conditions de décomposition jouent un rôle prédominant dans le cas de la décomposition de la phase γ comme nous l'avons exposé dans le chapitre précédent (cf. paragraphe 4.3.1. sur les chemins de décomposition).

2. Spectroscopie RMN ^{11}B

La spectroscopie RMN du bore a été utilisée dans le cadre de la synthèse de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, notamment pour identifier les phases amorphes formées lors de la mécanosynthèse (cf. chapitre 3). De plus, la spectroscopie RMN ^{11}B permet l'identification des potentiels borates formés lors de l'oxydation du borohydruure. La spectroscopie RMN a été réalisée par Pr. Christel Gervais (UPMC, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris) sur un spectromètre Bruker à 16.3 Tesla par la méthode à l'angle magique (MAS-NMR). Des rotors en zircone de 2.5 mm de diamètre ont été utilisés : ceux-ci ont été remplis et fermés en boîte à gants sous argon.

Analyse de la phase commerciale $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$

Le spectre RMN ^{11}B de $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ commercial présente distinctement un pic fin à -42 ppm caractéristique du bore dans la configuration $[\text{BH}_4]^-$ (cf. **Figure 30**). Un ensemble de pics de très faible intensité est également visible entre -20 et +20 ppm, ce qui témoigne d'une légère oxydation. Les groupements BO_3 apparaissent typiquement vers +20 ppm tandis les groupements BO_4 sont visibles vers 0 ppm [130]. La quantité de bore correspondant au signal de $[\text{BH}_4]^-$ est estimée à 95.1 % molaire, tandis que celles correspondant aux groupements BO_4 et BO_3 sont de 0.5 % molaire et 4.4 % molaire, respectivement. L'échantillon commercial est donc assez fortement oxydé mais en accord avec les revendications du fournisseur (pureté de 95 %).

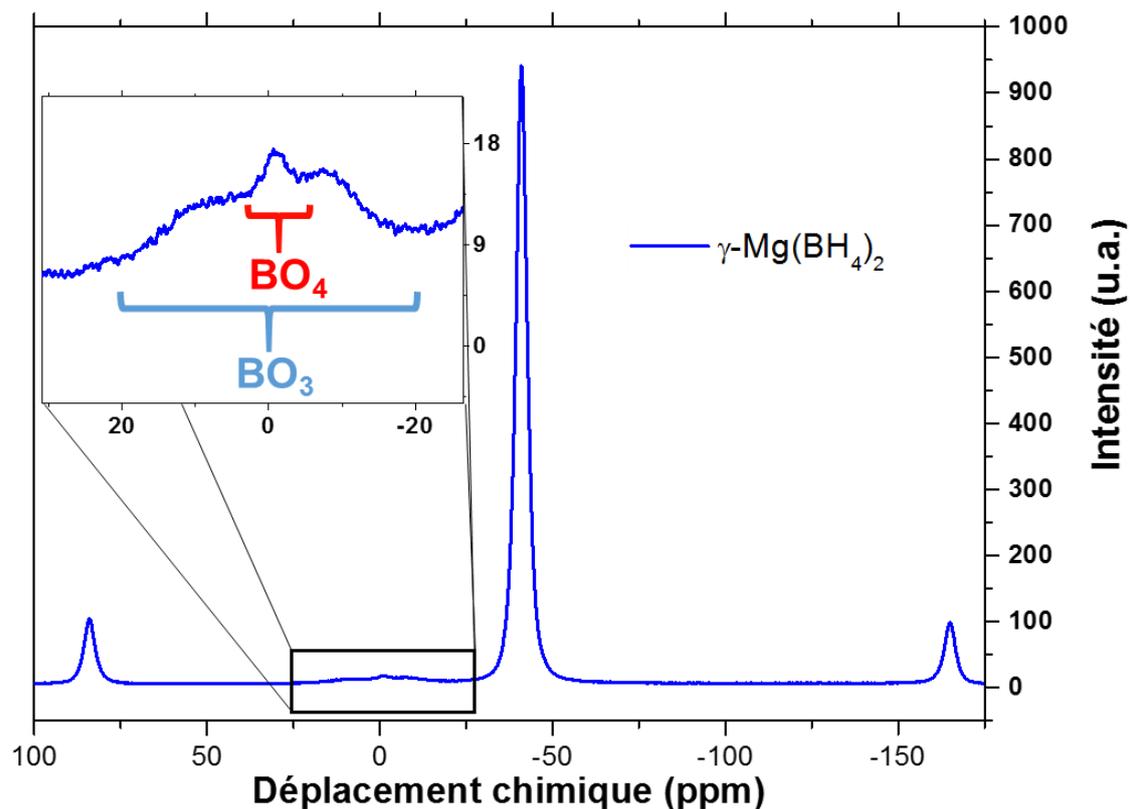


Figure 30: Spectre RMN ^{11}B de la phase $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ commerciale

3. Calorimétrie différentielle à balayage

Les mesures calorimétriques ont été réalisées sur un calorimètre différentiel à balayage Netzsch 204 F1 permettant une mesure de -180°C à $+600^\circ\text{C}$ sous flux d'argon ($200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Les analyses ont été effectuées à l'aide de creusets en aluminium scellés en boîte à gants. Un creuset vide de référence est positionné sur l'un des plots de mesure tandis que le second creuset contenant l'échantillon est placé sur le second plot et percé sous argon afin de laisser les gaz formés s'échapper. L'appareil mesure ensuite la différence de flux de chaleur entre la référence et l'échantillon. Le flux de chaleur est en effet modifié selon les réactions se déroulant dans l'échantillon de manière exothermique ou endothermique.

De plus, en réalisant des analyses à différentes vitesses de chauffe, il est possible à l'aide de l'équation de Kissinger de calculer l'énergie d'activation des différentes réactions :

$$\frac{d(\ln(\beta/Tm^2))}{d(1/T)} = -Ea/R \quad (\text{Equation 1})$$

avec β : Vitesse de chauffe ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)
T : Température du pic (K)
R : Constante des gaz parfait ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
Ea : Energie d'activation ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Analyse de la phase commerciale $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$

L'analyse DSC de la phase $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ commerciale montre deux pics endothermiques à une température inférieure à 200°C correspondant à deux transitions de phases (**cf. Figure 31**). Un premier pic à 167°C correspond à la transition de phase $\gamma \rightarrow \alpha$ et le second pic à 195°C à la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ (confirmé par diffraction des rayons X par la suite). Par la suite, une série d'évènements est observée au-delà de 300°C mais difficilement analysable en raison de la complexité à séparer les différents pics. De manière générale, seuls les premiers et derniers pics correspondant aux étapes majeures de dégagement d'hydrogène (ici à 307°C et 375°C) sont considérés lors des calculs d'énergie d'activation puisqu'ils sont les mieux définis. Les réactions qui se déroulent entre ces deux événements endothermiques sont difficiles à identifier ; la littérature est par ailleurs incapable de fournir des données consistantes concernant les différentes étapes de décomposition de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, celles-ci semblant fortement influencées par la pureté du produit initial et les conditions de décomposition. Un chemin de décomposition basé sur la littérature et impliquant la formation d'une phase amorphe Mg-B-H avant la formation de $\text{MgH}_2 + \text{BH}$ amorphe est donné dans l'encart de la **figure 30**.

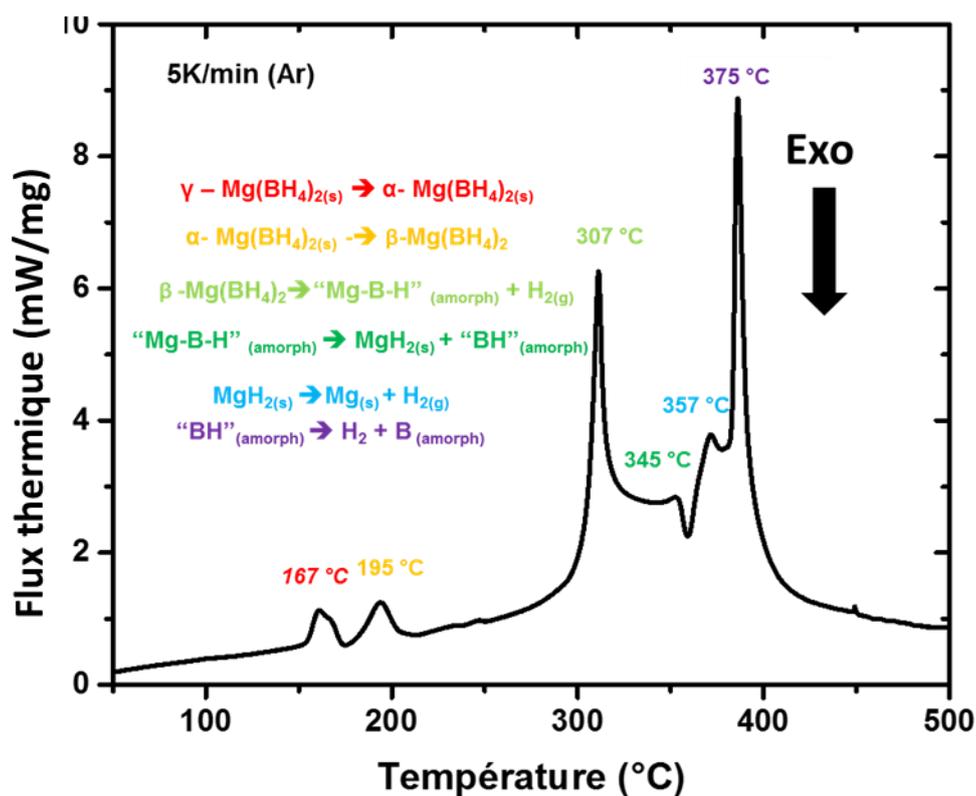


Figure 31 : Calorimétrie différentielle à balayage de la poudre $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ commerciale à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sous argon. Chemin de décomposition basé sur la littérature.

Une autre analyse DSC a également été mise en place afin de déterminer si les deux transitions de phases étaient réversibles. Pour ce faire, l'échantillon a été chauffé jusqu'à 170°C , soit une température légèrement supérieure à la transition de phase $\gamma \rightarrow \alpha$, refroidi à 140°C , puis chauffé de nouveau pour atteindre 220°C avant d'être ramené à température ambiante. Sur la **Figure 32**, nous pouvons observer que les deux transitions de phases sont clairement irréversibles, puisqu'aucun pic exothermique n'apparaît lors des étapes de refroidissement.

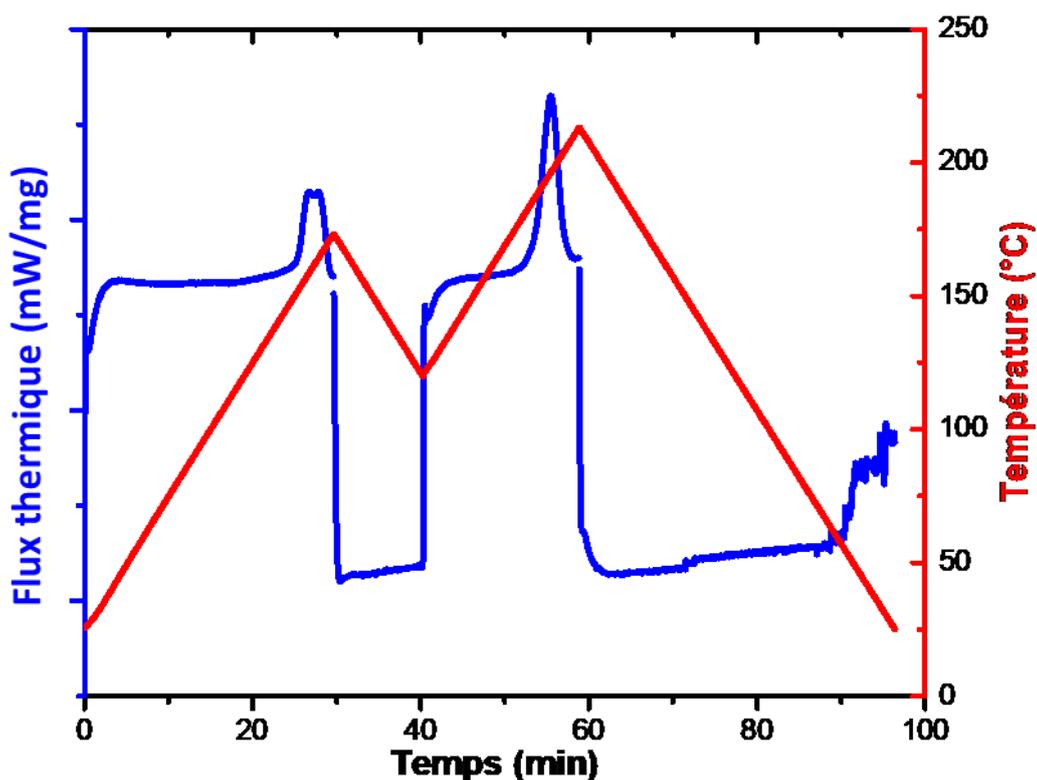


Figure 32: Courbe DSC de l'échantillon $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ pour la détermination d'une potentielle réversibilité des transitions de phases (en bleu). Température de l'échantillon (en rouge).

Les énergies d'activation ont été déterminées à partir des courbes DSC enregistrées à différentes vitesses de chauffe (cf. Figure 32a) en utilisant l'équation de Kissinger (cf. **Figure 33aI et 33aII**). L'énergie d'activation du premier pic (**noté I**) a été évaluée à $395 \pm 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ contre des valeurs de $311 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et 244 kJ.mol^{-1} rapportées par Fichtner [131] et par Zavorotynska [71], respectivement. L'énergie d'activation est donc légèrement supérieure pour la phase $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ commerciale étudiée ici. L'énergie d'activation du dernier pic de décomposition (**pic II**) a quant à lui été évaluée à $178 \pm 9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ en assez bon accord avec la valeur de $189 \pm 14 \text{ kJ.mol}^{-1}$ déterminée par Fichtner *et al.*

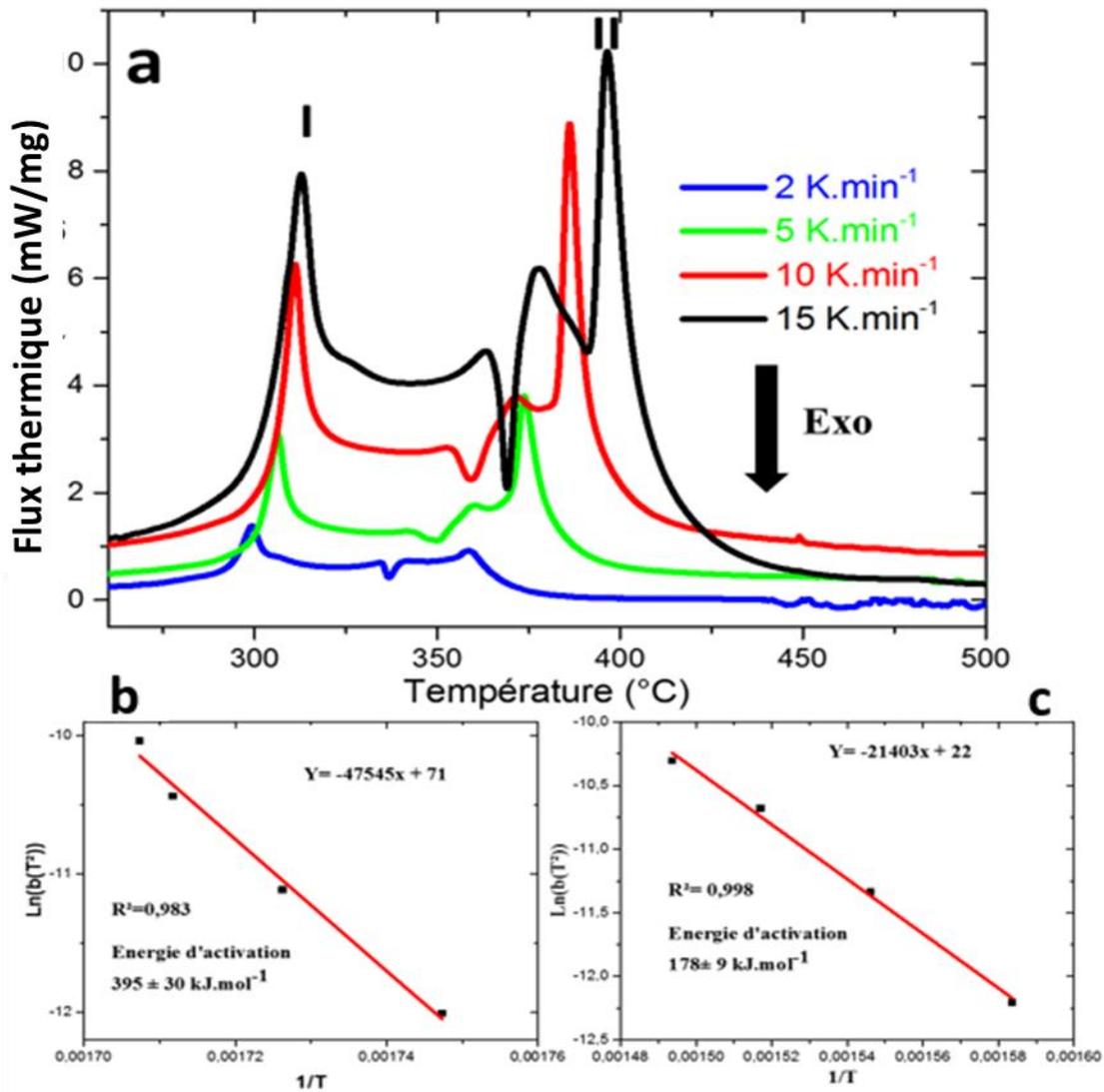


Figure 33: a) Courbes DSC à différentes vitesses de chauffe : 2 K.min⁻¹(bleu), 5 K.min⁻¹(vert), 10 K.min⁻¹(rouge) et 15 K.min⁻¹(noir). b) Droite de Kissinger du pic I indiqué sur la figure 33a. c) Droite de Kissinger du pic II indiqué sur la figure 33a

4. Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée au spectromètre de masse

L'analyse thermogravimétrique est une technique simple et efficace pour suivre les différentes étapes de décomposition. Les analyses ont été effectuées sur un appareil Netzsch GP Concept T4 relié à un spectromètre de masse STA 449 F3 Jupiter. Les creusets en aluminium sont préparés et scellés à l'aide d'une presse en boîte à gants. Une rampe de chauffe de 5°C.min⁻¹ a été utilisée pour toutes les analyses.

Analyse de la phase commerciale $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$

Les résultats obtenus par TG-MS ont permis d'obtenir des informations supplémentaires sur les différentes étapes de décomposition se déroulant aux températures supérieures à 300°C. Tout d'abord, au moins trois des étapes de décomposition produisent de l'hydrogène (cf. courbe rouge de la **Figure 34** enregistrée par spectrométrie de masse à $m/z=2$). La première à 300°C est la plus importante en termes de quantité d'hydrogène libéré, une seconde étape à 360 °C libère également une quantité significative d'hydrogène, mais le pic de DSC correspondant atteint son maximum légèrement après le dégagement gazeux et est précédé d'un pic exothermique, déterminé par déconvolution des pics. Il est donc difficile d'observer précisément le pic de DSC correspondant au second dégagement d'hydrogène, l'intensité du pic observé pouvant être erroné du fait de la superposition des deux pics. La dernière réaction de libération de l'hydrogène est observée à 375°C avec le pic de DSC correspondant qui est très fin.

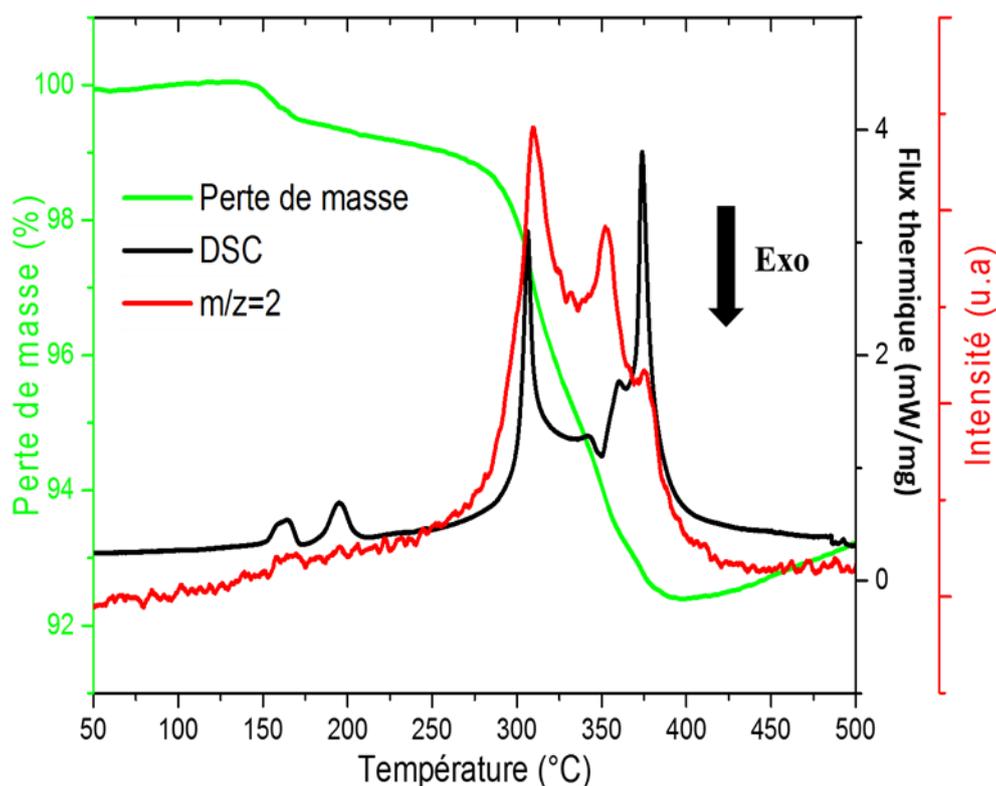


Figure 34: Analyse thermogravimétrique couplée à un spectromètre de masse de la phase $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ commerciale

Une légère perte de masse est observée à 160 °C, température à laquelle se produit la transition de phase $\gamma \rightarrow \alpha$ (cf. courbe verte). Cette perte de masse atteignant environ 1 % correspond à un dégagement de B_2H_6 , comme observé par spectrométrie de masse avec le signal enregistré à $m/z=27$ (cf. **Figure 35**). Ce dégagement de B_2H_6 est très couramment observé dans le cas de la phase γ - $Mg(BH_4)_2$ commerciale. En effet, la phase γ est généralement produite par la réaction de diborane (B_2H_6) avec le dibutyl-magnésium et la porosité importante du polymorphe γ - $Mg(BH_4)_2$ piège une faible quantité de diborane.

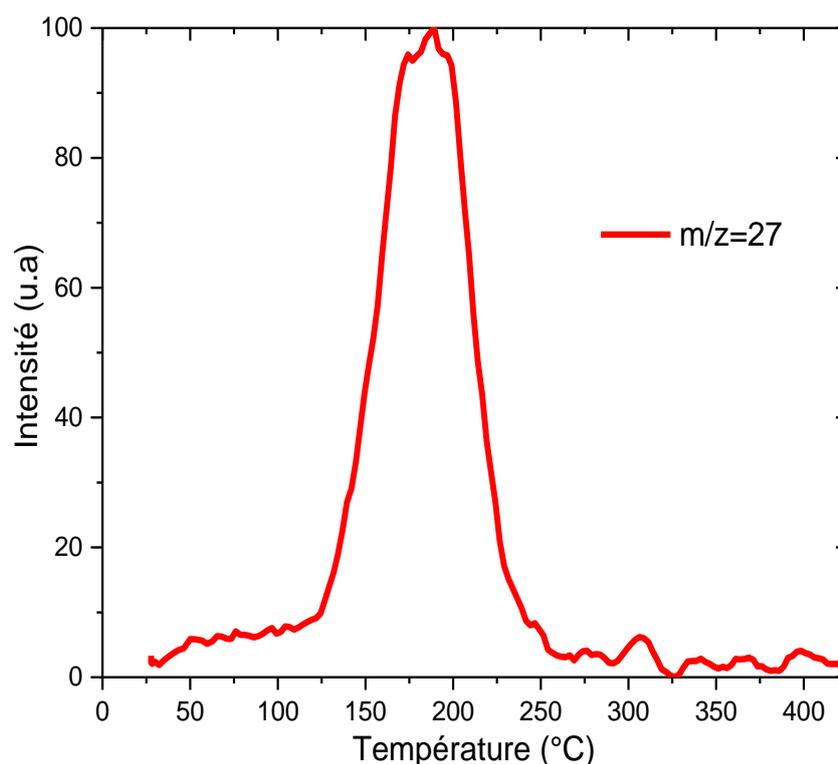


Figure 35: Dégagement de B_2H_6 observé par spectrométrie de masse pour la phase γ - $Mg(BH_4)_2$ commerciale

5. Banc volumétrique (mesures PCT)

Un banc volumétrique est un système permettant de déterminer la capacité d'un matériau à stocker un gaz que ce soit par physisorption ou chimisorption. Les analyses ont été effectuées sur un appareil PCT Pro-2000 fabriqué par Hy-Energy (aujourd'hui commercialisé par Setaram) équipé d'un réacteur haute température / haute pression permettant d'étudier nos matériaux jusque 200 bars et 400°C. L'appareil est constitué de différents réservoirs de

volume connu et de différents capteurs de pression et de température présents au niveau des réservoirs internes et du réacteur (cf. représentation schématique sur la **Figure 36**).

Expérimentalement, la préparation et l'analyse de l'échantillon se décomposent en plusieurs étapes :

1. Insertion d'une masse m connue de matériau dans le réacteur,
2. Connexion du réacteur au PCT Pro avec joints en acier inox revêtus d'argent pour assurer une étanchéité optimale,
3. Evacuation du système : deux cycles de vide primaire (10^{-3} mbar) sont réalisés,
4. Détermination du volume mort avec de l'hélium,

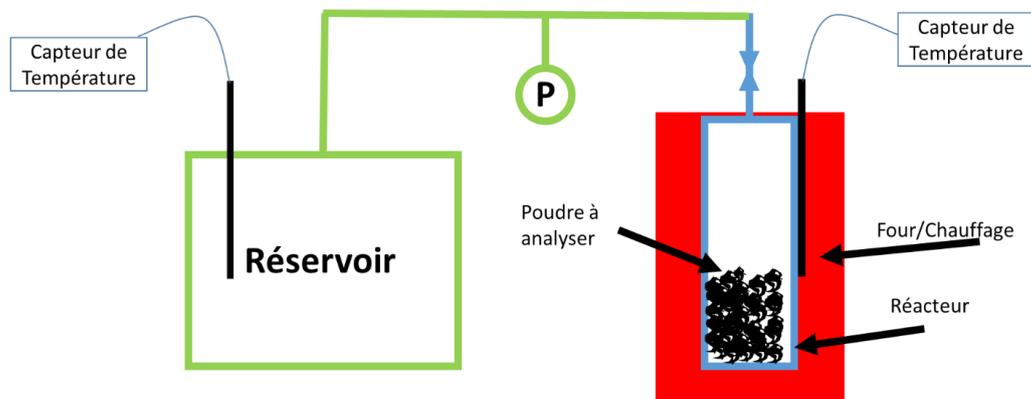


Figure 36: Représentation schématique d'un banc volumétrique d'hydrogénation

Analyse de la phase commerciale γ -Mg(BH₄)₂

La poudre de Mg(BH₄)₂ commerciale a été analysée par banc volumétrique lors de la désorption (cf. **Figure 37**). Un premier dégagement de gaz se produit aux alentours de 200°C. La désorption s'intensifie entre 250 et 300°C pour atteindre son maximum vers 350°C avec la libération de 6 hydrogène. Un dernier atome d'hydrogène est libéré à 400°C correspondant à une capacité en hydrogène de 12.6 % massique. Il est généralement considéré que les désorptions observées en dessous de 300°C correspondent à la désorption de B₂H₆ et à de potentiels gaz adsorbés dans la phase γ -Mg(BH₄)₂. Comme nous l'avons déjà mis en évidence par analyse thermogravimétrique, le composé commercial dégage une quantité de B₂H₆ évaluée à 1 % massique. Par ailleurs, en tenant compte de la teneur en borates détectés par spectroscopie RMN ¹¹B (4.9 % molaire), il est possible de recalculer la quantité exacte

d'hydrogène libéré, soit une désorption de 11.2 % massique ce qui correspond à la réaction de décomposition suivante :



Un test de réhydrogénation de la phase $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ commerciale a également été effectué sous 100 bars d'hydrogène et des températures allant jusque 400°C mais celui-ci n'a pas permis d'obtenir une quelconque réhydrogénation des produits de décomposition.

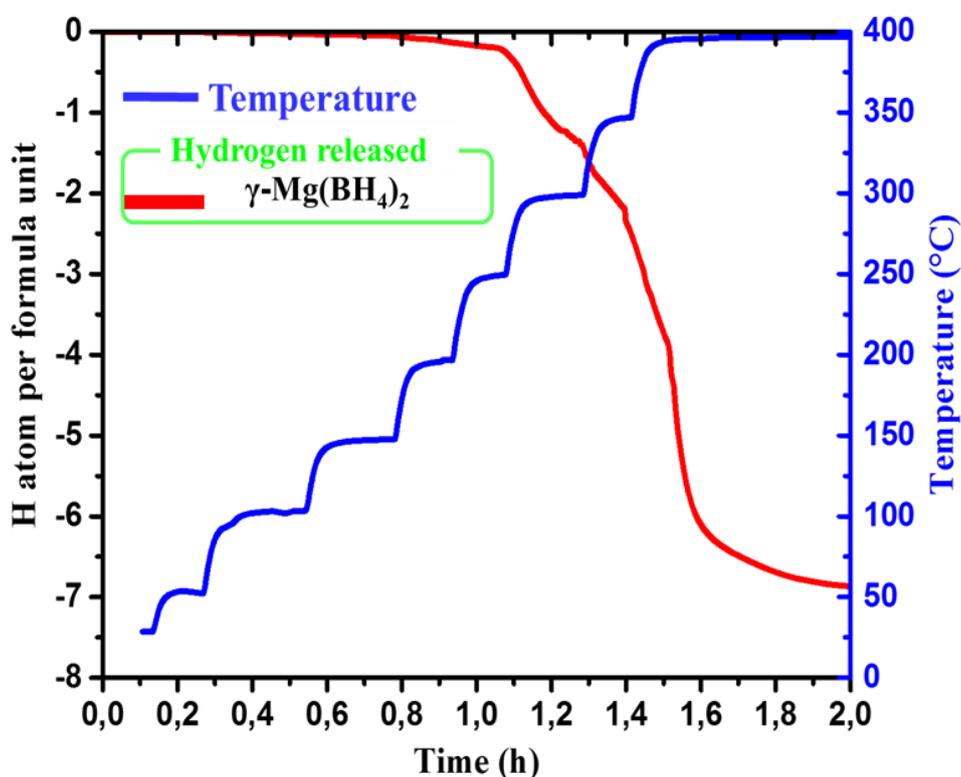


Figure 37: Mesure volumétrique de la déshydrogénation de la phase $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ commerciale

6. Microscopies électroniques

Un microscope électronique à balayage FEI Quanta 200F équipé d'une sonde de microanalyse EDX a été utilisé pour déterminer la composition des échantillons. Ceci a notamment permis de caractériser les nanoparticules Ni-Pt utilisées comme catalyseurs lors de la thèse : leur dispersion, leur taille et leur composition.

Un microscope électronique en transmission FEI Tecnai F20 S-TWIN équipé d'une sonde de microanalyse X EDAX, de deux caméras ultra-scan GATAN, d'un EELS Gatan Tridiem d'une caméra HAADF Fishione a par ailleurs été utilisé pour observer les carbones poreux utilisés comme matrices de nucléation de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. Afin de réaliser l'analyse de nos composés sans les exposer à l'air, la poudre de carbone poreux est dispersée sur une grille de cuivre en boîte à gants, puis la grille est placée sur le porte-objet, ce dernier est enfin enfermé dans un sac en plastique. Le porte-objet est par la suite introduit dans le microscope en ouvrant le sac sous flux d'argon de manière à limiter le contact de nos échantillons avec l'air.

Analyse de la phase commerciale $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$

Il n'a pas été possible d'observer le borohydrure de magnésium par microscopie électronique (que ce soit MEB ou MET) car $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ est instable sous le faisceau d'électrons. Celui-ci se décompose rapidement comme il est possible de l'observer avec l'apparition de bulles de gaz à la surface de l'échantillon après seulement quelques secondes d'exposition au faisceau due à l'échauffement local induit par le faisceau d'électron. Les analyses par microscopies électroniques sont donc réservées à la caractérisation des carbones et des nanoparticules métalliques. Il a toutefois été possible d'étudier par MET les matériaux contenant $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ après désorption. Par ailleurs, la spectroscopie EELS a été largement utilisée pour déterminer le degré d'oxydation des espèces métalliques du catalyseur avant et après traitement thermique du matériau composite $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2@\text{C}$.

7. Adsorption / désorption d'azote, méthode BET

Les mesures d'adsorption/désorption d'azote ont été réalisées sur un porosimètre Micromeritics ASAP 2020. La surface spécifique des matériaux a été analysée à la fois par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) et par la théorie de Langmuir. La principale hypothèse de la théorie de Langmuir repose sur la formation d'une monocouche de gaz à la surface du solide étudié, tandis que la méthode BET est un développement de la théorie de Langmuir prenant en compte de possibles formations de multicouches dans le cas de molécules gazeuses ayant des interactions faibles avec le solide étudié. De manière générale, les valeurs de surfaces BET et Langmuir seront toujours présentées dans ce manuscrit. Les

volumes poreux et la distribution de la taille de pores de nos matériaux seront obtenus par la méthode BJH (Barrett, Joyner, Halenda) à partir des courbes de désorption de N₂. La connaissance du volume poreux est importante afin de déterminer le volume disponible pour l'imprégnation par Mg(BH₄)₂.

Du point de vue expérimental, les échantillons sont dans un premier temps dégazés sous vide primaire à 200°C pendant 12 h dans un tube préalablement taré. Une fois ce dégazage effectué, le tube est rempli d'azote à pression atmosphérique puis pesé afin de déterminer la masse exacte d'échantillon sec, masse qui sera par la suite entrée dans le logiciel de l'appareil (Micromeritics). Une fois la masse d'échantillon connue, les matériaux sont caractérisés par adsorption/désorption d'azote à -196°C (liquéfaction du diazote). Des isothermes représentant la quantité de diazote adsorbé en fonction de la pression relative P/P₀ sont obtenues. Il existe différents types d'isothermes (**cf. Figure 38**) :

Type I: Physisorption monocouche (type Langmuir) observée pour les matériaux microporeux ($D < 2 \text{ nm}$)

Type II: Physisorption monocouche observée pour les matériaux macroporeux ($D > 50 \text{ nm}$) et non-poreux.

Type III: Physisorption multicouche observée pour les matériaux macroporeux ($D > 50 \text{ nm}$) et non-poreux.

Type IV: Physisorption monocouche avec condensation capillaire dans les mésopores ($2 \text{ nm} < D < 50 \text{ nm}$) observée pour les matériaux mésoporeux.

Type V: Physisorption multicouche observée généralement pour les matériaux mésoporeux ($2 \text{ nm} < D < 50 \text{ nm}$) avec condensation capillaire dans les mésopores.

Type VI : Cas rare de matériau homogène où les couches se forment les unes après les autres.

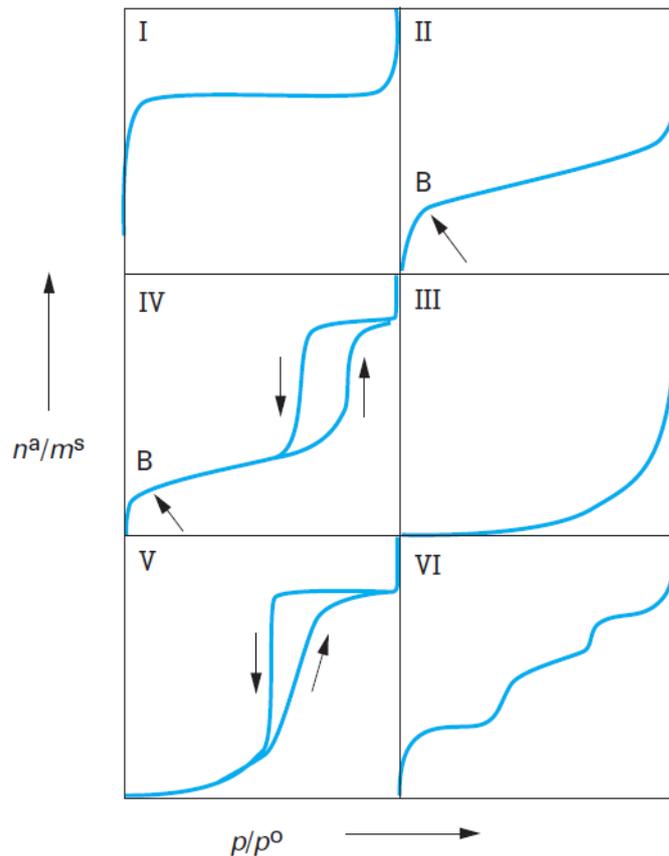


Figure 38: Classification des isothermes d'adsorption physique donnée par l'IUPAC [132]

Analyse du carbone commercial utilisé pour le nano-confinement de $Mg(BH_4)_2$

Le carbone poreux commercial qui servira par la suite pour le nano-confinement a dans un premier temps été caractérisé par adsorption/désorption d'azote à -196 °C (cf. **Figure 39**). Un isotherme de type IV est observé ce qui révèle à la fois la présence de microporosité et de mésoporosité. Des surfaces spécifiques de $424\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et de $620\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ sont obtenues par la méthode BET et la méthode de Langmuir, respectivement. Le volume poreux total (microporeux + mésoporeux) est de $0.43\text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Le carbone mésoporeux choisi ici fait office de carbone de référence afin de mettre au point la technique d'imprégnation dans la suite de l'étude.

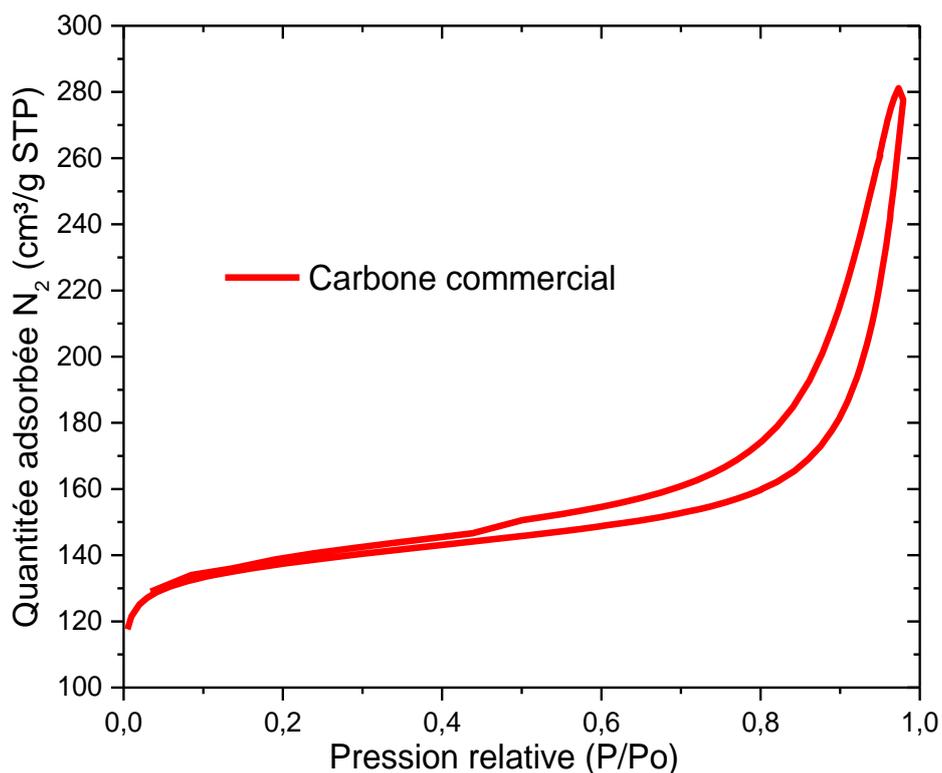


Figure 39: Isotherme d'adsorption/désorption d'azote d'un carbone mésoporeux commercial

Conclusion

Les différents outils d'analyse ont été présentés et appliqués à titre d'exemple sur la phase γ -Mg(BH₄)₂ commerciale. Il s'avère que malgré l'utilisation d'un produit commercial ayant la plus grande pureté disponible sur le marché (95 %) et très coûteux (environ 160 €/g), des borates sont mis en évidence par spectroscopie RMN ¹¹B avec jusqu'à 4.9 % molaire de borate détecté. Comme expliqué dans le chapitre précédent, la décomposition thermique est fortement dépendante des conditions expérimentales. Les différentes transitions de phase $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ sont observées par calorimétrie DSC, tandis que la diffraction des rayons X en température permet uniquement de distinguer la décomposition de la phase γ en phase(s) amorphe(s). La spectrométrie de masse a par ailleurs montré un dégagement significatif de diborane vers 150°C, probablement issu de gaz piégé dans la porosité de γ -Mg(BH₄)₂ lors de la synthèse de celui-ci. Du point de vue structural, il a été mis en évidence la complexité d'identifier les différents produits de décomposition de Mg(BH₄)₂ du fait de leur caractère amorphe marqué.

Chapitre 3 :
Synthèse de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$

I. Introduction

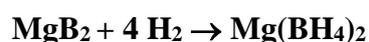
Les chapitres précédents ont mis en évidence les difficultés de synthèse de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ avec une grande pureté. Dans la littérature, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ est généralement obtenu mélangé à d'autres sels (cas des métathèses) ou solvaté. Il est en pratique très difficile de produire $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ pur et seules quelques réactions présentées précédemment permettent de l'obtenir sans impuretés. Pour rappel, le prix de la phase γ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ vendue par Sigma-Aldrich est de l'ordre de 160 euros le gramme avec une pureté de 95 % [133]. Ce produit est probablement préparé selon la réaction (1) en utilisant B_2H_6 [134], gaz instable et toxique, ce qui explique en partie le prix élevé du borohydrure de magnésium.



Une synthèse de type métathèse coûterait moins chère mais les sels formés conjointement à $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ durant la réaction sont très difficiles à éliminer complètement. Il y a donc un intérêt certain à développer notre propre synthèse de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ au laboratoire. Tout d'abord, il existe un intérêt financier, mais cela pourrait également permettre l'obtention d'un produit avec une pureté plus élevée ainsi que la maîtrise du procédé de séchage qui est un point critique de la synthèse et, par la suite, de l'imprégnation des carbones poreux qui sera effectuée à l'aide de solutions de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ dans différents solvants.

Dans la littérature, différents groupes de recherche se sont efforcés de réaliser la synthèse de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ et d'améliorer ses propriétés de désorption de l'hydrogène, mais sans jamais s'intéresser à la réversibilité. Nous avons donc décidé de réaliser la synthèse de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ à partir de deux approches distinctes :

- ➔ la synthèse de fines particules de MgB_2 et leur hydrogénation directe pour l'obtention du borohydrure de magnésium, qui est le point le plus critique pour la possible utilisation de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ pour le stockage de l'hydrogène,



- ➔ la synthèse de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ par métathèse et la mise en place d'un procédé d'élimination des sels co-formés et de séchage efficace pour éliminer le solvant.

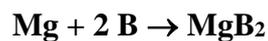
II. Synthèses du borohydrure de magnésium

II.1. Synthèse et hydrogénation de MgB₂

La synthèse de MgB₂ est, contrairement à celle de Mg(BH₄)₂, très simple et bien détaillée dans la littérature en raison notamment des propriétés supraconductrices de MgB₂ [135–138], mais beaucoup moins en tant que produit de décomposition de Mg(BH₄)₂. Dans le cadre de cette thèse, le but est de réaliser la synthèse de Mg(BH₄)₂ par hydrogénation directe de MgB₂. Il est nécessaire de diminuer au maximum la taille des particules de MgB₂ afin de faciliter son hydrogénation. Pour ce faire, il peut être nécessaire de procéder à une étape de broyage de la poudre de MgB₂ obtenue avant l'hydrogénation.

II.1.1. Protocole

La synthèse de MgB₂ est réalisée à partir de magnésium et de bore commercial par chauffage à hautes températures. Le bore utilisé est vendu par Alfa-Aesar (pureté de 98 %) ; celui-ci est cristallin et est tamisé pour avoir uniquement des particules de taille inférieure à 44 µm. Le magnésium utilisé est également vendu par Alfa-Aesar (pureté de 99.8 %) et est constitué de particules ayant des diamètres compris entre 149 et 841 µm, la grande taille du magnésium limitant la quantité de MgO formé.



La synthèse est réalisée en mélangeant en quantité stœchiométrique le magnésium et le bore à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate. Le mélange est ensuite transféré dans un tube en acier et scellé par soudage TIG (sans ajout de matière) en boîte à gants sous argon (< 1 ppm O₂, < 0.1 ppm H₂O). Le tube est ensuite traité thermiquement dans un four à moufle à des températures allant de 500°C à 1000°C. Pour chaque température testée, le traitement est maintenu pendant 12 h (cf. **Figure 40**).



Figure 40 : Synthèse de MgB_2 par la méthode des tubes scellés.

Une fois le traitement terminé, le tube est plongé dans l'eau afin d'interrompre la réaction et évaluer le niveau de conversion en MgB_2 à différentes températures. Une fois le tube refroidi, il est ouvert en boîte à gants sous argon. Le contenu est récupéré puis broyé à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate.

II.1.2. Résultats

Les échantillons obtenus sont analysés par diffraction des rayons X (cf. **Figure 41**). La formation de MgB_2 est observée pour toutes les températures supérieures à $650^\circ C$, ce qui semble indiquer que la réaction ne soit possible qu'en présence de magnésium liquide, la température de fusion du magnésium étant de $650^\circ C$. La quantité de MgB_2 augmente avec la température de traitement. Néanmoins, même à une température élevée ($1000^\circ C$, courbe bleu foncé) et une durée de recuit de 12 h, la conversion n'est pas totale et du magnésium métal n'ayant pas réagi est visible par DRX. Les impuretés signalées par les astérisques rouges sur la **Figure 41** témoignent d'une légère contamination par les tubes inox utilisés lors de la synthèse ; le taux de contamination reste très faible avec moins de 0.5 % massique (affinement rietveld).

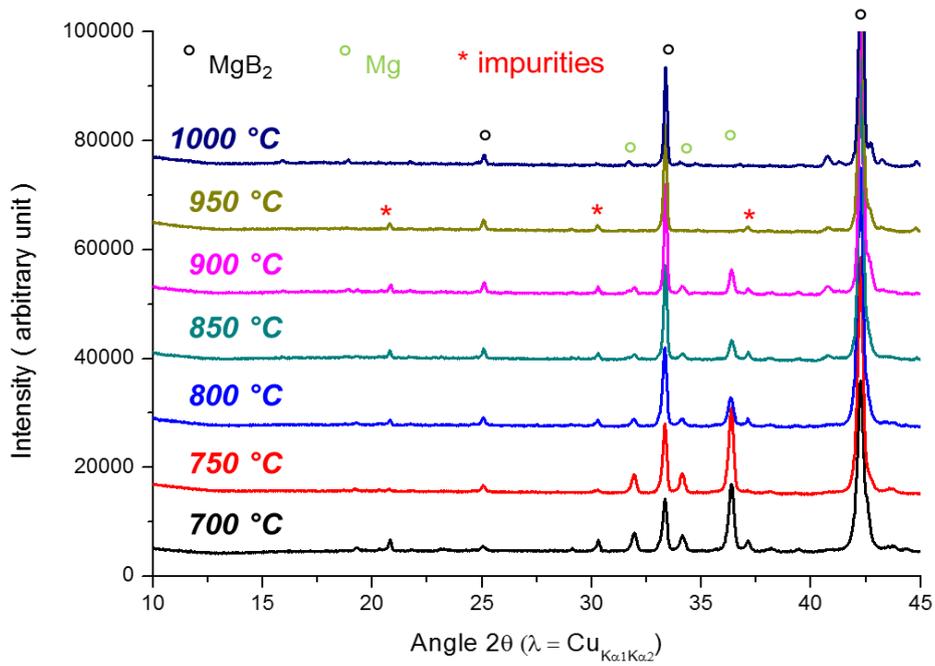


Figure 41: Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres de MgB_2 obtenues à différentes températures

Des échantillons de bore ont été analysés, avant et après traitement thermique, par microscopie électronique à balayage (MEB) afin de comprendre le mécanisme de réaction du magnésium sur les particules de bore (cf. **Figure 42**). Les images MEB montrent clairement une similitude entre la taille du bore initialement utilisé et la taille de MgB_2 qui commence à se former à partir de $700^\circ C$. Il semble que la formation du MgB_2 soit issue de la diffusion de Mg à l'intérieur des particules de bore.

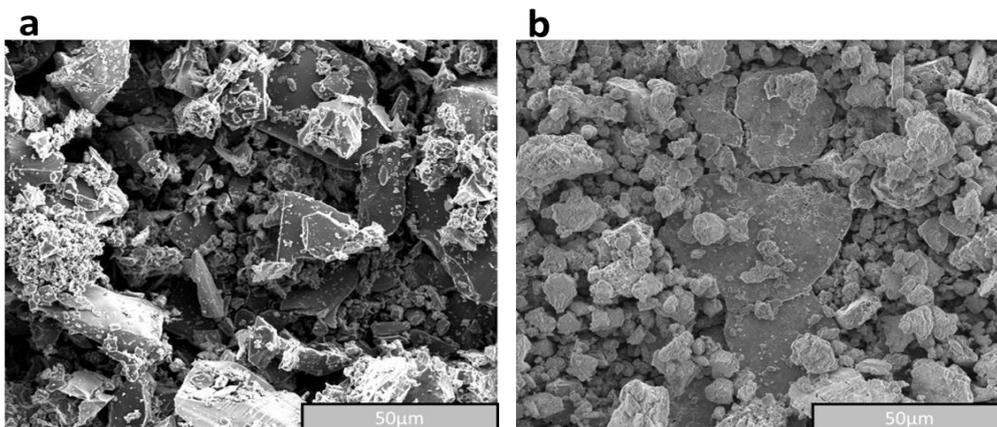


Figure 42: a) Image MEB du bore commercial utilisé, b) Image MEB de MgB_2 obtenu après traitement thermique à $700^\circ C$

Une image MEB prise sur une particule de bore et une analyse élémentaire par spectroscopie EDX permettent de corroborer ce mécanisme. L'image de la **Figure 43** correspond à un échantillon traité à 700°C pendant 12 h. Sur celle-ci, on peut clairement voir la formation de MgB_2 à la surface de la particule (zone plus claire) avec un rapport B/Mg proche de 2 comme détecté par spectroscopie EDX. La concentration en magnésium décroît fortement en allant vers le centre de la particule de bore. Cette analyse permet de soutenir l'hypothèse de la diffusion de Mg dans le bore.

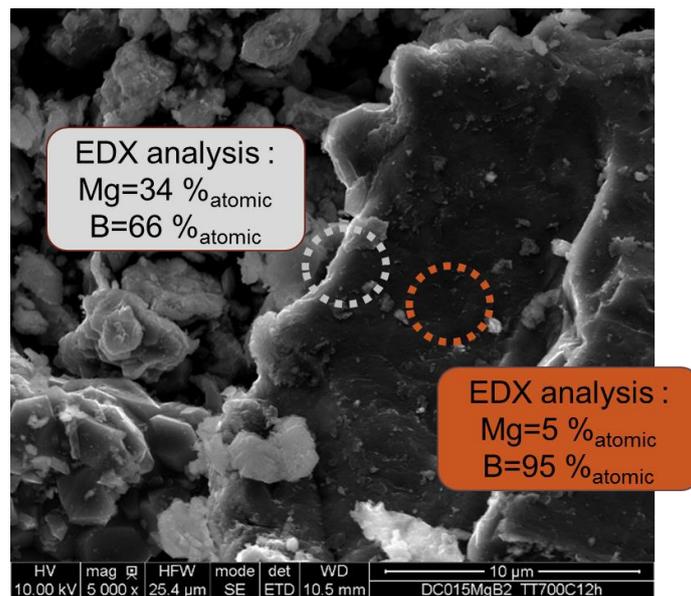


Figure 43: Image MEB d'une particule de bore partiellement convertie en MgB_2 après traitement à 700°C et analyse élémentaire par spectroscopie EDX.

En corrélant les diffractogrammes de rayons X obtenus et la distribution de taille des particules observées par MEB (cf. **Figure 44**), nous avons pu mettre en évidence trois étapes lors de la formation de MgB_2 (cf. **Figure 45**) :

- **Etape 1** : légère augmentation de la taille des particules en raison du dépôt de magnésium à la surface du bore,
- **Etape 2** : réaction à l'interface entre le bore et le magnésium pour former MgB_2 , puis cette réaction se déplace lentement vers le cœur de la particule jusqu'à la totale conversion du bore en MgB_2 ,
- **Etape 3** : augmentation de la taille des particules due au frittage des particules de MgB_2 . La formation de joints de grains est notamment observée par MEB pour les échantillons produits à hautes températures (e.g. 1000°C).

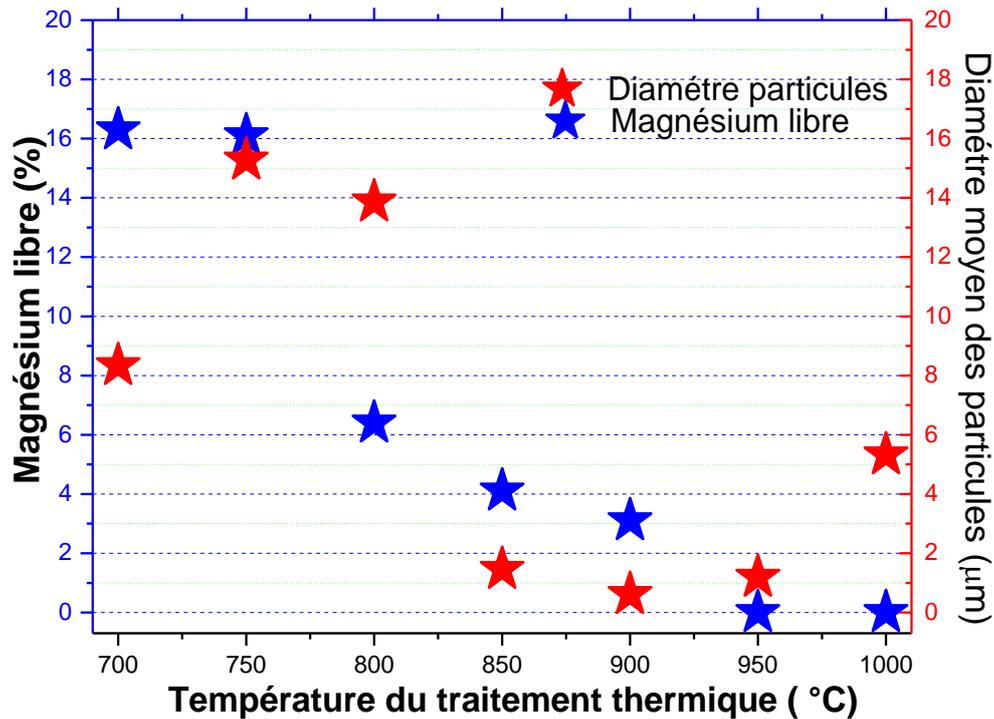


Figure 44: Analyse de la taille moyenne des particules et de la quantité de Mg n'ayant pas réagi en fonction de la température de traitement.



Figure 45: Représentation schématique de la réaction d'une particule de bore avec Mg lors de la formation de MgB_2

Grâce à cette première expérience, nous avons pu mettre en évidence la production de MgB_2 issu de la transformation de bore microcristallin. Afin de déterminer si la taille des particules de bore a des effets notables sur la cinétique de la réaction, nous avons effectué une comparaison entre le bore commercial et du bore préalablement broyé. En effet, la diminution de la taille des particules raccourcit les chemins de diffusion du magnésium dans le bore et il devrait donc être possible de réaliser la réaction plus rapidement.

Le bore a été broyé à l'aide d'un broyeur planétaire dans une cellule en carbure de tungstène à 600 trs/min avec un ratio billes/poudre de 40. Le programme consistait en une étape de 30 min de broyage suivie de 5 min de repos afin de dissiper la chaleur pour une durée de broyage effective totale de 8 h. Le broyage a permis une réduction nette de la taille des particules de bore, puisque le bore possédait initialement une taille de l'ordre de 40 μm alors qu'après broyage, la taille est comprise entre 150 nm et 1 μm .

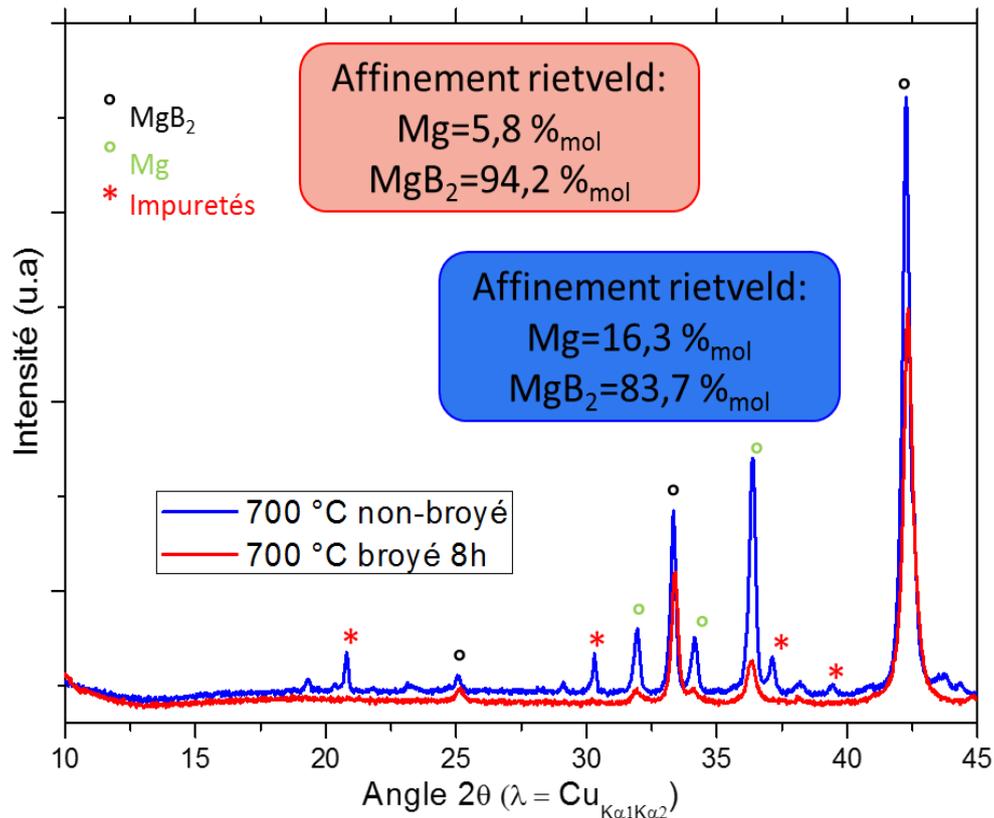


Figure 46: Diffraction des rayons X sur les poudres de MgB_2 obtenues à partir de bore commercial (en bleu) et de bore préalablement broyé (en rouge).

L'effet du broyage du bore sur la pureté des poudres de MgB_2 obtenues à 700°C est représenté par les diffractogrammes de rayons X de la **Figure 46**. Le bore préalablement broyé a permis d'obtenir une plus grande conversion en MgB_2 , avec seulement 5.8 % molaire de magnésium n'ayant pas réagi à 700°C. De plus, moins d'impuretés sont observées dans le cas de cet échantillon. Après broyage, les distances de diffusion sont plus faibles car les particules de bore sont plus petites, et la conversion en MgB_2 est donc plus rapide. La poudre de MgB_2 obtenue à 700°C avec le bore broyé possède une distribution de taille de particules comprise entre 200 nm et environ 2 μm (cf. **Figure 47**).

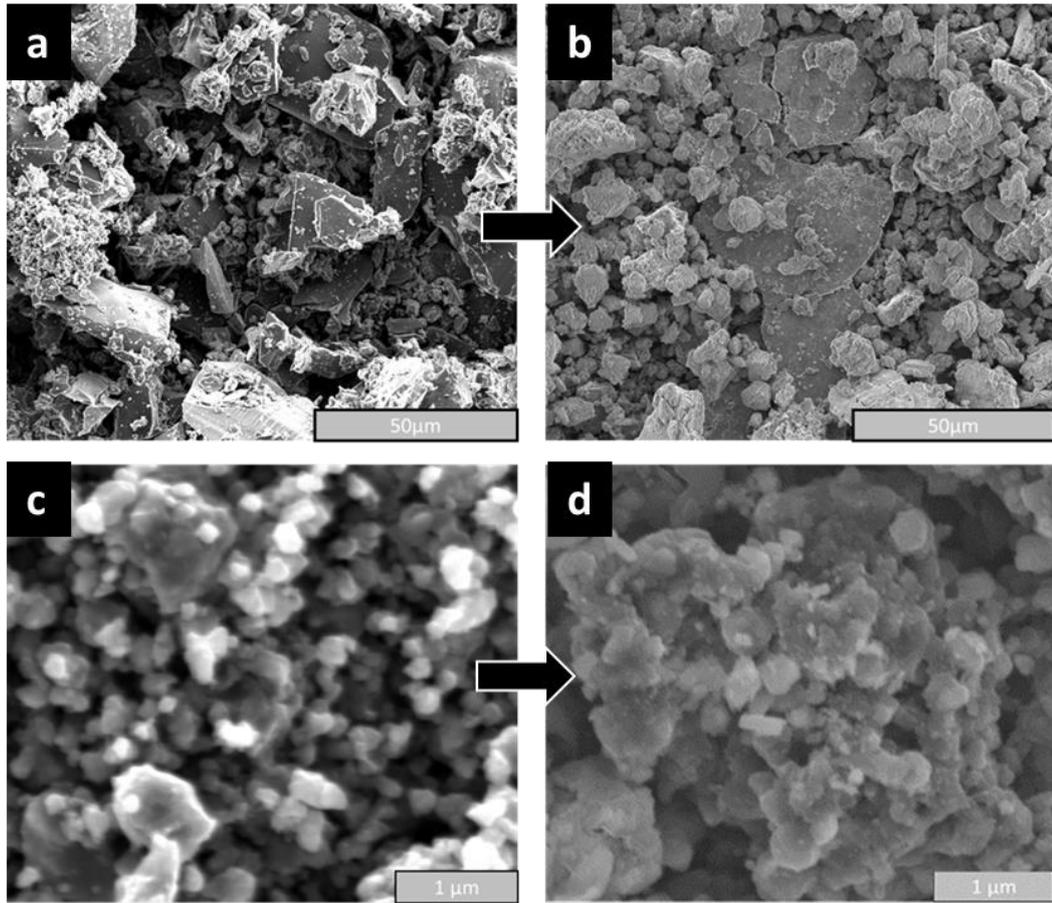
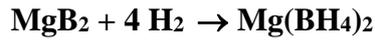


Figure 47 : Images MEB du bore commercial (a) et du bore broyé (c) et images MEB après traitement thermique à 700 °C montrant les particules de MgB_2 obtenues (c et d).

Une autre méthode de synthèse basée sur le principe d'une diffusion rapide a également été testée : le SPS (Spark Plasma Sintering). Il n'a cependant pas été possible d'obtenir une conversion efficace en MgB_2 , en raison notamment du manque d'étanchéité des cellules en graphite. Le magnésium ayant une tension de vapeur importante, il a tendance à se condenser sur les parties extérieures plus froides de la cellule de frittage.

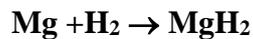
II.1.3. Hydrogénation de MgB_2

Après avoir réussi à obtenir du MgB_2 d'assez petite taille, à partir de bore préalablement broyé, nous cherchons à obtenir le borohydrure de magnésium $Mg(BH_4)_2$. Pour ce faire, il est nécessaire de réaliser l'hydrogénation de notre matériau selon la réaction ci-dessous :



Cette réaction est difficile et n'est rapportée dans la littérature que sous des pressions très élevées (900 bars à 390°C pendant 17 h [67]) et, même dans ce cas, elle ne permet qu'une hydrogénation partielle. Nos tests d'hydrogénation de MgB₂ ont été réalisés sur un appareil Hy-Energy PCT-Pro à une pression de 50 bars et à des températures allant de 50°C à 400°C.

La **Figure 48** présente la courbe d'absorption à 100°C de MgB₂ obtenu à 1000°C à partir de bore broyé. Après synthèse, cet échantillon de MgB₂ avait été broyé pendant 10 h dans une cellule en carbure de tungstène, la taille moyenne des particules de MgB₂ étant alors d'environ 200 nm de diamètre telle qu'observée par MEB. Une légère absorption d'hydrogène égale à 0,35 % massique est observée lors de la première heure ce qui équivaut à environ 2 % de l'absorption théorique de la réaction d'hydrogénation complète (0.16 atome de H absorbé par unité formulaire Mg(BH₄)₂ au lieu de 8). Il faut noter que cette absorption d'hydrogène pourrait correspondre à l'hydrogénation du magnésium métallique n'ayant pas réagi selon l'équation suivante :



Compte tenu de la teneur en magnésium de 5,8 % molaire et sa capacité d'absorption de 7,6 % massique (basé sur la formation de MgH₂), une capacité d'hydrogénation de 0,45 % massique est en effet attendue, ce qui est en bon accord avec la capacité de 0.35 % mesurée ici expérimentalement. Nous pouvons donc supposer que les traces de magnésium présentes dans l'échantillon ont été hydrogénées dans ces conditions 100°C/50 bars H₂. Les essais effectués à plus hautes températures et sous des pressions d'hydrogène plus élevées (jusque 200 bars) ont conduit à des résultats similaires et ne permettent donc malheureusement pas de conduire à l'hydrogénation de MgB₂.

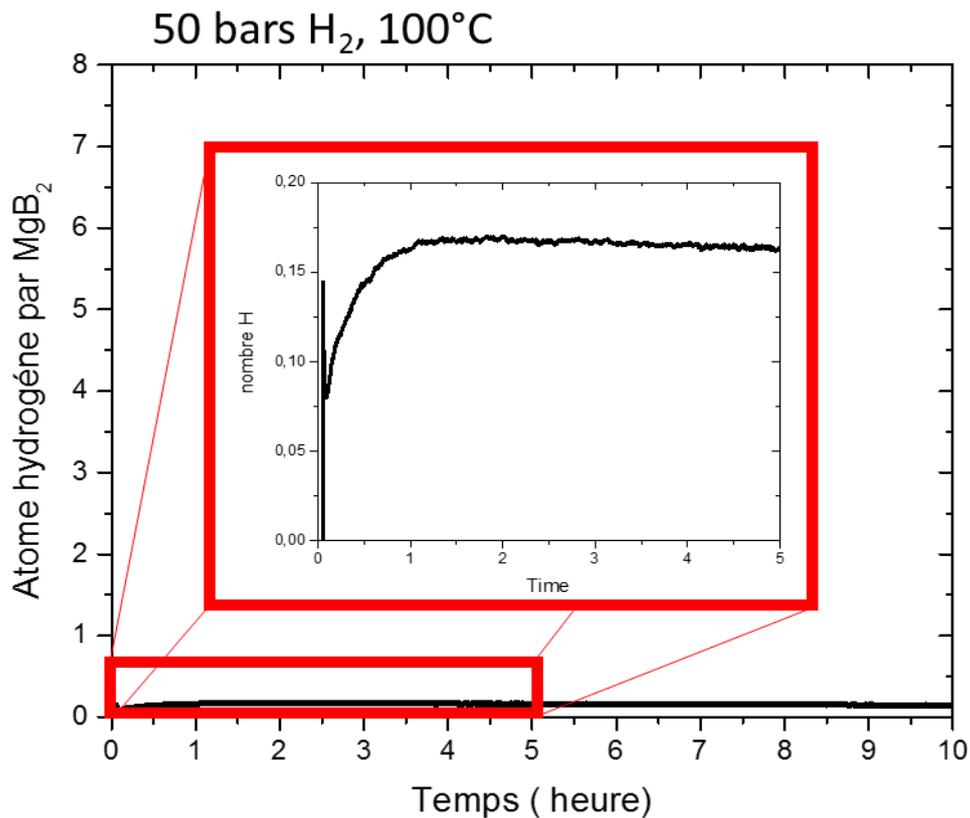


Figure 48: Test d'hydrogénation sur banc volumétrique d'un échantillon de MgB₂ préparé à 1000°C à partir de bore pré-broyé.

II.1.4. Conclusion

Le composé MgB₂ a été synthétisé avec succès par réaction entre le magnésium et le bore cristallin à hautes températures. Le mécanisme de formation de MgB₂ a pu être éclairci et la taille des particules de MgB₂ a pu être diminuée en conséquence, notamment via le broyage préalable du bore commercial. La taille finale des particules de MgB₂ a été déterminée entre 150 nm et 2 μm par observations MEB. Il est délicat de diminuer davantage cette taille par broyage mécanique, en raison des pollutions importantes rencontrées pour des durées de broyage prolongées du fait de la dureté de MgB₂ (dureté Vickers de MgB₂ comprise entre 300 et 1050 HV contre 300 HV pour les aciers durcis et environ 1500 HV pour WC). L'hydrogénation de MgB₂ n'a pas pu être réalisée. Une absorption faible d'hydrogène a été observée, mais celle-ci est liée aux faibles quantités de magnésium métallique qui n'ont pas réagi avec le bore.

II.2 Synthèse de Mg(BH₄)₂ à partir de B₂H₆ produit in-situ

Dans un premier temps, l'utilisation de diborane B₂H₆ a été envisagée, mais la grande toxicité de ce composé et les nombreuses conditions de sécurité nécessaires à son utilisation nous ont rapidement conduit à abandonner l'achat d'une bouteille de ce gaz. Afin de limiter les risques liés à l'utilisation de ce gaz, nous nous sommes orientés vers la production de B₂H₆ in situ dans des quantités bien plus faibles. Afin de produire B₂H₆, le composé LiZn₂(BH₄)₅ a été utilisé. Ce composé a été étudié auparavant comme possible matériau de stockage de l'hydrogène, mais il s'est en fait avéré qu'il libérait de grandes quantités de diborane, selon la réaction suivante :



Ce composé a été synthétisé au laboratoire par simple broyage de LiBH₄ et un excès de ZnCl₂ dans un bol de broyage en acier pendant 1 h (ratio billes/poudre de 40, 100 trs/min). La réaction de synthèse est la suivante :



Le diffractogramme des rayons X de la poudre obtenue (cf. **Figure 49**) révèle la présence de ZnCl₂ qui n'a pas réagi (astérisques noirs) mais également la formation de LiCl (astérisques rouges) qui est le coproduit de la formation de LiZn₂(BH₄)₅. Toutes les autres réflexions peuvent être attribuées à LiZn₂(BH₄)₅ qui cristallise dans une maille orthorhombique de groupe d'espace *Cmca* [139,140]. Le rendement de la réaction est estimé à environ 90 % par quantification des pics de diffraction de LiCl et ZnCl₂.

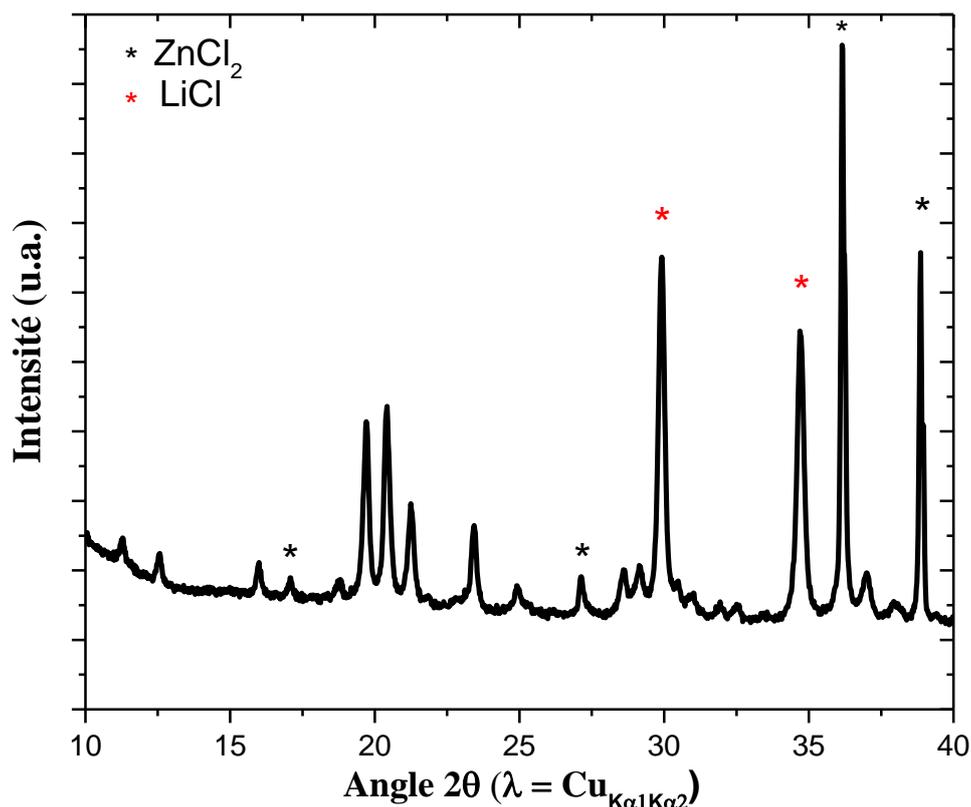
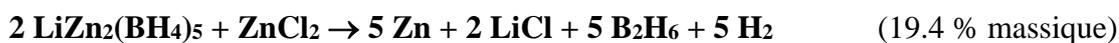


Figure 49: Diffraction des rayons X de $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$, les astérisques noirs représentent la phase ZnCl_2 n'ayant pas réagi et les astérisques rouges la phase LiCl formée.

Le composé $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ obtenu n'a pas été purifié (i.e. séparé de ZnCl_2 et LiCl) et a été utilisé tel quel. La décomposition thermique de $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ a déjà été étudiée [139] et deux chemins de décomposition sont généralement rapportés :



Une étude de notre composé par calorimétrie et thermogravimétrie couplée à de la spectrométrie de masse nous a permis de déterminer la quantité de B_2H_6 produite et sa température de décomposition (cf. **Figure 50**). Tout d'abord, il faut noter l'absence d'un pic endothermique de transition de phase de LiBH_4 aux environs de 110°C , ce qui semble montrer que la totalité de LiBH_4 a été consommée lors de la synthèse de $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$, on observe néanmoins une quantité importante de ZnCl n'ayant pas réagi probablement due à des réaction parasite du LiBH_4 avec des oxydes ou encore de l'eau présentes dans les réactifs de départ.

Un important dégagement endothermique de B_2H_6 ($m/z = 27$) et d'hydrogène ($m/z = 2$) est observé à $130^\circ C$ et conduit à une perte de masse de 14.1 % massique. Cette perte de masse est en assez bon accord avec la perte de masse théorique de 15.5 % massique et à la libération d'un mélange équimolaire d'hydrogène et de diborane rapporté dans la littérature [141]. Les analyses préliminaires de notre borohydrure sacrificiel utilisé comme source de B_2H_6 nous permettent de passer à la seconde étape : la réaction de celui-ci avec Mg ou MgH_2 afin de préparer $Mg(BH_4)_2$.

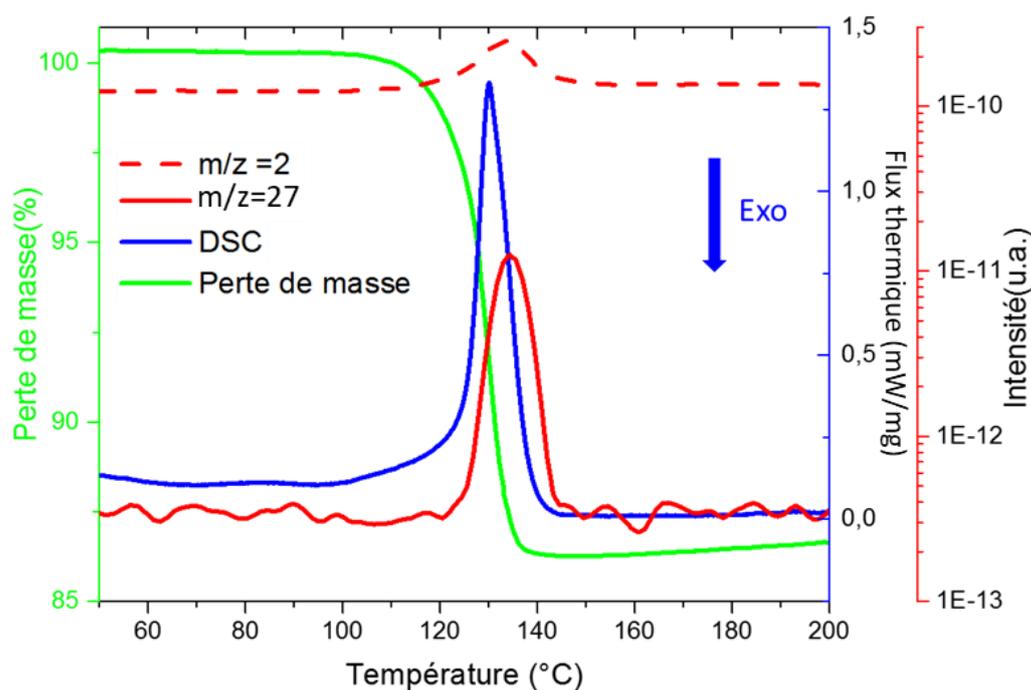


Figure 50: Analyse thermogravimétrique et spectrométrie de masse de la décomposition de $LiZn_2(BH_4)_5$ montrant le dégagement de diborane ($m/z=27$) et d'hydrogène ($m/z=2$).

II.2.1 Protocole

Une poudre de Mg ou de MgH_2 est broyée sous argon pendant 1 h à 600 trs/min avec un ratio billes/poudre de 40. En boîte à gants, un gramme de cette poudre broyée est alors placé dans un creuset qui est introduit dans un réacteur tubulaire de 125 mL. Un second creuset rempli de $LiZn_2(BH_4)_5$ en large excès (20 g, soit deux fois plus que la quantité nécessaire à la réaction visée) est également placé dans le réacteur, puis ce dernier est fermé sous atmosphère inerte, un joint en cuivre permettant d'assurer l'étanchéité du réacteur (cf.

Figure 51). Le réacteur est ensuite chauffé dans un bain d'huile de silicone à 150°C pendant 3 jours. La réaction de décomposition de $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ permet théoriquement dans les conditions énoncées de produire une pression de 5 bars d'un mélange de gaz $\text{B}_2\text{H}_6 / \text{H}_2$. Le réacteur est ensuite ouvert en boîte à gants et les poudres sont récupérées pour analyses par diffraction des rayons X.

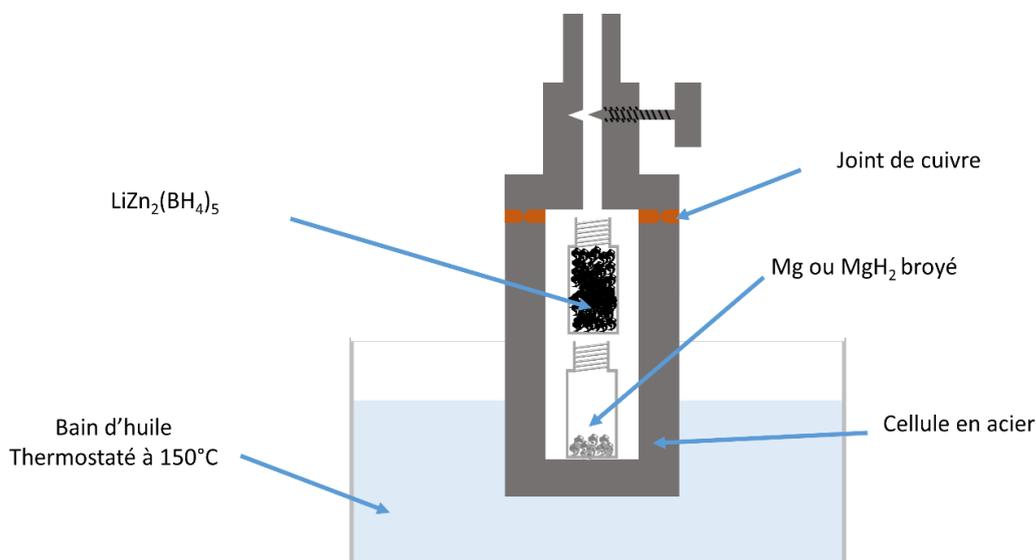


Figure 51: Schéma de la première installation pour la synthèse de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ par réaction entre Mg ou MgH_2 avec B_2H_6 produit par la décomposition de $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$.

Afin d'augmenter la pression de $\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ et de promouvoir la réaction du magnésium, la même réaction a été réalisée dans un tube en inox avec d'un côté la poudre de magnésium et de l'autre $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$. Le tube est scellé en boîte à gants par soudage TIG et le tube en inox de faible volume mort (35 mL) est introduit dans un four à moufle à 250 °C pendant 24 h. En réduisant le volume de l'enceinte réactionnelle et en augmentant la température du traitement thermique, la pression obtenue est théoriquement d'environ 20 bars, ce qui devrait permettre de faciliter la réaction entre le magnésium et B_2H_6 . Une fois le traitement thermique réalisé, le tube est ouvert en boîte à gants et les poudres sont analysées.

II.2.2 Résultats

En se basant sur la quantité de $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ (20 g) et le volume du réacteur ($V=125$ mL), une pression de 5 bars d'un mélange équimolaire de B_2H_6 et H_2 est attendue à 150°C. Par diffraction des rayons X, la décomposition du $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ est bien observée avec la

disparition des pics correspondants entre 20 et 25° avec l'observation de pics correspondant uniquement à du LiCl et ZnCl₂ (cf. **Figure 52**). Il n'est cependant pas possible d'observer la formation du borohydrure de magnésium sur le diagramme bleu représentant le magnésium après réaction. Un second test permettant d'obtenir une pression plus importante de B₂H₆/H₂ (tube inox soudé de volume 35 mL) a donc été mis en place, mais les résultats sont tout à fait similaires. On observe également dans le cas de l'analyse du magnésium après la réaction la présence de ZnCl₂, due à une contamination lors de la manipulation du réacteur et de faible taille des particules de ZnCl₂ après broyage.

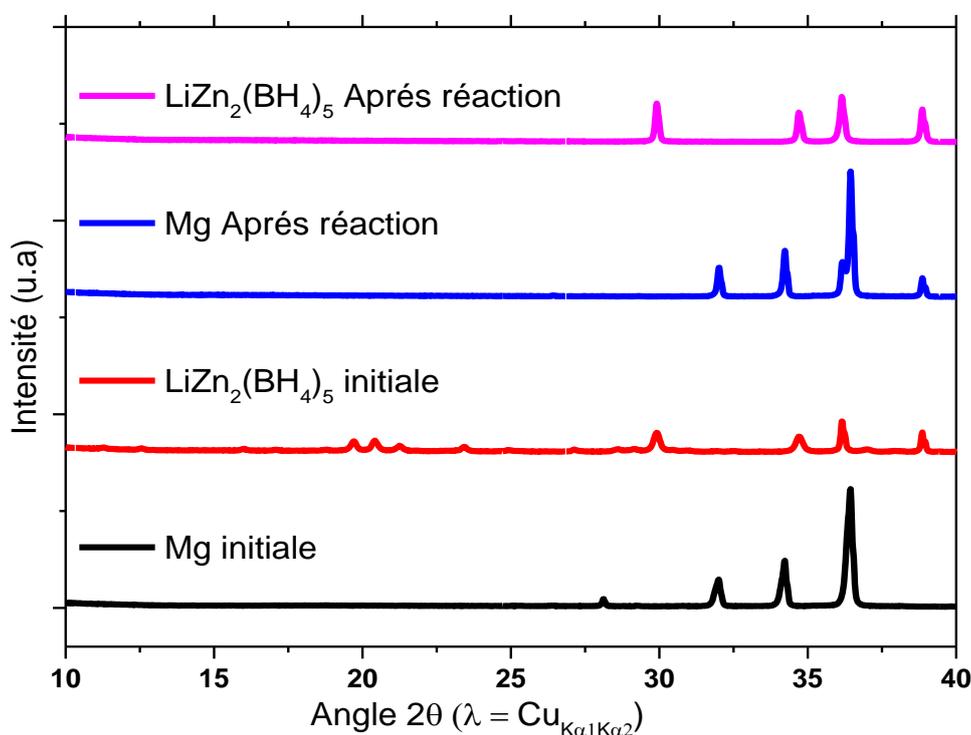


Figure 52: Diffraction des rayons X des échantillons produits sous une pression théorique de 5 bars (B₂H₆/H₂) en comparaison avec Mg (noir) et LiZn₂(BH₄)₅ utilisé comme précurseur de B₂H₆ (rouge).

II.2.3 Conclusion

La synthèse à partir de B₂H₆ a été mise en œuvre par production in-situ en utilisant LiZn₂(BH₄)₅ comme précurseur mais elle n'a malheureusement pas permis l'obtention du borohydrure de magnésium, que ce soit avec Mg ou MgH₂ préalablement broyé. Des recherches plus poussées ont montré que la synthèse à partir de B₂H₆ n'est possible avec le

magnésium que par broyage réactif [142]. Comme signalé précédemment, les risques liés à l'utilisation du diborane ne nous ont pas permis de l'utiliser sous haute pression, limitant nos possibilités de synthèse. Nous avons tout de même mis en place un dernier dispositif expérimental permettant le broyage de Mg sous atmosphère de diborane. Ce dispositif a l'avantage de permettre une plus grande surface de contact entre le gaz et le solide et surtout de briser la couche de passivation à la surface du métal (**cf. Figure 53**). Le projet bien que prometteur a été abandonné en raison des trop faibles quantités de poudres produites par cette méthode.

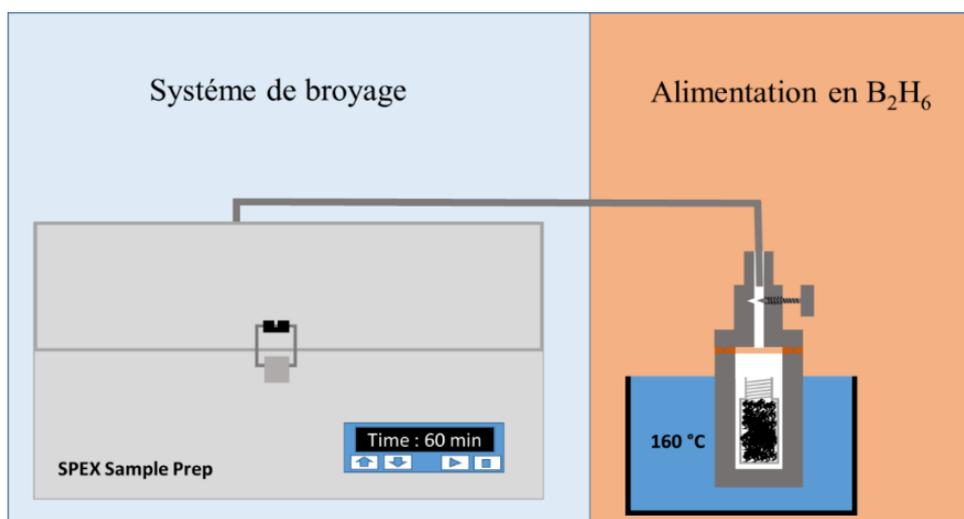


Figure 53: Schéma du montage de broyage réactif pour la production de $Mg(BH_4)_2$ à partir de diborane.

II.3 Synthèse de $Mg(BH_4)_2$ par métathèse en voie liquide

La synthèse par voie liquide est très similaire à celle par mécanosynthèse. Un halogénure de magnésium est dissous en présence d'un borohydrure alcalin, puis mis sous agitation. Il est possible de chauffer ce mélange afin d'activer la réaction. Le but ici est de permettre la réaction des halogénures de magnésium avec le borohydrure de sodium $NaBH_4$, car les sels NaX sont beaucoup moins solubles dans les éthers que les sels LiX issus de la réaction avec le borohydrure de lithium $LiBH_4$. Il est dans ce cas possible de séparer plus facilement $Mg(BH_4)_2$ des sels coproduits et donc d'obtenir $Mg(BH_4)_2$ avec une bonne pureté.

II.3.1 Protocole

Dans le cas de la métathèse par voie liquide, l'halogénure de magnésium et le borohydrure alcalin sont ici mélangés dans un solvant, le diéthyle-éther. Le diéthyle-éther a été choisi en raison notamment de sa basse température d'ébullition (34.6 °C) ce qui permettra de récupérer facilement $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ et de décomposer plus facilement ses phases solvatées.

Dans un premier temps, le mélange de chlorure de magnésium (1.44 g), de borohydrure de lithium (0.664 g) ou borohydrure de sodium (1.15 g) et de diéthyl-éther (100 mL) est agité pendant 72 h par agitation magnétique. La solution est ensuite filtrée dans une boîte à gants afin de séparer les produits solides comme LiCl (ou NaCl selon le donneur de BH_4^- choisi) de la phase liquide contenant $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. La phase liquide peut ensuite être chauffée à une température de 190°C sous vide pendant 1 h dans un four de séchage (Büchi) afin de récupérer $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. Le résidu sec est alors broyé puis séché finalement pendant 2 h à 180°C afin d'éliminer toutes traces de solvant (cf. **Figure 54**).

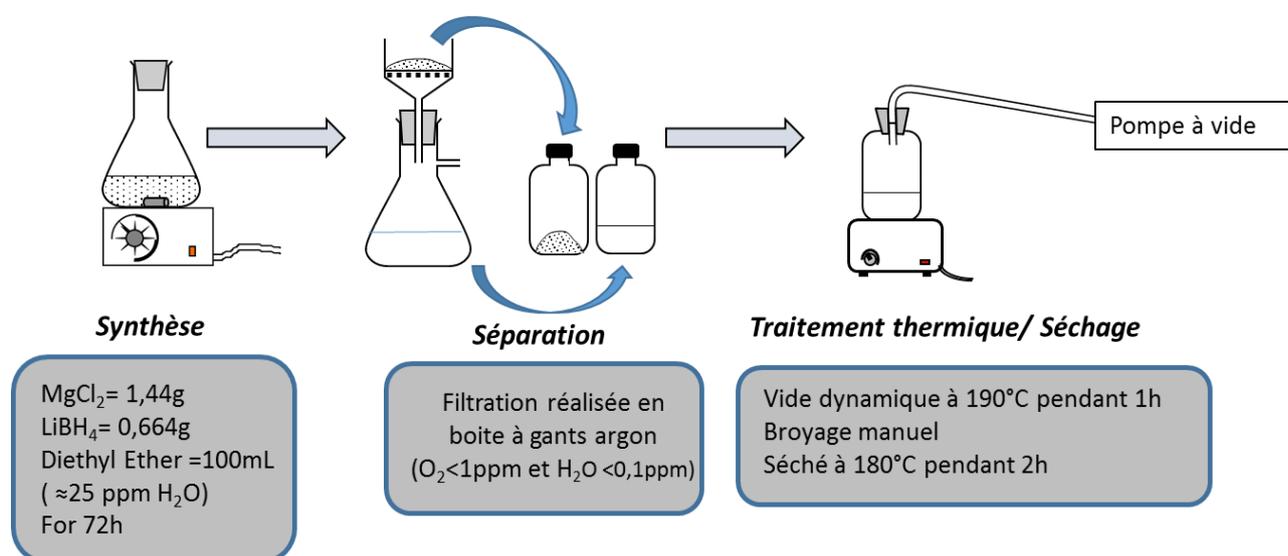


Figure 54: Schéma de la synthèse de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ par métathèse en voie liquide

II.3.2 Résultats

Les résultats obtenus par cette voie de synthèse sont similaires à ceux obtenus par mécanosynthèse. La réaction permet la formation de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ dans le cas de l'utilisation de LiBH_4 et de MgX_2 ($\text{X}=\text{Cl}$ ou Br) mais aucune réaction n'a pu être observée lors de réaction avec NaBH_4 . De plus, le composé $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ est difficilement obtenu de manière pure. La filtration permet d'éliminer les réactifs restants (LiBH_4 et MgX_2) mais une part non négligeable des sels de lithium (LiX) est soluble dans l'éther. Après évaporation du solvant et traitement thermique, une quantité significative de LiX est présente dans le produit final. De manière générale, la solubilité de LiX augmente avec la taille de l'halogénure associé, si bien que les résultats sont toutefois meilleurs en utilisant MgCl_2 à la place de MgBr_2 .

Le diffractogramme de la **Figure 55** présente le produit obtenu par réaction entre MgCl_2 et LiBH_4 après filtration et séchage. La présence de LiCl est clairement visible, ainsi qu'un mélange des phases α et β de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. Par ailleurs, d'autres réflexions sont visibles, qui pourraient correspondre à l'éthérate de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ rarement étudié par diffraction des rayons X du fait de son amorphisation pour de fortes teneurs en éther.

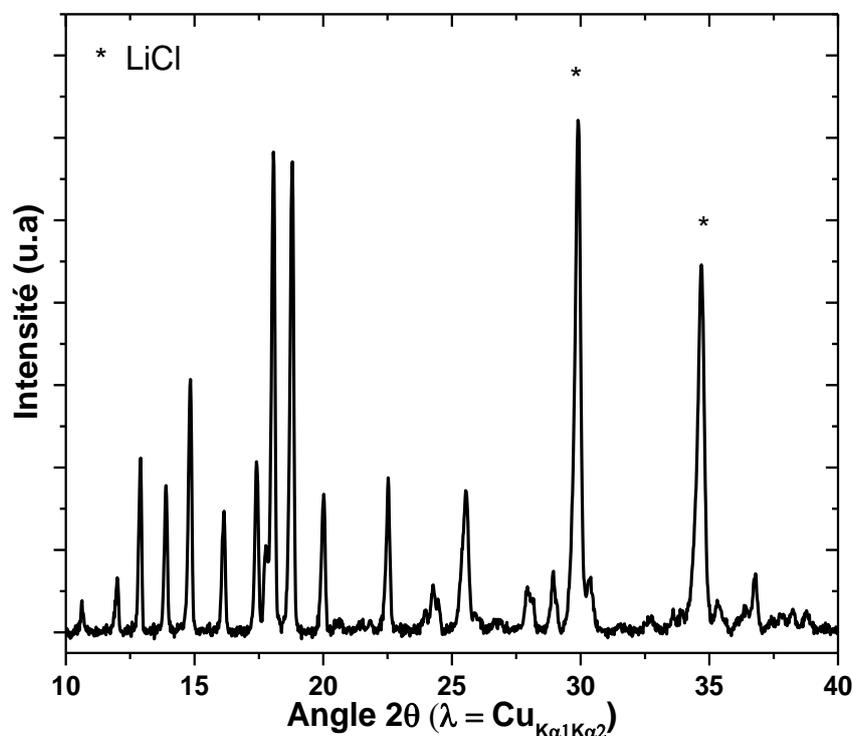


Figure 55: Diffraction des rayons X d'un échantillon produit par métathèse dans l'éther à partir de LiBH_4 et MgCl_2 .

La présence simultanée de ces trois phases de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ signifie un traitement thermique incomplet et sans doute un gradient de température lors du traitement thermique dans le four Büchi comme représenté sur la **Figure 56**. En effet, en fin de traitement thermique, plusieurs zones sont visibles dans le tube en verre. Tout d'abord, une couche dense et brillante est observée dans la zone la plus chaude, celle-ci est composée de la phase $\beta\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ (indiqué en rouge sur la **Figure 56**). Une poudre composée d'un mélange alpha/béta $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ est ensuite observée (indiquée par le gradient rouge => bleu). Enfin, une poudre/pâte légèrement collante composée de l'éthérate de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ est obtenue au fond du tube en verre dans la zone la moins chaude (ici représentée en bleu).

L'inhomogénéité de la température liée à l'équipement utilisé et la formation d'une première couche solide ralentissent fortement la décomposition de l'éthérate. Ce dernier se décompose beaucoup plus lentement du fait des phénomènes de diffusion au travers de la couche de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ formée. Un traitement thermique de 3 jours a toutefois permis une plus grande conversion de l'éthérate en phase α et $\beta\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$.

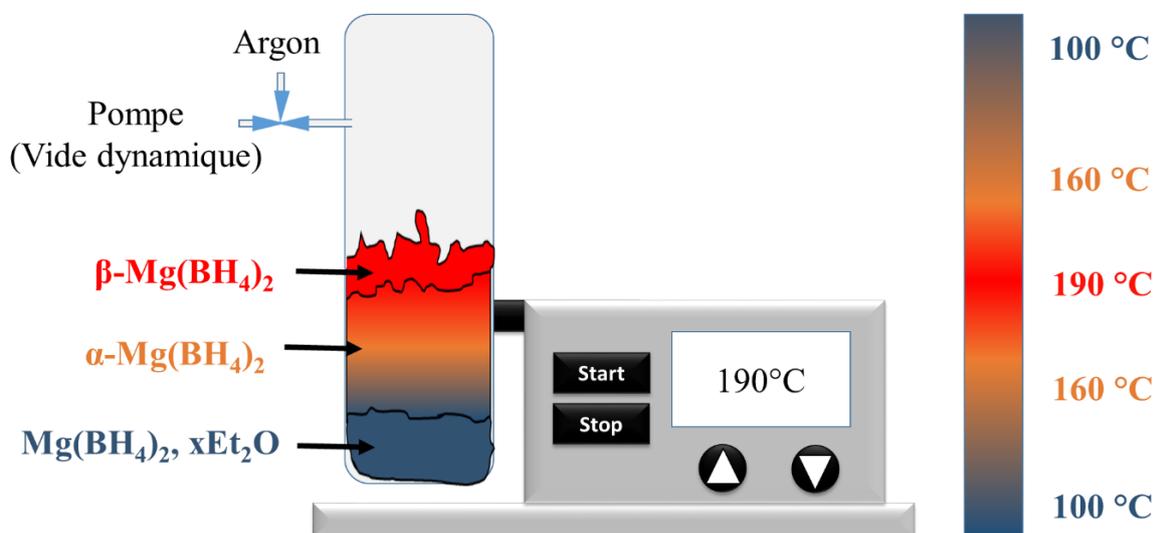


Figure 56: Schéma du filtrat obtenu après métathèse à partir de borohydrure de lithium et séchage au four Büchi.

II.3.3 Conclusion

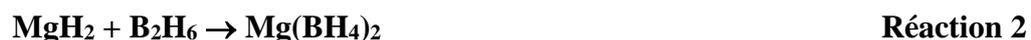
Bien qu'il ait été possible de former le borohydrure de magnésium lors des réactions entre MgX_2 et $LiBH_4$, il n'a pas été possible de séparer efficacement le borohydrure formé des sels de lithium, leur solubilité dans l'éther étant trop importante. Il est envisageable dans le cas de la réaction entre $LiBH_4$ et $MgCl_2$ de purifier $Mg(BH_4)_2$ par recristallisations successives mais ceci se fait au dépend d'une perte importante de borohydrure de magnésium produit.

II.4 Synthèse de $Mg(BH_4)_2$ par mécanosynthèse

La synthèse de $Mg(BH_4)_2$ par voie solide a été démontrée à de nombreuses reprises dans la littérature par l'utilisation notamment d'halogénure de magnésium et de borohydrure de lithium. La réaction permet d'obtenir le borohydrure de magnésium et le sel alcalin correspondant (Réaction 1). La réaction d'hydruure de magnésium avec le diborane à haute température et pression est également possible et produit exclusivement le borohydrure de magnésium [58,95] (Réaction 2).



avec $X = Cl, Br$ et $A = Li, Na$



Dans le cas présent, nous allons nous focaliser sur la synthèse de $Mg(BH_4)_2$ par réaction entre un halogénure de magnésium et un borohydrure alcalin, l'utilisation de B_2H_6 étant complexe et dangereuse à mettre en œuvre.

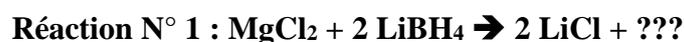
II.4.1 Protocole

Afin de réaliser la synthèse de $Mg(BH_4)_2$ par mécanosynthèse, différents halogénures de magnésium (MgX_2 avec $X = Cl$ et Br) et borohydrures alcalins (ABH_4 avec $A = Li$ ou Na) ont été broyés dans une jarre en acier contenant des billes d'acier de 10 mm avec un ratio billes/poudre égal à 40. Le broyage est effectué à 600 trs/min avec une pause de 5 min toutes les 30 minutes afin de dissiper la chaleur pour une durée totale de broyage de 12 h. Le chargement du bol de broyage et son ouverture ont été réalisés sous atmosphère inerte (boîte à

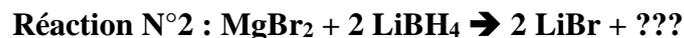
gants sous argon $\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$ et $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$) afin d'éviter toute oxydation des borohydrures.

II.4.2 Résultats

Les poudres issues des différentes synthèses ont par la suite été analysées dans une cellule LeRiche'S par diffraction des rayons X (cf. **Figure 57**). Les diffractogrammes obtenus ont permis de confirmer la réaction des halogénures de magnésium avec LiBH_4 par la formation des sels correspondants, mais la diffraction n'a pas permis de confirmer la formation de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ en raison probablement de son caractère amorphe.



Ainsi, la réaction entre LiBH_4 et MgCl_2 a permis d'obtenir LiCl , puisque celui-ci est clairement visible sur le diffractogramme bleu (cf. **Figure 56**). Il n'a pas été possible d'observer la formation de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$.



De façon similaire, la réaction entre LiBH_4 et MgBr_2 a permis d'obtenir LiBr (cf. diffractogramme rouge). Il n'a pas été possible d'observer la formation de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$.

Etonnamment, la réaction entre NaBH_4 et MgCl_2 n'a pas permis d'observer la formation de NaCl par diffraction des rayons X. NaBH_4 est toujours présent après broyage mais est plus amorphisée. Contrairement à ce qui était annoncé par Varin et al., nous n'avons pas observé la formation de composés de type $(\text{Na,Mg})\text{BH}_4$ [143].

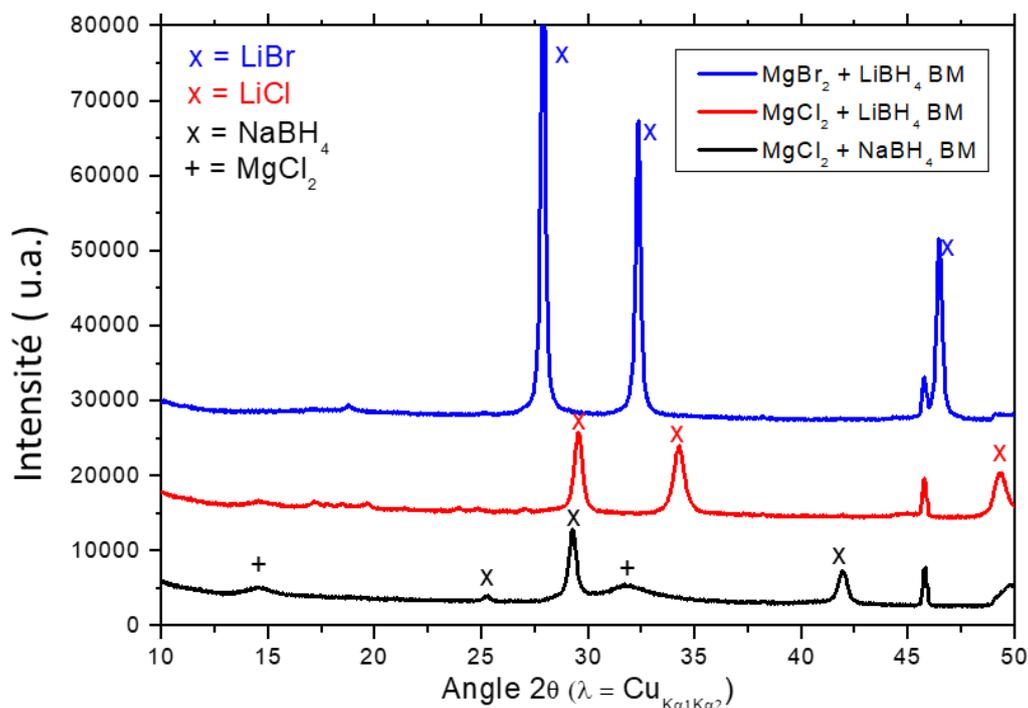


Figure 57: Diffractogrammes de rayons X des produits obtenus par mécanosynthèse. En bleu, la réaction entre $MgBr_2$ et $LiBH_4$, en rouge celle entre $MgCl_2$ et $LiBH_4$, en noir celle entre $MgCl_2$ et $NaBH_4$.

Nos échantillons obtenus par mécanosynthèse, ainsi que la phase γ - $Mg(BH_4)_2$ commerciale utilisée comme référence, ont été analysés par spectroscopie RMN ^{11}B à l'angle magique (MAS-NMR) afin de confirmer la présence de $Mg(BH_4)_2$ dans nos échantillons (cf. **Figure 58**). La spectroscopie RMN confirme clairement la présence de $Mg(BH_4)_2$ dans les deux échantillons synthétisés à partir de $LiBH_4$ avec un pic fin caractéristique des groupements BH_4^- à -41 ppm. $Mg(BH_4)_2$ est donc bien présent dans les échantillons mais amorphe du point de vue de la diffraction des rayons X, ce qui est en accord avec la littérature. Les échantillons préparés sont par ailleurs plus purs que la phase γ - $Mg(BH_4)_2$ commerciale avec une quantité de borate estimée à environ 0.2 % molaire dans le cas de nos échantillons contre 4.9 % molaire pour le produit γ - $Mg(BH_4)_2$ commercial.

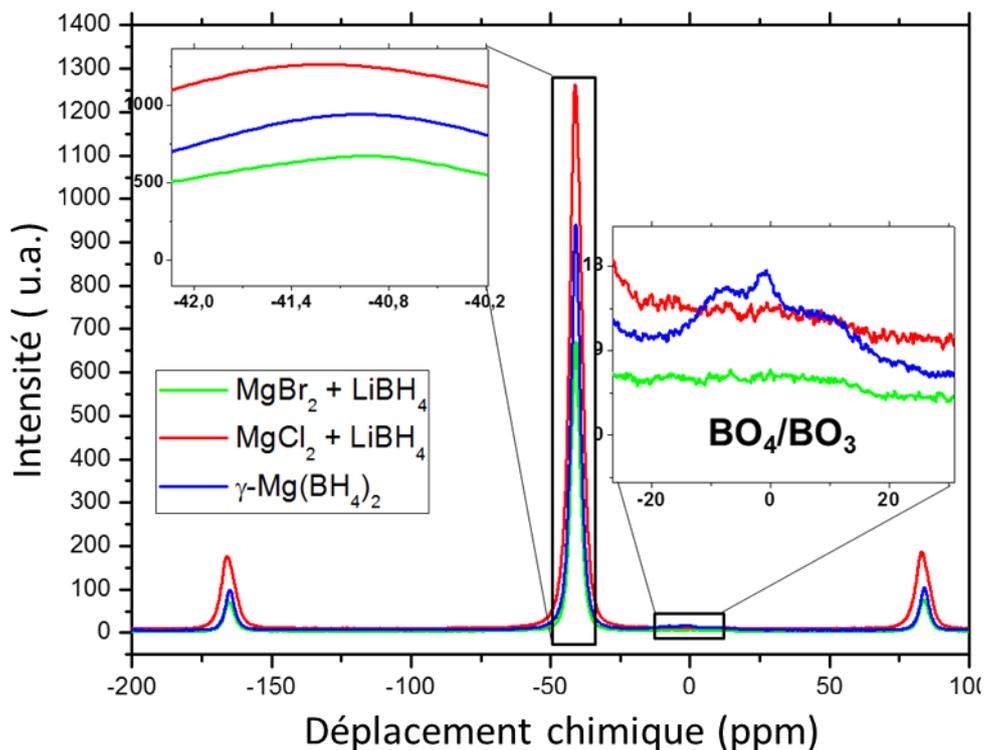


Figure 58: Spectres RMN ^{11}B de la phase $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ et des produits de nos synthèses par broyage mécanique : à partir de MgBr_2 (vert) et de MgCl_2 (rouge).

Afin de séparer $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ des sels coproduits lors de la réaction, différents solvants ont été testés tels que l'hexane, le diéthy-le-éther et l'heptane. $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ étant soluble dans ces solvants, nous pouvons donc récupérer le composé dans le filtrat. En pratique, il n'a toutefois pas été possible de séparer totalement $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ du sel LiX formé à cause notamment des deux problèmes principaux suivants :

- ➔ La solubilité des sels de lithium dans les solvants considérés est problématique avec des solubilités non négligeables (d'autant plus importante que X est gros [144]). De multiples recrystallisations sont alors nécessaires et ne permettent jamais d'éliminer totalement le sel de lithium,
- ➔ Bien que purifiés au préalable sur tamis moléculaire 3 Å, les solvants contiennent toujours un peu d'eau qui réagit lors de l'extraction conduisant à la formation de borates. Une petite quantité de matière est ainsi perdue à chaque étape de filtration.

Après comparaison avec la littérature, il s'est avéré que beaucoup d'articles se contentent de montrer les diffractogrammes de rayons X dans des plages angulaires excluant les zones où

apparaissent les pics des sels de lithium !! La quasi impossibilité d'éliminer totalement ces sels LiX est donc un problème connu mais il souvent passé sous silence. Il est en pratique très difficile d'obtenir $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ pur par métathèse à partir de LiBH_4 .

Il faut par ailleurs noter que l'extraction de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ par l'hexane est quelque peu dangereuse puisqu'après séchage, l'échantillon peut spontanément se décomposer (sans présence d'oxygène et d'eau) en produisant une grande quantité de chaleur. Il semble qu'une violente réaction, non expliquée à ce jour, puisse parfois se produire entre l'hexane et le borohydrure de magnésium.

II.4.3 Conclusion

La formation de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ par mécanosynthèse a souvent été étudiée dans la littérature et permet d'obtenir en effet assez facilement ce composé. Dans le cadre de ce travail de thèse, la métathèse a permis l'obtention de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ lors des réactions entre les sels de magnésium et LiBH_4 , mais il reste compliqué de séparer facilement $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ des sels de lithium LiX formés comme coproduits de réaction. Dans le cas de l'utilisation de NaBH_4 comme précurseur du borohydrure, aucune réaction n'a pu être observée avec les conditions de broyage utilisées lors de cette thèse.

II.5 Synthèse de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ par métathèse activée par broyage avec NaBH_4

Les synthèses testées jusqu'ici n'ont pas permis d'obtenir $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ pur. Soit la réaction ne se réalise pas ($\text{MgCl}_2 + \text{NaBH}_4$), soit le borohydrure de magnésium est formé mais très difficile à séparer des coproduits (synthèses avec LiBH_4). Nous avons donc réalisé un autre type de synthèse, une métathèse en voie liquide activée par le broyage. Le but de la synthèse est de permettre la réaction de NaBH_4 avec MgCl_2 . Le sel formé (NaCl) est insoluble dans le diéthyle-éther ce qui nous permettra d'obtenir la phase $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ pure. La synthèse nécessite trois étapes. Tout d'abord, (1) la métathèse en elle-même, (2) la séparation de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ par filtration et, enfin, (3) le séchage qui est l'étape la plus critique dans le cas de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$.

II.5.1 Protocole de synthèse

Le borohydrure de sodium (NaBH_4), le chlorure de magnésium (MgCl_2) et le diéther sont mis dans un bol de broyage en acier de 50 cm^3 . Le ratio billes/poudre est fixé à 40, le programme consiste en 30 min de broyage à 200 trs/min suivi de 5 min de repos afin de dissiper la chaleur pour une durée totale de broyage de 10 h. La poudre broyée est ensuite filtrée en boîte à gants sur Büchner (cf. **Figure 59**). Le filtre utilisé est un filtre en fibre de verre ($1 \mu\text{m}$) et le vide est produit à l'aide d'une pompe primaire externe afin de limiter la pollution de la boîte à gants. Comme dit précédemment, il est très difficile de séparer $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ des sels de lithium. En revanche dans le diéther, NaCl est insoluble ainsi que NaBH_4 et MgCl_2 ; il suffit donc de réaliser la filtration de la poudre obtenue après broyage et de récupérer le filtrat qui contient alors $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$.

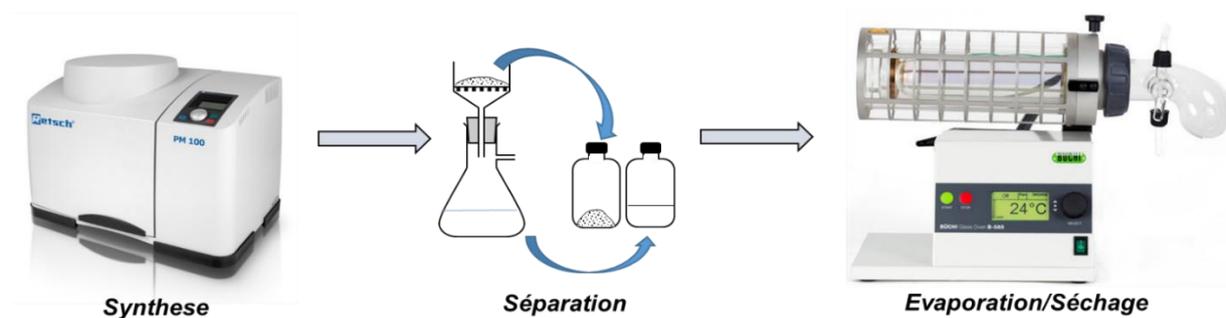


Figure 59: Schéma de la réaction de métathèse activée par le broyage.

Le liquide obtenu doit dans un premier temps être évaporé afin d'éliminer le solvant en excès. Le filtrat est transféré dans un réacteur en verre scellé et transféré dans un four de séchage sous vide dynamique pendant 10 h. Le vide doit être réglé en début de séchage afin que l'ébullition ne s'emballe pas. Après 10 h, le filtrat se change en gel, ce qui correspond à la formation de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot x \text{Et}_2\text{O}$. Le gel obtenu a par la suite subi une série de traitements thermiques pour éliminer le solvant restant et obtenir $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ pur (cf. **Figure 60**).

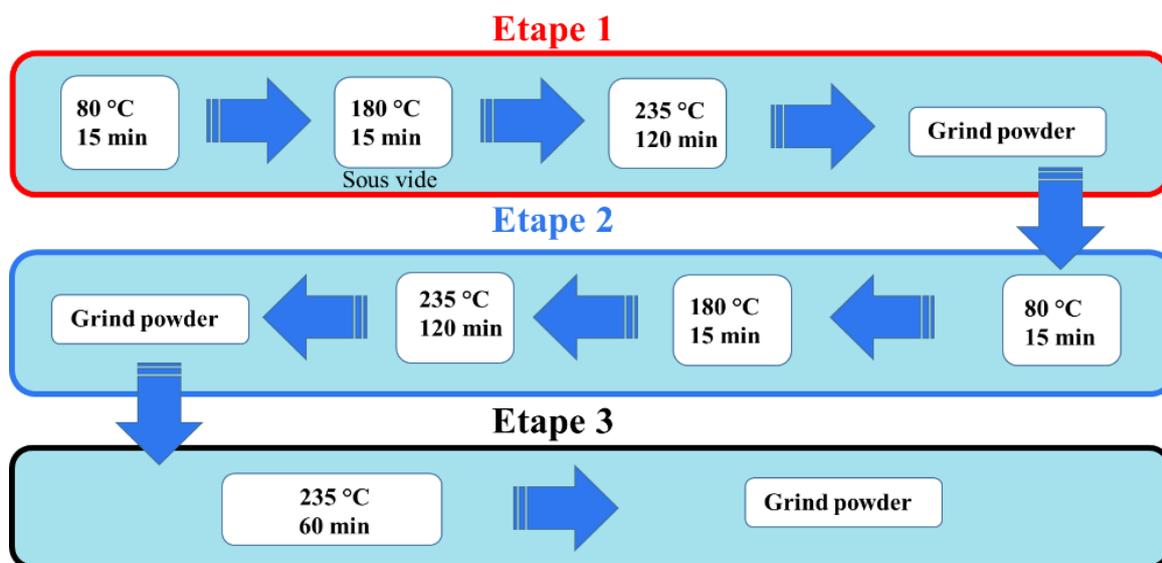


Figure 60: Programme des traitements thermiques utilisés pour le séchage.

La diffraction des rayons X a permis de déterminer quelles espèces étaient présentes à chaque étape du traitement thermique (cf. **Figure 61**). La première étape de séchage (cf. diagramme rouge) permet d'obtenir principalement la phase α -Mg(BH₄)₂ bien que la phase β soit visible en petite quantité. Dans le cas du composé commercial γ -Mg(BH₄)₂, la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ se déroule à une température d'environ 180°C. Ici, nous pouvons constater que la transition de phase semble se dérouler à une température plus élevée (235°C). Ce phénomène est attribué à la présence du solvant qui stabilise la phase α -Mg(BH₄)₂ de manière importante sans doute par des phénomènes successifs de dissolution/recristallisation du borohydrure de magnésium dans l'éther. L'étape de broyage intermédiaire est de ce fait importante puisqu'elle permet d'exposer le maximum de surface et donc de retirer le solvant plus rapidement. Cet effet est d'ailleurs observé après l'étape 2, puisque la quasi-totalité de la phase α est alors convertie en phase β .

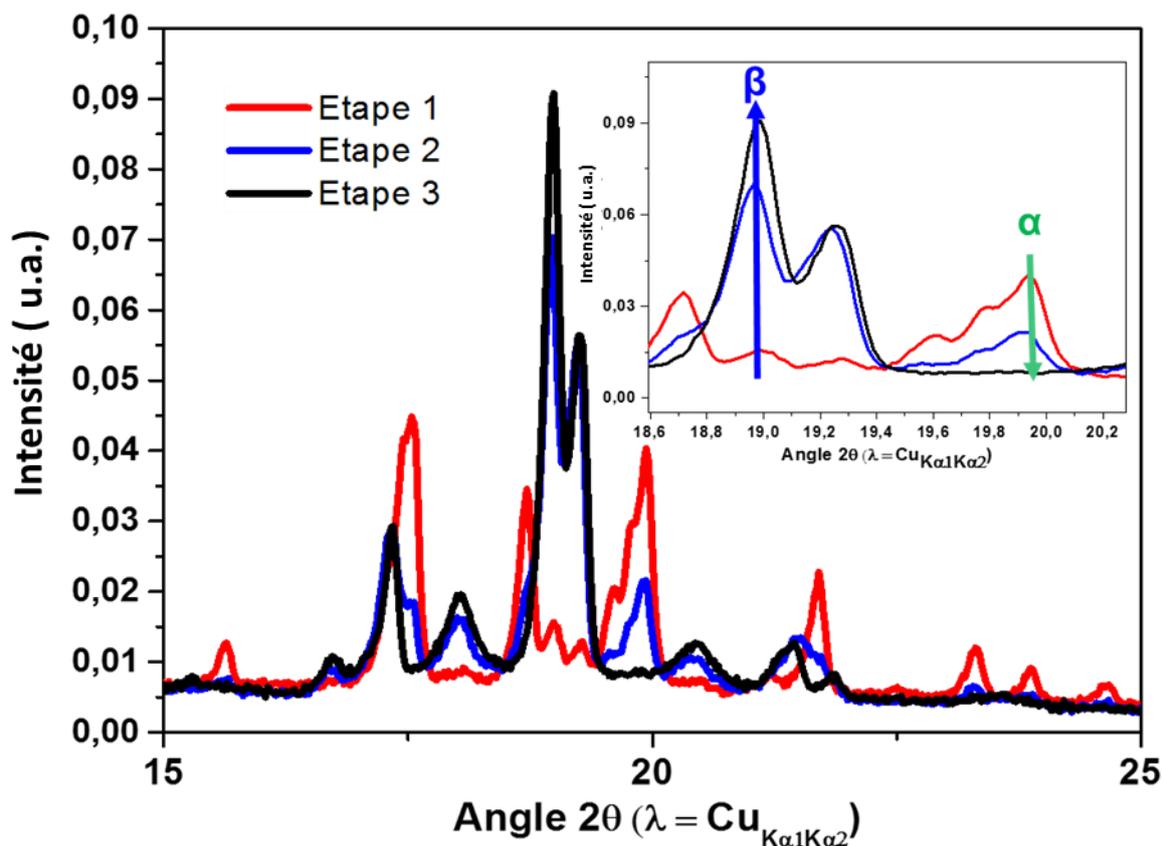


Figure 61: Diffractogrammes réalisés aux différentes étapes du traitement thermique.

Etape 1 en rouge, étape 2 en bleu et en fin de traitement thermique en noir.

Un troisième traitement thermique est tout de même nécessaire afin d'obtenir une conversion complète de la phase α . Le programme de séchage utilisé ici possède plusieurs désavantages. Tout d'abord, la durée de traitement est de 17 h et ne permet de traiter que 30 mL de solution afin d'obtenir une masse finale en $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ inférieure à 1 g. De plus, des traces d'éther restent visibles lors d'un chauffage sous vide par spectroscopie de masse. En résumé, il est possible d'obtenir uniquement la phase β de manière pure par cette méthode. Il a donc été nécessaire d'optimiser davantage le séchage et le traitement thermique.

II.5.3 Optimisation du programme de séchage

L'optimisation du traitement thermique s'est faite en fonction d'hypothèses et d'observations. Tout d'abord, lors de l'évaporation du solvant, la température de la solution a diminué drastiquement ralentissant l'évaporation du diéthylo-éther. En fin d'étape 1, une

couche blanche imperméable se forme et empêche une évaporation efficace du solvant. De plus, la pompe à membranes utilisée sur notre dispositif ne permettait pas d'atteindre des vides suffisamment poussés. Afin d'éviter l'apparition de cette couche imperméable, le dispositif a été modifié. Une pompe à palettes permettant une dépression de 10^{-2} mbar a été raccordée à la boîte à gants et un four de séchage dédié a été mis en place en boîte à gants. De plus, un piège froid a également été ajouté permettant une évaporation plus rapide du solvant.

L'évaporation du solvant est réalisée à une température constante de 30°C afin de compenser la baisse de température liée au passage en phase gazeuse de l'éther. Le gel obtenu est ensuite chauffé à 150°C pendant 60 min puis broyé à l'aide d'un mortier et d'un pilon. La poudre obtenue est à nouveau traitée thermiquement à 150°C ou 200°C pendant 1 h selon la phase désirée (phase α ou phase β). Cette nouvelle méthode permet l'obtention du produit final en seulement 4 h d'évaporation totale. Cette nouvelle méthode de séchage permet l'obtention de la phase α et β sans aucune trace de solvant (cf. **Figure 62**).

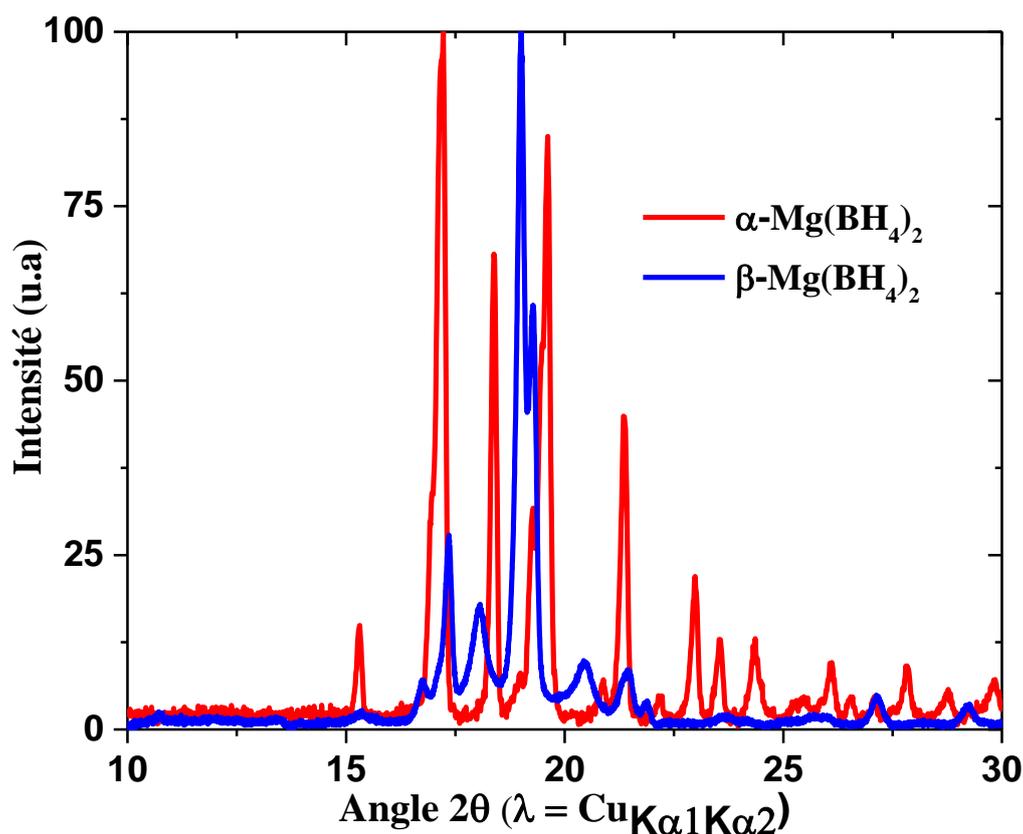


Figure 62: Diffraction des rayons X sur poudres de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ obtenu après optimisation du traitement thermique à 150°C (rouge) et 200°C (bleu).

Un affinement structural de la phase α -Mg(BH₄)₂ a été réalisé (cf. **Figure 63**). Le fichier CIF utilisé pour l'affinement est celui de l'équipe de Jae-Hyuk Her [59] : maille hexagonale de groupe d'espace P6₁22 avec $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, Z = 30. Le résultat de l'affinement est le suivant : a=b=10.357(2) Å, c=37.142(9) Å soit un volume de maille V = 3450(2) Å³ contre 3434(3) Å³ rapporté dans la littérature. La phase β -Mg(BH₄)₂ quant à elle ne présente pas un nombre suffisant de pics de diffraction de qualité (cf. **Figure 62**) pour réaliser un affinement fiable.

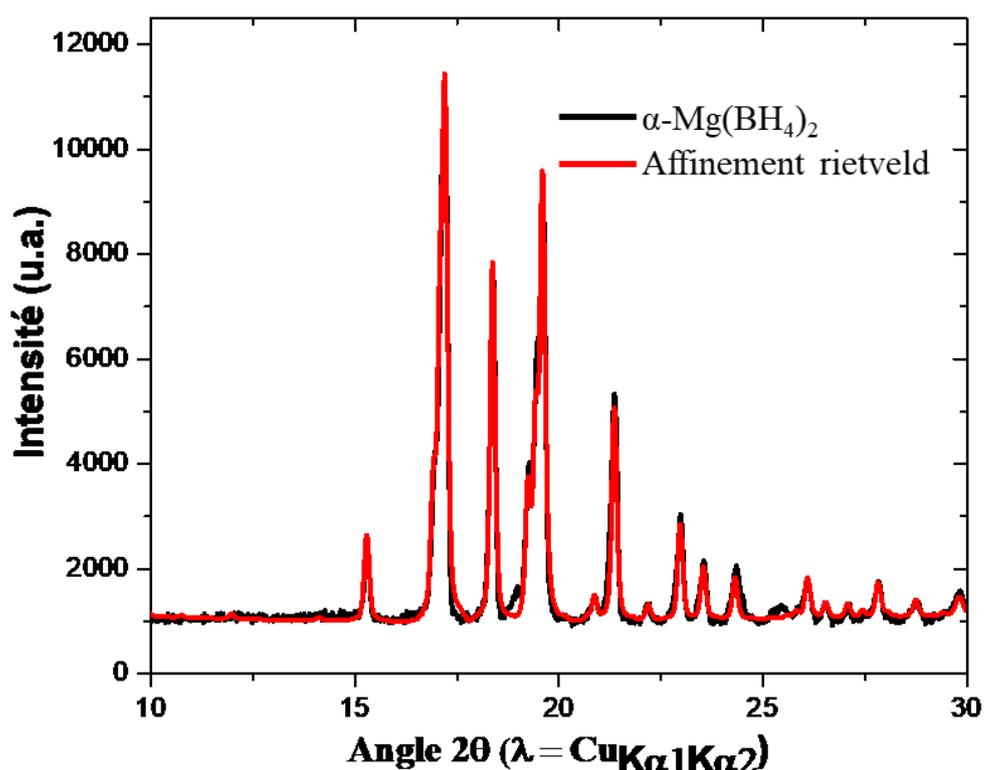


Figure 63: Affinement Rietveld de la phase α -Mg(BH₄)₂ obtenue par mécanosynthèse et séchée à 150°C.

II.5.4 Décomposition et énergie d'activation

La décomposition de la phase α -Mg(BH₄)₂ a par la suite été suivie par diffraction des rayons X (cf. **Figure 64**). L'échantillon a été chauffé de 25°C à 430°C avec une vitesse de chauffe de 5°C.min⁻¹ ; chaque diagramme a été obtenu avec une durée d'acquisition de 1 h. Tout d'abord, la phase α cristallise progressivement avec une intensité maximale des pics de diffraction à 190°C. La formation de la phase β débute à 210°C, puis celle-ci disparaît

totallement vers 300°C. Aucun pic n'est visible par la suite, ce qui témoigne de la formation de produits de décomposition amorphes.

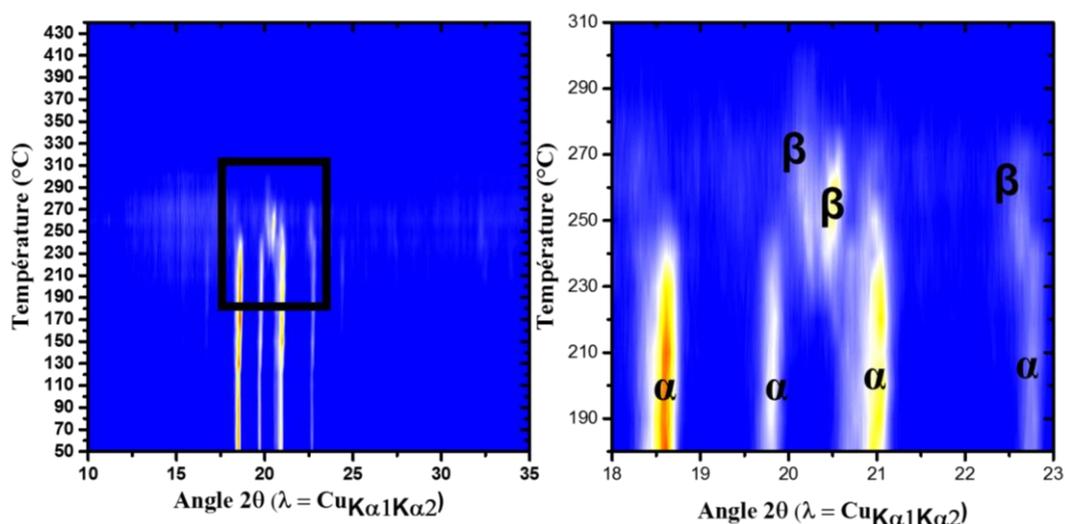


Figure 64: Diffraction des rayons X de l'échantillon obtenue par mécanosynthèse et préalablement traitée à 200 °C.

Une analyse thermogravimétrique couplée à un spectromètre de masse a par la suite été effectuée sur la phase α obtenue. L'analyse a été réalisée à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et a été faite afin de déterminer la possible présence de solvant et de détecter d'éventuels dégagements de diborane (cf. Figure 65). La première observation est que le dégagement d'hydrogène se produit à partir de 300°C et comporte au moins deux étapes. Afin de déterminer la présence de solvant ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ et de diborane (B_2H_6), les signaux à $m/z=31$ et $m/z=26$ ont été enregistrés, respectivement (cf. Figure 65). La figure montre l'absence de diéthyle-éther après traitement thermique puisqu'aucun pic n'est visible pour $m/z=31$ (courbe jaune). De la même manière, le spectromètre de masse ne détecte aucune libération de diborane lors de la décomposition de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, puisqu'aucun pic n'est visible pour $m/z = 26$ (courbe bleue). On observe également un dégagement gazeux à partir de 200°C lors de la transition de phase α vers β , le dégagement n'est pas expliqué à ce jour et est souvent observé dans la littérature, une hypothèse consiste en la modification des énergie de surface entre les deux phase engendrant un relargage d'hydrogène présent en surface de la phase α .

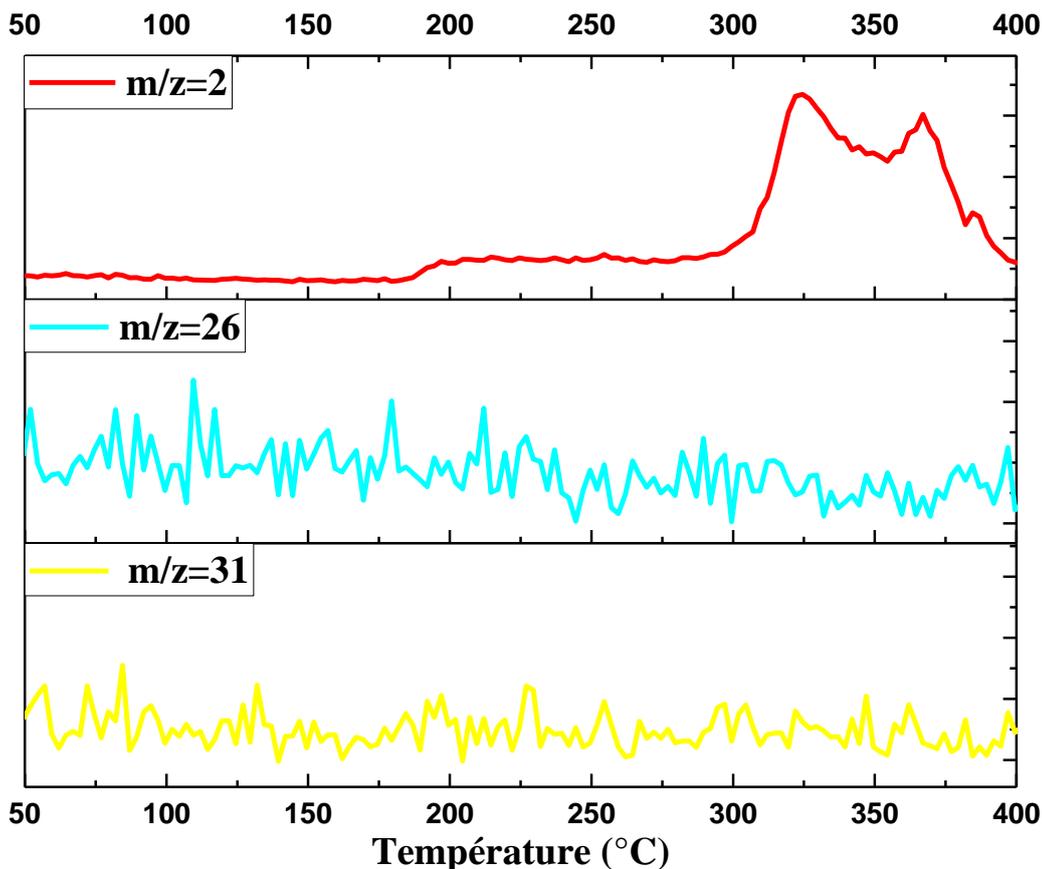


Figure 65: Spectroscopie de masse. En rouge, $m/z=2$ correspondant à l'hydrogène, en bleu, $m/z=26$ correspondant au fragment majoritaire du diborane et en jaune, $m/z=31$ correspondant aux fragments majoritaires du diéthyle-éther.

Les énergies d'activation de la réaction de décomposition ont été déterminées à partir de mesures DSC réalisées à différentes vitesses de chauffe (2, 5, 10 et $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) (cf. **Figure 66a**). Trois pics endothermiques sont visibles. Le premier à 175°C , indépendant de la vitesse, correspond à la transition de phase α vers β . A la vitesse de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, le premier pic de décomposition est visible à 310°C et un second à 410°C . Entre les pics dénotés I et II, de multiples réactions se déroulent sans pour autant qu'il soit possible de les attribuer à une réaction précise. La littérature reste en effet vague sur les différents événements survenant lors de la décomposition de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. Nous savons seulement qu'en fin de réaction, il se forme $\text{Mg} + 2 \text{B}$ ou MgB_2 .

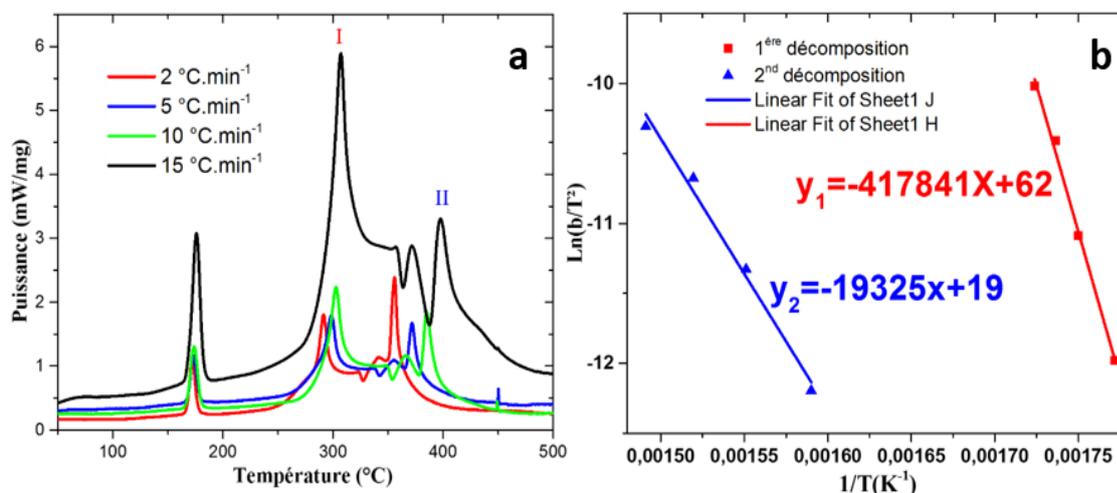


Figure 66: (a) Courbes DSC réalisées à différentes vitesses de chauffe. (b) Détermination des énergies d'activation par l'équation de Kissinger.

Les énergies d'activation ont été déterminées avec l'équation de Kissinger. Celle-ci est une simplification de la loi cinétique générale, qui est particulièrement valable dans le cas de décomposition relarguant un seul gaz, en l'occurrence de l'hydrogène. L'équation est la suivante :

$$d(\ln \beta/T^2) / d(1/T) = \frac{-Ea}{R} \quad \text{(Equation 1)}$$

avec β : vitesse de chauffe (K.min⁻¹)

T : Température correspondant au pic de décomposition (K)

R : constante des gaz parfait (J.mol⁻¹.K⁻¹)

Ea : Energie d'activation (J.mol⁻¹)

Les énergies d'activation sont calculées en traçant ln β/T² en fonction de 1/T (cf. **Figure 66b**). Les valeurs obtenues pour les pics I et II sont 347±17 kJ.mol⁻¹ et 160±12 kJ.mol⁻¹, respectivement, ce qui est en accord avec les énergies d'activation généralement rapportées pour ce composé (cf. chapitre 1 II.3.3 sur la déstabilisation de Mg(BH₄)₂).

II.5.5 Conclusion

Le borohydrure de magnésium a finalement été obtenu à partir de NaBH_4 et MgCl_2 . Cela n'a été possible que dans des conditions particulières à savoir le broyage du mélange $\text{MgCl}_2/\text{NaBH}_4$ en présence de diéthyle-éther pendant 24 h. Le broyage en voie liquide permet une réaction très efficace. Pour rappel, NaBH_4 et MgCl_2 sont insolubles dans le diéthyle-éther dans les conditions normales de pression et de température. Le protocole de synthèse mis en place permet la production rapide de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ avec un rendement supérieur à 95 %. Les quantités produites au laboratoire peuvent atteindre jusque 5 g par lot (cellule de broyage de 50 cm^3) mais pourraient être plus importantes avec l'utilisation de plus grosses cellules de broyage. Le produit obtenu est par ailleurs d'une pureté supérieure aux poudres de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ commercialement disponibles. Le produit obtenu ne libère pas de diborane (pas de B_2H_6 détecté par spectrométrie de masse) et la présence de borate est très limitée ($< 0.2 \%$ tel que quantifié par spectroscopie RMN ^{11}B).

III. Conclusion

Des particules de MgB_2 ont été synthétisées par réaction solide/liquide haute température à partir de magnésium et de bore : différents paramètres ont été testés tels que la température de réaction et le pré-broyage du bore. Toutes les synthèses réalisées à des températures supérieures à la température de fusion de Mg (650°C) ont permis d'obtenir MgB_2 , le rendement augmentant avec la température de réaction. Une conversion totale en MgB_2 est observée pour une température de 900°C dans le cas de bore non broyé tandis que la conversion est trois fois plus élevée à seulement 700°C dans le cas du bore pré-broyé (taille comprise entre 150 nm et 1 μm). Une étude par spectroscopie EDX des particules de MgB_2 formées a mis en évidence la réaction mise en jeu, à savoir la réaction par diffusion de Mg au travers des particules de bore. Ceci explique l'absence de réaction en dessous de la température de fusion de Mg et le lien direct entre la taille des particules de bore utilisées et la taille des particules de MgB_2 obtenues. La réhydrogénation du MgB_2 a été tentée sous 50 bar d'hydrogène et à différentes températures mais n'a pas permis la formation de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. Une légère absorption d'hydrogène a néanmoins été observée, mais elle est attribuée à l'hydrogénation des traces de Mg n'ayant pas réagi qui forment MgH_2 .

La possibilité de préparer $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ à partir de diborane par réaction avec Mg ou MgH_2 a également été explorée. L'utilisation du diborane étant dangereuse, l'utilisation de $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$, un composé sacrificiel permettant la désorption d'une quantité contrôlée de B_2H_6 , a été préférée. Aucune des expériences n'a cependant permis d'obtenir $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, l'absence d'activation mécanique étant problématique. Un système de broyage sous atmosphère de diborane permet d'exposer continuellement une nouvelle surface de Mg au diborane et par conséquent d'obtenir $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. Ce système n'a toutefois pas été développé davantage en raison de la faible quantité de produit obtenu (i.e. cellule de broyage de 25 mL conduisant à la formation d'environ 100 mg de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$).

Les métathèses par voies solide et liquide permettent l'obtention du borohydrure de magnésium par réaction entre LiBH_4 et des sels de magnésium MgX_2 . Il s'agit de la méthode de synthèse de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ la plus facile à réaliser. La formation des halogénures de lithium LiX en fin de réaction reste néanmoins un gros problème du fait de leurs solubilités dans les solvants considérés et ne permettent pas d'obtenir un composé $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ de pureté suffisante pour mener la suite de l'étude, notamment l'investigation des effets des catalyseurs.

Le résultat le plus important de ce chapitre consiste en la synthèse de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ à partir de NaBH_4 et MgCl_2 par métathèse assistée par broyage. Cette approche est tout d'abord intéressante d'un point de vue économique car NaBH_4 est beaucoup moins coûteux que LiBH_4 . Il est ainsi possible de produire à bas coût (estimé à environ 4 €/g) un borohydrure de magnésium de phase α ou β d'une pureté élevée. La pureté est d'ailleurs meilleure que celles des produits $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ commerciaux d'après les spectres RMN-MAS ^{11}B . Il est par ailleurs possible de produire facilement jusqu'à 5 g de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ par « batch » à l'échelle du laboratoire. Cette méthode de production sera utilisée dans la suite de l'étude, la solution de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ dans l'éther servant d'ailleurs directement à l'imprégnation des carbones mésoporeux préalablement chargés en nanoparticules métalliques.

Chapitre 4 :
Nano-confinement et catalyse de
Mg(BH₄)₂

I. Introduction

La synthèse des nanoparticules métalliques servant de catalyseurs s'appuie sur des travaux effectués auparavant à l'Institut Européen des Membranes (IEM à Montpellier) concernant la catalyse hétérogène de la décomposition de l'ammonia-borane NH_3BH_3 via des catalyseurs de type cœur-coquille à base de nickel et de platine [145]. Les catalyseurs considérés avaient alors démontré une grande sélectivité pour la décomposition de l'hydrazine-borane ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$) [145] favorisant la génération d'azote et d'hydrogène et limitant la formation d'ammoniac. D'autre part, l'étude avait également démontré le pouvoir protecteur d'une faible quantité de platine en coquille pour la protection du cœur en nickel. Le nickel est un excellent catalyseur pour l'hydrogène car il facilite la réaction du dihydrogène avec les métaux en brisant les liaisons H-H formant ainsi de l'hydrogène atomique ayant une très grande réactivité, ce qui pourra potentiellement améliorer la régénération du composé $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$.

Contrairement à la précédente utilisation de catalyseurs pour des applications d'hydrolyse de l'ammonia-borane en milieu liquide, nous visons ici la catalyse de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ à l'état solide. Nous avons donc opté pour un catalyseur supporté sur un carbone poreux afin d'optimiser la surface de contact entre le catalyseur et $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. Le carbone est un matériau de choix pour le support des particules catalytiques : il est en effet très léger, ce qui limite l'impact sur la capacité en hydrogène du matériau final. Il est également disponible sous de nombreuses formes : nanotubes, graphène et avec des porosités très variées. Nous nous intéressons ici à deux carbones mésoporeux : le premier, commercial, permettra une étude préliminaire et l'optimisation du procédé de synthèse des nanoparticules supportées, le second, un carbone obtenu par réplique de silice et ayant un plus grand volume poreux, permettra d'obtenir une plus grande charge en matière active. Les carbones permettront de supporter nos nanoparticules catalytiques, mais également de confiner $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ permettant ainsi un contact intime entre les deux espèces. Cela devrait permettre de largement promouvoir la désorption de l'hydrogène et d'obtenir des produits de décomposition de taille nanométrique facilitant le processus de réhydrogénation.

II. Protocole

II.1. Synthèse du carbone poreux C_{SBA-15}

La synthèse du carbone mésoporeux est réalisée par la méthode de réplique de silice (cf. **Figure 67**). Il est donc nécessaire de réaliser dans un premier temps la synthèse de la silice par voie sol-gel puis ensuite l'utiliser comme composé texturant et porogène pour la synthèse du carbone.

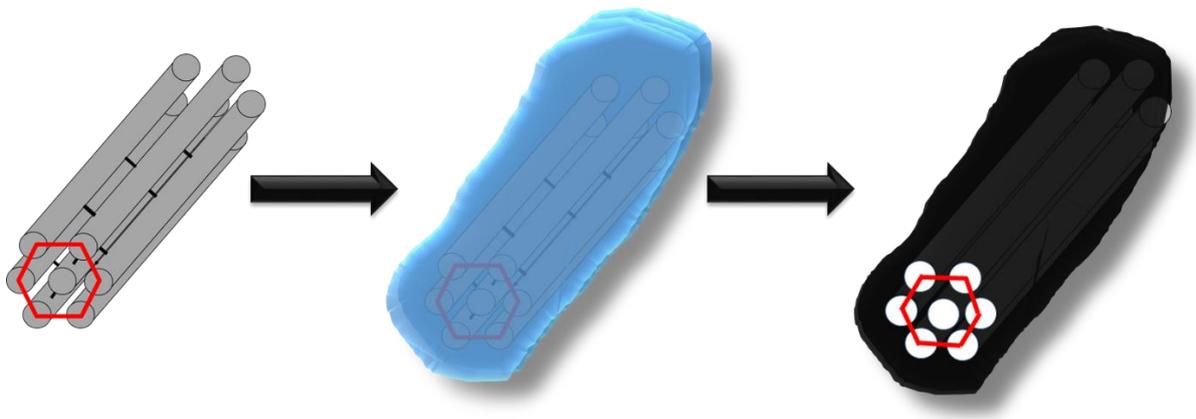


Figure 67: Schéma de la synthèse du carbone mésoporeux par réplique de silice SBA-15.

II.1.1 Synthèse de la silice SBA-15 (silice mésoporeuse) par voie sol-gel

La synthèse de la silice SBA-15 est réalisée par la voie sol-gel (cf. **Figure 68**). L'ajout d'un surfactant et un contrôle précis des températures de vieillissement permettent l'obtention de fibres de silice qui seront par la suite utilisées en tant que matrice porogène pour la production du carbone. La synthèse est réalisée par ajout de 10 g de Pluronic P123 (copolymère tribloc servant de surfactant) à 766 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 1.5 M dans un Erlenmeyer. Le mélange est vigoureusement agité jusqu'à dissolution du P123. On ajoute alors précisément 21 g de TEOS (tétraéthyle ortho-silicate) à la solution et l'agitation est maintenue pendant 5 min afin d'obtenir un mélange parfaitement homogène. L'Erlenmeyer est scellé avec un parafilm et introduit dans une étuve préalablement chauffée à 40°C, le mélange est alors vieilli à cette température pendant 24 h, puis à 77°C pendant 24 h. Le mélange est finalement filtré sur Büchner à chaud et rincé à l'eau distillée froide afin de stopper la réaction et d'éliminer le réactif restant. Le lavage est réalisé jusqu'à ce que la formation de bulles dans le filtrat ne soit plus observée (signe de la présence de surfactant). La

poudre obtenue est ensuite séchée à l'aide d'un four Büchi à 40°C sous vide dynamique pendant 1 h. La poudre est finalement traitée thermiquement à 600°C dans un four à moufle sous air pendant 6 h afin d'éliminer toutes traces de produits organiques et de fonction hydroxyle pouvant encore être présents, notamment dans la porosité de la silice.

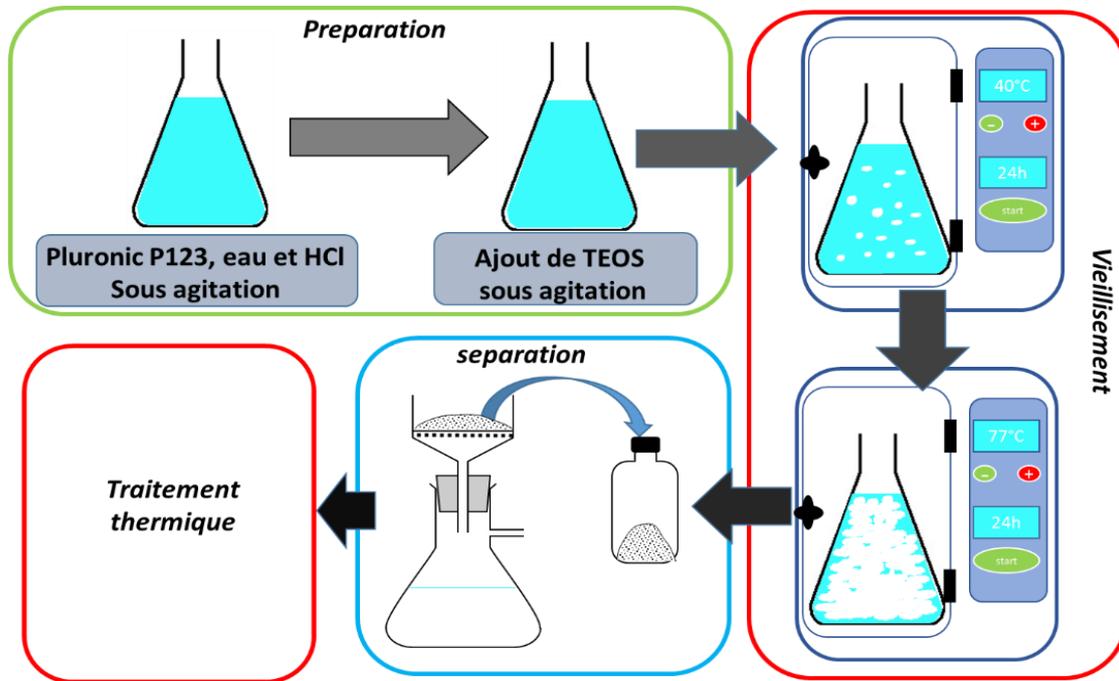


Figure 68: Schéma de la synthèse de la silice SBA-15.

La poudre obtenue est alors observée au microscope électronique à transmission afin de déterminer sa morphologie. Des fibres de silice d'un diamètre d'environ 200 nm sont clairement observées (cf. **Figure 69**) et, à plus fort grossissement, ces fibres apparaissent elles-mêmes constituées de plus petites fibres reliées les unes aux autres par de petits ponts mesurant environ 6 nm.

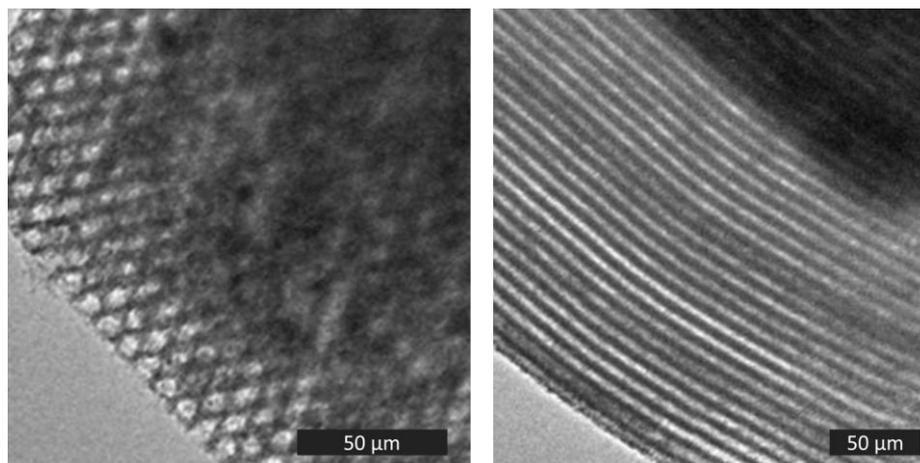


Figure 69: Image MEB de la silice SBA-15 obtenue après traitement thermique à 600°C.

La porosité et la surface spécifique de notre silice SBA-15 sont déterminées par physisorption d'azote à 77 K et les résultats obtenus sont comparés à un échantillon de silice SBA-15 commerciale. La silice SBA-15 commerciale a une surface de Langmuir de $766 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ($S_{\text{BET}} = 430 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et un volume poreux de seulement $0.44 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. En ce qui concerne la silice SBA-15 synthétisée au laboratoire, la surface de Langmuir est très similaire avec $738 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ($S_{\text{BET}}=418 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). En revanche, le volume poreux de notre échantillon est de $0.60 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, soit une valeur environ 36 % plus grande que la silice commerciale. L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote de notre échantillon est de type IV avec une boucle d'hystérèse clairement marquée (cf. **Figure 70a**), révélant la présence importante de mésopores. L'analyse de la distribution de tailles de pores (cf. **Figure 70b**) montre d'ailleurs clairement que la majorité des pores de la silice que nous avons préparée ont un diamètre d'environ 5.6 nm, alors que la silice commerciale contient des pores de tailles très variables [146,147].

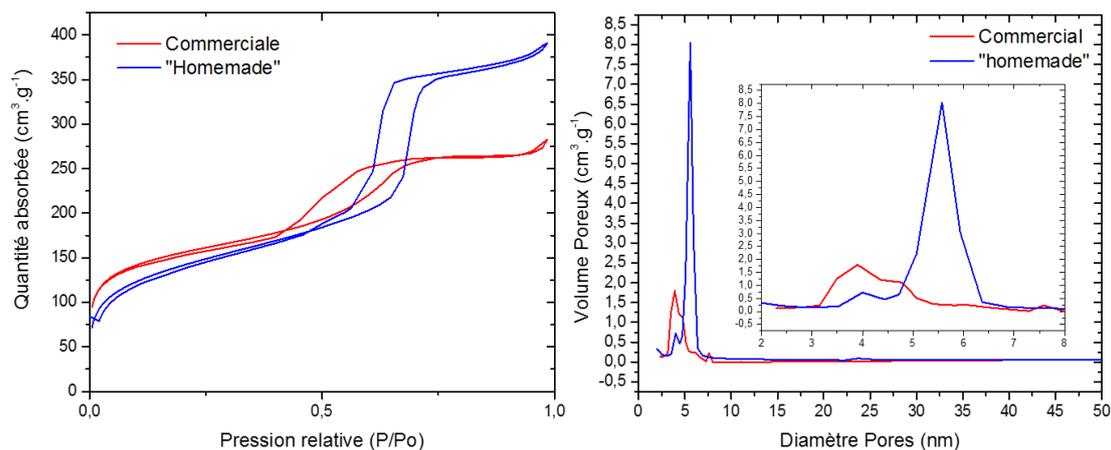


Figure 70: Isothermes d'adsorption/désorption d'azote de la silice SBA-15 synthétisée au laboratoire (bleu) et de la silice SBA-15 commerciale (rouge).

II.1.2. Synthèse du carbone mésoporeux C_{SBA-15}

La synthèse du carbone mésoporeux est réalisée par réplique de la silice SBA-15 préparée précédemment, la silice permettant de texturer le carbone. La silice SBA-15 est introduite dans un bécher en téflon avec du sucre et H₂SO₄ ; le mélange est agité 15 min à l'aide d'un bain à ultrasons puis séché à l'étuve pendant 30 min à 80°C puis 1 h à 160°C. Une galette est alors obtenue qui est broyée à l'aide d'un mortier et d'un pilon afin d'obtenir une poudre. Cette poudre est transvasée dans le bécher en téflon auquel du sucre et H₂SO₄ sont de nouveau ajoutés. Le tout est à nouveau mélangé à l'aide d'ultrasons pendant 15 min et séché pendant 30 min à 80°C puis 1 h à 160°C. La calcination est finalement réalisée à 900°C sous vide primaire pendant une nuit (rampe de chauffe de 1°C/min).

L'échantillon est alors traité dans un bécher en téflon par une solution de HF (acide fluorhydrique) une nuit avant d'être filtré et séché à 600°C pendant 12 h sous vide dynamique. Le lavage avec HF peut être réitéré si nécessaire afin d'éliminer les potentiels résidus de silice. Le carbone obtenu (noté C_{SBA-15}) est caractérisé par microscopie électronique en transmission et comparé à un carbone mésoporeux commercial. Des analyses EDS sont également réalisées afin de détecter d'éventuelles traces de silice n'ayant pas été éliminées lors du lavage à l'acide fluorhydrique.

Le carbone obtenu par réplique de silice a été caractérisé par son isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77 K (cf. **Figure 71a**). L'analyse a permis de déterminer

que la surface spécifique de Langmuir de C_{SBA-15} est de $1606 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ($S_{BET}=1006 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et que son volume poreux est de $0.91 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, des valeurs bien supérieures à celles mesurées pour le carbone poreux commercial ($S_{Langmuir}=424 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $S_{BET}=405 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $V_{\text{pores}}=0.43 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). La taille des pores est majoritairement de 5.5 nm de diamètre pour C_{SBA-15} , bien que des pores plus petits interconnectant les mésopores soient également présents (cf. **Figure 71b**). L'augmentation du volume poreux dans le cas du carbone obtenu par réplique de silice permettra de confiner plus de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ et donc le matériau composite final aura une plus grande capacité de stockage en hydrogène.

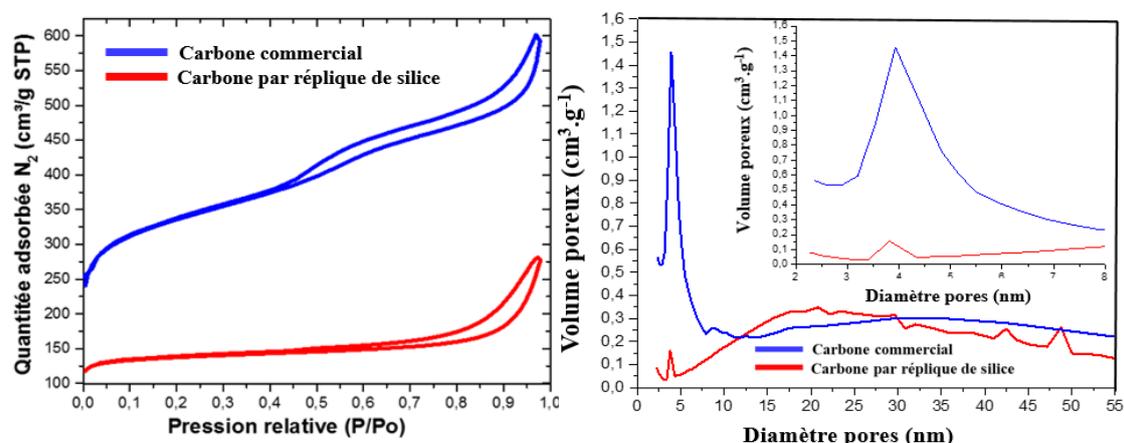


Figure 71: (a) Isotherme d'adsorption/désorption de N_2 à 77 K et (b) Distribution de la taille de pores du carbone commercial (en rouge) et du carbone obtenu par réplique de silice (en bleu).

La porosité du carbone C_{SBA-15} a été observée par microscopie électronique en transmission haute résolution (HR-TEM). Des canaux poreux parallèles sont parfaitement visibles par microscopie électronique à transmission (cf. **Figure 72a**), la largeur des canaux étant mesurée égale à $4.7 \pm 0.6 \text{ nm}$. Afin d'observer les canaux plus en détail, la **Figure 72b** présente une image à fort grandissement et contraste élevé et permet d'observer clairement les parois carbonées (en noir) et les ponts reliant les canaux les uns aux autres.

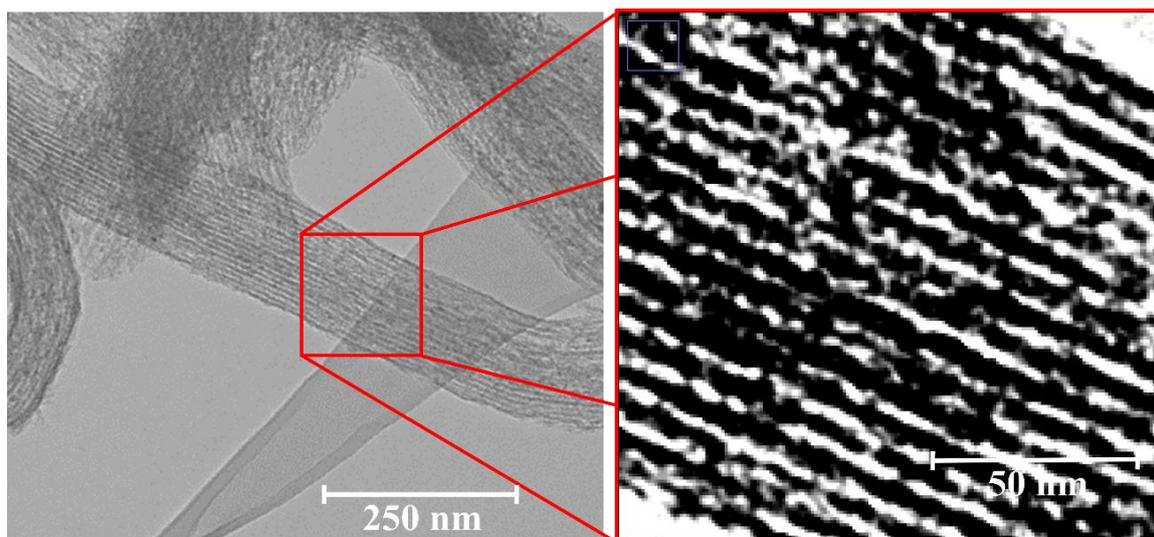


Figure 72: Observation par MET haute résolution du carbone mésoporeux.

II.2. Synthèse des nanoparticules métalliques catalytiques Ni-Pt

La synthèse des nanoparticules est basée sur des travaux antérieurs réalisés à l'IEM dans le cadre de la décomposition de l'ammonia-borane. La synthèse consiste en la réduction de sels métalliques à l'aide d'une solution de NaBH_4 dans l'hydrazine. Le protocole de synthèse est le suivant :

- Les sels métalliques (K_2PtCl_6 et $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) sont introduits dans un Erlenmeyer avec 1 g de CTAB (céthyl-triméthyle ammonium bromide) servant de surfactant. Un volume de 100 mL d'eau distillée est ensuite ajouté, puis le mélange est laissé sous agitation magnétique jusqu'à dissolution totale des sels métalliques dans l'eau,
- Par la suite, 1 g de NaBH_4 est dissous dans 5 mL de solution basique d'hydrazine et d'eau 50:50 en volume puis ajoutée au mélange précédent. Dans un premier temps, un léger dégagement gazeux est observé suite à la réduction des sels métalliques. L'excès de borohydrure de sodium et d'hydrazine est ensuite décomposé rapidement par l'effet catalytique des nanoparticules métalliques formées (cf. réactions 1 et 2, respectivement), produisant une grande quantité d'hydrogène et donc un effet de moussage dans l'Erlenmeyer. Il est nécessaire de laisser le mélange reposer pendant 1 h afin de s'assurer que tout l'excédent du mélange réducteur ait bien été consommé.

Hydrolyse de NaBH_4



Décomposition de l'hydrazine



(Réaction 2)

La séparation est ensuite réalisée par filtration Büchner dans laquelle les nanoparticules métalliques sont récupérées pour un traitement thermique final à 600°C sous vide secondaire.

Plusieurs essais de synthèses ont été réalisés pour la synthèse des nanoparticules métalliques supportées sur carbones. Les conditions de synthèse optimisées en présence de carbone sont les suivantes :

- Les précurseurs métalliques (6 mg de K_2PtCl_6 et 107 mg de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) sont introduits dans un Erlenmeyer avec le CTAB (2.8 g) et 0.5 g de carbone. Le tout est mélangé vigoureusement dans 500 mL d'eau distillée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 24 h afin de mettre le carbone en suspension (étape cruciale en raison du caractère hydrophobe du carbone),
- Le mélange obtenu est alors réduit par l'ajout d'un mélange d'hydrazine et de NaBH_4 sous forte agitation afin d'homogénéiser la nucléation des nanoparticules le plus efficacement possible. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 h. La solution est ensuite centrifugée et rincée trois fois à l'aide d'eau distillée puis d'éthanol. La poudre obtenue est séchée sous vide dynamique à 600°C pendant 1 h afin d'éliminer toutes traces de solvant. La poudre obtenue est alors stockée en boîte à gants sous argon.

La première optimisation a consisté à augmenter le volume du milieu réactionnel (ici jusque 500 mL) afin de diminuer les concentrations des sels métalliques dans la solution. Ceci a permis de multiplier les points de nucléation et par conséquent de diminuer la taille des particules obtenues. La synthèse a également été améliorée en utilisant une corne à ultrasons (Bandelin Sonopuls, 200 W) permettant d'homogénéiser la solution plus rapidement. De plus, la corne à ultrasons est conservée lors de l'étape de réduction permettant de limiter l'agrégation des nanoparticules dès leur formation et donc de réduire la croissance des particules.

II.3. Imprégnation par $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$

L'imprégnation du carbone poreux (commercial ou réplique de silice SBA-15) est réalisée en boîte à gants avec une solution de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ dans le diéthylique-éther (environ 1 mol.L^{-1}). La technique d'imprégnation repose sur la présence de mésopores permettant d'« aspirer » la solution à l'intérieur du carbone par effet capillaire. Cette méthode permet de limiter la présence de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ à la surface du carbone, celui-ci se concentrant préférentiellement dans la porosité. La concentration de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ utilisée est faible (seulement 1 mol.L^{-1}), ce qui permet d'avoir une concentration relativement stable au cours du temps, en dépit de la très faible température d'ébullition de l'éther (34.6°C).

Le carbone (généralement 0.5 g) est imprégné avec la quantité de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ souhaitée millilitre par millilitre avec un passage de 15 min à 70°C sous vide entre chaque ajout afin d'éliminer la plus grande partie de l'éther (**cf. Figure 73**). Une fois que la teneur en $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ souhaitée dans le matériau final est atteinte, le matériau composite est traité thermiquement à 200°C sous vide primaire pendant 12 h afin d'éliminer complètement l'éther et décomposer l'étherate de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. La concentration exacte en $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ de la solution est déterminée avant chaque imprégnation par séchage de 5 mL de solution à 200°C sous vide dynamique pendant 12 h .

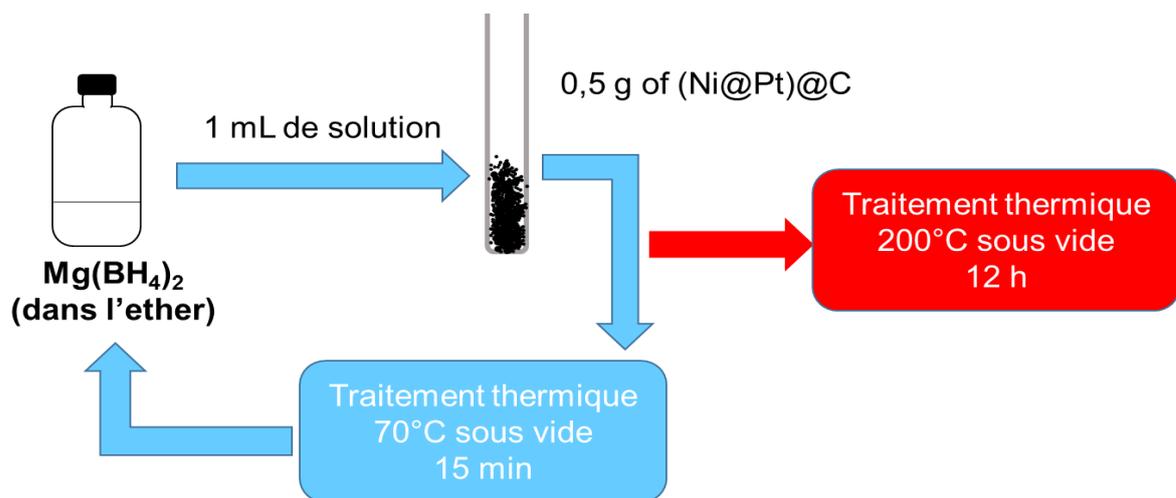


Figure 73: Schéma du protocole d'imprégnation des carbones par effet capillaire.

III. Etude de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ nanoconfiné dans $\text{Ni-Pt}@C_{\text{commercial}}$

III.1. Caractérisation des nanoparticules supportées sur le carbone commercial

Les nanoparticules ont été caractérisées par microscopie électronique en transmission notamment en mode STEM-HAADF (high angle annular dark-field) permettant de distinguer les éléments constituant nos nanoparticules avec un grand contraste en Z. La réduction de la taille des particules selon les différentes optimisations effectuées lors de la réduction des sels métalliques a été observée. Les valeurs données par la suite correspondent à une teneur en catalyseurs Ni-Pt de 5 % massique du matériau final (carbone + nanoparticules) avec un rapport massique Ni / Pt égal à 90 / 10.

Lors de la première synthèse, le volume d'eau était fixé à 500 mL, ce qui a permis d'obtenir des nanoparticules ayant un diamètre moyen de 6.7 nm (**cf. Figure 74a**). Par la suite, le volume de solution a été doublé permettant de diminuer la taille des particules formées à 2.8 nm en moyenne et réduisant drastiquement la distribution de tailles de particules (**cf. Figure 74b**). Pour finir, la mise en place de la corne à ultrasons a eu deux effets. Tout d'abord, une dispersion plus rapide du carbone en solution, réduisant le temps nécessaire de 24 h à 1 h, mais elle a également permis une diminution de la taille des particules formées avec en moyenne 1.9 nm de diamètre (**cf. Figure 74c**). La détermination des diamètres moyen et médian est effectuée à partir de plusieurs centaines de particules à l'aide du logiciel ImageJ (logiciel open source de traitement et d'analyse d'images). Pour rappel, le diamètre médian correspond à la taille pour laquelle le nombre de particules de taille supérieure et le nombre de particules de taille inférieure sont identiques. Les valeurs de diamètres sont données avec un intervalle de confiance de 95 % à partir de l'écart type obtenu pour chaque échantillon. L'ensemble des informations statistiques sur la taille des catalyseurs est résumé dans le Tableau 6.

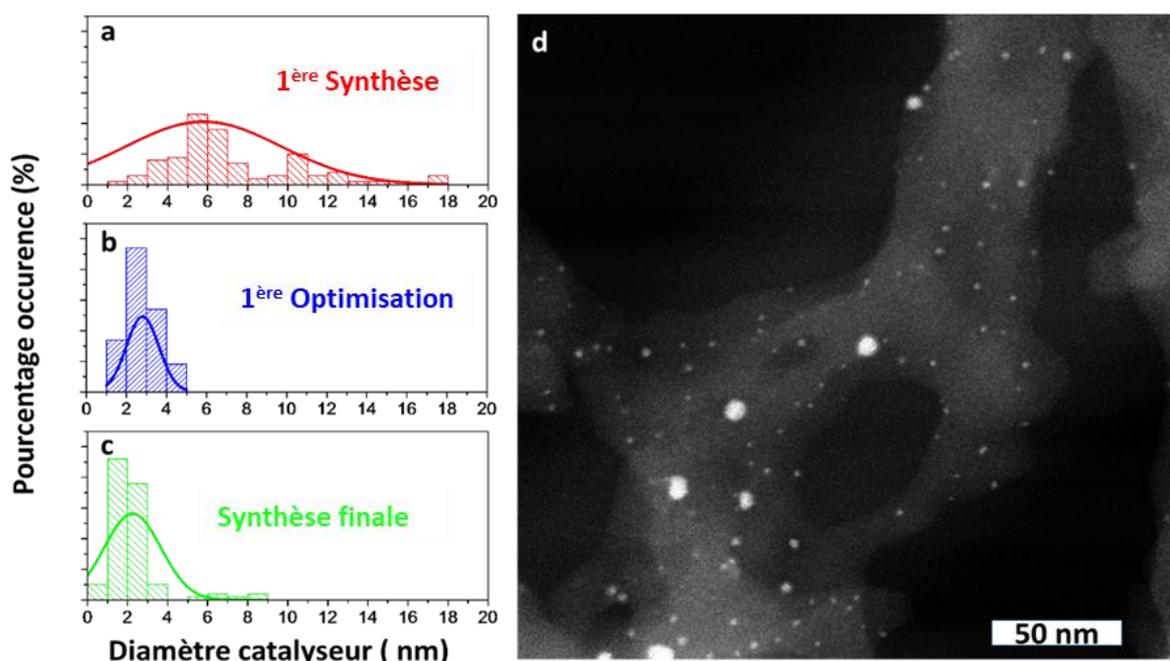


Figure 74: a,b,c) Histogrammes de la répartition des diamètres du catalyseur pour différentes optimisations de synthèses. d) Analyse STEM-HAADF de notre catalyseur supporté sur un carbone commercial après optimisation finale.

Tableau 6 : Tailles du catalyseur métallique obtenu selon trois synthèses différentes

Graphique	Taille catalyseurs min observée (nm)	Taille catalyseurs max observée (nm)	Moyenne (nm)	Valeur médiane (nm)
a	1,3	16,8	6,7	4,7
b	1,2	5	2,8	2,8
c	0,5	10	2,2	1,9

La spectroscopie EDX a permis de déterminer précisément la composition de notre catalyseur (cf. **Figure 75**). Il est composé à 10 % massique de platine et de 90 % massique de nickel, ce qui est en accord avec les masses de précurseurs utilisées pour la synthèse et la composition visée.

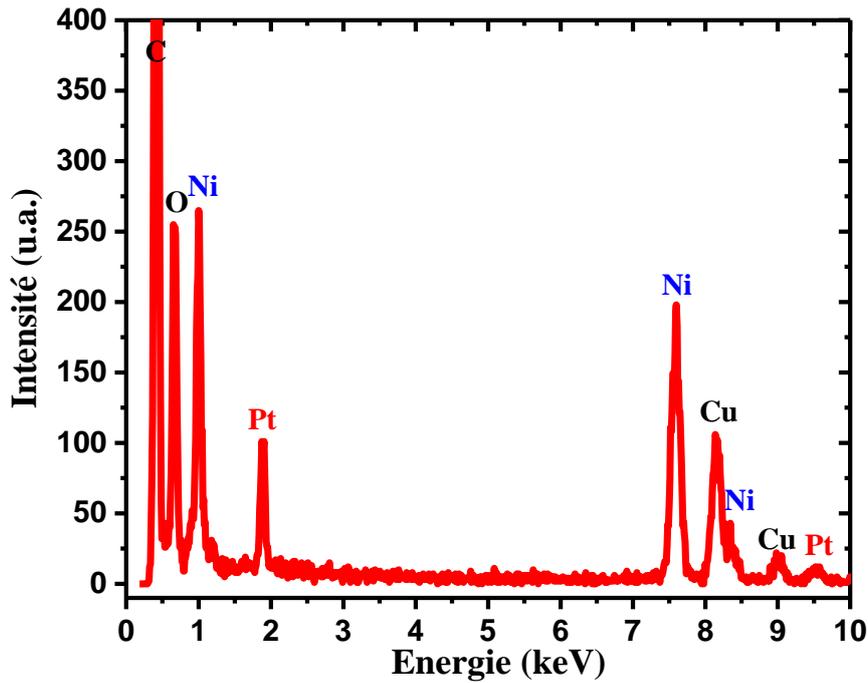


Figure 75: Analyse EDX de notre échantillon de carbone commercial contenant les nanoparticules métalliques Ni-Pt.

L'étude des nanoparticules à un agrandissement plus important a permis de mettre en évidence la formation de nanoparticules avec un cœur de nickel entouré par une couche de platine (cf. **Figure 76**). Il a par ailleurs été possible de mettre en évidence les particules cœur-écorce par spectroscopie EDX réalisée le long d'une ligne traversant la particule. Une concentration plus importante en platine est clairement observée sur les bords de la particule.

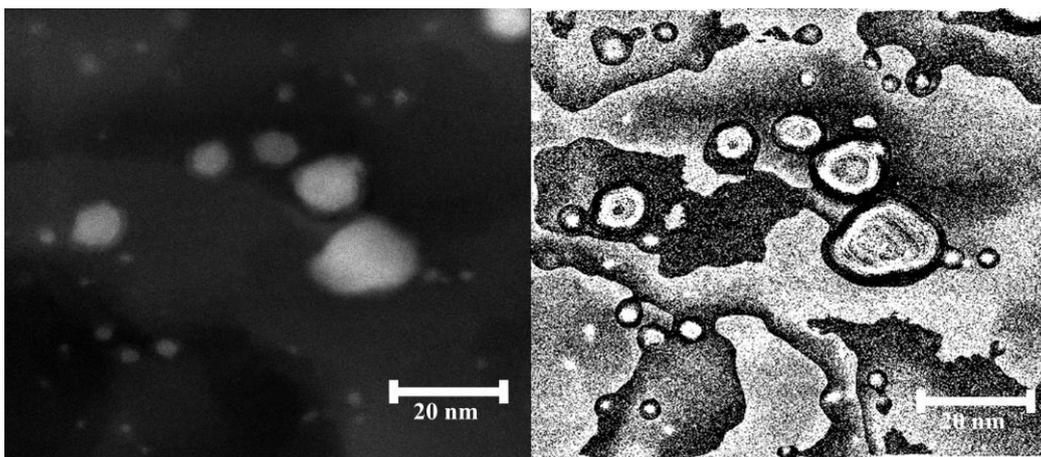


Figure 76: (a) Image STEM-HAADF présentant la caractéristique cœur-coquille de nos nanoparticules. (b) Image en contraste élevé afin de bien mettre en évidence la présence du cœur-coquille sur l'ensemble des nanoparticules.

La formation de particules de type cœur-coquille a été réalisée afin de conserver le cœur de nickel au degré d'oxydation 0 ce qui est généralement difficile pour des particules aussi petites. La couche de platine sert de barrière empêchant de potentielles réactions d'oxydation du nickel. Afin de vérifier le degré d'oxydation du nickel, la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) a été utilisée et a permis de déterminer que le nickel se trouve bien au degré d'oxydation 0 pour les catalyseurs dont la teneur en Pt est au moins de 10 % massique (cf. **Figure 77**). Le spectre de notre échantillon présente les pics caractéristiques Ni L_{2,3} correspondants au nickel 0 avec un pic asymétrique L₃ à 854.7 eV suivi d'un léger épaulement à 861.3 eV et d'un second pic asymétrique L₂ à 872.2 eV (cf. le spectre rouge de la **Figure 77b**). On remarquera également que dans le cas du nickel au degré d'oxydation 0 (cf. spectre de référence de Ni métallique en vert), on n'observe pas de retour à la ligne de base entre les pics L₃ et L₂ contrairement à ce qui est observé sur le spectre de référence pour Ni au degré d'oxydation +2 (NiO en noir). De plus, aucun dédoublement du pic L₂ vers 873 eV n'est observé pour notre échantillon contrairement au spectre de référence de NiO. La non-formation de NiO est finalement confirmée par l'absence de pic dans la gamme d'énergie de l'oxygène entre 520 et 580 eV (cf. encart de la **Figure 77b**).

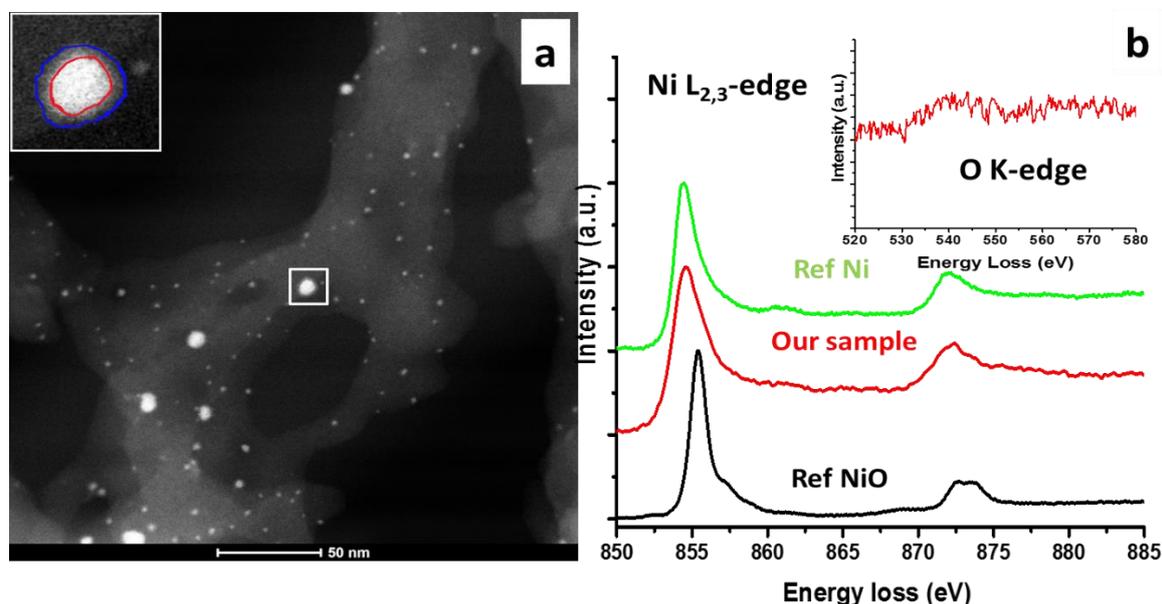


Figure 77: a) Image MET du carbone avec 5 % massique de nanoparticules Ni@Pt. En encart, zoom sur une nanoparticule. b) Spectre EELS au seuil Ni L_{2,3} (références pour Ni et NiO en vert et en rouge, respectivement [148,149]). En encart, spectre au seuil O-K de notre échantillon.

Le cœur de nickel est clairement au degré d'oxydation 0 pour nos nanoparticules catalytiques mettant en évidence l'effet protecteur du platine. D'ailleurs, l'analyse par spectroscopie EELS de nanoparticules de Ni réalisées sans couche de platine a révélé que ces échantillons étaient très oxydés. Comme précédemment rapporté dans la littérature [150], des nanoparticules de Ni de moins de 5 nm s'oxydent rapidement, même à température ambiante. Clairement, le platine joue un rôle important afin d'éliminer ces problèmes d'oxydation et ainsi maintenir l'activité catalytique des nanoparticules.

La faible quantité de platine dans nos échantillons (10 % massique), et donc sa faible épaisseur, rend son analyse compliquée. De plus, les pics d'énergies M_4 et M_5 de Pt sont présents à très hautes énergies ($M_4= 2202$ eV et $M_5=2122$ eV) et notre spectromètre EELS ne permet pas une analyse précise de son degré d'oxydation. Nous pouvons seulement supposer qu'en raison de sa grande stabilité chimique, il se trouve également sous forme métallique dans nos nanoparticules supportées sur carbone.

III.2. Caractérisation de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ supporté sur le carbone Ni-Pt@C_{com}

L'échantillon Ni-Pt@C_{com} obtenu a été imprégné avec 30 % en masse de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, valeur supérieure à la limite théorique maximum de 15 % calculée à partir du volume poreux disponible et de la densité de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. La charge en $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ plus élevée que la limite théorique s'explique par le dépôt du composé à la surface du carbone. L'échantillon a été étudié par diffraction des rayons X dans le but notamment de déterminer quel polymorphe était obtenu en fin de traitement thermique. La **Figure 78** présente les diffractogrammes obtenus à température ambiante de notre matériau composite (digramme rouge) ainsi que les diffractogrammes de la phase $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ (en vert), $\beta\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ (en bleu) et du carbone commercial utilisé pour la synthèse (en noir). Malgré une température de traitement thermique de 200°C, la phase obtenue après imprégnation est la phase α (ou phase basse température). Aucune trace de la phase β (haute température) n'a pu être observée ce qui semble indiquer une stabilisation de la phase α par effet de confinement ou interaction avec la matrice de carbone. En effet, à état massif, la phase $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ n'est stable qu'à des températures inférieures à 190°C.

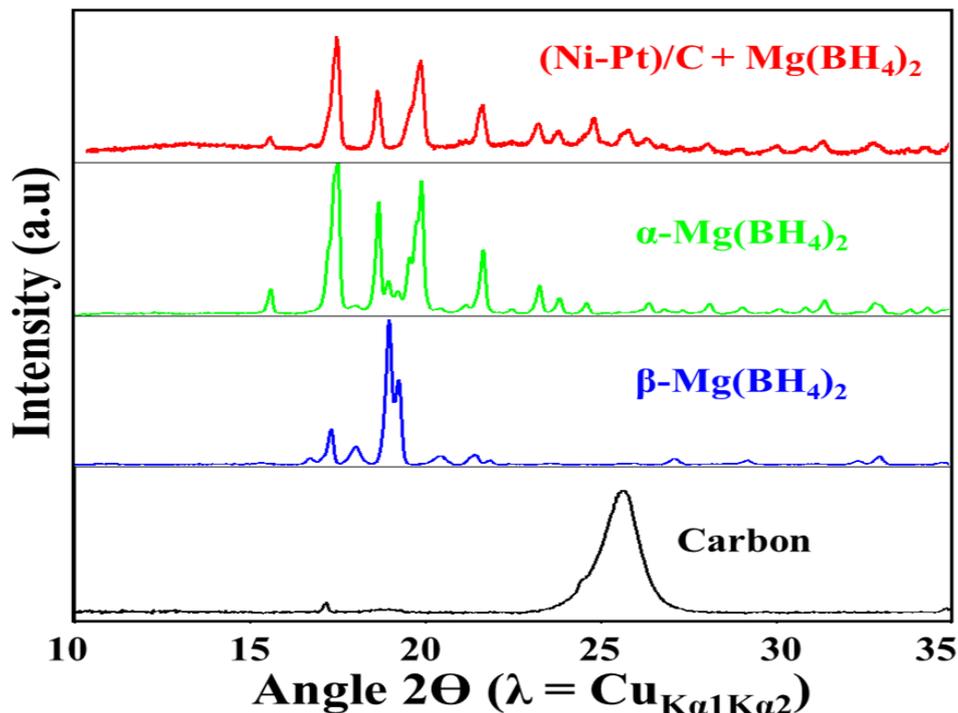


Figure 78: Diffractogrammes des rayons X de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ imprégné dans Ni-Pt@C_{com} (en rouge), de $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ (vert), de $\beta\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ (bleu) et du carbone commercial (noir).

Un affinement structural (profile matching) a été effectué sur notre échantillon afin de déterminer les différents paramètres de maille de α - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ (groupe d'espace P6_122 , $Z=30$) (cf. **Figure 79**). Les paramètres obtenus pour notre échantillon nano-confiné dans le carbone commercial sont les suivants : $a=b=10.347(1)$ Å, $c=37.103(5)$ Å, $V=3440(1)$ Å³, ce qui est en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature ($a=b=10.3355$ Å, $c=37.0891$ Å et un volume de maille de 3431.2 Å³) [60].

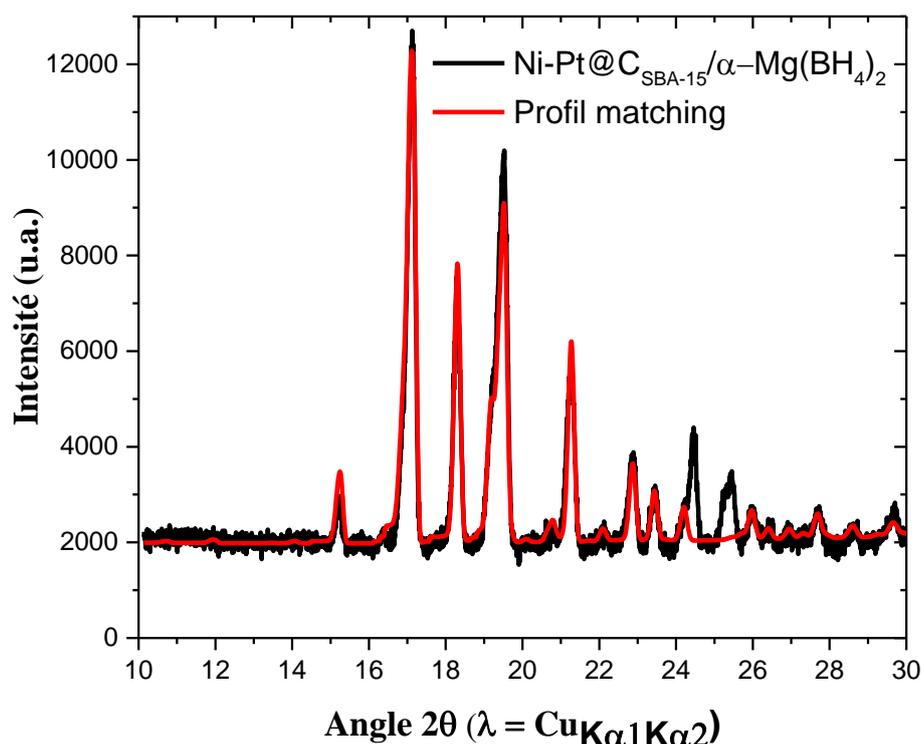


Figure 79: Affinement structural de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ imprégné dans le carbone commercial. Les données utilisées pour l'affinement sont issues des travaux de [60].

La transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ de notre échantillon a été étudiée par diffraction des rayons X en température à l'aide d'un cryo-four. Le programme utilisé est identique à celui décrit dans le chapitre 2 pour l'étude de la phase γ commerciale : un diagramme de diffraction est réalisé tous les 10°C, la montée en température est fixée à 5°C.min⁻¹ avec un temps de stabilisation de 10 min avant chaque acquisition afin d'obtenir une température stable et homogène dans le four.

L'étude en température de notre matériau montre très clairement une stabilisation de la phase α jusque 230°C, soit une température plus élevée d'environ 40°C par rapport à α - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ massif (cf. **Figure 80**). La phase β (maille orthorhombique, groupe d'espace Fddd)

apparaît aux alentours de 230°C pour atteindre son intensité maximale vers 250°C, puis finalement disparaître à 280°C. Les données obtenues en température sur la phase β n'ont pas permis d'obtenir un affinement structural « profile matching » convainquant en raison de la qualité insuffisante des pics de diffraction et il n'a donc pas été possible d'obtenir ses paramètres de maille cristalline. Par ailleurs, le domaine de stabilité thermique de la phase β - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ est assez limité et la phase β se décompose assez rapidement conduisant à des phases amorphes au-dessus de 280°C.

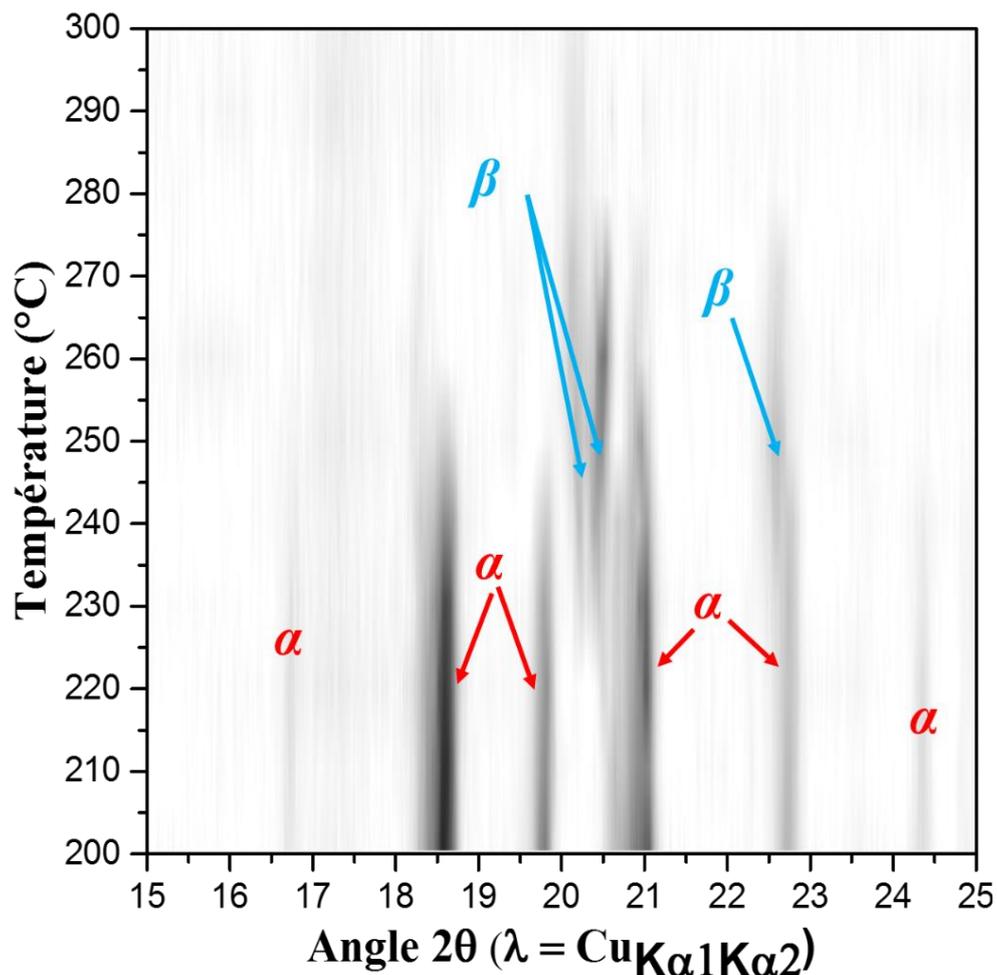


Figure 80: Diffraction des rayons X en température de Ni-Pt@C_{com} imprégné avec $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$

III.3. Décomposition du composite Ni-Pt@C_{com} + $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$

Comme indiqué dans le paragraphe précédent, la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ commence à 230°C. Les phases α et β coexistent entre 230 et 270°C, puis la phase β commence à perdre en intensité jusqu'à ce que le matériau devienne complètement amorphe au-delà de 300°C.

Afin de caractériser la libération d'hydrogène lors de la décomposition de la phase β , nous avons analysé le matériau par spectrométrie de masse. La **Figure 81** montre clairement que la décomposition de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ seul et la décomposition de notre échantillon nanoconfiné en présence de catalyseur ont deux chemins de décomposition différents. Dans le cas de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ commercial (courbe bleue), trois étapes de libération d'hydrogène sont visibles tandis que dans le cas de notre échantillon (courbe rouge), la désorption de l'hydrogène se produit en une seule étape.

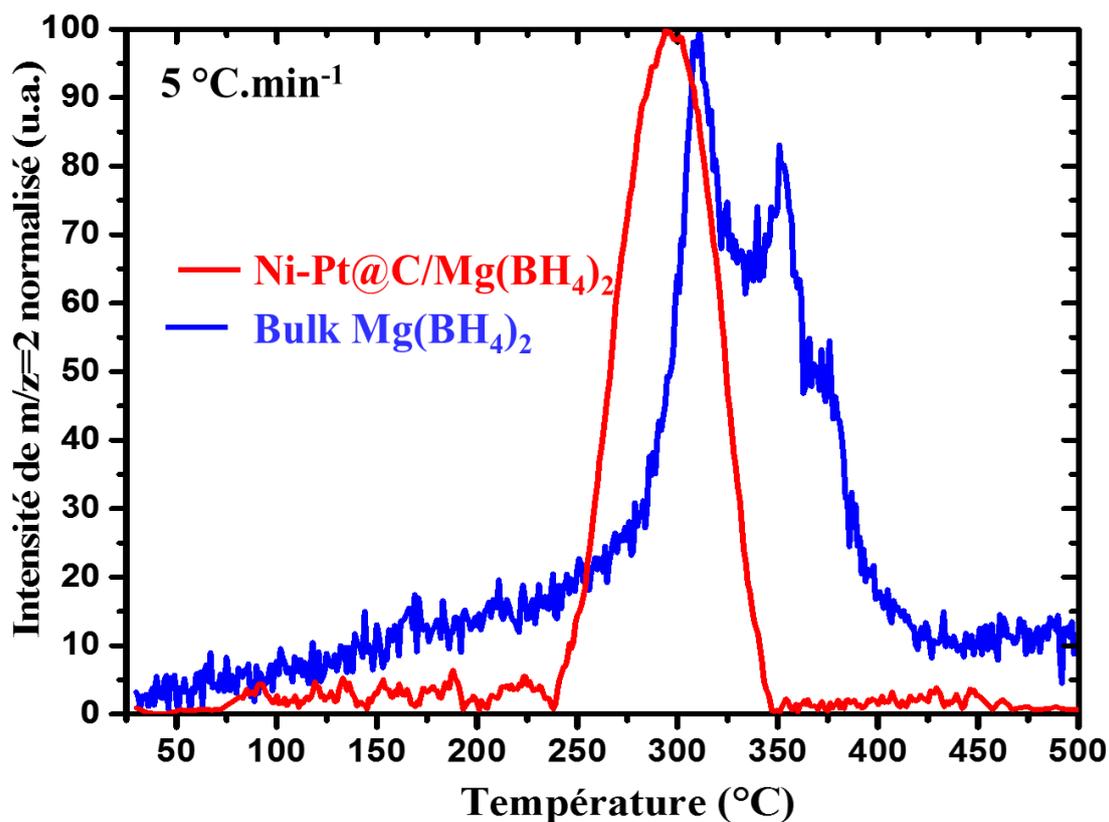


Figure 81: Spectroscopie de masse ($m/z=2$) de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ synthétisé au laboratoire (bleu) et $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ confiné dans $\text{Ni-Pt@C}_{\text{com}}$ (en rouge).

Afin de déterminer si la modification du chemin de décomposition était due au nanoconfinement dans le carbone ou au catalyseur, nous avons réalisé les mêmes analyses sur (1) le même carbone imprégné avec $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ mais sans catalyseur et (2) sur un échantillon obtenu par broyage de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ avec le même catalyseur mais non supporté sur carbone. Les échantillons sont analysés de la même façon par spectroscopie de masse (cf. **Figure 82**). Dans le cas de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ nanoconfiné sans catalyseur (courbe noire), deux étapes de décomposition sont observées. La première qui apparaît à 325 °C peut être attribuée à la décomposition de

$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ à l'intérieur du carbone, tandis que le second pic qui apparaît à 375°C pourrait correspondre à la décomposition de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ qui est seulement déposé à sa surface et se comportant donc comme $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ massif.

D'autre part, lorsque seul le catalyseur est ajouté à $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ (sans support carboné), trois pics fins de désorption d'hydrogène sont visibles à 260°C , 350°C et 375°C (cf. **courbe bleue de la Figure 82**). L'absence d'un support carboné diminue significativement l'effet catalytique des nanoparticules Ni-Pt cœur-coquille, mettant en évidence l'importance de l'effet combiné du nanoconfinement et de la catalyse dans le cas de la décomposition de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$.

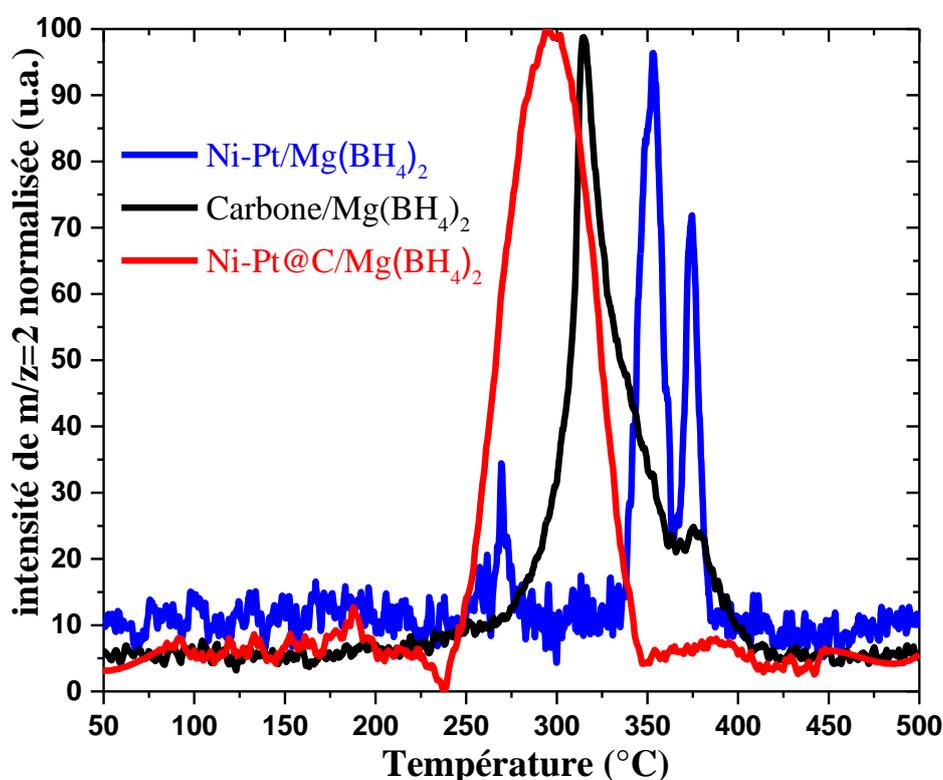


Figure 82: Désorption d'hydrogène enregistrée par spectroscopie de masse ($m/z=2$) de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ nanoconfiné dans Ni-Pt@C_{com} (en rouge), $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ nanoconfiné dans le carbone (en noir) et $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ mélangé aux nanoparticules Ni-Pt (en bleu).

III.4. Energie d'activation et cinétique de Ni-Pt@C_{com}+Mg(BH₄)₂

Dans un premier temps, nous avons essayé de déterminer l'énergie d'activation de la réaction de désorption en utilisant l'équation de Kissinger à partir de courbes DSC enregistrées à différentes vitesses de chauffe. Mais la forte largeur des pics endothermiques de désorption de H₂ a rendu difficile l'identification du maximum des pics. De ce fait, le tracé de Kissinger a montré une faible linéarité et n'a pas permis un calcul fiable de l'énergie d'activation. Dans le but de s'assurer de respecter les limitations liées à l'utilisation de l'équation de Kissinger, nous avons décidé de réaliser l'analyse par spectroscopie de masse afin d'obtenir le pic correspondant au relargage du dihydrogène ($m/z=2$). Grâce à cette méthode, il nous a été possible d'obtenir un signal correct et de bien visualiser le déplacement du pic en fonction de la vitesse de chauffe (cf. **Figure 83a**). L'énergie d'activation de notre composé Mg(BH₄)₂ + Ni-Pt@C_{com} est égale à 174 ± 14 kJ.mol⁻¹ (cf. **Figure 83b**), soit une valeur bien inférieure à celle de 340 kJ.mol⁻¹ rapportée dans la littérature [91] ou aux valeurs que nous avons déterminées précédemment (cf. Tableau 7) pour γ -Mg(BH₄)₂ commercial (395 kJ.mol⁻¹) ou β -Mg(BH₄)₂ massif produit au laboratoire (347 kJ.mol⁻¹).

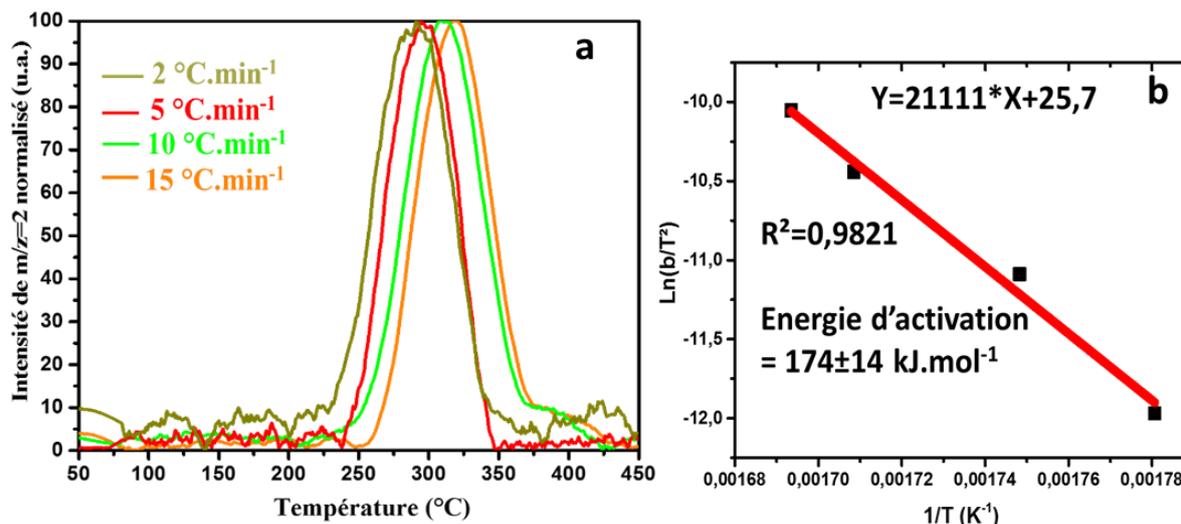


Figure 83: (a) Désorption de H₂ ($m/z=2$) obtenue par TG-MS à différentes vitesses de chauffe pour Mg(BH₄)₂ imprégné dans Ni-Pt@C_{com}, (b) Droite de Kissinger permettant de déterminer l'énergie d'activation de la réaction de désorption.

Une étude de Fichtner et al. [91] a montré une baisse similaire de l'énergie d'activation de Mg(BH₄)₂ par effet de nano-confinement : 310.7 kJ.mol⁻¹ pour le borohydrure

seul et $176.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le composé nano-confiné dans un carbone. Dans notre cas, il y a clairement un avantage à concilier effet de confinement et ajouts de nanoparticules catalytiques puisque l'énergie d'activation est de $262 \pm 11 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ nano-confiné dans le carbone mésoporeux commercial sans catalyseur (cf. Tableau 7). Le plus intéressant est le fait que, dans le cas de notre échantillon $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + \text{Ni-Pt}@C_{\text{com}}$, le relargage d'hydrogène se produit en une seule étape à une température comprise entre 250 et 300°C .

Tableau 7 : *Energies d'activation pour la réaction de désorption de H_2 de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ et de ses différents matériaux composites.*

Matériau	Energie d'activation (kJ.mol^{-1})
Littérature $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	340
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ dans $\text{Ni-Pt}@C_{\text{commercial}}$	174 ± 14
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ dans $C_{\text{commercial}}$	262 ± 11
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ commercial	395 ± 30
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ laboratoire	347 ± 17

La quantité d'hydrogène libérée par notre échantillon $\text{Ni-Pt}@C_{\text{com}}$ chargé avec 30 % en masse de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ a été mesurée par une méthode volumétrique (cf. **Figure 84**). En théorie, avec cette charge, notre échantillon devrait permettre une désorption de 4.5 % massique d'hydrogène, c'est-à-dire en prenant en compte la masse totale du matériau : carbone + nanoparticules de Ni-Pt + $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. Le résultat montre clairement une désorption totale à 400°C avec la désorption de 8 atomes d'hydrogène par unité formulaire de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, la majorité de la libération de l'hydrogène étant observable à 300°C en accord avec les observations faites précédemment par spectrométrie de masse et diffraction des rayons X en température.

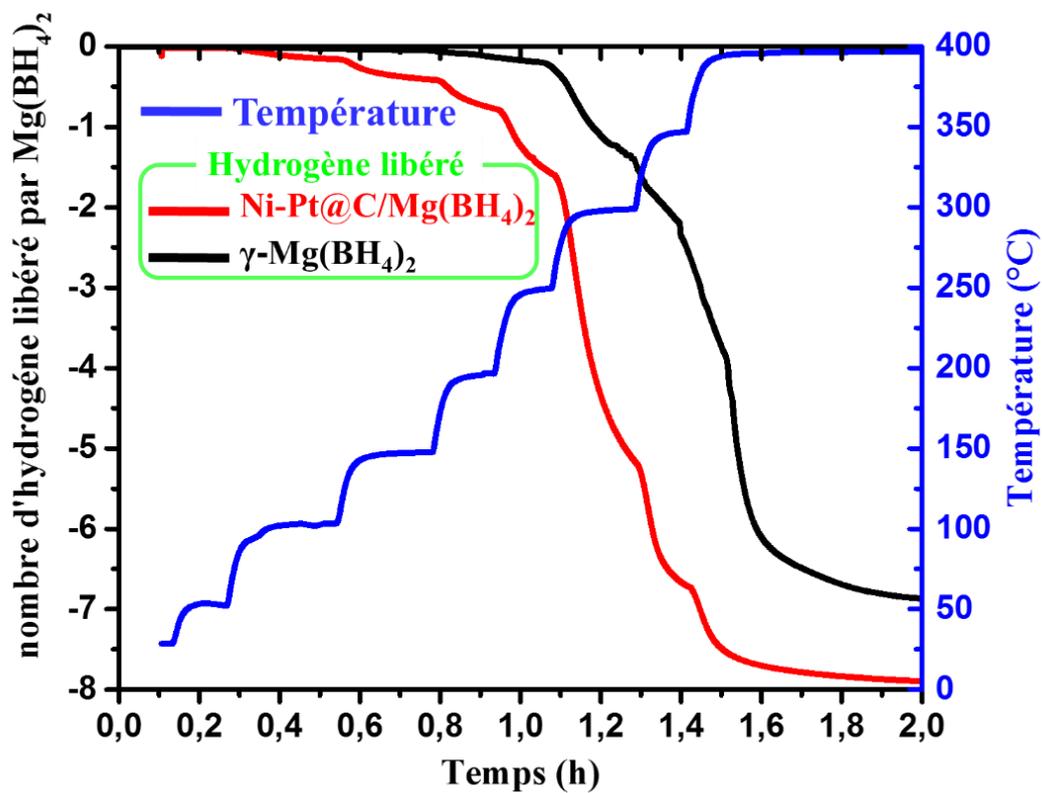


Figure 84: Analyse volumétrique de la désorption de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + \text{Ni-Pt@C}_{\text{com}}$ (en rouge) et de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ commercial (en noir). La rampe de température est représentée en bleu.

IV. Etude de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ nanoconfiné dans $\text{Ni-Pt}@C_{\text{SBA-15}}$

IV.1. Caractérisation des nanoparticules métalliques Ni-Pt supportées sur $C_{\text{SBA-15}}$

Les nanoparticules de Ni-Pt ont été caractérisées par microscopie électronique en transmission à la fois en mode STEM-HAADF (cf. **Figure 85a**) et en mode HRTEM (cf. **Figure 85b**). Dans le cas de l'imagerie STEM et en regardant des particules selon différents angles de tilt, il a été possible de clairement observer qu'une grande majorité des nanoparticules étaient bien présentes dans les canaux mésoporeux du carbone et non pas simplement déposées à sa surface. La présence des nanoparticules Ni-Pt dans la porosité du carbone permettra par la suite d'avoir un contact intime entre $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ et ses nanoparticules.

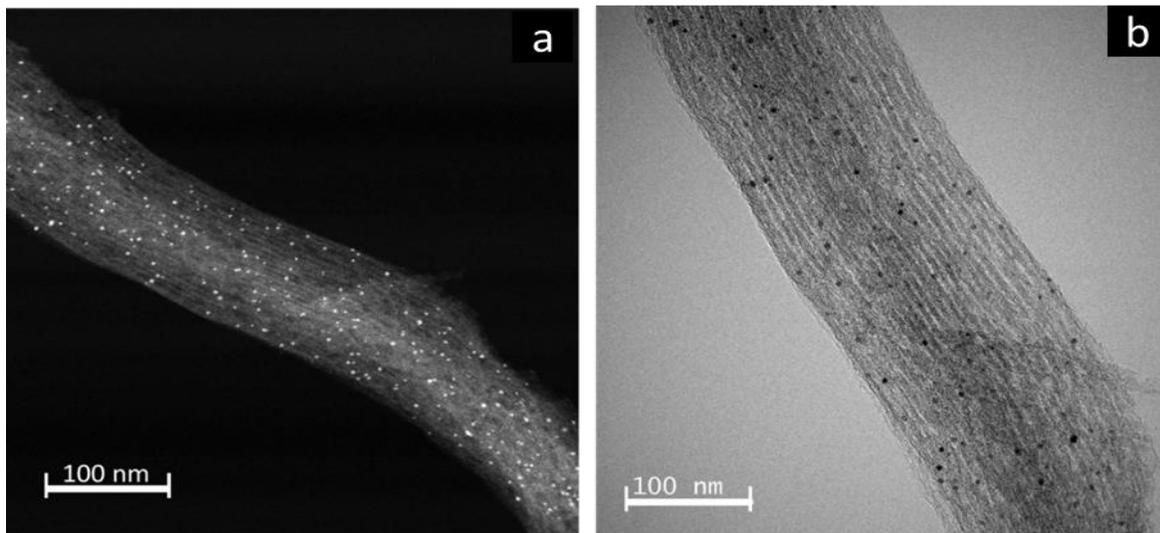


Figure 85: Observations par (a) STEM HAADF et (b) HRTEM des nanoparticules de Ni-Pt nucléées dans le carbone $C_{\text{SBA-15}}$. Les nanoparticules de Ni-Pt apparaissent en blanc en STEM HAADF et en noir en mode HRTEM.

La distribution de taille des nanoparticules a été obtenue (cf. **Figure 86**) à partir de plusieurs centaines de nanoparticules et en utilisant les clichés STEM-HAADF puisqu'il s'agit du mode d'imagerie permettant le meilleur contraste entre les nanoparticules métalliques et le carbone. La taille des particules est comprise entre 0.47 nm et 3.4 nm. La taille moyenne des nanoparticules a été estimée à 1.9 ± 0.5 nm avec une médiane très proche de 1.8 nm.

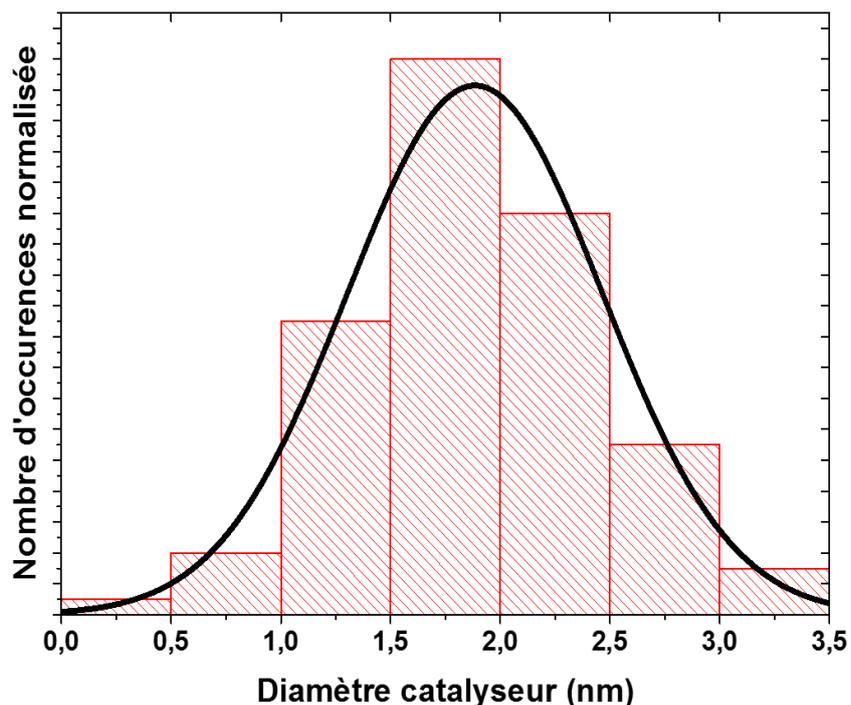


Figure 86: Distribution de la taille des particules de Ni-Pt déterminée à partir d'images STEM-HAADF pour l'échantillon produit à partir de C_{SBA-15} .

La charge en particules métalliques du carbone C_{SBA-15} est de 5 % massique, sa composition est identique à celle étudiée précédemment dans le cas du Ni-Pt@ C_{com} avec une composition massique de 10 % Pt et 90 % Ni. Les informations obtenues par EDX sont en accord avec le rapport Ni/Pt visé et permettent d'affirmer que la totalité des sels métalliques initialement introduits avec le carbone ont bien été réduits et leurs résidus complètement éliminés lors des différentes étapes de lavage. Les nanoparticules de Ni-Pt formées se trouvent également sous la forme de cœur-coquille (cf. **Figure 87a**) comme nous l'avons observé précédemment dans le cas de la synthèse avec le carbone mésoporeux commercial. Une analyse fine avec la sonde EDX a été réalisée le long d'une nanoparticule (cf. **Figure 87b**). La formation d'un cœur de Ni entourée d'une coquille de Pt est clairement confirmée avec une forte concentration en platine détectée par EDX en périphérie de la particule (courbe rouge), tandis qu'une forte concentration en nickel est détectée au centre de la particule (courbe bleue).

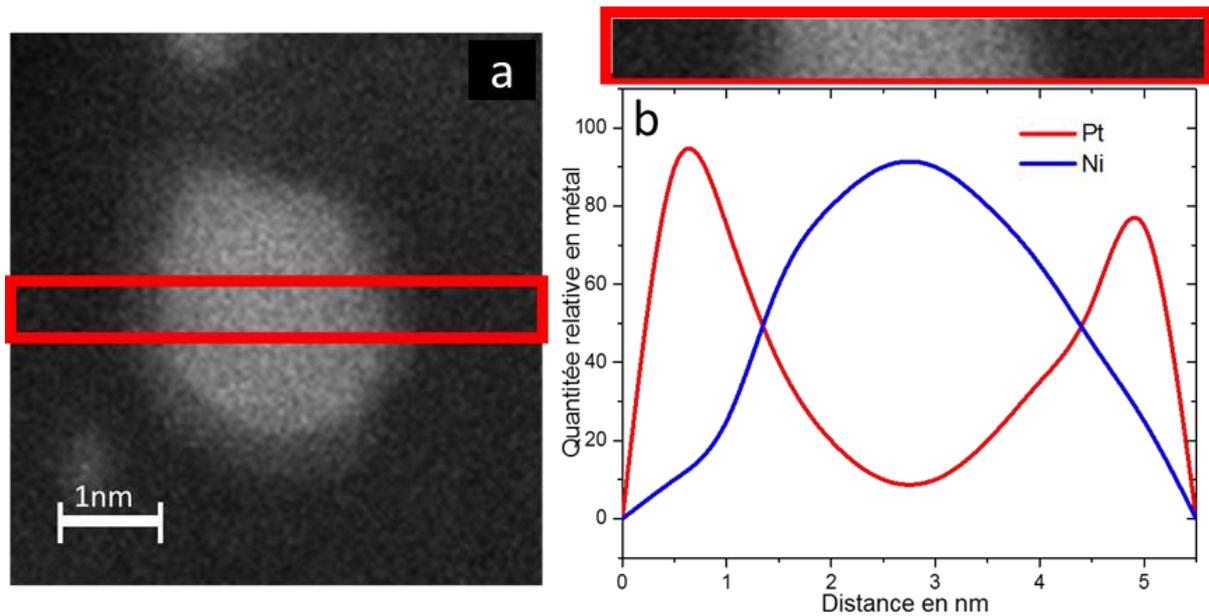


Figure 87: a) observation STEM HAADF b) Profil EDX obtenu le long d'une nanoparticule de Ni-Pt montrant que le cœur est constitué de nickel et l'écorce de platine.

IV.2. Caractérisation de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ supporté sur Ni-Pt@ $\text{C}_{\text{SBA-15}}$

L'échantillon obtenu après imprégnation du carbone $\text{C}_{\text{SBA-15}}$ avec la solution de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ puis séchage a été étudié par diffraction des rayons X (cf. **Figure 88**). La charge en $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ du matériau final est ici de 60 % massique, valeur supérieure à la limite théorique maximum de 40 % calculée à partir du volume poreux disponible et de la densité de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. La charge en $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ plus élevée que la limite théorique s'explique par le dépôt du composé à la surface du carbone.

Malgré une température de traitement thermique finale de 200°C, la phase obtenue après imprégnation est la phase $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ (ou phase basse température), comme nous l'avons observé dans le cas du carbone commercial. Un affinement de type « profile matching » a été effectué afin de déterminer les paramètres de maille de $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ dans cet échantillon (groupe d'espace P6_122 , $Z=30$). Les paramètres obtenus pour l'échantillon nanoconfiné dans $\text{C}_{\text{SBA-15}}$ sont les suivants : $a=b=10.433(4)$ Å, $c=37.403(5)$ Å, $V=3525(1)$ Å³, soit des paramètres légèrement plus grands que ceux rapportés dans la littérature ($a=b=10.3355$ Å, $c=37.0891$ Å et $V=3431.2$ Å³ [60] et que ceux déterminés avec le carbone mésoporeux commercial ($a=b=10.347(1)$ Å, $c=37.103(5)$ Å, $V=3440(1)$ Å³). Le volume de maille de $\alpha\text{-$

Mg(BH₄)₂ avec Ni-Pt@C_{SBA-15} est ainsi plus grand de 2.5 % par rapport à Mg(BH₄)₂ supporté sur Ni-Pt@C_{com}.

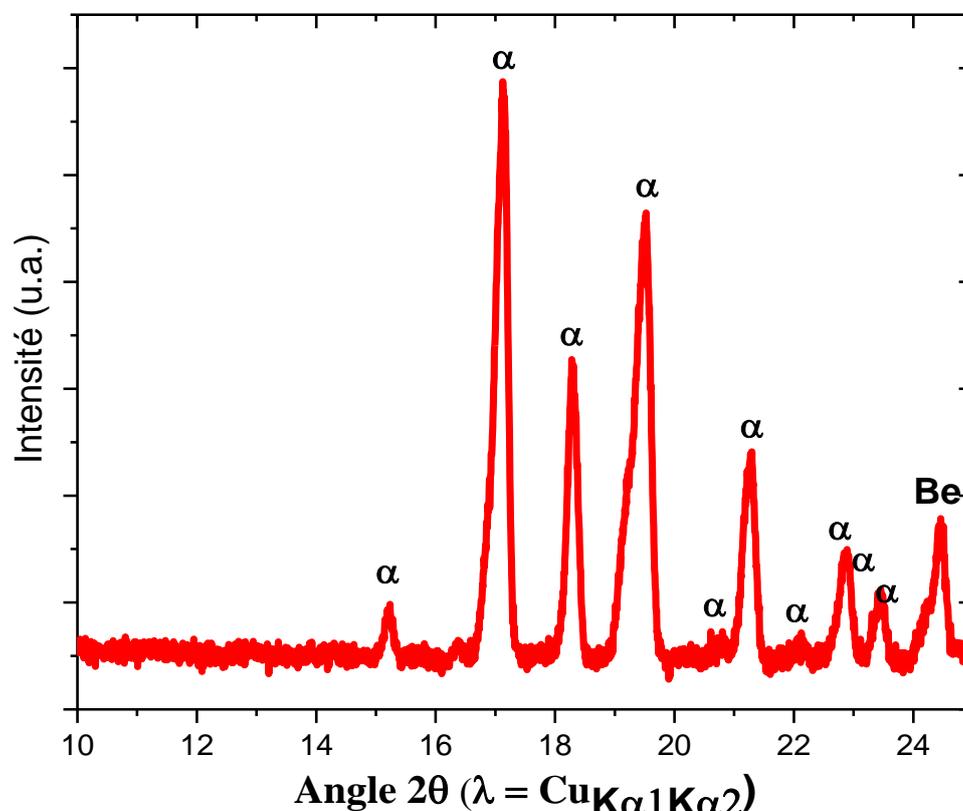


Figure 88: Diffractogramme de rayons X de Mg(BH₄)₂ supporté sur Ni-Pt@C_{SBA-15}.

IV.3. Décomposition du composite Mg(BH₄)₂ + Ni-Pt@C_{SBA-15}

Comme pour le composite obtenu avec le carbone poreux commercial, la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ se produit ici vers 230°C. Les phases α et β coexistent entre 230 et 250°C puis, au-delà de 270°C, la phase β commence à perdre en intensité et, enfin, le matériau devient complètement amorphe vers 300°C. Afin de caractériser la libération d'hydrogène lors de la décomposition de la phase β , nous avons analysé le matériau Mg(BH₄)₂ + Ni-Pt@C_{SBA-15} par spectroscopie de masse. La **Figure 89** montre clairement que la décomposition de Mg(BH₄)₂ nanoconfiné avec le catalyseur se produit en une seule étape avec un maximum à 280°C (cf. courbe rouge). Le chemin de décomposition semble identique à celui observé dans le cas de l'échantillon nano-confiné dans le carbone commercial.

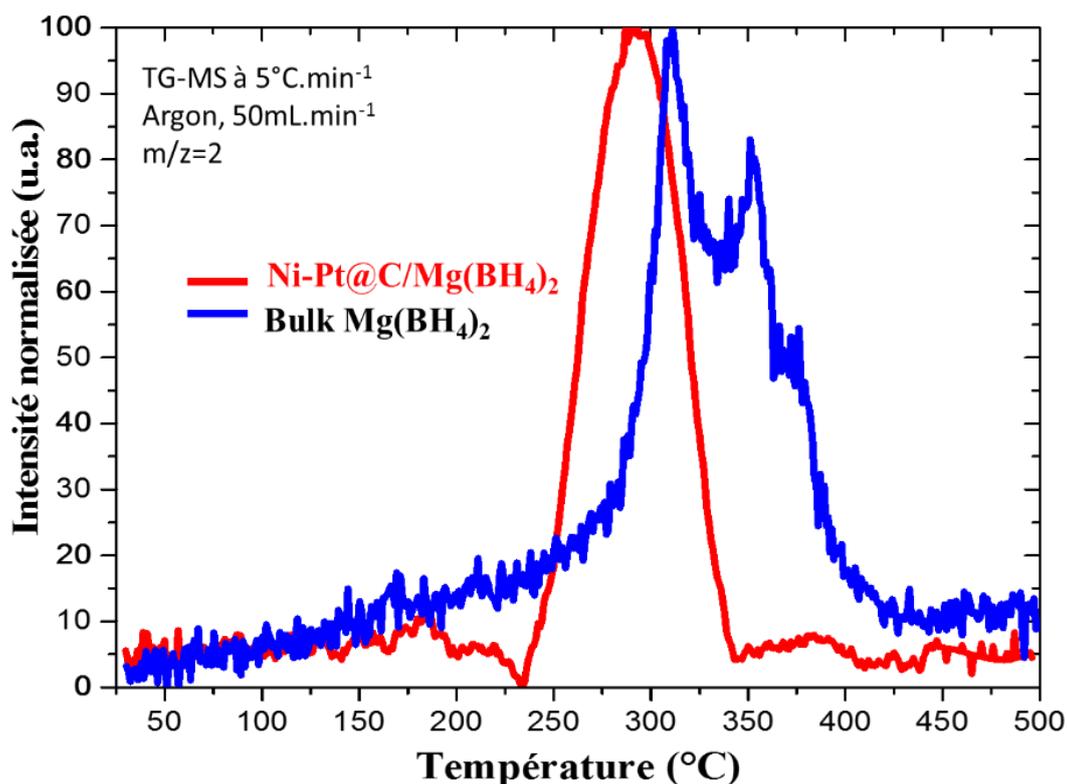


Figure 89 : Spectroscopie de masse ($m/z=2$) de $Mg(BH_4)_2 + Ni-Pt@C_{SBA-15}$ (en rouge) et de $Mg(BH_4)_2$ massif obtenu au laboratoire (en bleu).

IV.4. Energie d'activation et cinétique de $Mg(BH_4)_2 + Ni-Pt@C_{SBA-15}$

L'énergie d'activation de la désorption de H_2 a été déterminée à partir des spectres de masse ($m/z=2$) enregistrés à différentes vitesses de chauffe (cf. **Figure 90a**). Une énergie de $165 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a été obtenue, ce qui est largement inférieure à la valeur de 340 kJ.mol^{-1} rapportée dans la littérature pour $Mg(BH_4)_2$ [91] et une valeur même légèrement plus basse que celle calculée précédemment pour le matériau composite utilisant le carbone poreux commercial (cf. **Tableau 8**).

Tableau 8 : *Energies d'activation pour la réaction de désorption de H₂ de Mg(BH₄)₂ et de ses différents matériaux composites.*

Matériau	Energie d'activation (kJ.mol ⁻¹)
Mg(BH ₄) ₂ dans Ni-Pt@C _{SBA-15}	165±10
Mg(BH ₄) ₂ dans Ni-Pt@C _{commercial}	174±14
Mg(BH ₄) ₂ dans C _{commercial}	262±11
Mg(BH ₄) ₂ commercial	395±30
Littérature Mg(BH ₄) ₂	340
Mg(BH ₄) ₂ laboratoire	347±17

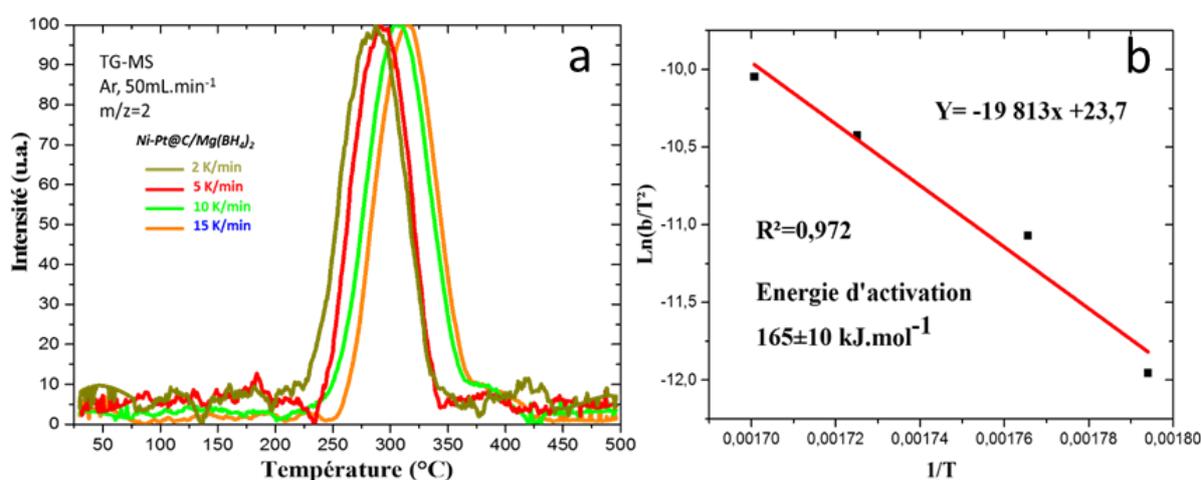


Figure 90: (a) Désorption de H₂ (m/z=2) à différentes vitesses de chauffe pour Mg(BH₄)₂ + Ni-Pt@C_{SBA-15}, (b) Tracé de Kissinger pour le calcul de l'énergie d'activation.

La quantité d'hydrogène libérée par l'échantillon Ni-Pt@C_{SBA-15} chargé avec 60 % en masse de Mg(BH₄)₂ a été mesurée par volumétrie. En théorie, avec cette teneur en Mg(BH₄)₂, l'échantillon devrait permettre la désorption de 9 % massique d'hydrogène (en prenant en compte la masse totale du matériau : carbone + nanoparticules + Mg(BH₄)₂). Le résultat montre clairement une désorption rapide et totale à 350°C avec la libération de 8 atomes d'hydrogène par unité formulaire (cf. **Figure 91**). La cinétique est particulièrement rapide puisque tout l'hydrogène est désorbé en moins d'une heure à cette température finale de 350°C.

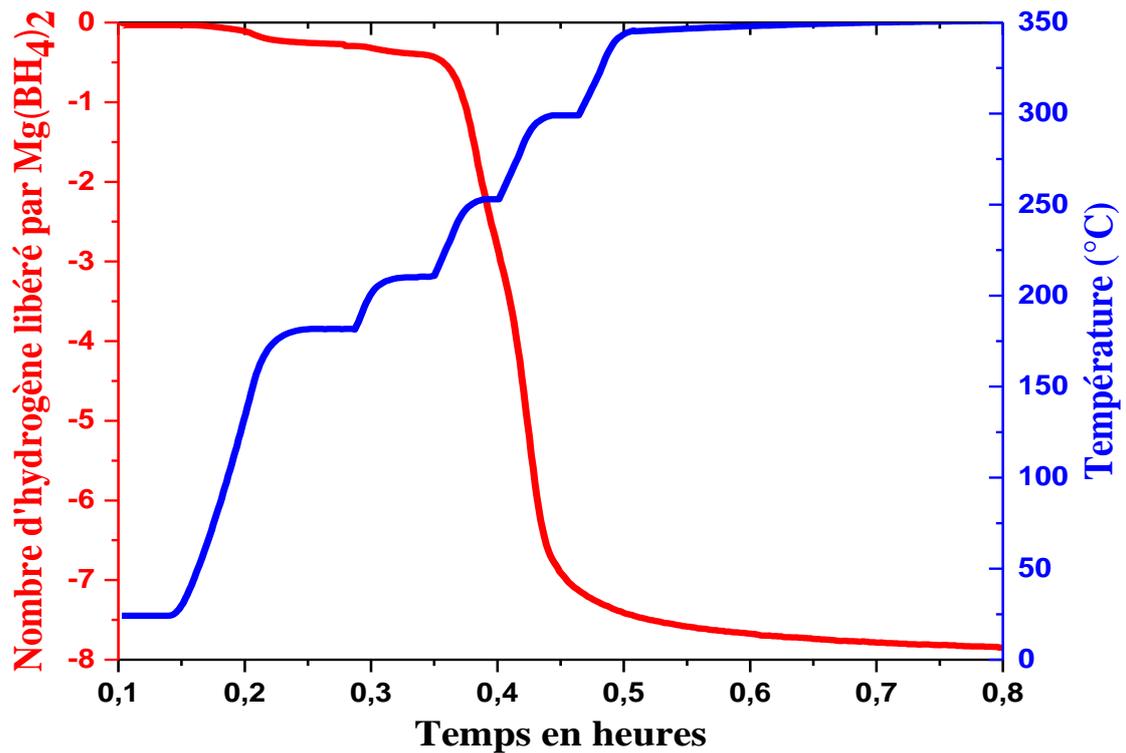


Figure 91 : Analyse volumétrique de la désorption de Ni-Pt@C_{SBA-15} +Mg(BH₄)₂. La rampe de température est représentée en bleu.

Afin de comparer les cinétiques de réaction de nos deux matériaux composites Ni-Pt@C+Mg(BH₄)₂ et celle de Mg(BH₄)₂ massif, la quantité d'hydrogène libérée a été tracée en fonction de la température (cf. **Figure 92**). Le borohydrure de magnésium après imprégnation dans Ni-Pt@C_{SBA-15} est clairement celui qui présente les meilleures performances de désorption d'hydrogène avec une décomposition totale à 350°C contre 400°C dans le cas de Mg(BH₄)₂ confiné dans Ni-Pt@C_{com}. L'amélioration cinétique est très significative puisque dans les mêmes conditions Mg(BH₄)₂ massif n'a désorbé que la moitié de sa teneur en hydrogène à 400°C (cf. courbe noire).

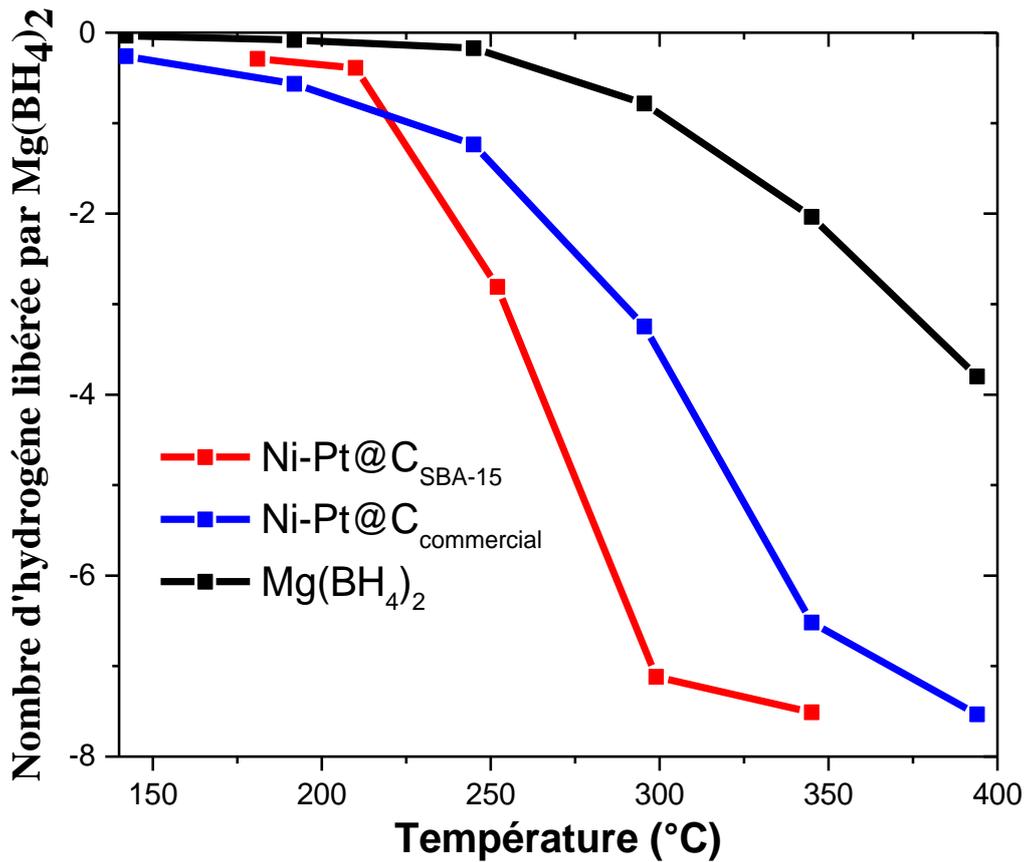


Figure 92: Quantités d'hydrogène désorbées en fonction de la température pour $Mg(BH_4)_2$ (en noir) et $Mg(BH_4)_2$ confiné dans deux carbones différents chargés en particules Ni-Pt.

Puisque la désorption d'hydrogène se déroule en une seule étape, que son rendement est proche de 100 % et qu'aucune trace de diborane n'est détectée par spectrométrie de masse, l'une des deux réactions suivantes est réalisée :



Dans le but de conclure sur la formation ou non de MgB_2 lors de la désorption thermique, une étude par microscopie électronique en transmission et notamment par diffraction électronique a été effectuée sur l'échantillon $Ni\text{-Pt@C}_{SBA-15} + Mg(BH_4)_2$ désorbé à 400°C (cf. **Figure 93**). Des plaquettes d'environ 5 nm de longueur sont visibles, mais il reste difficile de connaître leur exacte localisation (dans les canaux mésoporeux ou non).

Le cliché de diffraction électronique présente des anneaux bien définis qui peuvent être indexés dans la maille cristalline de MgB_2 ou de MgO En effet, les clichés de diffraction électronique de MgO et de MgB_2 sont malheureusement très semblables et il est donc compliqué de distinguer ces deux composés par cette méthode [151]. Toutefois, des analyses simultanées par spectroscopie EDX montrent indiscutablement un rapport Mg/B égal à $\frac{1}{2}$ dans la zone de diffraction. Aucune ségrégation entre Mg et B ne semble se produire lors du traitement thermique, ce qui semble indiquer la formation de MgB_2 et non pas de $\text{Mg} + 2\text{B}$.

Par ailleurs, les nanoparticules catalytiques Ni-Pt restent inchangées tant au niveau de leur morphologie que de leur composition lors de la désorption d'hydrogène, même lorsque le traitement thermique est prolongé pendant plusieurs jours à 450°C . Clairement, les nanoparticules Ni-Pt cœur-coquille que nous avons préparées présentent une bonne stabilité chimique, ce qui en fait un catalyseur particulièrement robuste. Toutefois, des études par spectroscopie EELS sur des échantillons à teneurs plus faibles en platine ont néanmoins mis en évidence une altération du nickel, avec la formation potentielle de Ni_2B .

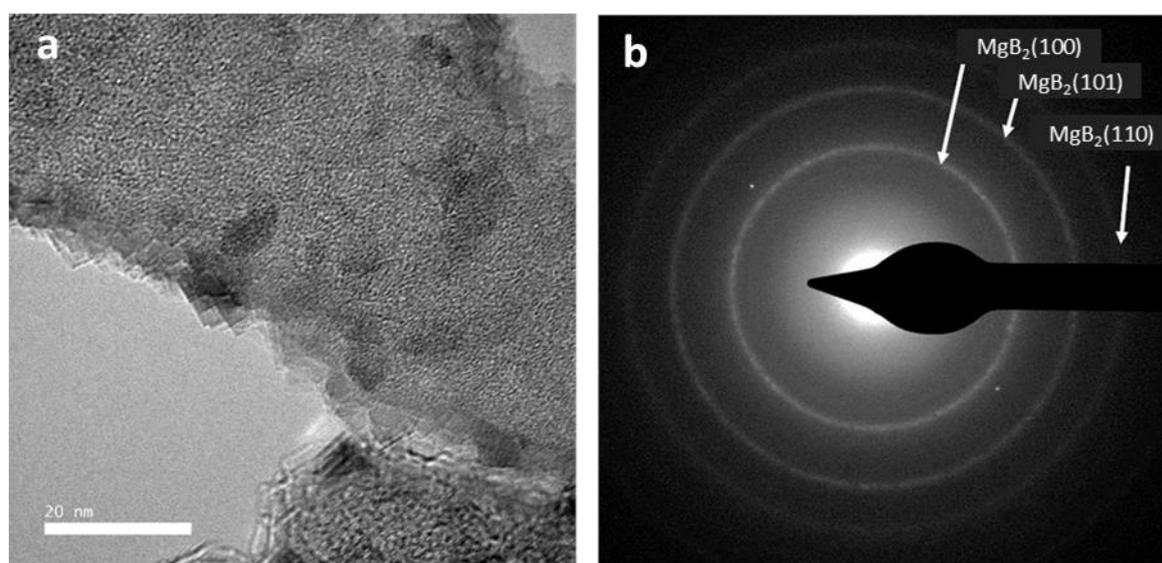


Figure 93: (a) Image MET-HR de $\text{Ni-Pt}@C_{\text{SBA-15}} + \text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ désorbé à 400°C , (b) Cliché de diffraction électronique sur une plaquette révélant la formation de MgB_2 sous forme hexagonal.

Des essais de réhydrogénation du matériau composite $\text{Ni-Pt}@C_{\text{SBA-15}} + \text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ désorbé à 400°C ont bien sûr été menés sur le banc volumétrique. Malheureusement, sous 100

bars de H₂ et des températures allant de 50 à 400°C, aucune capacité significative d'absorption n'a été mesurée.

V. Conclusion

Un protocole de synthèse de particules Ni-Pt cœur-coquille supportées sur carbone poreux a été mis en place. Ce protocole a été optimisé à l'aide d'un carbone poreux commercial dans le but de réduire la durée de synthèse et de diminuer la taille des particules Ni-Pt obtenues à environ 2 nm. Ces matériaux Ni-Pt@C ont ensuite été imprégnés par des solutions de Mg(BH₄)₂ dans le diéther. L'échantillon préparé à partir du carbone issu de réplique de silice, échantillon dénoté Ni-Pt@C_{SBA-15}, permet la décomposition intégrale de Mg(BH₄)₂ à 300°C avec une cinétique rapide et sans production de diborane. Le carbone C_{SBA-15} a permis d'atteindre une charge en Mg(BH₄)₂ de 60 % massique, ce qui conduit à une désorption en hydrogène de 9 % massique pour le matériau complet. Bien que la présence de nanoparticules de MgB₂ ait été mise en évidence pour le matériau désorbé à 400°C par spectroscopie EELS et diffraction des électrons, il n'a malheureusement pas été possible de réaliser la réhydrogénation sous 100 bars d'hydrogène et des températures atteignant 400°C.

Au-delà d'une charge de 30 % massique pour Ni-Pt@C_{com} et 60 % massique pour Ni-Pt@C_{SBA-15}, l'excédent de Mg(BH₄)₂ est présent à la surface du carbone et se décompose de la même manière que le matériau massif avec une température de fin de décomposition de plus de 400°C. L'effet du nano-confinement n'est donc plus observé pour une charge trop importante, avec une température de décomposition du second pic équivalent à ce que l'on peut observer dans le cas du second et troisième pic du borohydrure de magnésium sous sa forme massive.

Conclusion Générale

La majorité des énergies renouvelables (solaire, éolien...) sont des énergies intermittentes et nécessitent de ce fait des moyens de stockage efficaces et respectueux de l'environnement. L'hydrogène présente ici un intérêt important, puisque via des électrolyseurs réversibles, il permet de stocker l'énergie. Bien que l'hydrogène soit sans aucun doute un des vecteurs énergétiques du futur, son stockage reste cependant problématique. Il s'agit en effet d'un gaz possédant une masse volumique très faible. Afin de le rendre plus dense et ainsi avoir un dispositif de stockage plus compact, il existe néanmoins différentes solutions comme le stockage haute pression (700 bars) ou encore le stockage solide via la formation d'hydrures métalliques ou d'hydrures complexes. Cette thèse s'inscrit dans le cadre de cette dernière approche.

De nombreux matériaux permettent de stocker de l'hydrogène. Parmi les plus riches en hydrogène se trouvent les borohydrures et notamment le borohydrure de magnésium $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ qui a fait l'objet de ce travail de thèse. Ce composé contient 14.8 % massique d'hydrogène avec une désorption débutant vers 300°C et s'achevant à 450°C. La décomposition totale de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ est toutefois rarement observée expérimentalement. Le chemin de décomposition de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ est complexe et il est très sensible à la voie de synthèse empruntée pour former $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ et aux conditions de décomposition (pression, nature du gaz, ...). De plus, la régénération du composé (i.e. l'hydrogénation des produits de décomposition que sont $\text{Mg} + 2 \text{B}$ ou MgB_2) n'a été rapportée que sous des pressions extrêmement élevées (e.g. 900 bars H_2) à 400°C. La thèse visait à promouvoir la désorption de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ à basses température et si possible à améliorer le processus de réhydrogénation.

Différentes voies de synthèses de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ont été poursuivies lors de cette thèse. Tout d'abord, la formation du borohydrure de magnésium par hydrogénation directe de MgB_2 a été envisagée. De fines particules de MgB_2 , de taille comprise entre 200 nm et 1 μm , ont été préparées par réaction entre Mg et du bore pré-broyé à des températures comprises entre 700 et 1000°C. Si la formation de MgB_2 avec une bonne pureté a été réalisée, aucune hydrogénation n'a malheureusement été observée sous 100 bars H_2 , même à une température atteignant 500°C.

Des réactions de métathèse en milieu liquide entre des halogénures de magnésium MgX_2 et un borohydrure alcalin MBH_4 ont ensuite été menées. Toutes les réactions utilisant LiBH_4 ont conduit à la formation de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ quel que soit l'halogénure de magnésium

MgX_2 choisi. En revanche, aucune de ces synthèses n'a permis d'obtenir le borohydrure pur, les solvants utilisés ne permettant pas de séparer totalement $Mg(BH_4)_2$ des sels de lithium LiX formés au cours de la réaction puisque ces derniers ont des solubilités significatives dans les solvants utilisés. Une alternative a néanmoins été trouvée avec la métathèse en voie liquide activée par broyage planétaire : cette méthode a en effet permis d'obtenir $Mg(BH_4)_2$ à partir de $MgCl_2$ et de $NaBH_4$. Puisque le sel formé lors de cette réaction ($NaCl$) est insoluble dans le diéthyle-éther, il est donc aisé de séparer $Mg(BH_4)_2$ des réactifs et du sel formé par simple filtration. La synthèse est par ailleurs intéressante d'un point de vue économique, puisque $NaBH_4$ est beaucoup moins coûteux que $LiBH_4$. Les énergies d'activation de la réaction de désorption d'hydrogène du composé $Mg(BH_4)_2$ obtenu sont égales à $347 \pm 17 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le premier pic de décomposition et $160 \pm 12 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le dernier pic de décomposition. Par ailleurs, la décomposition du composé ne dégage pas de diborane, ce gaz étant un poison pour les piles à combustibles.

Dans le dernier chapitre, nous avons utilisé cette nouvelle méthode de synthèse afin de produire en grande quantité une solution de $Mg(BH_4)_2$ dans l'éther et de réaliser le nano-confinement de $Mg(BH_4)_2$ dans des carbones poreux. Deux carbones poreux ont servi pour l'imprégnation : un carbone poreux commercial et un carbone synthétisé par réplique de silice SBA-15. Dans un premier temps, ces carbones ont été chargés en nanoparticules $Ni@Pt$ cœur-coquille (10 % Pt et 90 % Ni en masse) d'environ 2 nm de diamètre servant de catalyseurs, puis ils ont été imprégnés par la solution de borohydrure de magnésium. L'imprégnation par la solution de $Mg(BH_4)_2$ et le traitement thermique à 200°C a permis, pour les deux carbones utilisés, d'obtenir la phase α - $Mg(BH_4)_2$.

Les performances en désorption d'hydrogène de ces matériaux composites ont été comparées à celles des matériaux obtenus dans le cas du nano-confinement seul $Mg(BH_4)_2@C$ et de la catalyse seule $Ni@Pt+Mg(BH_4)_2$. Les résultats montrent clairement que l'action concomitante de la catalyse et du nano-confinement permet une diminution significative de la température de fin de décomposition. La désorption intégrale de $Mg(BH_4)_2$ est réalisée à 300°C avec une cinétique rapide et sans production de diborane. Le carbone C_{SBA-15} a permis d'atteindre une charge en $Mg(BH_4)_2$ de 60 % massique, ce qui conduit à une désorption en hydrogène de 9 % massique pour le matériau complet. Bien que la présence de nanoparticules de MgB_2 ait été mise en évidence pour le matériau désorbé à 400°C par

spectroscopie EELS et diffraction des électrons, il n'a malheureusement pas été possible de réaliser la réhydrogénation sous 100 bars H_2 et des températures allant jusque $400^\circ C$.

Par la suite, il serait intéressant d'utiliser le matériau synthétisé Ni-Pt@C_{SBA-15} afin de confiner d'autres hydrures et de déterminer si les effets observés lors de cette étude permettent de promouvoir la désorption d'hydrogène d'autres composés. De plus, la nouvelle méthode de synthèse de $Mg(BH_4)_2$ développée lors de la thèse, à partir de $NaBH_4$, est peu coûteuse en comparaison des synthèses actuellement utilisées dans l'industrie (utilisant souvent le gaz B_2H_6). Il semble tout à fait envisageable d'adapter la synthèse à des échelles industrielles et il serait intéressant d'évaluer l'abaissement des coûts de production qui en résulterait. Pour finir, lors de cette étude, la décomposition de $Mg(BH_4)_2$ confiné dans nos matériaux composites a été développée afin d'être totale (8 atomes d'hydrogène désorbés), mais il serait intéressant d'étudier une potentielle réversibilité lorsque la décomposition n'est que partielle.

Références bibliographiques

- [1] **British Petroleum.** *Statistical review of World energy*, date de mise en ligne 2016, consulté le 17 juillet 2018. Disponible sur : <http://oilproduction.net/files/especial-BP/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf>
- [2] **M. Van-Eeckhout.** *La COP21 sur le climat (définition, enjeu, résumé). L'accord de Paris.* Publié par l'Agence Parisienne du Climat, date de mise en ligne 2018, consulté le 26 Juillet 2018. Disponible sur : <http://www.apc-paris.com/cop-21>
- [3] **NOAA.** *Climate at a Glance.* Publié par la NCEI (National Centers for Environmental Information), date de mise en ligne 2018, consulté le 17 juillet 2018. Disponible sur : https://www.ncdc.noaa.gov/cag/global/time-series/globe/land_ocean
- [4] **IEA.** *International Energy Outlook 2018*, publié par IEA, date de mise en ligne 2018, consulté le 24 aout 2018. Disponible sur : <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/index.php>
- [5] **K. Crosswell.** *The alchemy of the heavens: searching for meaning in the Milky Way [Livre].* Publié par Anchor Books, New York, 1996. ISBN: 0385472145
- [6] **W.B. Leung, N.H. March, H. Motz.** *Primitive phase diagram for hydrogen*, Phys. Lett. A. 56 (1976) 425-426.
- [7] **AFHYPAC.** *L'Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible*, [Web] Consulté le 6 Janvier 2019 et disponible sur : <http://www.afhypac.org/>
- [8] **EIA.** *The impact of increased use of hydrogen on petroleum consumption and carbon dioxide emissions*, Publié par EIA en 2008. Consulté le 21 Juillet 2018. Consultable sur <https://www.eia.gov/analysis/requests/2008/sroiaf%282008%2904.pdf>
- [9] **EIA.** *A technology roadmap for generation IV nuclear energy systems*, Publié par E.N.E.R en 2002. Consulté le 21 Juillet 2018. Consultable sur http://130.88.20.21/uknuclear/pdfs/GenIV_Roadmap_September_2002.pdf
- [10] **M.-H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roué, J.-Y. Huot.** *Hydrogen production via hydrolysis reaction from ball-milled Mg-based materials*, Int. J. Hydrogen Energy. 31 (2006) 109–119.
- [11] **T. Tayeh, A.S. Awad, M. Nakhil, M. Zakhour, J.-F. Silvain, J.-L. Bobet.** *Production of hydrogen from magnesium hydrides hydrolysis*, Int. J. Hydrogen Energy. 39 (2014) 3109–3117.
- [12] **D. Mori, K. Hirose.** *Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles*, Int. J. Hydrogen Energy. 34 (2009) 4569–4574.
- [13] **R.K. Ahluwalia, T.Q. Hua, J.K. Peng, S. Lasher, K. McKenney, J. Sinha, M. Gardiner.** *Technical assessment of cryo-compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications*, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 4171–4184.
- [14] **H. Jin, Y.S. Lee, I. Hong.** *Hydrogen adsorption characteristics of activated carbon*, Catal. Today. 120 (2007) 399–406.
- [15] **M. Sharon, T. Soga, R. Afre, D. Sathiyamoorthy, K. Dasgupta, S. Bhardwaj, M. Sharon, S. Jaybhaye.** *Hydrogen storage by carbon materials synthesized from oil seeds and fibrous plant materials*, Int. J. Hydrogen Energy. 32 (2007) 4238–4249.
- [16] **A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben.** *Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes*, Nature. 386 (1997) 377–379.
- [17] **H. Zhu, A. Cao, X. Li, C. Xu, Z. Mao, D. Ruan, J. Liang, D. Wu.** *Hydrogen adsorption in bundles of well-aligned carbon nanotubes at room temperature*, Appl. Surf. Sci. 178 (2001) 50–55.

- [18] **D.J. Browning, M.L. Gerrard, J.B. Lakeman, I.M. Mellor, R.J. Mortimer, M.C. Turpin.** *Studies into the storage of hydrogen in carbon nanofibers: Proposal of a possible reaction mechanism*, Nano Lett. 2 (2002) 201–205.
- [19] **B.-J. Kim, Y.-S. Lee, S.-J. Park.** *A study on the hydrogen storage capacity of Ni-plated porous carbon nanofibers*, Int. J. Hydrogen Energy. 33 (2008) 4112–4115.
- [20] **H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi.** *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework*, Nature. 402 (1999) 276–279.
- [21] **A.G. Wong-Foy, A.J. Matzger, O.M. Yaghi.** *Exceptional H₂ saturation uptake in microporous metal-organic frameworks*, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 3494–3495.
- [22] **J. Dong, X. Wang, H. Xu, Q. Zhao, J. Li.** *Hydrogen storage in several microporous zeolites*, Int. J. Hydrogen Energy. 32 (2007) 4998–5004.
- [23] **E. Poirier, R. Chahine, P. Bénard, D. Cossement, L. Lafi, E. Mélançon, T.K. Bose, S. Désilets.** *Storage of hydrogen on single-walled carbon nanotubes and other carbon structures*, Appl. Phys. A. 78 (2004) 961–967.
- [24] **L. Vasiliev, L.E. Kanonchik, A.G. Kulakov, D.A. Mishkinis.** *Activated carbon and hydrogen adsorption storage*, Hydrog. Mater. Sci. Chem. Carbon Nanomater., Springer Netherlands, Dordrecht, 2007: pp. 633–651.
- [25] **A. Chambers, C. Park, R.K. Terry Baker, N.M. Rodriguez.** *Hydrogen storage in graphite nanofibers*, J. Phys. Chem. B. 102, (1998), 4253–4256.
- [26] **R. Ströbel, J. Garche, P.T. Moseley, L. Jörissen, G. Wolf.** *Hydrogen storage by carbon materials*. J. Power Sources. 159 (2006) 781–801.
- [27] **R. Ströbel, L. Jörissen, T. Schliermann, V. Trapp, W. Schütz, K. Bohmhammel, G. Wolf, J. Garche.** *Hydrogen adsorption on carbon materials*, J. Power Sources. 84 (1999) 221–224.
- [28] **J.Y. Hwang, S.H. Lee, K.S. Sim, J.W. Kim.** *Synthesis and hydrogen storage of carbon nanofibers*, Synth. Met. 126 (2002) 81–85.
- [29] **Y. Xia, Z. Yang, Y. Zhu.** *Porous carbon-based materials for hydrogen storage: advancement and challenges*, J. Mater. Chem. A. 1 (2013) 9365.
- [30] **J. Čejka.** *Metal-Organic Frameworks. Applications from catalysis to gas storage [Livre]*. Publié par David Farrusseng en 2012. ISBN: 978-3-527-32870-3
- [31] **S.J. Yang, T. Kim., J. H. Im, Y.S. Kim.,, K. Lee, H Jung, C. R Park.** *MOF-derived hierarchically porous carbon with exceptional porosity and hydrogen storage capacity*. Chemistry of Materials, 24(3), (2012) 464–470.
- [32] **Jesse L. C. Rowsell, Andrew R. Millward, K. Park, O.M. Yaghi,** *Hydrogen sorption in functionalized Metal–Organic Frameworks*, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 5666–5667.
- [33] **B. Panella, M. Hirscher,** *Hydrogen Physisorption in Metal-Organic Porous Crystals*, Adv. Mater. 17 (2005) 538–541.
- [34] **E. Klontzas, A. Mavrandonakis, E. Tylianakis, G. E. Froudakis.** *Improving hydrogen storage capacity of MOF by functionalization of the organic linker with lithium atoms*. Nano letters, 8(6), (2008) 1572–1576.
- [35] **M. Hirscher, B. Panella,** *Hydrogen storage in meta–organic frameworks*, Sci. Mater. 56 (2007) 809–812.

- [36] **H.W. Langmi, J. Ren, B. North, M. Mathe, D. Bessarabov**, *Hydrogen storage in Metal-Organic Frameworks: A review*, *Electrochim. Acta.* 128 (2014) 368–392.
- [37] **M.P. Suh, H.J. Park, T.K. Prasad, D.-W. Lim**, *Hydrogen storage in Metal–Organic Frameworks*, *Chem. Rev.* 112 (2012) 782–835.
- [38] **M.G. Nijkamp, J.E.M.J. Raaymakers, A.J. van Dillen, K.P. de Jong**, *Hydrogen storage using physisorption – materials demands*, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 72 (2001) 619–623.
- [39] **E. Garrone, B. Bonelli, C. Otero Areán**, *Enthalpy–entropy correlation for hydrogen adsorption on zeolites*, *Chem. Phys. Lett.* 456 (2008) 68–70.
- [40] **J.J. Reilly, R.H. Wiswall**, *The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4* , *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2254–2256.
- [41] **U. Haussermann, H. Blomqvist, D. Noréus**, *Bonding and stability of the hydrogen storage material Mg_2NiH_4* , *Inorg. Chem.* 41 (2002) 3684–3692.
- [42] **E. Burzo**. *Hydrogen Storage Materials* [Livre]. Publié par Springer en 2018. ISBN : 978-3662542590
- [43] **X.B. Yu, Z.X. Yang, S.L. Feng, Z. Wu, N.X. Xu**, *Influence of Fe addition on hydrogen storage characteristics of Ti–V-based alloy*, *Int. J. Hydrogen Energy.* 31 (2006) 1176–1181.
- [44] **K. Nomura, E. Akiba**, *H_2 Absorbing-desorbing characterization of the TiVFe alloy system*, *J. Alloys Compd.* 231 (1995) 513–517.
- [45] **B. Bogdanović, M. Schwickardi**, *Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials*, *J. Alloys Compd.* 253–254 (1997) 1–9.
- [46] **B. Bogdanović, M. Schwickardi**, *Ti-doped $NaAlH_4$ as a hydrogen-storage material preparation by Ti-catalyzed hydrogenation of aluminum powder in conjunction with sodium hydride*, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 72 (2001) 221–223.
- [47] **H.I. Schlesinger, H.C. Brown**, *Metallo Borohydrides. III. Lithium Borohydride*, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 3429–3435.
- [48] **H.I. Schlesinger, H.C. Brown, A.E. Finholt**, *The preparation of sodium borohydride by the high temperature reaction of sodium hydride with borate esters*, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 205–209.
- [49] **D. Goerrig**, *Verfahren zur herstellung von boranaten*, German Patent 1,077,644, F27373 IVa/12i. (1958).
- [50] **G.N. Schrauzer**, *Über ein Periodensystem der Metallboranate*, *Naturwissenschaften.* 42 (1955) 438–438.
- [51] **S.J. Lippard, D. Ucko**, *Transition metal borohydride complexes. II. The reaction of copper (I) compounds with boron hydride anions*, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1051–1056.
- [52] **L.B. Friedman, R.D. Dobrott, W.N. Lipscomb**, *Preparation and structure of a new boron hydride, B_2OH_{16}* , *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3505–3506.
- [53] **Y. Nakamori, K. Miwa, A. Ninomiya, H. Li, N. Ohba, S.I. Towata, A. Züttel, S.I. Orimo**, *Correlation between thermodynamical stabilities of metal borohydrides and cation electronegativities: First-principles calculations and experiments*, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 74 (2006) 045126.

- [54] A. Züttel, S. Rentsch, P. Fischer, P. Wenger, P. Sudan, P. Mauron, C. Emmenegger, *Hydrogen storage properties of LiBH₄*, *J. Alloys Compd.*, 2003: pp. 515–520.
- [55] A. Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, P. Mauron, C. Emmenegger, *LiBH₄ a new hydrogen storage material*, *J. Power Sources*. 118 (2003) 1–7.
- [56] W. Chen, L.Z. Ouyang, J.W. Liu, X.D. Yao, H. Wang, Z.W. Liu, M. Zhu, *Hydrolysis and regeneration of sodium borohydride (NaBH₄) – A combination of hydrogen production and storage*, *J. Power Sources*. 359 (2017) 400–407.
- [57] Y. Kojima, T. Haga, *Recycling process of sodium metaborate to sodium borohydride*, *Int. J. Hydrogen Energy*. 28 (2003) 989–993.
- [58] T. Matsunaga, F. Buchter, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo, A. Züttel, *Magnesium borohydride: A new hydrogen storage material*, *Renew. Energy*. 33 (2008) 193–196.
- [59] J.H. Her, P.W. Stephens, Y. Gao, G.L. Soloveichik, J. Rijssenbeek, M. Andrus, J.C. Zhao, *Structure of unsolvated magnesium borohydride Mg(BH₄)₂*, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 63 (2007) 561–568.
- [60] Y. Filinchuk, R. Černý, H. Hagemann, *Insight into Mg(BH₄)₂ with synchrotron X-ray diffraction: Structure revision, crystal chemistry, and anomalous thermal expansion*, *Chem. Mater.* 21 (2009) 925–933.
- [61] K. Chlopek, C. Frommen, A. Léon, O. Zabara, M. Fichtner, *Synthesis and properties of magnesium tetrahydroborate, Mg(BH₄)₂*, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 3496–3503.
- [62] M.D. Riktor, M.H. Sørby, K. Chlopek, M. Fichtner, F. Buchter, A. Züttel, B.C. Hauback, *In situ synchrotron diffraction studies of phase transitions and thermal decomposition of Mg(BH₄)₂ and Ca(BH₄)₂*, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 4939–4942.
- [63] W.I. David, S.K. Callear, M.O. Jones, P.C. Aeberhard, S.D. Culligan, A.H. Pohl, S.R. Johnson, K.R. Ryan, J.E. Parker, P.P. Edwards, C.J. Nuttall, A. Amieiro-Fonseca, *The structure, thermal properties and phase transformations of the cubic polymorph of magnesium tetrahydroborate*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 11800–11807.
- [64] M. Paskevicius, M.P. Pitt, C.J. Webb, D.A. Sheppard, U. Filsø, E.M. Gray, C.E. Buckley, *In situ X-ray diffraction study of γ -Mg(BH₄)₂ decomposition*, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 15231–15240.
- [65] O. Zavorotynska, S. Deledda, J. Vitillo, I. Saldan, M. Guzik, M. Baricco, J. Walmsley, J. Muller, B. Hauback, *Combined X-ray and Raman studies on the effect of cobalt additives on the decomposition of magnesium borohydride*, *Energies*. 8 (2015) 9173–9190.
- [66] J.G. Vitillo, S. Bordiga, M. Baricco, *Spectroscopic and structural characterization of thermal decomposition of γ -Mg(BH₄)₂: Dynamic vacuum versus H₂ atmosphere*, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 25340–25351.
- [67] R.J. Newhouse, V. Stavila, S.-J.J. Hwang, L.E. Klebanoff, J.Z. Zhang, *Reversibility and improved hydrogen release of magnesium borohydride*, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 5224–5232.
- [68] G. Severa, E. Rönnebro, C.M. Jensen, *Direct hydrogenation of magnesium boride to magnesium borohydride: demonstration of 11 weight percent reversible hydrogen storage*, *Chem. Commun.* 46 (2010) 421–423.

- [69] I. Saldan, S. Hino, T.D. Humphries, O. Zavorotynska, M. Chong, C.M. Jensen, S. Deledda, B.C. Hauback, *Structural changes observed during the reversible hydrogenation of Mg(BH₄)₂ with Ni-based additives*, J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 23376–23384.
- [70] O. Zavorotynska, I. Saldan, S. Hino, T.D. Humphries, S. Deledda, B.C. Hauback, *Hydrogen cycling in γ -Mg(BH₄)₂ with cobalt-based additives*, J. Mater. Chem. A. 3 (2015) 6592–6602.
- [71] O. Zavorotynska, S. Deledda, B.C. Hauback, *Kinetics studies of the reversible partial decomposition reaction in Mg(BH₄)₂*, Int. J. Hydrogen Energy. 41 (2016) 9885–9892.
- [72] Y. Filinchuk, B. Richter, T.R. Jensen, V. Dmitriev, D. Chernyshov, H. Hagemann, *Porous and dense magnesium borohydride frameworks: Synthesis, stability, and reversible absorption of guest species*, Angew. Chemie - Int. Ed. 50 (2011) 11162–11166.
- [73] George, L., Drozd, V., Saxena, S. K., Bardaji, E. G., & Fichtner, M. *Structural phase transitions of Mg(BH₄)₂ under pressure*, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 486–492.
- [74] B. Richter, D.B. Ravnsbæk, N. Tumanov, Y. Filinchuk, T.R. Jensen, *Manganese borohydride; Synthesis and characterization*, Dalt. Trans. 44 (2015) 3988–3996.
- [75] H.W. Li, K. Kikuchi, Y. Nakamori, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo, *Effects of ball milling and additives on dehydriding behaviours of well-crystallized Mg(BH₄)₂*, Scr. Mater. 57 (2007) 679–682.
- [76] S. Guo, H.Y.L. Chan, D. Reed, D. Book, *Investigation of dehydrogenation processes in disordered γ -Mg(BH₄)₂*, J. Alloys Compd. 580 (2013) S296–S300.
- [77] V. Ban, A. V. Soloninin, A. V. Skripov, J. Hadermann, A. Abakumov, Y. Filinchuk, *Pressure-collapsed amorphous Mg(BH₄)₂: An ultradense complex hydride showing a reversible transition to the porous framework*, J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 23402–23408.
- [78] K. Brandenburg, *Diamond 3.2 – Crystal and Molecular Structure Visualization*, (2012).
- [79] P. Zanella, L. Crociani, N. Masciocchi, G. Giunchi, *Facile high-yield synthesis of pure, crystalline Mg(BH₄)₂*, Inorg. Chem. 46 (2007) 9039–9041.
- [80] H. Hagemann, R. Cerný, *Synthetic approaches to inorganic borohydrides*, Dalt. Trans. 39 (2010) 6006–6012.
- [81] Z.G. Zhang, F.P. Luo, H. Wang, J.W. Liu, M. Zhu, *Direct synthesis and hydrogen storage characteristics of Mg-B-H compounds*, Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 926–931.
- [82] H.-W. Li, T. Matsunaga, Y. Yan, H. Maekawa, M. Ishikiriyama, S. Orimo, *Nanostructure-induced hydrogenation of layered compound MgB₂*, J. Alloys Compd. 505 (2010) 654–656.
- [83] C. Pistidda, S. Garroni, F. Dolci, E.G. Bardaji, A. Khandelwal, P. Nolis, M. Dornheim, R. Gosalawit, T. Jensen, Y. Cerenius, S. Surinach, M.D. Baro, W. Lohstroh, M. Fichtner, *Synthesis of amorphous Mg(BH₄)₂ from MgB₂ and H₂ at room temperature*, J. Alloys Compd. 508 (2010) 212–215.
- [84] C.E. Dancer, D. Prabhakaran, M. Başoğlu, E. Yanmaz, H. Yan, M. Reece, R.I. Todd, C.R. Grovenor, *Fabrication and properties of dense ex situ magnesium diboride bulk material synthesized using spark plasma sintering*, Supercond. Sci. Technol. 22 (2009) 095003.
- [85] H.W. Li, K. Kikuchi, Y. Nakamori, N. Ohba, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo, *Dehydriding and rehydriding processes of well-crystallized Mg(BH₄)₂ accompanying with formation of intermediate compounds*, Acta Mater. 56 (2008) 1342–1347.

- [86] H.W. Li, K. Kikuchi, T. Sato, Y. Nakamori, N. Ohba, M. Aoki, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo, *Synthesis and hydrogen storage properties of a single-phase magnesium borohydride $Mg(BH_4)_2$* , Mater. Trans. 49 (2008) 2224–2228.
- [87] N. Hanada, K. Chlopek, C. Frommen, W. Lohstroh, M. Fichtner, *Thermal decomposition of $Mg(BH_4)_2$ under He flow and H_2 pressure*, J. Mater. Chem. 18 (2008) 2611–2614.
- [88] M.J. Van Setten, G.A. De Wijs, M. Fichtner, G. Brocks, *A density functional study of α - $Mg(BH_4)_2$* , Chem. Mater. 20 (2008) 4952–4956.
- [89] R. Caputo, A. Tekin, W. Sikora, A. Züttel, *First-principles determination of the ground-state structure of $Mg(BH_4)_2$* , Chem. Phys. Lett. 480 (2009) 203–209.
- [90] Y. Yan, H.-W. Li, Y. Nakamori, N. Ohba, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo, *Differential Scanning Calorimetry measurements of magnesium borohydride $Mg(BH_4)_2$* , Mater. Trans. 49 (2008) 2751–2752.
- [91] M. Fichtner, Z. Zhao-Karger, J. Hu, A. Roth, P. Weidler, *The kinetic properties of $Mg(BH_4)_2$ infiltrated in activated carbon*, Nanotechnology. 20 (2009) 204029.
- [92] H.W. Li, K. Miwa, N. Ohba, T. Fujita, T. Sato, Y. Yan, S. Towata, M.W. Chen, S. Orimo, *Formation of an intermediate compound with a $B_{12}H_{12}$ cluster: Experimental and theoretical studies on magnesium borohydride $Mg(BH_4)_2$* , Nanotechnology. 20 (2009) 204013.
- [93] G.L. Soloveichik, M. Andrus, Y. Gao, J.-C.C. Zhao, S. Kniajanski, *Magnesium borohydride as a hydrogen storage material: Synthesis of unsolvated $Mg(BH_4)_2$* , Int. J. Hydrogen Energy. 34 (2009) 2144–2152.
- [94] M.J. Van Setten, W. Lohstroh, M. Fichtner, *A new phase in the decomposition of $Mg(BH_4)_2$: First-principles simulated annealing*, J. Mater. Chem. 19 (2009) 7081–7087.
- [95] T. Matsunaga, F. Buchter, P. Mauron, M. Bielman, Y. Nakamori, S.-I. Orimo, N. Ohba, K. Miwa, S. Towata, A. Züttel, *Hydrogen storage properties of $Mg[BH_4]_2$* , J. Alloys Compd. 459 (2008) 583–588.
- [96] S. Guo, H. Chan, D. Reed, D. Book, *Investigation of dehydrogenation processes in disordered γ - $Mg(BH_4)_2$* , J. Alloys Compd. 580 (2013) S296-S300.
- [97] N.P. Stadie, E. Callini, B. Richter, T.R. Jensen, A. Borgschulte, A. Züttel, *Supercritical N_2 processing as a route to the clean dehydrogenation of porous $Mg(BH_4)_2$* , J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 8181–8184.
- [98] H.E. Kissinger, J.C. Soc, J. Org, H.E. Kissinger, N. Bureau, *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*, Anal. Chem. 29 (1957) 1702–1706.
- [99] F. Pendolino, P. Mauron, A. Borgschulte, A. Züttel, *Effect of boron on the activation energy of the decomposition of $LiBH_4$* , J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 17231–17234.
- [100] J. Mao, Z. Guo, C.K. Poh, A. Ranjbar, Y. Guo, X. Yu, H. Liu, *Study on the dehydrogenation kinetics and thermodynamics of $Ca(BH_4)_2$* , J. Alloys Compd. 500 (2010) 200–205.
- [101] O. Zavorotynska, A. El-Kharbachi, S. Deledda, B.C. Hauback, *Recent progress in magnesium borohydride $Mg(BH_4)_2$: Fundamentals and applications for energy storage*, Int. J. Hydrogen Energy. 41 (2016) 14387–14403.
- [102] J. Huot, G. Liang, R. Schulz, *Mechanically alloyed metal hydride systems*, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 72 (2001) 187–195.

- [103] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, *Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials*, J. Alloys Compd. 315 (2001) 237–242.
- [104] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, *Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb₂O₅ as catalyst*, Scr. Mater. 49 (2003) 213–217.
- [105] M.P. Pitt, P.E. Vullum, M.H. Sorby, H. Emerich, M. Paskevicius, C. Webb, E. Gray, C.E. Buckley, J.C. Walmsley, R. Holmestad, B.C. Hauback, *Hydrogen absorption kinetics and structural features of NaAlH₄ enhanced with transition-metal and Ti-based nanoparticles*, Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 15175–15186.
- [106] J. Graetz, B.C. Hauback, *Recent developments in aluminum-based hydrides for hydrogen storage*, MRS Bull. 38 (2013) 473–479.
- [107] C. Bonatto Minella, E. Pellicer, E. Rossinyol, F. Karimi, C. Pistidda, S. Garroni, C. Milanese, P. Nolis, M.D. Baró, O. Gutfleisch, K.P. Pranzas, A. Schreyer, T. Klassen, R. Bormann, M. Dornheim, *Chemical state, distribution, and role of Ti- and Nb-based additives on the Ca(BH₄)₂ system*, J. Phys. Chem. C. 117 (2013) 4394–4403.
- [108] A. Al-Kukhun, H.T. Hwang, A. Varma, *NbF₅ additive improves hydrogen release from magnesium borohydride*, Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 17671–17677.
- [109] E.G. Bardají, N. Hanada, O. Zabara, M. Fichtner, *Effect of several metal chlorides on the thermal decomposition behaviour of α-Mg(BH₄)₂*, Int. J. Hydrogen Energy. 36 (2011) 12313–12318.
- [110] J. Chen, Y. Zhang, Z. Xiong, G. Wu, H. Chu, T. He, P. Chen, *Enhanced hydrogen desorption from the Co-catalyzed LiBH₄-Mg(BH₄)₂ eutectic composite*, Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 12425–12431.
- [111] Z.G. Zhang, H. Wang, J.W. Liu, M. Zhu, *Thermal decomposition behaviors of magnesium borohydride doped with metal fluoride additives*, Thermochim. Acta. 560 (2013) 82–88.
- [112] D. Matsumura, T. Ohyama, Y. Okajima, Y. Nishihata, H.W. Li, S. Orimo, *Correlation between structure of titanium additives and dehydrogenation reaction of magnesium borohydride studied by continuous observation of X-ray absorption spectroscopy*, Mater. Trans. 52 (2011) 635–640.
- [113] E. Roedern, T.R. Jensen, *Thermal Decomposition of Mn(BH₄)₂-M(BH₄)_x and Mn(BH₄)₂-MH_x composites with M = Li, Na, Mg, and Ca*, J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 23567–23574.
- [114] G.N. Kalantzopoulos, J.G. Vitillo, E. Albanese, E. Pinatel, B. Civalleri, S. Deledda, S. Bordiga, M. Baricco, B.C. Hauback, *Hydrogen storage of Mg-Zn mixed metal borohydrides*, J. Alloys Compd. 615 (2015) S702–S705.
- [115] E. Albanese, G.N. Kalantzopoulos, J.G. Vitillo, E. Pinatel, B. Civalleri, S. Deledda, S. Bordiga, B.C. Hauback, M. Baricco, *Theoretical and experimental study on Mg(BH₄)₂-Zn(BH₄)₂ mixed borohydrides*, J. Alloys Compd. 580 (2013) S282–S286.
- [116] P. Javadian, T.R. Jensen, *Enhanced hydrogen reversibility of nanoconfined LiBH₄-Mg(BH₄)₂*, Int. J. Hydrogen Energy. 39 (2014) 9871–9876.
- [117] M. Wahab, Y. Jia, D. Yang, H. Zhao, X. Yao, *Enhanced hydrogen desorption from Mg(BH₄)₂ by combining nanoconfinement and a Ni catalyst*, J. Mater. Chem. A. 1 (2013) 3471–3478.
- [118] D.T. Shane, L.H. Rayhel, Z. Huang, J.C. Zhao, X. Tang, V. Stavila, M.S. Conradi, *Comprehensive NMR study of magnesium borohydride*, J. Phys. Chem. C. 115 (2011) 3172–3177.

- [119] M.J. Ingleson, J.P. Barrio, J. Bacsá, A. Steiner, G.R. Darling, J.T.A. Jones, Y.Z. Khimyak, M.J. Rosseinsky, *Magnesium borohydride confined in a metal-organic framework: A preorganized system for facile arene hydroboration*, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 48 (2009) 2012–2016.
- [120] D. Colognesi, L. Ulivi, M. Zoppi, A.J. Ramirez-Cuesta, A. Orecchini, A.J. Karkamkar, M. Fichtner, E. Gil Bardají, Z. Zhao-Karger, *Hydrogen-storage materials dispersed into nanoporous substrates studied through incoherent inelastic neutron scattering*, *J. Alloys Compd.* 538 (2012) 91–99.
- [121] G. Capurso, F. Agresti, L. Crociani, G. Rossetto, B. Schiavo, A. Maddalena, S. Lo Russo, G. Principi, *Nanoconfined mixed Li and Mg borohydrides as materials for solid state hydrogen storage*, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 10768–10773.
- [122] Y. Yan, Y.S. Au, D. Rentsch, A. Remhof, P.E. De Jongh, A. Züttel, *Reversible hydrogen storage in Mg(BH₄)₂/carbon nanocomposites*, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 11177–11183.
- [123] S. Sartori, K.D. Knudsen, Z. Zhao-Karger, E.G. Bardaji, J. Muller, M. Fichtner, B.C. Hauback, *Nanoconfined magnesium borohydride for hydrogen storage applications investigated by SANS and SAXS*, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 18785–18789.
- [124] Y.S. Au, Y. Yan, K.P. De Jong, A. Remhof, P.E. De Jongh, *Pore confined synthesis of magnesium boron hydride nanoparticles*, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 20832–20839.
- [125] P.E. De Jongh, M. Allendorf, J.J. Vajo, C. Zlotea, *Nanoconfined light metal hydrides for reversible hydrogen storage*, *MRS Bull.* 38 (2013) 488–494.
- [126] P. Ngene, M.H. Verkuijnen, Q. Zheng, J. Kragten, P.J.M. Van Bentum, J.H. Bitter, P.E. De Jongh, *The role of Ni in increasing the reversibility of the hydrogen release from nanoconfined LiBH₄*, *Faraday Discuss.* 151 (2011) 47–58.
- [127] M. Rueda, L.M. Sanz-Moral, A. Girella, P. Cofrancesco, C. Milanese, Ī. Martín, Á. Martín, *Reversible hydrogen sorption in the composite made of magnesium borohydride and silica aerogel*, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 15245–15253.
- [128] J.B. Leriche, S. Hamelet, J. Shu, M. Morcrette, C. Masquelier, G. Ouvrard, M. Zerrouki, P. Soudan, S. Belin, E. Elkaïm, F. Baudelet, *An electrochemical cell for operando study of lithium batteries using synchrotron radiation*, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A606.
- [129] O. Zavorotynska, A. El-Kharbachi, S. Deledda, B.C. Hauback, *Recent progress in magnesium borohydride Mg(BH₄)₂: Fundamentals and applications for energy storage*, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 14387–14403.
- [130] M. Hansen, G. Madsen, H. Jakobsen, J. Skibsted, *Refinement of borate structures from ¹¹B MAS NMR spectroscopy and density functional theory calculations of ¹¹B electric field gradients*, *J. Phys. Chem. A.* 109 (2005), 1989-1997.
- [131] M. Fichtner, Z. Zhao-Karger, J. Hu, A. Roth, P. Weidler, *The kinetic properties of Mg(BH₄)₂ infiltrated in activated carbon*, *Nanotechnology.* 20 (2009) 204029.
- [132] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*, Publié par Techniques de l'ingénieur. (2003). Ref TIP630WEB
- [133] Sigma Aldrich. *Magnesium borohydride* [Web], consulté le 23 aout 2018. Disponible sur : <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/magnesiumborohydride>

- [134] J. Plešek, S. Heřmánek, *Chemistry of boranes IV. on preparation properties and behavior towards lewis bases of magnesium borohydride*, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 31 (1966) 3854–3858.
- [135] K. Kawano, J.S. Abell, M. Kambara, N. Hari Babu, D.A. Cardwell, *Evidence for high intergranular current flow in a single-phase polycrystalline MgB₂ superconductor*, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 2216–2218.
- [136] C. Buzea, T. Yamashita, *Review of the superconducting properties of MgB₂*, Supercond. Sci. Technol. 14 (2001) R115.
- [137] N. Rogado, M. Hayward, K. Regan, Y. Wang, N. Ong, N. Zandbergen. *Low temperature fabrication of MgB₂*, J. Appl. Phys. 91 (2002) 274–277.
- [138] A.E. Kar'kin, V.I. Voronin, T. V. D'yachkova, N.I. Kadyrova, A.P. Tyutyunik, V.G. Zubkov, Y.G. Zainulin, M. V. Sadovskii, B.N. Goshchitskii, *Superconducting properties of the atomically disordered MgB₂ compound*, J. Exp. Theor. Phys. Lett. 73 (2001) 570–572
- [139] R. Černý, K. Chul Kim, N. Penin, V. D'Anna, H. Hagemann, D.S. Sholl, *AZn₂(BH₄)₅ (A = Li, Na) and NaZn(BH₄)₃: Structural studies*, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 19127–19133.
- [140] A. Gradišek, D.B. Ravnsbæk, S. Vrtnik, A. Kocjan, J. Lužnik, T. Apih, T.R. Jensen, A. V. Skripov, J. Dolinšek, *NMR study of molecular dynamics in complex metal borohydride LiZn₂(BH₄)₅*, J. Phys. Chem. C. 117 (2013) 21139–21147.
- [141] D. Ravnsbæk, Y. Filinchuk, Y. Cerenius, H. Jakobsen, F. Besenbacher, J. Skibsted, T.R. Jensen, *A series of mixed-metal borohydrides*. Angewandte Chemie Int. Ed. 48 (2009), 6659–6663.
- [142] O. Friedrichs, A. Remhof, A. Borgschulte, F. Buchter, S.I. Orimo, A. Züttel, *Breaking the passivation - The road to a solvent free borohydride synthesis*, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 10919–10922.
- [143] R.A. Varin, C. Chiu, Z.S. Wronski, *Mechano-chemical activation synthesis (MCAS) of disordered Mg(BH₄)₂ using NaBH₄*, J. Alloys Compd. 462 (2008) 201–208.
- [144] A. Seidell. *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds. A compilation of quantitative solubility data from the periodical literature. Supplement to the second edition containing data published during the years 1917-1926*, Publié par Arch. Pharm. (Weinheim) 266 (1928) 544.
- [145] D. Cléménçon, J.F. Petit, U.B. Demirci, Q. Xu, P. Miele, *Nickel- and platinum-containing core@shell catalysts for hydrogen generation of aqueous hydrazine borane*, J. Power Sources. 260 (2014) 77–81.
- [146] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G.D. Stucky, *Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15*. Chem. Mat. 12 (2000) 275–279.
- [147] S. M. dos Santos, K. A. Nogueira, M. de Souza Gama, J. D. Lima, I. da Silva Júnior, D. de Azevedo, *Synthesis and characterization of ordered mesoporous silica (SBA-15 and SBA-16) for adsorption of biomolecules*. Microporous & Mesoporous Mat. 180 (2013), 284–292.
- [148] P.L. Potapov, S.E. Kulkova, D. Schryvers, J. Verbeeck, *Structural and chemical effects on EELS L 3,2 ionization edges in Ni-based intermetallic compounds*, Phys. Rev. B. 64 (2001) 184110.
- [149] P. Ewels, T. Sikora, V. Serin, C.P. Ewels, L. Lajaunie, *A complete overhaul of the electron energy-loss spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy database: eelsdb.eu*, Microsc. Microanal. 22 (2016) 717–724.

- [150] **J.G. Railsback, A.C. Johnston-Peck, J. Wang, J.B. Tracy**, *Size-dependent nanoscale Kirkendall effect during the oxidation of nickel nanoparticles*, ACS Nano 4 (2010) 1913–1920.
- [151] **C.B. Eom, M.K. Lee, J.H. Choi, L.J. Belenky, X. Song, L.D. Cooley, M.T. Naus, S. Patnaik, J. Jiang, E.E. Hellstrom, D.C. Larbalestier, N. Rogado**, *High critical current density and enhanced irreversibility field in superconducting MgB₂ thin films.*, Nature 411 (2001) 558–560.

Résumé

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans la thématique du stockage de l'hydrogène. Le borohydrure de magnésium $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, un composé intéressant du fait de sa forte capacité gravimétrique en hydrogène (14.8 % massique), a été l'objet de cette étude. La littérature sur la décomposition de ce composé est en fait inconsistante et révèle de nombreuses incohérences. Différentes voies de synthèses de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ont été étudiées lors de la thèse dans le but de produire le composé le plus pur possible et à moindre coût. Une méthode de métathèse en milieu liquide assistée par broyage mécanique a permis de produire le composé à partir de NaBH_4 et MgCl_2 avec un excellent rendement. Les propriétés de désorption d'hydrogène ont ensuite été améliorées par une double approche d'ajouts catalytiques et de nano-confinement. Des nanoparticules Ni-Pt cœur-coquille d'environ 1.9 nm de diamètre ont été utilisées comme catalyseurs. Celles-ci ont été dispersées dans un carbone possédant des mésopores de 4 nm de diamètre, préparé par réplique de silice SBA-15. Les résultats ont montré que l'effet combiné du nano-confinement et du catalyseur a permis de diminuer de plus de 100°C la température finale de décomposition de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ tout en obtenant des cinétiques de désorption d'hydrogène plus rapides.

Mots-clés : hydrogène, borohydrure, nano-confinement, cinétique, carbone poreux

Summary

This PhD thesis concerns the field of hydrogen storage and more specifically solid-state hydrogen storage materials. Magnesium borohydride, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, is a compound of strong interest because of its high hydrogen gravimetric capacity (14.8 %) and was the subject of this study. The literature on the decomposition of this compound is actually very inconsistent and reveals numerous contradictions. Different synthesis routes of $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ were studied during the thesis in order to produce the purest possible compound and at a lower cost. A mechanical milling-assisted metathesis reaction produced $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ from NaBH_4 and MgCl_2 precursors with an excellent yield. The hydrogen desorption properties of $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ were then improved by a dual approach of catalytic additions and nano-confinement into mesoporous carbons. Core-shell Ni-Pt nanoparticles of about 1.9 nm in diameter were used as catalysts. These particles were dispersed in a carbon having mesoporous channels of 4 nm in diameter prepared by hard templating of SBA-15 silica. The results showed that the combined effect of both nano-confinement and catalysis allows the final decomposition temperature of $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ to be reduced by more than 100°C while obtaining faster hydrogen desorption kinetics.

Keywords: hydrogen, borohydride, nano-confinement, kinetics, mesoporous carbon