



**HAL**  
open science

# Étude physico-chimique de liquides ioniques protoniques pour piles à combustible PEMFCs

Maha Hanna

► **To cite this version:**

Maha Hanna. Étude physico-chimique de liquides ioniques protoniques pour piles à combustible PEMFCs. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008. Français. NNT : . tel-00442670v2

**HAL Id: tel-00442670**

**<https://theses.hal.science/tel-00442670v2>**

Submitted on 31 Aug 2010

**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.

# **INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

**N° attribué par la bibliothèque**

|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|

## **THESE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'IP Grenoble**

**Spécialité : « Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie »**

préparée au laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces

dans le cadre de l'**Ecole Doctorale**

« *Ingénierie-Matériaux Mécanique Energétique Environnement Procédés Production* »

présentée et soutenue publiquement

par

**Maha HANNA**

le 16 décembre 2008

## **TITRE**

**Etude physico-chimique de Liquides ioniques pour PEMFCs**

*DIRECTEUR DE THESE : Jean-Yves SANCHEZ  
CO-DIRECTEUR DE THESE : Jean-Claude LEPRETRE*

## **JURY**

M. Laurent GONON	, Président
Mme. Marina MASTRAGOSTINO	, Rapporteur
M. André VIOUX	, Rapporteur
M. Jean-Yves SANCHEZ	, Directeur de thèse
M. Jean-Claude LEPRETRE	, Co-directeur
M. Michel VIDAL	, Examineur



Les liquides ioniques pourront remplacer l'eau dans les électrolytes des PEMFCs opérant à 130°C. Les liquides ioniques résultant de la neutralisation des amines aliphatiques par l'acide trifluoromethanesulfonique montrent que les points de fusion dépendent de plusieurs critères, nature de l'anion, nature des substitutions sur l'amine. D'autre part, la majorité de ces sels sont thermiquement stables jusqu'à 400°C. L'étude par la voltamétrie cyclique a prouvé que les amines et les sels ( $\text{HNR}_3^+$ ,  $\text{A}^-$ ) s'oxydent à des potentiels très élevés ( $> 1,9 \text{ V/ESH}$ ), compatible avec leur utilisation dans les piles à combustible. D'autre part, les meilleures conductivités sont obtenues par les sels résultant de l'association acide trifluoromethanesulfonique et amines dissymétriques. Les conductivités à 130°C sont entre  $5 \text{ mS.cm}^{-1}$  et  $45 \text{ mS.cm}^{-1}$ . L'incorporation de ces composés dans le Nafion a donné une bonne compatibilité LIP/Nafion. Cependant, l'effet plastifiant du LIP sur le polymère diminue les propriétés mécaniques du Nafion. Les conductivités sont aussi nettement réduites d'un facteur de 5 dans les meilleurs cas.

Mots clés : PEMFC, liquide ionique protonique, stabilité électrochimique, conductivité, électrolytes, Nafion, imprégnation, dégradation thermique, transitions thermiques, stabilité mécanique.

#### **Physico-chemical study of ionic liquids for fuel cell's application:**

Ionic liquids can replace water in the electrolytes of PEMFCs systems operating at 130°C. Ionic liquids resulting from the neutralization of aliphatic amines by trifluoromethanesulfonic acid show that the melting point depends on several criteria, nature of the anion, nature of the substitutions on the amine. Moreover, the majority of these salts are thermally stable upto 400°C. The study by cyclic voltammetry showed that the amines and the salts ( $\text{HNR}_3^+$ ,  $\text{A}^-$ ) are stable towards very oxidative step (i. e.  $> 1.9 \text{ V/HSE}$ ), compatible for their use in fuel cell. In the other hand, the best conductivity behaviour is observed for salts resulting from dissymmetric amines/ trifluoromethanesulfonic acid association. The conductivities at 130°C lie between  $5 \text{ mS.cm}^{-1}$  and  $45 \text{ mS.cm}^{-1}$ . The incorporation of these compounds within Nafion shows good compatibility PIL/ Nafion. However, the plastizing effect of PIL in the polymer reduces the Nafion mechanical properties. The conductivities are also dramatically reduced by a factor of 5 in the best cases.

Keywords: PEMFC, protonic ionic liquid, electrochemical stability, conductivity, electrolyte, Nafion, swelling, thermal degradation, thermal transitions, mechanical stability.



## Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire d'Electrochimie et de physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI), dirigé par Monsieur Eric Vieil que je remercie pour son accueil chaleureux.

Je remercie mon directeur de thèse, Jean-Yves Sanchez, de m'avoir fait partager son expérience, de la liberté d'action et d'autonomie dont j'ai bénéficié durant ces trois ans de thèse.

Je tiens à remercier également, Jean-Claude Lepretre, mon *chef*, qui a su me laisser la liberté nécessaire à l'accomplissement de mes travaux, tout en y gardant un œil critique et avisé.

Je désire remercier Monsieur André Vioux et Madame Marina Mastragostino, pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'en être les rapporteurs.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Laurent Gonon d'avoir accepté de présider le jury.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Michel Vidal pour le temps qu'il a consacré pour pouvoir participer à ce jury de thèse, ainsi que durant nos réunions du projet CLIPPAC. J'en profite alors à remercier tous les membres du projet CLIPPAC.

J'exprime une très grande gratitude à Denise Foscallo. J'ai éprouvé un réel plaisir à travailler avec elle, ses conseils toujours justes et judicieux ont été d'une aide précieuse.

Je remercie également Fannie Alloin qui a contribué par ses nombreuses remarques et suggestions à améliorer la qualité de ce travail.

Un merci tout particulier à Guy Espagnac, le verrier magique du laboratoire qui m'a toujours fournie la verrerie demandée par un simple bricolage de ses doigts magiques.

J'exprime tous mes remerciements aux personnes ayant réalisé certains travaux présentés dans ce mémoire : Patrick Judeinstein et Joao Teles du l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, ainsi que Yannick Molmeret du Laboratoire de Rhéologie de Grenoble.

Trois ans de thèse m'ont permis de faire la connaissance de nouveaux collègues qui sont devenus des amis surtout Alessandra, ma collègue de bureau qui a écouté tous mes problèmes et m'a aidé à les surmonter. Ainsi que Simin, Patrique, Virginie, Phung, Mathieu, Yannick, Delphine, Laure, Houssem, Emmanuelle, Duygo ... trouvent aussi mes remerciements pour leur collaboration et leur contribution à l'ambiance bien sympathique du laboratoire.

Merci à mes amis libanais Raffi, Moussa, Reda, Chadi, Sahar, Maher, Zaher et ma sœur Maya pour tous ces grands moments passés ensemble et pour nos week-ends de « décompression ».

Enfin, un merci ému pour ma famille surtout mes parents qui ont supporté impatiemment mon absence et qui malgré les distances m'ont toujours encouragé.

Un dernier merci très spécial à mon fiancé, Raffi, toujours à mes côtés, écoutant mes plaintes avec patience, poursuivant le déroulement de ma thèse, me donnant des conseils avec un grand cœur tendre, amoureux dont la présence m'a permis de m'adapter à la vie à l'étranger ainsi qu'à surmonter les plus durs moments de ma thèse.

*Soyez révolté, méchant si vous le désirez, criez, pleurez, mais ne vous cachez pas au fond de votre détresse comme les fous se cachent dans leur folie.*

*[Marie-Claire Blais]*

*Extrait de la Tête blanche*





## Table des matières

Introduction .....	15
Chapitre I : Etat de l'art .....	17
I. Les piles à combustible .....	19
II. Les PEMFCs.....	20
1. Gestion thermique .....	21
2. Gestion de l'eau .....	22
3. Empoisonnement du catalyseur par le monoxyde de carbone.....	22
4. Pourquoi des électrolytes à haute température ? .....	23
III. Electrolytes .....	23
1. Dégradation progressive du polymère.....	24
2. Corrosion des catalyseurs à la cathode.....	24
3. Faible durabilité du Nafion.....	25
4. Compatibilité Nafion/couche active .....	25
IV. Membranes alternatives au Nafion® .....	26
1. Polymères à squelette flexible.....	26
1) Polysiloxane (1990-1992) .....	26
2) Polyphosphazène .....	26
3) Polystyrène .....	27
4) Polystyrène greffé dans PVdF .....	27
5) Polytrifluorostyrène.....	27
2. Polymères haute performance à squelette polyaromatique .....	28
3. Polymères composites .....	30
1) Composites avec des oxydes hygroscopiques .....	30
2) Composites avec conducteurs protoniques inorganiques solides.....	30
3) Composites anhydres.....	31
4. Gonflement avec des solvants non-aqueux à faible volatilité .....	31
5. Polymères imprégnés de liquides ioniques .....	32
6. Pourquoi en milieu anhydre ?.....	33
V. Nafion.....	33

---

1. Compromis .....	34
2. Structure du Nafion .....	35
3. Modèles .....	36
1) Modèle de Yeager et Steck (1981) [51] : .....	36
2) Modèle de Gierke (1983) [48, 52] : .....	36
3) Modèle d'Eisenberg, Moore (1990) [53, 54] : .....	37
4) Modèle de Gebel [55, 56] : .....	38
5) Modèle du mécanisme de conduction protonique (Hiller, 2000) [47] : .....	41
4. Conduction .....	42
1) Influence de l'eau .....	43
2) Influence de l'application dans les PACs .....	44
3) Influence de l'effort mécanique .....	44
4) Influence du champ électrique et thermique .....	45
5. Transitions du Nafion .....	45
6. Propriétés mécaniques .....	49
7. Propriétés thermiques .....	52
8. Dégradation thermique .....	55
VI. Les liquides ioniques .....	57
1. Introduction .....	57
2. Evolution .....	57
3. Compromis .....	60
4. Composition .....	61
5. Nature de l'anion .....	62
6. Nature du cation .....	64
7. Propriétés .....	66
1) Température de dégradation .....	66
2) Température de fusion .....	67
3) Température de transition vitreuse .....	68
4) Relation entre les températures de fusion et de transition vitreuse .....	69
5) Règle de Walden .....	71
6) Conductivité .....	72
7) Viscosité - Fluidité .....	74
8) Densité .....	74
9) Coefficient de diffusion .....	75

---

10) Fenêtre de stabilité électrochimique.....	76
11) Miscibilité avec d'autres liquides [149].....	76
Chapitre II : Monoamines.....	79
I. Introduction.....	81
II. Liquides ioniques à base d'amines primaires.....	82
1. Synthèses.....	82
2. Températures de fusion.....	83
3. Dégradation thermique.....	84
4. Transitions thermiques.....	85
5. Densité.....	87
6. Viscosité.....	87
7. Conductivité.....	89
8. Fragilité.....	94
9. Coefficient de diffusion.....	95
10. Stabilité électrochimie.....	99
11. Règle de Walden : conductivités molaires, concentrations molaires.....	103
12. Imprégnation dans le Nafion®.....	104
1) Conductivité.....	106
2) Mécanisme de conduction.....	109
3) Relaxations thermiques.....	110
4) Dégradation thermique.....	112
5) Propriétés mécaniques.....	114
III. Conclusion.....	116
IV. Liquides ioniques à base d'amines secondaires.....	117
1. Synthèses.....	117
2. Point de fusion.....	118
3. Dégradation thermique.....	118
4. Transitions thermiques.....	119
5. Densité.....	119
6. Viscosité.....	120
7. Conductivité.....	121
8. Fragilité.....	124
9. Coefficient de diffusion.....	125
10. Stabilité électrochimie.....	129

---

11.	Diagramme de Walden .....	130
12.	Imprégnation dans le Nafion® .....	132
6)	Conductivité .....	133
7)	Mécanisme de conduction .....	135
8)	Relaxations thermiques .....	138
9)	Dégradation thermique .....	140
10)	Propriétés mécaniques .....	141
V.	Conclusion.....	143
VI.	Liquides ioniques à base d'amines tertiaires .....	144
1.	Synthèses .....	144
2.	Propriétés thermiques .....	144
3.	Conductivité .....	145
4.	Stabilité électrochimique .....	145
VII.	Conclusion.....	147
Chapitre III : Multiamines .....		149
I.	Introduction .....	151
II.	Liquides ioniques à base de diamines .....	152
1.	Synthèses .....	152
2.	Point de fusion.....	153
3.	Transitions thermiques .....	155
4.	Dégradation thermique .....	157
5.	Densité.....	158
6.	Viscosité .....	159
7.	Conductivité .....	160
8.	Fragilité .....	166
9.	Coefficient de diffusion.....	166
10.	Stabilité électrochimique .....	176
11.	Diagramme de Walden .....	181
12.	Imprégnation dans le Nafion® .....	182
1)	Conductivité .....	184
2)	Mécanisme de conduction .....	189
3)	Relaxations thermiques .....	198
4)	Dégradation thermique .....	202
5)	Propriétés mécaniques .....	204

---

6) Réticulation .....	206
III. Conclusion.....	214
IV. Liquides ioniques à base de triamines .....	216
1. Synthèses .....	216
2. Transitions thermiques .....	217
3. Densité.....	218
4. Viscosité .....	218
5. Conductivité .....	219
6. Fragilité .....	220
7. Stabilité électrochimique .....	221
8. Diagramme de Walden .....	223
9. Imprégnation dans le Nafion® .....	224
1) Conductivité .....	225
2) Stabilité thermique .....	226
3) Relaxations thermiques .....	227
4) Propriétés mécaniques .....	228
V. Conclusion.....	229
Conclusion générale et perspectives.....	231
Chapitre IV : Partie expérimentale .....	233
I. Synthèse des liquides ioniques .....	235
II. Purification .....	236
III. Identification .....	237
1. Analyse élémentaire des liquides ioniques.....	238
2. Dosages pH-métrique .....	239
3. Voltammétrie cyclique .....	240
4. Test du taux d'eau dans les solvants .....	241
IV. Réalisation des membranes .....	242
V. Analyse élémentaire des membranes neutralisées.....	242
VI. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.....	244
VII. Viscosité .....	247
VIII. RMN écho spin à champ de gradient pulsé (pulsed field gradient spin echo) .....	247
IX. Caractérisations thermiques.....	247
1. Analyse Thermique Gravimétrique .....	247
2. DSC modulée .....	248

---

3. Analyse Mécanique Dynamique (DMA).....	251
Références .....	254

## Introduction

Les PEMFCs (Proton Exchange Membrane Fuel Cells) sont actuellement l'objet de l'un des plus gros efforts de recherche et développement dans le monde. Cet intérêt est dû à la modularité de la pile PEMFC qui peut permettre son utilisation dans une large gamme d'applications portables, mais aussi pour les véhicules électriques et hybrides du futur ainsi que pour la production délocalisée d'électricité. De plus, elles s'intègrent parfaitement à la démarche mondiale qui vise à promouvoir un développement énergétique durable.

La pile à combustible (PAC) est un générateur électrochimique. A l'aide de deux électrodes séparées par une membrane, son principe exploite une réaction d'oxydoréduction simple, la combustion électrochimique contrôlée de  $H_2$  et d' $O_2$  avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur. Toutefois, le point crucial de l'efficacité d'un tel dispositif réside dans la maîtrise de plusieurs paramètres i) maintien de la conduction protonique de la membrane séparatrice, ii) gestion de l'eau et de la chaleur produites, iii) cinétiques des réactions électrochimiques aux électrodes. Il apparaît qu'un fonctionnement à relative haute température ( $130^\circ C$ ) permettrait d'optimiser la plupart de ces paramètres. Cependant, compte tenu que dans ces conditions les membranes actuelles (Nafion<sup>®</sup>) perdent leur propriété de conduction protonique, l'addition d'un conducteur liquide ionique protonique (CLIP) a été envisagée. Ce CLIP, en dehors de présenter une faible température de fusion, une grande stabilité thermique et électrochimique, doit contribuer à assurer une conduction protonique importante à l'état anhydre après son incorporation dans une membrane, tandis que les réactions rédox aux électrodes ne doivent pas être ralenties en présence du CLIP. La compréhension des mécanismes de conduction a également son importance pour comprendre la contribution des espèces présentes dans le liquide ionique et optimiser ses performances. Il a été réporté par Watanabe *et coll.* [1] que deux mécanismes peuvent avoir lieu, Grotthuss et véhiculaire, qui seront détaillés ultérieurement.

Les liquides ioniques protiques sont constitués par neutralisation d'un acide avec une quantité équimolaire de base de Lewis pour donner un sel contenant des protons labiles. Ces liquides ioniques sont des acides faibles, non volatils et, étant conducteurs à l'état



anhydre, peuvent être utilisés dans des PACs opérant à des températures supérieures à 100°C. Le but est d'identifier le polymère hôte qui, après imprégnation par des CLIPs aura une stabilité chimique élevée, une bonne tenue mécanique et une conductivité ionique exploitable [2].

Dans le cadre de cette étude, les CLIPs ont été incorporés à une membrane à base d'ionomères [3], le Nafion<sup>®</sup>-117 utilisé dans les PEMFCs opérant à 80°C dans l'eau.

Les travaux présentés dans ce mémoire sont effectués au LEPMI dans l'équipe ELSA durant les trois ans de ma thèse intitulée : Conducteurs Liquides Ioniques pour les PEMFCs. Cette thèse s'intègre au projet national CLIPPAC.

Dans un premier temps, nous décrirons brièvement le principe de fonctionnement des piles à combustible notamment des PEMFCs en nous intéressant particulièrement aux membranes utilisées et à l'importance d'un fonctionnement à haute température. Le premier chapitre consistera en une bibliographie détaillée sur l'évolution des membranes jusqu'au Nafion produit par Dupont de Nemours. Puis nous discuterons de sa structure et des modèles structuraux suggérés de 1981 à 2000 par différents auteurs (Yeager & Steck, Gierke, Eisenberg & Moore, Gebel, Hiller). Finalement nous concluerons la bibliographie du Nafion par une étude détaillée des propriétés physico-chimiques.

Après avoir mis en valeur l'importance du Nafion, nous étudierons l'évolution des liquides ioniques, la nature de leurs constituants (anions, cations), leurs propriétés physico-chimiques et l'incidence de leur imprégnation dans le Nafion.

La suite de ce manuscrit consistera, dans un deuxième temps, à présenter les résultats en débutant par l'explication du choix des cations et anions, puis les synthèses des liquides ioniques et leur purification. Nous discuterons les propriétés étudiées, dans un premier temps, des liquides ioniques purs et dans un deuxième temps, une fois imprégnés dans des films de Nafion préalablement neutralisé.

Nous divisons alors cette partie en deux grands chapitres selon le type du cation utilisé ; (1) nous commencerons par les liquides ioniques à base de monoammoniums primaires, secondaires et tertiaires en présentant une série d'ammoniums symétriques et dissymétriques en mettant également en évidence l'importance de la symétrie ; (2) ensuite, nous étudierons des liquides ioniques à base de multiamines, principalement des diamines, suggérant aussi quelques exemples de liquides ioniques à base de triamines.

# **Chapitre I : Etat de l'art**

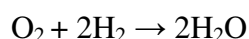


## I. Les piles à combustible

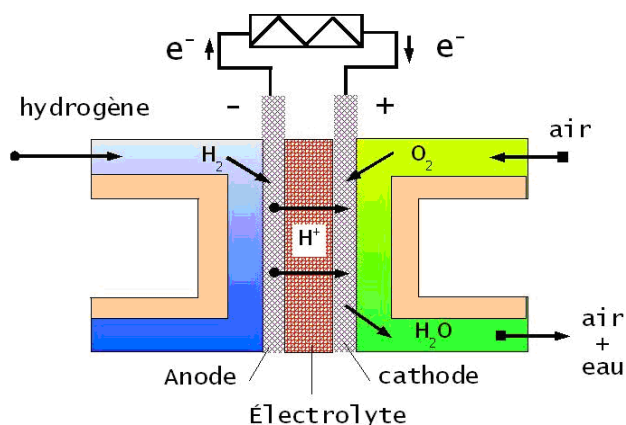
La pile à combustible a été inventée en 1839 par William Grove, mais ce n'est qu'en 1932 que des études ont été reprises sur la pile à combustible par Francis Bacon. Une pile à combustible (Figure 1) est une pile où la fabrication de l'électricité se fait grâce à l'oxydation sur une électrode, d'un combustible réducteur (par exemple l'hydrogène) et à la réduction d'un oxydant sur l'autre électrode, tel que l'oxygène de l'air.

Réaction à l'anode :  $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

Réaction à la cathode :  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

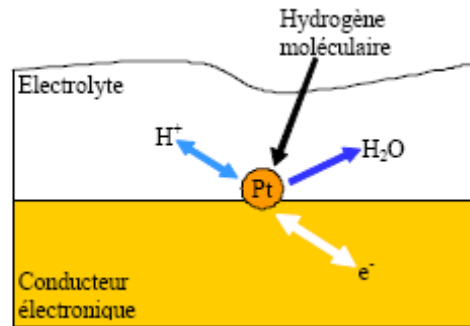


Le bilan de la réaction conduit à la formation d' $\text{H}_2\text{O}$ . L'oxygène et l'hydrogène ne doivent pas entrer en contact, une explosion pourrait se produire. C'est pourquoi, les deux demi-piles sont séparées par un électrolyte.



*Figure 1 : Représentation schématique d'une pile à combustible.*

Les réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène s'effectuent à l'interface électrolyte/électrode en présence d'un catalyseur qui est généralement du platine en des points appelés « points triples » (Figure 2).



*Figure 2 : Principe de la réaction catalytique à l'interface électrolyte/électrode.*

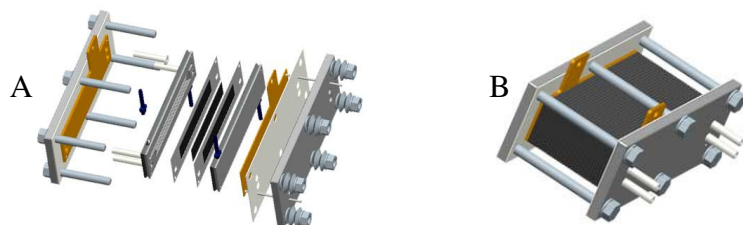
Sur la Figure 2, autour de la particule de catalyseur se trouvent :

- Une continuité physique avec l'électrolyte pour assurer la conduction des protons  $H^+$ .
- Une continuité physique avec le conducteur électronique qu'est l'électrode, pour assurer la conduction des électrons.
- Une structure poreuse capable d'assurer la diffusion de l'hydrogène ou de l'oxygène moléculaire.
- Une structure hydrophobe pour assurer l'élimination de l'eau formée à la cathode.
- Une structure thermiquement conductrice pour assurer l'évacuation de la chaleur de réaction.

Nous pouvons ainsi apprécier la difficulté de réalisation de cette interface qui représente un point clé de la réalisation de l'ensemble Electrode-Membrane-Electrode, appelé souvent EME.

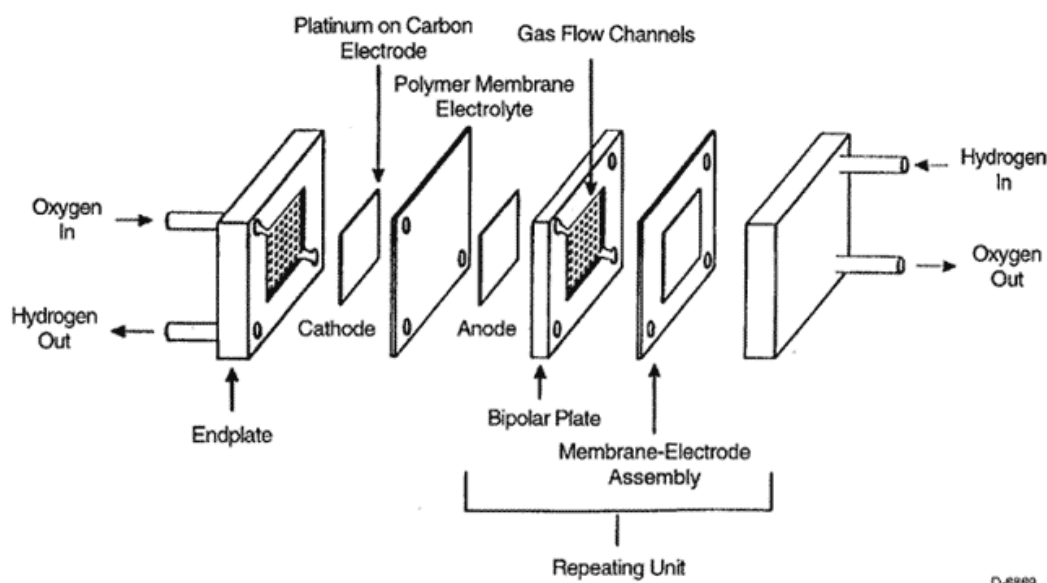
## II. Les PEMFCs

Une PEMFC est constituée d'un empilement de cellules qui forment un stack (Figure 3). Ces cellules élémentaires sont constituées de l'ensemble EME.



*Figure 3 : (A) Cellule et (B) stack d'une pile type PEMFC.*

La structure d'une cellule de stack est représentée sur la Figure 4. Trois éléments principaux constituent la cellule : la membrane, les électrodes (anode, cathode) et les plaques.



*Figure 4 : Structure d'un empilement de cellule PEMFC.*

Les performances des PEMFCs dépendent fortement des performances de l'ensemble EME. Le prix de ce dernier constitue 75 % du prix total d'une PEMFC [4]. Cependant, des problèmes nuisent au développement des PEMFCs comme la cinétique des réactions électrochimiques, la performance des catalyseurs, la gestion de l'eau de l'électrolyte et le prix global du dispositif [2], ainsi que les problèmes de stockage de l'hydrogène.

Dans le cas de l'application « traction électrique », la gestion thermique de la PEMFC à base d'ionomères type Nafion<sup>®</sup>, dont la température plafond est de 80°C, est un sérieux verrou qui a motivé le projet CLIPPAC. CLIPPAC vise en effet la température des PEMFCs à 130°C, c'est-à-dire en absence d'eau liquide ce qui permettrait (1) d'optimiser la gestion thermique, (2) de s'affranchir de l'humidification des gaz (3) de réduire la sensibilité des électro-catalyseurs à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone et (4) d'améliorer les cinétiques de réaction aux électrodes.

## 1. Gestion thermique

La chaleur de la réaction électrochimique à évacuer dans une PEMFC est disponible autour de 70 - 80°C, c'est à dire à une température de 30 à 40 degrés inférieure à celle de l'eau de refroidissement d'un moteur thermique. Ceci augmente considérablement la taille de l'échangeur thermique actuel (radiateur), d'où des difficultés d'intégration et des

augmentations de coût. La solution est donc, pour les applications mobiles, de faire fonctionner la PEMFC autour de 120 – 130°C. La chaleur peut être récupérée sous forme de vapeur qui sera utilisée pour un chauffage direct ou un reformage de vapeur.

D'autre part, le rendement d'une PEMFC étant voisin de 50 %, 50 % de l'énergie de la pile est donc dissipée sous forme thermique. Si la température des PEMFCs était portée au-delà de 120°C, le problème de gestion thermique serait résolu.

## **2. Gestion de l'eau**

Durant le fonctionnement de la PEMFC, le flux électro-osmotique provoque une déshydratation de la membrane du côté anodique et par conséquent une diminution dramatique de la conductivité. C'est ce qui est rencontré dans le cas du Nafion. Des recherches ont été faites pour améliorer la gestion de l'eau. L'équilibre de l'eau dans les PEMFCs implique les mécanismes suivants : (1) l'approvisionnement en eau du combustible et de l'oxydant (humidification) ; (2) production de l'eau à la cathode (densité de courant) ; (3) flux d'eau de l'anode à la cathode (densité de courant, humidité, température) ; et (4) diffusion inverse de l'eau de la cathode à l'anode (gradient de concentration et forces capillaires). Le changement du taux d'eau conduit à un gonflement ou un rétrécissement de la membrane, ce qui peut conduire à la détérioration de l'interface membrane-catalyseur et même de toute la membrane. Pour cela une humidification intense et effective est requise pour l'oxydant et le combustible. Dans ces conditions, la présence d'eau limite la température opérationnelle à moins de 100°C sous pression atmosphérique, et dans la pratique à 80°C. Le fonctionnement des PEMFCs à des températures très proches du point d'ébullition de l'eau implique une double phase de l'eau. Quand l'humidification est trop élevée, l'eau se condense et les électrodes de diffusion de gaz sont inondées. La gestion de l'eau est donc importante pour le bon fonctionnement du système. Pour une température de fonctionnement élevée, une haute pression de vapeur d'eau dans le courant d'alimentation de gaz est nécessaire, qui à son tour produit une pression totale élevée. Pour maintenir une humidité relative de 90 % à 150°C, la pression totale doit être au moins 9 atm.

## **3. Empoisonnement du catalyseur par le monoxyde de carbone**

Le catalyseur, platine, utilisé à l'anode et à la cathode pour les réactions d'oxydation et réduction est un métal précieux, donc cher. On cherche donc à en minimiser la quantité déposée qui est actuellement de l'ordre de 0,02 mg/cm<sup>2</sup> d'électrode, ce qui représente

environ 10 grammes pour un véhicule. En dehors du fait qu'il faut prévoir de le récupérer, ce platine est très sensible à la présence de CO (monoxyde de carbone), pour une quantité de 10 ppm son efficacité catalytique est fortement amoindrie. En conséquence, de l'hydrogène très pur est requis. Or l'hydrogène obtenu à partir de reformeurs contient du CO. Certaines solutions prévoient d'ajouter au platine un catalyseur d'oxydation du CO à base de Ruthénium, mais ce métal est cher et très toxique ! Cet effet d'empoisonnement du platine par le CO est très dépendant de la température. La tolérance au CO sera bien améliorée de 10-20 ppm de CO à 80°C jusqu'à 1000 ppm à 130°C et 30000 ppm à 200°C. Cette tolérance élevée au CO permet à la PAC d'utiliser de l'hydrogène directement à partir du reformage.

#### **4. Pourquoi des électrolytes à haute température ?**

La gestion thermique, la gestion de l'eau, l'empoisonnement du catalyseur et d'autres problèmes peuvent être surmontés et même évités en développant des membranes opérationnelles à températures supérieures à 100°C. D'une part, les cinétiques des deux réactions rédox aux électrodes seront améliorées à haute température et d'autre part, la température opérationnelle pour la PAC autour de 200°C est proche des températures de reformage du méthanol et de la désorption de l'hydrogène des nouveaux matériaux développés pour des capacités de stockage élevées. Ceci entraîne l'intégration des PACs avec un réformateur de méthanol ou un réservoir à haute capacité de stockage d'hydrogène. L'intégration prévoit donner les dispositifs avancés globaux des systèmes d'alimentation comprenant un rendement plus élevé, une plus petite taille, un poids plus léger, une simple construction et fonctionnement, et un meilleur coût d'exploitation. Une grande fiabilité, un entretien moindre et de meilleures capacités de réponses peuvent aussi être prévues avec les technologies de PEMFC haute température.

### **III. Electrolytes**

Les électrolytes polymères utilisés dans les PEMFCs doivent être chimiquement résistants aux acides forts. En plus, ils doivent présenter une stabilité thermique et mécanique élevée et une faible perméabilité à l'oxygène. Ils doivent, bien évidemment, répondre aux exigences électrochimiques en terme de conductivité et de stabilité électrochimique.

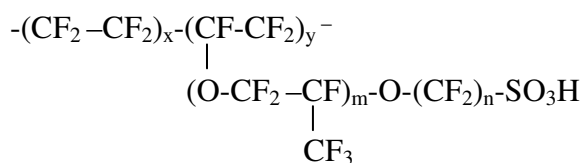
La membrane la plus utilisée est le Nafion<sup>®</sup>, elle est à base de polymère perfluoré (Figure 5). Ces polymères présentent des propriétés remarquables :

- a. Conductivité ;



- b. Stabilités chimique, thermique et électrochimique ;
- c. Bonne tenue mécanique ;

ce qui rend le Nafion<sup>®</sup> un électrolyte bien adapté pour l'utilisation en stationnaire et dans les dispositifs de production d'électricité.



*Figure 5 : Structure du Nafion<sup>®</sup>.*

Cependant, plusieurs inconvénients, à part son coût élevé (700 \$.m<sup>-2</sup>), limitent le développement du Nafion<sup>®</sup> dans les PEMFCs :

### 1. Dégradation progressive du polymère

Cette dégradation commence par les extrémités des chaînes. L'électrolyte polymère souffre d'un grand changement dans les conditions de fonctionnement des PEMFCs. D'une part, le Nafion extrêmement humide se dégrade et produit des anions sulfates et fluorés alors qu'à des faibles taux d'humidification, la membrane sera déformée ce qui augmente la perméabilité aux gaz et diminue la tenue mécanique [5]. De plus, le Nafion peut être décomposé à l'anode, suite à une interaction entre le squelette hydrophobe et l'hydrogène absorbé à la surface du catalyseur (platine). Une telle dégradation est provoquée par l'action des radicaux comme HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, OH<sup>•</sup> ou des peroxydes sur les bouts de chaînes partiellement fluorés des polymères utilisés dans les PEMFCs. Ces radicaux peuvent être produits en deux étapes : d'abord, le peroxyde d'hydrogène est formé à partir de la réduction de l'oxygène à l'anode ; et ensuite H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> réagit avec des impuretés métalliques (comme Fe<sup>2+</sup> ou Cu<sup>2+</sup>) pour produire HO<sub>2</sub><sup>•</sup> et OH<sup>•</sup>. L'action de ces radicaux sur le polymère produit des sulfates et de l'acide HF.

### 2. Corrosion des catalyseurs à la cathode

Après 529 heures de fonctionnement, la cathode provoque la corrosion de l'électrocatalyseur (platine) et de son substrat (carbone) [6]. A des potentiels inférieurs à 0,6 V/ESH, la corrosion du carbone est catalysée par le platine. A des potentiels supérieurs à 0,6 V/ESH, la corrosion du platine forme des ions Pt<sup>z+</sup> qui seront distribués dans la cathode, dans l'électrolyte solide et à l'interface membrane/anode. La présence des

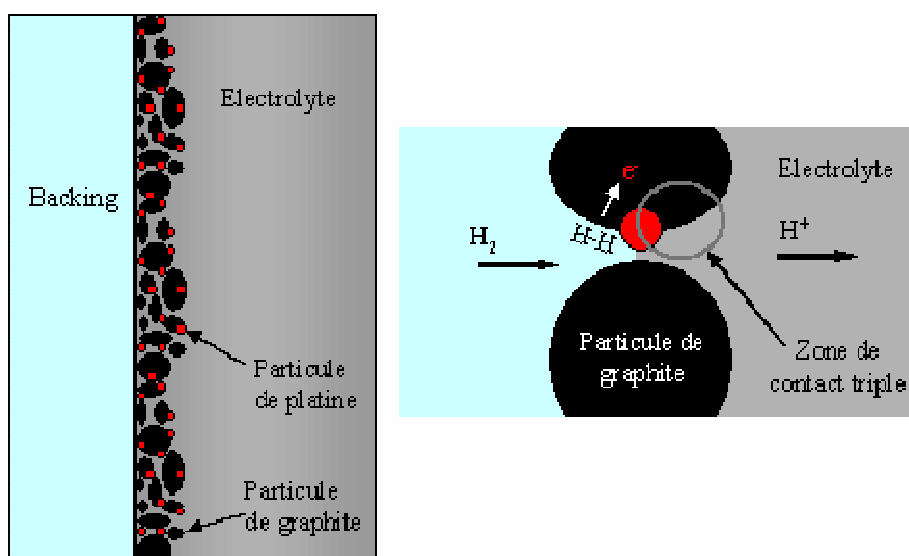
espèces ioniques  $Pt^{z+}$  et des particules de Pt dans la membrane peut changer les propriétés physiques (tenue mécanique, perméabilité aux gaz) [5], chimiques (acidité, hydrophobie) ou électrochimique (conductivité protonique) de la membrane protonique. En effet, les ions  $Pt^{z+}$  favorisent la formation des complexes  $SO...Pt...OS$  avec les groupes acides sulfoniques ( $SO_3^-$ ), ce qui diminue la conductivité protonique de la membrane [7].

### 3. Faible durabilité du Nafion

Le Nafion fonctionne à des températures entre 60 et 90°C et à des pressions entre 1 et 5 bars. Dans ces conditions, il se montre très stable et résistant, ce qui permettrait d'atteindre des durées de vie de 3 000 à 4 000 heures. Au-delà de ces températures, ses performances commencent à se dégrader. L'application du Nafion alors dans les systèmes de traction électrique n'est pas recommandée. Dans de tels systèmes, la pile fonctionne en continu et des durées de vie de 50 000 heures sont nécessaires.

### 4. Compatibilité Nafion/couche active

Le cœur de pile est fabriqué à partir de l'assemblage de deux électrodes et d'une membrane échangeuse de protons (évoqué dans le paragraphe I). Les particules de platine sont déposées sur un support carboné finement divisé assurant la collecte des électrons vers l'anode et leur redistribution à la cathode (Figure 6). L'ensemble est imprégné du matériau utilisé comme électrolyte pour assurer la continuité ionique depuis les sites catalytiques anodiques vers les sites cathodiques. La couche active doit être poreuse pour permettre aux gaz d'y circuler.



*Figure 6 : Couche active dans le cœur des PACs.*

Le Nafion a présenté de bonnes propriétés dans la couche active en augmentant l'interface platine-électrolytes-polymères [8]. L'utilisation d'un polymère différent entre les deux électrodes risquera de gêner la compatibilité entre les deux polymères [9].

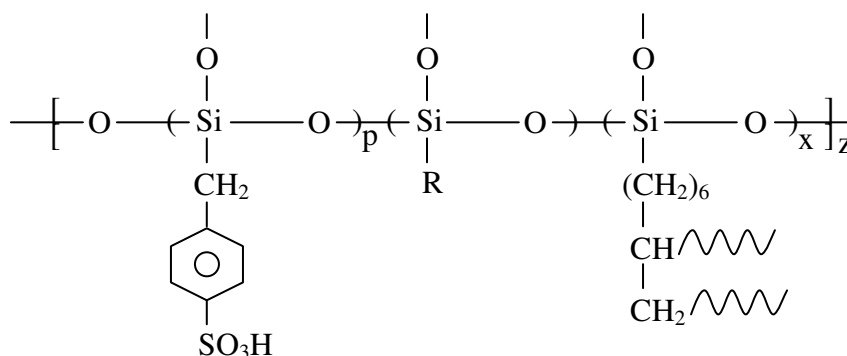
## IV. Membranes alternatives au Nafion®

Des solutions sont proposées pour surmonter les problèmes du Nafion dans les PEMFCs. Nous allons citer d'abord différents types de polymères suggérés dans la littérature.

### 1. Polymères à squelette flexible

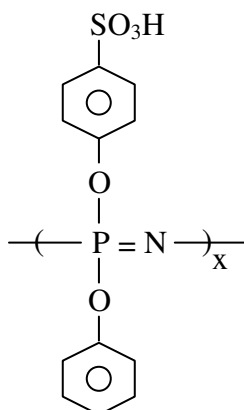
#### 1) Polysiloxane (1990-1992)

Les polysiloxanes comme les silicones possèdent une perméabilité élevée à l'oxygène [4]. Ce polymère (Figure 7) possède une stabilité thermique élevée, il est également stable vis-à-vis de l'oxydation. Cependant, les polysiloxanes sont sensibles aux milieux acides et basiques et leur membrane correspondante présente des faibles propriétés mécaniques [4].



*Figure 7 : Polysiloxane.*

#### 2) Polyphosphazène

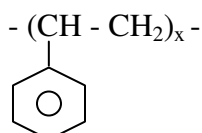


*Figure 8 : Polyphosphazène.*

Les polyphosphazènes (Figure 8) possèdent les plus faibles transitions vitreuses parmi les polymères [4]. Ils sont facilement modifiables, mais ils présentent de faibles propriétés mécaniques.

### 3) Polystyrène

Les polystyrènes ont été testés comme membranes pour les PEMFCs [4]. Cependant, comme tous les alkybenzènes, la position benzilique est facilement oxydable (Figure 9).



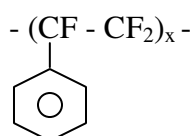
*Figure 9 : Polystyrène.*

### 4) Polystyrène greffé dans PVdF

Pour augmenter la durée de vie des polystyrènes sulfonés, il a été proposé de le greffer dans un polymère PVdF [10]. Ils ont alors associé la structure tridimensionnelle du polystyrène aux avantages du PVdF comme les propriétés thermo-mécaniques élevées du PVdF, sa résistance aux oxydants et son caractère hydrophobe. Cette méthode retarde l'oxydation du carbone benzilique mais ne l'élimine pas. En plus, la difficulté du mode opératoire a limité le progrès de ce type de membrane [4].

### 5) Polytrifluorostyrène

Pour empêcher l'oxydation en position benzilique, il a été proposé d'utiliser le polymère à base de 1,2,2-trifluorostyrène [11] de la Figure 10. Le carbone benzilique est ainsi remplacé par un CF diminuant sa réactivité.



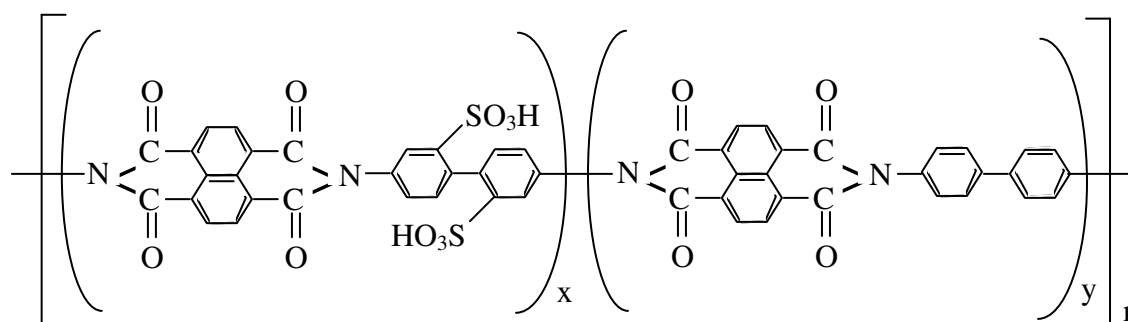
*Figure 10 : 1,2,2-trifluoropolystyrène.*

Par comparaison avec le Nafion, les deux polymères possèdent des perméabilités similaires vis-à-vis de l'oxygène [4]. Cependant, le 1,2,2-trifluoropolystyrène contient moins d'atomes de fluores que le Nafion, sa faible masse molaire n'est pas un avantage pour les PEMFCs.

## 2. Polymères haute performance à squelette polyaromatique

### 1) Polyimide (1997)

Les polyimides sont des polymères extrêmement thermostables ayant d'excellentes propriétés mécaniques. Cependant, ils sont très sensibles à l'hydrolyse. Mercier *et al.* [12, 13] ont préparé des ionomères à blocs à base de polyimide et de polyimide sulfoné (Figure 11).

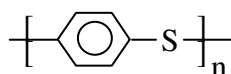


*Figure 11 : Polyimide à blocs.*

Ces ionomères sont constitués de blocs hydrophobes et de blocs hydrophiles. Mais leur sensibilité à l'hydrolyse a limité leur développement mais a ouvert une voie d'application des ionomères à blocs sur d'autres polymères comme les polysulfones (1998) [14].

### 2) Polyphénylène sulfide (PPS)

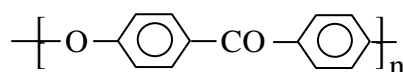
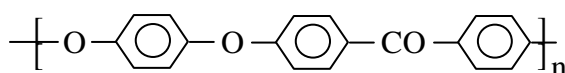
Ce sont des polymères semi-cristallins, ils ne sont pas de bons candidats pour les piles à combustible à cause de la fonction sulfure qui s'oxyde facilement (Figure 12) [4, 15].



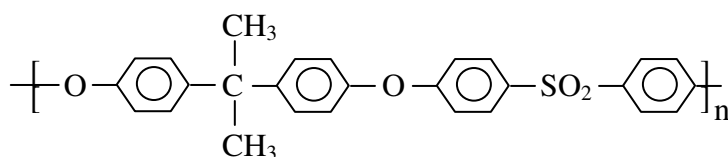
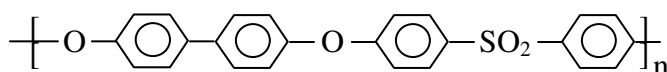
*Figure 12 : PPS.*

### 3) Polyethercétone (PEK) et polyether-ether-cétone (PEEK)

Ce sont des polymères semi-cristallins de haute performance (Figure 13, Figure 14). Ils présentent une large stabilité en oxydation mais pas en réduction. Cette instabilité en réduction a lieu à faible potentiel (-1,5 V/ESH [16]), elle n'est pas alors nuisible pour le PEEK sulfoné. La température de dégradation des PEEK sulfonés apparaît à 90-100°C, ce qui est insuffisant pour les PEMFCs [4, 15].

*Figure 13 : PEK.**Figure 14 : PEEK.*

#### 4) Polysulfone (PSU) et polyphénylsulfone (PPSU)

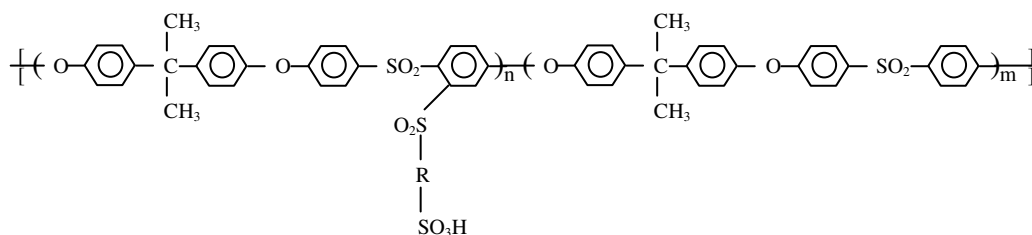
*Figure 15 : PSU.**Figure 16 : PPSU.*

Ce sont des polymères amorphes (Figure 15, Figure 16), qui possèdent une large fenêtre électrochimique dans le sulfolane [16]. Ils présentent également une stabilité thermique et une température de transition vitreuse élevées. Mais leur solubilité dans la plupart des solvants organiques ne permet pas leur sulfonation [4, 15] d'où plusieurs tentatives de modifications chimiques de ces polymères par substitution électrophile et substitution aromatique nucléophile [4]. Cependant, les polymères issus des sulfonations présentent plusieurs inconvénients :

La sulfonation directe par l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou l'acide chlorosulfurique ( $\text{HSO}_3\text{Cl}$ ) provoque la coupure de chaînes entraînant à des polymères de faibles masses molaires, ceci réduit la tenue mécanique [4, 15, 17].

D'autre part, les travaux de Kerres ont montré que l'attaque électrophile se produit du côté le plus riche en électrons [18], ce qui permet aux groupes sulfoniques de se localiser sur l'aromatique portant la fonction éther, plutôt que celui associé aux groupements sulfoniques [15]. D'où une technique très compliquée pour réaliser la sulfonation du côté benzène sulfonique en utilisant des agents nucléophiles (sulfonate de lithium). Cette méthode permet d'écartier les groupes ioniques de la chaîne principale [19]. Puisque les alkyles sulfoniques sont moins dissociés que le benzène sulfonique, le sulfonate sera plus

mobile entre le bloc hydrophile et le bloc hydrophobe (Figure 17). L'application de cette technique demande un coût très élevé ce qui la rend irréalisable au niveau industriel [4].



*Figure 17 : Polysulfones sulfonés avec des espaces alkyles à blocs hydrophile et hydrophobe.*

D'autre part, à l'issue de la sulfonation, la stabilité thermique décroît fortement [20].

### 3. Polymères composites

Les composites sont largement utilisés dans les matériaux pour renforcer les polymères, dans ce cas ils sont sous forme de fibres ou tissus. D'autres composites, sous forme de poudre (carbone, silicium, ...), sont utilisés dans les membranes des PACs pour améliorer les conductivités [4].

#### 1) Composites avec des oxydes hygroscopiques

En 1994, Watanabe [21] a mélangé des oxydes hygroscopiques comme  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  au Nafion. L'eau captée par l'oxyde contenu dans la membrane est plus élevée que celle dans le Nafion seul. Le résultat de l'adsorption de l'eau à la surface de l'oxyde est que la diffusion inverse de l'eau produite à la cathode est améliorée et le flux électro-osmotique de l'eau de l'anode vers la cathode est réduit. Toutefois ceci est désavantageusement contrebalancé par une perte importante des propriétés mécaniques du Nafion.

#### 2) Composites avec conducteurs protoniques inorganiques solides

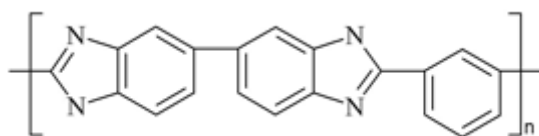
L'utilisation des acides inorganiques insolubles dans les ionomères pour les membranes des PACs a commencé en 1996 [22]. De bonnes performances ont été obtenues avec l'acide phosphoantimonique,  $\text{H}_n\text{Sb}_n\text{P}_2\text{O}(3n+5).x\text{H}_2\text{O}$  (avec  $n=1$  ou  $3$ ), noté H3 associé aux PSU sulfonés [17, 22, 23], ainsi qu'avec l'hétéropolyacide,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  associé au PPSU [24]. Le but de ces acides inorganiques est d'améliorer la conductivité de la membrane, de garder une humidité suffisante dans la membrane, et de permettre à l'ionomère de conserver une capacité d'échange ionique à des niveaux permettant la maintenance des propriétés mécaniques. Baradi *et al.* [17, 22, 23] trouvent que la quantité

d'eau absorbée par PSU augmente à des taux d'H3 de 3 à 7 %, mais diminue à un taux d'H3 de 12 %. Kim *et al.* [24] trouvent que le taux d'eau absorbé par PPSU diminue en passant de 14 à 60 % d'acide  $H_3PW_{12}O_{40}$  dans PPSU. Ceci étant lié à des interactions entre l'acide sulfonique de PSU et l'hétéropolyacide plus fortes qu'entre l'acide sulfonique et l'eau. Des conductivités de l'ordre de  $10 \text{ mS.cm}^{-1}$  sont atteintes à des taux d'acide élevés (H3 : 72 % en masse) [23]. Cependant, ces acides plastifient la membrane à des taux élevés et à hautes températures d'où l'importance de limiter la température de fonctionnement à  $100^\circ\text{C}$ . L'inconvénient majeur d'un tel composite est son insolubilité dans les polymères provoquant des inhomogénéités à la surface des membranes. Une solution proposée pour assurer une surface homogène est de mélanger le composite au polymère par extrusion [25].

### 3) Composites anhydres

En 1995, Savinell [26] introduit une nouvelle classe des membranes conductrices protoniques avec une conductivité, stabilité thermique, flexibilité et force mécanique élevées [27]. Il s'agit de polymères basiques dopés par des acides. Le polymère basique joue le rôle d'une matrice dans laquelle l'acide peut être associé grâce à des interactions (liaisons hydrogène). A bas taux d'acide incorporé, la combinaison acide/polymère forme un polycation. Si le taux d'acide augmente, son effet plastifiant nuit aux propriétés mécaniques de la membrane [28].

Les électrolytes PBI- $H_3PO_4$  (polybenzimidazole- acide phosphorique) (Figure 18) ont un faible coût. Leur utilisation dans les PACs a permis d'augmenter la température de fonctionnement en milieu anhydre, mais seulement avec des taux d'incorporation d'acide très élevés, ce qui a limité leur utilisation.



*Figure 18 : Poly [2,2-(m-phenylène)-5,5-benzimidazole] noté polybenzimidazole, PBI.*

## 4. Gonflement avec des solvants non-aqueux à faible volatilité

La conductivité élevée des membranes Nafion peut aussi être atteinte dans des solvants autres que l'eau pure. Comme par exemple, des mélanges solvants organiques/eau,



alcools, acides organiques, et solvants aprotiques dipolaires [29]. Ceci ouvre la possibilité de remplacer l'eau par des solvants non-aqueux à faible volatilité. La première tentative a été effectuée en 1994 avec Savinell [30], qui a incorporé l'acide phosphorique dans le Nafion et a trouvé une conductivité de  $50 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $150^\circ\text{C}$ . En effet, comme prévu, l'acide phosphorique agit comme un agent de solvatation du proton du groupe acide sulfonique fort à l'image de ce qui se passe avec l'eau [31]. L'acide phosphorique a une très faible volatilité et permet une augmentation de la température de travail au-dessus de  $200^\circ\text{C}$ . Une amélioration de la cinétique de la réduction de l'oxygène à la cathode est aussi observée dans les électrolytes Nafion/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  [32]. Cependant, aucune PAC basée sur une membrane Nafion/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  n'a été commercialisée, due à une pollution de l'anode après une petite période de l'opération. Savinell [33] attribue cet échec à la migration de l'anion et par conséquent à l'inondation de l'électrode.

Malhorta [34] a imprégné le Nafion 117 par une solution d'acide phosphotungesténique (PTA) dans l'acide acétique, cependant au-delà de  $110^\circ\text{C}$  l'acide acétique s'évapore.

Le chlorure de tétra-n-butylammonium (TBAC), un solvant plus approprié, ayant un point de fusion de  $58^\circ\text{C}$ , a été utilisé pour imprégner le PTA dans le Nafion, permettant d'augmenter la température opérationnelle des PACs à  $120^\circ\text{C}$ .

D'autres groupes de solvants intéressants sont utilisés pour remplacer l'eau, ce sont les hétérocycles (imidazole, pyrazole, benzimidazole), contenant à la fois des donneurs de protons (NH) et accepteurs de protons (N). Ces hétérocycles ont présenté des meilleures conductivités avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  qu'avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [35, 36].

## 5. Polymères imprégnés de liquides ioniques

Les liquides ioniques sont moins agressifs que  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sur les chaînes du polymère [37].

En 1997, des liquides ioniques, à base d'imidazolium protonés par l'acide trifluorométhane sulfonique ou l'acide tétrafluoroborique, ont été incorporés dans une matrice polymère (PVdF), en vue d'obtenir de nouveaux types de membranes à conduction protonique [38]. Cependant, leur conductivité n'excédait pas  $1,4 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $22^\circ\text{C}$  pour l'électrolyte à base de  $\text{BF}_4^-$  et  $1,2 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $125^\circ\text{C}$  pour celui triflate. De même des membranes à base de PEEK sulfoné ont été imprégnées de liquides ioniques à base de pyrazole ou d'imidazole et avaient montré des conductivités de  $10 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $200^\circ\text{C}$  [35]. Ces deux types de membranes ont présenté des propriétés mécaniques insuffisantes ainsi qu'une faible stabilité thermique [39].

Lorsque des membranes ionomères perfluorées sont exposées aux solvants polaires, l'absorption des solvants dans la membrane a lieu et la mobilité ionique augmente fortement. Dans le cas des liquides ioniques, les espèces ioniques responsables de la conduction ne sont pas seulement les cations associés à la membrane ionomère, mais aussi les composés ioniques (cations non associés et anions) du solvant (LI). En effet, Doyle *et al.* ont imprégné le Nafion par des liquides ioniques à base d'ammoniums quaternaires associés aux anions tétrafluoroborate ou triflate. Ils ont abouti à des conductivités de  $60 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $150^\circ\text{C}$  pour un taux d'imprégnation ( $\tau$ ) de 100 % de liquide ionique dans le Nafion où  $\tau = \frac{m_{\text{Nafion(imprégné)}} - m_{\text{Nafion(sec)}}}{m_{\text{Nafion(sec)}}}$  [3]. Ces conductivités très élevées sont estimées

être attribuées à la libération de l'acide ( $\text{HBF}_4$  ou  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) de départ à haute température [40].

Sun *et al.* [41] ont préparé des membranes Nafion 117 sans eau en y imprégnant de l'imidazole et le sel d'imidazolium sous forme de trifluoroacétate et trifluorométhanesulfonate, leur conductivité est de  $1 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $100^\circ\text{C}$ . Aucune PAC n'a été testée avec des membranes perfluorées imprégnées de ces hétérocycles, les difficultés provenaient surtout de l'adsorption du solvant sur la surface du catalyseur [42].

## 6. Pourquoi en milieu anhydre ?

Nous avons déjà reporté l'importance d'élever la température de fonctionnement des PEMFCs. D'où l'importance de développer des systèmes électrolytes anhydres qui ne souffrent pas des effets de déshydratation et puissent maintenir des conductivités élevées à hautes températures. La membrane la plus adaptée dans ces conditions est le Nafion [41]. D'autre part, pour des raisons de commodité, une partie du projet CLIPPAC ayant trait à la compatibilité membrane/électrode, nous détaillerons la structure microscopique et macroscopique du Nafion, les modèles proposés et les propriétés physico-chimiques.

## V. Nafion

Le développement des PEMFCs est basé sur l'utilisation d'ionomères à groupement perfluorosulfonique PFSA comme membranes. La membrane PFSA est composée de chaînes de squelette polytétrafluoroéthylène  $(\text{CF}_2\text{-CF}_2)_n$  porteurs de chaînons perfluorés

terminés par des fonctions sulfoniques  $\text{SO}_3\text{H}$ . Quelques membranes commerciales et leur structure sont rassemblées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Les membranes PFSA commerciales.

$$\begin{array}{c}
 \text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_x\text{-(CF-CF}_2\text{)}_y\text{-} \\
 | \\
 \text{(O-CF}_2\text{-CF)}_m\text{-O-(CF}_2\text{)}_n\text{-SO}_3\text{H} \\
 | \\
 \text{CF}_3
 \end{array}$$

Paramètres	Type	Nom commercial	Poids équivalent (g.mol <sup>-1</sup> )	Epaisseur (μm)
m=1 ; x=5-13,5 ; n=2 ; y=1	DuPont	Nafion 120	1200	260
		Nafion 117	1100	175
		Nafion 115	1100	125
		Nafion 112	1100	80
m=0,1 ; n=1-5	Asahi Glass	Flemion-T	1000	120
		Flemion-S	1000	80
		Flemion-R	1000	50
m=0 ; x=1,5-14 ; n=2-5	Asahi Chemicals	Aciplex-S	1000-1200	25-100
m=0 ; x=3,6-10 ; n=2	Dow Chemical	Dow	800	125

Le squelette PTFE assure à ces matériaux une excellente stabilité dans les deux environnements oxydant et réducteur.

En effet, la membrane utilisée dans une PEMFC doit satisfaire à plusieurs exigences [3, 43] :

- 1) Conductivité ionique (protonique) élevée mais faible conductivité électronique,
- 2) Faible perméabilité au carburant (hydrogène) et à l'oxydant (oxygène),
- 3) Perméabilité et gonflement aux solvants limités (DMFC),
- 4) Stabilité thermique et à l'oxydation,
- 5) Faible coût,
- 6) Bonnes propriétés mécaniques,
- 7) Facilité dans la fabrication des PACs.

Les membranes à base de PFSA ont à ce jour fourni les meilleures performances en pile, mais leur coût reste très élevé (environ 800 \$/m<sup>2</sup>).

## 1. Compromis

Au milieu des années 80 [43], les polymères d'acide perfluorosulfonique de DuPont (Nafion<sup>®</sup>), Dow et Asahi (Aciplex<sup>®</sup> et Flemion<sup>®</sup>) étaient les seuls matériaux pour membranes dans les PEMFCs. La structure fluorocarbonée du Nafion<sup>®</sup> leur confère une grande stabilité chimique. Le Nafion<sup>®</sup> atteint une forte conductivité protonique voisine de

50 mS.cm<sup>-1</sup> à 98 % d'humidité [44]. Pour une membrane d'épaisseur 175µm (Nafion 117), cette conductivité correspond à une résistance de 0,2 Ω.cm<sup>2</sup>, une perte de tension de 150 mV avec une densité de courant de 750 mA.cm<sup>-2</sup> [29].

## 2. Structure du Nafion

L'arrangement structural des chaînes de polymères au sein de la membrane est encore mal défini, en particulier à l'échelle de plusieurs centaines de nanomètres [29]. Les interactions entre les ions se comportent comme des enchaînements physiques modifiant ainsi la structure du polymère [45]. La double structure des ionomères perfluorocarbonés est due à l'agrégation moléculaire des groupements ioniques hydrophiles séparés par des chaînes fluorocarbonées hydrophobes [46].

Les propriétés uniques du Nafion<sup>®</sup> sont dues à sa structure complexe caractérisée par la séparation de microphases. Une phase hydrophobe formée par la matrice fluorocarbonée espacée régulièrement par de courtes chaînes pendantes de perfluorovinyle éther terminées par un groupement ionique sulfonate hydrophile [47].

La partie hydrophobe assure la bonne stabilité mécanique, même en présence d'eau, alors que les domaines hydratés hydrophiles assurent une conductivité protonique élevée. La conductivité protonique du Nafion<sup>®</sup> dépend de la teneur en eau. Weber et Newman considèrent que deux à trois molécules d'eau par groupement d'acide sulfonique sont nécessaires à la conduction protonique [48], alors que l'eau contenue dans le Nafion<sup>®</sup> peut varier jusqu'à 22 molécules d'eau par groupement sulfonique [45]. L'eau agit à la fois comme (1) solvant de haute constante diélectrique pour dissocier les paires d'ions, (2) solvant donneur et accepteur, (3) véhicules des protons [44].

La grande mobilité protonique dans l'eau est liée au mouvement dynamique des molécules d'eau en suivant un chemin de liaisons hydrogène [49].

Pour comprendre le comportement mécanique des membranes dans la PEMFC il faut comprendre d'abord les mouvements des phases (hydrophobes/ hydrophiles) et des espèces ioniques [45].

Le Nafion<sup>®</sup> a une grande capacité de gonflement dans le méthanol et d'autres alcools qui dépend du type du contre-ion [50] et qui interdit son utilisation dans les piles utilisant l'alcool comme combustible (DMFC).

### 3. Modèles

Le Nafion est constitué d'une chaîne fluorée flexible sur laquelle sont distribués d'une façon grossièrement statistique des groupements ioniques. L'arrangement submicronique des chaînes dans la membrane est en général décrit par une structure principalement isotrope. Celle-ci est constituée d'une matrice polymère amorphe et hydrophobe (Figure 19A, phase sombre) et au sein de laquelle se forment, par attraction dipolaire, des groupements ioniques nanométriques. En présence d'eau, cette phase gonfle (phase claire) et forme un réseau conducteur ionique au sein de la matrice. La structure est basée sur une association des chaînes de polymères sous la forme d'agrégats fibrillaires (Figure 19B), s'organisant en faisceau à plus grandes échelles (> 100nm).

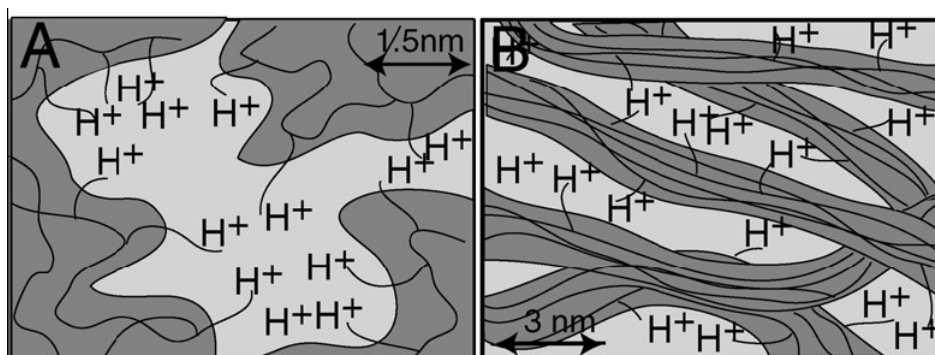


Figure 19 : (A) modèle structural isotrope de la séparation de phase entre clusters ioniques et matrice hydrophobe et (B) modèle d'agrégats fibrillaires pour une membrane Nafion gonflée dans l'eau.

#### 1) Modèle de Yeager et Steck (1981) [51] :

On distingue trois régions différentes dans le Nafion® :

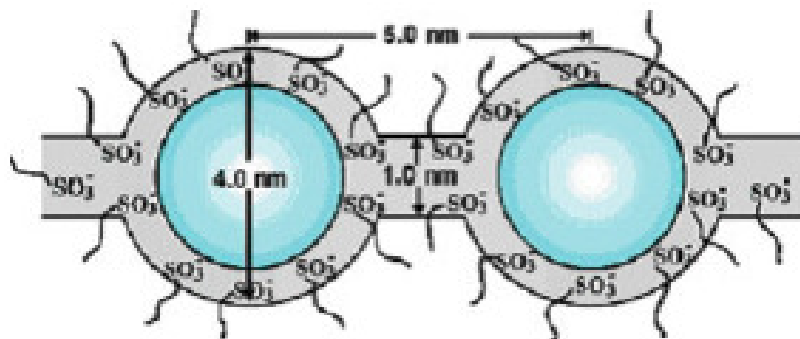
- 1) Une région hydrophobe microcristalline constituée par la chaîne fluorocarbonée, qui résulte de la grande différence de réactivité du tétrafluoroéthylène et de l'éther vinylique perfluoré porteur de la fonction ionique, laquelle induit une répartition non-totalement statistique des fonctions ioniques;
- 2) Une large région amorphe constituée par le volume vide, les bouts de chaîne et les petites quantités de groupements sulfonates non associés ;
- 3) La région des clusters ioniques contenant la majorité des groupements acides sulfoniques et l'eau d'hydratation. C'est la phase hydrophile du Nafion.

#### 2) Modèle de Gierke (1983) [48, 52] :

Ce modèle met en évidence les clusters ioniques (Figure 20), les groupes ioniques pendants s'organisant en un réseau de clusters ioniques sphérique avec un diamètre de

4 nm pour les *clusters* ion-eau, les sphères étant connectées entre elles par des *canaux* de 1 nm de diamètre.

Les *clusters* et les *canaux* fins interviennent dans la conduction protonique ainsi que dans le transport du proton.

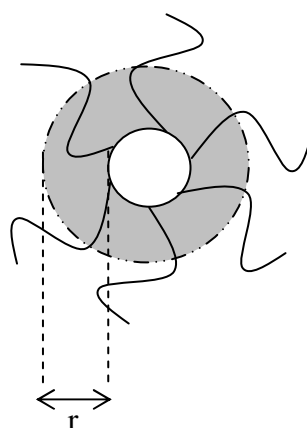


*Figure 20 : Modèle des clusters ioniques [48].*

### 3) Modèle d'Eisenberg, Moore (1990) [53, 54] :

Les bouts de chaîne polaires contenant les groupements sulfonates s'organisent en agrégats [53]. L'agrégat formé uniquement d'ions est appelé multiplet. Le paramètre le plus important qui affecte la formation des multiplets est la force des interactions électrostatiques entre les paires d'ions. Ce facteur est déterminé par la taille et le nombre d'ions ainsi que par le caractère partiellement covalent de la liaison ionique.

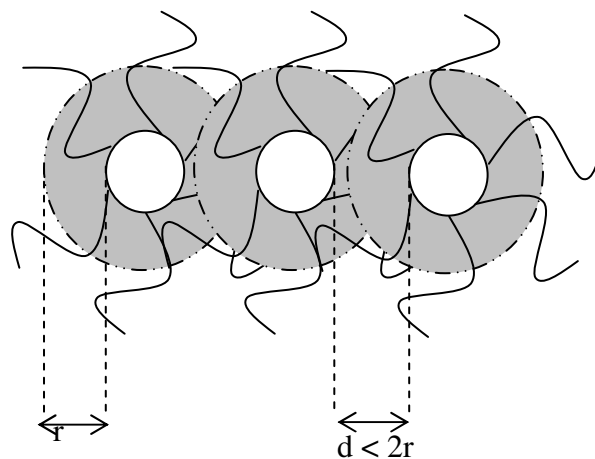
Les paires d'ions au voisinage des multiplets subissent de fortes forces électrostatiques durant la formation des multiplets et ont tendance à s'incorporer dans le multiplet lui-même. Ces paires d'ions entourent le multiplet et constituent une couche à mobilité limitée (Figure 21).



*Figure 21 : Schéma de la région à mobilité limitée.*

La couche à mobilité limitée n'influe pas sur les propriétés physico-chimiques du polymère alors que le multiplet fait croître la température de transition vitreuse.

Quand la quantité d'ions dans le multiplet augmente, la distance entre deux multiplets diminue. Ainsi, les couches à mobilité limitée se chevauchent-elles formant les clusters (Figure 22).



*Figure 22 : Schéma d'un cluster constitué par le chevauchement des régions à mobilité limitée.*

Le cluster n'a pas une forme géométrique particulière ; la taille, le nombre des paires d'ions ou des multiplets dans un cluster ne sont pas définis non plus.

Le polymère peut contenir aussi d'autres régions inter-clusters qui donnent lieu à une deuxième température de transition vitreuse. Ces régions incluent des segments non-ioniques, des bouts de chaînes, des paires d'ions libres, des petits multiplets ou même des petits agrégats de multiplets. Mais la taille de ces régions est assez petite et n'influe pas sur les propriétés du polymère.

#### **4) Modèle de Gebel [55, 56] :**

Ce modèle sert à comprendre les changements structuraux qui se produisent lors du chauffage.

En utilisant la diffusion de rayons X [57], l'analyse préliminaire montre la présence d'objets diffusants de forme cylindrique. De plus, l'étude en micro-DXPA<sup>1</sup> de membranes étirées fait apparaître une forte anisotropie de structure. Ceci permet une reconstruction en trois dimensions de la structure du Nafion<sup>®</sup> sur la base d'agrégats de polymère de forme

<sup>1</sup> Diffusion de rayons X aux petits angles.

allongée. Une structure en bâtonnets (Figure 23) arrangés sur un réseau hexagonal est proposée [55]. Le diamètre de ces bâtonnets est de quelques dizaines d'Angströms et leur longueur est supérieure à  $10^3$  Å. Ces bâtonnets sont formés par un noyau perfluoré plus ou moins organisé, les charges étant rassemblées sur la surface des bâtonnets.

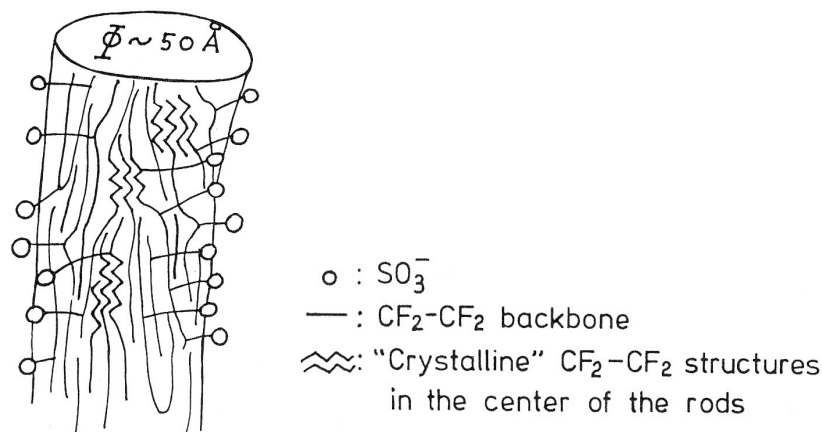


Figure 23 : Représentation de la structure en tige.

Ces structures pourraient résulter d'un état d'équilibre entre l'énergie élastique de déformation du groupe latéral et l'énergie interfaciale.

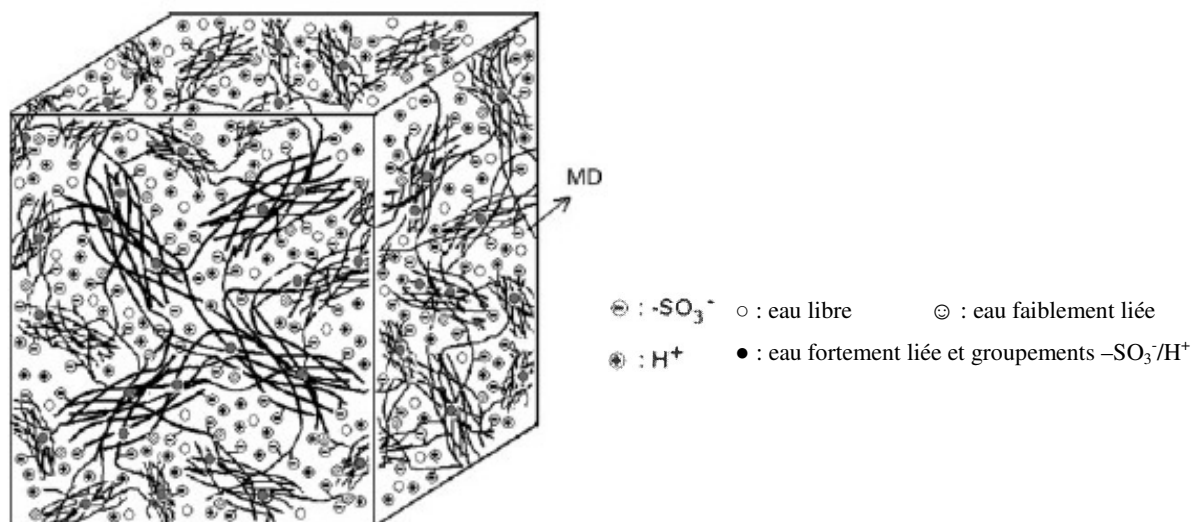


Figure 24 : Schéma tridimensionnel du modèle de canaux de cluster. Ce modèle combine les concepts du modèle d'agrégats longitudinaux d'après Gebel [56, 58-60], le modèle de la conduction protonique d'après Kreuer [61] et les états d'eau d'après Kim [62].

L'énergie élastique correspond à l'énergie nécessaire pour former la structure en bâtonnets avec les groupements perfluorés à l'intérieur du bâtonnet et les charges ioniques sur la



surface. L'énergie interfaciale, qui correspond à la non-affinité du polymère envers le solvant tend à diminuer de plus en plus la surface de contact entre la membrane et le solvant. Ces deux contributions conduisent à un diamètre du bâtonnet qui dépend principalement de la longueur des groupements aux bouts des chaînes et de l'énergie interfaciale. La structure proposée est alors très différente de la structure en micelle.

Liu *et al.* [48] ont effectué des études sur du Nafion<sup>®</sup> moyennement hydraté (40 %) représentatif de la membrane dans la PEMFC. Ils utilisent les concepts des clusters ioniques, eau absorbée, conduction protonique pour proposer le modèle de paquets-clusters à trois dimensions (Figure 24).

Les paquets d'agrégats du polymère sont des phases hydrophobes, les clusters ioniques des groupements pendants d'acides sulfoniques séparant légèrement les agrégats, ce qui réduit les possibilités de cristallisation [56, 58-60]. Il y a des chaînes entre les phases qui connectent les paquets d'agrégats. La phase hydrophobe assure la tenue mécanique.

Le modèle de paquet de clusters est applicable aux matériaux amorphes ainsi qu'aux semi-cristallins. La différence entre ces deux structures dépend :

- 1) des distances intermoléculaires,
- 2) des interactions entre le squelette du polymère,
- 3) de la taille et des orientations des canaux,
- 4) de la distribution des molécules d'eau,
- 5) de la concentration en groupements ioniques.

Cette structure fibrillaire existe même dans le Nafion<sup>®</sup> sec [56].

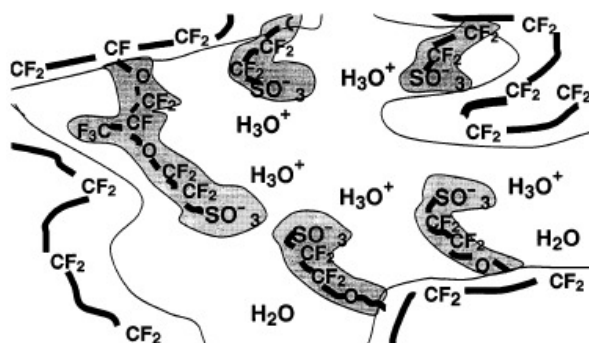
Ce modèle est basé sur l'existence d'agrégats polymères longitudinaux entourés par des groupements ioniques et des molécules d'eau. Contrairement au modèle de Gierke, la partie aqueuse d'une membrane Nafion<sup>®</sup> hydratée est considérée comme un milieu de gonflement entre ces agrégats. Ce gonflement sera analysé comme un processus de dilution entraînant l'entrechevauchement des particules. En comparaison avec le modèle de Gierke [52], on ne trouve pas de différence à l'échelle nanométrique.

En observant la structure en paquets à travers un plan croisant les agrégats, on peut représenter le Nafion<sup>®</sup> hydraté comme une structure micellaire à 2D, avec des disques d'ions et d'eau connectés par des canaux. Cependant, la différence entre les deux modèles (Gierke et Gebel) provient de l'observation en 3D.

Une orientation locale de ces agrégats, d'une longueur de quelques centaines de nanomètres, peut en être déduite. L'eau n'existe pas dans des cavités sphériques mais dans un espace inter-fibres autour de la structure interne.

**5) Modèle du mécanisme de conduction protonique (Hiller, 2000) [47] :**

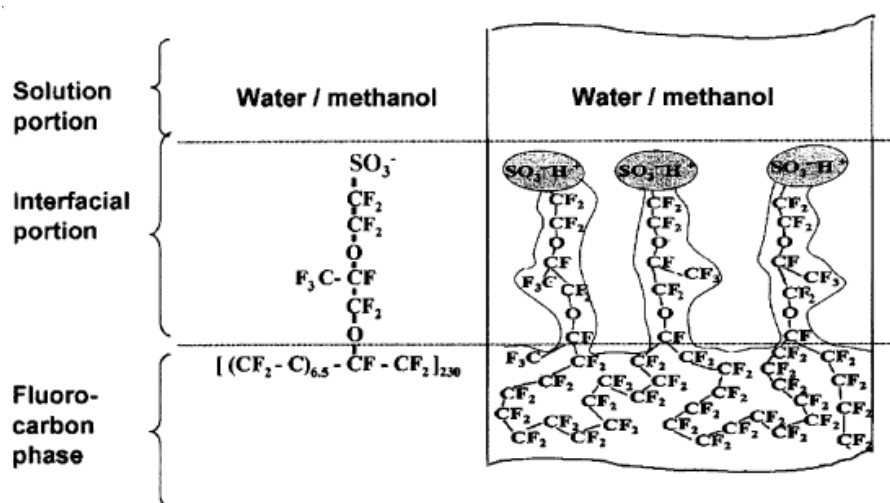
La nanostructure du Nafion® est illustrée sur la Figure 25 :



*Figure 25 : Croquis de la nanostructure du Nafion®, électrolyte polymère solide. Il y a des phases de séparation entre trois régions réticulées : la chaîne perfluorée, les bouts de chaîne avec des groupements fixes sulfoniques, et la région de l'eau [47].*

La conductivité est liée aux protons hydratés véhiculés des charges protoniques à travers du polymère.

Le modèle de la nanostructure du Nafion® est mieux compris en supposant que la séparation se produit dans le polymère entre une phase fluorocarbonée hydrophobe et une région à bouts de chaînes ioniques (Figure 26).



*Figure 26 : Séparation de la chaîne hydrophobe fluorocarbonée du polymère et des bouts de chaînes hydrophiles [47].*

Leurs groupements terminaux fixes  $\text{SO}_3^-$  hydrophiles permettent la formation de domaines aqueux adjacents disponibles pour la conduction protonique. Une structure en sandwich est proposée (Figure 27) qui consiste en une région des bouts de chaînes et une région fixe, ou bien vide, ou bien remplie d'eau/méthanol.

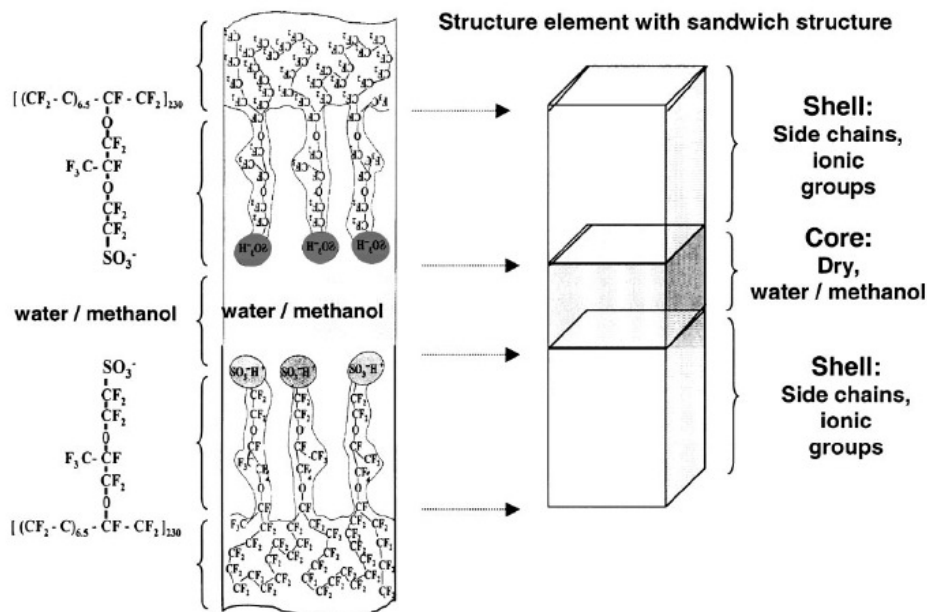


Figure 27 : Structure proposée de la distribution des éléments dans une matrice homogène [47].

La structure complexe des canaux réticulés (réticulation physique) (Figure 28) peut être décrite par la composition des éléments de cette structure. Leur distribution est supposée aléatoire dans le volume de la membrane. Elle consiste en des domaines ioniques et cristallins.

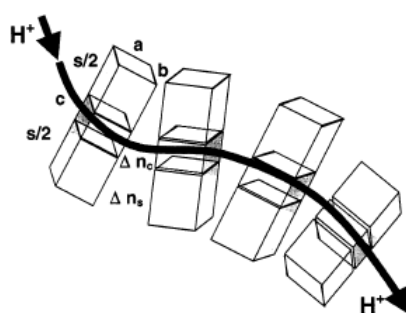


Figure 28 : Structure complexe des canaux [47].

#### 4. Conduction

La conductivité dépend de la concentration en porteurs de charges et de leur mobilité. La concentration en protons est proportionnelle à la concentration en fonctions acides et à leur dissociation. Pour pouvoir optimiser cette dissociation, les anions organiques doivent être sélectionnés parmi les bases conjuguées des acides forts et des superacides. La

recherche de fonctions ioniques de plus en plus dissociées permet de maintenir des niveaux élevés de conductivités en diminuant la capacité d'échange ionique [4].

### 1) Influence de l'eau

D'après Kreuer, les mécanismes de conduction protonique dans un électrolyte polymère sont, à faibles teneurs en eau, le mécanisme véhiculaire et, à fortes teneurs en eau, la diffusion structurale [63]. A faibles teneurs en eau, la conductivité protonique du Nafion<sup>®</sup> est attribuée à l'existence de nanostructures interférant avec les deux domaines hydrophile et hydrophobe [56]. Le mécanisme de conduction protonique est alors véhiculaire la diffusion des protons s'effectuant par des faibles liaisons sous forme de  $H_3O^+$ . En présence d'eau dans les canaux hydrophiles, les bouts des chaînes ioniques deviennent plus mobiles. Cette mobilité permet au proton de passer d'un groupement acide sulfonique à un autre [64]. En effet, les protons issus de la dissociation des groupes acides sulfoniques, forment des complexes avec l'eau, qui ensuite diffusent dans la structure en sautant grâce au réseau des liaisons hydrogène des molécules d'eau. Les liaisons hydrogène seront largement développées dans cette région avec des molécules d'eau libres diffusant à travers les canaux. L'eau permet le développement des canaux et améliore la dissociation des groupements acide sulfonique. Ceci facilite, à fortes teneurs en eau, le transport de protons par diffusion [48]. Ce mécanisme est lié à l'acidité des groupements sulfoniques, à la constante diélectrique de l'eau, à son pouvoir solvatant *vs* anions et protons, et à la dispersion des phases hydrophile et hydrophobe dans les membranes. La morphologie de ces membranes, associée à la séparation des phases hydrophile/ hydrophobe, a une grande influence sur la conductivité protonique [65]. La présence d'eau dans la membrane améliore alors sa conductivité mais l'excès d'eau affecte ses propriétés mécaniques puisque ces membranes se déforment et, à forte capacité d'échange ionique (CEI), peuvent devenir solubles dans l'eau chaude [66].

La relation entre la quantité d'eau et la conductivité ionique est basée sur la solvation des nanoclusters ioniques sphériques, appelés micelles. Dans des milieux aqueux, ces clusters gonflent et se développent [56].

La conductivité est aussi affectée par la nature des cations. Ainsi, pour les ammoniums, la conductivité diminue avec la taille des groupes alkyles portés par l'azote [67].

## 2) Influence de l'application dans les PACs

L'utilisation cyclique des membranes des PACs provoque des changements structuraux de la membrane, l'inhomogénéité de la surface et une faible longévité de la PAC.

La conductivité protonique augmente dans un premier temps et puis diminue avec le temps [48]. La morphologie des membranes n'est pas seulement affectée par la température ou l'humidité, mais aussi par ces sollicitations mécaniques.

## 3) Influence de l'effort mécanique

Gebel a effectué des études sur la membrane étirée soumise à des sollicitations mécaniques [56, 58-60] :

Sous de faibles sollicitations :

La rotation des paquets hydrophobes entraîne l'orientation des canaux et la diminution de la longueur du chemin de transport protonique. Ainsi, la conductivité augmente, étant donné que la dissociation des groupes acides et les coefficients de diffusion des protons restent les mêmes (structure chimique et hydratation de la membrane inchangées).

Le mouvement des domaines hydrophobes donne une idée sur le changement du chemin de la conduction.

Quand la membrane contient une très faible quantité d'eau :

Les canaux hydrophiles sont petits, la phase hydrophobe impose alors la réponse mécanique pour une tension imposée constante.

Quand la membrane contient une très grande quantité d'eau :

La formation de clusters est favorisée par le développement des canaux hydrophiles.

L'effet plastifiant de l'eau diminue les modules mécaniques de la membrane hydratée.

La conductivité résulte alors de trois facteurs :

- 1) structure des canaux hydrophiles,
- 2) concentration en groupements acides,
- 3) la possibilité de sauts de protons.

Quand la membrane est maintenue sous une tension mécanique constante :

Les chaînes interphases sont en mouvement et les agrégats sont alignés. Il y a une :

- 1) réorganisation des nanophases qui séparent les domaines,
- 2) séparation des agrégats hydrophobes,
- 3) gonflement des chaînes dans les canaux hydrophiles,

- 4) rupture et reconnections de quelques canaux hydrophiles.

La longueur du chemin de conduction augmente alors et la conductivité diminue.

#### **4) Influence du champ électrique et thermique**

Alberti, Casciola, Massinelli [68] ont mesuré les conductivités des membranes Nafion<sup>®</sup>-117 pendant plusieurs cycles de montée et descente en température. Ils ont montré que les conductivités sont plus élevées durant le cycle de refroidissement. Cette augmentation de conductivité a été attribuée à la cristallisation irréversible de ces membranes à des températures élevées. L'énergie d'activation est alors plus élevée en refroidissant qu'en chauffant. En effet, quand la membrane contient une grande quantité de groupements acides, ceux-ci seront alors distribués entre les deux domaines hydrophile et hydrophobe. En chauffant dans l'eau, les groupements acides dispersés dans le domaine hydrophobe se déplacent irréversiblement vers le domaine hydrophile. Ceci évite sa cristallisation et résulte en de fortes concentrations protoniques dans le domaine hydrophile aboutissant à des conductivités élevées.

D'autre part, le champ électrique produit des déformations mécaniques dans la membrane [67] suite à la production électrocinétique des gradients de pression. Le gradient de pression est dû à l'eau associée à la conduction ionique dans la membrane. La conductivité ionique et l'état de l'eau dans la membrane sont en relation étroite avec la déformation. La sollicitation interfaciale entre l'électrode de platine et la membrane produit aussi des déformations mécaniques. La nanostructure, dans le Nafion<sup>®</sup> imbibé d'eau, qui comporte plusieurs clusters d'eau de différentes tailles et des canaux d'eau séparant ces clusters [46] affecte énormément le transport protonique. Dans le transport, les ions passent à travers le cluster d'eau et les canaux dans le Nafion<sup>®</sup> imbibé d'eau. Les petits clusters et les fins canaux jouent un rôle important dans la conductivité protonique et le transport ionique.

### **5. Transitions du Nafion**

L'intérêt d'opérer à haute température dans les PEMFCs a conduit à une idée fautive très répandue, attribuant au Nafion une température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) de 100°C, qui lui assurerait une bonne stabilité mécanique à températures élevées. Cependant, étonnement, pour cet ionomère, exhaustivement étudié, sa véritable T<sub>g</sub> n'est pas encore précisément définie. Ceci crée des confusions sur la détermination de T<sub>g</sub> du Nafion entre sa forme acide ou neutralisée.

La confusion principale concernant la précision de la Tg du Nafion trouve son origine dans les travaux d'Eisenberg *et al.* [72, 73]. Des études mécaniques dynamiques effectuées sur du Nafion neutralisé révèlent deux relaxations principales, nommées  $\beta$  et  $\alpha$ , associées aux Tg des domaines ioniques et de la matrice du polymère respectivement [72]. Ensuite, après plusieurs études sur l'influence de l'eau et de l'effort mécanique sur ces membranes, la désignation de ces deux relaxations a été inversée [73]. La relaxation  $\beta$  fut ainsi associée à Tg de la matrice et la relaxation  $\alpha$ , à Tg des domaines ioniques. Cependant, cette désignation concernait le Nafion neutralisé et n'a pas été confirmée pour le Nafion sous forme acide.

La corrélation des études de DMA<sup>2</sup> avec des études structurales (SAXS<sup>3</sup>) a précisé l'origine des relaxations  $\alpha$  et  $\beta$  du Nafion neutralisé par des alkylammoniums [53].

La relaxation  $\alpha$ , à haute température, est due au début de la mobilité de la chaîne du polymère et des bouts de chaînes, facilitée par une déstabilisation thermique des interactions électrostatiques dans les agrégats ioniques par saut d'ions. A partir de ces mouvements moléculaires et ces interactions dynamiques compliqués, on peut en déduire que la relaxation  $\alpha$  n'est pas représentative de la Tg du Nafion [74].

Par contre, la relaxation  $\beta$ , à plus basse température, est due aux mouvements de la chaîne principale (matrice fluorocarbonée) dans le cadre du comportement électrostatique. Les exploitations d'Eisenberg [73] attribuent cette relaxation à la « véritable » Tg du Nafion<sup>®</sup> neutralisé [53].

Les principales relaxations mécaniques dynamiques du Nafion dépendent fortement de la force des interactions entre les bouts de chaînes des groupements SO<sub>3</sub>H terminaux. La relaxation  $\alpha$  du Nafion neutralisé par des contre-ions peut varier jusqu'à 250°C [53] en fonction de la taille du contre-ion (par exemple  $\alpha$  (TBA<sup>+</sup>) = 115°C,  $\alpha$  (TMA<sup>+</sup>) = 250°C<sup>4</sup> [53] et  $\alpha$  (Na<sup>+</sup>) = 230°C [45]). Ce sont les interactions électrostatiques entre le cation et la matrice du polymère qui décident de la réponse mécanique du polymère à l'exception de la forme acide du Nafion, où ce sont les liaisons hydrogènes qui en sont responsables. Dans la série alkylammoniums, quand la taille du contre-ion

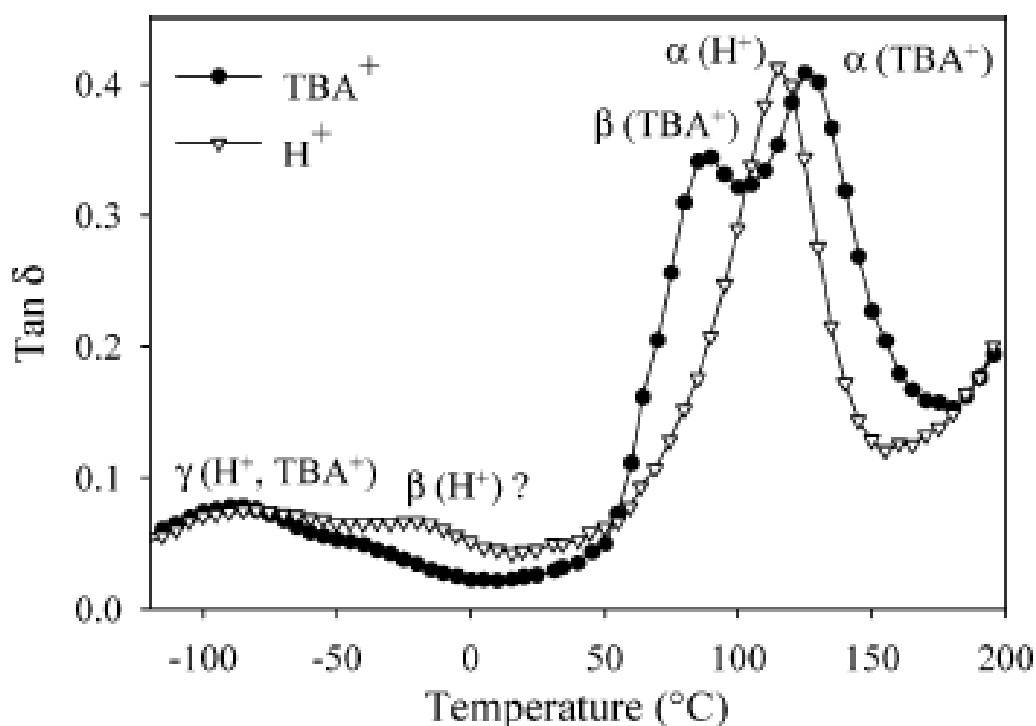
---

<sup>2</sup> Dynamic mechanical analysis.

<sup>3</sup> Small-angle X-ray scattering.

<sup>4</sup> TMA<sup>+</sup>: tétraméthylammonium; TBA<sup>+</sup>: tétrabutylammonium.

augmente, les interactions électrostatiques s'affaiblissent et les relaxations  $\alpha$  et  $\beta$  se produisent à plus faibles températures [53]. Les interactions dans la forme acide du Nafion proviennent principalement des liaisons hydrogènes, mais qui sont plus faibles que les interactions électrostatiques dans le Nafion neutralisé. C'est pour cette raison que la relaxation  $\alpha$  dans le Nafion- $H^+$  est observé relativement à basse température 100°C [54, 73].



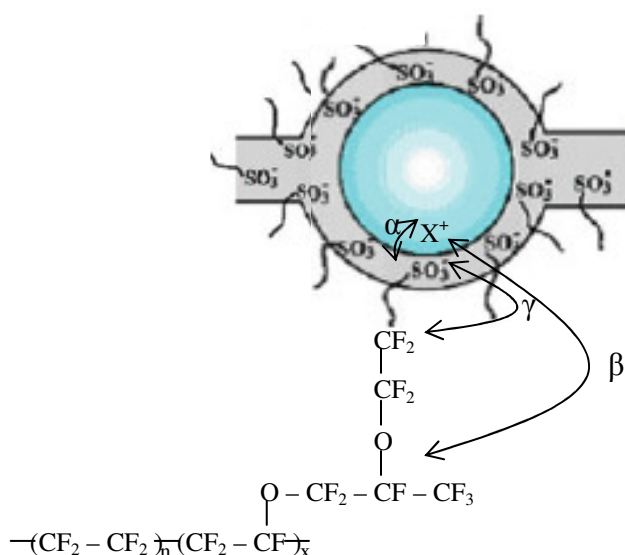
*Figure 29 : Représentation graphique des relaxations mécaniques dynamiques du Nafion sous forme acide et neutralisée par le tétrabutylammonium [74].*

Dans la forme acide du Nafion (Figure 29), la dite relaxation ( $\alpha$ ) paraît majoritaire. Cependant, une deuxième relaxation, minoritaire, apparaît vers  $-20^{\circ}\text{C}$  qui pourrait correspondre à la relaxation  $\beta$  [73]. Alors que le Nafion neutralisé par  $\text{TBA}^+$  présente clairement deux relaxations distinctes  $\alpha$  et  $\beta$  à  $115$  et  $75^{\circ}\text{C}$  respectivement, la forme acide du Nafion provoque une confusion sur l'attribution de ces deux relaxations. Pour comprendre l'origine de la faible relaxation  $\beta$  chez le Nafion- $H^+$ , Moore *et coll.* ont comparé le comportement mécanique du Nafion neutralisé par  $\text{TBA}^+$  à différentes compositions de 100 % à 0 %, cette dernière correspondant au Nafion- $H^+$  [74]. Quand la composition de  $\text{TBA}^+$  diminue, l'intensité de la relaxation  $\beta$  s'affaiblit et se produit vers de plus faibles températures. Par contre, la relaxation  $\alpha$  reste dans la gamme de température de  $100$  à  $120^{\circ}\text{C}$  avec une très légère diminution. Ce comportement vérifie que



l'origine de la relaxation  $\beta$  chez le Nafion sous formes acide et neutralisée est la même. En se reposant sur le raisonnement que la relaxation  $\beta$  est due aux mouvements de la chaîne principale dans le cadre du réseau électrostatique dans le Nafion neutralisé (Figure 30), Moore *et coll.* attribuent le même raisonnement pour le Nafion sous forme acide [74]. En se basant sur le fait que les interactions électrostatiques sont presque inexistantes chez le Nafion- $H^+$ , la relaxation  $\beta$  fut attribuée à la Tg du Nafion- $H^+$  se produisant vers  $-20^\circ C$  (Figure 29) [74].

Une troisième relaxation,  $\gamma$ , est aussi observée dans les formes acides et neutralisées du Nafion vers  $-80^\circ C$ , indépendante de la nature ou de la taille du contre-ion (Figure 30). Elle est attribuée aux mouvements locaux des groupements  $-CF_2-$  dont l'effet sur les interactions chaîne principale/bouts de chaîne est quasiment négligeable [72-74].



*Figure 30 : Les relaxations entre les clusters et la matrice du Nafion.*

Les premières études thermiques (DSC<sup>5</sup> par exemple), ont attribué les transitions  $\alpha$  et  $\beta$  à une évaporation d'eau [73, 87] parce qu'en effectuant deux balayages successifs en température, ces deux transitions ne sont plus observées au cours du deuxième [91]. Cependant, un décalage de quelques jours permet de les observer avec, en plus, une augmentation en intensité et en température avec l'âge de la membrane. Ceci a été d'abord attribué à la perte de molécules d'eau autour des groupements  $-SO_3H$  [45]. Cependant,

<sup>5</sup> Differential scanning analyses

Tadano a démontré plus tard que les pics  $\alpha$  et  $\beta$  réapparaissent parce que le polymère reprend son état d'équilibre avec le temps [92-95].

L'absence de ces pics au cours du deuxième passage (effectué juste après le premier) et leur réapparition après plusieurs jours sont expliquées par Mauritz [96]. En effet, l'augmentation de la température au-dessus de  $T_g$  du polymère dans le premier balayage en température, provoque un réarrangement moléculaire dans les clusters. Quand le deuxième balayage est effectué juste après le premier, il n'y a pas assez de temps pour que le système revienne à son état d'équilibre et ces pics ne sont pas observés. Par contre, après plusieurs jours, le système a eu suffisamment de temps pour revenir à son état initial et les pics à  $T_\alpha$  et  $T_\beta$  réapparaissent alors.

D'autres pics sont aussi observés à hautes températures, comme par exemple, un pic endothermique intense (noté  $T_1$ ) vers 180-200°C [91]. Ce pic n'est pas observé après trois cycles de chauffage-refroidissement-chauffage. Enfin, un chauffage décalé de trois jours montre que le pic à  $T_1$  n'apparaît pas malgré le temps écoulé. L'ensemble de ces résultats montre que ce pic est dû à une perte d'eau irréversible qui se produit à haute température (> 100°C) parce qu'il s'agit des molécules d'eau liées aux groupements sulfonates.

Un pic à 230°C attribué à la dégradation thermique du Nafion<sup>®</sup>-H est également observé (Figure 35) [45], et lié à la fusion des cristaux dans le Nafion<sup>®</sup> [91].

Un pic endothermique [97, 98] dû à la libération de  $SO_2$  est observé entre 250 et 300°C, ainsi qu'un pic de plus faible intensité, vers 325°C, causé par la désulfonation durant le chauffage (confirmé par TG (Figure 35)).

Moore et Martin [87] ont récemment caractérisé un pic endothermique, dépendant de la CEI de l'ionomère, vers 335°C, pour les ionomères de forte masse molaire et attribué à la fusion des cristaux du PTFE.

## 6. Propriétés mécaniques

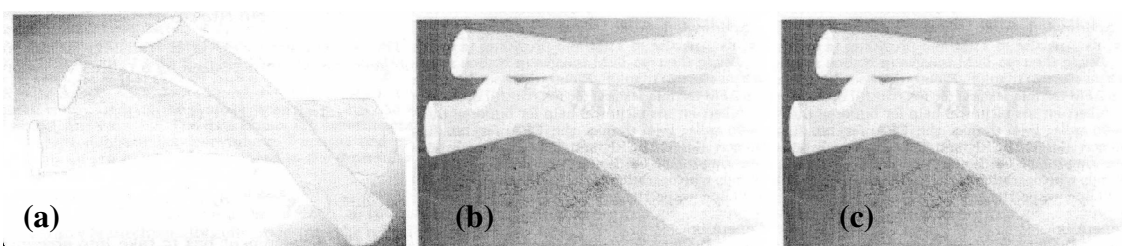
Les clusters constituent la phase hydrophile. La capacité d'échange ionique des ionomères détermine leurs propriétés mécaniques. Les ions n'occupent qu'une petite fraction du volume de l'ionomère. Les interférences entre les domaines ioniques nous permettent de comprendre le comportement mécanique selon le modèle d'EHM [69].

L'ionomère présente des zones semi-cristallines, à des températures inférieures à sa  $T_g$ , provoquant l'augmentation de la rigidité et ainsi, du module d'Young [70].

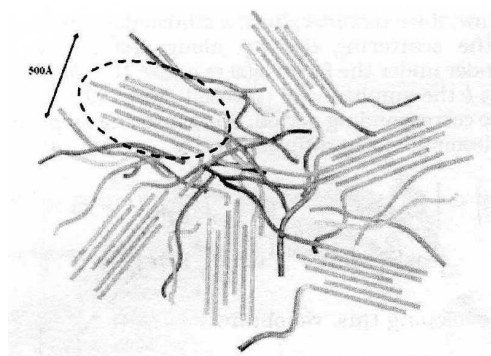
D'autre part, les propriétés mécaniques du Nafion<sup>®</sup> dépendent du taux d'hydratation ainsi que de la nature du contre-ion [76]. En effet, quand le proton est échangé par d'autres

contre-ions, les liaisons polaires augmentent les forces coulombiennes. Le Nafion sous forme alcaline se rigidifie alors selon l'ordre croissant :  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Rb}^+$ . D'autre part, après immersion dans l'eau le méthanol ou l'éthanol, le Nafion<sup>®</sup> voit son module de stockage diminuer par rapport au Nafion<sup>®</sup> non traité. Cependant, à hautes températures (90-120°C), le Nafion hydraté (jusqu'à 85 % HR) présente de meilleures propriétés mécaniques que le Nafion sec [48]. Ceci pourrait être lié à la formation de liaisons hydrogène interchaînes et des ponts oligohydrates réticulant avec les groupements sulfonates [77]. La quantité d'eau dans le Nafion<sup>®</sup> traité est de  $\lambda = 22$  molécules par site de  $\text{SO}_3^-$  [49]. Les groupements d'agrégats ioniques et les molécules d'eau forment la phase hydrophile ou clusters.

Quand la quantité d'eau dans la membrane augmente, l'eau agit alors comme un plastifiant de la membrane [48]. L'effet plastifiant de l'eau se traduit par une augmentation des diamètres des clusters (Figure 31a), le gonflement des canaux (Figure 31b, c), une mobilité accrue des paquets de canaux. Ceci favorise l'organisation des paquets entre eux (Figure 32) et la diminution des modules et des forces mécaniques [57, 64, 65, 78-80].



*Figure 31 : Evolution du gonflement des agrégats hydratés dans un canal (des moins hydratés (a) aux plus hydratés (c) [56].*



*Figure 32 : Schéma des agrégats du polymère orientés et positionnés en ordre dans les canaux [56].*

La diminution du module d'Young rend la membrane sensible à des déformations permanentes provoquées par les gradients de pression affectant sa durée de vie [64].

Pour comprendre les propriétés mécaniques, Eisenberg [70] propose un modèle reposant sur la région à mobilité limitée. Cette région est moins mobile que le reste du polymère parce que les chaînes pendantes du polymère sont attachées aux multiplets [69].

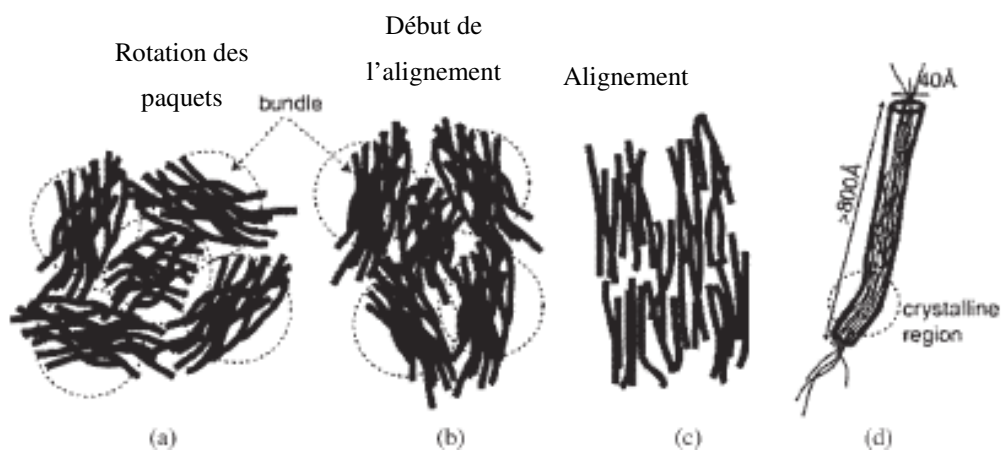
Bien que la région à mobilité limitée d'un multiplet isolé soit trop petite, les régions à mobilité limitée peuvent se réarranger pour former les clusters qui sont des phases suffisamment larges pour avoir un comportement autonome.

C'est à travers le nombre de clusters qu'on contrôle le comportement mécanique du reste de la membrane. Généralement, plus les clusters sont nombreux et larges, plus le polymère est rigide.

Les clusters sont en équilibre entre formation et destruction. En effet, l'orientation aléatoire et les autres mouvements des chaînes du polymère causent la formation de clusters, en même temps que la destruction d'autres. D'autre part, n'importe quel facteur comme l'effort mécanique, qui influe sur les mouvements des chaînes du polymère, peut perturber l'évolution des clusters et changer les réponses mécaniques des matériaux.

L'évolution de la microstructure du Nafion<sup>®</sup> est responsable du comportement mécanique particulier puisque les clusters sont très sensibles aux troubles externes.

Finalement, Gebel a étudié, dans la phase hydrophobe, les réactions des paquets dans le Nafion<sup>®</sup> soumis à une charge externe [56, 58-60]. Quand la membrane est sous tension (force), à de faibles contraintes, les paquets d'agrégats bougent, et à des fortes contraintes, les agrégats s'orientent eux-mêmes dans les paquets (Figure 33).



*Figure 33 : Schéma du Nafion sous des faibles et des fortes contraintes basé sur le modèle des agrégats ovales des polymères de Gebel [56].*

Plus la charge externe est imposée rapidement, plus la réorientation des chaînes du polymère est rapide. Après leur orientation et leur alignement dans les paquets, les

agrégats s'alignent de plus en plus et s'orientent selon une direction longitudinale. En conclusion, la corrélation entre le comportement mécanique et la morphologie d'une membrane à conduction protonique aboutit à l'hypothèse du modèle tridimensionnel des paquets de clusters.

Quand il s'agit du Nafion<sup>®</sup> imprégné de sels, la transition  $\alpha$  se déplace à des températures plus élevées au fur et à mesure de son imprégnation par le sel [91], ce qui veut dire qu'il y a des interactions entre le sel et les clusters polaires du Nafion<sup>®</sup> qui améliorent la rigidité mécanique du polymère. Le sel en question est le diphény silanediol sulfoné dont la structure aromatique contribue à une bonne tenue mécanique et les interactions entre les groupements ioniques présents dans le polymère et le sel affectent les clusters sans affecter la chaîne principale, ce qui limite la mobilité des clusters.  $T_\alpha$  augmente alors mais  $T_\beta$  n'est pas trop affectée [91]. D'autres études contradictoires sur le Nafion imprégnés de sels ont été effectuées récemment, avec des liquides ioniques à chaîne flexible (alkylimidazolium, alkylpyridinium) [85]. Elles ont conclu à une diminution de la tenue mécanique causée par l'effet plastifiant du liquide ionique sur le polymère [83, 84].

## 7. Propriétés thermiques

La température de transition vitreuse est influencée par la présence d'eau et du méthanol qui peut interagir avec les domaines non ioniques dans la membrane [88]. La température de transition vitreuse du Nafion<sup>®</sup> sous forme acide a été précisée et se situerait vers  $-20^\circ\text{C}$  [74], celle de l'eau est de  $-130^\circ\text{C}$  [80].

### *Transitions thermiques de l'eau*

Les domaines microcristallins sont faiblement développés dans les films du Nafion<sup>®</sup> préparés. Mais, des régions de clusters ioniques existent dans ces films selon Gebel [86] et Moore [87].

Halim [89] a remarqué que le traitement des films à 100 % d'humidité relative augmente la taille et le nombre des clusters ioniques. En présence d'eau, l'interférence entre l'eau et les liaisons secondaires chaîne à chaîne réduit les forces intermoléculaires. Les chaînes auront alors une grande mobilité et le volume libre augmente, entraînant une diminution de la température de transition vitreuse [90].

A température ambiante, une structure hydrophile de canaux existe au sein des paquets hydrophobes avec de faibles et fortes liaisons liant l'eau aux groupes sulfoniques pendants.

En conclusion, deux types d'eau sont présents dans le Nafion<sup>®</sup> imbibé d'eau : l'eau absorbée et les clusters d'eau. Une troisième forme d'eau est aussi distinguée entre les clusters. En chauffant la membrane en DSC, la perte d'eau se traduit par une transition vers 0°C [67].

La quantité d'eau entre les clusters du Nafion diminue en augmentant la taille des alkylammoniums, ce qui pourrait être attribué aux interactions entre les cations [49].

### *Transitions thermiques du polymère*

La cristallisation partielle est un phénomène néfaste à la conductivité ionique. Elle est la plus importante lorsque les chaînes du polymère sont longues.

L'étude en DSC sur d'ionomères perfluorosulfonés (PFSI) secs [53] montre deux pics endothermiques à des températures inférieures à 300°C dans le premier passage de chauffage.

Ce comportement est assimilé à ce qu'on observe en DMA. En effet, ces deux transitions thermiques (pics endothermiques) se produisent à des températures comparables à deux relaxations mécaniques distinctes dans le Nafion<sup>®</sup> observées à des températures  $T_\beta$  et  $T_\alpha$ . Ces deux transitions n'ont pas lieu aux mêmes températures quand il s'agit du Nafion-H ou Nafion neutralisé par des contre-ions.

### *Nafion<sup>®</sup> avec différents contre-ions*

Cette étude est faite sur différents contre-ions [45] :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ . Le Tableau 2 montre que quand le rayon du cation diminue,  $T_\beta$  ou  $T_1$  diminue, mais  $\text{Cs}^+$  ne répond pas à cette loi. Ce qui pourrait être lié à l'effet plastifiant de l'eau. En effet, un petit cation, étant hydrophile, peut absorber une grande quantité de molécules d'eau.

L'eau absorbée augmente le volume libre, augmentant ainsi la mobilité des chaînes et diminuant  $T_1$  [45].

La Figure 34 et le Tableau 2 montrent que l'augmentation du rayon du cation provoque la diminution de l'aire du pic  $T_1$  ( $\Delta H_1$ ).

En effet, en augmentant le rayon du cation, l'interaction électrostatique anion-cation s'affaiblit et les clusters sont moins stables. Donc, une faible  $\Delta H$  favorise un réarrangement ionique.

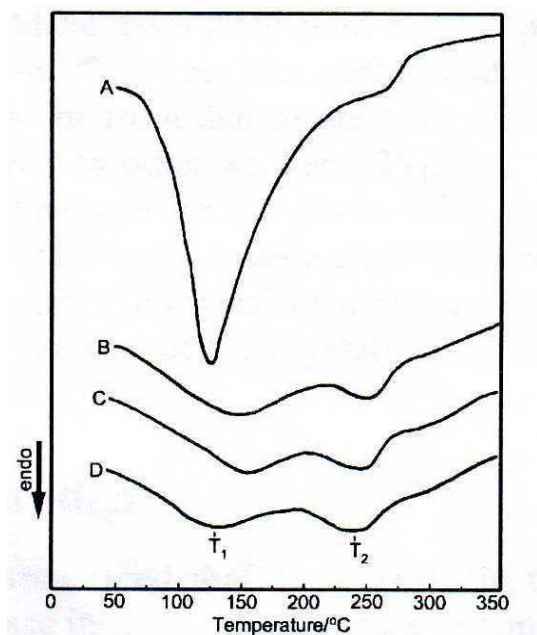


Figure 34 : Premier cycle de chauffage des sels du Nafion : (A) Nafion-Na ; (B) Nafion-K ; (C) Nafion-Rb ; (D) Nafion-Cs (DSC :  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous atmosphère  $\text{N}_2$ ) [45].

Tableau 2 : Variations des températures et de  $\Delta H$  des pics endothermiques dans les membranes Nafion en fonction des contre-ions [45].

Contre ion	$T_1$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_1$ ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$T_2$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_2$ ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$\text{Na}^+$	122	60,4	250	
$\text{K}^+$	144	13,8	245	4,5
$\text{Rb}^+$	150	8,2	143	4
$\text{Cs}^+$	123	11	237	4,4

$\text{Cs}^+$  est un cation hydrophobe, il préfère rester, différemment des autres cations, dans les régions interfaciales plutôt que dans les clusters ioniques. Le comportement de  $\text{Cs}^+$  s'applique aussi aux alkylammoniums considérés comme des cations volumineux.

L'augmentation de  $\Delta H_1$  est le résultat du changement de l'état de l'agrégation de l'ion avec l'augmentation de la quantité d'eau.

Gierke [99] explique que l'augmentation de l'eau absorbée par la membrane entraîne un nombre élevé de groupements sulfoniques par clusters et une augmentation dans leur taille. Ceci donne lieu à une plus grande organisation des clusters et plus d'interactions cohésives. En conséquence, une énergie plus élevée est demandée pour surmonter les interactions ioniques et provoquer une plus grande mobilité des chaînes.

D'autre part, l'influence des différents cations sur le pic  $T_a$  ou  $T_2$  est la même. L'augmentation du rayon du cation provoque une légère diminution de  $T_2$ . Puisque ce pic

est lié aux clusters ioniques, la diminution dans  $T_2$  est attribuée à la réduction de la taille des clusters, qui est observée quand le rayon cationique augmente.

## 8. Dégradation thermique

Les polymères fluorocarbonés présentent une stabilité thermique élevée. L'incorporation d'ions dans leur structure réduit la stabilité thermique [102, 103]. Les contre-ions sont stables dans le Nafion<sup>®</sup> jusqu'à 300°C [53]. Le contre-ion le plus volumineux diminue la force des interactions électrostatiques ce qui diminue la température de relaxation.

D'autre part, après un traitement thermique (120-300°C), la couleur du Nafion<sup>®</sup>-H sera de plus en plus foncée en augmentant la température et la durée du chauffage [45].

Wilkie [97] a observé deux paliers pour le Nafion<sup>®</sup> sous forme acide :

- 1) 25 à 400°C : libération de gaz comme H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>,
- 2) T > 400°C : libération de gaz issus de la dégradation des composés fluorés comme : HF et COF<sub>2</sub>.

Chaque palier est attribué à deux phénomènes comme l'ont reporté Stefanithis et Mauritz [104] (Figure 35):

- 1) 25 à 290°C : perte d'eau de 6,4 %,
- 2) 290 à 400°C : désulfonation,
- 3) 400 à 470°C : décomposition du bout de la chaîne,
- 4) 470 à 560°C : décomposition du squelette PTFE.

D'autre part, le Nafion<sup>®</sup>-Na chauffé jusqu'à 300°C ne présente aucun changement de couleur, mais présente en IR une nouvelle bande à 1790 cm<sup>-1</sup> qui est celle de la fonction C=O [105].

Dans ce cas deux paliers sont observés (Figure 36) :

- 1) 25 à 390°C : perte d'eau de 6,3 %,
- 2) La température de dégradation est supérieure de 150°C de celle du Nafion<sup>®</sup>-H.



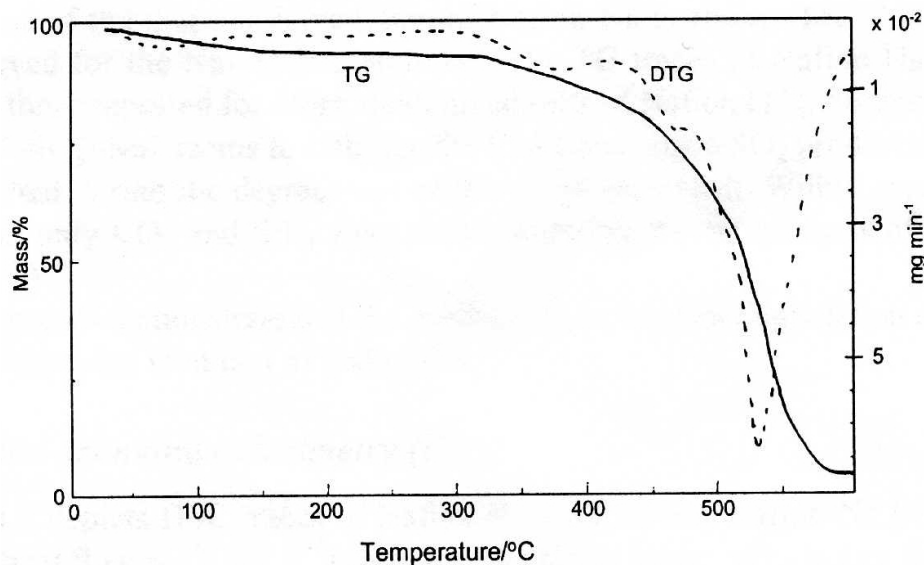


Figure 35 : Thermogramme de la dégradation thermique (20°C/min) du Nafion-H [45].

La formation des paires d'ions  $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$  semble stabiliser la liaison C-S puisque la production de  $\text{SO}_2$  n'était pas détectée durant la dégradation, seul  $\text{CO}_2$  étant détecté [45]. Ce résultat indique que le mécanisme de dégradation thermique du Nafion<sup>®</sup>-H est beaucoup plus complexe que le Nafion<sup>®</sup>-Na.

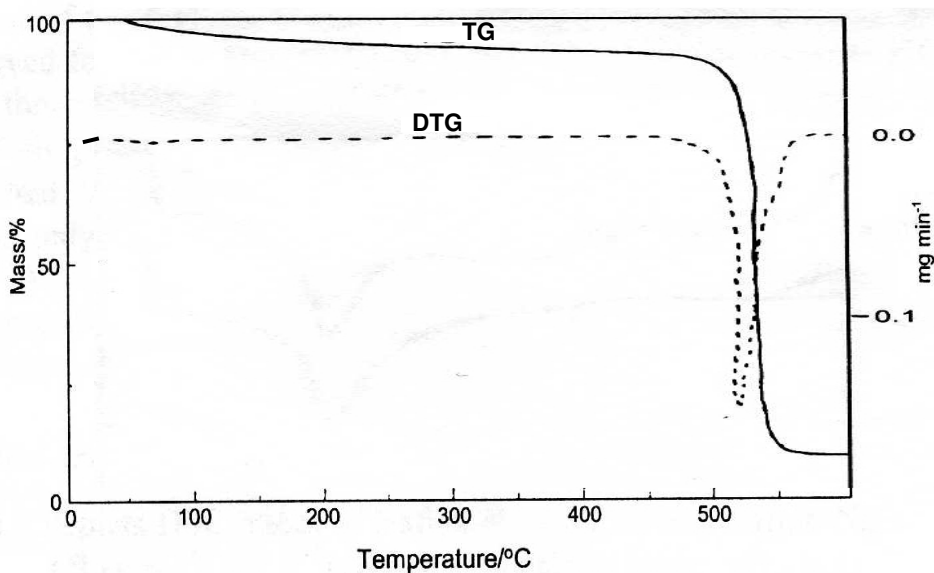


Figure 36 : Thermogramme de la dégradation thermique (20°C/min) du Nafion-Na [45].

## VI. Les liquides ioniques

### 1. Introduction

Des sels liquides, formés par réaction de transfert de protons des acides de Brønsted vers des bases de Brønsted, forment des groupes protiques de la classe des systèmes fluides à température ambiante, nommés liquides ioniques [29].

Un grand intérêt se manifeste pour les liquides ioniques utilisés comme de nouveaux solvants non volatils dans différents domaines de recherche comme l'électrochimie, la synthèse, la catalyse, les matériaux, les techniques de séparations, et la biotechnologie [106, 107].

Le besoin d'un électrolyte polymère efficace, fortement conducteur protonique avec une température opérationnelle élevée pour les PEMFCs a conduit à s'intéresser à l'utilisation des liquides ioniques comme électrolytes anhydres pour piles à combustibles [1, 108].

Il y a trois familles de liquides ioniques [109] : (i) cations organiques aprotiques ; (ii) cation formé à partir du transfert du proton de l'acide de Brønsted à la base de Brønsted. Ce processus dépend de l'énergie de transfert du proton. Pour les liquides ioniques avec les anions  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  ou  $\text{TFSI}^-$ , le transfert de protons est très énergétique, et l'acide d'origine ne sera pas régénéré en chauffant (avant sa décomposition) ; (iii) liquide ionique formé entièrement d'espèces inorganiques. Leur conductivité et leur fluidité sont supérieures à celles de n'importe quel liquide ionique aprotique.

### 2. Evolution

Les liquides ioniques ont fait l'objet de nombreuses études par plusieurs auteurs. Parmi les auteurs principaux on peut citer par exemple, Welton (1999) [113], Holbrey (1999) [114] et Seddon (1997) [115].

Le premier liquide ionique a été rapporté il y a presque un siècle par Walden (1914) [116], qui a protoné l'éthylamine avec de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) pour conduire au nitrate d'éthylammonium ( $\text{EtNH}_3^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), qui a un point de fusion de  $14^\circ\text{C}$ . Mais l'intérêt des liquides ioniques n'est apparu qu'après la découverte des liquides ioniques binaires formés à partir de mélanges de chlorure d'aluminium (III) et de N-alkylpyridinium (1975) [117] ou chlorure de 1,3-dialkylimidazolium (1982) [118]. Depuis, une grande variété de liquides ioniques (i) visqueux, stables vis-à-vis de l'eau [119-122], (ii) à fluidité élevée,

mais instables vis-à-vis de l'eau (hepta- et tétra-chloroaluminate, et chloroferrate) [118, 123-125], (iii) à la fois fluides et stables vis-à-vis de l'eau (généralement avec des anions fluorés) ont été découverts. C'est le dernier cas qui a un intérêt particulier pour les applications électrochimiques. Le premier anion fluoré étudié fut en 1984,  $\text{BF}_4^-$  [126-130]. La plupart des systèmes à liquides ioniques étudiés appartenaient à la classe aprotique, c'est-à-dire le cation est formé par transfert de tout groupe autre qu'un proton à un site basique [29]. Watanabe a montré pour la première fois [131] que les liquides ioniques protiques peuvent servir comme électrolytes pour les PACs, ce qui promet un large domaine d'applications des liquides ioniques.

Depuis, des liquides ioniques à structures aromatiques et aliphatiques à base d'ammoniums quaternaires [119, 120, 130, 132] tels que N,N'-dialkylimidazolium [118, 133-135], N-alkylpyridinium [117, 136, 137], et tétraalkylammonium ont été synthétisés. Ils sont liquides à des températures proches ou inférieures à l'ambiante.

L'utilisation d'un système formé d'une amine associée à un acide de Brønsted comme conducteur protonique dans des milieux non aqueux a été reportée par Takahashi en 1976 [138] avec la triéthylène diamine ou l'héxaméthylène triamine combinée à  $\text{H}_2\text{SO}_4$  qui ont montré une conductivité protonique élevée [138]. Alors que la plupart des travaux sur les liquides ioniques étaient concentrés sur les imidazoliums [139, 140], des travaux limités ont été consacrés aux liquides ioniques protiques, par exemple, les sels fondus d'acide-base de Brønsted provenant de la combinaison des amines organiques et du HTFSI [141, 142]. Cet intérêt limité est un peu surprenant, puisque ces liquides ioniques se comportent comme de bons électrolytes dans les piles basées sur l'oxydation de l'hydrogène et la réduction de l'oxygène aux électrodes de platine à des températures relativement élevées ( $\geq 130^\circ\text{C}$ ) [143].

Il y a eu aussi des études sur la fixation d'un site basique sur une chaîne polymère thermostable, et puis son dopage par un acide ayant un fort pouvoir de dissociation protonique tel que polybenzimidazole et  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [26, 27, 144, 145]. Par la suite, Kreuer introduisait l'imidazole et le pyrazole comme porteur de protons [35].

Les dérivés d'imidazole et d'autres amines neutralisées par un acide fort monoprotique comme  $\text{HBF}_4$  [141, 142, 146],  $\text{HPF}_6$  [148] et HTFSI [142] forment des sels neutres dans des solutions aqueuses, qui fondent à des températures proches de l'ambiante. Mais aucune étude sous des conditions anhydres n'a été effectuée [128].

Hurley et Weir en 1951 [122] indiquaient qu'un liquide ionique peut être préparé en mélangeant et chauffant le chlorure de 1-éthylpyridinium avec le chlorure

d'aluminium [149]. Dans les années 70 et 80, Osteryoung [117, 137] et Hussey [118, 150, 151] effectuent des recherches intensives sur les liquides ioniques organiques liquides à température ambiante et à base de chlorure d'aluminium. Les liquides ioniques basés sur  $\text{AlCl}_3$  sont considérés comme la première génération des liquides ioniques [126]. En 1992, Wilkes et Zaworotko [135] rapportent les premiers liquides ioniques stables à l'humidité et à l'air basés sur le cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium avec tétrafluoroborate ou hexafluorophosphate comme anions. A l'opposé des liquides ioniques choroaluminates, ces liquides ioniques ne sont pas sensibles à l'eau, pourtant, leur exposition à l'humidité sur une longue durée peut provoquer des changements dans leurs propriétés physiques et chimiques [126].

Donc les liquides ioniques basés sur des anions plus hydrophobes tels que  $\text{PF}_6^-$ , trifluorométhanesulfonate ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), bis(trifluorométhanesulfonyl)amide [ $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ] et tris(trifluorométhanesulfonyl)méthide [ $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ ] ont été développés [149, 152, 153]. Ces liquides ioniques ont reçu une attention intensive, non seulement en raison de leur faible réactivité avec l'eau, mais aussi pour leurs larges fenêtres de stabilité électrochimique.

En parallèle des travaux d'Osteryoung, Wilkes, Hussey et Seddon qui sont des pionniers dans le domaine des liquides ioniques, d'autres scientifiques comme Rogers, Welton [113], Wasserscheid [154], MacFarlane, Ohno [155], Endres, Davis, Jr, Abbott et d'autres, ont introduit les liquides ioniques dans plusieurs applications [126].

Les liquides ioniques étant intéressants comme milieu de synthèse, plusieurs liquides ioniques protiques ont été préparés particulièrement par Ohno *et coll.* [141, 156, 157]. Ohno utilisa un acide très puissant, HTFSI, dont la base conjuguée est un anion connu pour sa contribution à un fort abaissement du point de fusion du sel fondu. Dans d'autres études, Angell [29, 158] a trouvé la relation entre le processus de transfert de protons et la nature de l'acide qui a assuré ce transfert de protons et a démontré que les points de fusion et les températures de transition vitreuses tendent à être plus faibles, et les conductivités plus élevées, pour les liquides ioniques protiques plutôt que les aprotiques [158].

Généralement la conductivité élevée des liquides ioniques est attribuée à la mobilité élevée des ions du liquide ionique lui-même [156]. Dans l'application aux PACs, où seule la conduction protonique est importante, lorsque la migration des espèces ioniques composant le liquide ionique n'est pas favorable, une nouvelle matrice doit être conçue pour inhiber la migration des composants ioniques. Une solution possible est de préparer un liquide ionique basé sur un liquide zwitterion (LIZ) [159, 160] où le cation et l'anion

sont liés d'une manière covalente. Un LIZ avec TFSI<sup>-</sup> forme un sel liquide à température ambiante [159-161]. La température de dégradation se situe vers 250°C. Puisque LIZ peut favoriser la dissociation des acides additionnés, le mélange peut produire alors des protons « actifs ». Cette hypothèse est en accord avec les résultats de Davis et Shreeve [162, 163], qui ont confirmé que les mélanges LIZ/acides se comportent comme un catalyseur acide pour l'estérification des alcools et des dérivés acétates. En outre, ils présentent de bonnes conduction protoniques sous des conditions anhydres [156].

Après la découverte des liquides ioniques stables vis-à-vis de l'air et de l'eau par Cooper, Sullivan et Wilkes en 1992 [135, 164], d'autres liquides ioniques ont commencé à voir le jour du fait de leur utilité dans plusieurs domaines. Carlin a construit des batteries utilisant un liquide ionique comme électrolyte. De nombreux efforts sont aussi faits pour utiliser des polymères avec des liquides ioniques comme des électrolytes polymères à conduction ionique. Ceci inclut l'incorporation du liquide ionique dans une matrice polymère telle qu'un polymère thermoplastique [38, 165-167] ou une membrane perfluorée échangeuse d'ions [3, 41].

La fonction des liquides ioniques comme électrolytes sans solvant dans des PACs a été rapporté la première fois par Susan *et al.* en 2003 [131], bien que l'utilisation de l'imidazole comme porteur de protons dans les électrolytes membranes polymères ait commencé en 1998 [35].

### 3. Compromis

Les liquides ioniques sont des sels organiques ayant des points de fusion inférieurs à 100°C et de préférence au-dessous de 25°C. Ils sont préparés à partir d'un simple transfert de protons des acides/bases de Brønsted [29, 108, 127, 128, 168-172].

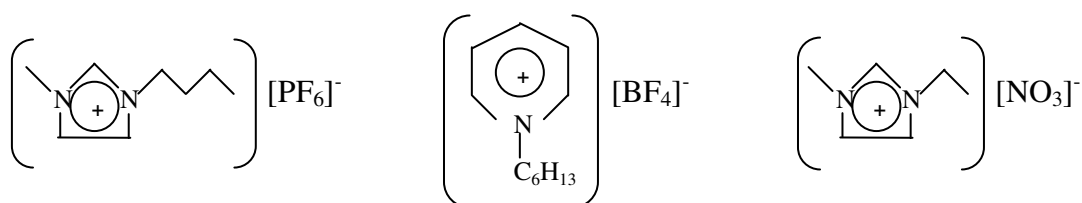
Ces composés ont des propriétés physiques remarquables qui n'existent pas dans les liquides moléculaires telles que i) volatilité négligeable due à la faible pression de vapeur même à températures élevées, ii) stabilité thermique élevée, iii) ininflammabilité, iv) densité ionique élevée, v) tolérance aux acides forts, vi) une grande capacité à dissoudre (miscibilité) de nombreux composés organiques et inorganiques. Ces propriétés rendent les liquides ioniques appropriés comme « solvants verts » pour les applications environnementales, des solvants pour réactions [113, 173-176], solvants pour des séparations/extractions [177-179], et matériaux d'électrolytes [140, 142, 180-184]. Ils ont normalement une large fenêtre électrochimique et une conductivité ionique élevée qui les

rendent idéaux pour les applications électrochimiques (galvanoplastie, batteries, condensateurs, cellules photo-électrochimiques) [109, 172].

Les liquides ioniques ont été décrits comme des solvants concepteurs, ce qui veut dire que leurs propriétés peuvent être ajustées pour répondre aux demandes particulières à chaque application. Quelques propriétés comme le point de fusion, la viscosité, la densité et l'hydrophobie peuvent être modifiées par un simple changement de la structure ou de la nature des ions [127, 185].

#### 4. Composition

Un liquide ionique est un composé liquide constitué exclusivement d'ions avec des interactions entre ions qui sont ici de nature coulombienne. Les liquides ioniques sont divisés en deux catégories, nommées sels simples (constitués de simples cations et anions) et liquides ioniques binaires (sels où un équilibre est impliqué). Par exemple,  $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$  est un sel simple. Alors que les liquides ioniques binaires (par exemple,  $[\text{RIm}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$  ou  $[\text{RPy}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ <sup>6</sup>) contiennent plusieurs espèces ioniques différentes, et leurs points de fusion et leurs propriétés dépendent des fractions molaires de chlorure d'aluminium (III) et de chlorure d'alkylimidazolium ou de pyridinium. Des exemples de liquides ioniques consistant en un sel simple sont donnés dans la Figure 37. Pour les systèmes binaires, le point de fusion dépend de la composition, et ce comportement complexe a été étudié intensivement pour les systèmes binaires  $[\text{emim}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ <sup>7</sup> [127].



*Figure 37 : Exemples de liquides ioniques de la catégorie sels simples.*

Parmi les liquides ioniques simples les plus importants il y a ceux formés par des cations organiques comme les ammoniums quaternaires (Poole et Shetty [186, 187]), composés

<sup>6</sup> RIm : alkylimidazolium ; RPy : alkylpyridinium.

<sup>7</sup> emim : éthyl-méthylimidazolium.

aromatiques hétérocycliques (Koch [188]), cations pyrrolidinium (MacFarlane [152]) et des anions inorganiques [171]. Les cations sont généralement à faible symétrie : ammonium, sulfonium, phosphonium, imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, thiazolium, oxazolium et pyrazolium, substitués différemment [189]. Les études sur le cation imidazolium ont commencé en 1998 [190]. Les recherches les plus récentes se sont surtout focalisées sur le cation dissymétrique : N,N'-dialkylimidazolium associé à une variété d'anions inorganiques tels que des nitrates, halogénures, fluoroborates, et des anions organiques tels que les acétates, tosylates, et imidures [113, 114, 154, 176, 191-197].

## 5. Nature de l'anion

En se basant sur les anions, les liquides ioniques peuvent être divisés en quatre groupes [189] : systèmes à base d'anion comme

- (a)  $\text{AlCl}_4^-$  et  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  ;
- (b)  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{BF}_4]^-$  et  $[\text{SbF}_6]^-$  ;
- (c)  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ , TFSI,  $[(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ,
- (d) alkylsulfates et alkylsulfonates.

Le premier groupe (a) représente les liquides ioniques de « première génération », ces liquides ioniques sont extrêmement hygroscopiques et libèrent des gaz toxiques en présence d'humidité [156, 198], il faut les manipuler sous atmosphère sèche [199].

Les systèmes mentionnés en (b) ont l'inconvénient de réagir exothermiquement avec des acides de Lewis comme  $\text{AlCl}_3$  ainsi qu'avec l'eau. D'ailleurs, l'hydrolyse de  $[\text{PF}_6]^-$  en présence d'eau donne lieu à des quantités détectables d'HF [154].

Les liquides ioniques à base d'anions du groupe (c) sont plus stables vis-à-vis de telles réactions à cause de la forte délocalisation de la charge négative [200]. Ils sont généralement caractérisés par de bas points de fusion, de faibles viscosités et des conductivités élevées. Koch [140] et Bonhôte [149] sont les premiers à avoir utilisé des liquides ioniques à anion TFSI.

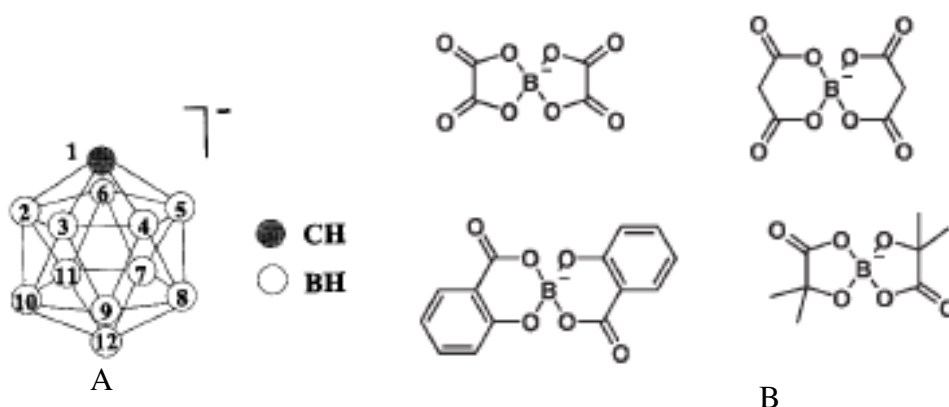
Cependant, les liquides ioniques à anions perfluorés ont quelques inconvénients [189] :

- 1) Coût élevé, en particulier ceux ayant TFSI comme contre-ion ;
- 2) La présence de fluor rend l'utilisation des liquides ioniques plus compliqués ;
- 3) Ils peuvent contenir des traces d'halogènes (Cl, Br) provenant de la procédure de préparation (alkylation des bases correspondantes par des halogénoalkyles) ;

4) Quand leur taille augmente la fluidité diminue [201] ;

Pour ces raisons, des nouveaux liquides ioniques à anions non fluorés comme des carboranes ( $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ ,  $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6]^-$ ,  $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]^-$ ), Figure 38A, et des orthoborates, Figure 38B [189] ont été préparés. Ils ont une faible nucléophilie, une inertie redox, une grande stabilité et ils sont facilement fonctionnalisés.

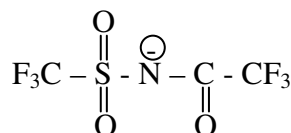
Cependant, cette famille de liquides ioniques présente des températures de transition vitreuse et des viscosités élevées, ces deux comportements étant attribués à de fortes interactions de Van der Waals [172, 189, 202].



*Figure 38 : Structure des (A) carboranes, (B) orthoborates.*

MacFarlane [203] a étudié la dicyanamide,  $\text{N}(\text{CN})_2$ , qui forme des liquides ioniques à faibles points de fusion et faibles viscosités avec les ammoniums quaternaires aliphatiques (AQA) dissymétriques. Mais avec les pyrrolidiniums, la dicyanamide forme des sels solides à température ambiante.

De même, Matsumoto *et al.* [200] ont étudié le TSAC (Figure 39) qui a une excellente capacité à diminuer le point de fusion et la viscosité de ses sels.



*Figure 39 : Structure du TSAC: 2,2,2-trifluoro-N-(trifluorométhylsulfonyle)acétamide.*

Récemment, la synthèse de plusieurs liquides ioniques à base de  $[\text{Ms}_2\text{N}]^-$  ( $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ), a permis de comprendre l'effet de la fluoruration d'anion sur les propriétés des liquides ioniques. La substitution de  $\text{TFSI}^-$  par  $[\text{Ms}_2\text{N}]^-$  produit une augmentation significative des liaisons hydrogène, ce qui détermine une élévation significative de la température de transition vitreuse et donc une augmentation de la viscosité, entraînant une chute de la



conductivité. Un faible taux de fluoration provoque également une diminution des stabilités thermique et électrochimique des sels correspondants [201]. La comparaison des calculs *d'ab initio* montre que la délocalisation de la charge négative est plus importante dans l'anion TFSI que dans le triflate et que TFSI a une grande flexibilité [4].

Les liquides ioniques basés sur les alkylsulfonates mentionnés en (d) peuvent surmonter quelques uns des problèmes cités. Ces anions sont peu onéreux, ne contiennent pas d'atomes de fluore, et leur liquide ionique correspondant peut être facilement préparé à température ambiante par réaction de bases organiques avec des esters sulfates de dialkyle ou sulfonates d'alkyle, ils ne sont donc pas contaminés par des traces d'halogènes. D'autres parts, ces liquides ioniques ont une large fenêtre de stabilité électrochimique et une bonne stabilité vis-à-vis de l'air.

## 6. Nature du cation

Les études se sont concentrées sur les cations  $N,N'$ -dialkylimidazolium (Figure 40A) [118, 135] et  $N$ -alkylpyridinium (Figure 40B) [117, 122] avec des anions comme  $AlCl_4^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ , qui sont liquides à température ambiante [169].

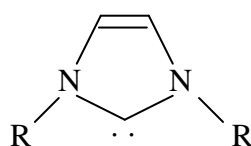


*Figure 40 : Structures du (A)  $N,N'$ -dialkylimidazolium et (B)  $N$ -alkylpyridinium.*

D'autre part, l'utilisation de cations à faible polarisabilité est recommandée [109], alors que les cations aromatiques sont exclus. La taille des cations est aussi problématique. Les cations protiques sont admis vu leur fluidité élevée, leur faible température de transition vitreuse et leur conductivité élevée, exemple : diméthylammonium [109].

Les liquides ioniques à base d'imidazolium ont de faibles points de fusion ainsi que de fortes stabilités thermiques ( $> 400^\circ C$ ) [106, 115, 118, 125, 135, 149, 152, 204, 205].

Les imidazoles comme tous les  $N$ -hétérocycles carbènes (Figure 41) ont une affinité élevée pour les protons [206].



*Figure 41 : Structure du cycle carbène.*

Le faible point de fusion des imidazoliums est dû principalement à l'inefficacité de l'arrangement qui résulte du désordre de la position des cations dans leur structure cristalline [169]. L'attention a été concentrée sur les sels d'imidazolium substitués par des groupements alkyles au vu de leurs conductivités ioniques élevées ( $\sim 8 \text{ mS.cm}^{-1}$  à température ambiante) [106, 152].

Cependant, la réactivité de la fonction C2 (Figure 42A) diminue la stabilité chimique et électrochimique de cette famille d'alkyle imidazoliums. La substitution de la fonction C2 (Figure 42B) résout ce problème mais les liquides ioniques correspondants présentent des faibles conductivités [152].



*Figure 42 : (A) Imidazolim et(B) trialkylimidazolium.*

Mais les imidazoliums ainsi que les imidazoles s'adsorbent sur le platine retardant ainsi la production des réactions aux électrodes. Il faut préciser que toutes les références sur l'adsorption trouvées dans la littérature montrent des études effectuées uniquement dans l'eau.

Les sels basés sur les cations pyrrolidiniums ont de faibles points de fusion, ils montrent aussi un comportement conducteur intéressant dans leur état cristallin. La fenêtre électrochimique est l'une des plus larges observées chez les liquides ioniques ( $\sim 5,5 \text{ V}$ ), par comparaison avec les TFSI d'imidazoliums quaternaires pour lesquels la fenêtre est moins large  $4,5 - 5 \text{ V}$  [207].

Les sels d'ammoniums assurent une stabilité thermique élevée et permettent d'atteindre de fortes concentrations en porteurs de protons [37]. Cependant, les ammoniums quaternaires ne peuvent pas former des liquides ioniques avec tous les anions fluorés, comme le font les imidazoliums, à cause de leur viscosité élevée [200].

D'autres recherches [207, 208, 210] sont basées sur des sels d'ammonium quaternaires à faible symétrie, parce que la plupart des sels symétriques présentent des points de fusion au-dessus de la température ambiante (comportements vitreux). Avec HTFSI, ils

possèdent des conductivités à l'ambiante de l'ordre de  $0,8 \text{ mS.cm}^{-1}$  plus faibles, d'un facteur de 10, que celles de leurs homologues imidazolium [152].

## 7. Propriétés

La propriété commune et primordiale à tous les liquides ioniques est la conductivité ionique. C'est surtout pour cette raison qu'ils ont eu l'intérêt des électrochimistes aux alentours de 1995. Grätzel a développé des sels liquides à faible volatilité pour les applications solaires photoélectrochimiques [149], les batteries lithium et les super-capacités [215]. Il a décrit également des liquides ioniques à large fenêtre électrochimique (-1,75 à 2,75 V/ENH [215]). Mais à cette période, le développement des liquides ioniques n'a pas trop avancé à cause des viscosités élevées. Celles-ci sont la conséquence des interactions électrostatiques entre les ions, ce qui diminue les conductivités. Xu et Angell [158] ont étudié les liquides ioniques comme milieu de conduction protonique dans les piles à combustible [1, 29, 158, 216] surtout à températures supérieures à  $100^\circ\text{C}$  [37]. Toutes les propriétés des liquides ioniques résultent des propriétés des cations et des anions et incluent ceux qui sont superacides (Welton et Hussey [113, 118, 217]), basiques (Heerman [218]), hydrophiles (anions halogénures), miscibles à l'eau (Grätzel et Seddon [146, 149]), immiscibles à l'eau et hydrophobes (Welton [113], Hussey [118] et Grätzel [149]). L'anion est utilisé pour contrôler la miscibilité à l'eau, le cation influe sur l'hydrophobicité (Rogers [177, 219], Grätzel [219] et Dupont [220]) et sa capacité à générer des liaisons hydrogène [168].

L'effet des structures ioniques sur les propriétés physico-chimiques d'une série de liquides ioniques a été étudié pour un cation fixe, le 1-butyl-3-méthylimidazolium ([bmim]) [221]. L'anion est seulement modifié ainsi que la longueur de la chaîne alkyle attachée au cation imidazolium [Rmim]. En effet, la différence des forces électrostatiques provenant des variations des structures cationiques, produit des différences dans les propriétés physico-chimiques telles que propriétés thermiques, polarité, viscosité, et diffusion ionique de chaque liquide ionique. Cependant, les effets des structures, tels qu'aromatique ou aliphatique, linéaire ou cyclique, sur ces propriétés ne sont pas totalement clairs [185].

### 1) Température de dégradation

Dans tout liquide, le point d'ébullition est déterminé par l'arrivée de la pression de vapeur à 1 atm durant le chauffage [29]. Un mélange d'acide et de base, ne présentant pas une diminution d'énergie par transfert de protons, doit bouillir à une température comprise

entre les points d'ébullition de ses constituants. C'est la température à laquelle la somme de leurs pressions partielles est 1 atm. Quand le changement de l'énergie libre dans le processus de transfert protonique est fort, le proton sera fermement localisé sur la base de Brønsted de façon que la probabilité de former une molécule acide HA devienne négligeable à température ambiante ( $\text{HB}^+ + \text{A}^- \leftrightarrow \text{HA} + \text{B}$ ). Quand la différence de  $\text{pK}_a$  (pour le transport protonique) entre l'acide et la base est supérieure à 10, le point d'ébullition augmente ainsi que la température de dégradation [109].

La plupart des liquides ioniques présentent des stabilités thermiques élevées ; les températures de décomposition rapportées dans la littérature [149, 185, 189] sont généralement  $> 400^\circ\text{C}$ . Mais ils se décomposent rapidement entre  $440$  et  $480^\circ\text{C}$ . Ceci confirme la formation des sels protiques neutres puisqu'on a une seule étape de perte de masse. Dans le cas d'un excès d'acide ou de base, la courbe de dégradation thermique devrait montrer deux étapes de perte de masse, où la première correspond à l'excès d'acide ou de base dans le système. Le début de la décomposition thermique est en outre semblable pour les différents cations mais semble diminuer à mesure que l'hydrophilie de l'anion augmente. La dépendance de la stabilité à l'égard de l'anion varie selon :  $[\text{PF}_6^-] > [\text{TFSI}^-] \sim [\text{BF}_4^-] > \text{halogénures}$  [168, 189]. Les sels avec trifluoroacétate sont moins stables thermiquement qu'avec triflate et HTFSI, et ils se décomposent à  $150^\circ\text{C}$  [149]. La dépendance de la stabilité à l'égard du cation varie selon : pyrrolidinium  $>$  imidazolium  $>$  alkylammonium [185, 222]. Une augmentation de la taille du cation de 1-butyle à 1-octyle imidazolium ne semble pas avoir un grand effet. La stabilité thermique varie avec la combinaison cation-anion, elle est la plus élevée pour le cation aromatique (méthylimidazolium) et quand l'anion est une base très faible (triflate) [190].

La stabilité thermique des liquides ioniques est limitée par la force des associations hétéroatome-carbone et hétéroatome-liaisons hydrogène [126]. L'exposition des liquides ioniques un long moment à des températures élevées entraîne leur décomposition.

## 2) Température de fusion

Le liquide ionique doit avoir un point de fusion aux alentours de la température ambiante ou plus bas [109]. Bonhôte [149] et Hagiwara et Ito [223] ont indiqué qu'il n'y a pas une corrélation entre la composition d'un liquide ionique et son point de fusion. En général, les liquides ioniques consistent en un sel dont l'un ou les deux ions est gros, et le cation à un faible degré de symétrie [152, 189, 222]. Ces facteurs tendent à réduire le point de fusion [126, 127].

Holbrey et Seddon [146], Rogers [168] ont montré une tendance sur la structure cristalline des imidazoliums. Quand la longueur de la chaîne alkyle augmente, les paquets interchaînes hydrophobes sont affectés. La formation de structures à double couche résulte en une augmentation des points de fusion pour les longues chaînes carbonées ( $C > 8$ ). D'autre part la grande taille des cations organiques réduit probablement l'attraction électrostatique inter-ionique, qui a un effet majeur sur la diminution du point de fusion [152, 185].

L'effet de l'anion est plus difficile à déduire à cause de la présence d'eau et de son interaction avec le cation et l'anion [168]. Cependant, cette propriété physique peut être ajustée en provoquant des variations sur le cation et/ou l'anion [189].

Il n'y a pas une corrélation évidente entre la capacité à former des liaisons hydrogène et le point de fusion. Les liquides ioniques ayant TFSI comme anion présentent les plus faibles points de fusion. Ceci est attribué à la délocalisation de la charge anionique et à l'incapacité de cet anion à former des liaisons hydrogène avec les protons du cation, à la différence de l'anion triflate ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ). La même explication a été donnée pour les comparaisons TFSI/ $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$  et  $\text{CF}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COO}^-$  [149, 189].

Dans le même contexte, les liquides ioniques avec l'anion nonaflate (NfO :  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ) fondent à des températures proche de la température ambiante.

Il y a des méthodes pour calculer le point de fusion comme la méthode *ab initio* effectuée sur 1-alkyle-3-méthylimidazolium en évaluant l'énergie d'interaction. Le calcul de l'énergie d'interaction montre qu'elle augmente en diminuant la longueur de la chaîne alkyle mais aucune tendance n'a été trouvée pour le rayon de l'anion [189].

### 3) Température de transition vitreuse

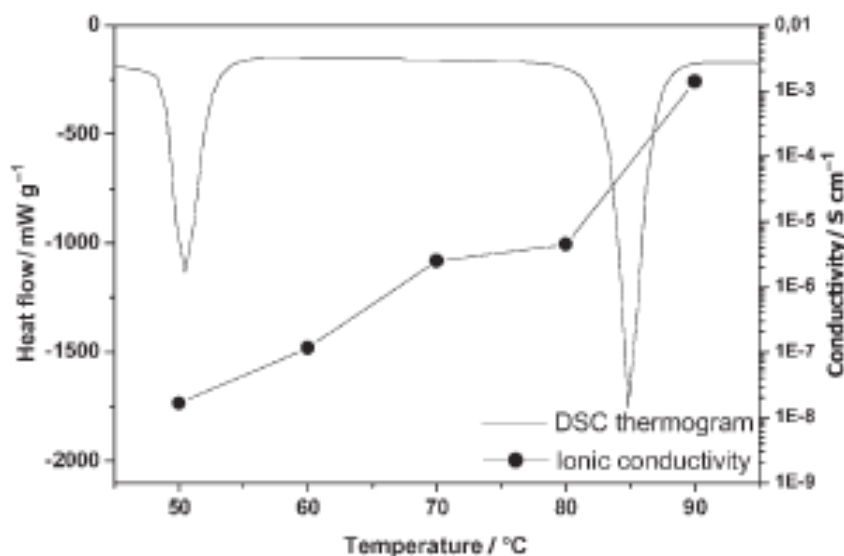
Une faible valeur de la température de transition vitreuse se traduit généralement par une faible température d'ébullition. La plupart des sels qui ont des températures de transition vitreuse élevées, se décomposent avant que leurs températures d'ébullition soient observées.

Les faibles températures de transition vitreuse sont liées à l'énergie due aux mouvements rotatoires du cation.

Un anion à forte liaison hydrogène avec une faible délocalisation de charge (acétate) produit un sel à faible température de transition vitreuse. Et un anion sans liaison hydrogène et ayant une forte délocalisation de charge (HTFSI) produit également un sel à faible température de transition vitreuse. L'influence des liaisons hydrogène et de la délocalisation de la charge peut être étudiée pour des anions à structures similaires tels que

triflate et HTFSI [149]. De plus, les anions TFSI<sup>-</sup> et BF<sub>4</sub><sup>-</sup> produisent les plus faibles températures de transition vitreuse alors que celles de Cl<sup>-</sup> et PF<sub>6</sub><sup>-</sup> sont similaires [168].

Une faible température de transition vitreuse suppose une mobilité élevée des porteurs d'ions même à relative faible température (Figure 43). Le liquide ionique à faible température de transition vitreuse présente la meilleure conductivité.



*Figure 43 : Relation entre les phases de transition (par DSC) et la conductivité ionique du liquide ionique Méthylpyrrolidinium+TFSI [106].*

Au-dessous du point de fusion, une série de transitions de phase solide-solide est observée [106, 152]. Le liquide ionique doit donc montrer une conductivité ionique non négligeable même dans son état solide [109]. C'est le cas des liquides ioniques à base de pyrrolidinium [152]. C'est une propriété unique et importante à l'égard des applications pratiques dans les dispositifs solides [106].

#### 4) Relation entre les températures de fusion et de transition vitreuse

Quand on observe en DSC un pic endothermique à 0°C, c'est celui du point de fusion de l'eau. Ainsi, un large pic exothermique entre -25 et 0°C est dû à la cristallisation des molécules d'eau ou à la réorganisation des molécules d'eau avant la fusion.

Les transitions thermiques du liquide ionique dépendent de l'organisation des cristaux. Le Tableau 3 résume les différents cas observés dans les liquides ioniques.

Tableau 3 : Différents comportement thermiques des liquides ioniques.

T <sub>g</sub>	T <sub>f</sub>	Interprétation	Référence
		L'état liquide est lui-même l'état stable à de très faibles	
×	×	températures (~T <sub>g</sub> ). Le LI est alors très visqueux pour qu'une fois refroidi, il soit capable de reproduire un cristal	[190]
×	✓	Le liquide est très mobile à sa T <sub>f</sub> et ses cristaux se développent durant le refroidissement	[172]
✓	×	Après T <sub>g</sub> , les ions se réorganisent très rapidement	[168]
✓	✓	T <sub>g</sub> et T <sub>f</sub> sont liées par la règle de $2/3$	[172]

× signifie que le comportement thermique n'est pas observé ;

✓ signifie que le comportement thermique est observé.

Les LI difficiles à cristalliser ont un faible rapport  $T_g/T_f$  [172].

Cette règle est déduite à partir de la relation  $T_g = f(T_f)$ , dont la représentation donne une droite ayant une pente de  $2/3$ . Même si cette loi ne traduit aucun lien entre les mécanismes de fusion et de relaxation vitreuse, on peut l'utiliser pour des sels ayant le même cation. Cette loi ne sert pas, non plus, à déterminer la température de transition vitreuse, mais c'est une façon de prévoir pour un système dont les températures de transition vitreuse et de fusion sont connues, s'il va cristalliser normalement.

Quand la température de fusion est très faible, le liquide ne va jamais cristalliser et sa température de transition vitreuse ne sera pas déterminée. On saura uniquement qu'il fond plus bas que  $1,5 T_g$ . La plupart des liquides ioniques fondent entre  $T_g$  et  $1,5 T_g$  ( $T_g < T_f < 1,5 T_g$ ) [109].

D'après Angell, la conductivité de la plupart des sels suit une loi d'Arrhénius à toutes températures inférieures à leur point de fusion [109]. Pour tous les liquides ioniques, Angell a trouvé des déviations à la loi d'Arrhénius bien au-dessus de leur point de fusion [109]. Le domaine de conductivité à des faibles températures a été défini par Angell à  $T_g/T \approx 0,53-0,66$ . La limite supérieure de cette gamme,  $T_g/T = 0,66$ , est le nombre habituellement associé avec le rapport de  $T_g/T_f$  ( $T_f = 3/2 T_g$ ).  $T_g/T = 0,66$  est supposée faire la distinction entre le domaine « normal » de température (comportement Arrhénius) et le domaine « faible » de température (comportement Vogel-Fulcher-Tammann :  $\eta = \eta_0 \exp(D/[T-T_0])$ ) (Figure 44). Le diagramme d'Angell sert également à déterminer la fragilité des liquides ioniques. Un sel est fragile quand il possède un caractère vitreux à température ambiante malgré un bas point de fusion. Quand le point de fusion est bas, la

cristallisation sera difficile durant le refroidissement. Ceci est dû à la viscosité élevée au niveau du point de fusion ( $> 0,01 \text{ Pa.s}$ )<sup>8</sup>.

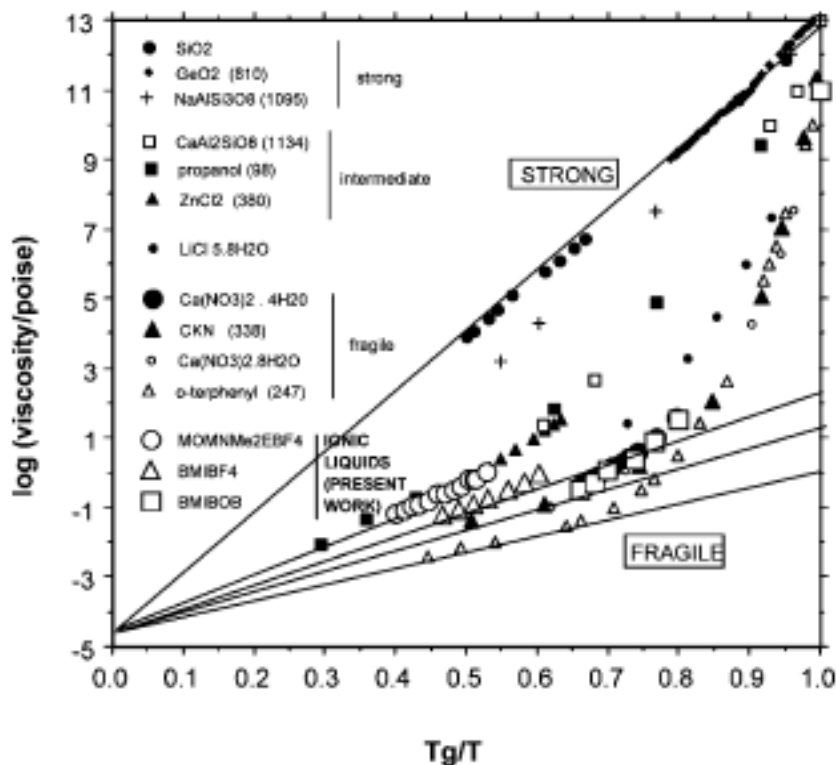


Figure 44 : Diagramme d'Angell de quelques liquides [129].

### 5) Règle de Walden

Une méthode pour évaluer l'ionicité des liquides ioniques est l'utilisation du diagramme de la Figure 45 basé sur la règle de Walden. La règle de Walden ( $\Lambda\eta = \text{constante}$ ) relie la mobilité ionique (représentée par la conductivité équivalente  $\Lambda$  ( $\Lambda = F\sum\mu_i z_i$ ) à la fluidité  $\phi$  ( $\phi = \eta^{-1}$ ) du milieu où les ions se déplacent [29].

La règle de Walden permet de comprendre le rapport entre la conductivité et la faible pression de vapeur.

Ainsi, les liquides ioniques qui ont leurs points de Walden sur la ligne idéale ont les plus faibles pressions de vapeur.

La moitié droite inférieure du diagramme représente les liquides ioniques « pauvres ». Ces liquides ioniques ont des faibles conductivités et des pressions de vapeurs élevées.

<sup>8</sup> La viscosité de l'eau à température ambiante est de 0,001 Pa.s.



On a ainsi divisé les liquides ioniques en trois classes : idéal (sur la droite), sub-ionique ou pauvre (dans le compartiment droit inférieur) et super-ionique (dans le compartiment gauche supérieur). Les liquides sub-ioniques peuvent rester de bons conducteurs à pression et température ambiantes parce que leurs fluidités sont élevées.

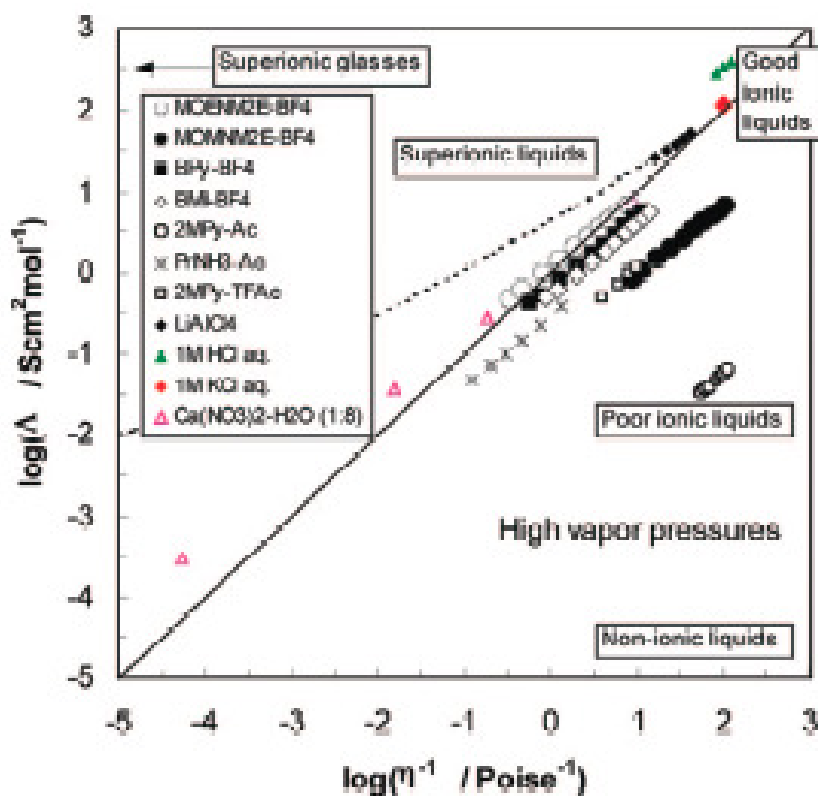


Figure 45 : Diagramme de Walden de quelques liquides [109].

## 6) Conductivité

Les liquides ioniques possèdent des conductivités ioniques meilleures que les systèmes solvants/électrolyte organiques (jusqu'à  $\sim 10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) [126]. A températures élevées vers  $200^\circ\text{C}$ , une conductivité de  $100 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  peut être atteinte pour quelques systèmes.

La conductivité d'une espèce dépend non seulement du nombre de porteurs de charges (ions) mais aussi de leurs mobilités [126]. Les ions volumineux constituant des liquides ioniques réduisent la mobilité de l'ion, ce qui amène par suite à la diminution des conductivités. La conductivité des liquides ioniques est inversement proportionnelle à leur viscosité. L'augmentation de température augmente la conductivité et diminue la viscosité. En outre, la formation des paires d'ions et/ou l'agrégation des ions entraînent la diminution de la conductivité.

La représentation de Walden permet de détecter non seulement l'existence de différentes formes d'association des cations avec les anions, mais aussi de mettre en évidence la présence des mobilités ioniques élevées [29]. L'excès de mobilité de la part du proton est un sujet classique et les mécanismes qui permettent de le comprendre datent de Grotthuss, comme décrit par Bernal et Fowler en 1933 [224].

On observe parfois aussi un excès de conductivité dû aux espèces plus volumineuses que les protons qui glissent dans la structure à travers les canaux. Pour de tels cas, la mobilité est décrite par la règle de Walden partielle :  $\Lambda\eta^\alpha = \text{constante}$  où  $\alpha < 1$ .

Les associations dans le liquide ionique se résument par quelques équations électrochimiques où on considère des solutions aqueuses diluées dans lesquelles on suppose avoir une dissociation complète des ions en mouvements. Bien que ces solutions présentent des états physiques différents de celles des liquides ioniques, les lois développées pour leur description restent valables pour la description des propriétés des liquides ioniques. La différence principale se situe dans le terme « dissociation » qui est ambigu pour les liquides ioniques.

Les équations classiques auxquelles on se réfère sont :

a) L'équation de Nernst-Einstein entre la diffusion  $D_i$ , des espèces ioniques  $i$ , et les conductivités ioniques équivalentes  $\lambda_i$  :

$$\lambda_i = RTz_iD_i/F^2, \text{ où } F \text{ est la charge de Faraday.}$$

b) L'équation de Stokes-Einstein entre la diffusion  $D_i$ , des espèces ioniques  $i$  de charge  $z_i$  et de rayon  $r_i$ , et la viscosité du milieu dans lequel la diffusion a lieu :

$$D_i = k_B T / 6\pi\eta r_i.$$

c) La règle de Walden entre la viscosité et la conductivité équivalente  $\Lambda = \Sigma\lambda_i$  :

$$\Lambda\eta = \text{constante.}$$

La règle de Walden est interprétée de la même façon que la relation de Stokes-Einstein. Dans tous les cas, la force empêchant le mouvement des ions dans le liquide est une force visqueuse due au solvant au travers duquel les ions se déplacent. C'est plus approprié dans le cas des ions volumineux qui se déplacent dans un solvant constitué de petites espèces. Cependant, comme l'équation de Stokes-Einstein s'applique pour la majorité des liquides non-visqueux, la règle de Walden s'applique alors pour des liquides ioniques.

La dépendance de la conductivité à la température est déterminée par la fluidité, puisque la seule force empêchant le mouvement d'un ion sous un gradient de potentiel fixe est la viscosité [129, 189].

### 7) Viscosité - Fluidité

Une des plus grandes barrières à l'application des liquides ioniques résulte de leur grande viscosité. Une grande viscosité affecte la diffusion des espèces ioniques. La viscosité des liquides ioniques est normalement plus élevée que celle de l'eau et diminue avec l'augmentation de la température. Les impuretés influent sur la viscosité, par exemple, la présence d'eau diminue la viscosité des liquides ioniques alors que la présence de chlorures l'augmente [109].

Généralement, la viscosité suit un comportement non-Arrhenius et elle suit l'équation de Vogel-Tammann-Fulcher (VFT) :  $\eta = \eta_0 \exp[-B/(T-T_0)]$  [189].

Les viscosités des liquides ioniques sont essentiellement gouvernées par les interactions de Van der Waals et les liaisons hydrogène [149]. Les forces de cohésion et forces électrostatiques impliquent une viscosité élevée [109]. Les faibles interactions de Van der Waals sont caractéristiques des molécules contenant des atomes de fluor [172].

Généralement, les liquides ioniques sont plus visqueux que les solvants moléculaires et leurs viscosités sont de l'ordre de 10 mPa.s à 500 mPa.s à température ambiante.

Les viscosités élevées sont attribuées à la petite taille de l'anion, pour lequel les interactions électrostatiques et les liaisons d'hydrogène sont plus fortes [189, 225]. En plus, la symétrie de l'anion inorganique a été considérée comme un paramètre additionnel. La viscosité diminue dans l'ordre  $\text{Cl}^- > [\text{PF}_6]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{TFSI}]^-$  pour les anions [189] et pyrroldinium > imidazolium [126, 149] pour les cations.

D'autre part, l'augmentation des interactions de Van der Waals entraîne la diminution des interactions coulombiennes provoquant l'augmentation de la température de transition vitreuse et la diminution de la fluidité [109].

Une des raisons de la fluidité (l'inverse de la viscosité) élevée de ces liquides est la faible interaction de Van der Waals entre les atomes de F des anions et les cations voisins [109]. Ceci est traduit par les faibles valeurs de  $T_g$  [129].

### 8) Densité

Généralement les liquides ioniques sont plus denses que l'eau avec des valeurs de l'ordre de 1 à 1,6 et leurs densités diminuent en augmentant la longueur de la chaîne alkyle dans le cation [168]. La masse molaire des deux ions affecte de manière significative la densité globale des liquides ioniques. L'ordre croissant de l'effet des anions sur la densité :  $\text{CH}_3\text{SO}_3^- \approx \text{BF}_4^- < \text{Cl}^- \approx \text{PF}_6^- < \text{CF}_3\text{CO}_2^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^- < \text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^- < (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  [126, 189, 225].

Les liquides ioniques à cations aromatiques présentent des densités supérieures à ceux aliphatiques [126] et la densité suit alors cet ordre : pyridinium > imidazolium > pyrrolidinium > ammonium quaternaire.

### 9) Coefficient de diffusion

La dynamique des ions est étudiée dans la littérature [226-231], mais l'étude de leur relation avec les structures ioniques et les propriétés physicochimiques est limitée. Récemment, on a appliqué la méthode RMN PGSE (pulsed field gradient spin echo) pour la détermination des coefficients de diffusion cationiques et anioniques d'une large variété de liquides ioniques [185].

La relation entre la température et les coefficients de diffusion est extrapolée par l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) :  $D = D_0 \exp[-B/(T-T_0)]$ , où les constantes  $D_0$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $B$  (K) et  $T_0$  (K) sont des paramètres ajustables.

Watanabe [185] a toujours trouvé  $D_{\text{cation}}$  plus élevé que  $D_{\text{anion}}$  à toute température et pour tous les liquides ioniques, mais  $D_{\text{cation}}$  se rapproche de  $D_{\text{anion}}$  à haute température. La corrélation entre la structure chimique des liquides ioniques et les propriétés de transport n'est pas complètement connue [189].

La différence dans la taille du cation et de l'anion se traduit par une différence de leurs coefficients de diffusion dans le liquide ionique.  $D_{\text{imidazolium}} \approx D_{\text{pyridium}}$ , et  $D_{\text{BF}_4^-} > D_{\text{TFSI}}$  [189].

Le nombre de transport cationique apparent,  $t^+ = D_{\text{cation}}/(D_{\text{cation}} + D_{\text{anion}})$ , est représenté comme fonction de la température, et il est toujours supérieur à 0,5 ( $0,52 < D_{\text{cation}}/(D_{\text{cation}} + D_{\text{anion}}) < 0,6$ ) [185]. L'ordre du nombre de transport cationique est imidazolium > pyridinium > pyrrolidinium > ammonium quaternaire. Cet ordre est influencé non seulement par la taille des ions mais aussi par d'autres paramètres comme la forme des cations et les interactions entre les anions et les cations.

Le mécanisme de conductivité inclut probablement le fonctionnement de l'anion comme un site accepteur de proton, par translation des amines protonées (mécanisme véhiculaire) et un mécanisme de Grotthuss où le proton « saute » d'une amine vers une autre amine libre [131]. Ces amines libres restent probablement dans le système par l'équilibre entre le sel neutre, l'amine initiale et l'acide [1].

### 10) Fenêtre de stabilité électrochimique

La fenêtre de stabilité électrochimique est une propriété importante et joue un rôle principal dans l'utilisation des liquides ioniques dans, par exemple, l'électrodéposition des métaux et des semi-conducteurs. Par définition, la fenêtre de stabilité électrochimique est la gamme de potentiel électrochimique dans laquelle l'électrolyte n'est ni réduit ni oxydé à l'électrode. Elle détermine la stabilité électrochimique des solvants.

La présence d'impuretés réduit la fenêtre électrochimique [232]. L'eau est une impureté très commune pour tous les liquides ioniques. La solubilité de l'eau dans les liquides ioniques hydrophiles est très élevée, même dans les liquides ioniques hydrophobes l'eau est souvent soluble. Schröder [233] a démontré que la présence d'un faible pourcentage d'eau (3 % en masse) dans les liquides ioniques peut réduire considérablement sa fenêtre électrochimique disponible (butylméthylimidazolium+BF<sub>4</sub><sup>-</sup> de 4,1 V à 1,95 V (3 % eau) sur l'électrode de Platine et pour  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) [126, 232].

Pour les liquides ioniques synthétisés à partir d'halogénure d'imidazolium ou des alkylations de Friedel-Crafts [234], les traces d'halogène restantes contaminent le liquide ionique et réduisent la fenêtre électrochimique puisque les halogènes s'oxydent toujours plus facilement que l'anion du liquide ionique.

L'oxydation qui concerne l'anion, commence à un faible potentiel pour le trifluoroacétate indiquant une réaction de décarboxylation du type Kohlbe. Concernant les triflates et les HTFSI, la présence de substituants fluors attracteurs contribue à une meilleure stabilité de ces anions [149].

La réduction du cation imidazolium est liée à l'acidité de son hydrogène. La déprotonation de ce dernier étant très difficile à cause de sa faible acidité, ceci entraîne à une réduction difficile augmentant ainsi la fenêtre de stabilité électrochimique [149].

### 11) Miscibilité avec d'autres liquides [149]

Tous les liquides ioniques sont miscibles avec des liquides à forte ou moyenne constante diélectrique ( $\epsilon$ ) : les alcools et cétones, dichlorométhane ( $\epsilon = 9,93$ ), et THF ( $\epsilon = 7,58$ ). Ils ne sont pas miscibles avec les alcanes et les dioxanes ( $\epsilon = 2,01$ ), toluène ( $\epsilon = 2,38$ ) et diéthylether ( $\epsilon = 4,33$ ). L'acétate d'éthyle constitue la limite avec  $\epsilon = 6,02$ . Les liquides ioniques d'imidazolium avec triflates, trifluoroacétates et heptafluorobutyrate sont miscibles avec l'eau. La miscibilité du nonaflate est limitée dans l'eau à cause de la longue chaîne alkyle. Tous les HTFSIs ne sont pas miscibles avec l'eau vu l'absence de la capacité de cet anion aux liaisons hydrogène. La présence d'un atome d'oxygène dans

l'anion augmente la possibilité de liaisons hydrogène ce qui favorise la miscibilité avec l'eau.



## **Chapitre II : Monoamines**

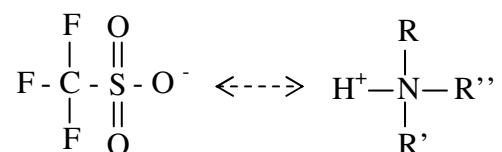




## I. Introduction

Notre choix des constituants de nos liquides ioniques s'est orienté vers des cations ammoniums aliphatiques et les anions trifluorométhyl-sulfonate (triflate :  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) ou/et le trifluorométhanesulfonyl imidure (TFSI :  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ).

L'utilisation de cations peu polarisants étant préconisée [109], les ammoniums protiques issus d'amines tertiaires ayant des groupements alkyles à courtes chaînes carbonées sont alors conseillés.



Beaucoup d'études sur les liquides ioniques protiques et aprotiques ont porté sur les sels d'imidazolium qui sont très conducteurs. Malheureusement, quelque soit l'application électrochimique – supercondensateurs, batteries au lithium, PEMFC – ils pénalisent le comportement électrochimique du générateur à cause de leur réactivité. Un composite à base de polyphosphate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{PO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$  a présenté des conductivités de 20 et 100  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  à 300°C sous atmosphères sèche et humide respectivement [111]. La matrice  $(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$  étant isolante en elle-même, c'est la présence de  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  qui est responsable des conductivités élevées [112]. Il a été démontré que  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  se décompose à 250°C en  $\text{HPO}_3$  [110]. Les sels d'ammonium concernés ci-dessus sont des métaphosphates, l'anion consiste alors en une chaîne infinie de tétraèdres  $[\text{PO}_4]$  [37]. Les sels d'ammoniums et leurs mélanges assurent donc une stabilité thermique élevée et permettent d'augmenter la concentration en porteurs de protons [37]. A l'inverse de la majorité des groupes de recherche, nous ne recherchons pas de fortes conductivités à très basses températures mais à  $T=120\text{-}130^\circ\text{C}$ . De ce fait, bien que les recherches antérieures n'aient pas montré de résultats satisfaisants avec les ammoniums aliphatiques symétriques [189], nous avons décidé d'en étudier quelques uns pour faire le point sur les défauts des amines primaires, secondaires ou tertiaires et les avantages qu'on peut déduire en modifiant la substitution de l'ammonium quaternaire ou en perturbant leur symétrie. Les liquides ioniques à anions triflate et TFSI ont de faibles points de fusion et des conductivités élevées [4, 152, 189, 200]. Ces propriétés particulières sont en partie le résultat de leurs faibles viscosités. Le choix des anions perfluorés repose sur plusieurs critères :

1. La forte délocalisation de la charge négative affaiblit la liaison hydrogène entre l'ammonium et l'anion et diminue la viscosité. En allongeant la chaîne perfluoroalkyle, une meilleure délocalisation de la charge est observée [149].
2. Les sels organiques des anions perfluorés possèdent une large fenêtre électrochimique. Bonhôte *et al.* trouvent une fenêtre de stabilité de 4,2 V pour un sel d'alkylimidazolium associé à  $\text{CF}_3\text{CO}_3^-$  et de 5,5 V associé à TFSI [149]. MacFarlane *et al.* rapportent la même fenêtre de stabilité (5,5 V) pour un sel de pyrrolidinium associé à TFSI [152].
3. Le LI étant formé par transfert du proton d'un acide de Brønsted à une base de Brønsted, sa température de dégradation dépend de l'énergie de transfert du proton durant le processus réversible [190]. La faible basicité des anions perfluorés ( $\text{pK}_{\text{aHTFSI}} = 1,7$  [204] et  $\text{pK}_{\text{aHTf}} = 0,23$  [4]) contribue à augmenter la stabilité thermique des liquides ioniques [204].

## II. Liquides ioniques à base d'amines primaires

Tableau 4 : Noms et structures des amines primaires utilisées.

Amine utilisée	Abréviation	Structure
Propylamine	$\text{C}_3\text{N}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
Isopropylamine	$\text{C}_3'\text{N}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CHNH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Butylamine	$\text{C}_4\text{N}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
Isobutylamine	$\text{C}_4'\text{N}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CHCH}_2\text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2-aminopentane ou 1-méthylbutylamine	$\text{C}_5'\text{N}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CHNH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$

### 1. Synthèses

Tous nos liquides ioniques sont obtenus par neutralisation, à température ambiante, d'un acide de Brønsted par une momoamine dans un milieu acétonitrile/éther. Les rendements obtenus sont de l'ordre de 90 %. La pureté des sels a été vérifiée par analyse élémentaire tandis qu'un dosage Karl Fisher a permis de vérifier que les sels contiennent des

proportions en eau négligeables (moins de 10 ppm). L'analyse physico-chimique de nos liquides ioniques a consisté en des mesures de températures de fusion et de transition vitreuse, densité, viscosité, conductivité, coefficients de diffusion, stabilités électrochimique et thermique. Il faut préciser que les sels de TFSI ne sont étudiés qu'en conductivité.

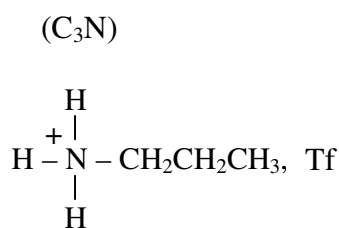
## 2. Températures de fusion

Pour l'utilisation des liquides ioniques dans les PEMFCs opérant à 130°C, leurs températures de fusion doivent, bien entendu, être inférieures à 130°C. Toutefois leur cristallinité à température ambiante n'est pas rhédibitoire à leur étude puisqu'elle permet une purification aisée par recristallisation. Mais les températures de fusion mesurées sont beaucoup trop élevées pour les triflates d'alkylammonium symétriques et primaires (Tableau 4) alors que  $T_f$  chute de plus de 150°C pour le sel à anion TFSI.

Tableau 5 : Températures de fusion des sels synthétisés à partir d'amines primaires.

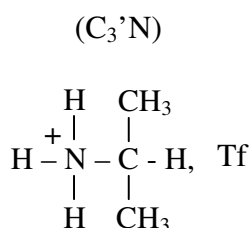
	$C_3N$ , Tf	$C_3'N$ , Tf	$C_4N$ , Tf	$C_4'N$ , Tf	$C_5'N$ , Tf	$C_4N$ , TFSI
$T_f$ (°C)	176	180	178	220	85	20

Ammonium primaire linéaire

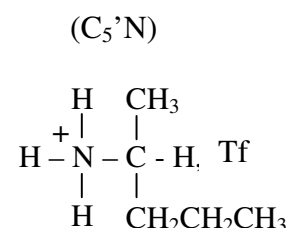


$T_f$  176 °C

Ammonium primaire ramifié



180 °C



85 °C

Le point de fusion reflète la symétrie de la molécule, plus la symétrie est importante plus le point de fusion est élevé [189]. La rupture de la symétrie du cation diminue le point de fusion et affecte le réseau cristallin [152].

Notre objectif étant d'abaisser fortement  $T_f$ , nous nous sommes attachés à introduire cette dissymétrie au sein de nos sels d'ammonium. En série triflate, de manière évidente,  $C_3N$  et  $C_3'N$  présentent tous les deux un haut degré de symétrie, ceci explique que la ramification modifie peu la valeur du point de fusion. La même conclusion peut être déduite en

comparant  $C_4N$  et  $C_4'N$ . En revanche,  $C_5'N$  illustre parfaitement l'influence de la perte de symétrie sur le point de fusion ( $85^\circ C$ ). Ce sel est alors compatible avec une utilisation en PEMFC à  $130^\circ C$ .

De même, malgré son prix prohibitif, nous avons synthétisé le sel  $C_4N$ , TFSI qui permet de vérifier, comme il a déjà été démontré dans la littérature [235], que remplacer  $CF_3SO_3^-$  par TFSI, contribue à une très forte baisse du point de fusion (de  $178^\circ C$  pour  $C_4N$ , Tf à  $20^\circ C$  pour  $C_4N$ , TFSI).

### 3. Dégradation thermique

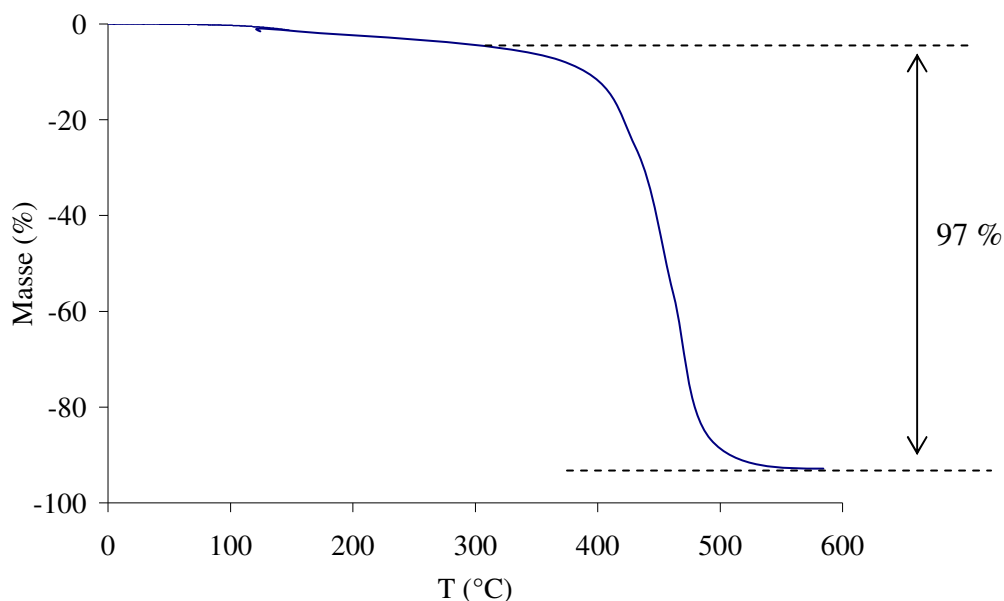
La stabilité thermique des liquides ioniques doit être très élevée (nettement supérieure à  $150^\circ C$ ) pour permettre une utilisation cyclique dans les PEMFCs. L'instabilité thermique peut provenir d'une neutralisation incomplète et de l'évaporation progressive des composants du liquide ionique ou d'une dégradation thermochimique de l'anion ou/et de l'ammonium. La stabilité thermique des liquides ioniques est évaluée sous helium en utilisant l'analyse thermogravimétrique (TGA). Il est connu qu'en absence d'anion fluoré la stabilité thermique des liquides ioniques est significativement réduite. MacFarlane *et al.* [200] ont comparé une série de liquides ioniques à base de pyrrolidinium, d'imidazolium et d'ammonium quaternaire avec  $(CH_3SO_2)_2N^-$  et TFSI. Ils ont rapporté que tous les sels du méthanesulfonyl imide se dégradent entre  $260$  et  $300^\circ C$  alors que ceux avec TFSI ne se dégradent qu'à partir de  $400^\circ C$ . Toutefois cette évaluation de la dégradation ne porte que sur la perte de masse qui plus est mesurée sous atmosphère inerte.

Dans le cas de nos composés, aucune dégradation n'est observée, dans ces conditions, avant  $400^\circ C$ . Il arrive parfois qu'une perte de masse négligeable soit observée vers  $100^\circ C$  comme illustré sur la Figure 46. Ceci est dû à la présence d'eau résiduelle dans le sel dont la quantité dépend fortement du temps de préparation de l'échantillon.

Cette grande stabilité thermique montre que les sels ne subissent pas de décomposition et ne se dégradent pas en leurs composés initiaux (amines :  $T_{éb} = 33-91^\circ C$  et acides :  $T_{éb} = 62^\circ C$ ).

Ce comportement est conforme avec la littérature [149, 185, 189] où les liquides ioniques à base d'imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium et ammoniums quaternaires combinés avec TFSI [185] sont stables jusqu'à  $400^\circ C$ . Pieraccini *et al.* [189] ont étudié les imidazoliums selon l'anion ( $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ , TFSI, halogènes) et ont trouvé des températures de dégradations au-delà de  $400^\circ C$  également. D'autres études [149] sur le même type de

cation (imidazolium) avec d'autres anions (triflate, trifluoroacétate, heptafluorobutanoate, TFSI) montrent une stabilité thermique jusqu'à 400°C [149, 190]. De plus, Watanabe *et coll.* trouvent 350°C comme température de dégradation des sels TFSI des ammoniums aliphatiques [131]. La perte de masse à haute température est associée à la décomposition du cation des liquides ioniques [107, 237]. En effet, Angell explique que la décomposition thermique des LIs dépend de la valeur des  $pK_a$  des amines et acides de départ [190].



*Figure 46 : Dégradation thermique de C<sub>5</sub>'N. Tf.*

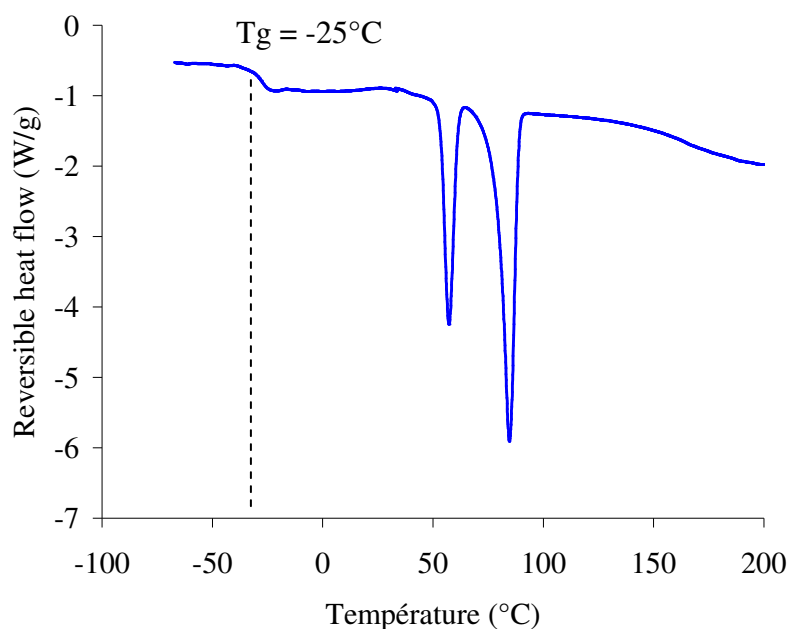
Ces résultats montrent que les sels préparés ne donneraient pas lieu à des produits volatiles, donc inflammables, avant 400°C. D'autre part, dans l'application PEMFC-HT visée, ces sels ne s'évaporeront pas. Quant à leur réelle stabilité thermique, il convient d'être plus prudent et, dans le futur, de procéder à des mesures sous air et en conditions isothermes sur de longues durées.

#### 4. Transitions thermiques

Il est important de connaître les transitions thermiques de nos liquides ioniques pour comprendre leur contribution amorphe/cristallin. La cristallinité nuit à la conductivité, la température de transition vitreuse doit être faible pour que la cristallisation de nos produits soit également faible (amorphe) [141]. Dans la littérature, dans la plupart des cas, la température de transition vitreuse est dans la région de -65 à -97°C pour un grand nombre d'alkylimidazoliums avec des chaînes alkyle variant en longueur du butyle au décyle [107]. Pour les ammoniums aliphatiques à base d'amines primaires, peu de valeurs

de  $T_g$  ont été rapportées. Angell *et coll.* [190] par exemple n'ont pas pu déterminer des  $T_g$  pour l'éthylammonium et butylammonium avec une série d'anions y compris l'anion triflate. Un même résultat a été observé par Watanabe *et coll.* [238].

Les mesures de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) sont effectuées avec la DSC (Differential Scanning Calorimetry ou Calorimétrie différentielle à balayage) modulée en balayant de  $-120^\circ\text{C}$  (le minimum de température que peut atteindre notre appareil) à  $150^\circ\text{C}$  avec une vitesse de  $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Dans les polymères semi-cristallins, la phase amorphe est contrainte par la phase cristalline et de ce fait voit son  $T_g$  augmenter. Or, la  $T_g$  est tout-à-la fois une donnée technique mais également un moyen de caractériser, après fusion de la phase cristalline, la mobilité segmentaire. La fusion suivie d'une trempe et d'un second balayage en température permet de mieux caractériser la phase amorphe. Dans ce contexte, pour comprendre la contribution amorphe de nos sels, ces composés sont tout d'abord portés à une température supérieure à celle de leur point de fusion puis trempés ( $77,79\text{ K}$  ou  $-195,79^\circ\text{C}$ ). Cette opération de trempe permet d'inhiber la cristallisation rapide du sel et de le maintenir à l'état amorphe [190, 240-244]. Ainsi dans ces conditions, d'une part les valeurs de  $T_g$  peuvent être relativement plus aisément déterminées (Figure 47, Tableau 6) et d'autre part, sont beaucoup plus représentatives de la mobilité ionique dans le domaine de température où le sel est liquide.



*Figure 47 : Thermogramme de DSC de C<sub>5</sub>'N, Tf.*

Tableau 6 : Températures de transition vitreuse obtenue après trempe.

	C <sub>5</sub> 'N, Tf	C <sub>4</sub> N, TFSI
Tg (°C)	-25	-75

La Figure 47 montre que le pic de fusion à 85°C est précédé par un autre pic. Celui-ci correspond à des transitions parfois présentes à l'état solide. Ohno *et coll.* [106] ont observé un comportement similaire chez le TFSI de méthylpyrrolidinium et ont lié le premier pic à des transitions solides-solides. Ces transitions apparaissent quand la température de fusion est aux alentours de 80°C.

## 5. Densité

Les densités des liquides ioniques doivent être très élevées pour que la concentration volumique en porteurs de charges dans le liquide ionique soit la plus élevée possible. Nous avons eu des difficultés pour mesurer les densités. En effet, tous les densitomètres commerciaux ne permettent de déterminer des densités qu'à des températures inférieures à 40°C. Les densités à plus hautes températures sont obtenues par extrapolation. Compte tenu du haut point de fusion de C<sub>5</sub>'N, Tf (85°C), nous avons dû utiliser une méthode moins précise mais qui devrait nous permettre de déterminer un ordre de grandeur de la densité. La mesure a été faite en utilisant le sel à une température supérieure à son point de fusion. Un volume de 100 µL est prélevé à l'aide d'une seringue dont la pesée est faite avant et après le prélèvement. En supposant que la variation de la densité en fonction de la température est négligeable par rapport à l'erreur commise sur la mesure, une densité de 1,45 a été mesurée. Cette valeur se situe dans la gamme des densités des liquides ioniques à base d'imidazolium et d'ammoniums quaternaires qui est comprise entre 1 et 1,6 [126, 189].

## 6. Viscosité

La viscosité est l'inverse de la fluidité. Il faut qu'elle soit la plus faible possible pour assurer une mobilité ionique élevée. Les mesures de viscosité sont effectuées dans une faible plage de température allant du point de fusion jusqu'à 150°C. Le point de fusion de C<sub>5</sub>'N, Tf étant à 85°C, nous n'avons pu exploiter des viscosités qu'à partir de 90°C. C<sub>5</sub>'N,



TFSI n'a pas été étudié pour des raisons de faible conductivité des sels TFSI par rapport aux sels triflates (détails Chapitre II. IV. 7).

Tableau 7 : Valeurs des viscosités de  $C_5N$ , Tf en fonction de la température.

T (°C)	100	120	150
$\eta$ (Pa.s)	0,02118	0,01617	0,0131

Ces viscosités sont compatibles avec les valeurs rapportées par Angell [190] avec les ammoniums primaires (à 120°C,  $C_4N$ ,  $HSO_4^-$  : 0,03 Pa.s ;  $C_2N$ ,  $HSO_4^-$  : 0,016 Pa.s) considérées comme relativement faibles. Les faibles valeurs de viscosités sont attribuées aux faibles forces de cohésion et interactions électrostatiques (Van der Waals et liaisons hydrogène). Ces interactions sont plus faibles dans les sels contenant des atomes de fluor (ici, l'anion :  $CF_3SO_3^-$ ) ainsi qu'entre les ammoniums à courte chaîne alkyle [126, 149].

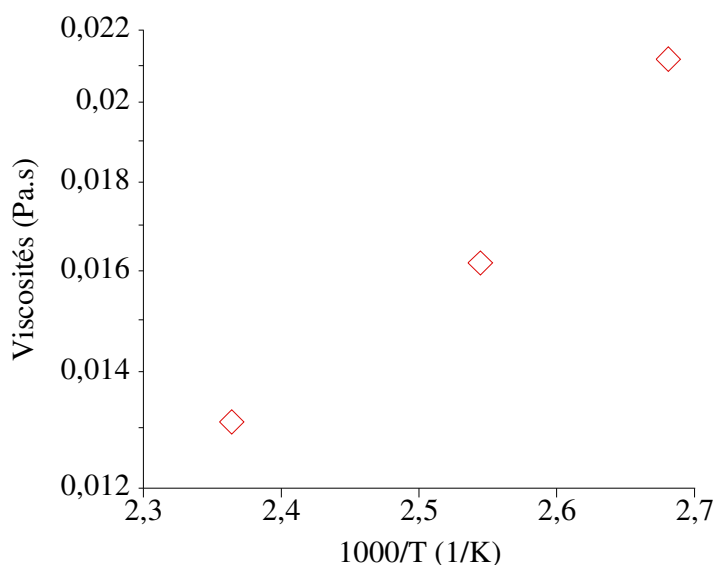


Figure 48 : Représentation graphique des viscosités de  $C_5N$ , Tf en fonction de la température.

La dépendance en température de la viscosité montre un comportement non-Arrhénius (Figure 48,  $\log \eta$  en fonction de l'inverse de la température). Malgré le faible nombre de points, nous avons tenté d'exploiter ces résultats. Il semblerait, qu'après fusion, la variation de la viscosité en fonction de la température suit une loi de type VTF :

$$\eta = \frac{\eta_0}{T} \exp\left(\frac{E_a}{R(T - T_0)}\right)$$

Tableau 8 : Paramètres de l'équation de VTF de la viscosité.

$T_0$ (K)	$\eta_0$ (Pa.s)	$E_a$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )
198	1,4 ± 0,4	0,6 ± 0,4

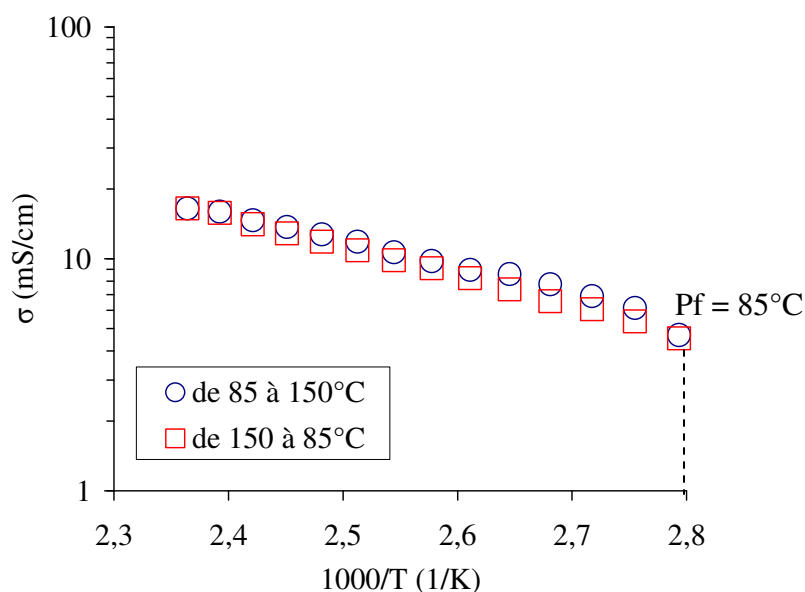
$E_a$ , étant l'énergie d'activation et  $T_0$ , la température de transition vitreuse idéale ( $T_g-50$ ).  $T_0$  est fixée à partir de la  $T_g$  obtenue dans le paragraphe II.4 (Chapitre II),  $T_g = -25^\circ\text{C}$ . Pour que la viscosité soit la plus faible possible, il faut que  $\eta_0$  soit faible ainsi qu' $E_a$  [245]. Bien que la valeur d' $E_a$  que nous avons déterminée ( $\sim 1$  KJ.mol<sup>-1</sup>) soit peu précise, il semble qu'elle soit nettement inférieure aux valeurs obtenues par Tokuda [185] qui varient (i) entre 5 – 5,5 KJ.mol<sup>-1</sup> pour des liquides ioniques à base d'imidazolium, pyridinium et pyrrolidinium combinés à TFSI (ii) de 4,4 KJ.mol<sup>-1</sup> pour un ammonium quaternaire aliphatique associé à l'anion TFSI. Il est probable que dans ce dernier cas, la présence de quatre groupements alkyles autour de l'azote permette de renforcer les interactions (hydrophobes, Van der Waals, ...) entre les ions et donc d'augmenter la viscosité et la valeur d' $E_a$ . Les fortes interactions contribuent à l'augmentation de l'énergie nécessaire à la mobilité des espèces ioniques [126, 149].

## 7. Conductivité

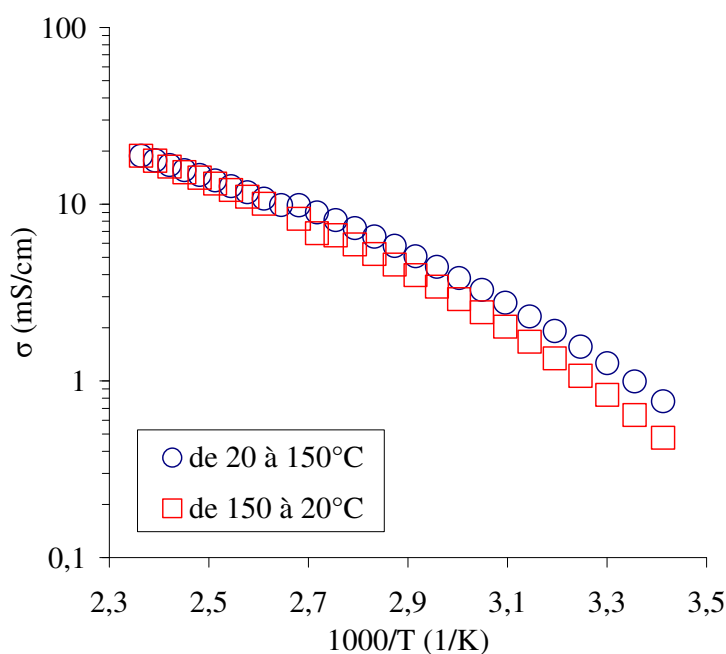
La propriété la plus importante des liquides ioniques est la conductivité ionique qui doit être de la plus élevée possible.

La conductivité de  $C_5N$ , Tf est mesurée sur une gamme de température allant de 20 à 150°C, ainsi qu'en effectuant plusieurs aller-retours pour déterminer la reproductibilité.

Il est évident qu'à basse température, la conductivité du liquide ionique (à l'état solide) est faible : de l'ordre de quelques millisiemens (Figure 49). En revanche, en augmentant la température, les conductivités augmentent jusqu'à atteindre à 130°C la valeur de 13 mS.cm<sup>-1</sup>. Au cours du balayage retour en température jusqu'à la température de fusion, les conductivités sont quasi-identiques à celles obtenues à l'aller.



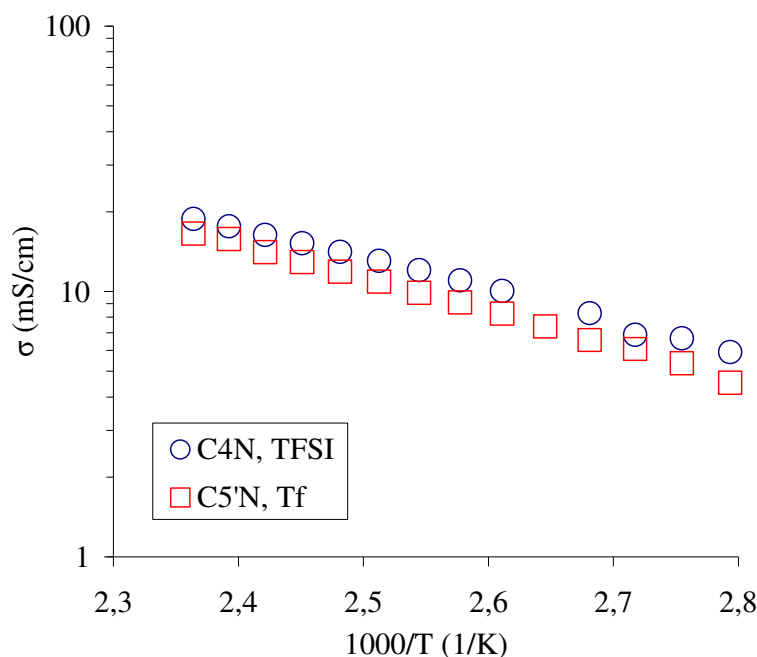
*Figure 49 : Représentation graphique de la conductivité de C<sub>5</sub>'N, Tf en fonction d'un aller-retour en température.*



*Figure 50 : Représentation graphique de la conductivité de C<sub>4</sub>N, TFSI en fonction d'un aller-retour en température.*

En revanche le C<sub>4</sub>N, TFSI présente une différence de conductivités entre les cycles de chauffage et de refroidissement (Figure 50). Elle est probablement due à la présence d'une faible quantité d'eau dans le liquide ionique qui s'évapore à partir de 100°C. Le balayage retour est représentatif du comportement du liquide ionique pur sans H<sub>2</sub>O.

La Figure 51 présente les conductivités de C<sub>5</sub>'N, Tf et de C<sub>4</sub>N, TFSI.



*Figure 51 : Comparaison entre les cycles de refroidissement de C<sub>5</sub>'N, Tf et C<sub>4</sub>N, TFSI.*

En comparant les conductivités de C<sub>5</sub>'N, Tf (5 atomes de carbone) et C<sub>4</sub>N, TFSI (4 atomes de carbone), on s'attend à ce que le premier présente des conductivités plus faibles. En effet sa plus longue chaîne alkyle provoque l'augmentation de la viscosité. Les atomes de fluor de l'anion TFSI provoquent la diminution de la viscosité, ce qui doit augmenter la conductivité du deuxième sel (C<sub>4</sub>N, TFSI), mais ce n'est pas le cas. Nous observons sur la Figure 51 que les deux sels présentent des conductivités très similaires légèrement plus élevées pour le dernier comme prévu. Cette similarité des valeurs est expliquée par la combinaison de l'équation de Stokes-Einstein (Equation 1) avec celle de Nernst-Einstein (Equation 2) et de la conductivité. En effet, la conductivité d'un liquide ionique est liée à sa viscosité [149] :

$$\text{Equation 1 : } D_a = \frac{RT}{6\pi N_A \xi_a r_a \eta} \text{ et } D_c = \frac{RT}{6\pi N_A \xi_c r_c \eta} ; \text{ où } \zeta_a \text{ et } \zeta_c \text{ sont les facteurs de micro-}$$

viscosité respectifs à l'anion et au cation.

$$\text{Equation 2 : } D_a = \frac{\mu_a RT}{F} \text{ et } D_c = \frac{\mu_c RT}{F} ;$$

Equation 3 :  $\sigma = F \sum C_i u_i = F(C_a \mu_a + C_c \mu_c)$  où C<sub>a</sub>, C<sub>c</sub>, μ<sub>a</sub>, μ<sub>c</sub> sont les concentrations et les mobilités des anions et des cations respectivement.

C<sub>a</sub> = C<sub>c</sub> = yC où C = d/M et 0 < y < 1 est le degré de dissociation. Alors :

$$\text{Equation 4 : } \sigma = yFC(\mu_a + \mu_c) ;$$

La combinaison avec les équations de Nernst-Einstein (Equation 2) donne la relation entre la conductivité spécifique et les rayons hydrodynamiques de l'anion et du cation :

$$\text{Equation 5 : } \sigma = \frac{yF^2d[(\xi_a r_a)^{-1} + (\xi_c r_c)^{-1}]}{6\pi N_A M \eta}.$$

Ceci inclue le facteur de corrélation  $\zeta$  qui tient compte des interactions entre les ions mobiles dans le sel. La conductivité d'un liquide ionique est alors liée à sa viscosité ( $\eta$ ), sa masse molaire ( $M$ ), sa densité ( $d$ ), et aux rayons de ses ions ( $r_a$ ,  $r_c$ ).

En plus de la viscosité, l'effet de la masse molaire et de la taille est aussi important. La conductivité du liquide ionique à anion triflate (Figure 49) est similaire à celle à anion TFSI, C<sub>4</sub>NTFSI (Figure 50) à cause de la forte densité du premier qui résulte d'une faible masse molaire ( $M = 237,24 \text{ g.mol}^{-1}$  pour le C<sub>5</sub>'N, Tf et  $354,29 \text{ g.mol}^{-1}$  pour le C<sub>4</sub>N, TFSI) en partie due à la masse de l'anion.

Le fait que la conductivité du liquide ionique à anion imidure ne soit pas plus satisfaisante de celle du liquide ionique à anion triflate ainsi que le coût élevé de HTFSI par rapport à l'acide triflique, nous ont incités à limiter l'étude à cet anion.

### ***Conduction dans les cristaux plastiques***

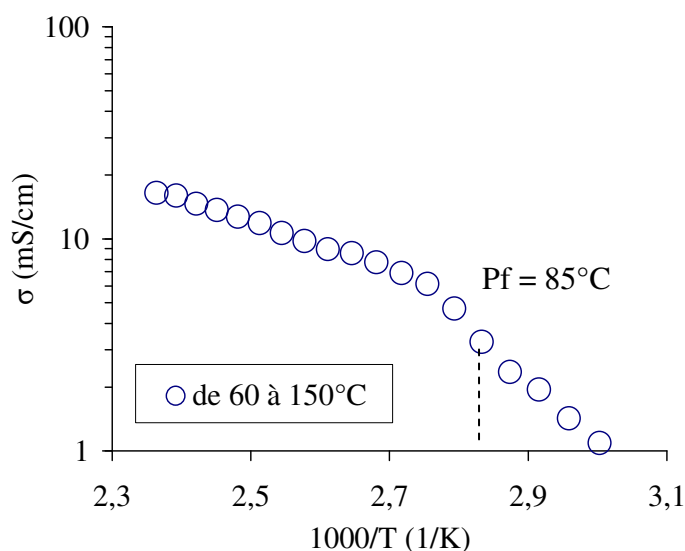


Figure 52 : Conductivité de C<sub>5</sub>'N, Tf en fonction du cycle de chauffage en température.

Pour des températures inférieures au point de fusion, nous observons sur la Figure 52 des valeurs exploitables de la conductivité du C<sub>5</sub>'N, Tf, alors que théoriquement, le sel à l'état solide devrait être très peu conducteur. Cette haute conductivité est due à la cristallisation

retardée du liquide ionique (surfusion) [106]. De plus, l'étude par DSC montre que ce point de fusion relativement élevé est précédé par des transitions solide-solide (Figure 47). En représentant  $\log \sigma$  en fonction de l'inverse de la température sur la Figure 52, on trouve qu'il y a deux comportements différents de la conductivité avant et après le point de fusion du liquide ionique. Ceci impliquerait l'existence de deux mécanismes différents de la conduction protonique dans la phase plastique cristalline ( $T < T_f$ ) et dans la phase liquide ( $T > T_f$ ). Cependant, nous avons trouvé dans les deux cas un comportement Arrhénius conforme à la référence [246], où le premier à basses températures présente une forte énergie d'activation, et le deuxième à hautes températures a une plus faible énergie d'activation (Tableau 9).

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Tableau 9 : Paramètres de l'équation d'Arrhenius de la conductivité.

	$\sigma_0$ (S/cm)	$E_a$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )
$T < T_f$	$26 \pm 3$ (.e05)	$60 \pm 0,4$
$T > T_f$	$7,5 \pm 0,4$	$21 \pm 0,2$

Ceci est lié aux transitions solides-solides présentes dans les cristaux plastiques basés sur le modèle proposé à l'origine, par Timmermans [247] et puis développés par Golding par une étude sur les pyrrolidiniums [248, 249]. Ceci a été aussi reporté par Ohno *et coll.* [106] sur le TFSI de méthylpyrrolidinium qui présente des transitions solides-solides vers 50°C qui conduit dans son état cristallin :  $4.10^{-3}$  mS.cm<sup>-1</sup> à 80°C et 1,35 mS.cm<sup>-1</sup> à la température de fusion (85°C). Nous obtenons de meilleures conductivités avec C<sub>5</sub>'N, T<sub>f</sub> à 80°C (3 mS.cm<sup>-1</sup>) et 5 mS.cm<sup>-1</sup> à sa température de fusion. Les transitions et les conductivités au-dessous du point de fusion ont été étudiées par Ikeda *et coll.* [250-254] et par Cooper et Angell (1986) [255]. Ils ont décrit un grand nombre de tétraalkylammonium et dialkylammonium combinés à des anions halogénure. A travers les mesures RMN des relaxations, Ikeda montre que les phases plastiques cristallines (nommées aussi phases rotatrices ou phases d'orientation désordonnées) existent dans les liquides ioniques à des températures inférieures à la température de fusion. La conductivité ionique est non négligeable dans la phase plastique cristalline. La phase cristalline est caractérisée par un fort désordre rotationnel de toute la molécule ou de quelques fragments de la molécule. L'état plastique cristallin contient alors des réseaux

vacants résultant du désordre rotationnel. Le matériau présente alors les propriétés des matériaux plastiques, des coefficients de diffusion considérables et, le cas échéant, des conductivités ioniques élevées, en se déplaçant entre les réseaux vacants. Le liquide ionique devrait ainsi avoir une conductivité ionique non négligeable même dans son état solide. Le bromure de diéthylammonium [254] par exemple, présente une conductivité de  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  dans son état cristallin avec une variation de sa conductivité en fonction de la température qui répond à un comportement Arrhénius ( $E_a = 58 \text{ KJ/mol}$ ). Nous obtenons une valeur proche :  $60 \text{ KJ/mol}$  (Tableau 9).

## 8. Fragilité

Le diagramme d'Angell (c. f. détails, paragraphe 11 du Chapitre I) représente  $\log \eta$  en fonction de  $T_g/T$  (Figure 53), il a pour but de déterminer la fragilité des liquides ioniques. A partir de sels déjà étudiés, Angell [109] a divisé ce diagramme en trois zones : fragile, intermédiaire et robuste, pour estimer l'état des liquides ioniques synthétisés. Un sel est fragile quand il présente des interactions ioniques au niveau de sa température de fusion.

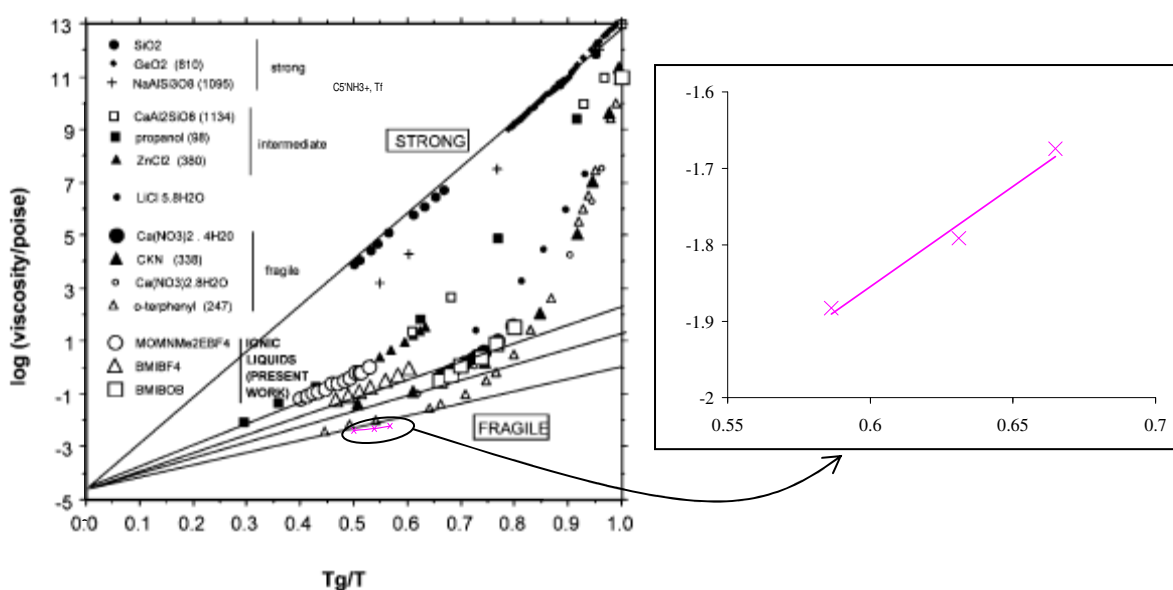


Figure 53 : Tracés de la fragilité de  $C_5^+N, Tf$  comparée à d'autres types de liquides selon Angell [129].

En comparant nos résultats avec ceux relatifs aux sels d'imidazoliums et d'ammoniums quaternaires obtenus par Angell [129, 190], nous observons que notre liquide ionique,  $C_5^+N, Tf$ , se situerait dans la zone des liquides relativement fragiles.

## 9. Coefficient de diffusion

Kreuer [35] a expliqué que le transport de proton entre l'amine protonée et l'amine initiale joue un rôle important pour le transfert de proton intermoléculaire, et augmente ainsi la conduction protonique. La conductivité est due non seulement aux espèces ioniques mais aussi au transfert de proton intermoléculaire.

Par exemple Watanabe *et coll.* [128] ont démontré qu'il est possible de moduler la conduction du transport véhiculaire de celui par saut (mécanisme de Grotthuss) en étudiant le mélange imidazole/ HTFSI de proportion variable. Le Tableau 10 montre que le coefficient de diffusion du proton diminue relativement avec l'augmentation de la quantité de HTFSI, parce que l'anion TFSI<sup>-</sup> peut être considéré comme un site accepteur de protons [1, 128]. Le mécanisme de conduction est dans ce cas véhiculaire, alors que pour les compositions riches en Imidazole, l'évolution de la conductivité s'explique par une contribution des mécanismes de Grotthuss et véhiculaire.

Tableau 10 : Coefficients de diffusion des différentes compositions du mélange Im/HTFSI à 30°C comme reporté dans la référence [128].

[Im]/[HTFSI]	$D/10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$				$D_{\text{H}^+}/10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{\text{H}^+}/D_{\text{Im}(\text{H})}$	$D_{\text{H}^+}/D_{\text{TFSI}(\text{F})}$
	Im( <sup>1</sup> H) <sup>a</sup>	HIm( <sup>1</sup> H) <sup>b</sup>	TSFI( <sup>19</sup> F) <sup>c</sup>	H-TFSI( <sup>1</sup> H) <sup>d</sup>			
8/2	5.7	6.3	3.7		8.1	1.4	
7/3	3.8	4.1	2.5		4.5	1.2	
3/7	1.2	1.2	1.3	1.4	1.5		1.2
2/8	1.4	1.4	1.7	1.9	2.0		1.2

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H bonded to carbon atoms of imidazole. <sup>b</sup> <sup>1</sup>H attached to the nitrogen atom of imidazole. <sup>c</sup> <sup>19</sup>F of TFSI. <sup>d</sup> <sup>1</sup>H of HTFSI.

Watanabe a complété ses études avec d'autres liquides ioniques à compositions équivalentes d'acide et d'amine. Par exemple, l'étude du sel à base de HTFSI combiné au 4,4'-triméthylendipyridine (TMDP) montre que le mécanisme de diffusion est géré par la combinaison de la diffusion des amines protonées (mécanisme véhiculaire), et le saut d'une amine libre (issue de la dissociation du sel d'ammonium) vers une autre par le mécanisme de Grotthuss [1]. Ce système met en jeu deux fonctions amines. Des études de la diffusion des liquides ioniques à une fonction amine sont également effectuées par Watanabe [143]. Il a comparé un sel d'imidazolium avec un sel de pyridinium et a montré que le cation diffuse plus lentement dans le cas du pyridinium (monoamine), mais aucune discussion sur le mécanisme de conduction n'a été mentionnée.

Nous n'avons pas trouvé d'articles discutant l'influence de l'eau sur les propriétés de conduction des liquides ioniques protoniques. En revanche, dans le cas des liquides ioniques non-protoniques, il a été démontré que la présence d'eau modifie la diffusion des



anions [256] : l'anion étant probablement ralenti par une complexation avec les molécules d'eau par liaisons hydrogène (anion...HOH...anion) [189]. Ce phénomène est évidemment présent chez les liquides ioniques protoniques, en plus de la diffusion plus facile des protons en présence d'eau (mécanisme de Grotthuss). Si par RMN  $^1\text{H}$ , il est possible de distinguer les protons de l'eau de ceux de l'ammonium (vitesse d'échange lente), l'effet Grotthuss contribue à l'augmentation de la diffusion des ions  $\text{H}^+$  tandis que la base (amine) et l'anion devraient présenter des coefficients de diffusion du même ordre de grandeur.

Comme évoqué précédemment (Figure 46, Figure 49), le spectre RMN  $^1\text{H}$  du  $\text{C}_5'\text{N}$ , Tf (Figure 54) montre clairement le pic relatif à la présence d'eau (environ 3 % en masse) dans le liquide ionique. L'intégration des pics 1, 2, 3 et 4 correspond au nombre d'atomes d'hydrogènes dans  $\text{C}_5'\text{N}$ , Tf (14 atomes d'hydrogène). Le dernier pic correspond alors au déplacement chimique de l'eau.

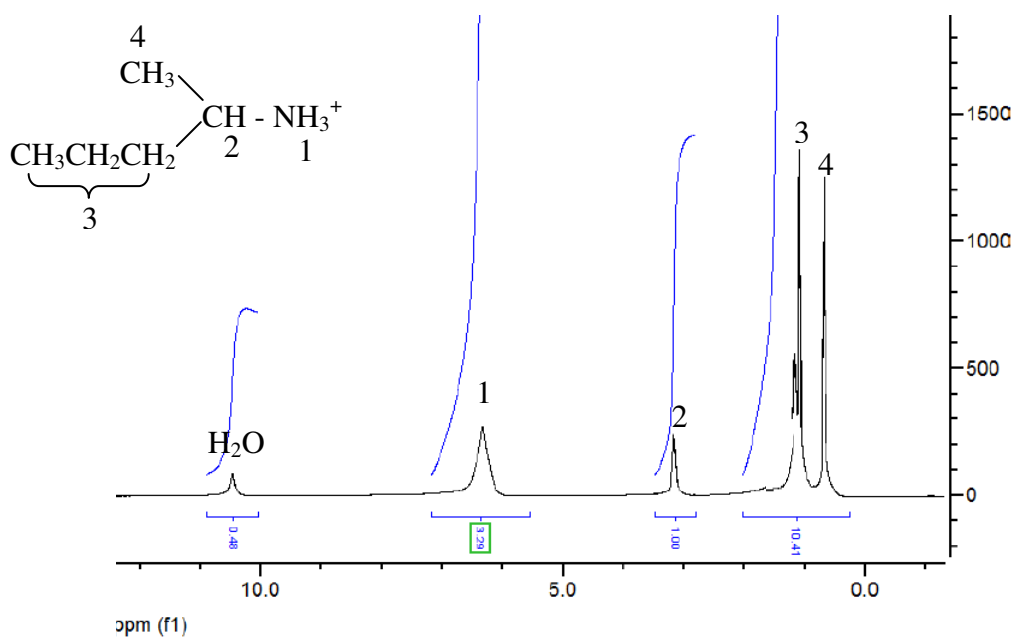
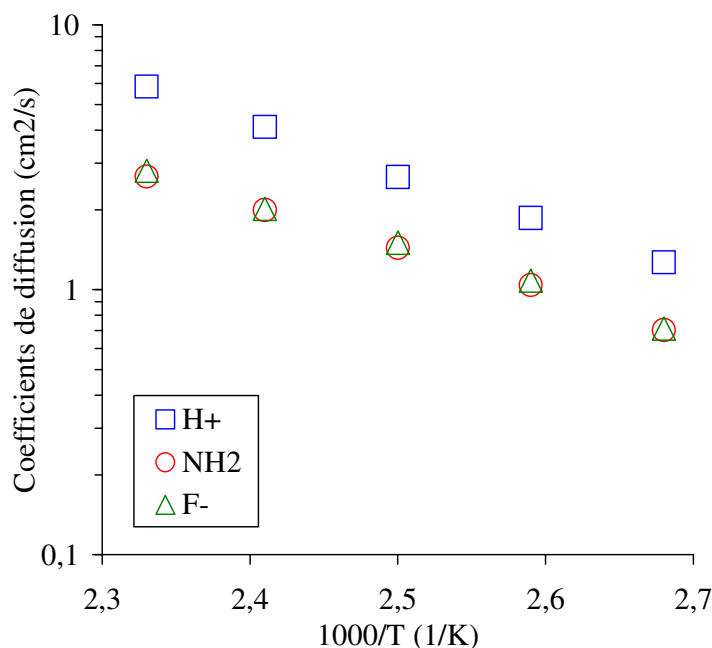


Figure 54 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du  $\text{C}_5'\text{N}$ , Tf.

Pour nos sels, nous avons déterminé les coefficients de diffusion par RMN-PGSE (écho de spin à champ pulsé). Le coefficient de diffusion de chaque espèce dans le liquide ionique est déterminé à partir du déplacement chimique à différentes températures. Les trois espèces observées dans ces conditions sont l'anion, l'amine et le proton. Le déplacement de l'anion est suivi par RMN de fluor et celui de l'amine par RMN de  $^{15}\text{N}$  ou/et  $^1\text{H}$ .



*Figure 55 : Coefficients de diffusion du proton, de l'amine et de l'anion relatifs à  $C_5N$ , Tf en fonction de la température.*

La Figure 55 montre que le coefficient de diffusion du proton est le plus élevé. C'est la présence d'eau qui facilite la diffusion du proton par rapport aux autres espèces. Cette quantité d'eau (~3 % en masse), bien que faible, est suffisante pour influencer sur la nature des espèces diffusant dans le liquide ionique [189, 256]. Cependant, quand le sel contient une très faible quantité d'eau, le coefficient de diffusion du cation n'est pas affecté alors que celui de l'anion diminue [256].

### **Taux de dissociation**

La conductivité molaire peut être calculée de deux manières, en divisant la conductivité ionique par la concentration molaire ( $\Lambda_{imp}$ ) [185] ou à partir des coefficients de diffusion obtenus de RMN-PGSE [185] en utilisant l'équation de Nernst-Einstein (Equation 2) :

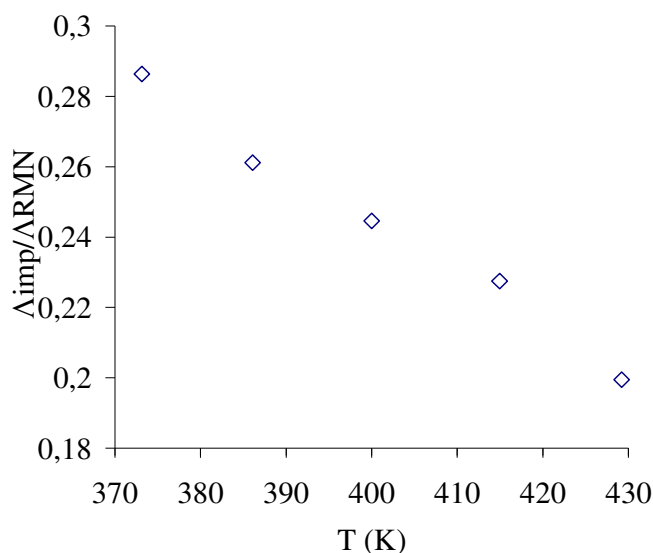
$$\Lambda_{RMN} = \frac{N_A e^2 (D_{cation} + D_{anion})}{KT} = \frac{F^2 (D_{cation} + D_{anion})}{KT} ; \text{ où } N_A \text{ est le nombre d'Avogadro, } e$$

est la charge électrique sur chaque transporteur ionique,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $F$  est la constante de Faraday et  $R$  est la constante des gaz. La conductivité molaire calculée ( $\Lambda_{RMN}$ ) est toujours supérieure à la valeur expérimentale  $\Lambda_{imp}$  à toute température. En effet,  $\Lambda_{RMN}$  est calculée en considérant que toutes les espèces détectées par RMN-PGSE, notamment les paires d'ions, par nature non-conductrice, contribuent à la conductivité. Par contre, le calcul de  $\Lambda_{imp}$  est basé sur la migration des espèces chargées sous un champ

électrique. Le rapport  $\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{RMN}}$  est donc un indicateur des ions contribuant effectivement à la conductivité ionique. Le liquide ionique peut être constitué de paires d'ions, d'ions libres et d'agrégats chargés. Ces deux dernières formes contribuent sous le champ électrique au processus de conduction. Ainsi, le rapport  $\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{RMN}}$  est corrélé à l'équilibre du taux de dissociation des liquides ioniques.

Le rapport  $\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{RMN}}$  est rarement proche de 1 et souvent inférieur à 1 [185], ce qui indique que les espèces qui diffusent dans le liquide ionique ne contribuent pas toutes à la conduction. La concentration des porteurs de charges est alors significativement inférieure à celle du sel dans le liquide ionique. Watanabe [185] a calculé ce rapport pour une série d'imidazoliums, pyridiniums, pyrrolidiniums et ammoniums quaternaires associés à TFSI. Il a observé les valeurs les plus élevées de ce rapport avec les cations aliphatiques.

L'estimation du taux de dissociation à partir du rapport  $\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{RMN}}$  est complexe dans le cas de  $\text{C}_5\text{N}$ , Tf parce qu'il contient de l'eau. Toutefois, il a été spécifié par RMN  $^1\text{H}$  que l'échange  $\text{NH}_3^+/\text{H}_2\text{O}$  est très lent, nous pouvons donc considérer que le proton est essentiellement localisé sur l'amine. En supposant arbitrairement que les coefficients de diffusion de l'ammonium et de l'anion sont très proches ( $D_{\text{cation}} = D_{\text{amine}}$  dans l'Equation 2) le rapport  $\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{RMN}}$  permettra de donner une bonne estimation du taux de dissociation.



*Figure 56 : Rapport des conductivités molaires ( $\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{RMN}}$ ) de  $\text{C}_5\text{N}$ , Tf en fonction de la température.*

La Figure 56 montre un rapport qui évolue de 28 % à 100°C à 20 % à 150°C pour  $\text{C}_5\text{N}$ , Tf. Contrairement à ce qui a été observé par Watanabe [185],  $\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{RMN}}$  varie significativement avec la température. La diminution de ce rapport en fonction de la température, implique une croissance de l'association avec la température. Compte tenu

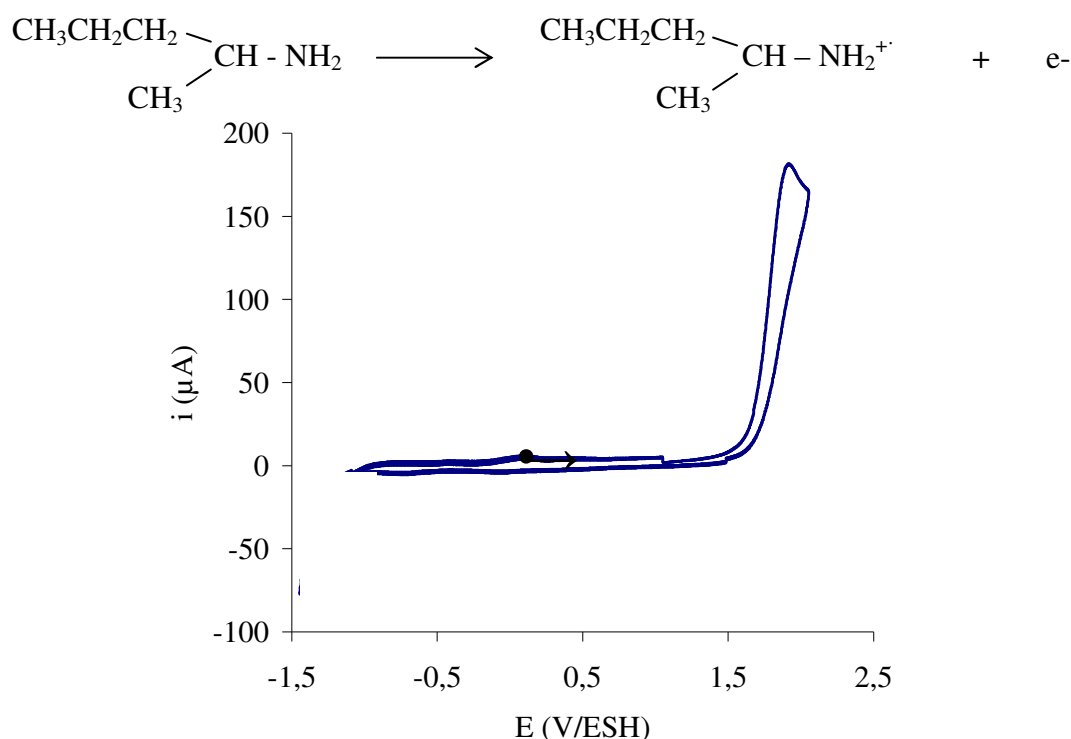
des approximations effectuées dans ce calcul, il apparaît difficile de s'avancer davantage mais des comportements analogues ont déjà été observés pour les électrolytes polymères conducteurs par ion  $\text{Li}^+$  [245].

### 10. Stabilité électrochimie

Il est important de déterminer la fenêtre de stabilité des sels qui doit être la plus large possible. De plus, un fonctionnement en pile libèrera temporairement à l'électrode l'amine de départ. De ce fait, l'étude de la stabilité électrochimique doit porter non seulement sur le liquide ionique mais aussi sur l'amine correspondante. Pour que les liquides ioniques ou/et amines soient stables électrochimiquement, il faut que leurs réductions et oxydations interviennent en dehors du domaine de fonctionnement des piles à combustible qui est celui de stabilité de l'eau : 0 – 1,23 V/ESH.

#### *Stabilité électrochimique de l'amine*

L'oxydation de la fonction amine produit un radical cation très réactif ce qui contribue à rendre le système totalement irréversible. Cette oxydation est donc globalement irréversible.



*Figure 57 : Voltammogramme de  $\text{C}_5\text{N}$  en milieu  $\text{CH}_3\text{CN}$  + 0,1M TBAP.*

Le pic d'oxydation est observé à 1,93 V/ESH, largement supérieur à celui de l'oxydation de l'eau (1,23 V/ESH). Donc cette amine est stable du côté anodique puisque le pic d'oxydation est très loin du domaine de stabilité de l'eau. Comme attendu du côté cathodique aucun pic de réduction n'est observé. Ce comportement est observé également pour la totalité des amines primaires du Tableau 4, dont les valeurs des pics anodiques sont affichées ci-dessous (Tableau 11).

Tableau 11 : Stabilité électrochimique des amines primaires dans CH<sub>3</sub>CN (vitesse de balayage=100 mV.s<sup>-1</sup>).

	C <sub>3</sub> N	C <sub>3</sub> 'N	C <sub>4</sub> N	C <sub>4</sub> 'N	C <sub>5</sub> 'N
Epa (V/ESH)	1,92	1,90	2,02	1,98	1,93

Le pic irréversible d'oxydation a lieu toujours à des potentiels largement supérieurs à celui de l'eau. Cette oxydation se rapproche de celle de l'eau quand le substituant alkyle est plus électrodonneur. En effet, quand le nombre d'atomes de carbone augmente, l'effet donneur du groupe alkyle augmente et l'oxydation de la fonction amine devrait devenir de plus en plus facile et aurait lieu à des potentiels très proches du domaine de l'eau. Il faut noter que les valeurs des pics anodiques ne respectent pas tout à fait le raisonnement ci-dessus concernant la diminution du potentiel du pic d'oxydation avec l'augmentation de l'effet électrodonneur. En effet, la propylamine qui est la moins substituée devrait avoir le potentiel anodique le plus élevé, de même que celui de l'isopropylamine devrait être supérieur à celui de l'isobutylamine. Ceci est probablement dû à l'adsorption de ces amines sur la surface du platine [257-259]. Cette adsorption provoque ainsi une couche protectrice sur l'électrode de platine. Celle-ci donne lieu à des processus de relaxation de la double couche produisant des phénomènes capacitifs qui résulteraient en un retard des réactions aux électrodes [260]. Ceci se traduit par une diminution de la résistance de la double couche en augmentant le potentiel. Il a été reporté que l'adsorption de l'amine à la surface du platine dépend, d'une part de sa nature chimique et sa structure et, d'autre part, pH du milieu [257, 259].

### ***Adsorption***

Les amines ont des comportements différents en fonction de la nature du milieu (acide ou basique). L'étude par voltammétrie cyclique avec une électrode de platine montre l'influence du milieu sur les phénomènes électrochimiques. Dans les deux milieux,

l'oxydation des amines conduit à la formation irréversible d'un radical cation ( $-\text{NH}_2 \rightarrow -\text{NH}_2^{\bullet+} + e^-$ ). Dans un milieu acide, le radical cation ne subit aucune réaction [257]. Alors que dans un milieu basique, cette réaction constitue la première étape de l'oxydation de la fonction amine (Figure 58).

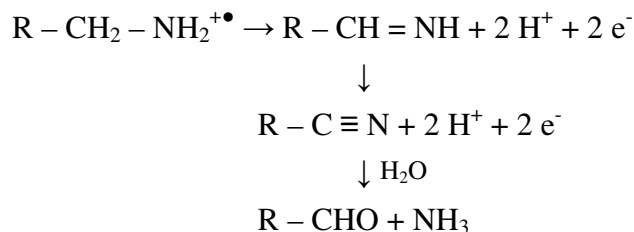


Figure 58 : Oxydation irréversible des amines primaires en milieu basique [257].

Les produits intermédiaires et finals de cette oxydation sont insaturés et s'adsorbent très facilement sur la surface du platine (Figure 59).

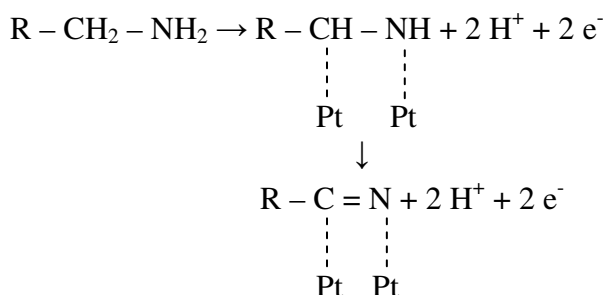


Figure 59 : Adsorption en milieu basique des produits issus de l'oxydation des amines primaires sur le platine [257].

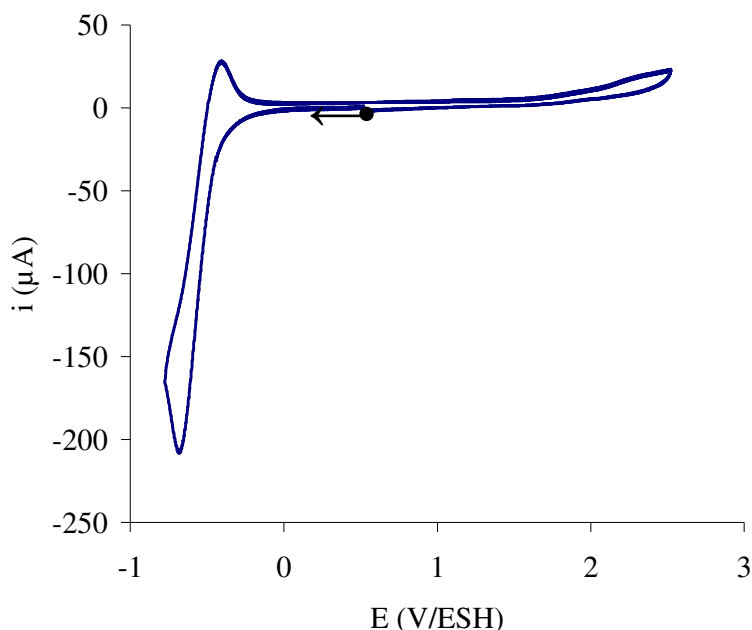
L'adsorption de ces espèces à la surface du platine est irréversible en milieu alcalin alors que les espèces adsorbées peuvent être éliminées en milieu acide [257].

L'effet de la nature des amines sur l'adsorption a aussi été étudiée et la comparaison entre amine primaire ( $\text{C}_1\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_4\text{NH}_2$ ) [257], secondaire ( $(\text{C}_1)_2\text{NH}$ ) et tertiaire ( $(\text{C}_1)_3\text{N}$ ) [259] a donné un ordre décroissant d'adsorption :  $\text{C}_1\text{NH}_2 > (\text{C}_1)_2\text{NH} > (\text{C}_1)_3\text{N}$ . Cependant, l'effet inductif des groupements méthyles augmente la densité électronique autour des atomes d'azote, ce qui augmente l'adsorption, mais d'autre part, cet effet est contrebalancé par l'encombrement stérique sur l'atome d'azote. Donc, plus le doublet de l'azote est libre plus l'adsorption est favorisée. Ainsi, l'adsorption des amines tertiaires est quasiment négligeable à la surface du platine [259].

L'adsorption diminue aussi avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle ( $\text{C}_4\text{NH}_2$ ) bien que l'effet inductif augmente légèrement [257].

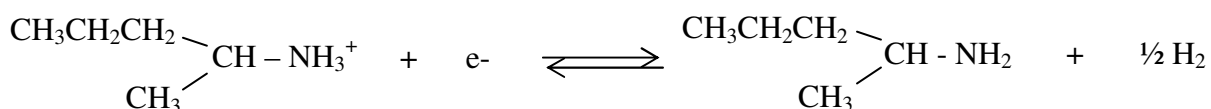
**Stabilité électrochimique du liquide ionique**

L'étude de la stabilité électrochimique du liquide ionique a été effectuée en milieu acétonitrile en présence de tétrabutylammonium (0,1 M). Un seul processus cathodique est observé qui correspond à la réduction du cation ammonium et commence au même ordre de grandeur de potentiel que les autres liquides ioniques protoniques de la littérature [238].



*Figure 60 : Voltammogramme de C<sub>5</sub>'N, Tf en milieu CH<sub>3</sub>CN + 0,1M TBAP.*

En effet, un système quasi-réversible (Figure 60) est observé qui correspond à la réduction du proton de l'ammonium.



Comme attendu, cette réduction se produit à un potentiel inférieur à celui d'un proton libre dans les mêmes conditions (HClO<sub>4</sub> : 0,45 V/ESH) et devient de plus en plus difficile avec l'augmentation de la basicité de la base conjuguée c'est-à-dire en augmentant la substitution de l'ammonium.

Tous les sels étudiés montrent le même comportement en réduction, démontrant la stabilité des liquides ioniques.

Comme dans le cas des amines, nous observons que les valeurs des pics de réduction sont peu dépendantes de la nature de la substitution (Tableau 12).

Tableau 12 : Propriétés électrochimique des liquides ioniques.

	C <sub>3</sub> N, Tf	C <sub>3</sub> 'N, Tf	C <sub>4</sub> N, Tf	C <sub>4</sub> 'N, Tf	C <sub>5</sub> 'N, Tf	C <sub>4</sub> N, TFSI
$E_{c_{1/2}}$ (V/ESH)	-0,65	-0,66	-0,66	-0,60	-0,68	-0,69
$\Delta E_{pc}$ (mV)	290	310	310	260	310	320

Le sel le moins substitué (C<sub>3</sub>N, Tf) devrait se réduire à des potentiels les moins négatifs. Mais ce n'est pas le cas, ce qui est aussi probablement dû, comme déjà évoqué, à l'adsorption du sel sur la surface de l'électrode en platine.

MacFarlane *et al.* [201] ont montré que les sels triflates d'ammonium sont électrochimiquement moins stables que les sulfonimides correspondants (TFSI) en oxydation et en réduction. Nous observons sur le Tableau 12 un léger écart entre C<sub>4</sub>N, Tf et C<sub>4</sub>N, TFSI. Ce faible écart est probablement lié à une adsorption du sel ou de l'amine sur l'électrode de platine qui dépend de la nature de l'anion.

La Figure 60 montre aussi une stabilité en oxydation du liquide ionique, ce qui explique la pureté et la stabilité du sel. La totalité de l'amine est alors protonée et les voltampérogrammes ne montrent pas de signature de l'amine initiale qui résulterait, soit d'une neutralisation incomplète, soit d'une dissociation partielle de l'ammonium.

La fenêtre de stabilité électrochimique de nos liquides ioniques excède largement la plage de potentiel des PEMFCs.

### 11. Règle de Walden : conductivités molaires, concentrations molaires

Si l'application de l'équation de Stokes-Einstein (Equation 1) aux liquides ioniques est utilisée, la conductivité d'un liquide ionique est prévue pour être directement proportionnelle à sa densité et inversement proportionnelle à sa masse molaire et à sa viscosité. Avec un anion non-fluoré, la conductivité chute considérablement [201]. Ainsi, la diminution de la densité et la grande augmentation de la viscosité éclipsent l'effet positif de la diminution de la masse molaire [201]. La relation entre la conductivité et la viscosité d'un liquide est la base de la règle de Walden détaillée par Angell [109, 129, 172, 190].

La règle de Walden ( $\Lambda\eta = \text{constante}$ ) relie la mobilité ionique, représentée par la conductivité équivalente  $\Lambda$  (Equation 3 :  $\Lambda = F\sum\mu_i z_i$ ) à la fluidité  $\varphi$  ( $\varphi = \eta^{-1}$ ) du milieu où les ions se déplacent [29].



Bien que nous n'ayons que trois valeurs de viscosité (à 100, 120 et 150°C), nous avons tout de même représenté  $C_5'N, Tf$  sur le diagramme de Walden pour comprendre le rapport entre la conductivité et la faible pression de vapeur.

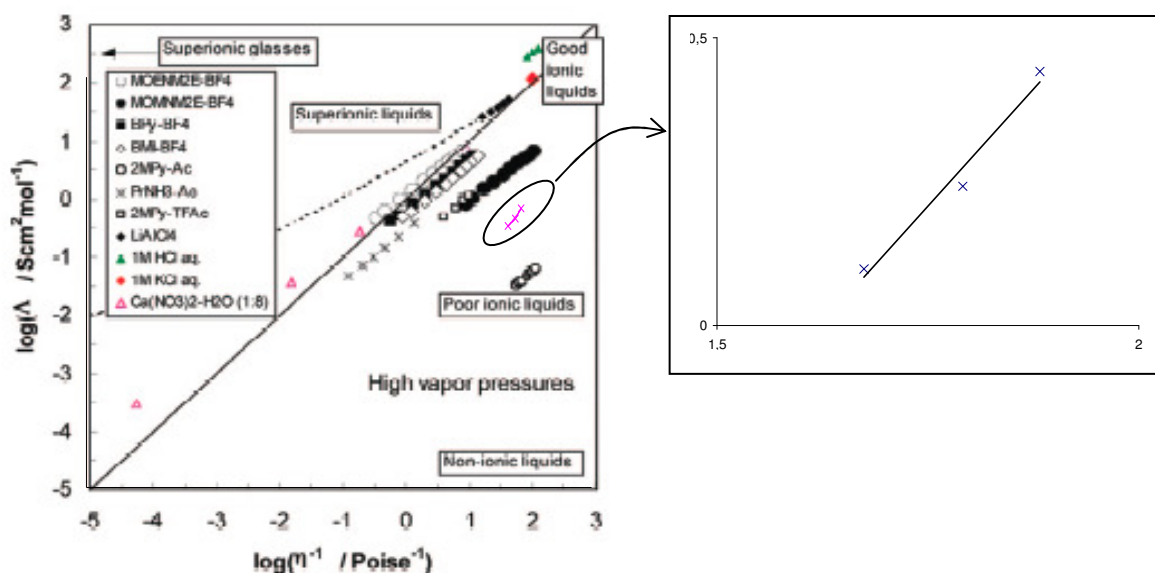


Figure 61 : Diagramme de Walden pour le  $C_5'N, Tf$ .

$C_5'N, Tf$  est situé sur l'extrémité droite au-dessous de la droite idéale (Figure 61). Il se situerait donc dans une zone intermédiaire entre les liquides ioniques médiocres et idéaux selon la classification d'Angell [109]. Dans un tel liquide ionique, il doit y avoir un taux d'associations anion/cation élevé qui expliquerait, pour une fluidité donnée, sa faible conductivité ainsi qu'une pression de vapeur relativement élevée. Sa localisation très proche de la droite idéale lui permet d'avoir tout de même des propriétés similaires aux bons liquides ioniques. Ce paramètre n'est toutefois pas le seul à prendre compte, les liquides ioniques idéaux répertoriés par Angell ayant une stabilité douteuse pour l'application PEMFC-HT.

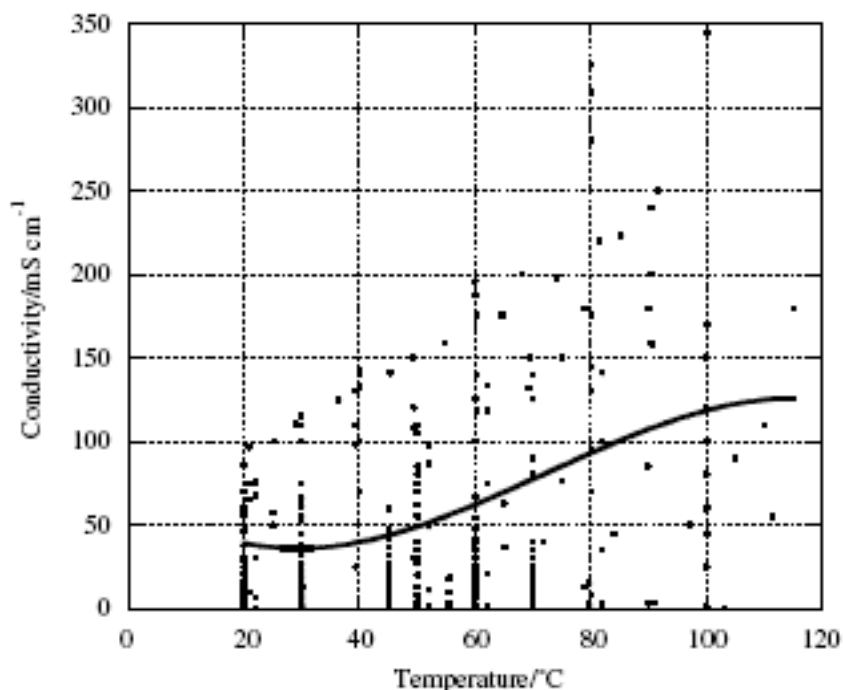
## 12. Imprégnation dans le Nafion®

Les liquides ioniques n'ont par nature aucune tenue mécanique. Or une membrane de PEMFC doit pouvoir être utilisée en film mince pour diminuer la résistance interne, tout en limitant le cross-over des gaz. Il faut donc élaborer une membrane à base d'un polymère hôte possédant, après imprégnation par le liquide ionique, une grande stabilité thermomécanique et de bonnes performances électrochimiques (forts  $t^+$  et conductivités, large fenêtre de stabilité rédox). D'autre part, les électrodes commerciales nécessaires à la validation des performances de l'assemblage membrane-électrodes incorporent du

Nafion<sup>®</sup> dans la couche active. Afin d'optimiser la compatibilité électrode-membrane, nous avons donc sélectionné le Nafion comme polymère hôte de nos liquides ioniques. Les conductivités seront ensuite comparées à celles du Nafion-117 dans les PEMFCs actuelles opérant à 80°C dans des conditions humides (100 mS.cm<sup>-1</sup>).

La membrane Nafion<sup>®</sup> est un élément essentiel de la pile à combustible, elle permet l'échange des protons tout en séparant les deux gaz O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. Tout d'abord, le Nafion doit être activé, c'est-à-dire, avoir toutes ses fonctions sulfonates sous la forme SO<sub>3</sub>H.

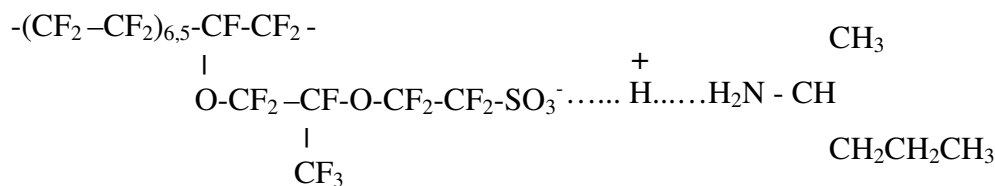
Le Nafion est traité pendant trois heures dans l'acide nitrique 1M à 130°C. Ensuite, les membranes subissent un lavage à l'eau déionisée au Soxhlet pendant plus de 24 heures pour éliminer toutes traces d'acide nitrique. En effet, l'acide résiduel pourrait significativement fausser nos mesures de conductivité. Ce détail est important parce qu'il peut en partie expliquer la grande dispersion des valeurs de conductivité du Nafion issues de la littérature [44].



*Figure 62 : Valeurs des conductivités du Nafion-117 à partir de plusieurs sources à 100 % HR ou dans l'eau, en fonction de la température [44].*

L'imprégnation du Nafion acide par le liquide ionique donnerait lieu à réaction d'échange libérant un acide moléculaire, dans notre cas l'acide triflique, superacide susceptible de dégrader les fonctions perfluoroéther du Nafion et ayant un point d'ébullition qui entraînerait son élimination lors d'un fonctionnement de la pile à 130°C [3]. Pour cela, le Nafion est préalablement modifié en sel d'ammonium en choisissant la même amine que

celle utilisée pour la préparation du liquide ionique. L'avantage de ce traitement, sur un plan fondamental, est qu'il élimine la contribution à la conductivité d'acides très forts [40]. Cette étape de neutralisation devrait aussi, le liquide ionique et le polymère ayant le même cation, favoriser la compatibilité Nafion-liquide ionique et permettre d'accroître l'imprégnation du Nafion par le liquide ionique dans la membrane (Figure 63). Celle-ci est effectuée en solvants polaires eau/éthanol/amine pour faciliter la neutralisation et la diffusion des espèces au sein du polymère.



*Figure 63 : Nafion neutralisé par C<sub>5</sub>'N.*

Après lavage et séchage de la membrane sous la forme RSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, <sup>+</sup>HNR<sub>3</sub>, l'imprégnation du liquide ionique est faite sous atmosphère inerte à une température supérieure à celle du point de fusion du liquide ionique et au-dessus de T<sub>g</sub> du Nafion. Ces conditions permettent d'ouvrir le chemin des canaux au sein du polymère et de faciliter l'incorporation du liquide ionique dans les clusters. Le taux d'incorporation obtenu (τ) pour le C<sub>5</sub>'N, Tf est de 40 % montrant la bonne affinité de ce liquide ionique avec le Nafion.

### 1) Conductivité

Les membranes sont placées lors de la mesure des conductivités dans des cellules métalliques où elles sont légèrement pressées entre deux cales. La conductivité ionique augmente avec la température, elle est meilleure durant le cycle de refroidissement qu'au cours de l'étape de chauffage à une température donnée. Ceci peut-être dû à une amélioration des contacts membrane-électrode, à une homogénéisation du mélange, à un léger fluage ou éventuellement à des modifications structurales. L'utilisation cyclique en PEMFC provoque en effet, en milieu aqueux, des changements structuraux de la membrane [48].

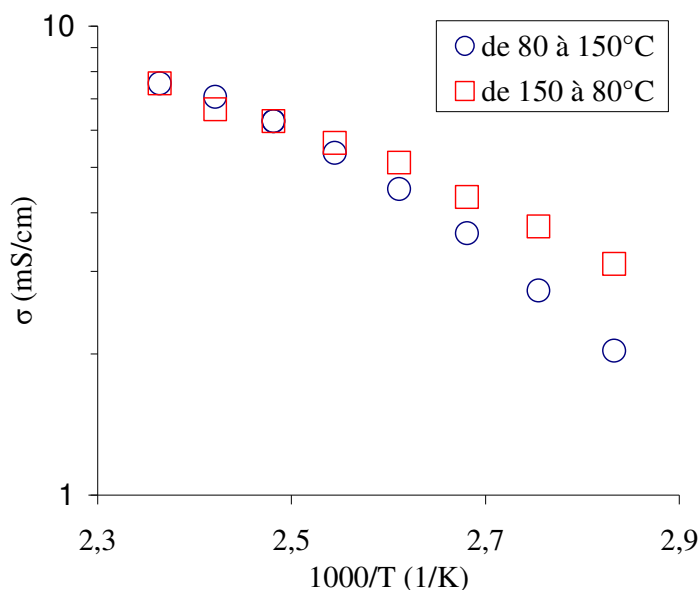


Figure 64 : Conductivités du N117- C<sub>5</sub>'N, Tf en fonction de la température.

En portant la variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température en échelle logarithmique, nous déduisons que les conductivités suivent la loi VTF où  $E_a$  est inversement proportionnelle à la conductivité.

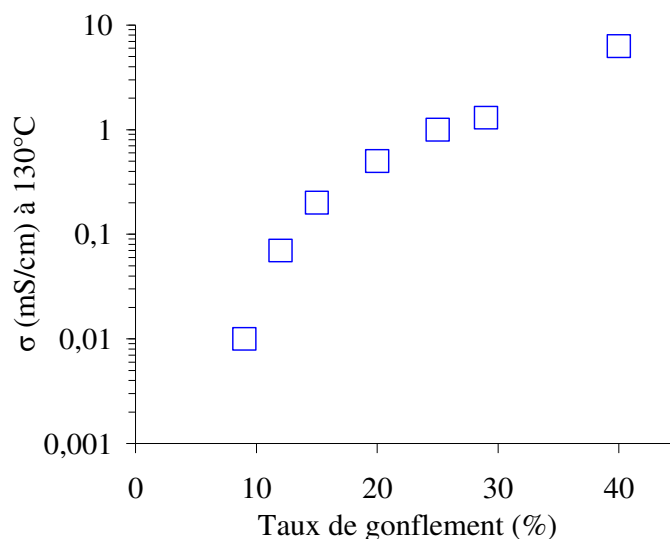
$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{R(T - T_0)}\right)$$

Tableau 13 : Paramètres de l'équation de VTF de la conductivité du N117-C<sub>5</sub>'N, Tf.

	$T_0$ (K)	$\sigma_0$ (S.cm <sup>-1</sup> )	$E_a$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )
De 80 à 150°C	272 ± 7	11,6 ± 2,3	3 ± 0,4
De 150 à 80°C	279 ± 19	5,1 ± 1,9	1,9 ± 0,7

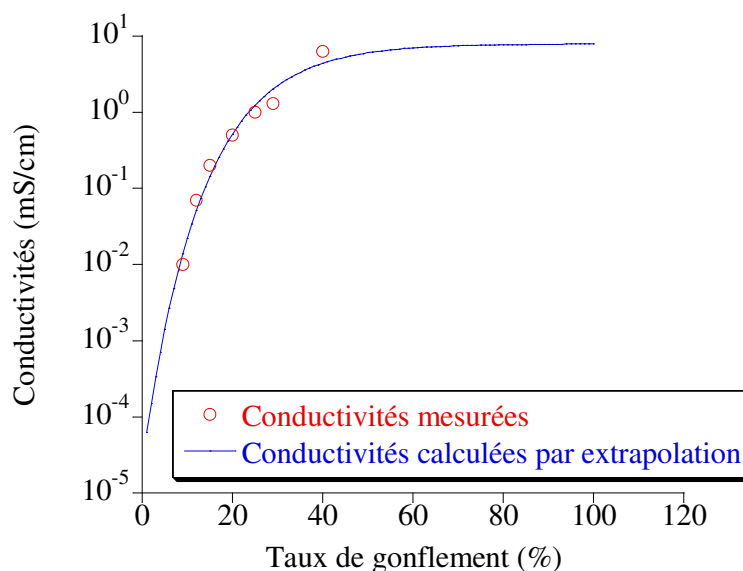
Le Tableau 13 montre que l'énergie d'activation est plus élevée durant le cycle de chauffage. Ceci serait compatible avec l'existence de déformations structurales. La diminution de  $E_a$  en descente montre que les mouvements des ions sont devenus plus faciles après un premier chauffage.

La conductivité de cette membrane est mesurée également à plusieurs taux de gonflement du liquide ionique dans le Nafion<sup>®</sup>-117 (Figure 65). La conductivité s'améliore en incorporant plus de liquide ionique dans la membrane (de 0,01 mS.cm<sup>-1</sup> à 10 % jusqu'à 6 mS.cm<sup>-1</sup> à 40 %). En extrapolant la courbe obtenue, on obtient une valeur asymptotique de l'ordre de 10 mS.cm<sup>-1</sup> pour un taux d'incorporation théorique de 100 % (Figure 66).



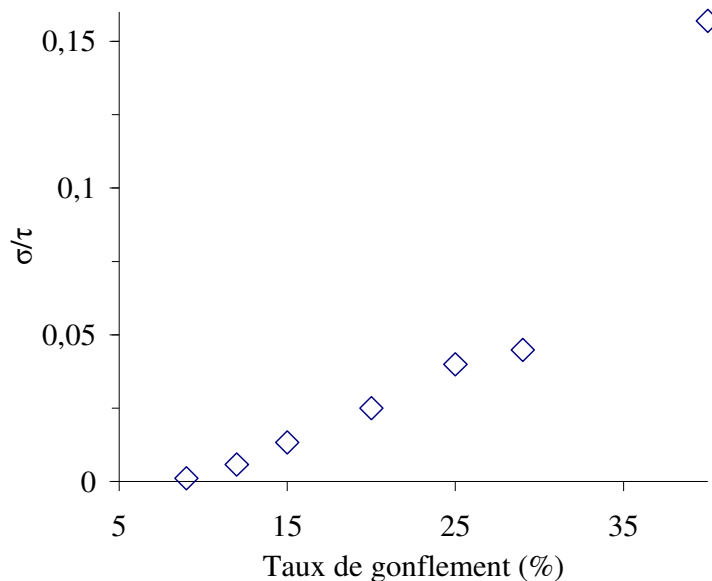
*Figure 65 : Conductivités à 130°C du N117- C<sub>5</sub>'N, Tf en fonction du taux de gonflement.*

Cette valeur est relativement proche de celle du liquide ionique pur (13 mS.cm<sup>-1</sup>). Cet écart de conductivité pourrait être dû à une dissociation du liquide ionique qui serait moins favorisée dans la membrane que dans le liquide ionique. Nous pouvons supposer que, compte tenu de la structure du Nafion et de celle du LI, le Nafion est probablement moins dissociant que le LI.



*Figure 66 : Conductivités mesurées à 130°C du N117- C<sub>5</sub>'N, Tf en fonction du taux de gonflement et conductivités extrapolées.*

La représentation de  $\sigma/\tau$  en fonction de  $\tau$  sur la Figure 67 permet de vérifier que le taux de dissociation du liquide ionique dans la membrane n'est pas constant.



*Figure 67 : Influence du taux d'imprégnation sur la conductivité du milieu Nafion/C<sub>5</sub>'N, Tf en représentant le rapport conductivité divisée par le taux de gonflement en fonction du taux de gonflement.*

On remarque que pour un accroissement de  $\tau$ , la dissociation augmente relativement. On peut remarquer deux zones dans cette courbe. Une première zone à faible taux d'imprégnation pour laquelle la dissociation est faible, la polarité du milieu étant en partie imposée par le Nafion (moins polaire que le liquide ionique) et une seconde zone où la dissociation est plus favorisée. Dans cette région, la polarité serait imposée principalement par le liquide ionique. On ne peut cependant exclure qu'à faible taux d'imprégnation, la connexion des domaines ioniques serait moins bien assurée.

## 2) Mécanisme de conduction

Le coefficient de diffusion de chaque espèce est déterminé dans le Nafion par RMN-PGSE également.

On observe sur la Figure 68 que la diffusion ionique dans la membrane est fortement ralentie (d'un facteur proche de 10) comparativement au liquide ionique pur. Le déplacement des espèces est donc moins facile au sein des canaux que dans le liquide ionique libre. On remarque que, selon le milieu, la diffusion des espèces est différente.

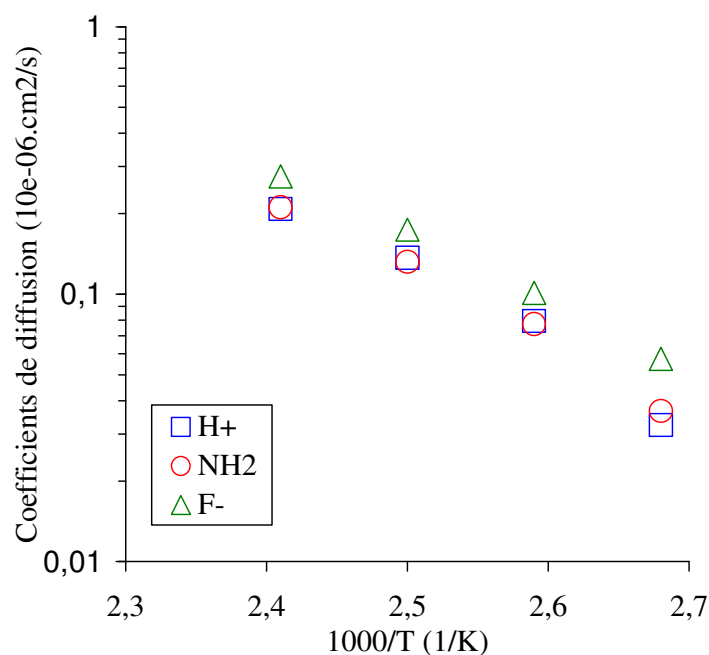


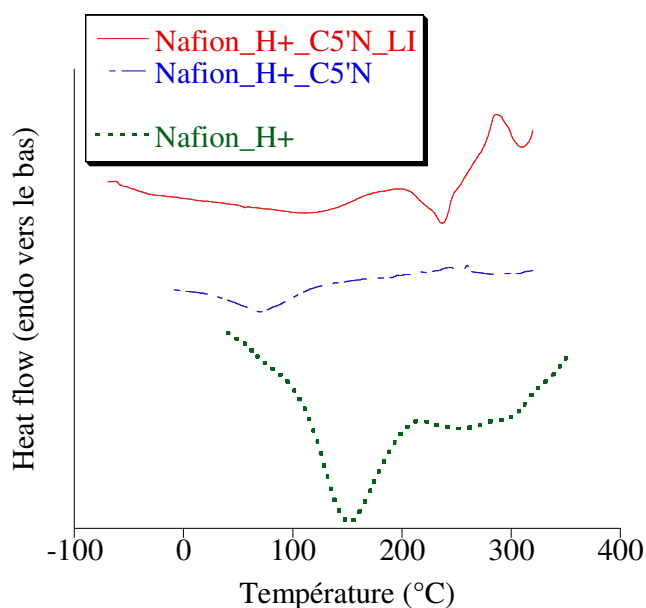
Figure 68 : Coefficients de diffusion relatifs au N117- C<sub>5</sub>'N, Tf en fonction de la température.

De plus, on observe que les diffusions du proton et de l'amine sont identiques dans la membrane. Ceci montre que dans ces conditions, la présence d'eau est probablement moindre ou pour le moins que l'influence de l'eau dans le Nafion (en quantité résiduelle) a peu d'incidence sur le mécanisme de conduction (ici véhiculaire).

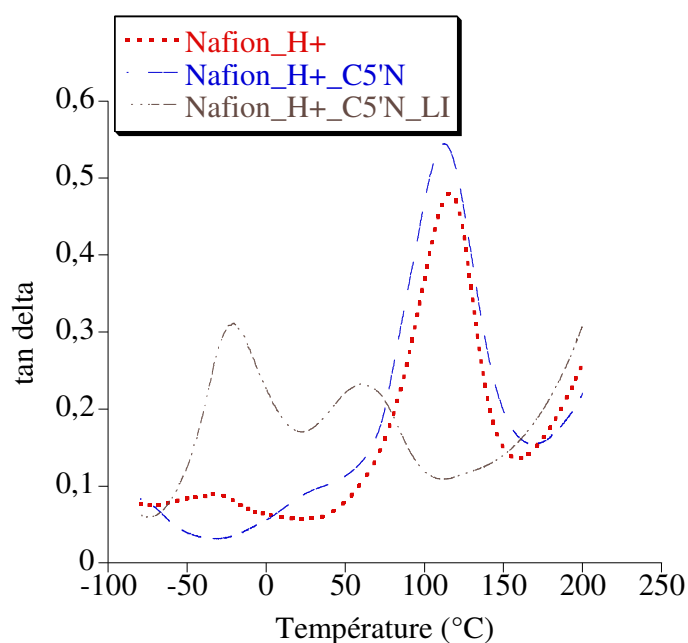
### 3) Relaxations thermiques

La Figure 69 montre les transitions thermiques obtenues par DSC pour le Nafion sous forme acide, neutralisée par C<sub>5</sub>'N et imprégné par C<sub>5</sub>'N, Tf. Comme déjà discuté dans le Chapitre I, le Nafion-H<sup>+</sup> possède trois transitions,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  vers les températures respectives 100, -20 et -80°C. La transition  $\beta$  dépend de la nature de l'alkylammonium échangé avec H<sup>+</sup>, alors que  $\alpha$  est légèrement affectée, quant à  $\gamma$ , elle en est indépendante [74]. Sur la Figure 69, la courbe relative au Nafion-H<sup>+</sup> ne présente que la transition  $\alpha$  vers 150°C, la mesure étant effectuée à partir de la température ambiante. A plus haute température (250°C), on remarque d'autres phénomènes qui correspondent à la fusion des régions cristallines, la dégradation du polymère (désulfonation [45]), ce qui est confirmé par l'analyse thermogravimétrique (Figure 71). La neutralisation par l'amine augmente les interactions électrostatiques avec la matrice fluorocarbonée, ce qui pousse T <sub>$\beta$</sub>  vers des températures plus élevées (75°C, Figure 69), alors que la transition  $\alpha$  ne devrait pas être affectée, mais l'étude en DSC n'est pas suffisante pour estimer les relaxations des polymères, vu qu'elle se repose sur les chaleurs dégagées ou absorbées lors d'un

changement thermiques. La Figure 69 ne présente pas alors toutes les transitions du polymère neutralisé et imprégné, vu que l'augmentation de la taille du cation provoque l'affaiblissement de l'interaction électrostatique anion-cation [45]. Les clusters seront alors moins stables (plus mobiles) et l'aire des pics ( $\Delta H$ ) faible. Donc, un réarrangement ionique favorise une faible valeur de  $\Delta H$ . D'où, nous avons eu recours à l'étude dynamique mécanique pour observer toutes les relaxations du polymère (Figure 70).



*Figure 69 : Thermogramme du Nafion sous forme acide, neutralisée par C<sub>5</sub>'N et gonflée à 40 % par C<sub>5</sub>'N, Tf.*



*Figure 70 : Transitions thermiques du Nafion sous forme acide, neutralisée par l'amine et gonflée par le liquide ionique.*



L'influence de l'alkylammonium sur la relaxation  $\beta$  du Nafion- $H^+$  ( $-28^\circ C$ ) est clair,  $T_\beta(C_5'N) = 30^\circ C$ . Quant à la relaxation  $\alpha$ , elle diminue légèrement. L'effet des alkylammoniums est assimilé aux observations d'Almeida et Kawano sur les cations hydrophiles (localisés dans les clusters) ou les cations hydrophobes (localisés à l'interface) qui provoquent la déformation des clusters qui deviennent instables [45], ce qui diminue la relaxation correspondante,  $\alpha$  ( $113^\circ C$ ).

$T_g$  est affectée par la neutralisation et l'absorption d'ions et de solvants organiques [75]. La courbe de la membrane imprégnée montre aussi la diminution de  $T_\beta$  ( $-20^\circ C$ ) et  $T_\alpha$  ( $60^\circ C$ ). En corrélation avec les résultats de Schmidt *et al.* sur le Nafion imprégné par des liquides ioniques (alkylimidazolium et alkylpyrrolidinium fluorés) [85], ainsi que les études de Brazel *et coll.* sur la plastification des polymères (poly méthyl méthacrylate) [83, 84], le comportement du Nafion imprégné par  $C_5'N$ ,  $T_f$  paraît être dû à l'effet plastifiant du liquide ionique qui favorise la mobilité segmentaire de la chaîne. Gierke explique que l'augmentation de la quantité du solvant absorbé par la membrane entraîne un nombre élevé de groupements sulfoniques par clusters suivi d'une augmentation dans leur taille ainsi que d'une plus grande organisation des clusters et plus d'interactions cohésives [99]. Si le liquide ionique plastifiait totalement le Nafion sa  $T_g$  devrait suivre la loi semi-empirique de Flory-Fox<sup>9</sup>. On trouve une valeur de  $5^\circ C$  alors que la valeur expérimentale est de  $-20^\circ C$ . Cela montre que le liquide ionique n'exerce que partiellement un effet plastifiant.

#### 4) Dégradation thermique

Elle a été effectuée, sous atmosphère inerte, par ATG, la température de dégradation étant prise au début de la perte masse. Dans ces conditions, elle reflète l'instabilité inhérente aux

---

<sup>9</sup> La température de transition vitreuse des copolymères peut être prévue à partir de l'équation de Flory-

Fox :  $\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g_1}} + \frac{w_2}{T_{g_2}}$ , où  $w_1$  et  $w_2$  sont les fractions massiques des constituants du copolymère et  $T_g$ ,

$T_{g_1}$  et  $T_{g_2}$  sont les températures de transition vitreuse respectives du Nafion imprégné, du Nafion neutralisé et du liquide ionique.

constituants mais les résultats doivent être pris avec circonspection dans la mesure où les conditions réelles (sous air) sont beaucoup plus agressives.

Pour le Nafion sous forme acide, neutralisée et gonflée, un comportement similaire est observé (Figure 71, Figure 72). Sur la courbe du Nafion (Figure 71), on observe une première détérioration de 20 % à partir de 340°C, suivie d'une deuxième très importante de 80 %. Le polymère est complètement dégradé. En revanche, sur la courbe du Nafion neutralisé par l'amine, le même comportement vis-à-vis de la dégradation est observé à plus basses températures (310°C). La première perte de masse est plus importante qu'avec le Nafion acide, puisqu'il s'agit d'un cation à chaînes alkyles dont la dégradation produit plus d'H<sub>2</sub>O et de CO<sub>2</sub> qui sont libérés entre 310 et 400°C [45]. Concernant la membrane imprégnée du liquide ionique on observe sur la Figure 72 une légère perte de masse à partir de 200°C qui correspond probablement à la présence d'eau probablement absorbée par le Nafion avant le démarrage de la mesure. Toutefois, cette étape ne représente (en poids) qu'une perte de 2 %. A température plus élevée, on voit une perte de masse importante de 30 % correspondant à la dégradation du sel incorporé ainsi que de la membrane neutralisée, et puis finalement, l'autre perte de masse de 50 % due à la dégradation du squelette polymère. La masse finale des résidus représente 20 % de la masse initiale. Comme attendu, il ressort de cette étude, que la membrane imprégnée de liquide ionique est stable dans une fenêtre de température large (20°C – 250°C) en accord avec Wilkie, Stefanithis et Mauritz [45]. On peut penser que la dégradation sous air interviendrait 80 à 100°C plus tôt, et que les membranes seraient stables jusqu'à 150°C et donc utilisables dans des PEMFC-HT fonctionnant à 120-130°C. Une étude sous air à 150°C sur plusieurs jours devra être menée pour confirmer cette estimation. Cette analyse confirme les résultats obtenus par DSC, concernant les processus de dégradation des membranes.

La comparaison entre le liquide ionique pur et incorporé dans le Nafion (Figure 72) montre une meilleure stabilité thermique pour le premier. La perte de masse commence à partir de 340°C et se produit en une seule étape.

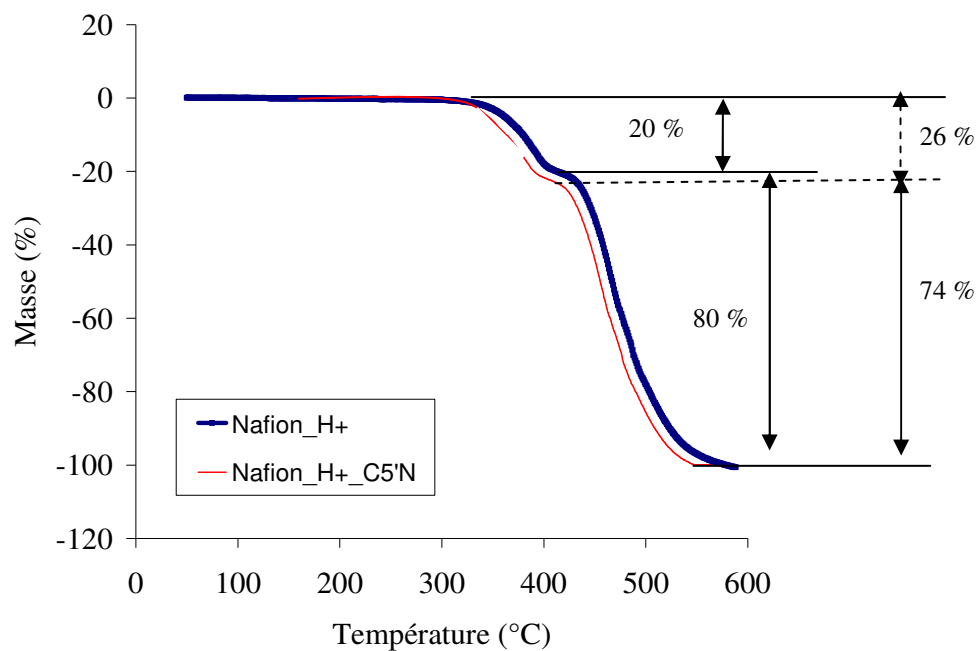


Figure 71 : Dégradation thermique du Nafion sous forme acide et neutralisée par C<sub>5</sub>'N.

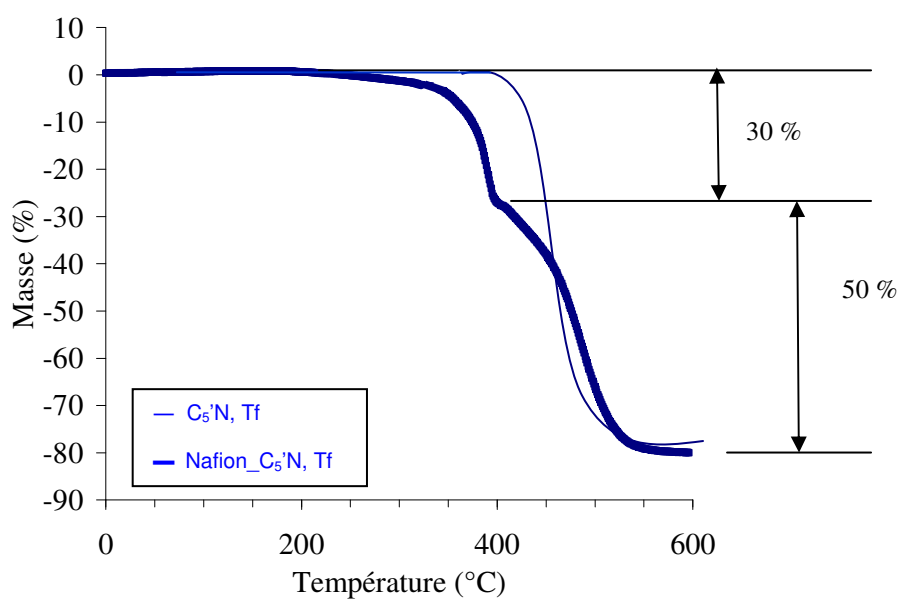


Figure 72 : Dégradation thermique du Nafion gonflé par le C<sub>5</sub>'N, Tf comparé au liquide ionique pur.

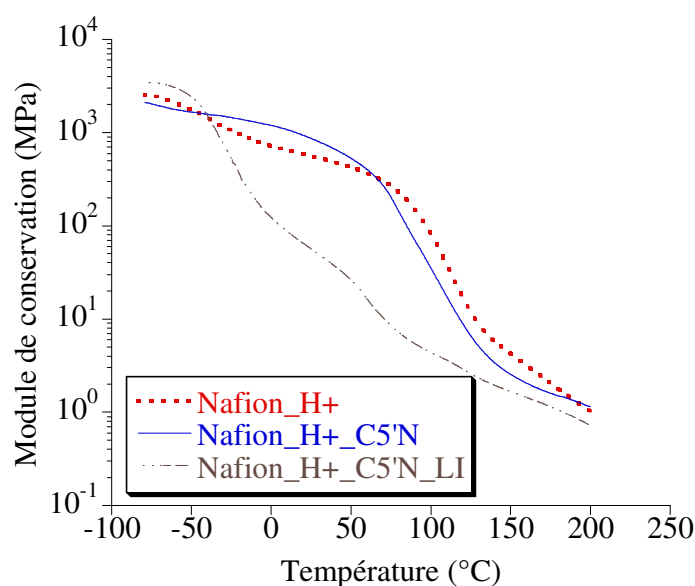
## 5) Propriétés mécaniques

Le Nafion<sup>®</sup> est formé de plusieurs phases. Les propriétés mécaniques du polymère sont liées à sa teneur en groupes ioniques qui occupent un très faible volume dans le polymère [69]. Le module d'Young ou module de stockage ou de conservation informe sur la rigidité du polymère [64].

L'analyse en DMA se fait entre  $-80$  et  $200^{\circ}\text{C}$ . La Figure 73 représente la tenue mécanique des formes acide, neutralisée et imprégnée du Nafion. Avant  $T_{\beta}$  ( $-28^{\circ}\text{C}$ ), le Nafion- $\text{H}^{+}$  était le plus rigide ; après sa  $T_{\beta}$  ses propriétés mécaniques diminuent par rapport au Nafion- $\text{C}_5\text{N}$ . Ce dernier conserve de bonnes propriétés mécaniques tant que sa  $T_{\beta}$  n'est pas atteinte ( $30^{\circ}\text{C}$ ). Une fois atteinte, le polymère commence à perdre ses propriétés mécaniques progressivement. Il y a probablement deux effets antagonistes : 1) une augmentation de rigidité résultant de l'augmentation du caractère ionique lorsque l'on passe de l'acide au sel, 2) une augmentation du volume libre lié à la longueur de l'ammonium. Il est important de noter que ce contre-ion est stable dans le Nafion à des températures supérieures à  $300^{\circ}\text{C}$  (étude en TGA), ce qui ne met pas en question leur stabilité thermique dans l'étude dynamique mécanique.

Le contre-ion serait principalement responsable de la chute des modules de conservation [53, 64, 81], nous détaillerons cette étude pour une série d'alkylammoniums à base d'amines secondaires (paragraphe IV.12.10) du Chapitre II).

Mais c'est l'imprégnation du liquide ionique qui diminue nettement les propriétés mécaniques jusqu'à  $7\text{ MPa}$  à  $80^{\circ}\text{C}$  et  $2\text{ MPa}$  à  $130^{\circ}\text{C}$ . C'est dû en partie à l'excès du sel qui plastifierait la membrane [53]. Cependant, avant d'atteindre  $T_{\beta}$  ( $-30^{\circ}\text{C}$ ), la membrane imprégnée présentait de bonnes propriétés mécaniques, même supérieures au Nafion- $\text{H}^{+}$ . C'est à partir de  $T_{\beta}$  qu'on observe une chute significative du module de conservation de  $2000$  à  $100\text{ MPa}$ .



*Figure 73 : Modules de conservation du Nafion sous forme acide, neutralisée par l'amine et gonflée par le liquide ionique.*

### III. Conclusion

Après avoir synthétisé différents sels d'ammonium issus de la neutralisation d'amines primaires par l'acide triflique et/ou HTFSI, nous avons trouvé que celui à base de cation dissymétrique ( $C_5^+N$ ) ou d'anion TFSI ( $C_4N^-$ ) présentent des points de fusion inférieurs à  $120^\circ C$ , ce qui les rend compatibles avec une utilisation en PEMFC à  $130^\circ C$  car ils sont thermiquement stables (au-delà de  $400^\circ C$  sous Hélium).

L'étude électrochimique de ces sels a montré, qu'à priori, leur oxydation par l'oxygène moléculaire ne peut pas avoir lieu (potentiel d'oxydation supérieur à 1,23 V/ESH). Leurs conductivités sont prometteuses mais la représentation dans les diagrammes de Walden et d'Angell a donné respectivement un liquide ionique médiocre et fragile.

La présence d'eau dans le liquide ionique, même en très faible quantité, modifie le comportement des espèces chargées à l'intérieur du liquide ionique.

Concernant, leur incorporation au sein de la membrane Nafion, les mesures de taux d'incorporation de ces sels dans le polymère ont démontré qu'il existe une très bonne compatibilité sel/ Nafion.

Les membranes imprégnées de liquide ionique ont pu ainsi être étudiées en termes de stabilité thermique, mécanique et de conductivité. Les propriétés mécaniques sont diminuées par incorporation du liquide ionique mais les conductivités sont sensiblement plus faibles que celles du liquide ionique pur.

Par contre, l'incorporation du liquide ionique dans le Nafion n'affecte pas sa stabilité thermique et contribuerait même à l'améliorer.

## IV. Liquides ioniques à base d'amines secondaires

Tableau 14 : Noms et structures des amines secondaires utilisées.

Nom	Abréviation	Structure
Diméthylamine	$(C_1)_2N$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \backslash \\ \text{NH} \\ / \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Diéthylamine	$(C_2)_2N$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \backslash \\ \text{NH} \\ / \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \end{array}$
Dipropylamine	$(C_3)_2N$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \backslash \\ \text{NH} \\ / \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$
Dibutylamine	$(C_4)_2N$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2 \backslash \\ \text{NH} \\ / \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2 \end{array}$
Diocylamine	$(C_8)_2N$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2 \backslash \\ \text{NH} \\ / \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2 \end{array}$
Ethylméthylamine	$C_2C_1N$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \backslash \\ \text{NH} \\ / \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Buthylméthylamine	$C_4C_1N$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \backslash \\ \text{NH} \\ / \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$
Buthyléthylamine	$C_4C_2N$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \backslash \\ \text{NH} \\ / \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$

### 1. Synthèses

L'étude des amines primaires a montré que seule l'amine dissymétrique conduit à des liquides ioniques à température de fusion proche de l'ambiante. Dans cette partie, nous avons surtout étudié des amines secondaires dissymétriques en variant les longueurs de la chaîne alkyle (Tableau 14). L'objectif était d'une part d'apprécier l'importance de la symétrie et, d'autre part de comprendre l'influence de la nature et la taille de la chaîne

alkyle sur les propriétés des sels. Ces amines ont été neutralisées par l'acide triflique et certaines par HTFSI.

## 2. Point de fusion

Comme chez les amines primaires, tous les triflates symétriques ont des températures de fusion très élevées qui les rend inadaptés à une utilisation dans les PEMFC-HT. Par contre, les sulfonimidures ont des températures de fusion nettement plus faibles (Tableau 15). Comme déjà mentionné (paragraphe II.2), l'anion TFSI, dont la charge négative est très délocalisée et qui est très flexible et volumineux, limite les interactions coulombiennes néfastes à la mobilité ionique et qui élèvent la température de fusion.

Tableau 15 : Points de fusion des sels synthétisés à partir d'amines secondaires symétriques.

	(C <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> N, Tf	(C <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N, Tf	(C <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N, TFSI	(C <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N, Tf	(C <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> N, Tf	(C <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> N, Tf	(C <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> N, TFSI
T <sub>f</sub> (°C)	114	125	27	137	145	136	86

En revanche, l'introduction d'une dissymétrie, autour de l'atome d'azote ou (et) sur une chaîne alkyle permet, comme observé pour les amines primaires à chaîne ramifiée, de diminuer la température de fusion.

Tableau 16 : Points de fusion des sels synthétisés à partir d'amines secondaires dissymétriques.

	C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> N, Tf	C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> N, Tf	C <sub>4</sub> C <sub>2</sub> N, Tf	C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> N, TFSI	C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> N, TFSI	C <sub>4</sub> C <sub>2</sub> N, TFSI
T <sub>f</sub> (°C)	90	70	78	38	33	45

On remarque que les sulfonimidures fondent 30 à 50°C plus bas que leurs analogues triflates.

## 3. Dégradation thermique

Le début de la décomposition thermique est semblable pour les différents cations (à partir de 300 °C) mais semble intervenir plus tôt pour les sulfonimidures comparativement aux triflates.

#### 4. Transitions thermiques

Pour les sels symétriques, la mesure des Tgs a été difficile du fait de leur cristallinité élevée et, malgré une trempe dans l'azote liquide, les Tgs de quelques sels sont restées inexploitable (Tableau 17). On peut aussi s'interroger sur la fiabilité de Tgs mesurés en présence d'une forte proportion de phase cristalline.

Tableau 17 : Températures de transitions vitreuses obtenues après la trempe.

	(C <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> N, Tf	(C <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> N, Tf	(C <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> N, Tf
Tg (°C)	-25	-23	-9

Tableau 18 : Températures de transitions vitreuses des sels dissymétriques.

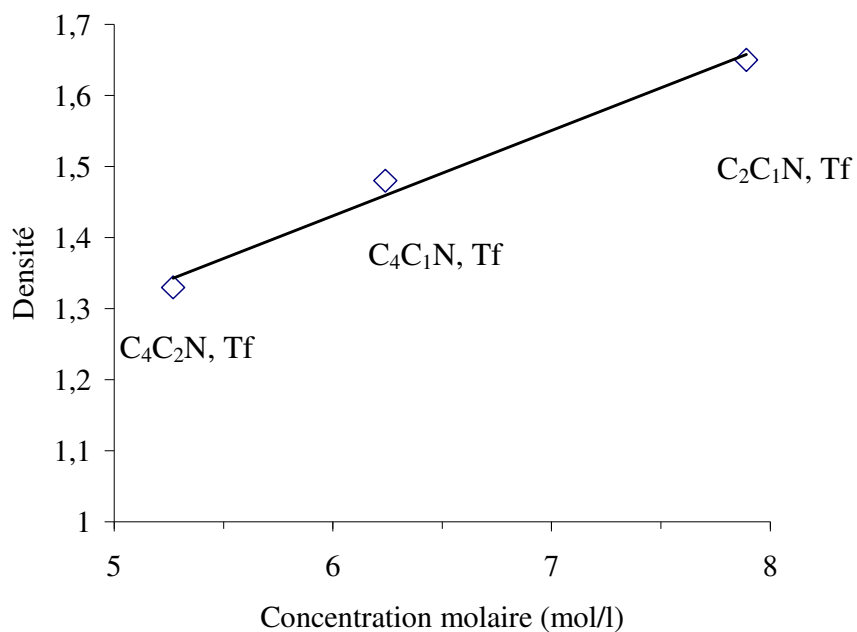
	C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> N, Tf	C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> N, Tf	C <sub>4</sub> C <sub>2</sub> N, Tf	C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> N, TFSI	C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> N, TFSI	C <sub>4</sub> C <sub>2</sub> N, TFSI
Tg (°C)	-34	-12	-14	< -120	-82	-66

Il ressortirait de ces mesures que la température de transition vitreuse augmente avec la taille de la chaîne alkyle ce qui est attribué à une augmentation des forces intermoléculaires (interactions hydrophobes/hydrophobes) [171].

#### 5. Densité

Nos valeurs de densité s'intègrent dans la gamme des densités de la littérature [126, 189] comprises entre 1-1,6. Lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente, la densité diminue [168, 185]. Ceci est illustré par la Figure 74 corrélant la densité à la concentration molaire du liquide ionique. Ce résultat est important car nous souhaitons obtenir des sels très conducteurs et on peut espérer qu'une densité élevée, donc une concentration volumique élevée, mène à de fortes conductivités.

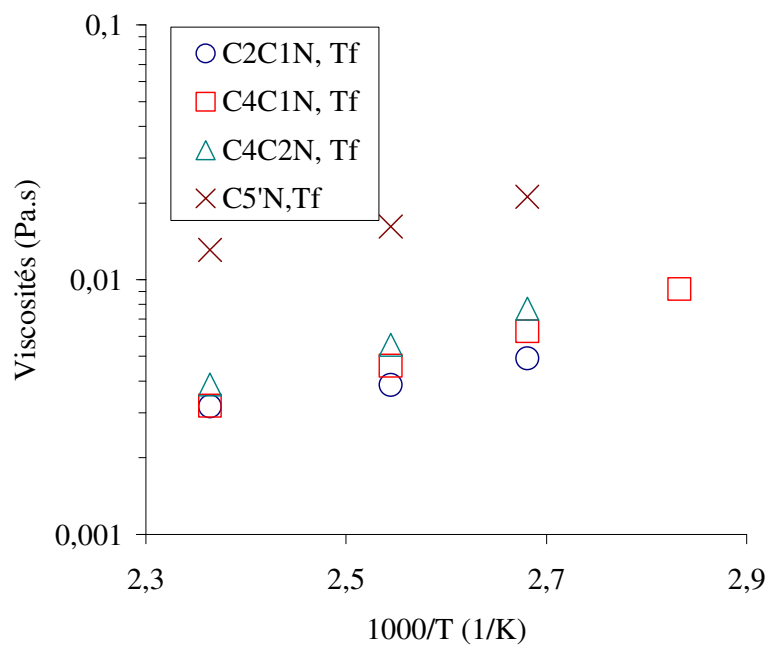




*Figure 74 : Densités des triflates d'ammoniums secondaires dissymétriques en fonction de leurs concentrations.*

## 6. Viscosité

Sur la Figure 75, on remarque que l'allongement de la chaîne alkyle du cation entraîne une augmentation de la viscosité.



*Figure 75 : Viscosités des triflates d'ammonium en fonction de la température.*

Ceci est dû aux fortes forces de Van der Waals entre les chaînes alkyles du cation aboutissant à l'augmentation de l'énergie nécessaire à la mobilité des molécules. On remarque que ces sels d'ammonium secondaires sont beaucoup moins visqueux que les sels à ammonium primaire. Ceci est dû à des liaisons hydrogène qui sont plus importantes avec les ammoniums primaires qu'avec les secondaires. Ainsi, à 100°C,  $\eta$  est de l'ordre de 5 mPa.s pour les ammoniums secondaires, alors qu'elle est proche de 20 mPa.s pour les ammoniums primaires (C<sub>5</sub>'N, Tf).

Les paramètres de l'équation VTF obtenus sont affichés sur le Tableau 19. les T<sub>0</sub> sont arbitrairement fixées par les T<sub>g</sub> des sels : T<sub>0</sub> = T<sub>g</sub>-50.

Tableau 19 : Paramètres VTF des viscosités des liquides ioniques à base d'amines dissymétriques secondaires.

	T <sub>0</sub> (K)	$\eta_0$ (Pa.s)	E <sub>a</sub> (KJ.mol <sup>-1</sup> )
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> N, Tf	189	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,03
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> N, Tf	211	0,2 ± 0,002	1,5 ± 0,1
C <sub>4</sub> C <sub>2</sub> N, Tf	209	0,2 ± 0,02	1,7 ± 0,1

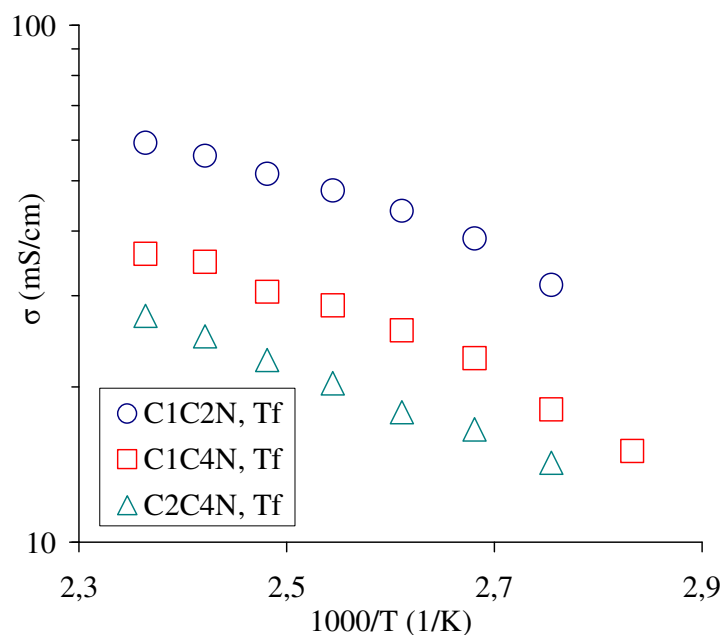
Comme prévu, les énergies d'activation sont les plus élevées pour les sels les plus visqueux (Tableau 19) avec, pour une valeur élevée d'E<sub>a</sub>, une forte dépendance de l'énergie de dissociation en fonction de la température [141]. C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>N, Tf présente l'énergie d'activation la moins élevée ce qui implique que les interactions intermoléculaires sont moins soutenues pour C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>N, Tf que pour les autres liquides ioniques à chaînes carbonées plus longues.

## 7. Conductivité

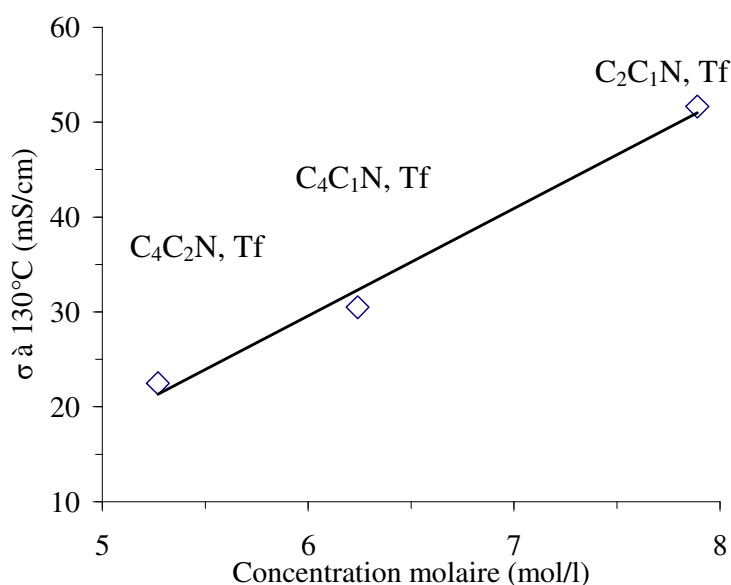
Les conductivités varient en sens inverse des viscosités.

On remarque que les conductivités sont corrélées à l'encombrement stérique de l'ammonium. C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>N, Tf présente des valeurs de conductivité supérieures à celles de C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>N, Tf et C<sub>4</sub>C<sub>2</sub>N, Tf. De plus, il est connu qu'une faible température de transition vitreuse suppose une mobilité élevée des porteurs d'ions même à température ambiante. Le liquide ionique ayant la plus faible température de transition vitreuse a la meilleure conductivité. Ce qui est en accord avec le mécanisme de transport proposé pour la classe des liquides ioniques protiques ; la conductivité des liquides ioniques résultant d'un transport protonique véhiculaire associé aux mouvements des ammoniums [131]. De plus,

on peut remarquer que les conductivités sont également corrélées à la concentration en sel, comme illustré par la Figure 77.



*Figure 76 : Conductivités des triflates d'ammonium secondaires en fonction de la température.*



*Figure 77 : Conductivité à 130°C des liquides ioniques en fonction de leur concentration.*

De plus, pour des températures inférieures aux points de fusion, les conductivités de ces trois liquides ioniques sont, à la différence de ce qui a été observé avec l'ammonium primaire, négligeables. Il n'y aurait donc pas de cristaux plastiques dans ces liquides ioniques.

Mais, à des températures supérieures à 80°C, ces trois liquides ioniques sont largement plus conducteurs que celui à base d'ammonium primaire, sensiblement plus visqueux.

Les conductivités des liquides ioniques de la Figure 76 répondent à la loi d'Arrhénius (Tableau 20) comme  $C_5^+N$ , Tf. La plus faible énergie d'activation est donnée pour le sel le plus conducteur ( $C_2C_1N$ , Tf), impliquant le minimum d'associations.

Tableau 20 : Paramètres de l'équation Arrhénius des quatre liquides ioniques.

	$\sigma_0$ (S/cm)	$E_a$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )
$C_2C_1N$ , Tf	$1,9 \pm 0,5$	$12 \pm 0,9$
$C_4C_1N$ , Tf	$2,3 \pm 0,7$	$14 \pm 1$
$C_4C_2N$ , Tf	$2,6 \pm 0,8$	$16 \pm 1$
$C_5^+N$ , Tf	$7,5 \pm 0,4$	$21 \pm 0,2$

### *Sels en série TFSI*

Les sels avec TFSI ont aussi été testés en conductivité. Nous n'avons pas observé des conductivités exploitables pour  $(C_8)_2N$ , TFSI à cause de son point de fusion élevé (86°C).  $(C_2)_2N$ , TFSI présente une conductivité élevée à 130°C au contraire de son homologue triflate (Tableau 21).

Tableau 21 : Conductivités à 130°C des sels d'ammonium avec TFSI.

$R_3NH^+$ , TFSI	$(C_2)_2N$	$C_2C_1N$	$C_4C_1N$	$C_4C_2N$
$\sigma_{130^\circ C}$ (mS.cm <sup>-1</sup> )	35	25	15,5	15

Même si  $(C_8)_2N$ , TFSI fond très haut, il doit être conducteur à hautes températures (100-150°C), mais sa grande taille pénalisera sa migration. D'autre part, la petite taille du  $(C_2)_2N$ , TFSI et son faible point de fusion (38°C) permettent une grande mobilité et une diffusion facile du cation.

Par contre, les conductivités des trois ammoniums dissymétriques ont nettement diminué en remplaçant l'anion triflate par TFSI. Malgré l'accroissement des densités des sels sulfonimides (2,62 pour  $C_2C_1N$ , TFSI et 2,09 pour  $C_4C_2N$ , TFSI), la concentration molaire est pénalisée par la masse molaire beaucoup plus forte des sulfonimides. D'autre part, si en milieu aprotique les sels de TFSI sont plus dissociés que les triflates, la situation peut être inversée dans un milieu protique comme les liquides ioniques protiques.

Ainsi, on remarque un même classement selon l'encombrement stérique en série TFSI qu'en série triflate (Figure 78), le sel d'ammonium C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>N étant le plus conducteur. L'obtention de conductivités plus élevées avec l'acide triflique qu'avec HTFSI ainsi que le coût élevé de ce dernier nous ont amené à concentrer nos études sur les triflates.

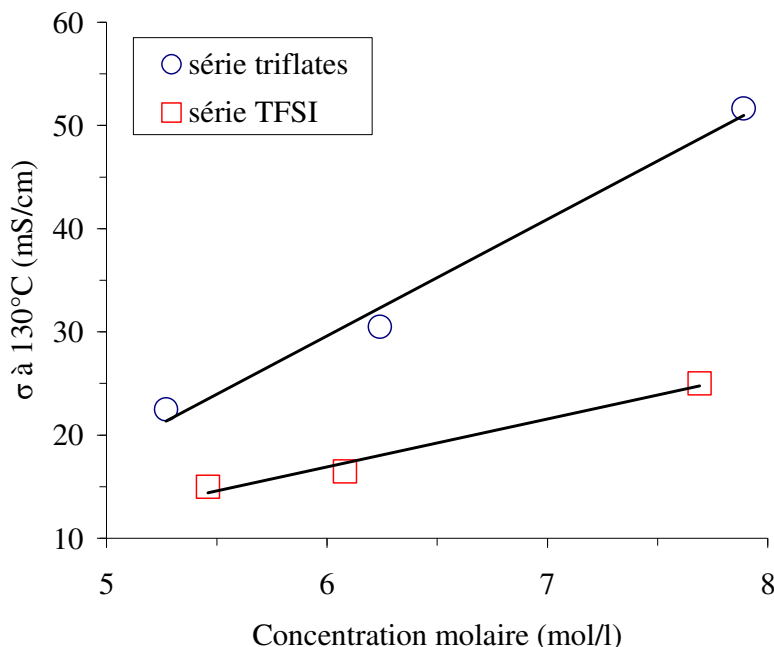


Figure 78 : Conductivité à 130°C des liquides ioniques en séries triflates et TFSI en fonction de leur concentration.

### 8. Fragilité

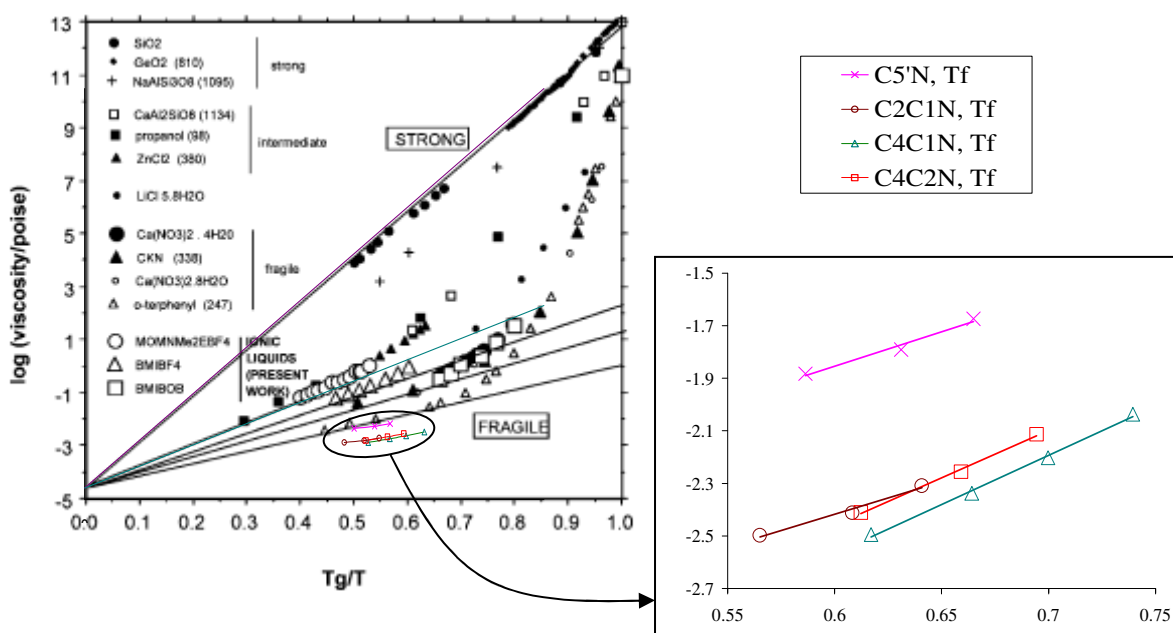
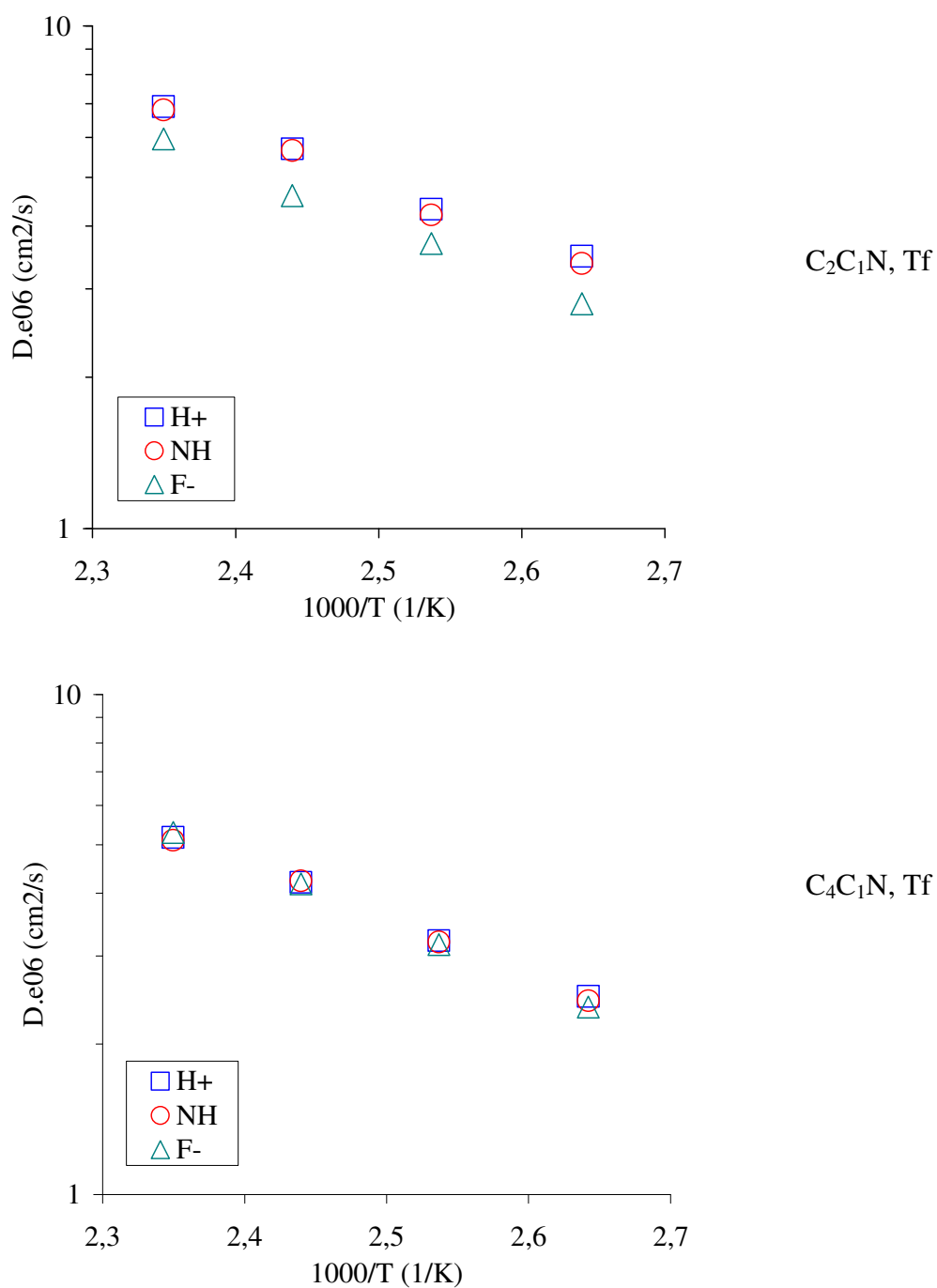
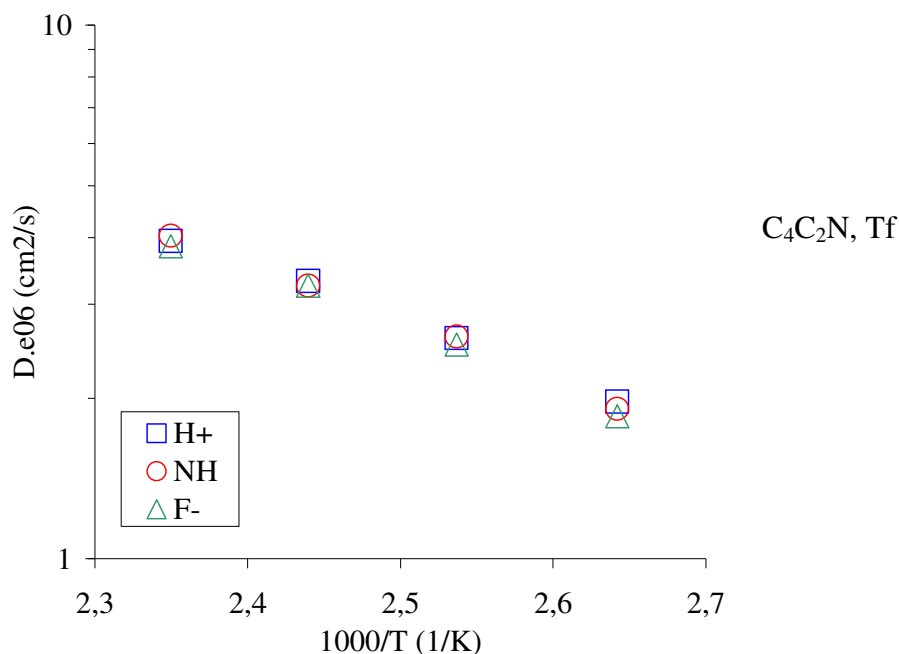


Figure 79 : Tracé de fragilité des liquides ioniques étudiés comparé à d'autres types de liquides selon Angell [129].

La fragilité des liquides ioniques est évaluée sur le diagramme de la Figure 79. Ce diagramme montre alors que tous nos liquides ioniques sont fragiles. Angell est parvenu la même conclusion pour ses liquides ioniques à base d'une série d'imidazoliums associés aux anions TFSI<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> et triflate [129, 190].

## 9. Coefficient de diffusion



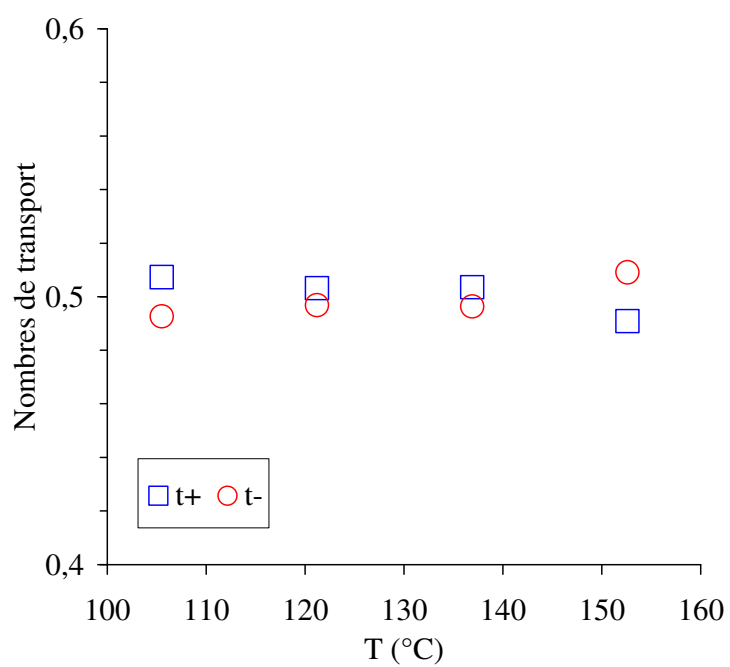
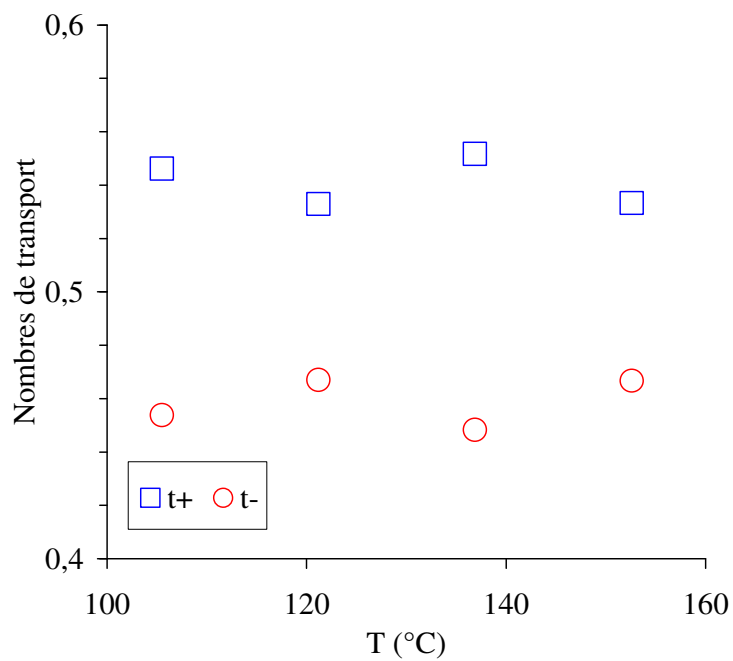


*Figure 80 : Coefficients de diffusion du proton, de l'amine et de l'anion relatifs aux trois liquides ioniques en fonction de la température.*

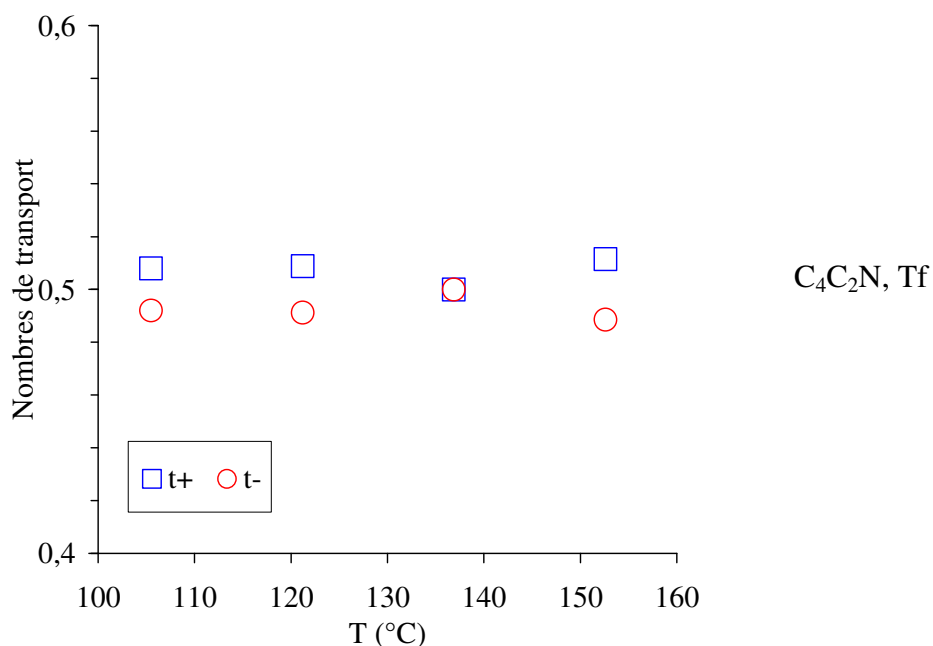
Pour les trois sels étudiés, on observe sur la Figure 80 que la vitesse de diffusion du proton labile et celle de l'amine sont équivalentes. Ceci montre que la conduction cationique est seulement assurée par l'ion ammonium et qu'elle suit un mécanisme véhiculaire.

Concernant la vitesse de diffusion de l'anion, elle est significativement plus faible que celle du cation s'il est de petite taille. Tandis que quand l'encombrement stérique de l'ammonium augmente, la différence entre  $D_{\text{ammonium}}$  et  $D_{\text{anion}}$  devient très faible. Ce résultat logique est en accord avec l'effet de taille sur les coefficients de diffusion décrit par Watanabe [143].

Evidemment un même effet est observé pour les valeurs des nombres de transport cationiques et anioniques (Figure 81). La plus grande valeur de  $t^+$  est mesurée pour C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>N avec  $t^+ \sim 0,55$ . Dans ce cas  $t^+$  ne semble pas varier avec la température. Tandis que pour C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>N et C<sub>4</sub>C<sub>2</sub>N il apparaît que  $t^+$  augmente légèrement pour une diminution de la température. Cette variation, relativement faible, est inattendue car on aurait pu penser que l'augmentation de température devrait davantage bénéficier aux ammoniums les plus lourds. Enfin, il faut remarquer que les coefficients de diffusion des ions suivent le classement C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>N, Tf > C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>N, Tf > C<sub>4</sub>C<sub>2</sub>N, Tf dans un rapport 1 ; 0,6 ; 0,4 à 130°C (de même pour l'anion triflate), un résultat est en accord avec l'ordre de viscosité des liquides ioniques.







*Figure 81 : Nombres de transport cationiques et anioniques relatifs aux trois liquides ioniques.*

### ***Taux de dissociation***

Le calcul de  $\Lambda_{\text{RMN}}$  dans l'Equation 2 a tenu compte des coefficients de diffusion des amines comme  $D_{\text{cationique}}$  puisque sur la Figure 80, les coefficients de diffusion du proton se superposent à ceux de l'amine dans les trois cas. Concernant le rapport  $\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{RMN}}$ , on remarque d'une part, que les valeurs (Figure 82) sont du même ordre de grandeur que celles de  $\text{C}_5\text{N}$ , Tf et, d'autre part, que la dissociation des sels d'ammoniums secondaires dépend peu des substituants de l'amine. L'ordre de grandeur du taux de dissociation est d'environ 30 % avec le classement  $\text{C}_4\text{C}_1\text{N} > \text{C}_2\text{C}_1\text{N} > \text{C}_4\text{C}_2\text{N}$ .

Cette légère variation de ce rapport en fonction du liquide ionique est probablement due à l'effet donneur des chaînes alkyles fixées sur l'ammonium. Plus l'effet donneur est important plus la densité de charge positive portée par l'azote sera faible et plus l'interaction  $\text{N}^+$ /anion sera faible. Toutefois, il faut préciser que ce facteur est négligeable au regard de la concentration ionique dans le liquide ionique. Ainsi  $\text{C}_2\text{C}_1\text{N}$  est le meilleur liquide ionique en série secondaire.

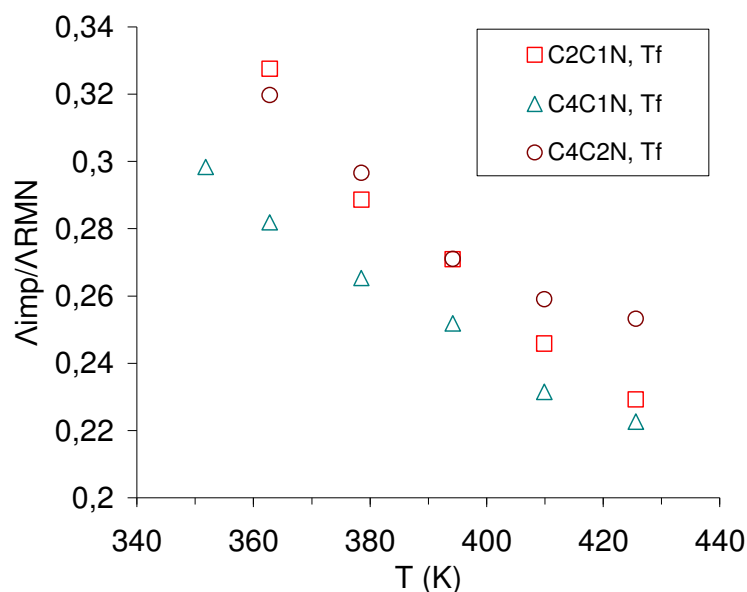


Figure 82 : Rapport des conductivités molaires ( $\Lambda_{imp}/\Lambda_{RMN}$ ) des triflates d'ammonium secondaires en fonction de la température.

## 10. Stabilité électrochimique

### Stabilité électrochimique des amines

L'allongement de la chaîne alkyle enrichit l'amine en électrons et diminue son potentiel d'oxydation, d'où le risque que l'oxydation se produise au voisinage du potentiel de l'eau (1,23 V/ESH). Mais ce problème n'est pas observé (Tableau 22) pour toutes les amines substituées par des groupements fortement donneurs d'électrons comme la  $(C_8)_2NH$  qui devait s'oxyder le plus facilement et qui expérimentalement s'oxyde à un potentiel supérieur à 1,23 V/ESH.

Tableau 22 : Stabilité électrochimique des amines secondaires.

	$(C_1)_2N$	$(C_2)_2N$	$(C_3)_2N$	$(C_4)_2N$	$(C_8)_2N$	$C_2C_1N$	$C_4C_1N$	$C_4C_2N$
$E_{pa}$ (V/ESH)	1,43	1,39	1,35	1,39	1,52	1,29	1,32	1,44

En revanche, étonnamment on observe que la plus faible valeur de  $E_{pa}$  est observée pour  $C_2C_1N$ . Ceci est lié aux adsorptions probables des amines sur la surface du platine dont nous avons parlées dans le paragraphe II.10 (Chapitre II). Concernant leur

voltampérogramme, toutes les amines présentent la même forme au niveau du pic d'oxydation irréversible, sauf dans les cas d'adsorption où le pic est un peu plus large.

### *Stabilité électrochimique des liquides ioniques*

Le potentiel cathodique évolue également en fonction des substitutions sur l'amine ainsi que de la nature de l'anion.

Ici, même si les phénomènes d'adsorption couplés au transfert d'électron ne permettent pas une détermination précise de  $E_{pc}$ , il apparaît que plus l'amine est basique, plus la réduction du sel d'ammonium est difficile. Le sel étant le plus facilement réductible étant comme prévu, compte-tenu de ses substitutions,  $(C_1)_2N$ , Tf.

Tableau 23 : Stabilité électrochimique des liquides ioniques.

	$E_{pc1/2}$ (V/ESH)	$\Delta E_{pc}$ (mV)
$(C_1)_2N$ , Tf	-0,68	280
$(C_2)_2N$ , Tf	-0,76	370
$(C_3)_2N$ , Tf	-0,79	440
$(C_4)_2N$ , Tf	-0,69	290
$(C_8)_2N$ , Tf	-0,74	370
$(C_2)_2N$ , TFSI	-0,79	410
$(C_8)_2N$ , TFSI	-0,74	380
$C_2C_1N$ , Tf	-0,78	420
$C_4C_1N$ , Tf	-0,84	370
$C_4C_2N$ , Tf	-0,76	390
$C_2C_1N$ , TFSI	-0,72	330
$C_4C_1N$ , TFSI	-0,75	320
$C_4C_2N$ , TFSI	-0,74	370

## 11. Diagramme de Walden

La présence des liquides ioniques, à base d'amines secondaires, dans la zone supérieure droite du diagramme de Walden de la Figure 83 les classifie dans une zone intermédiaire entre bons et médiocres liquides ioniques. Dans cette zone, les liquides ioniques sont peu conducteurs et faiblement visqueux. Dans de tels types de liquides, la conductivité suit la règle de Walden partielle ( $\Lambda\eta^\alpha = cte$ ) où  $\alpha$  est la pente de la droite qui n'est pas tout à fait parallèle à la droite idéale,  $0 < \alpha < 1$ .

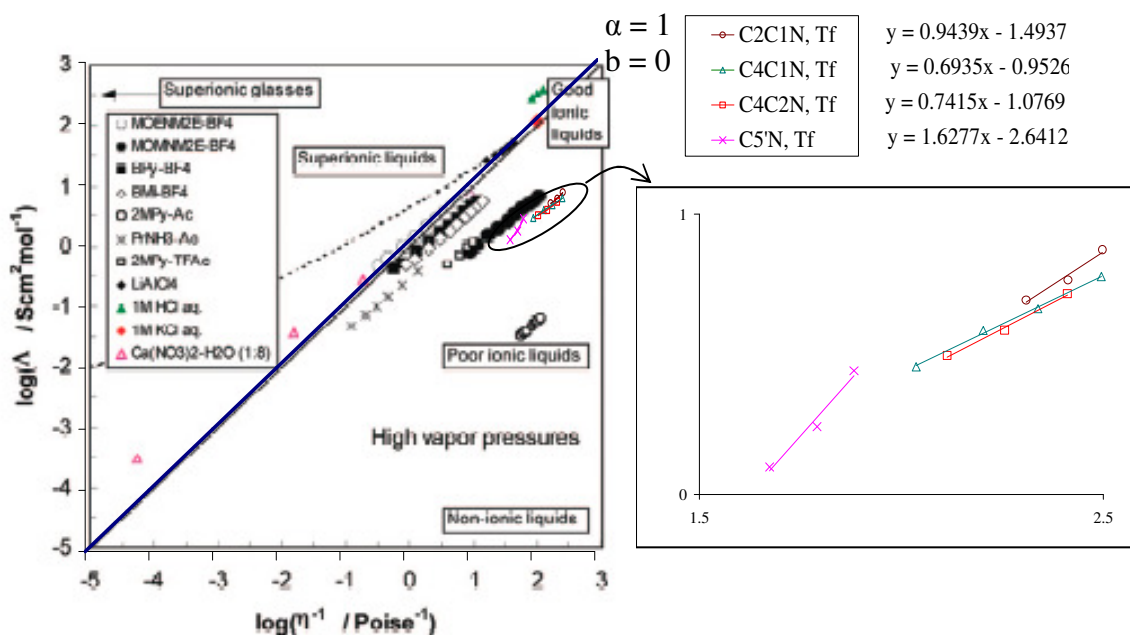


Figure 83 : Diagramme de Walden pour les quatre liquides ioniques étudiés.

Un autre facteur qui gère la conductivité en plus du mécanisme, ce sont les associations qui sont négligeables quand le liquide ionique se situe sur ou au-dessus de la droite idéale et qui augmentent au fur et à mesure qu'on s'écarte au-dessous de la droite.

Les sels situés sur la droite idéale de Walden ne présentent aucune association ionique, cette droite a pour équation  $y = \alpha x + b$  en supposant  $y = \log \Lambda$  et  $x = \log \eta^{-1}$  avec  $\alpha = 1$  et  $b = \log(\text{cte}) = 0$  donc  $\text{cte} = 1$ ; nous avons reporté sur la Figure 83 les droites relatives aux quatre liquides ioniques.

Pour avoir alors un comportement idéal,  $\alpha$  doit être le plus proche possible de 1. C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>N, Tf avec une valeur de 0,9 a le moins d'associations ioniques.

D'après l'Equation 5 issue de la combinaison entre les équations de Stokes-Einstein (Equation 1) et Nernst-Einstein (Equation 2) (paragraphe II.7), qui lie la conductivité à la viscosité, on en déduit la conductivité équivalente :  $\Lambda = \sigma.M/d$  ; d'où :

$$\text{Equation 6 : } \Lambda = \frac{yF^2 \left[ (\xi_a r_a)^{-1} + (\xi_c r_c)^{-1} \right]}{6\pi N_A \eta} ; \text{ ce qui donne :}$$

$$\text{Equation 7 : } \Lambda \eta = \frac{yF^2 \left[ (\xi_a r_a)^{-1} + (\xi_c r_c)^{-1} \right]}{6\pi N_A} ;$$

$\Lambda\eta = cte$  si  $\frac{yF^2 \left[ (\xi_a r_a)^{-1} + (\xi_c r_c)^{-1} \right]}{6\pi N_A} = cte = \beta$ , donc le facteur b (=  $\log\beta$ ) est proportionnel

au degré de dissociation y et inversement proportionnel au facteur de corrélation  $\zeta$  qui tient compte des interactions entre les ions.

$$\frac{yF^2(\xi r)^{-1}}{6\pi N_A} = \beta \Rightarrow \frac{y}{\xi} = \frac{6\pi N_A r}{F^2} \beta = cte = \beta'$$

Le rapport  $y/\zeta$  dépend alors de la valeur de la constante  $\beta'$ , il est élevé quand  $\beta'$ ,  $\beta$  et b sont élevées. Quand on est situé sur la droite idéale ( $b = 0$ ;  $\beta = 1$  et  $\beta' = 6\pi N_A r/F^2$ ), y est supérieure à  $\zeta$ , ce qui veut dire qu'il y a plus de dissociations que d'interactions ioniques.

Pour  $b > 1$  ;  $\beta > 10$  et  $\beta'$  augmente entraînant également de très faibles associations.

Pour  $b < 1$ , il y a toujours des faibles associations mais elles croissent au fur et à mesure que b diminue, diminuant ainsi la conductivité et la fluidité comme c'est le cas de  $C_5N$ , Tf.

Les explications des facteurs  $\alpha$  et b sont similaires et montrent que les comportements de  $C_4C_1N$ , Tf ( $\alpha = 0,69$  ;  $b = -0,95$ ) et  $C_4C_2N$ , Tf ( $\alpha = 0,7$  ;  $b = -1,07$ ) sont très proches en accord avec leur structure similaire.

### 12. Imprégnation dans le Nafion®

Le Nafion est préalablement neutralisé par les amines constitutives des liquides ioniques.

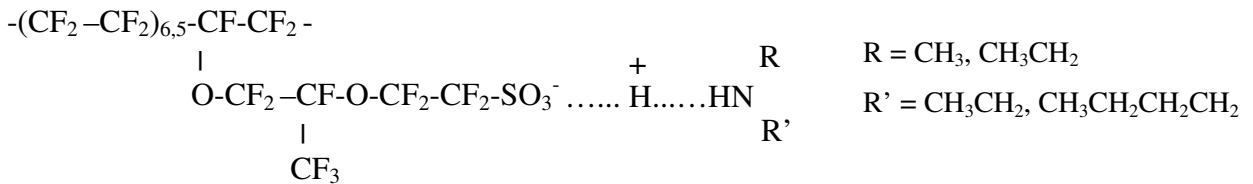


Figure 84 : Nafion neutralisé par l'amine secondaire.

L'imprégnation dans le Nafion est effectuée avec les triflates des trois sels d'ammonium dissymétriques. Au bout de quatre jours, le taux d'imprégnation n'évolue plus.

Tableau 24 : Taux de gonflement des trois liquides ioniques dans le Nafion.

	$C_2C_1N$ , Tf	$C_4C_1N$ , Tf	$C_4C_2N$ , Tf
$\tau$ (%)	55	45	40
$\eta_{130^\circ C}$ (Pa.s)	$3,80 \cdot 10^{-3}$	$4,16 \cdot 10^{-3}$	$5,13 \cdot 10^{-3}$

Il semble que l'incorporation soit corrélée à la viscosité du liquide ionique, moins il sera visqueux plus il s'incorporera dans le Nafion.

### 6) Conductivité

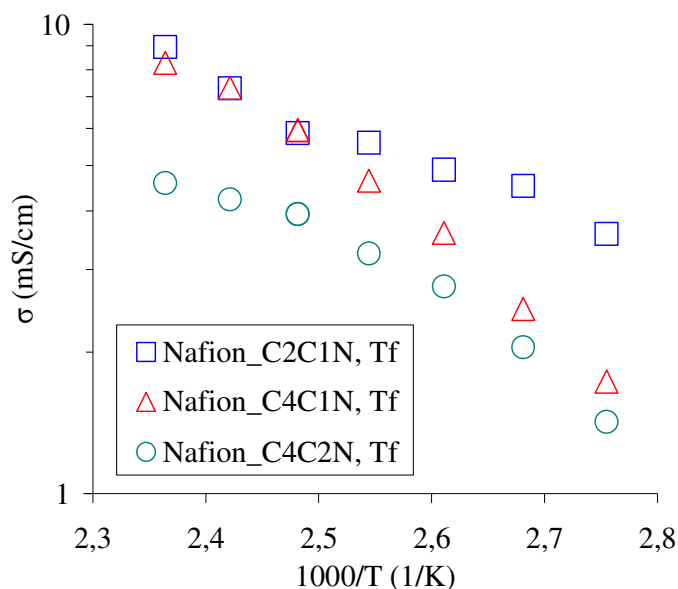


Figure 85 : Conductivités du Nafion imprégné par les liquides ioniques en fonction de la température.

Les conductivités des liquides ioniques diminuent nettement après imprégnation dans le Nafion, l'ordre des conductivités étant le même que pour les liquides ioniques libres (Tableau 25). A 130°C, les conductivités sont de 4 à 6 mS.cm<sup>-1</sup>. On remarque conformément à ce qui est attendu que le Nafion-C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>N, Tf présente de meilleures conductivités que les systèmes mettant en jeu les deux autres liquides ioniques. Ceci est, bien évidemment, en relation, d'une part avec le taux d'incorporation plus élevé de C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>N, Tf et, d'autre part, avec la conductivité des liquides ioniques qui est la plus forte pour C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>N, Tf.

Tableau 25 : Conductivités à 130°C des trois liquides ioniques.

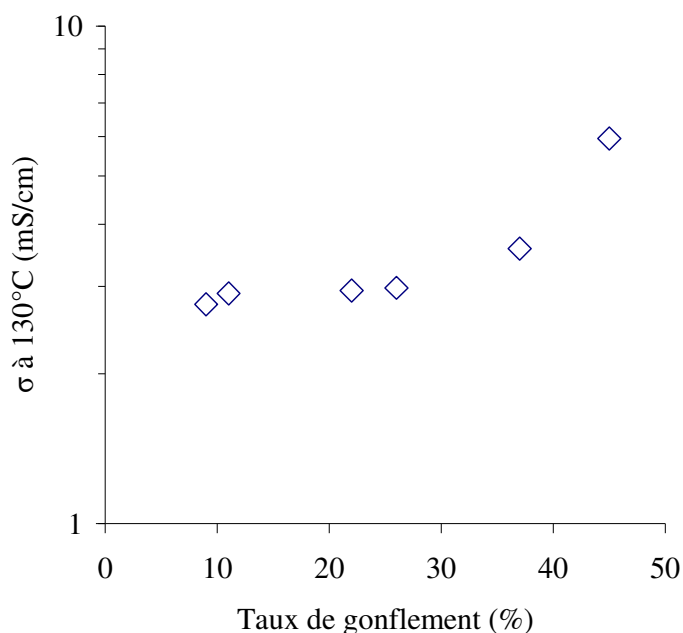
	C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> N, Tf	C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> N, Tf	C <sub>4</sub> C <sub>2</sub> N, Tf
$\sigma_{130^{\circ}\text{C}}$ (mS.cm <sup>-1</sup> )	50	30	23

Les conductivités de ces trois membranes suivent la loi de VTF. Leurs conductivités étant très proches, les valeurs des énergies d'activation sont du même ordre de grandeur (2 KJ.mol<sup>-1</sup>) (Tableau 26).

Tableau 26 : Paramètres de l'équation VTF des conductivités.

	$T_0$ (K)	$\sigma_0$ (S.cm <sup>-1</sup> )	$E_a$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> N, Tf	315 ± 18	9,6 ± 5,6	1,8 ± 0,8
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> N, Tf	290 ± 11	16,2 ± 5,9	2,8 ± 0,6
C <sub>4</sub> C <sub>2</sub> N, Tf	297 ± 9	4,2 ± 1	1,9 ± 0,4

C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>N, Tf a été étudié à plusieurs taux de gonflement dans le Nafion. Au taux maximal (45 %), la membrane est la plus conductrice. Les conductivités augmentent légèrement pour des faibles taux d'imprégnation, de 2,76 à 2,97 mS.cm<sup>-1</sup> pour 8 % et 26 % respectivement. Puis elles augmentent plus nettement à des taux d'imprégnation élevés (3,6 mS.cm<sup>-1</sup> à 37 % et 6 mS.cm<sup>-1</sup> à 45 %) (Figure 86).



*Figure 86 : Conductivité du Nafion-C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>N, Tf en fonction du taux d'incorporation.*

Concernant la variation du rapport  $\sigma/\tau$  en fonction du taux de gonflement de C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>N, Tf dans le Nafion, la Figure 87, où on distingue deux zones, montre un comportement différent de l'ammonium primaire. La première zone à faibles taux d'imprégnation où la variation est décroissante en fonction de  $\tau$  impliquant des associations de plus en plus forte du liquide ionique dans la membrane. Alors que dans la deuxième zone à hauts taux de gonflement, il s'agit d'une faible dissociation où le rapport  $\sigma/\tau$  est peu dépendant de  $\tau$ .

Ainsi, cela semble montrer qu'à fort taux d'imprégnation, c'est la polarité du liquide ionique qui domine.

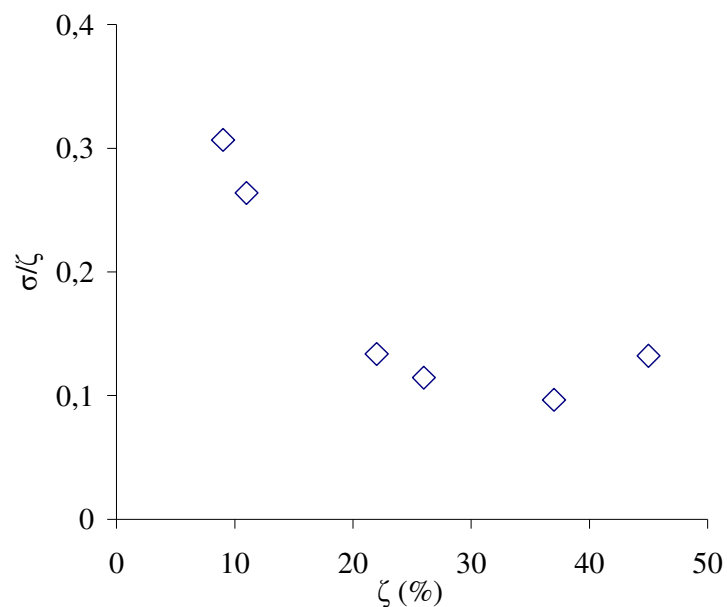
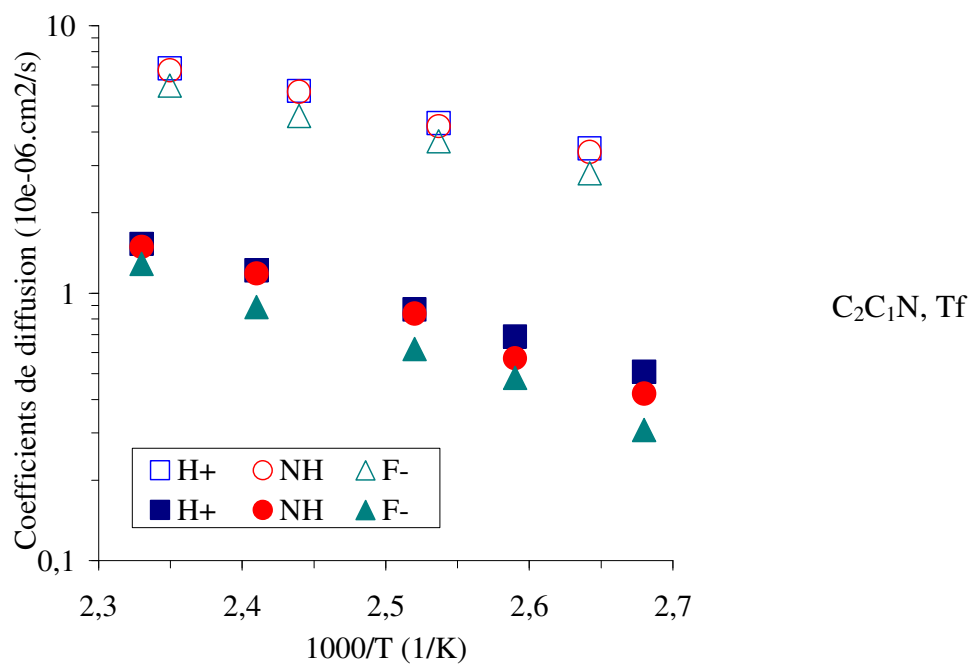


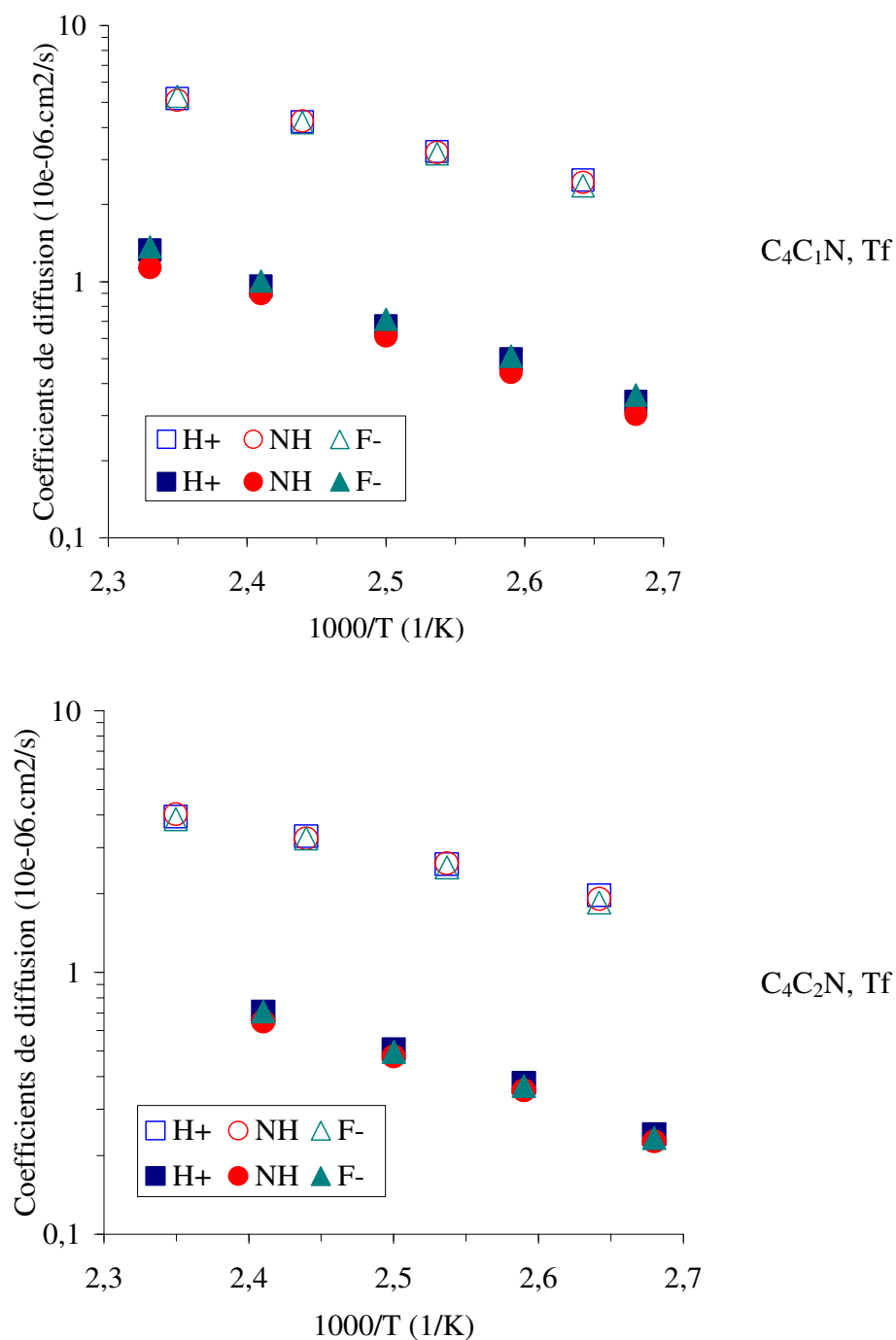
Figure 87 : Influence du taux d'imprégnation sur la conductivité du milieu Nafion/C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>N, Tf.

### 7) Mécanisme de conduction

Une étude RMN a été menée sur les membranes Nafion imprégnées de liquides ioniques à ammonium secondaire.







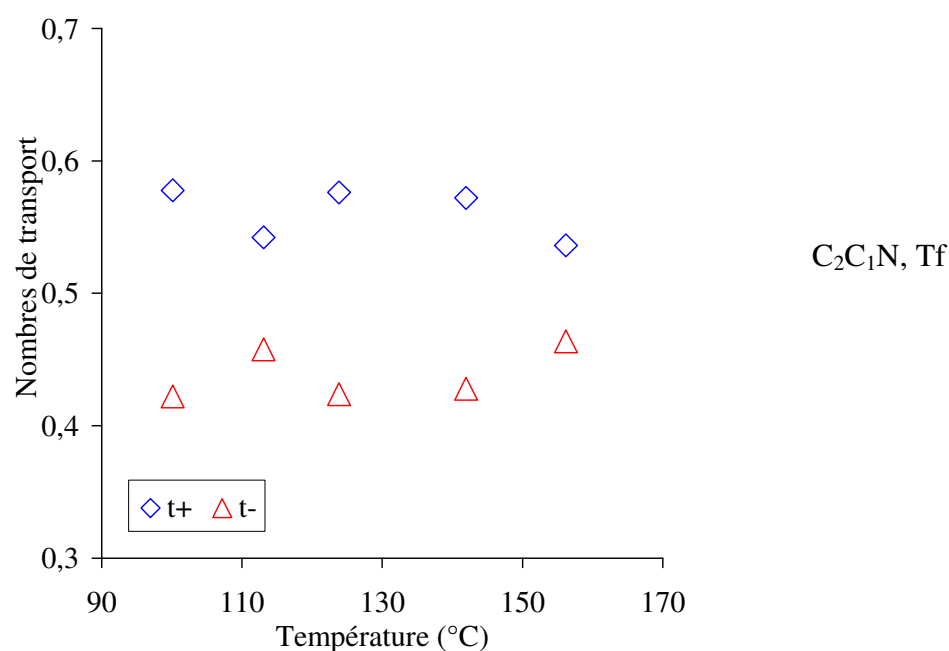
*Figure 88 : Coefficients de diffusion relatifs à chaque espèce dans le liquide ionique libre (motifs vides) et dans le Nafion imprégné par les liquides ioniques (motifs pleins).*

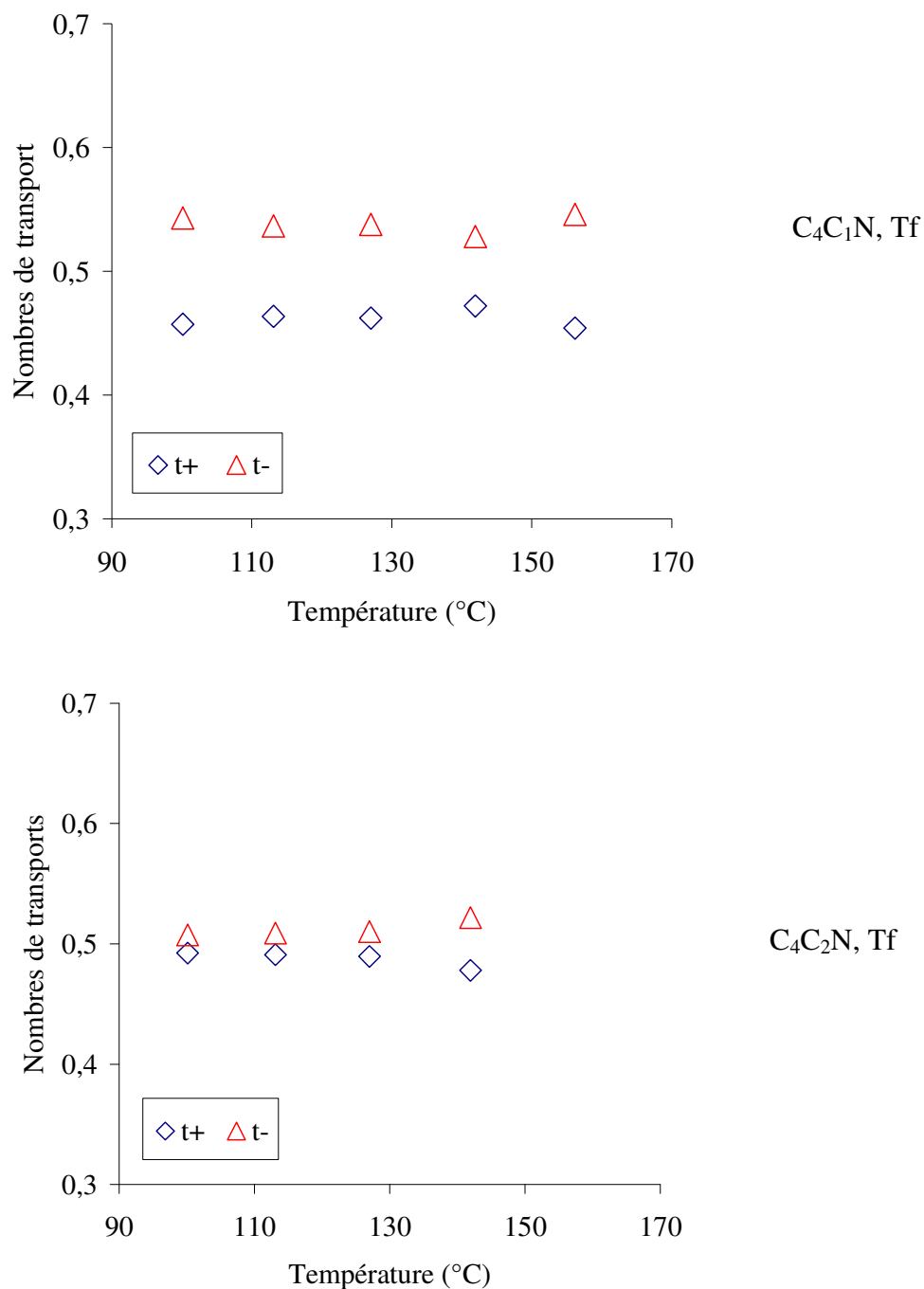
La Figure 88 représente l'évolution des coefficients de diffusion des ions dans la matrice Nafion. On remarque une forte diminution, par un facteur proche de 4, des coefficients de diffusion des ions constitutifs des liquides ioniques après incorporation dans la membrane de Nafion modifié. Ce résultat confirme celui obtenu pour l'ammonium primaire C<sub>5</sub>'N, Tf, les meilleurs résultats étant obtenus comme attendu, pour le système Nafion-C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>N, Tf. Il faut noter que les coefficients de diffusion suivent le même ordre que celui relevé pour les

liquides ioniques :  $C_2C_1N, Tf > C_4C_1N, Tf > C_4C_2N, Tf$ , ainsi que le rapport des coefficients de diffusion cationique à  $130^\circ C$  : 1 ; 0,6 ; 0,4. Ceci montre que le système de transport d'ions (véhiculaire) assuré par le liquide ionique n'est pas modifié par son incorporation dans l'ionomère hôte. De plus, il faut noter que la réponse  $\ln D = 1/T$  est parfaitement linéaire comme pour le liquide ionique montrant que la conductivité obéit à la loi d'Arrhénius.

Concernant les valeurs des nombres de transport cationiques et anioniques dans le Nafion (Figure 89), on relève que comme dans le liquide ionique,  $t^+ > t^-$  pour  $C_2C_1N, Tf$  tandis que pour  $C_4C_1N, Tf$  et  $C_4C_2N, Tf$ , la différence est beaucoup moins importante. De plus, il faut remarquer que le rapport  $t^+/t^-$  contrairement au comportement observé pour le liquide ionique, décroît pour une augmentation de la température. Le liquide ionique le plus sensible à la température est  $C_2C_1N, Tf$  puisqu'à  $130^\circ C$   $t^+/t^-$  est égal à 1,6, valeur supérieure à celle observée pour le liquide ionique pur ( $t^+/t^- = 1,3$ ). Ce résultat montre, puisque la contribution cationique est plus élevée dans le Nafion modifié ( $t^+ = 1$ ) que dans le liquide ionique pur, que les anions interagissent fortement avec la matrice hôte. Toutefois en élevant la température, l'influence de ces interactions de faible énergie est moins forte. En revanche, pour les deux autres liquides ioniques étudiés  $C_4C_1N, Tf$  et  $C_4C_2N, Tf$ , le rapport  $t^+/t^-$  est très peu modifié par la présence du Nafion.

Enfin il faut remarquer que ce rapport semble être lié à la taille du cation, moins l'ammonium est encombré plus la contribution cationique est élevée.





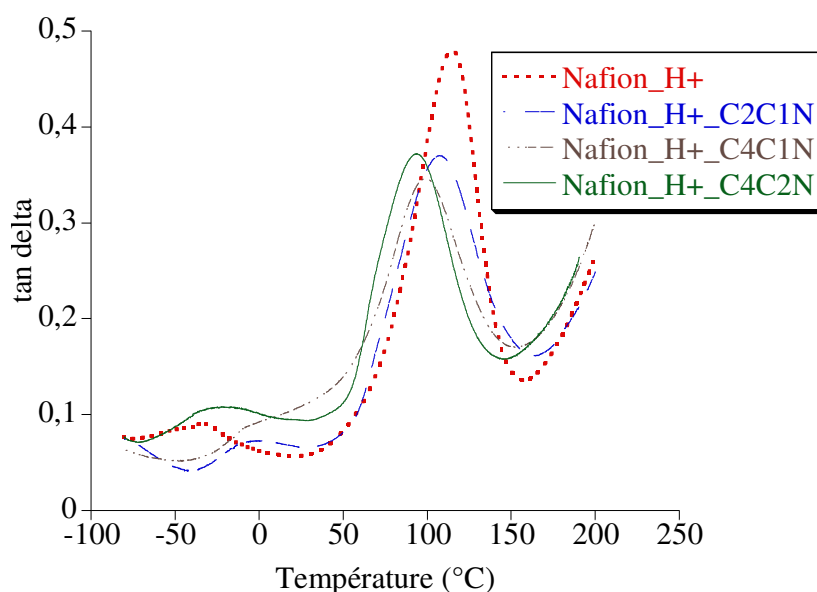
*Figure 89 : Nombres de transport cationiques et anioniques des liquides ioniques incorporés dans le Nafion.*

### 8) Relaxations thermiques

Comme observé pour C<sub>5</sub>'N, T<sub>β</sub> augmente en passant de la forme acide du Nafion aux formes neutralisées par des alkylammoniums à cause de l'augmentation des interactions entre la matrice du polymère et les cations [74]. La comparaison des trois alkylammoniums entre-eux montre que T<sub>β</sub> augmente quand la taille diminue. Le cation le

plus volumineux a le moins d'interactions avec la chaîne fluorocarbonée du polymère, ce qui diminue  $T_{\beta}$  [53].

L'influence des différents cations sur  $T_{\alpha}$  est quasiment la même, l'augmentation de la taille du cation provoque une légère diminution de  $T_{\alpha}$ . Ces cations, qu'ils soient situés dans les clusters (cations hydrophiles) ou à l'interface (cations hydrophobes), provoquent la mobilité des clusters ioniques quand leur taille augmente, ce qui diminue  $T_{\alpha}$ . Miura et Yoshida ont reporté que quand la taille du contre-ion augmente, les pics de  $\tan \delta$  se déplace vers des températures plus faibles [75].



*Figure 90 : Effet de la longueur de la chaîne alkyle sur les transitions  $\alpha$  et  $\beta$  (représentée par tangente  $\delta$ ) du Nafion neutralisé par des alkylamines.*

L'imprégnation du liquide ionique n'a pas le même effet pour  $T_{\beta}$  de  $C_2C_1N$  que pour  $T_{\beta}$  de  $C_4C_1N$  et  $C_4C_2N$ . En corrélation avec nos résultats observés pour  $C_5N$ , le comportement de  $C_2C_1N$  pourrait être attribué à l'effet plastifiant du liquide ionique qui favorise la mobilité des segments de la chaîne. Dans ce cas la loi de Flory-Fox est respectée, elle donne une valeur de  $T_g$  de  $-19^{\circ}\text{C}$  alors que la valeur expérimentale est vers  $-17^{\circ}\text{C}$ . Cette plastification est liée à la flexibilité du cation d'une part, et à l'anion triflate qui perturbe les liaisons hydrogènes entre les clusters d'autre part [85].

Quant au comportement de  $C_4C_1N$  et  $C_4C_2N$ , Mecheri *et al.* ont trouvé un comportement similaire avec le Nafion imprégné d'un sel volumineux (diphényl silane diol sulfoné) [91]. Ils attribuent cela à des interactions entre le sel et les clusters polaires favorisant des liaisons hydrogène inter-chaînes et des ponts oligohydrates réticulant les groupes sulfonates présents à la fois dans le liquide ionique et le polymère [77], ce qui fait

augmenter  $T_{\beta}$ . Dans ces cas, la loi de Flory-Fox n'est pas respectée, ce qui met en évidence ce comportement d'anti-plastifiant du liquide ionique : le calcul donne des  $T_g$ s de  $-9^{\circ}\text{C}$  pour  $\text{C}_4\text{C}_1\text{N}$  et  $-16^{\circ}\text{C}$  pour  $\text{C}_4\text{C}_2\text{N}$  alors que expérimentalement, elles sont  $15$  et  $1^{\circ}\text{C}$  respectivement.

Concernant la relaxation  $\alpha$ , c'est l'effet plastifiant du liquide ionique dans les clusters qui provoque le gonflement des canaux et favorise leur mobilité et organisation dans la phase cristalline, diminuant ainsi  $T_{\alpha}$ . Cet effet est similaire à celui de l'eau présenté par Liu *et al.* [48, 65], Gierke *et coll.* [57], Simon *et al.* [64], etc.

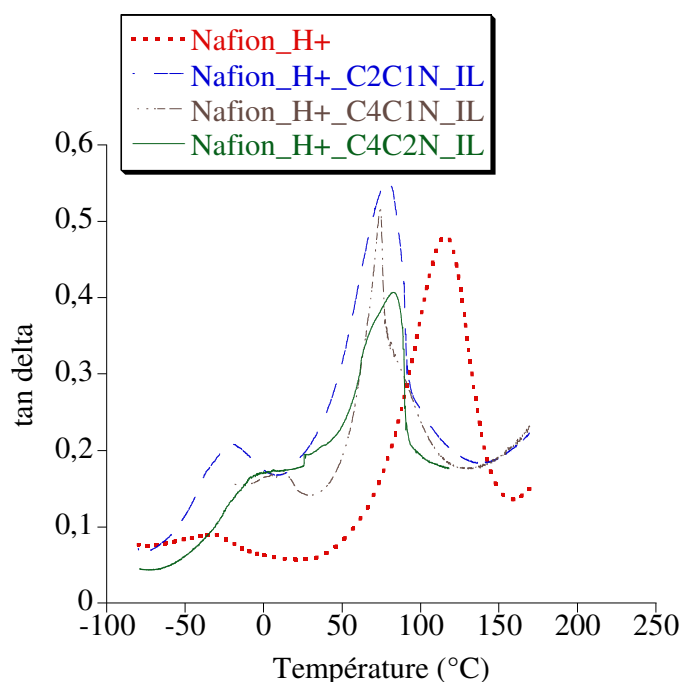


Figure 91 : Transitions du Nafion imprégné par  $\text{C}_2\text{C}_1\text{N}$ , Tf,  $\text{C}_4\text{C}_1\text{N}$ , Tf et  $\text{C}_4\text{C}_2\text{N}$ , Tf comparées aux Nafion-  
 $\text{H}^+$ .

## 9) Dégradation thermique

Les polymères fluorocarbonés présentent une stabilité thermique élevée. L'incorporation d'ions dans leur structure réduit la stabilité thermique [45]. Les contre-ions sont stables dans le Nafion<sup>®</sup> jusqu'à  $300^{\circ}\text{C}$  [53]. Le contre ion organique le plus volumineux plastifie le matériau.

L'incorporation du liquide ionique dans la membrane ne change pas les températures de dégradation, mesurées sous atmosphère inerte, mais augmente la perte de masse du palier à partir de  $400^{\circ}\text{C}$  associée à la dégradation du liquide ionique. La Figure 92 montre les mêmes paliers observés pour l'amine primaire.

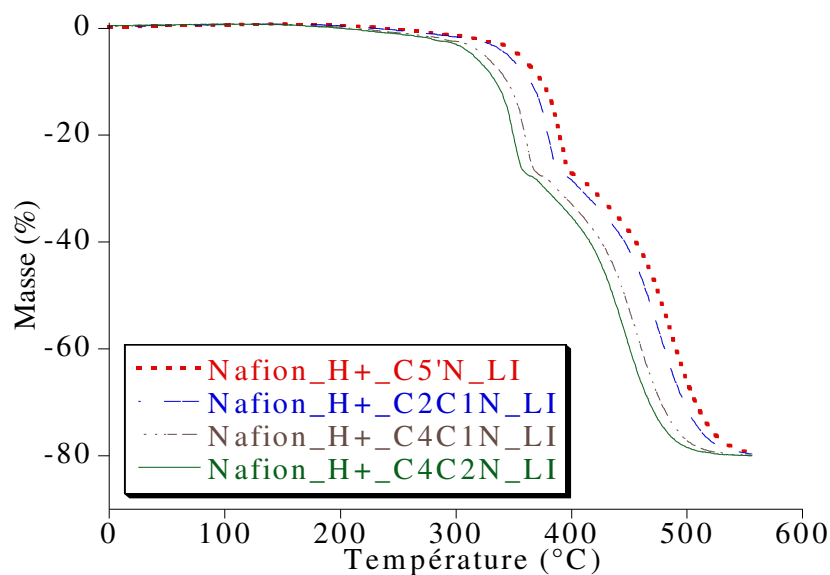


Figure 92 : Dégradation thermique du Nafion imprégné par les quatre liquides ioniques.

Les températures correspondantes diminuent en augmentant la taille de la chaîne alkyle. Le Nafion contenant de l'ammonium primaire est plus stable thermiquement que celui avec les ammoniums secondaires. Bien que ces mesures aient été réalisées sous atmosphère inerte et que les températures de dégradation soient donc surévaluées, elles excèdent très largement les objectifs de température de fonctionnement que nous nous sommes fixées.

### 10) Propriétés mécaniques

On observe quasiment le même comportement que l'amine primaire, C<sub>5</sub>'N (paragraphe II.5) au niveau de la membrane neutralisée et de celle imprégnée.

Le Nafion-H<sup>+</sup>, avant T<sub>β</sub> (-28°C), a les meilleures propriétés mécaniques (Figure 93). Après sa T<sub>β</sub>, ce sont les formes neutralisées qui sont plus rigides jusqu'à leurs T<sub>β</sub> respectives (C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>N : -1°C, C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>N : -7°C, C<sub>4</sub>C<sub>2</sub>N : -22°C).

Après ses températures, le domaine cristallin augmente et les modules des membranes neutralisées diminuent en fonction de la taille des substitutions alkyles des ammoniums secondaires. La membrane à base d'ammonium primaire C<sub>5</sub>'N a de meilleures propriétés mécaniques que celle à base d'ammonium secondaires. Cependant, la relaxation β étant minoritaire chez le Nafion-H<sup>+</sup>, celui-ci conservera de meilleures propriétés mécaniques.

Avec ces contre-ions organiques, deux facteurs contribuent sur les propriétés physiques. Quand la taille du cation augmente, celui le plus large 1) diminue significativement la

force des interactions électrostatiques, 2) plastifie le matériau et diminue la température de relaxation [53].

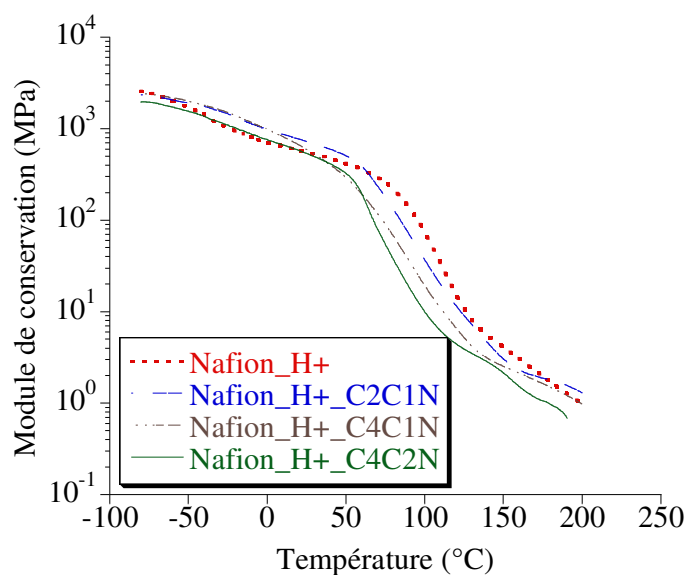


Figure 93 : Modules de conservation du Nafion sous forme acide et neutralisée par  $C_2C_1N$ ,  $C_4C_1N$  et  $C_4C_2N$ .

Les modules de conservation des membranes imprégnées présentent aussi deux zones sur la Figure 94. La première est située avant  $T_\beta$  du polymère, celui-ci est dans son état amorphe.  $C_2C_1N$ , Tf occupe 55 % du volume du Nafion et plastifie la membrane [53] qui a de plus faibles propriétés mécaniques dans cette zone.

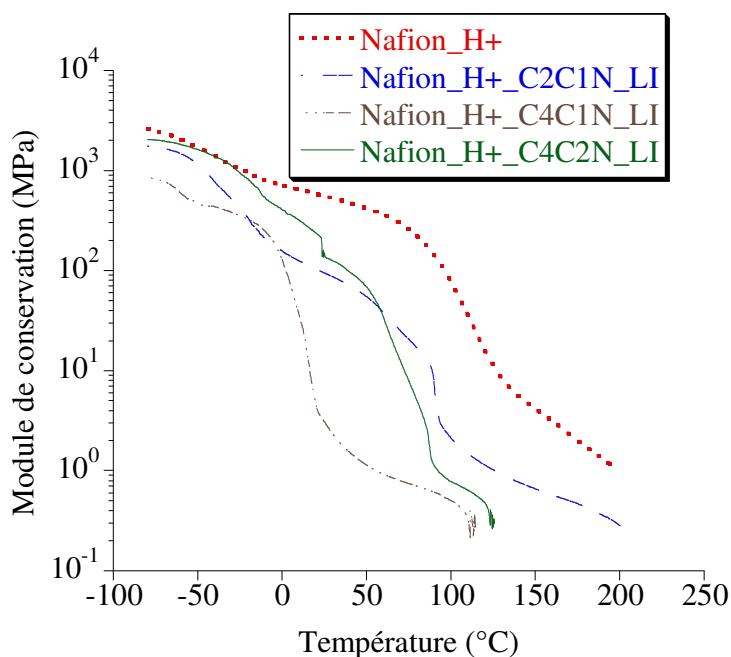


Figure 94 : Modules de conservation du Nafion sous forme acide et imprégnée par  $C_2C_1N$ , Tf,  $C_4C_1N$ , Tf, et  $C_4C_2N$ , Tf.

La deuxième zone est située au-dessus de  $T_{\beta}$ , la membrane imprégnée par le sel le plus volumineux a la plus faible réponse mécanique. Quand la taille du liquide ionique augmente, de plus larges populations de chaînes sont capables de mouvements. La mobilité des chaînes augmente donnant lieu à une plus facile orientation des canaux dans l'état mobile provoquant la diminution des propriétés mécaniques.

Par comparaison avec le Nafion sous forme acide (module de conservation à  $80^{\circ}\text{C} = 230 \text{ MPa}$ ), les propriétés mécaniques des trois membranes imprégnées sont beaucoup plus faibles,  $\sim 10 \text{ MPa}$  à  $80^{\circ}\text{C}$  et  $\sim 1 \text{ MPa}$  à  $130^{\circ}\text{C}$ .

## V. Conclusion

L'étude des liquides ioniques à ammoniums secondaires a révélé plusieurs avantages par rapport aux amines primaires. En effet, en raison de leurs viscosités plus faibles, ils sont plus conducteurs. Le diagramme de Walden les classerait parmi les bons liquides ioniques. Leur taux d'incorporation dans le Nafion est meilleur, probablement en raison de leur viscosité plus faible. D'autre part, ils ont peut être un paramètre de solubilité plus proche de celui du Nafion modifié, susceptible d'accroître leur incorporation dans la matrice hôte. Enfin, ils possèdent les mêmes avantages en termes de stabilités thermique et électrochimique, mais aussi les mêmes problèmes d'adsorption et de propriétés mécaniques.



## VI. Liquides ioniques à base d'amines tertiaires

Tableau 27 : Structure et propriétés physiques de l'amine tertiaire utilisée.

Nom	Abréviation	Structure
Tripropylamine	(C <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$

### 1. Synthèses

Dans ce paragraphe nous ne nous sommes intéressés qu'au sel de la tripropylamine (Tableau 27). Concernant les amines à chaîne carbonée plus longue, Watanabe [238] a déjà effectué une étude complète sur les potentialités de leurs sels d'ammonium.

### 2. Propriétés thermiques

Les deux sels étudiés présentent, similairement aux sels d'ammoniums primaires et secondaires, des températures de dégradation supérieures à 400°C sous atmosphère inerte. Le point de fusion du triflate de tripropylammonium est très élevé comparativement au sulfonimidure (Tableau 28). Si les trois groupes propyles assurent une symétrie élevée, elle ne peut expliquer ce point de fusion très élevé (un réseau totalement cristallin qui ne présente pas de température de transition vitreuse) car (C<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N, Tf a un point de fusion beaucoup plus bas comme le montre le Tableau 29 qui rassemble les propriétés thermiques des triflates de trialkylammonium [238, 239].

Tableau 28 : Comparaison des propriétés thermiques de triflates et sulfonimidures de tripropylammoniums.

	(C <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N, Tf	(C <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N, TFSI
Tf (°C)	170	45
Tg (°C)	-	-12

Malgré leurs trois groupements alkyles identiques, (C<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N, Tf et (C<sub>6</sub>)<sub>3</sub>N, Tf fondent très bas. Dans ces deux cas l'influence de la symétrie n'a pas été efficace sur l'élévation du point de fusion. Ceci pourrait être attribué à une flexibilité des groupements alkyles dans le cas de (C<sub>6</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup> mais qui ne peut être invoquée pour (C<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>. (C<sub>6</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup> a en effet des

chaînes longues dont l'organisation pourrait être désordonnée provoquant ainsi une rupture de la symétrie ( $T_f = -1^\circ\text{C}$ ) et du réseau cristallin ( $T_g = -83^\circ\text{C}$ ). Il apparaît que les triflates de  $(\text{C}_4)_3\text{N}^+$  et  $(\text{C}_3)_3\text{N}^+$  conserve un réseau ordonné et ont des comportements similaires.

Tableau 29 : Propriétés des sels d'ammoniums tertiaires obtenues par Watanabe<sup>a</sup> [238] et  $(\text{C}_3)_3\text{N}^+$ , Tf.

$\text{R}_3\text{N}$ , Tf	$(\text{C}_2)_3\text{N}^a$	$(\text{C}_3)_3\text{N}$	$(\text{C}_4)_3\text{N}^a$	$(\text{C}_6)_3\text{N}^a$	$\text{C}_2(\text{C}_1)_2\text{N}^a$	$(\text{C}_2)_2\text{C}_1\text{N}^a$
Tf ( $^\circ\text{C}$ )	34	170	128	-1	42	-13
Tg ( $^\circ\text{C}$ )	-	-	-	-83	-117	-
$\sigma_{130^\circ\text{C}}$ ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	27,6	< 1	-	2,1	56	43,3

### 3. Conductivité

Aucun des deux sels n'est suffisamment conducteur :  $\sigma \ll 1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $130^\circ\text{C}$ .

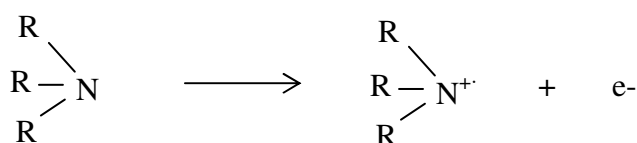
$(\text{C}_3)_3\text{N}$ , Tf fond très haut et ne présente aucune conductivité exploitable jusqu'à  $150^\circ\text{C}$ .  $(\text{C}_3)_3\text{N}$ , TFSI fond à  $45^\circ\text{C}$  mais pourtant n'est pas conducteur. C'est probablement lié à la grande taille des deux ions constitutifs  $(\text{C}_3)_3\text{N}^+$  et TFSI<sup>-</sup> qui diminuent la concentration molaire.

Nous avons trouvé un comportement similaire dans les ammoniums secondaires ramifiés (paragraphe IV.10) qui sont, au-dessus de la température de fusion, plus conducteurs sous forme de triflates que de sulfonimides.

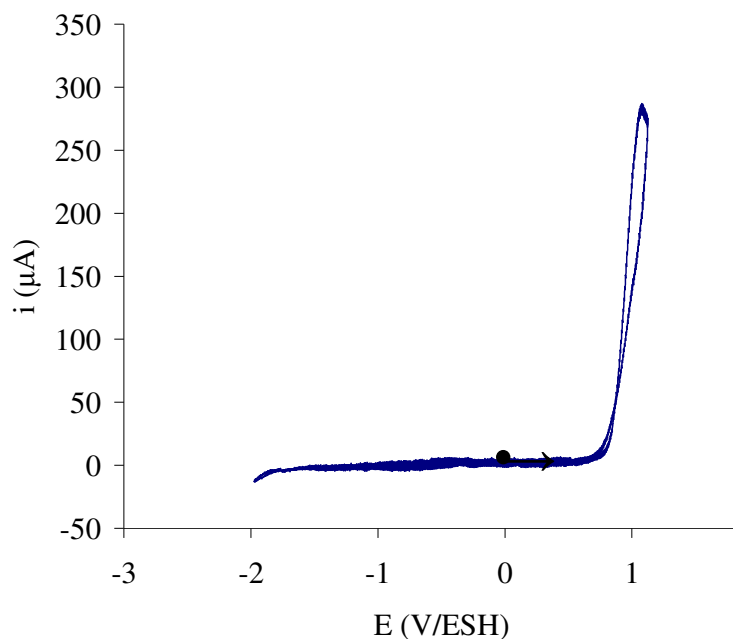
### 4. Stabilité électrochimique

L'oxydation des amines dépend du nombre de substituants alkyles qui sont des groupements donneurs d'électrons facilitant l'oxydation.

La  $(\text{C}_3)_3\text{N}$  avec ses trois groupements alkyles s'oxyde à des potentiels relativement bas, 1,09 V/ESH (Figure 95). Cette valeur est inférieure au potentiel d'oxydation de l'eau (1,23 V/ESH).

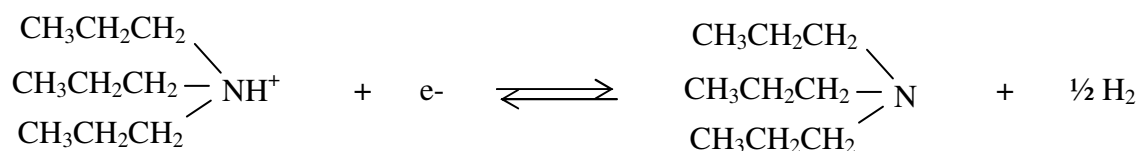


Ce qui implique une faible stabilité électrochimique de cette amine dans la plage de potentiel des piles à combustible.

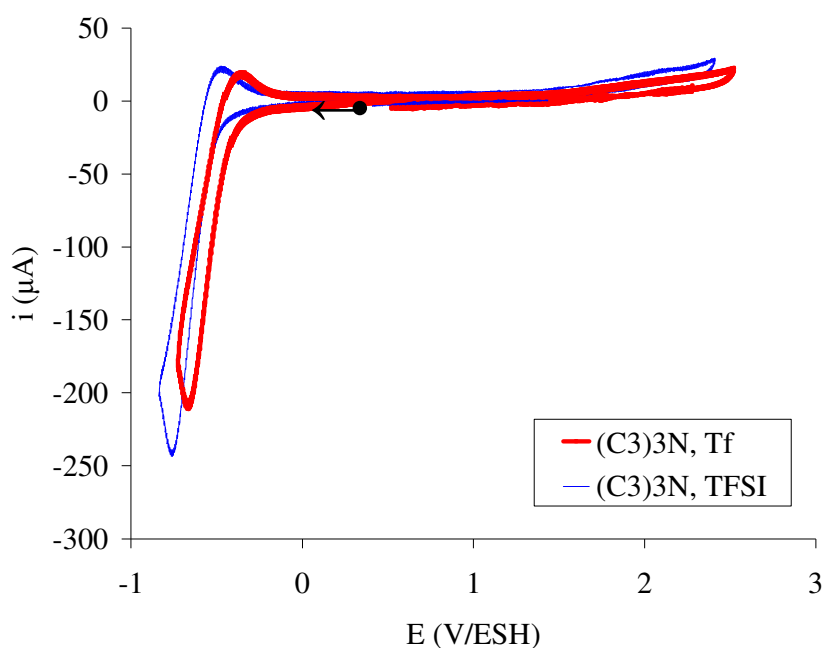


*Figure 95 : Voltammogramme de la  $(C_3)_3N$  en milieu  $CH_3CN + 0,1M TBAP$ .*

Nous avons également testé l'oxydation de la triéthylamine pour comparer la longueur des chaînes alkyle vis-à-vis de l'oxydation. Et nous avons obtenu un potentiel anodique de 1,14 V/ESH. On observe comme attendu qu'en augmentant la substitution de l'azote par des groupements alkyle, cela conduit à la diminution du potentiel d'oxydation de l'amine. Concernant le sel d'ammonium,  $(C_3)_3N$ , Tf, sa réduction est observée à -0,67 V/ESH (Figure 96) valeur légèrement inférieure à celles mesurées pour les ammoniums primaires et secondaires en accord avec le plus fort caractère basique des ammoniums issus d'amine tertiaires.



Enfin, on peut remarquer que l'allure de la courbe de voltammétrie cyclique dépend de la nature de l'anion, le sel de TFSI semblant moins facilement réductible. Cette différence de comportement électrochimique est probablement due à des phénomènes d'adsorption couplés au transfert d'électron, qui seraient plus prononcés en série sulfonimide qu'en série triflate.



*Figure 96 : Voltammogrammes de  $(C_3)_3N, Tf$  et  $(C_3)_3N, TFSI$  en milieu  $CH_3CN + 0,1M TBAP$ .*

Tableau 30 : Stabilité électrochimique des liquides ioniques tertiaires.

	$(C_3)_3N, Tf$	$(C_3)_3N, TFSI$
$E_{C_{1/2}}$ (V/ESH)	-0,67	-0,77
$\Delta E_{pc}$ (mV)	339	519

La difficulté de réduction n'est pas un atout car dans le fonctionnement en pile le cation ammonium doit facilement céder son proton.

## VII. Conclusion

La faible fenêtre électrochimique des amines tertiaires limite leur utilisation comme liquides ioniques dans les piles à combustible même s'ils ont des faibles points de fusion. D'autre part, les conductivités des sels issus d'amines tertiaires dissymétriques ne sont pas meilleures que celles des ammoniums secondaires dissymétriques.



## **Chapitre III : Multiamines**



## I. Introduction

L'utilisation des polyamines dans un contexte d'amélioration de la conductivité protonique des liquides ioniques a été envisagé par Takahashi en 1976 [138] en utilisant la triéthylène diamine et l'hexaméthylène tétramine associées à  $H_2SO_4$  à différents taux. Cette étude préliminaire a permis de montrer que les points de fusion des sels sont non seulement liés aux taux de protonation des amines, mais aussi au nombre de liaisons hydrogène (confirmées par infrarouge), les faibles points de fusion étant observés pour des taux de protonation intermédiaires. Il faut noter que pour des taux de protonation relativement élevés, des mesures par IR ont montré que la conductivité protonique est en partie due à des « sauts de protons », du type Grotthuss.

Les liquides ioniques à base de cation imidazolium (diamine) constituent la famille des polyamines la plus utilisée. Ceci est dû en partie à la délocalisation de la charge positive de l'imidazolium entraînant des faibles points de fusion [169]. Leur conductivité dépend aussi de la composition imidazole/acide. Elle est plus élevée pour les compositions riches en imidazole mais celles-ci possèdent une hydrophilie élevée et des stabilités thermiques faibles [128]. Les liquides ioniques à base de cation guanidinium (triamine) sont moins explorés que les imidazoliums [262]. Ils ont de faibles densités et des viscosités élevées par rapports aux liquides ioniques à base d'imidazoliums et d'ammoniums quaternaires [262, 263].



## II. Liquides ioniques à base de diamines

Tableau 31 : Noms et structures des diamines utilisées.

Nom	Abréviation	Structure
Diaminoéthane	NC <sub>2</sub> N	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
1,3-diaminopropane	NC <sub>3</sub> N	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
Diaminobutane	NC <sub>4</sub> N	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
Diaminohexane	NC <sub>6</sub> N	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
Diaminodécane	NC <sub>10</sub> N	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
1,2-diaminopropane	NC <sub>3</sub> 'N	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CHNH <sub>2</sub>
N,N'-diméthyl-1,3-diaminopropane	C <sub>1</sub> NC <sub>3</sub> NC <sub>1</sub>	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CCH}_2\text{NH}_2 \\    \\  \text{CH}_3 \\  \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \\  \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\  \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \\  \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\  \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H}  \end{array}  $
N,N-diéthyl-1,3-diaminopropane	NC <sub>3</sub> N(C <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{CH}_3 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{CH}_2\text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{CH}_3  \end{array}  $

### 1. Synthèses

Nous avons proposé pour la première fois des liquides ioniques à base de diamines (Tableau 31) protonées par l'acide triflique ou HTFSI. Compte tenu de la structure des diamines, l'addition d'acide fort peut conduire aux composés monoprotés ou diprotés. Chacune des deux espèces pourrait être utilisée seule. Toutefois les premiers essais effectués sur les composés diprotés (synthèse effectuée en présence d'un excès d'acide par rapport à la diamine, rapport 4/1) ont montré que la totalité des composés présente des points de fusion très élevés (supérieurs à 200°C). Dans ce contexte, nous ne nous sommes intéressés qu'aux composés monoprotés dont les points de fusion sont compatibles avec notre objectif (Tf < 80°C).

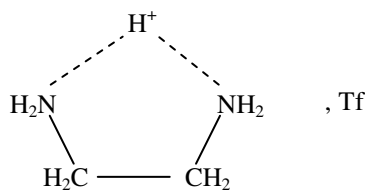
Dans ce cas, la synthèse est effectuée avec un excès de diamine ( $[\text{diamine}] / [\text{acide}] > 2$ ). L'excès de diamine est éliminé soit par recristallisation quand le point de fusion du monoammonium est relativement élevé ( $> 60^\circ\text{C}$ ), soit par séchage sous vide à  $100^\circ\text{C}$  puisque les diamines présentent toutes des points d'ébullition supérieurs à  $150^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions les sels de grande pureté (déterminée par analyse élémentaire) ont été obtenus avec des rendements proche du quantitatif.

## 2. Point de fusion

Nous observons sur le Tableau 32 que le point de fusion le plus élevé est pour le sel de la diamine à plus courte chaîne carbonée. Ce relatif haut point de fusion est probablement dû à la grande symétrie du sel d'ammonium qui permet une chélation du proton par les deux azotes [264] (Figure 97).

Tableau 32 : Points de fusion des triflates de diamines symétriques.

$\text{H}_2\text{NC}_n\text{NH}_3^+$ , Tf	$\text{NC}_2\text{N}$	$\text{NC}_3\text{N}$	$\text{NC}_4\text{N}$	$\text{NC}_6\text{N}$	$\text{NC}_{10}\text{N}$
$T_f$ ( $^\circ\text{C}$ )	78	36	40	72	49



*Figure 97 : Chélation du proton entre les deux fonctions amines symétriques de la diaminoéthane.*

Ceci est confirmé par RMN où les deux groupements  $\text{CH}_2$  apparaissent sous la forme d'un pic unique, tandis que les cinq protons portés par les deux azotes ne sont pas distincts et apparaissent également sous forme d'un singulet large.

En allongeant la chaîne carbonée, la flexibilité de la chaîne contribue à augmenter le désordre, à diminuer la cristallinité du sel et donc à diminuer le point de fusion du produit. Toutefois cette diminution du point de fusion est contrebalancée par l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée qui tend à faire accroître la valeur de  $T_f$ . Concernant  $\text{NC}_{10}\text{N}$ , Tf, étonnamment, la valeur de  $T_f$  est très faible. Ici, on peut supposer que la longueur de la chaîne interdit la formation d'un pont hydronium entre les deux azotes.

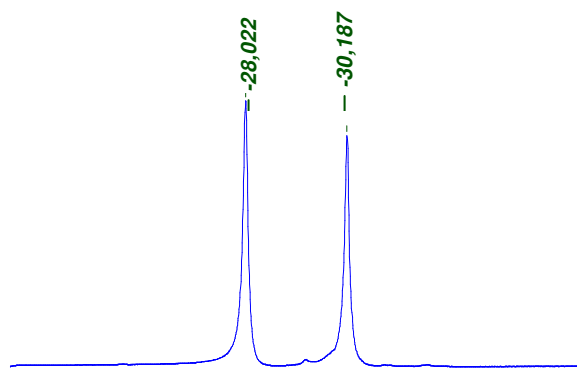


Figure 98 : Spectre  $H^1$ RMN du  $NC_2N$ , Tf.

De plus, dans ce cas précis, les deux valeurs de  $pK_a$  de la diamine sont très proche ( $pK_1 = pK_2 = 10,5$ ). Ceci contribue, compte tenu de l'échange rapide du proton, à ce que le liquide ionique soit constitué de la diamine libre, du diammonium et du monoammonium en équilibre rapide. Ceci constitue un fort désordre dans le liquide ionique et donc probablement un relatif bas point de fusion.

Tableau 33 : Points de fusion des triflates de diamines à chaîne intermédiaire.

$R_2NC_3NR_2H^+$ , Tf	$NC_3N$	$NC_3'N$	$C_1NC_3NC_1$	$NC_3N(C_2)_2$
$T_f$ (°C)	36	18	25	40

En intégrant une dissymétrie dans la chaîne carbonée ( $C'_3$ ) entre les deux azotes, comme attendu, la température de fusion décroît. Par exemple, une diminution de  $18^\circ C$  est observée en comparant  $NC_3N$ , Tf et  $NC_3'N$ , Tf (Tableau 33). Etonnamment, une disubstitution symétrique de la diamine permet également une diminution de la température de fusion puisque celle du  $C_1NC_3NC_1$ , Tf est  $9^\circ C$  plus faible que celle de  $NC_3N$ , Tf ( $36^\circ C$ ). Cet écart est probablement dû à l'encombrement stérique des deux groupements méthyles qui défavorisent la formation du pont hydronium contribuant à l'augmentation d'un relatif désordre [264, 265]. Cependant, cet effet peut être contrebalancé en intégrant des substituants plus lourds (deux groupements éthyles) puisqu'en comparant  $NC_3N$ , Tf avec  $(NC_3N(C_2)_2)$  la température de fusion est augmentée de plus de  $20^\circ C$ .

### 3. Transitions thermiques

La température de transition vitreuse dépend fortement de la structure spatiale des liquides ioniques ainsi que des interactions anion/cation.

Les liquides ioniques qui présentent des points de fusion relativement élevés ( $\text{NC}_2\text{N}$  et  $\text{NC}_6\text{N}$ , structure symétrique) sont très cristallins. Nous ne sommes pas parvenus à déterminer leur température de transition vitreuse (Tableau 34 et Figure 100,  $\text{NC}_3\text{N}(\text{C}_2)_2$ ). De plus, leur température de fusion qui correspond à la fusion des régions cristallines demande une énergie très élevée ( $\text{NC}_2\text{N}$  :  $20 \text{ KJ.mol}^{-1}$  et  $\text{NC}_6\text{N}$  :  $22 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ). Pour les autres sels, la détermination de leur  $T_g$  est facile grâce à la distribution désordonnée qui se traduit par une mobilité moléculaire pour des températures supérieures à  $T_g$  (Figure 99 et Figure 100).

Au niveau de la température de fusion, les domaines cristallisés fondent en absorbant une énergie qui est d'autant plus élevée quand l'organisation est très ordonnée. On observe ainsi que l'aire du pic de fusion de  $\text{NC}_4\text{N}$  est plus élevée que celle de  $\text{C}_1\text{NC}_3\text{NC}_1$ .

Les molécules linéaires ( $\text{NC}_4\text{N}$ ) absorbent plus d'énergie de fusion que les molécules ramifiées ( $\text{C}_1\text{NC}_3\text{NC}_1$ ), mais leur cristallisation dégage moins d'énergie. La fusion du réseau cristallin est plus facile chez  $\text{C}_1\text{NC}_3\text{NC}_1$  que chez  $\text{NC}_4\text{N}$ . Ce dernier est alors plus cristallin que  $\text{C}_1\text{NC}_3\text{NC}_1$  après sa  $T_g$ .

Tableau 34 : Transitions thermiques des liquides ioniques à base de diamines monoprotonées.

$\text{R}_2\text{NC}_x\text{NR}_2\text{H}^+$ , Tf	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_f$ ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ )	$\Delta H_c$ ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ )
$\text{NC}_2\text{N}$	-	-	20,60	-
$\text{NC}_3'\text{N}$	-52	-6	0,45	0,89
$\text{NC}_3\text{N}$	-34	-	8,97	-
$\text{C}_1\text{NC}_3\text{NC}_1$	-62	-23	7,44	175
$\text{NC}_3\text{N}(\text{C}_2)_2$	-55	-	13,03	-
$\text{NC}_4\text{N}$	-72	-23	8,46	161
$\text{NC}_6\text{N}$	-	-	22,64	-
$\text{NC}_{10}\text{N}$	-50	-	41,26	-

Le  $\text{NC}_{10}\text{N}$ , Tf bien qu'il ait un faible point de fusion ( $49^\circ\text{C}$ ), est difficile à faire fondre et donc absorbe le plus d'énergie par rapport aux autres liquides ioniques (Tableau 34). Il est probable ici que ce soit la longueur de la molécule qui soit à l'origine de cette forte énergie. On peut proposer qu'une fois cristallisé, le réseau est très organisé (probablement par des liaisons hydrophobe/hydrophobe), la fusion alors requiert une grande quantité d'énergie pour minimiser ces interactions.

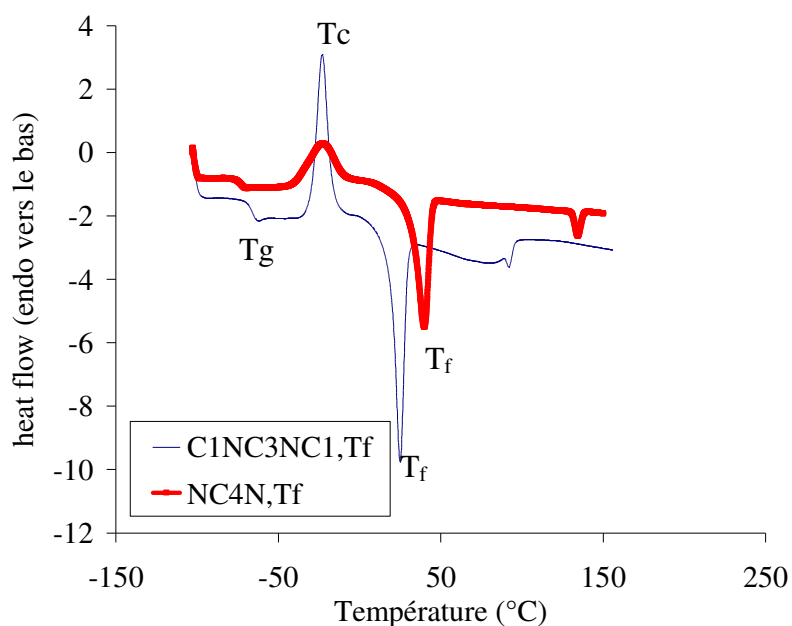


Figure 99 : Thermogrammes de  $\text{C}_1\text{NC}_3\text{NC}_1$ , Tf et  $\text{NC}_4\text{N}$ , Tf.

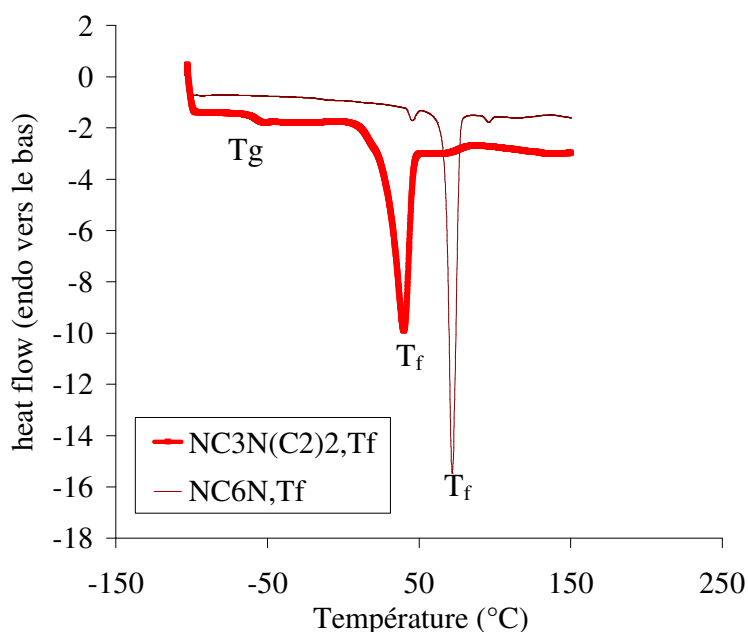


Figure 100 : Thermogrammes de  $\text{NC}_3\text{N}(\text{C}_2)_2$ , Tf et  $\text{NC}_6\text{N}$ , Tf.

#### 4. Dégradation thermique

Selon Angell, la température de perte de masse dépend de la différence d'acidité entre le cation et l'anion [266]. Elle est d'autant plus élevée que la différence de  $pK_a$  est grande. Par exemple, il a démontré que la diaminohexane combinée à l'acide sulfurique se décompose à partir de 220°C, tandis qu'avec l'acide triflique, le sel d'ammonium se décompose à plus haute température (à partir de 300°C) [138]. En effet, l'acide triflique ( $pK_a = -14$ ) est plus acide que l'acide sulfurique ( $pK_a = -3$ ) [267].

Dans ce contexte, concernant l'amine, plus l'azote sera substitué par des groupements alkyles donateurs d'électrons, plus la diamine sera basique et donc plus la dégradation de son monosel de triflate devrait être retardée (Figure 101).

Dans tous les cas, la dégradation commence à partir de 200°C. En effet, la différence de  $pK_a$  entre nos différentes amines est très faible ( $\sim 1$ ), ce qui aboutit à des températures de dégradation très voisines. Mais en comparant par exemple  $NC_3N$ , Tf et  $NC_3N(C_2)_2$ , Tf (Figure 101), on observe l'influence de la substitution qui porte la température de dégradation à 350°C pour le sel substitué, alors que celle de  $NC_3N$  est observée vers 300°C.

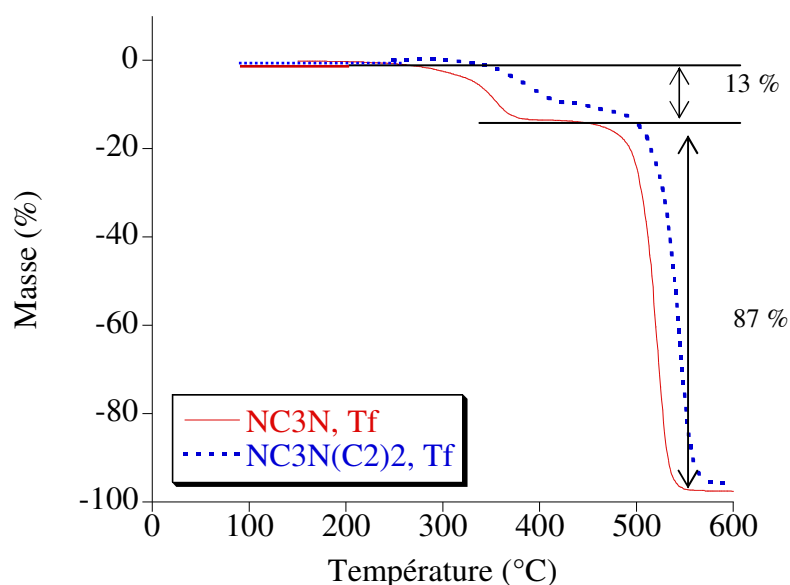


Figure 101 : Dégradation thermique des liquides ioniques.

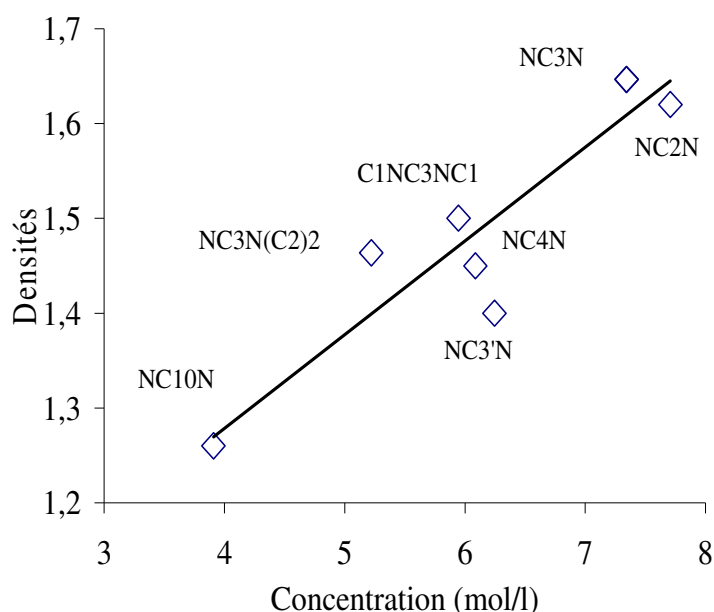
## 5. Densité

Les densités dépendent de la taille des sels (Tableau 35). Elles diminuent pour les sels les plus encombrés [168, 185] (Figure 102), mais elles sont toujours dans la gamme des densités de la littérature [126, 189] et des valeurs obtenues avec les monoamines.

Tableau 35 : Densités des monotriflates de diamines.

	NC <sub>2</sub> N	NC <sub>3</sub> N	NC <sub>3</sub> 'N	C <sub>1</sub> NC <sub>3</sub> NC <sub>1</sub>	NC <sub>3</sub> N(C <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	NC <sub>4</sub> N	NC <sub>10</sub> N
d	1,62	1,65	1,40	1,50	1,46	1,45	1,26

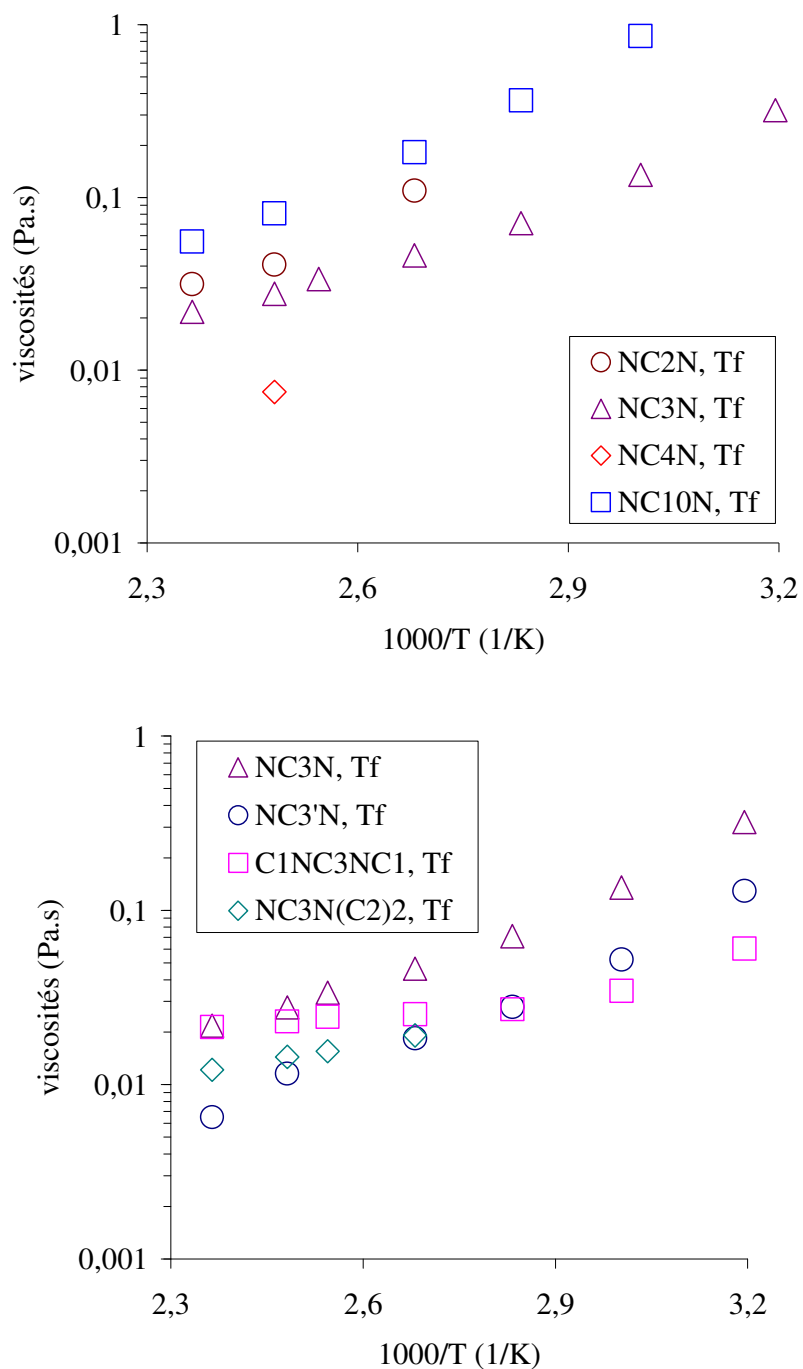
On peut remarquer que les densités des liquides ioniques semblent être corrélées à la concentration du sel dans le liquide ionique (Figure 102).



*Figure 102 : Densités des monotriflates de diammoniums en fonction de leurs concentrations.*

Quand la longueur de la chaîne alkyle augmente, la densité diminue tandis que la présence d'une dissymétrie dans la molécule diminue également la densité (NC<sub>3</sub>N et NC<sub>3</sub>'N). Dans ce contexte, puisque notre objectif est de proposer le liquide ionique le plus conducteur possible, NC<sub>3</sub>N, Tf et NC<sub>2</sub>N, Tf semblent être les meilleurs candidats car ils devraient être caractérisés par une plus grande concentration en porteurs de charge.

## 6. Viscosité



*Figure 103 : Viscosités des monotriflates des diamines en fonction de la température.*

Dans tous les cas, les sels des diamines sont plus visqueux que les monoamines. En effet, la présence de deux azotes (électronégatifs) augmente les interactions entre les ions, ce qui augmente la viscosité. D'une manière générale, une fonction amine supplémentaire



augmente la viscosité du liquide ionique d'un facteur 10. Par exemple, à nombre de carbones équivalent,  $C_2C_1N$ , Tf a une viscosité de 0,0038 Pa.s à 120°C qui monte à 0,037 Pa.s pour  $NC_3N$ , Tf.

La Figure 103 montre que, pour les liquides ioniques issus de diamines symétriques,  $NC_{10}N$  est le plus visqueux. Ceci est dû aux interactions hydrophobes/hydrophobes qui sont plus prononcées quand la chaîne carbonée est plus longue et qui s'ajoutent aux interactions ioniques déjà existantes.

De plus, l'introduction d'une dissymétrie dans la molécule conduit à une diminution de la viscosité (voir comparaison  $NC_3N$ , Tf et  $NC_3'N$ , Tf, Figure 103). Une diminution plus modérée de la viscosité est également observée en substituant un ou les deux azotes de la diamine.

Tableau 36 : Paramètres de l'équation VTF des viscosités.

	$T_0$ (K)	$\eta_0$ (Pa.s)	$E_a$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )
$NC_3N$	189	$0,5 \pm 0,04$	$3 \pm 0,08$
$NC_3N(C_2)_2$	168	$1,5 \pm 0,03$	$0,4 \pm 0,04$
$NC_{10}N$	173	$0,3 \pm 0,01$	$7 \pm 0,04$

Les conductivités de la plupart des sels répondent à un comportement VTF, avec des valeurs d'énergie d'activation en relative bonne adéquation avec les valeurs de viscosités des composés.

## 7. Conductivité

Certains liquides ioniques conduisent au-dessous de leurs points de fusion comme les triflates de  $NC_2N$ ,  $NC_6N$ ,  $NC_{10}N$  et  $NC_3N$  (Figure 104).

Ces conductivités sont de l'ordre des microsiemens ( $0,2 - 60 \mu S.cm^{-1}$ ) pour les trois premiers sels, mais atteignent l'ordre de quelques millisiemens pour  $NC_3N$ , Tf. On en déduit que ces liquides ioniques conduisent dans leurs états cristallins. Cet état est observé en DSC modulée sur la Figure 105 sous forme de transitions solide-solide avant le point de fusion. Ces transitions sont négligeables chez  $NC_{10}N$ , Tf et très faibles pour  $NC_2N$ , Tf et deviennent importante pour  $NC_3N$ , Tf. Cela explique les conductivités élevées

(3 mS.cm<sup>-1</sup> à 20°C et 5 mS.cm<sup>-1</sup> à 30°C) de ce dernier au-dessous de son point de fusion (36°C).

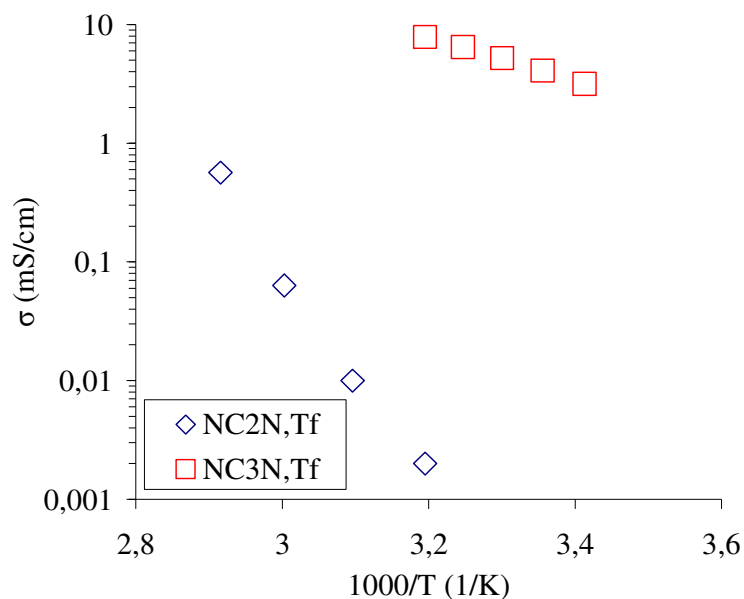


Figure 104 : Conductivités de NC<sub>2</sub>N, Tf et NC<sub>3</sub>N, Tf au-dessous de leurs points de fusion.

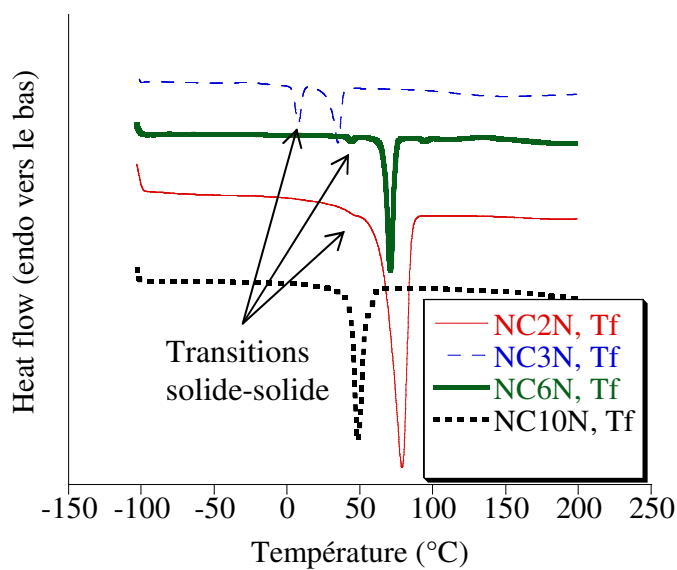
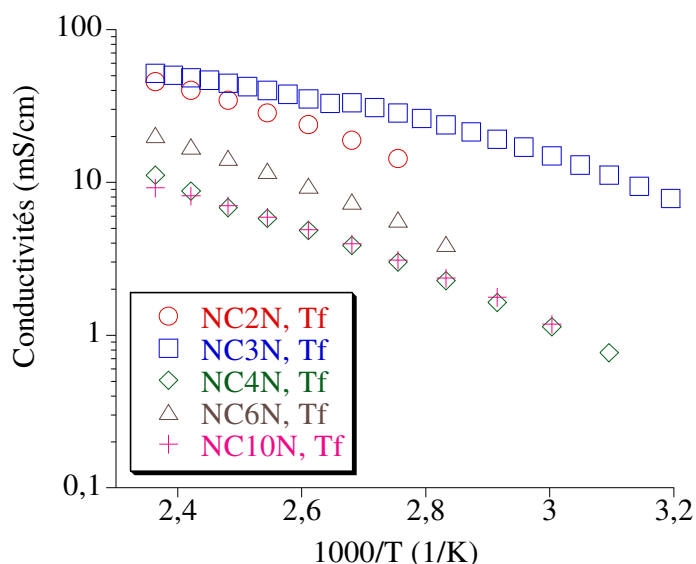


Figure 105 : Thermogrammes des liquides ioniques présentant des transitions solide-solide.

### Liquides ioniques linéaires (types NC<sub>n</sub>N)

Concernant l'étude à  $T > T_f$  pour les diamines de type NC<sub>n</sub>N. La Figure 106 montre que la conductivité n'évolue pas en fonction de la taille de la molécule, mais semble être liée à la

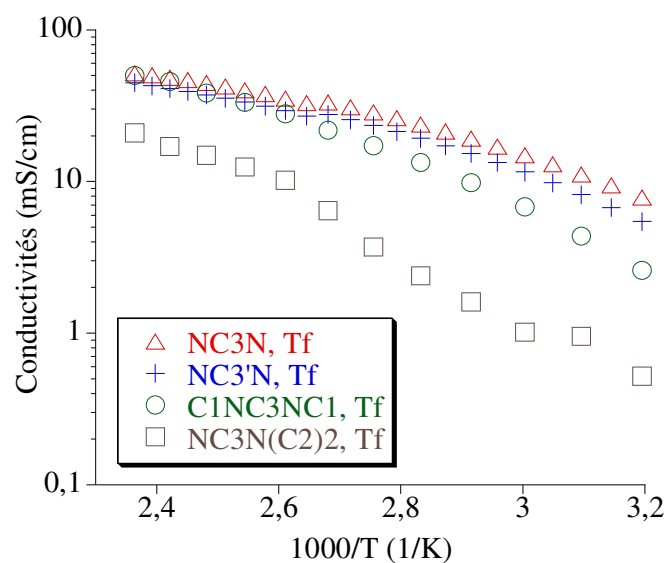
concentration en porteurs de charge dans le liquide ionique.  $\text{NC}_2\text{N}$ , Tf et  $\text{NC}_3\text{N}$ , Tf ayant des concentrations ioniques très proches et les plus élevées (de l'ordre de  $7,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) sont les liquides ioniques les plus intéressants tandis que  $\text{NC}_{10}\text{N}$ , Tf (concentration =  $4,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) est le liquide ionique le moins performant. La viscosité de ces liquides ioniques doit être également considérée ; toutefois les composés les plus visqueux sont ceux qui présentent aussi les plus faibles concentrations en sels.



*Figure 106 : Evolution des conductivités avec l'allongement de la chaîne entre les deux fonctions amines.*

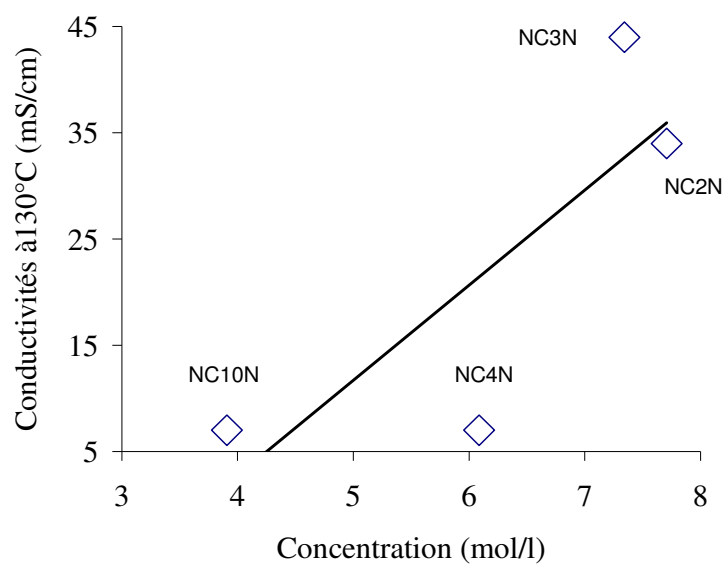
### ***Liquides ioniques à base de diamines substituées ou ramifiées***

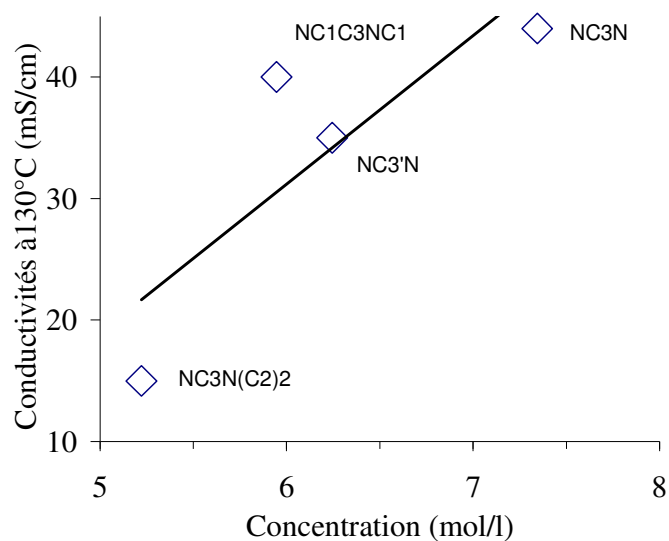
La Figure 107 permet de comparer  $\text{NC}_3\text{N}$ , Tf avec  $\text{NC}_3'\text{N}$ , Tf,  $\text{C}_1\text{NC}_3\text{NC}_1$ , Tf et  $\text{NC}_3\text{N}(\text{C}_2)_2$ . On remarque que  $\text{NC}_3'\text{N}$ , Tf et  $\text{C}_1\text{NC}_3\text{NC}_1$ , Tf présentent des propriétés de conduction très similaires ( $37 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $130^\circ\text{C}$  et  $45 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $150^\circ\text{C}$  pour  $\text{NC}_3'\text{N}$ , Tf et  $38 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $130^\circ\text{C}$  et  $50 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $150^\circ\text{C}$  pour  $\text{C}_1\text{NC}_3\text{NC}_1$ , Tf). Ceci peut être expliqué par le fait que  $\text{C}_1\text{NC}_3\text{NC}_1$ , Tf est caractérisé par une concentration en porteurs de charge inférieure à celle de  $\text{NC}_3'\text{N}$ , Tf, tandis que ce dernier présente une viscosité relativement élevée. Ces deux effets antagonistes expliquent les conductivités proches pour ces deux composés. En revanche pour  $\text{NC}_3\text{N}(\text{C}_2)_2$ , Tf qui a la plus petite valeur de densité et la moins importante concentration en sel (dans le liquide ionique pur), les conductivités sont relativement faibles ( $15 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $130^\circ\text{C}$  et  $21 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $150^\circ\text{C}$ ). Bien évidemment  $\text{NC}_3\text{N}(\text{C}_2)_2$ , Tf dont les caractéristiques de viscosité et de densité sont intermédiaires, est légèrement moins conducteur que  $\text{NC}_3'\text{N}$ , Tf et  $\text{C}_1\text{NC}_3\text{NC}_1$ , Tf.



*Figure 107 : Conductivités des différentes formes de la diaminopropane mono-protonnées.*

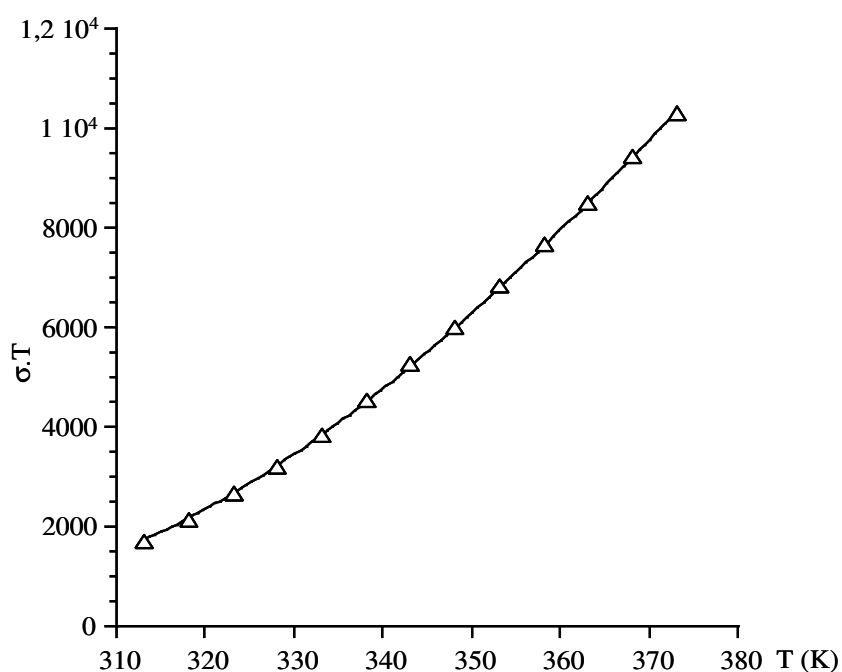
Globalement, la conductivité protonique suit la taille des liquides ioniques en tenant compte des transitions thermiques. Ordre décroissant des conductivités :  $\text{NC}_3\text{N} > \text{NC}_3'\text{N} > \text{NC}_2\text{N} > \text{C}_1\text{NC}_3\text{NC}_1 > \text{NC}_3\text{N}(\text{C}_2)_2 > \text{NC}_4\text{N} > \text{NC}_6\text{N} > \text{NC}_{10}\text{N}$ .





*Figure 108 : Conductivités à 130°C des liquides ioniques en fonction de leurs concentrations molaires.*

On peut remarquer (Figure 108) que les conductivités ne sont pas parfaitement corrélées à la concentration en porteurs de charges contrairement aux monoammoniums.



*Figure 109 : Evolution de  $\sigma T$  en fonction de  $T$  pour  $NC_3'N$  :  $\Delta$  points expérimentaux ; courbe en trait plein : ajustements des points expérimentaux par une fonction biexponentielle.*

D'autre part, en portant la conductivité en échelle logarithmique en fonction de l'inverse de la température (Figure 106, Figure 107), nous trouvons que les liquides ioniques ne répondent pas de manière satisfaisante à la loi VTF (avec  $T_0 = T_g - 50$ ).

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{R(T - T_0)}\right)$$

En revanche, en s'appuyant sur les travaux de Souquet *et al.* [268], nous observons une excellente corrélation entre les mesures de conductivité et l'équation suivante :

$$\sigma T = A_3 \exp\left(\frac{-B_3}{R(T - T_0)} - \frac{B_3'}{RT}\right)$$

dans laquelle les contributions VTF et Arrhénius sont prises en compte. Dans ce cas  $B_3'$ , peut être corrélé à l'énergie de dissociation des ions. Cette meilleure corrélation montre que la conductivité résulte de deux processus en parallèle, le premier processus étant véhiculaire tandis que le second permet de vérifier qu'une conduction par saut du proton a également lieu, expliquant la relative mauvaise corrélation  $\sigma = f$  [porteurs de charge]. Bien que compte tenu de la faible gamme de température exploitable, il s'avère délicat de comparer les valeurs de  $B_3$  et  $B_3'$  selon la nature du liquide ionique, il ressort que  $B_3'$  est toujours négatif (de l'ordre de -0,2 à -0,4 eV) démontrant que les interactions ion/liquide ionique sont plus fortes que celles liquide ionique/liquide ionique [268].

## 8. Fragilité

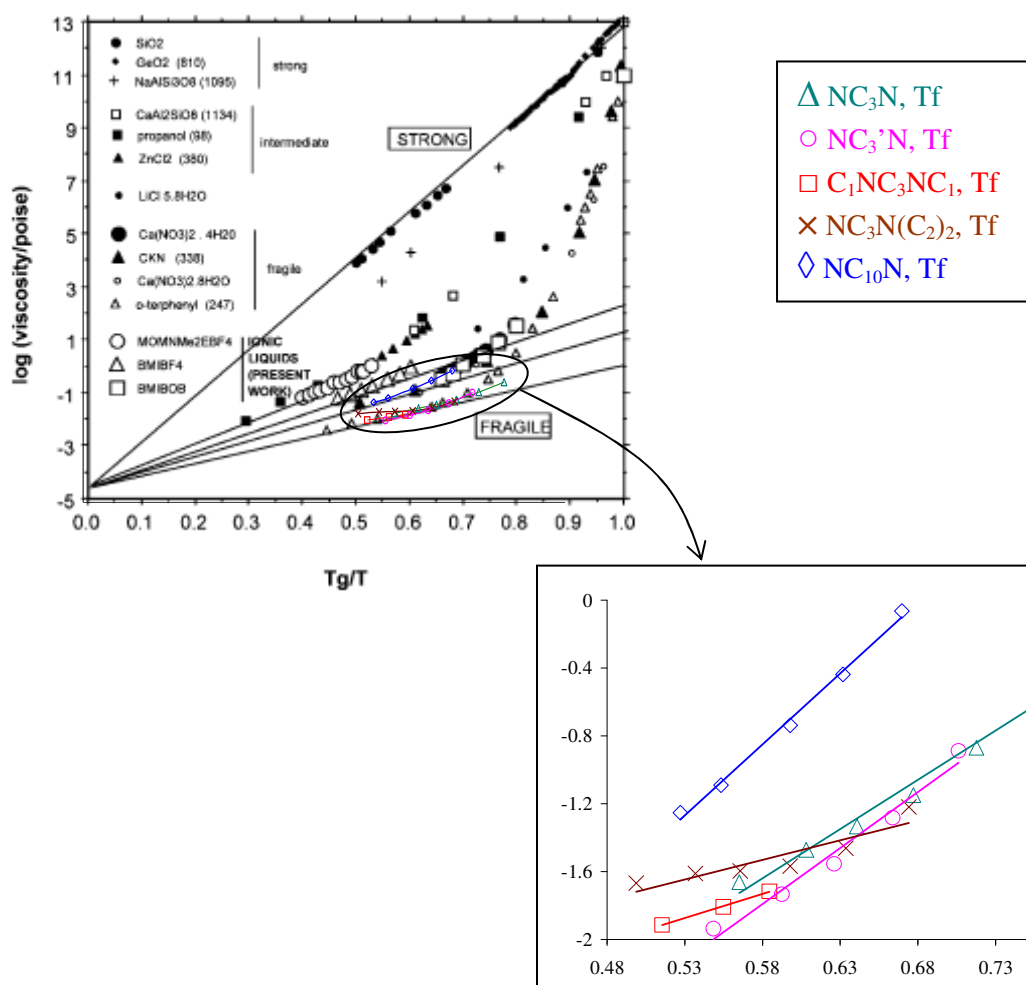


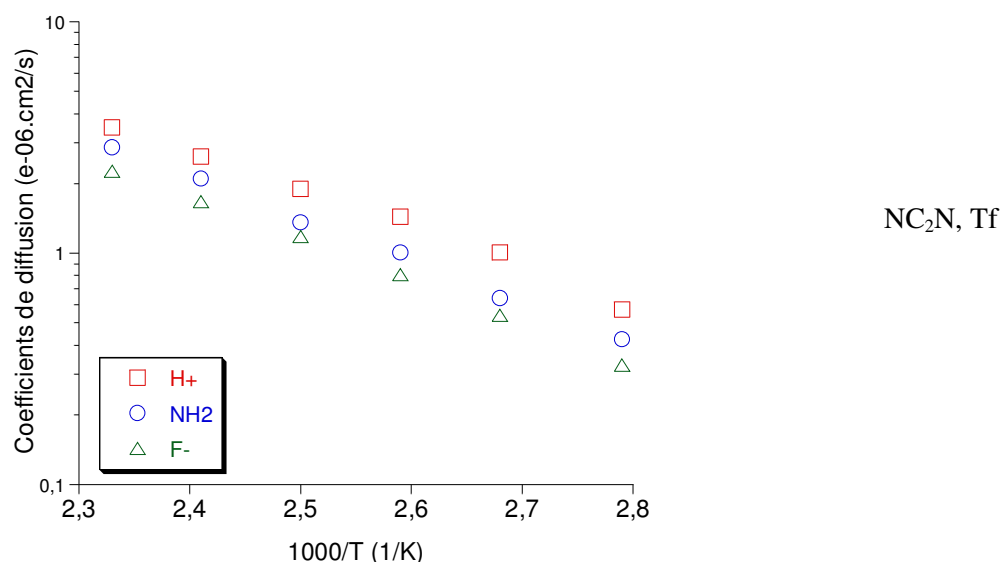
Figure 110 : Tracé de la fragilité des monoflates de diamines.

La Figure 110 présente le diagramme d'Angell avec les deux domaines de températures et les trois domaines de fragilités des liquides ioniques. Nous avons trouvé que les deux liquides ioniques sont situés dans le domaine de fragilité intermédiaire. Ils sont alors moins fragiles que les liquides ioniques à base de monoamines du deuxième chapitre.

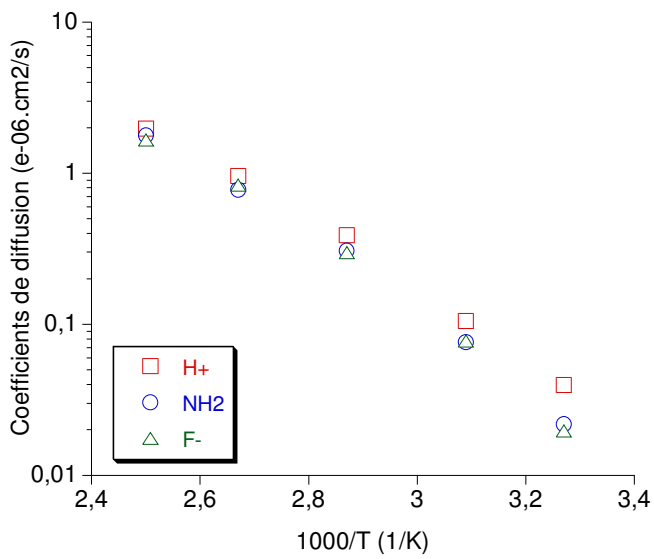
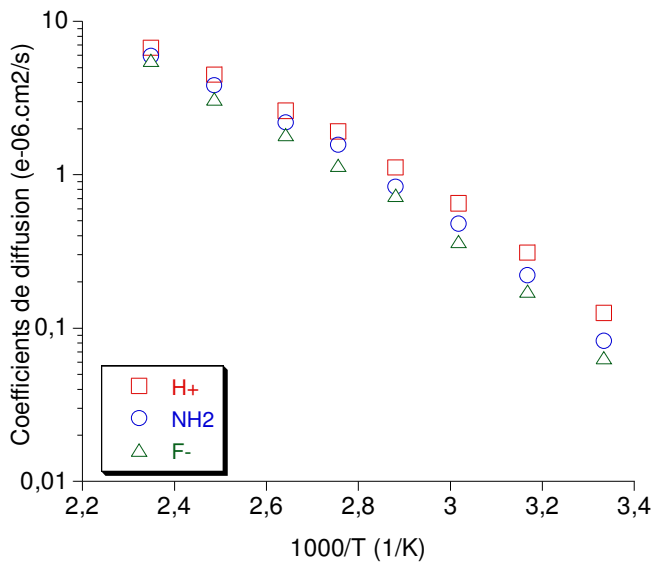
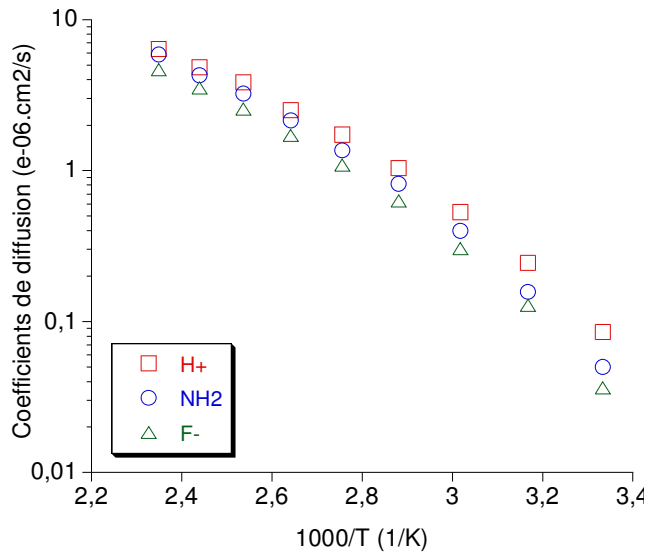
## 9. Coefficient de diffusion

Comme évoqué dans le cas de monoamines contenant de l'eau, il est possible que pour les diamines monoprotonnées la conduction puisse suivre deux voies : la voie véhiculaire et celle par saut du proton d'un azote vers un autre. L'analyse par RMN a permis de voir que, sauf pour  $\text{NC}_4\text{N}$ , Tf dont  $D(\text{H}^+)$  est égal à  $D(\text{amine})$ , la quasi-totalité des sels étudiés présentent une mobilité du proton systématiquement supérieure à celle de l'amine

(Figure 111). Ceci montre que, dans ces cas, la contribution par saut du proton n'est pas négligeable. On remarque également qu'en élevant la température, les liquides ioniques tendent à se comporter comme les monoamines, le rapport  $D(\text{H}^+)/D(\text{amine})$  tendant vers l'unité. Ce résultat montre que la contribution du transport véhiculaire augmente avec l'élévation de température. Il est probable que ceci soit dû à la variation de viscosité. A basse température, la viscosité trop élevée empêche le transport véhiculaire. En revanche, le déplacement du proton (inter et intramoléculaire), requérant de très faibles déplacements de la molécule, n'est pas affecté par cette relative haute viscosité. En augmentant la température, la viscosité diminue et permet une mobilité accrue des ions. Bien évidemment,  $\text{NC}_3\text{N}$ , Tf et  $\text{NC}_3'\text{N}$ , Tf (Figure 111), qui sont les plus conducteurs, ont les coefficients de diffusion les plus élevés ( $\text{H}^+$  : de l'ordre de  $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $130^\circ\text{C}$ ). Il faut également remarquer qu'en comparant les coefficients de diffusion de l'amine (qui tient compte de la diffusion de l'amine libre et de celle protonée) et de l'anion triflate, que le rapport  $D_{\text{anion}}/D_{\text{amine}}$  est conditionné par l'encombrement stérique de l'amine. Par exemple pour des amines de petite taille ( $\text{NC}_2\text{N}$ ,  $\text{NC}_3\text{N}$  et  $\text{NC}_3'\text{N}$ ), le rapport  $D_{\text{anion}}/D_{\text{amine}}$  est inférieur à 1, tandis que pour des amines plus encombrées telles que  $\text{C}_1\text{NC}_3\text{NC}_1$  et  $\text{NC}_3\text{N}(\text{C}_2)_2$ ,  $D_{\text{anion}}/D_{\text{amine}}$  est supérieur à 1.







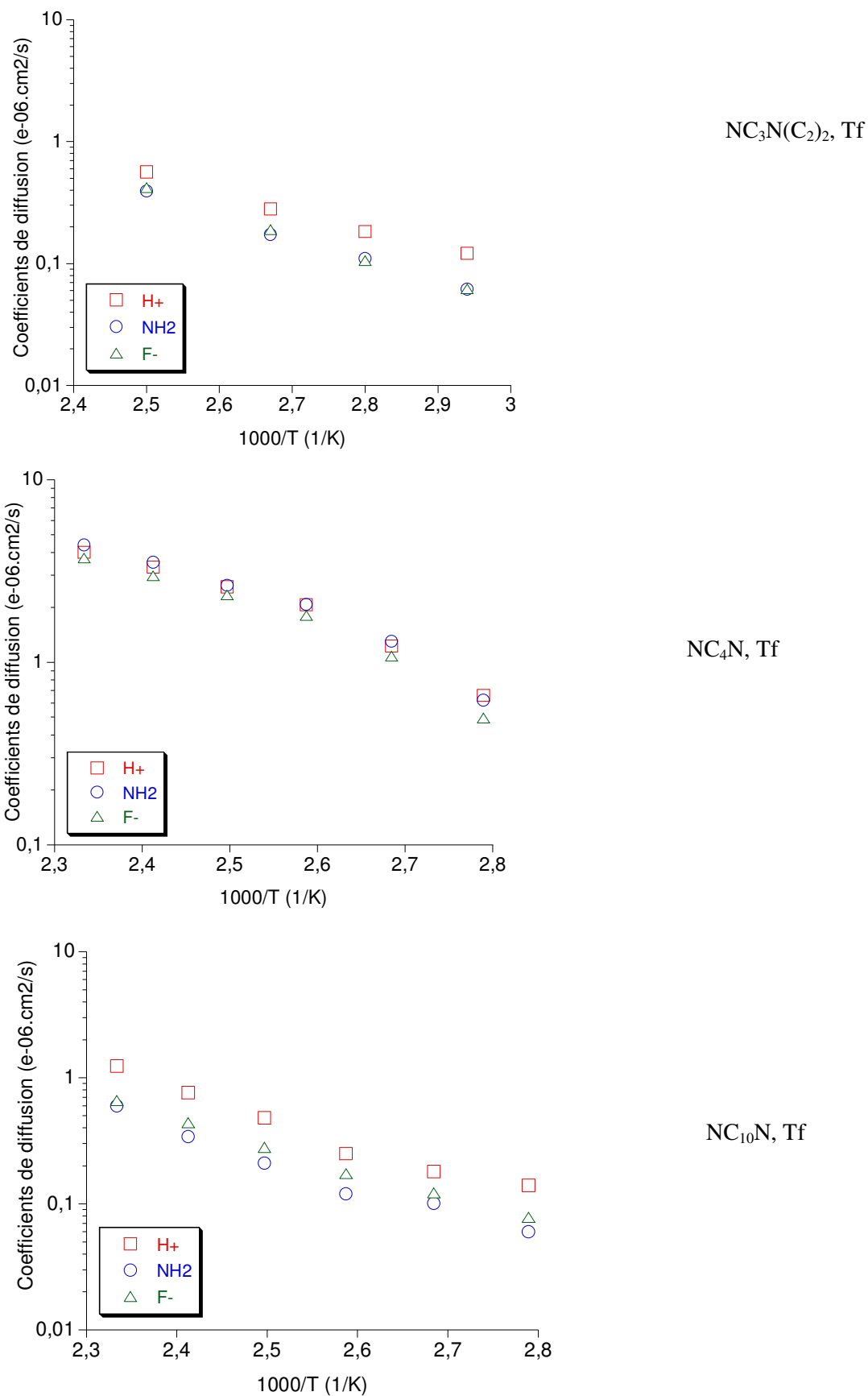
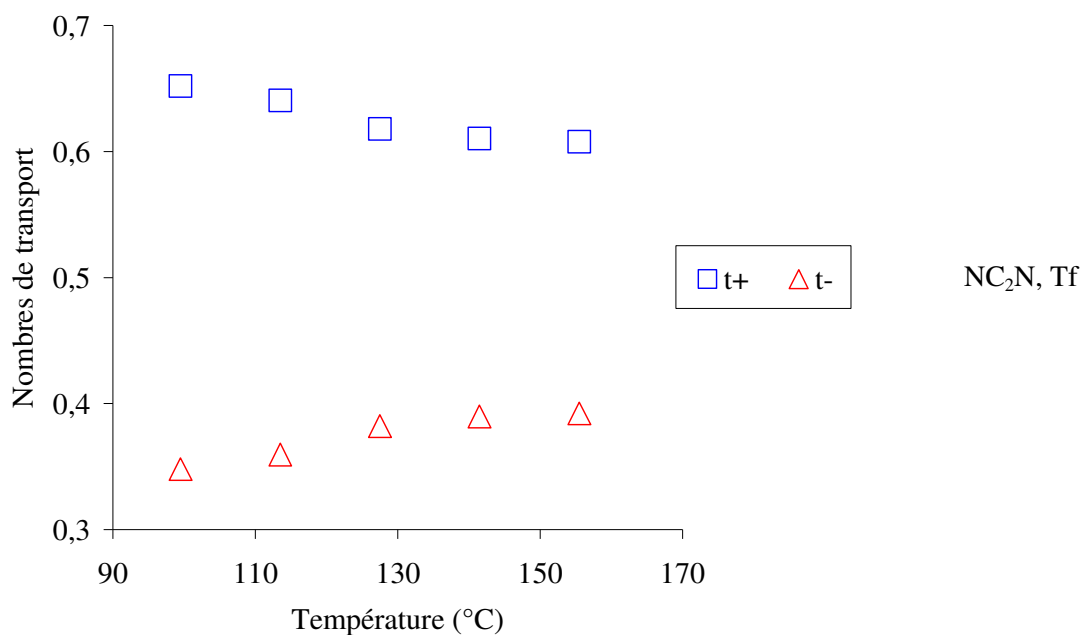
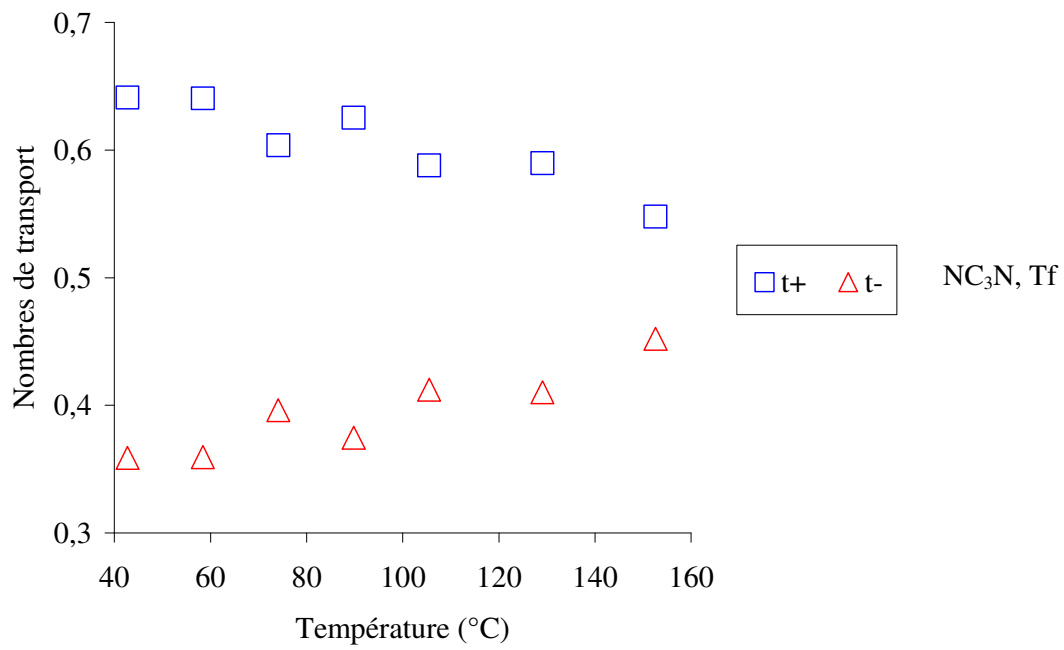
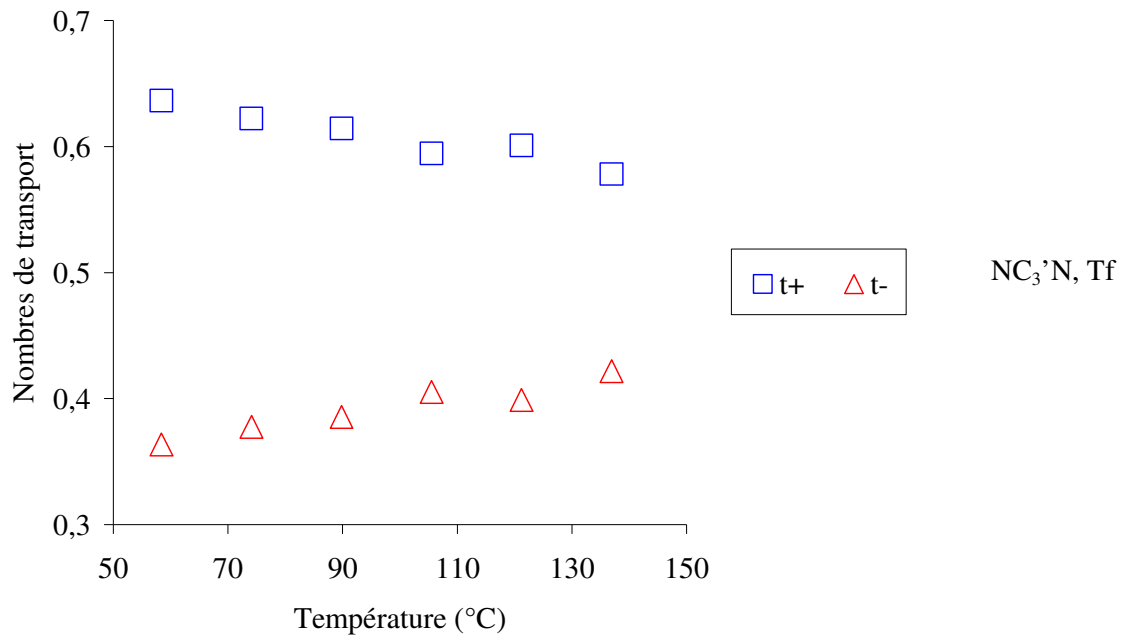


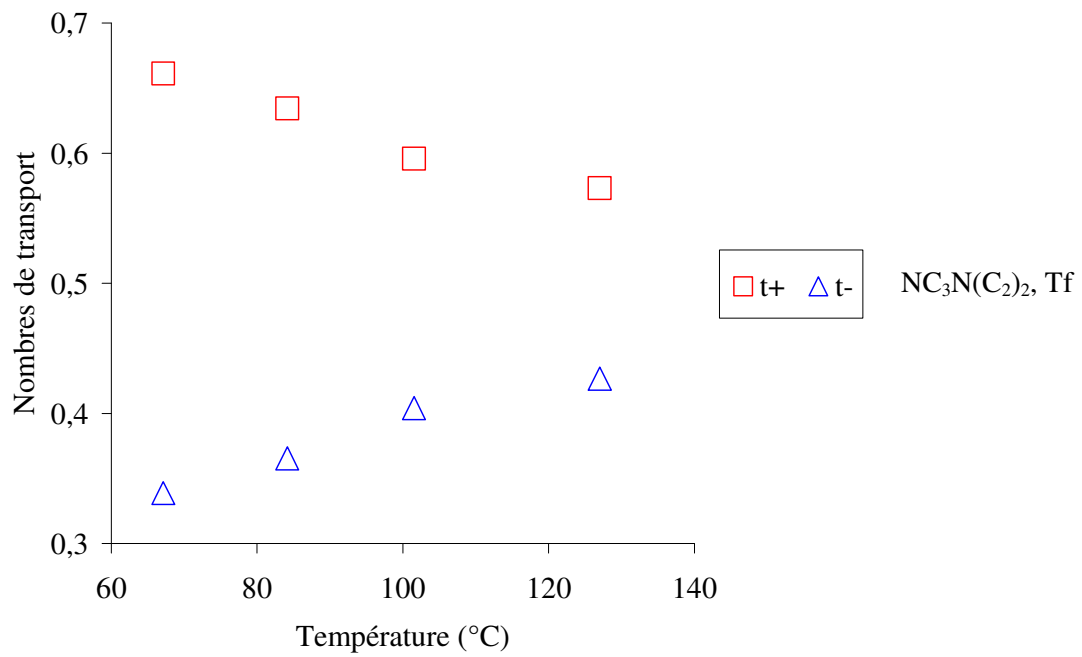
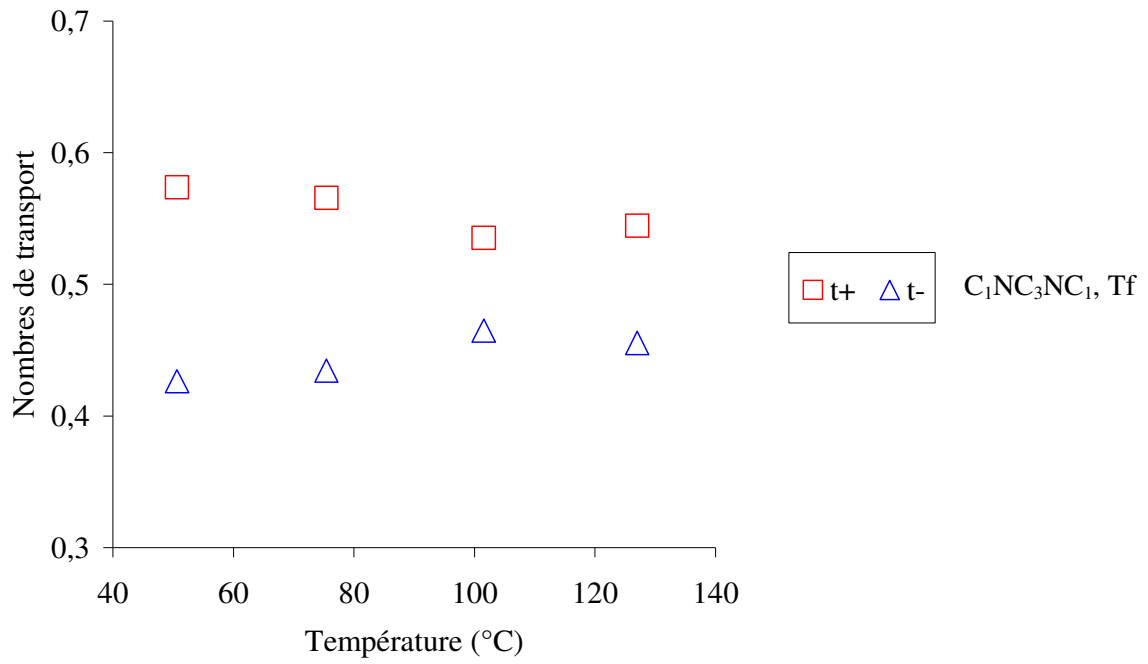
Figure 111 : Coefficients de diffusion du proton, de la diamine et de l'anion relatifs aux liquides ioniques.

Concernant les nombres de transport, les spectres RMN  $^1\text{H}$  ne permettent pas de distinguer les protons libres des protons associés à l'amine, alors  $t^+ = D_{H^+} / (D_{H^+} + D_{\text{triflate}})$ . De plus, en considérant que la conduction suit deux processus (véhiculaire et par saut),  $t^+$  prend en compte ces deux mécanismes. La Figure 112 permet de comparer les liquides ioniques entre eux. On remarque, dans tous les cas, qu'à relativement basse température,  $t^+$  est bien supérieur à  $t^-$ , avec des valeurs de  $t^+$  proche de 0,7 pour  $(\text{NC}_3\text{N}(\text{C}_2)_2)_2$ , Tf à  $65^\circ\text{C}$ . Ce dernier résultat confirme que la contribution de Grotthuss est non négligeable. En effet,  $\text{NC}_3\text{N}(\text{C}_2)_2$ , Tf présente un cation de relative grande taille ; en ne considérant que le processus de conduction véhiculaire, cet encombrement devrait conduire, pour le moins, à une valeur de  $t^+$  proche de celle de  $t^-$  voire même inférieure si l'encombrement est suffisant.

Bien évidemment, l'augmentation de la température, contribue à la diminution de la viscosité et donc de la contribution de conduction par saut de proton. On remarque toutefois, que pour les liquides ioniques de grande viscosité tel que  $\text{NC}_{10}\text{N}$ , Tf l'influence de la température est moins prononcée que pour ceux de plus faible viscosité comme  $\text{NC}_3\text{N}$ , Tf. En effet, pour ce dernier, le rapport  $t^+/t^-$  initialement (à  $40\text{-}60^\circ\text{C}$ ) égal à 1,85 devient proche de 1,2 à  $150^\circ\text{C}$ , alors que ce rapport reste quasiment constant pour  $\text{NC}_{10}\text{N}$ , Tf dans une large fenêtre de température ( $t^+/t^-$  de l'ordre de 1,8-1,9).







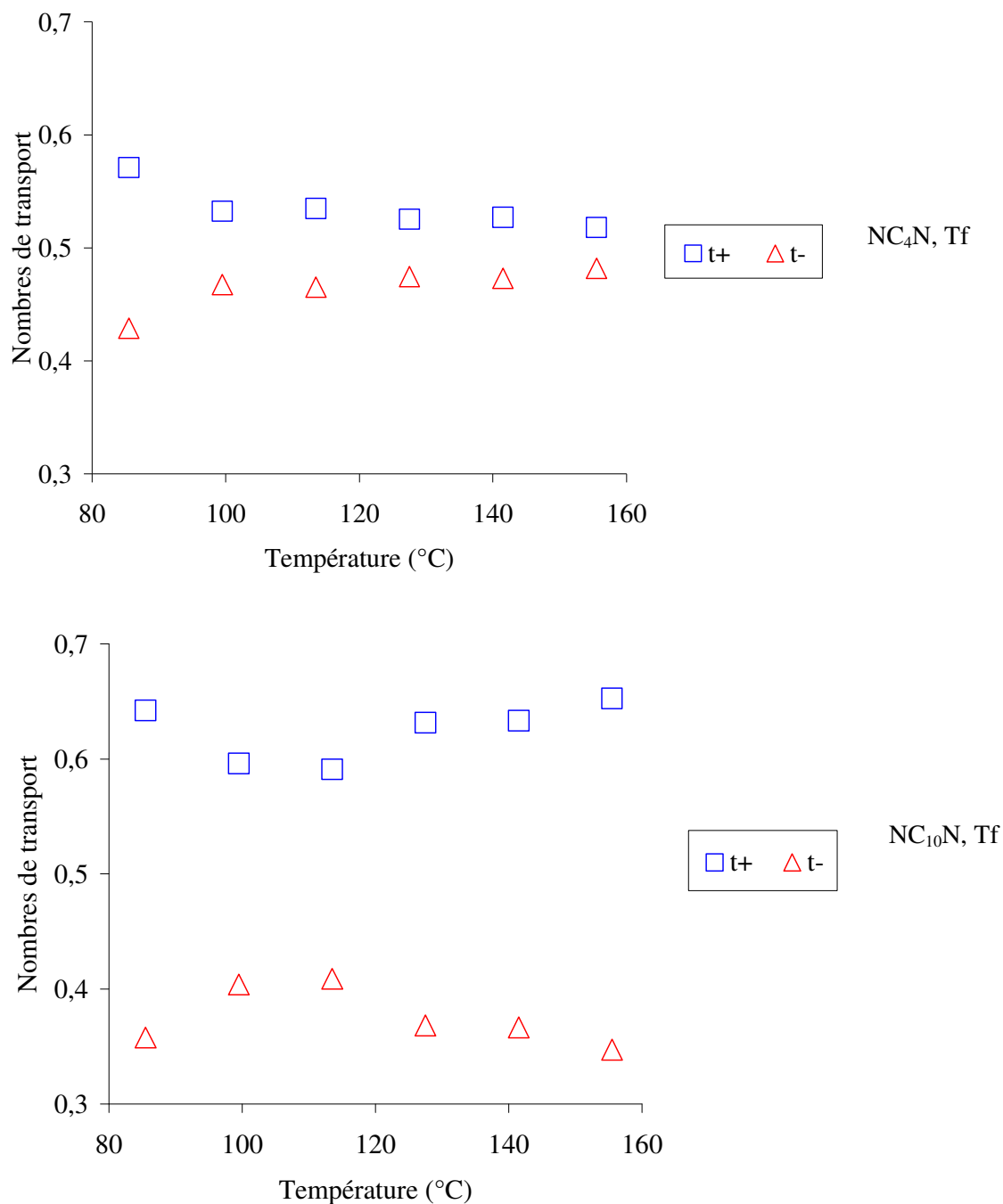


Figure 112 : Nombres de transport cationiques et anioniques relatifs aux liquides ioniques.

Tableau 37 : Estimation de la contribution par saut de proton à 80°C et 130°C pour les liquides ioniques issus de diamines.

	$\text{NC}_2\text{N, Tf}$	$\text{NC}_3\text{N, Tf}$	$\text{NC}_3'\text{N, Tf}$	$\text{NC}_4\text{N, Tf}$	$\text{C}_1\text{NC}_2\text{NC}_1, \text{Tf}$	$\text{NC}_3\text{N}(\text{C}_2)_2, \text{Tf}$
80°C	-	0,24	0,41	-	0,23	0,44
130°C	0,38	0,14	0,31	0,12	0,14	0,25

Nous avons tenté de déterminer la contribution du mécanisme Grotthuss par rapport au mécanisme véhiculaire. Cette contribution peut être estimée en considérant que  $D_{H^+(libre)}$  est représentatif de ce mécanisme de conduction. Par RMN  $^1H$ , nous ne disposons que de valeurs de coefficients de diffusion globales telles que  $D_{H^+} = D_{H^+(libre)} + D_{H^+(ammonium)}$  et  $D_{amine} = D_{amine(libre)} + D_{ammonium}$ . Toutefois, dans la littérature [185] comme dans notre étude des liquides issus de monoamines, il apparaît que  $D_{cation}$  est très proche de  $D_{anion}$  pour des ions de tailles similaires. Dans ces conditions, nous pouvons alors estimer que  $D_{H^+(libre)} = D_{H^+} - D_{anion}$ . Ainsi le rapport  $\frac{D_{H^+} - D_{anion}}{D_{H^+}}$  devrait donner une bonne estimation de la contribution Grotthuss. Le Tableau 37 regroupe quelques valeurs de cette contribution à deux températures (130°C et 80°C).

On remarque, comme évoqué précédemment, que la contribution de conduction par saut du proton devient plus importante pour des basses températures. De plus, il est important de noter qu'à 80°C, les plus fortes contributions de Grotthuss sont observées pour les sels dissymétriques ( $NC_3^+N^-$ , et  $NC_3N(C_2)_2$ , Tf). Ceci est illustré par la comparaison de cette contribution de liquides ioniques de structures très proches  $NC_3^+N^-$ , Tf et  $NC_3N$ , Tf (Figure 113).

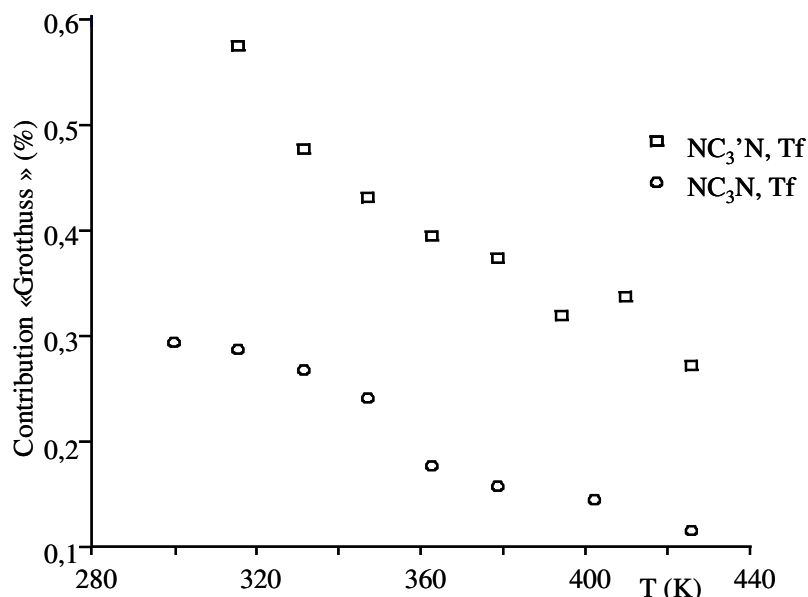
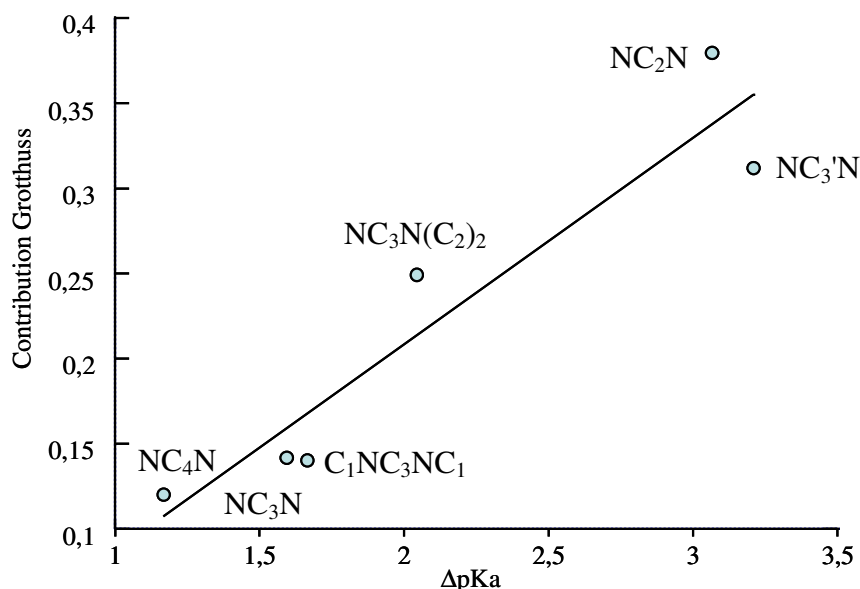


Figure 113 : Contribution de Grotthuss (%) en fonction de la température pour  $NC_3^+N^-$ , Tf et  $NC_3N$ , Tf.

On peut également observer que la variation de la contribution de Grotthuss est corrélée à la différence de  $pK_a$  des diamines. En effet plus la différence de  $pK_a$  entre les deux fonctions amine de la diamine est élevée, plus la contribution de Grotthuss est importante (Figure 114).



*Figure 114 : Contribution de Grotthuss (%) en fonction de la différence  $pK_a$  des diamines pour les liquides ioniques.*

### **Taux de dissociation**

Dans le cas des diamines compte tenu que la contribution par saut du proton est importante, il est difficile de pouvoir déterminer le taux de dissociation ( $\zeta$ ) des liquides ioniques en calculant le rapport  $\Lambda_{imp}/\Lambda_{RMN}$ . En effet pour la plupart de liquides ioniques ce rapport atteint des valeurs supérieures à 100 % à relative basses températures. A plus haute température, la contribution par saut devenant moins importante, nous avons tenté de déterminer le rapport  $\Lambda_{imp}/\Lambda_{RMN}$ . Toutefois même dans ces conditions, l'estimation du taux de dissociation est erronée puisque dans la plupart des cas, le rapport  $\Lambda_{imp}/\Lambda_{RMN}$  reste trop élevé (30-60 %) (Figure 115, Figure 116). Seul NC<sub>4</sub>N, Tf dont les coefficients de diffusion du proton et de l'amine sont similaires a permis d'estimer le taux de dissociation sans tenir compte de la contribution Grotthuss, nous obtenons un  $\zeta$  quasi-constant de 8,5 - 8,9 %, valeur inférieure mais proche de celles déterminées pour les monoamines. Il faut noter que le caractère constant de ce taux de dissociation avait déjà été observé par Watanabe *et coll.* [185].



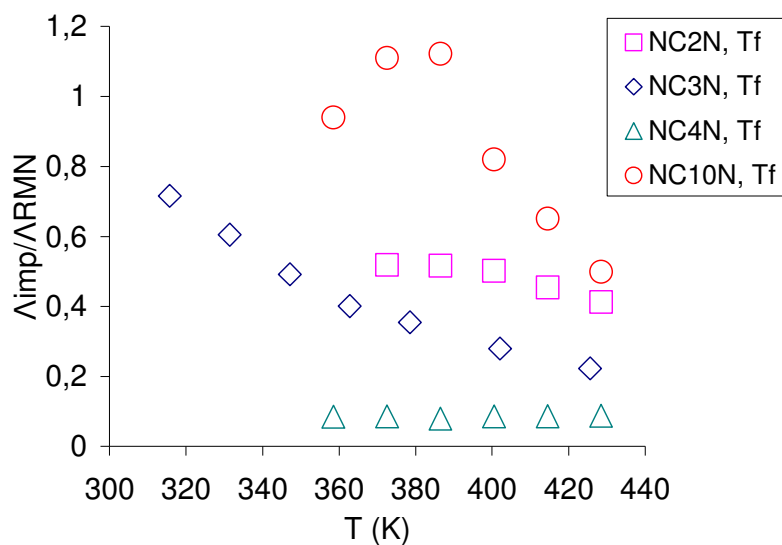


Figure 115 : Rapport des conductivités molaires des liquides ioniques à chaîne linéaire en fonction de la température.

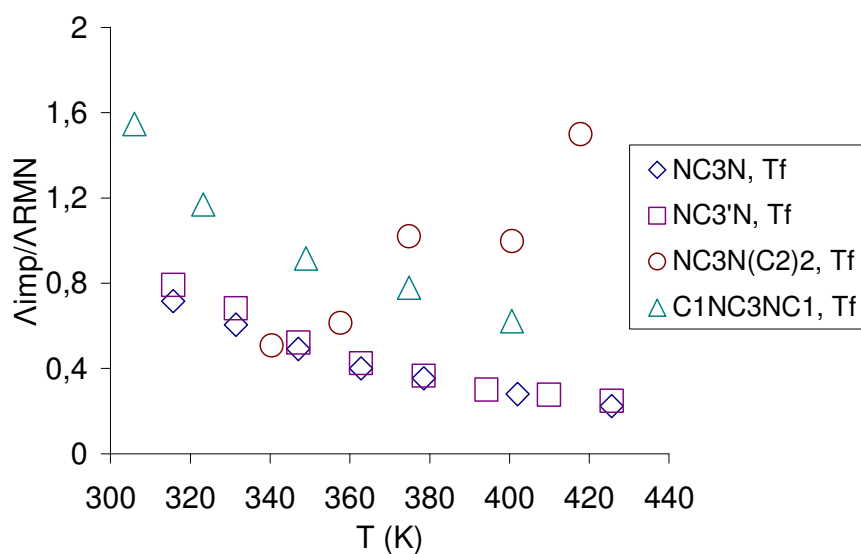


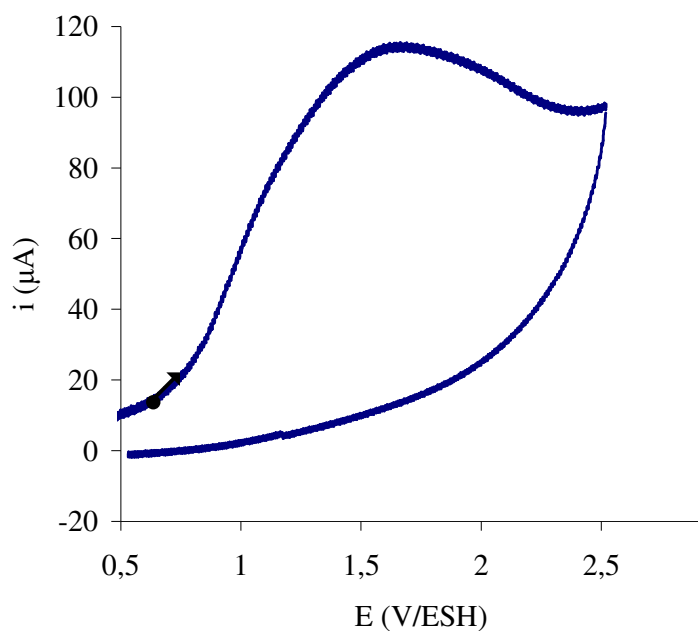
Figure 116 : Rapport des conductivités molaires des liquides ioniques à chaîne ramifiée en fonction de la température.

## 10. Stabilité électrochimique

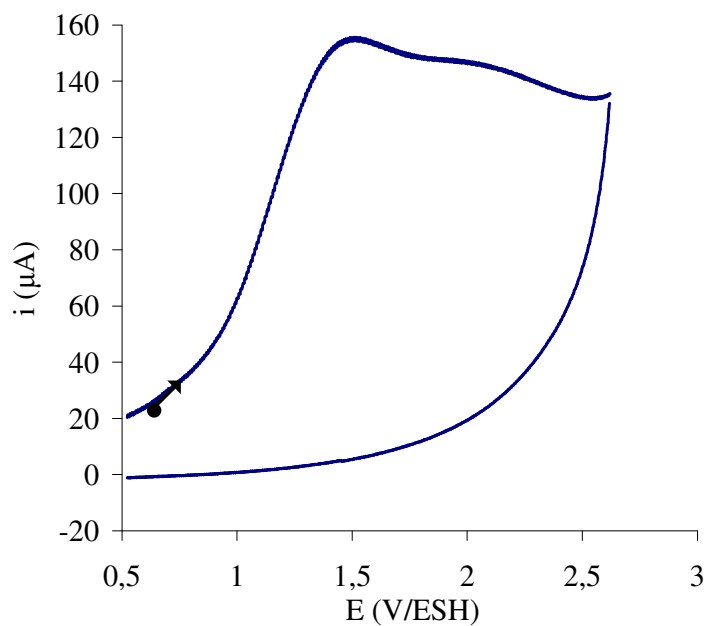
### Stabilité électrochimique des diamines

La fenêtre électrochimique des diamines est affectée par l'oxydation des deux fonctions amines. Les systèmes sont tous irréversibles et très larges. Le transfert d'électrons est probablement associé à de fort phénomène d'adsorption.

Dans certains cas, on parvient à distinguer deux processus d'oxydation successifs qui sont dus à l'oxydation des deux groupements amines (Figure 117), l'amine la plus facilement oxydable étant celle qui est la plus substituée (Figure 118).



*Figure 117 : Voltampérogramme de l'oxydation de  $C_{12}NC_3NC_1$  en milieu  $CH_3CN + 0,1M TBAP$ .*

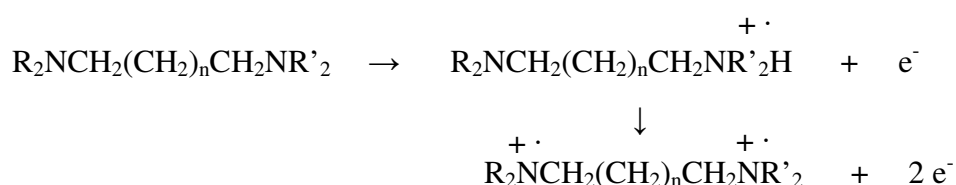


*Figure 118 : Voltampérogramme de l'oxydation de  $NC_2N$  en milieu  $CH_3CN + 0,1M TBAP$ .*

Bien qu'il soit difficile d'exploiter les résultats compte tenu de la faible précision des valeurs de Epa (fort phénomène d'adsorption), on peut vérifier que l'amine la plus substituée s'oxyde le plus facilement ( $\text{NC}_3\text{N}(\text{C}_2)_2$ ) puis apparaît ensuite  $\text{NC}_6\text{N}$ . Les autres composés (Tableau 38) s'oxydant à des potentiels très proches ( $\sim 1,6$  V/ESH). Étonnamment,  $\text{C}_1\text{NC}_3\text{NC}_1$  dont la valeur d'Epa aurait dû être inférieure à  $\text{NC}_3\text{N}$ , apparaît au potentiel le plus élevé de toute la série. Dans ce cas, le système en oxydation est très large, ce qui ne permet pas de distinguer les deux processus anodiques (Figure 117). Epa n'est donc pas représentatif du premier processus d'oxydation.

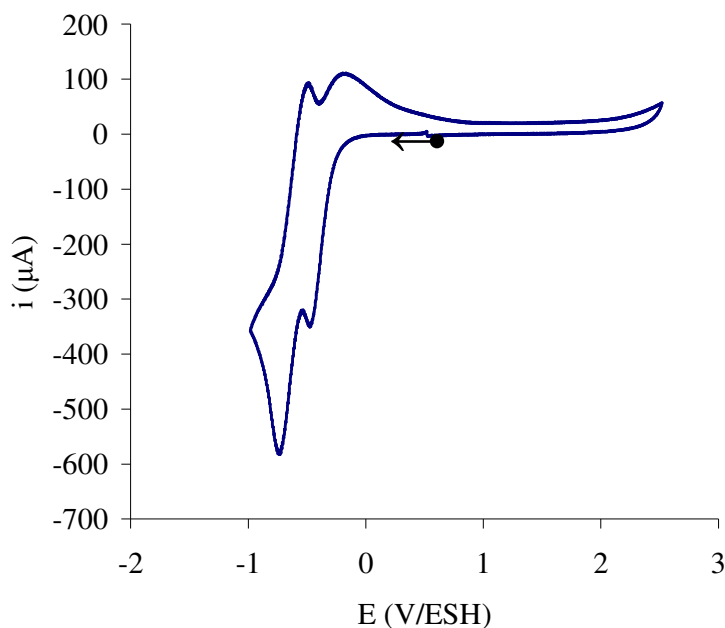
Tableau 38 : Stabilité électrochimique des diamines.

Diamines	Epa <sub>1</sub> (V/ESH)	Epa <sub>2</sub> (V/ESH)
$\text{NC}_2\text{N}$	1,6	2
$\text{NC}_3'\text{N}$	1,63	1,82
$\text{NC}_3\text{N}$	1,55	2,3
$\text{C}_1\text{NC}_3\text{NC}_1$	1,2	1,7
$\text{NC}_3\text{N}(\text{C}_2)_2$	1,2	1,4
$\text{NC}_4\text{N}$	1,5	2
$\text{NC}_6\text{N}$	1,4	1,84
$\text{NC}_{10}\text{N}$	1,7	-

*Figure 119 : Réaction d'oxydation des diamines en radical cation.*

### **Stabilité électrochimique des liquides ioniques**

Les sels diprotonés sont testés pour comprendre l'effet de la diprotonation sur les propriétés électrochimiques. Ils présentent deux systèmes réversibles relatifs à la réduction des deux fonctions ammoniums qui sont d'acidités différentes (Figure 120).



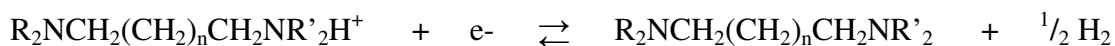
*Figure 120 : Voltampérométrie du  $^+H_3NC_3NH_3^+$ , 2Tf en milieu  $CH_3CN + 0,1M TBAP$ .*

Les liquides ioniques à base de diamines sont monoprotonnés, ils présentent alors deux signatures électrochimiques :

- une étape d'oxydation due à la présence d'une amine libre.
- une étape de réduction du proton associée à l'amine la plus basique (Figure 121).

Concernant l'étape d'oxydation, la comparaison des courbes des diamines libres et des liquides ioniques correspondants, montre que l'oxydation est repoussée vers les potentiels plus positifs. Il faut rappeler que l'oxydation comme la protonation concerne l'amine la plus basique (et donc la plus substituée). En conséquence en protonant la diamine, l'étape d'oxydation est centrée sur l'amine restante c'est-à-dire la moins basique et donc la plus difficilement oxydable.

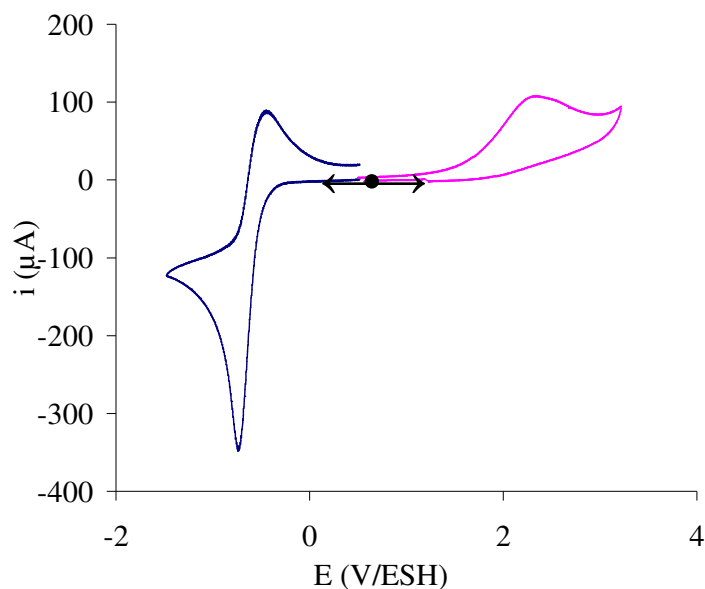
Concernant l'étape de réduction, d'un point de vue thermodynamique plus l'amine est basique (et donc la plus substituée) plus la réduction du proton devrait être difficile. Cependant, les valeurs de  $\Delta E_p$  montrent que de forts phénomènes d'adsorption sont couplés au transfert d'électron rendant très difficile la comparaison des valeurs de  $E_{pc}$  et de  $(E_{1/2})$ . Par exemple,  $NC_3N(C_2)_2$ , Tf est plus facilement réductible que  $NC_3N$ , Tf, alors que ce dernier est issu de l'amine la moins basique. L'ensemble des données électrochimiques est résumé dans le Tableau 39.



*Figure 121 : Réaction électrochimique des liquides ioniques monoprotés.*

Tableau 39 : Stabilité électrochimique des sels à base de diamines.

Sels diamines	E <sub>pc1/2</sub> (V/ESH)	ΔE <sub>pc</sub> (mV)	E <sub>pa</sub> (V/ESH)
NC <sub>2</sub> N, Tf	-0,96	580	1,95
NC <sub>3</sub> 'N, Tf	-0,71	310	1,83
NC <sub>3</sub> N, Tf	-0,75	370	2,30
C <sub>1</sub> NC <sub>3</sub> NC <sub>1</sub> , Tf	-0,99	720	1,70
NC <sub>3</sub> N(C <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , Tf	-0,62	420	1,40
NC <sub>4</sub> N, Tf	-1,3	970	2
NC <sub>6</sub> N, Tf	-0,9	650	1,84
NC <sub>10</sub> N, Tf	-0,88	640	-



*Figure 122 : Voltampérogramme du NC<sub>3</sub>N, Tf.*

## 11. Diagramme de Walden

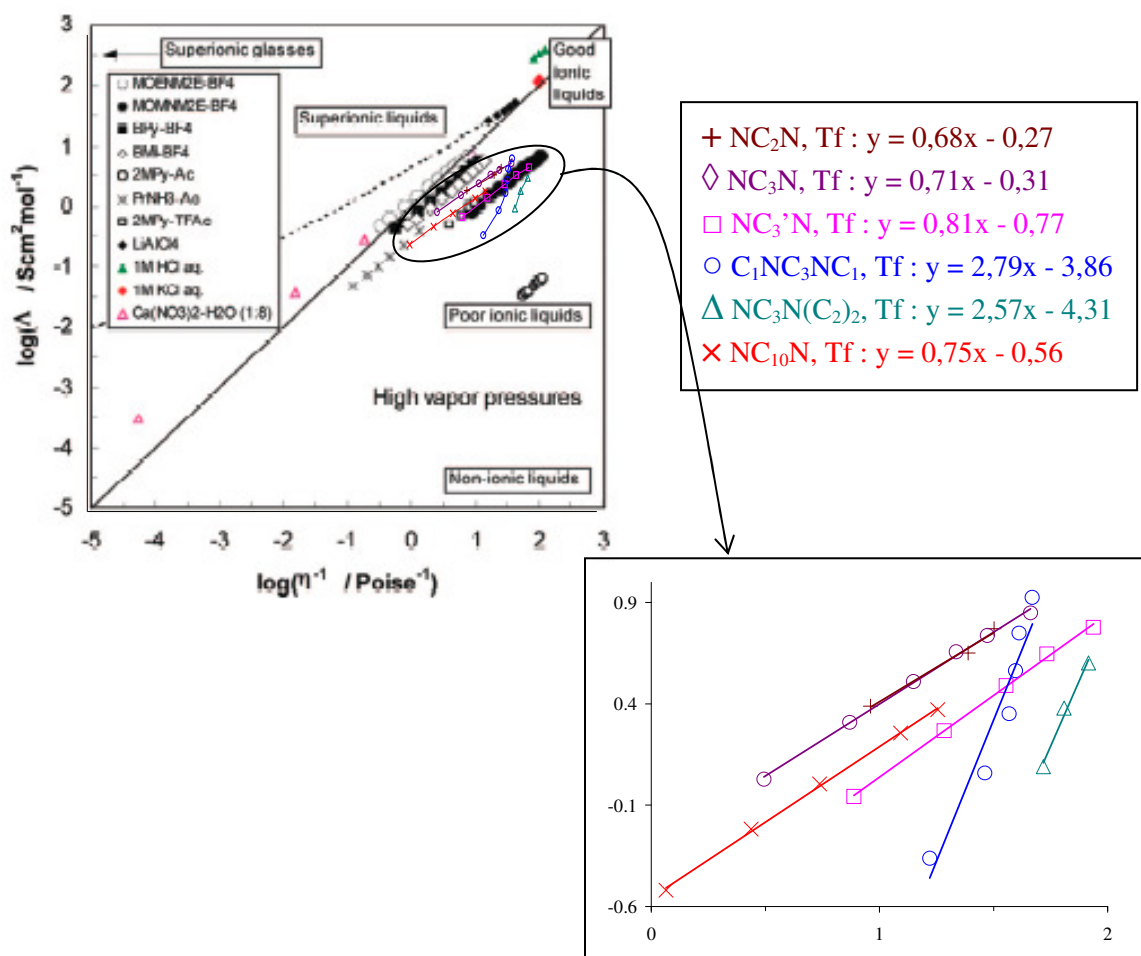


Figure 123 : Diagramme de Walden des monofluorates de diamines.

Ces liquides ioniques sont situés sur l'extrémité droite supérieure du diagramme de Walden de la Figure 123, ils sont alors dans une zone intermédiaire entre les bons et les médiocres liquides ioniques, tous comme les liquides ioniques à base de monoamines (paragraphe IV.11 du Chapitre II). Cependant,  $\text{NC}_2\text{N}$ , Tf et  $\text{NC}_3\text{N}$ , Tf sont très proches de la droite idéale et leur classification tend plus vers les bons liquides ioniques.

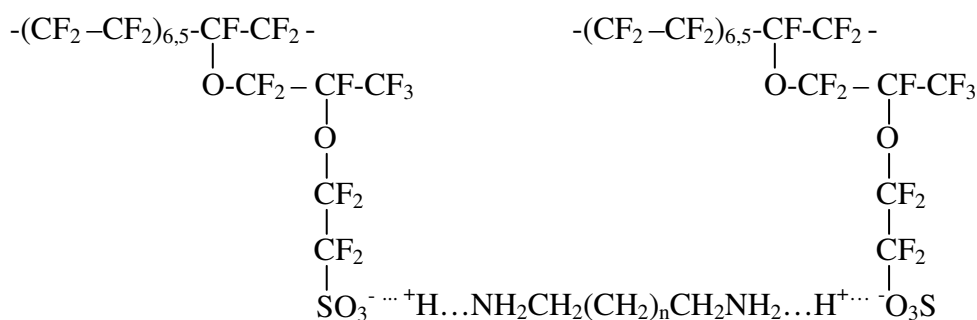
Nous avons également tracé les droites de tendance pour ces liquides ioniques. La meilleure valeur de  $\alpha$  est pour  $\text{NC}_3'\text{N}$ , Tf impliquant le minimum d'associations ioniques. Celles-ci augmentent alors en fonction de la taille de la diamine, elles sont aussi les plus nombreuses chez les diamines ramifiées ( $\text{NC}_3\text{N}(\text{C}_2)_2$ , Tf et  $\text{C}_1\text{NC}_3\text{NC}_1$ , Tf).

La valeur de  $b$  est dans les six cas inférieure à 1, ce qui implique l'augmentation des associations ioniques selon l'ordre décroissant de la valeur de  $b$  :  $\text{NC}_2\text{N, Tf} > \text{NC}_3\text{N, Tf} > \text{NC}_{10}\text{N, Tf} > \text{NC}_3'\text{N, Tf} > \text{C}_1\text{NC}_3\text{NC}_1, \text{Tf} > \text{NC}_3\text{N}(\text{C}_2)_2, \text{Tf}$ .

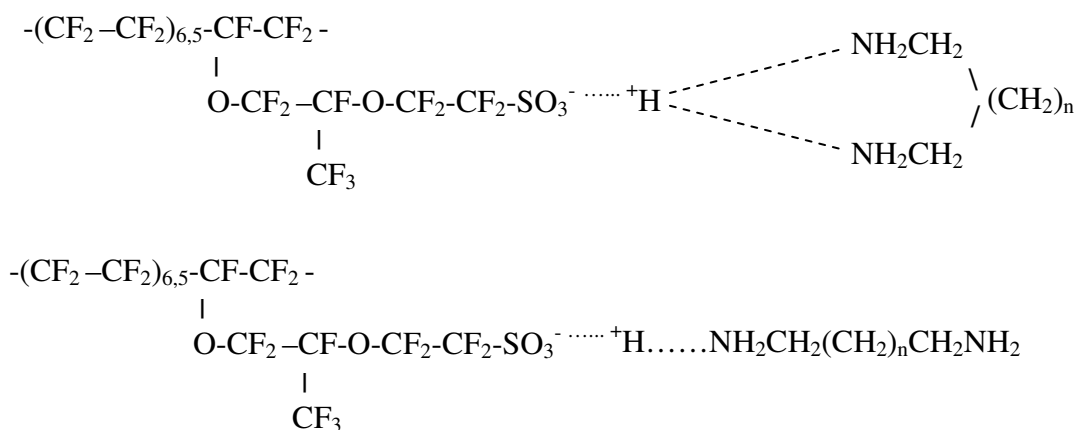
D'après les valeurs de  $\alpha$  et  $b$ , nous déduisons que chez les diamines, les sels à chaînes linéaires sont préférables par rapport à ceux à chaînes ramifiés.

## 12. Imprégnation dans le Nafion®

Il faut rappeler qu'avant d'imprégner le Nafion, une étape préliminaire de neutralisation de la fonction  $\text{R-SO}_3\text{H}$  est nécessaire. Pour les diamines, un nouveau problème se présente, la neutralisation du polymère par des diamines peut conduire à des phénomènes de réticulation (Figure 124). Bien que cette réticulation doive permettre de renforcer les propriétés mécaniques de la membrane, elle devrait, en obstruant les canaux, nuire aux performances de conductivité du matériau. Dans ce contexte, la stœchiométrie nombre de mole de diamine/nombre de fonctions  $\text{R-SO}_3\text{H}$  est importante. Par exemple, en défaut de diamine, le taux de réticulation devrait être très élevé, tandis qu'en présence d'un excès de diamine, une très faible réticulation est espérée. Pour déterminer les meilleures conditions de neutralisation du Nafion, nous avons suivi cette étape en amont par analyse élémentaire (voir partie expérimentale) qui nous permet d'estimer le taux de réticulation ( $\pm 5\%$ ). Nous avons pu vérifier qu'en défaut de diamine le taux de réticulation est très important (plus de 60 % de fonctions  $\text{R-SO}_3\text{H}$  engagée dans la réticulation). Cependant, pour toutes les diamines étudiées, nous ne sommes jamais parvenus à atteindre un taux de réticulation inférieur à 40 %, même en présence d'un fort excès de diamines et /ou à relative haute température. Apparemment, cette valeur limite de 40 % est atteinte pour toutes les diamines étudiées montrant que le taux de réticulation ne dépend ni de l'encombrement stérique ni de la basicité de la diamine.



*Figure 124 : Nafion réticulé par les diamines.*



*Figure 125 : Neutralisation du Nafion par les diamines.*

Dans ce contexte, la suite de ce travail, concernera principalement des membranes Nafion présentant des taux de réticulation du même ordre de grandeur (40-50 %).

La membrane neutralisée est ensuite imprégnée dans le liquide ionique. Les taux d'incorporation sont détaillés dans deux tableaux : Tableau 40 pour les liquides ioniques linéaires et Tableau 41 pour ceux ramifiés.

Les liquides ioniques à base de diamines sont plus visqueux que ceux à base de monoamines, d'où des taux de gonflements moins élevés, de 32 à 45 % pour les diamines contre 40 à 55 % pour les monoamines. En effet, l'imprégnation des liquides ioniques est aussi ralentie par la taille et la structure de la molécule. Cependant, le Tableau 40 ne montre pas une relation entre la taille et le taux d'imprégnation. Le liquide ionique le moins volumineux doit s'incorporer le plus, mais la réticulation du Nafion avec les diamines à petites chaînes gêne probablement l'imprégnation. On peut supposer que pour les diamines à petites chaînes la réticulation conduit à un rapprochement des fibres de polymère et donc une réduction de la taille des canaux, alors que pour les diamines à chaînes plus longues (NC<sub>6</sub>N, NC<sub>10</sub>N par exemple), l'accessibilité des canaux n'est pas significativement diminuée.

Tableau 40 : Taux de gonflement des liquides ioniques linéaires dans le Nafion.

H <sub>2</sub> NC <sub>n</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Tf	NC <sub>2</sub> N	NC <sub>3</sub> N	NC <sub>4</sub> N	NC <sub>6</sub> N	NC <sub>10</sub>
τ (%)	41	43	36	45	45



Bien que les valeurs du Tableau 41 soient proches de celles du Tableau 40, il semblerait que la ramification dans la molécule gêne à son tour son imprégnation dans le polymère. En effet, le Tableau 41 affiche des taux d'imprégnation des trois liquides ioniques plus faibles que leur homologue non ramifié, NC<sub>3</sub>N, Tf.

Tableau 41 : Taux de gonflement des liquides ioniques ramifiés dans le Nafion.

R <sub>2</sub> NC <sub>3</sub> NR <sub>2</sub> H <sup>+</sup> , Tf	NC <sub>3</sub> 'N	C <sub>1</sub> NC <sub>3</sub> NC <sub>1</sub>	NC <sub>3</sub> N(C <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
τ (%)	40	32	40

### 1) Conductivité

L'imprégnation dans le Nafion a le même effet sur les conductivités des liquides ioniques à base de diamines tout comme ceux à base de monoamines : l'imprégnation dans la matrice contribue à une forte diminution de la conductivité du liquide ionique, elles deviennent relativement faibles : de l'ordre de 1 à 5 mS.cm<sup>-1</sup> à 130°C, le meilleur résultat étant obtenu pour NC<sub>3</sub>N, Tf ( $\sigma = 5 \text{ mS.cm}^{-1}$  dans le Nafion, Figure 126, Tableau 42).

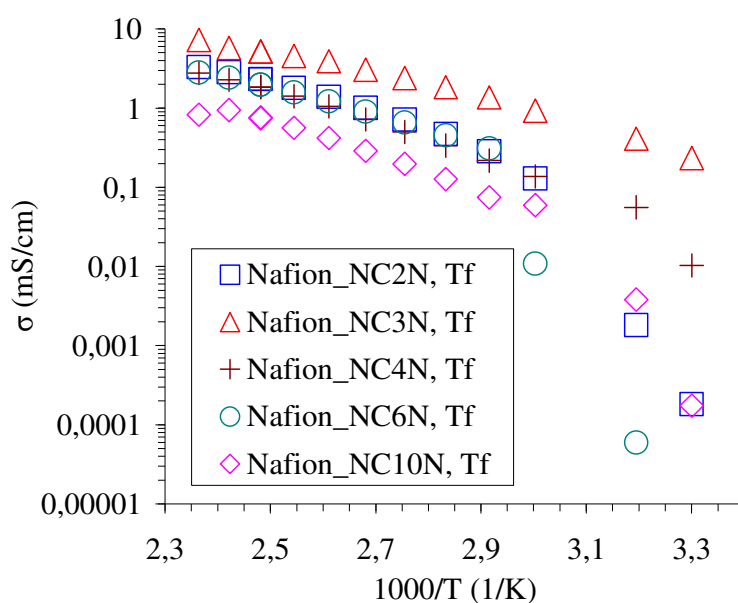


Figure 126 : Conductivités du Nafion imprégné dans les liquides ioniques à chaîne linéaire en fonction de la température.

Il faut toutefois ajouter que, comparativement aux monoamines, l'imprégnation des liquides ioniques a modifié considérablement leurs conductivités. Les baisses de conductivités vont d'un facteur 40 pour NC<sub>3</sub>'N à 4 pour NC<sub>4</sub>N, avec pour l'ensemble des

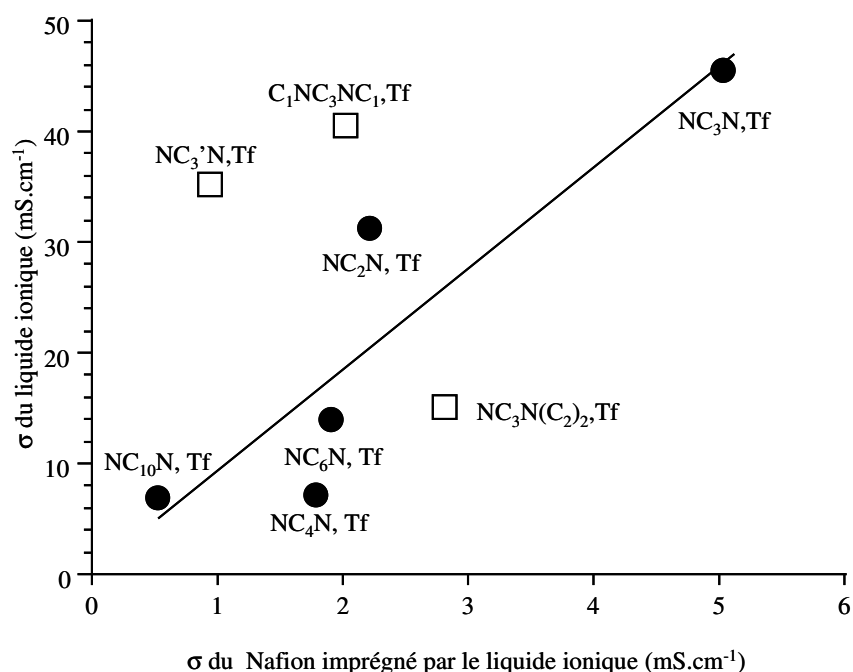
liquides ioniques étudiés, une baisse moyenne de l'ordre d'un facteur 15 après imprégnation. Il est probable ici que cette forte variation soit due, à la fois, à la réticulation du Nafion et à l'encombrement stérique de l'amine. Toutefois ici nous n'avons pas pu trouver de corrélation entre ces deux facteurs et la baisse de conductivité.

Tableau 42 : Conductivités à 130°C et à 80°C des membranes Nafion imprégnées de liquides ioniques.

Liquide ionique	$\sigma$ à 130°C (mS.cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ à 80°C (mS.cm <sup>-1</sup> )
NC <sub>2</sub> N, Tf / Nafion	2,2	0,5
NC <sub>3</sub> N, Tf / Nafion	5	1,6
NC <sub>4</sub> N, Tf / Nafion	1,8	0,4
NC <sub>6</sub> N, Tf / Nafion	1,9	0,5
NC <sub>10</sub> N, Tf / Nafion	0,5	0,1-0,2
NC <sub>3</sub> 'N, Tf / Nafion	0,9	0,5
C <sub>1</sub> NC <sub>3</sub> NC <sub>1</sub> , Tf / Nafion	2	0,7
NC <sub>3</sub> N(C <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , Tf / Nafion	2,8	0,8

L'ordre des conductivités n'a pas changé par rapport aux liquides ioniques libres. NC<sub>3</sub>N, Tf a toujours les meilleures conductivités tandis que NC<sub>10</sub>N, Tf présente les plus faibles conductivités comme c'est illustré par la Figure 127.

On remarque qu'il existe une relative bonne corrélation entre la conductivité du liquide ionique et celle du système Nafion/liquide ionique pour les liquides ioniques issus de diamines linéaires du type NC<sub>n</sub>N, Tf. Ceci montre que, compte tenu que les taux d'imprégnation des différents liquides ioniques sont du même ordre de grandeur, la conductivité de la membrane est donc dans ce cas essentiellement conditionnée par les propriétés de conduction du sel. Cette corrélation est moins importante dans le cas des liquides ioniques dissymétriques (NC<sub>3</sub>N(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub> et NC<sub>3</sub>'N, Tf) ou encombrés (C<sub>1</sub>NC<sub>3</sub>NC<sub>1</sub>, Tf). Il est probable ici que pour NC<sub>3</sub>N(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Tf l'encombrement stérique des diamines gêne la diffusion du liquide ionique au sein des canaux. En revanche, il apparaît difficile de trouver une explication au comportement des membranes imprégnées de NC<sub>3</sub>'N, Tf et C<sub>1</sub>NC<sub>3</sub>NC<sub>1</sub>, Tf.



*Figure 127 : Corrélation conductivité du liquide ionique/conductivité du système Nafion/liquide ionique, pour les liquides ioniques linéaires du type NC<sub>n</sub>N, Tf (●), cas particuliers des liquides ioniques ramifiés (□).*

Concernant la modélisation des propriétés de conductivités des membranes imprégnées, nous avons tenté de vérifier si ces membranes présentaient un comportement analogue à celui identifié pour les liquides ioniques purs. En effet, nous verrons ultérieurement par une analyse RMN que les deux processus de conduction ionique (véhiculaire et par saut) sont compétitifs.

Dans ce contexte pour l'ensemble des membranes imprégnées, nous avons tenté d'ajuster les points expérimentaux à l'aide des équations a, b et c pour estimer la contribution par saut du proton dans le processus global de conduction. L'équation a est relative à un processus purement VTF, une conduction uniquement par saut du proton est ajustée par l'équation c, enfin un processus mettant en jeu les deux mécanismes est modélisé par l'équation b.

Eq. a

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{R(T-T_0)}\right)$$

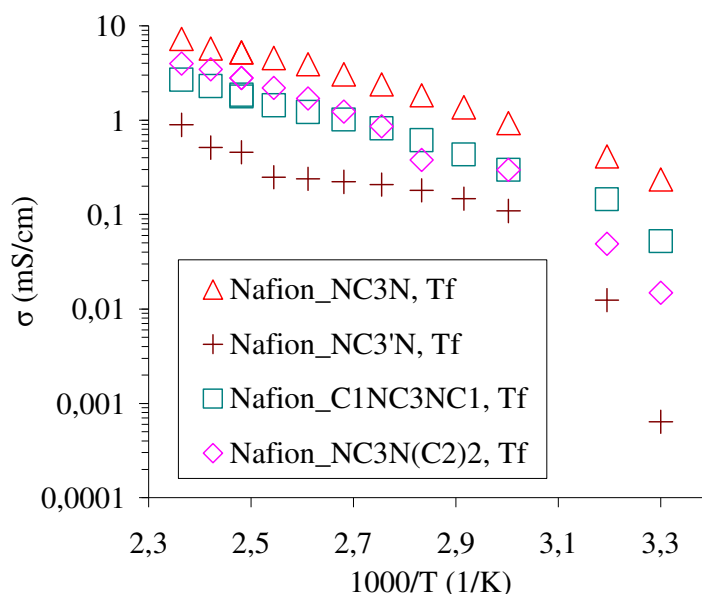
Eq. b

$$\sigma T = A3 \exp\left(\frac{-B3}{R(T-T_0)} - \frac{B3'}{RT}\right)$$

Eq. c

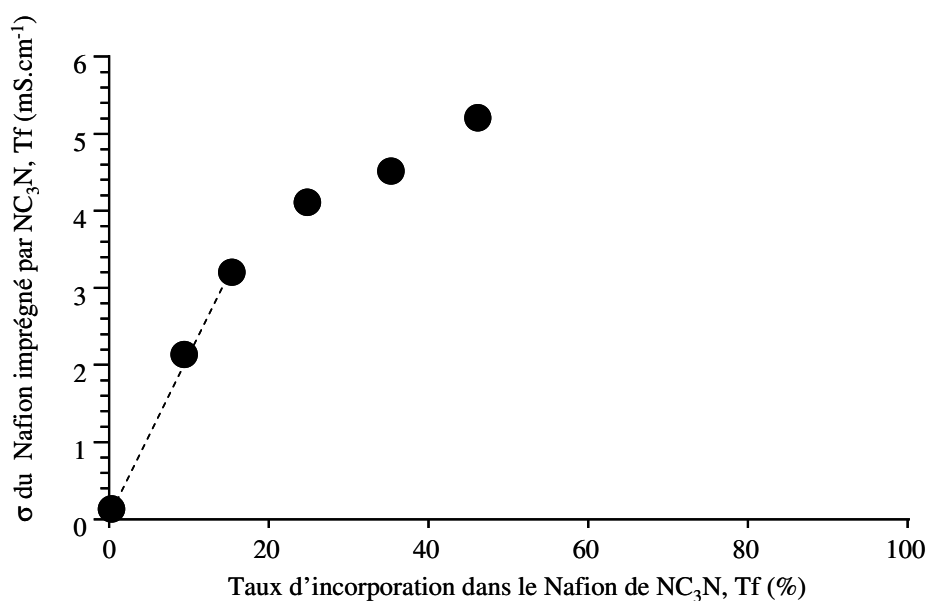
$$\sigma T = A3 \exp\left(-\frac{B3'}{RT}\right)$$

Cependant, la faible précision des mesures de conductivité et la relative petite fenêtre de température exploitable ne nous ont pas permis de trancher sur le choix de l'équation applicable.



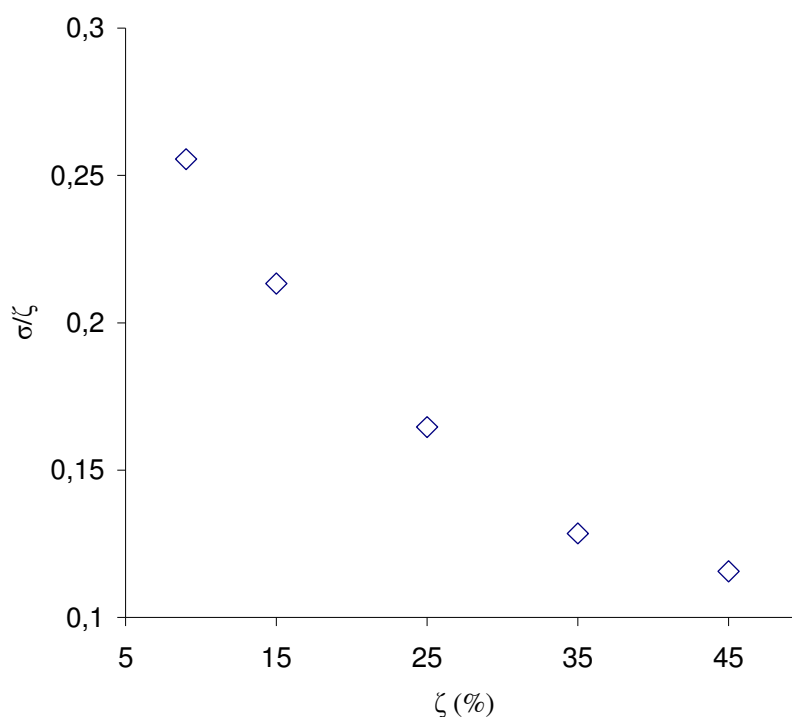
*Figure 128 : Conductivités du Nafion imprégné par les liquides ioniques à base de diaminopropane en fonction de la température.*

Concernant l'influence du taux d'incorporation sur les propriétés de conductivité du système Nafion/liquide ionique, nous avons étudié ce paramètre pour  $\text{NC}_3\text{N}$ , Tf (Figure 129).



*Figure 129 : Conductivités à 130°C du Nafion à différents taux d'imprégnation de  $\text{NC}_3\text{N}$ , Tf.*

En précisant préalablement que le Nafion neutralisé par la diamine a des conductivités négligeables ( $0,13 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $130^\circ\text{C}$ ), on peut remarquer ici que pour des faibles taux d'incorporation la conductivité suit une loi quasi-linéaire, tandis qu'en augmentant la quantité de liquide ionique dans la membrane, la conductivité tend vers une valeur asymptotique de l'ordre de  $6 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $130^\circ\text{C}$ . Il est important de noter, contrairement à ce qui avait été observé pour l'incorporation de liquides ioniques issus de monoamines, que cette valeur asymptotique est significativement différente de celle du liquide ionique pur ( $45 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $130^\circ\text{C}$ ). Ceci montre dans ces conditions, malgré un taux d'incorporation relativement élevé, que la réticulation du Nafion par la diamine joue un rôle déterminant dans la limitation des valeurs de conductivité. Faute de temps nous n'avons pas pu examiner l'influence du taux de réticulation sur le comportement vis-à-vis des propriétés de conduction des liquides ioniques intégrés dans la matrice Nafion.



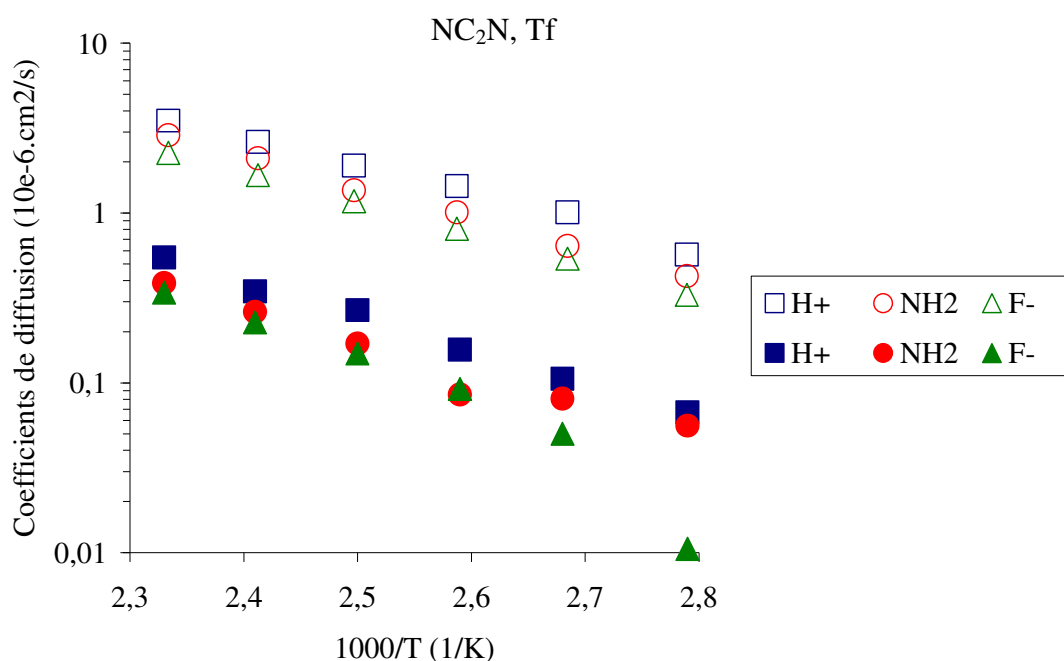
*Figure 130 : Influence du taux d'imprégnation sur la conductivité du milieu Nafion/ $\text{NC}_3\text{N}$ , Tf.*

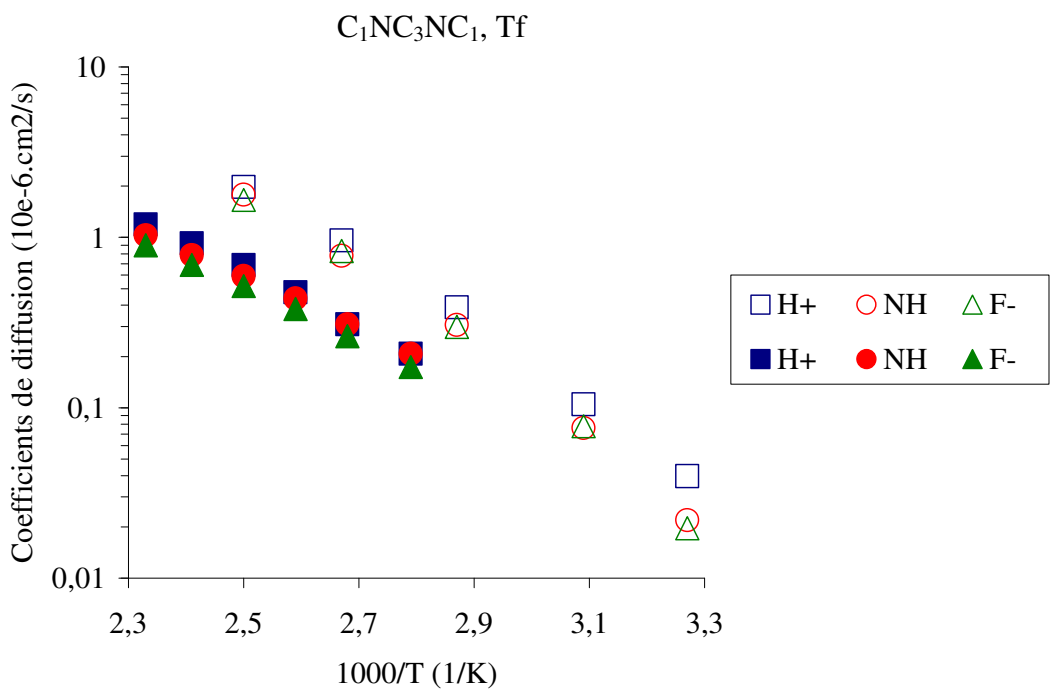
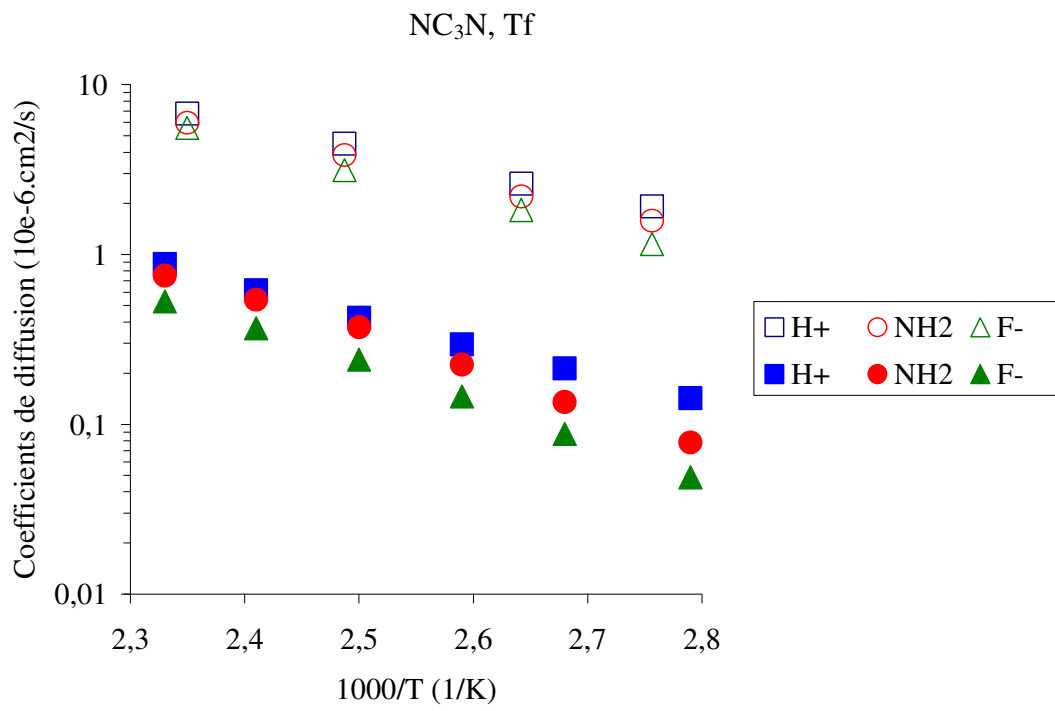
Concernant la variation du rapport  $\sigma/\tau$  en fonction du taux de gonflement de  $\text{NC}_3\text{N}$ , Tf dans le Nafion, on distingue deux zones sur la Figure 130. La première zone à faibles taux d'imprégnation où la variation est décroissante en fonction de  $\tau$  et la seconde zone à hauts

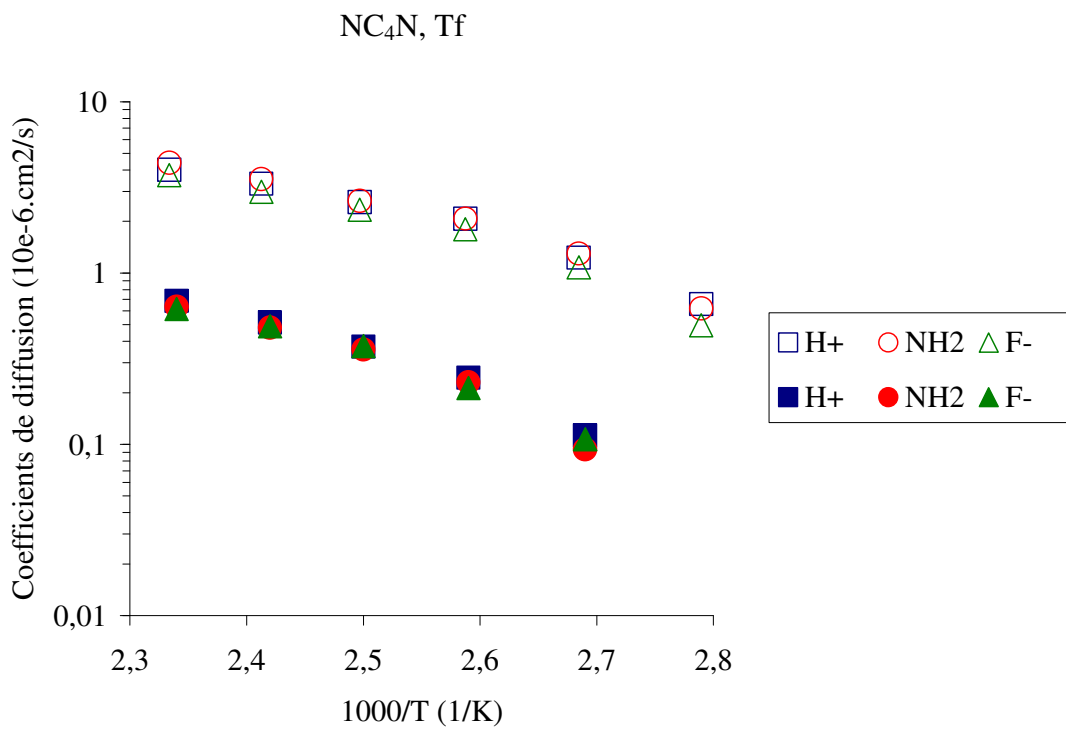
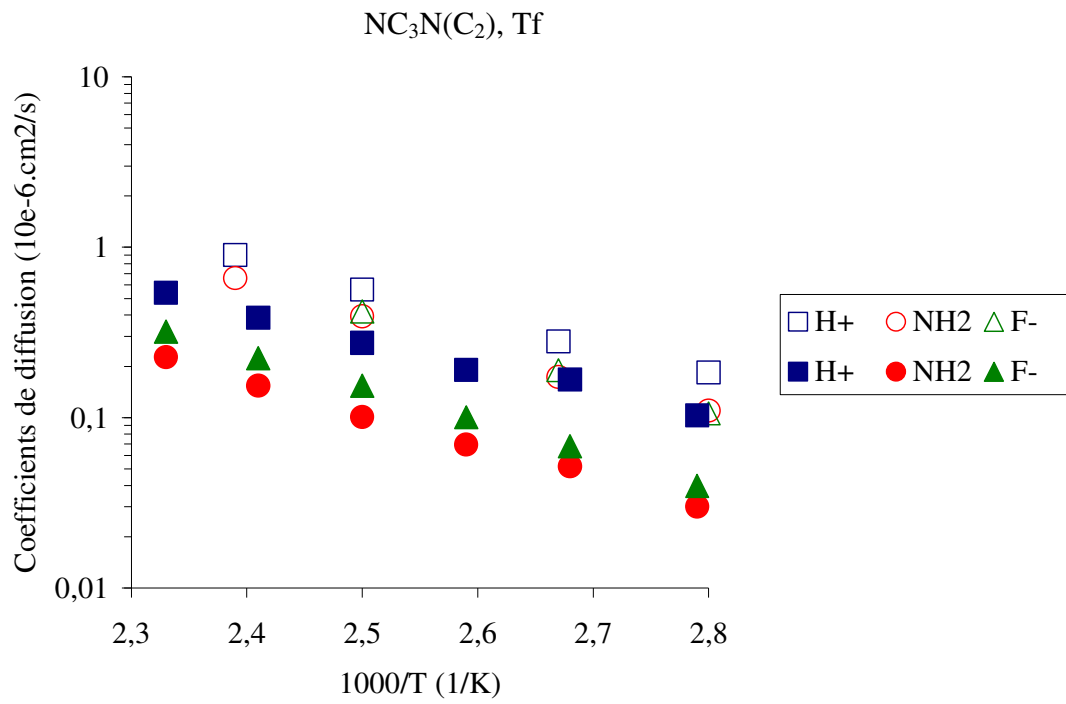
taux de gonflement où le rapport  $\sigma/\tau$  tend à devenir constant. Ceci illustre que le taux de dissociation du liquide ionique dépend évidemment de son environnement. Ce fort taux d'imprégnation est imposé par le liquide ionique, tandis que pour des faibles valeurs de  $\tau$ , la contribution du Nafion est importante. Ici, ce comportement semble montrer que des interactions fortes entre le Nafion et le liquide ionique favorisent la dissociation de ce dernier.

## 2) Mécanisme de conduction

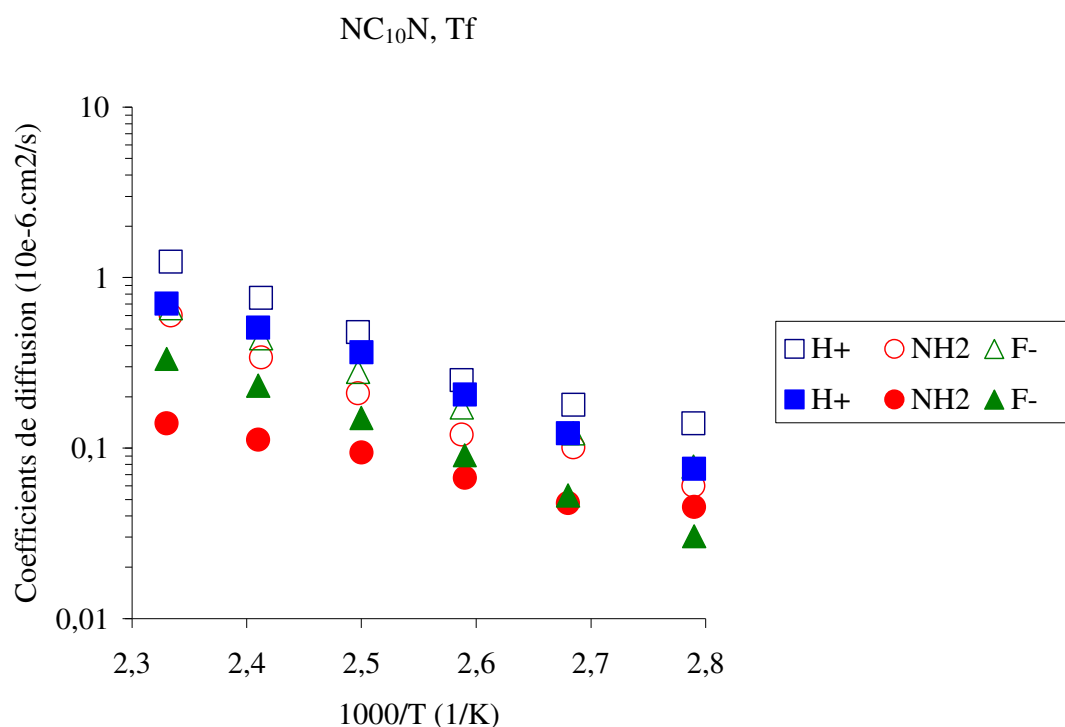
La Figure 131 montre pour la plupart des matrices liquide ionique/Nafion que, comme dans le liquide ionique, le mécanisme de conduction suit deux processus : véhiculaire et par saut du proton. En effet, on observe que le coefficient de diffusion de  $H^+$  est significativement supérieur à celui de l'amine pour tous les systèmes excepté celui mettant en jeu  $NC_4N$ , Tf qui présente, comme pour le liquide ionique pur, des valeurs de coefficient de diffusion de  $H^+$  et de l'ammonium très proches. De plus, comme attendu, à relative haute température, la contribution par saut du proton devient moins prépondérante, les valeurs de coefficients de diffusion de  $H^+$  et de l'ammonium devenant très proches.











*Figure 131 : Coefficients de diffusion relatifs aux protons, diamines et anions des liquides ioniques libres (motifs vides) et incorporés dans le Nafion (motifs pleins).*

Il faut également remarquer, comme évoqué dans le cas des monoamines, que les coefficients de diffusion des liquides ioniques ont diminué après incorporation dans le Nafion. La perte de diffusion la plus importante est observée pour NC<sub>2</sub>N et NC<sub>3</sub>N, Tf (d'un facteur 10) tandis que pour NC<sub>10</sub>N, Tf cette diminution est beaucoup moins forte (facteur 1,5 -2). Il est probable dans ce dernier cas que la viscosité élevée du liquide ionique contribue à limiter l'influence du Nafion sur la diffusion des ions.

Toutefois, en comparant les coefficients de diffusion des différentes espèces ioniques selon qu'elles soient en milieu liquide ionique pur ou intégré dans la matrice Nafion, on s'aperçoit qu'il existe une excellente corrélation entre ces valeurs de coefficients de diffusion (Figure 132).

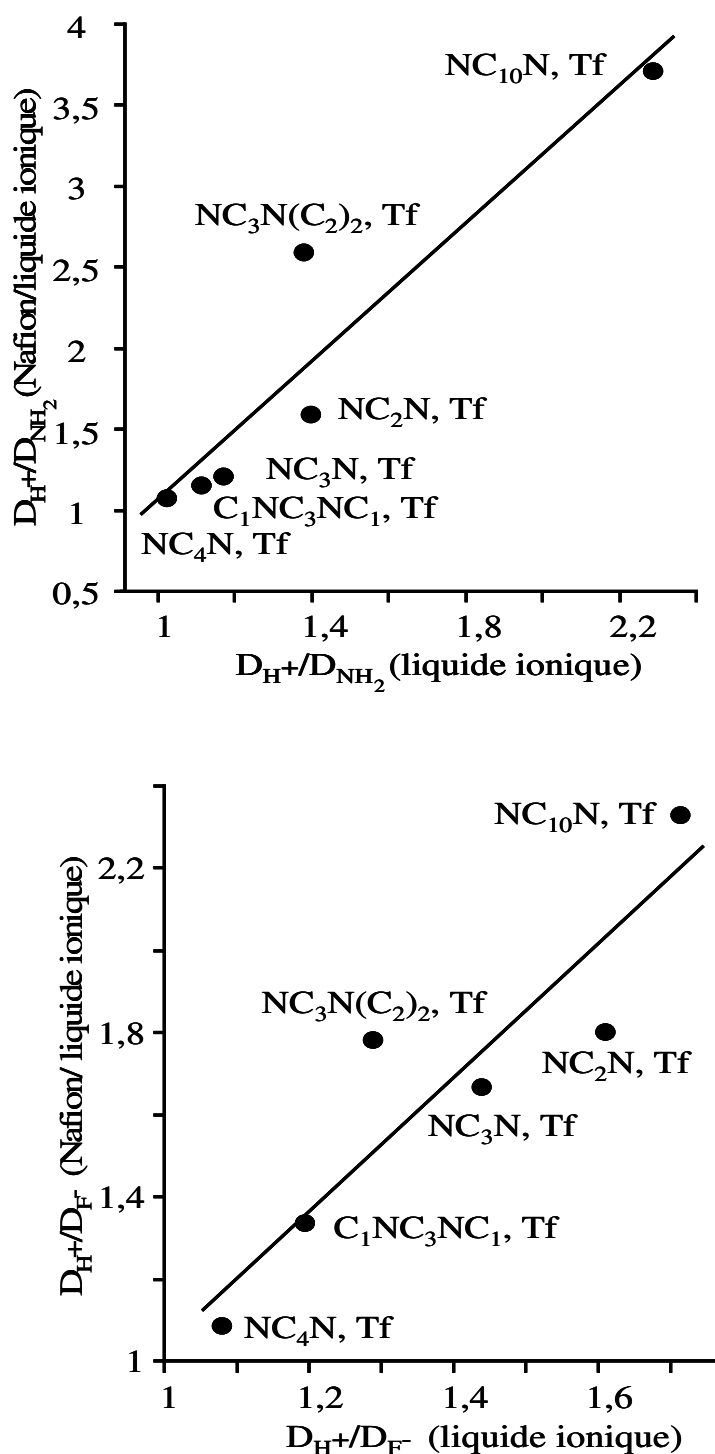


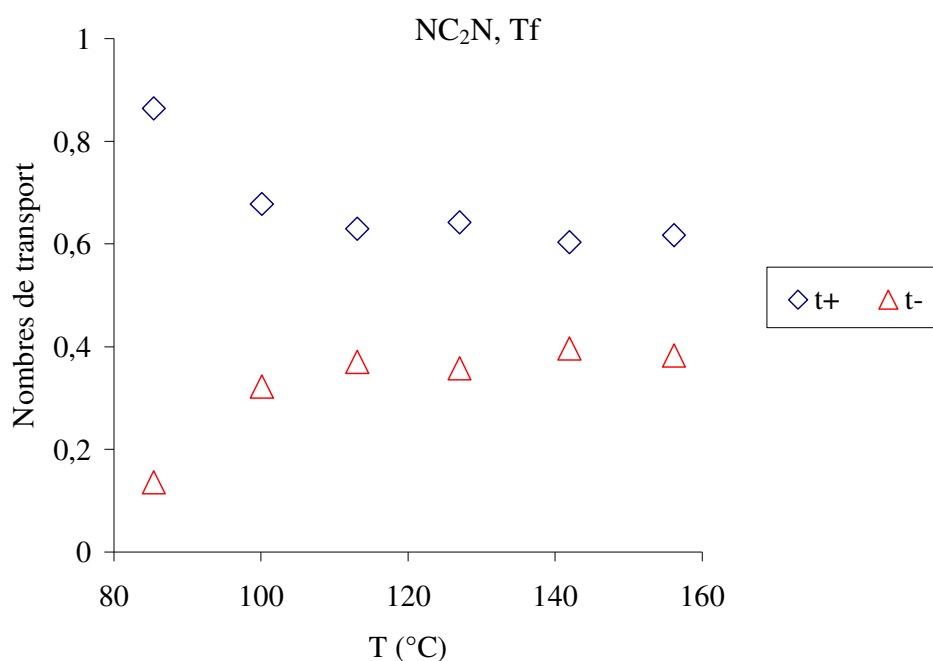
Figure 132 : Evolution des rapports  $D_{H^+}/D_{F^-}$  et  $D_{H^+}/D_{ammonium}$  des liquides ioniques purs et intégrés dans la matrice nafion.

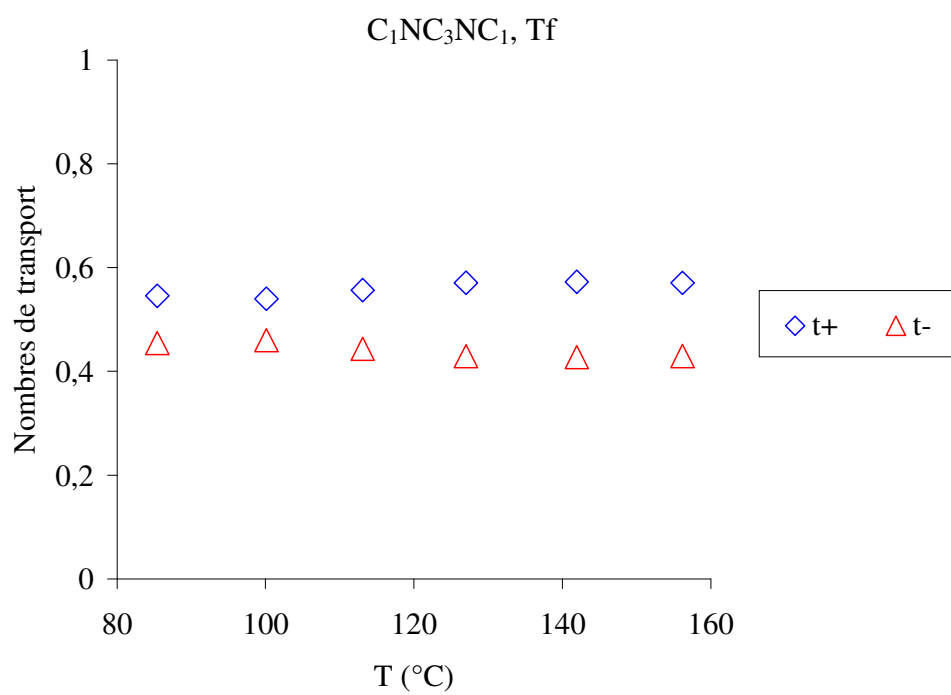
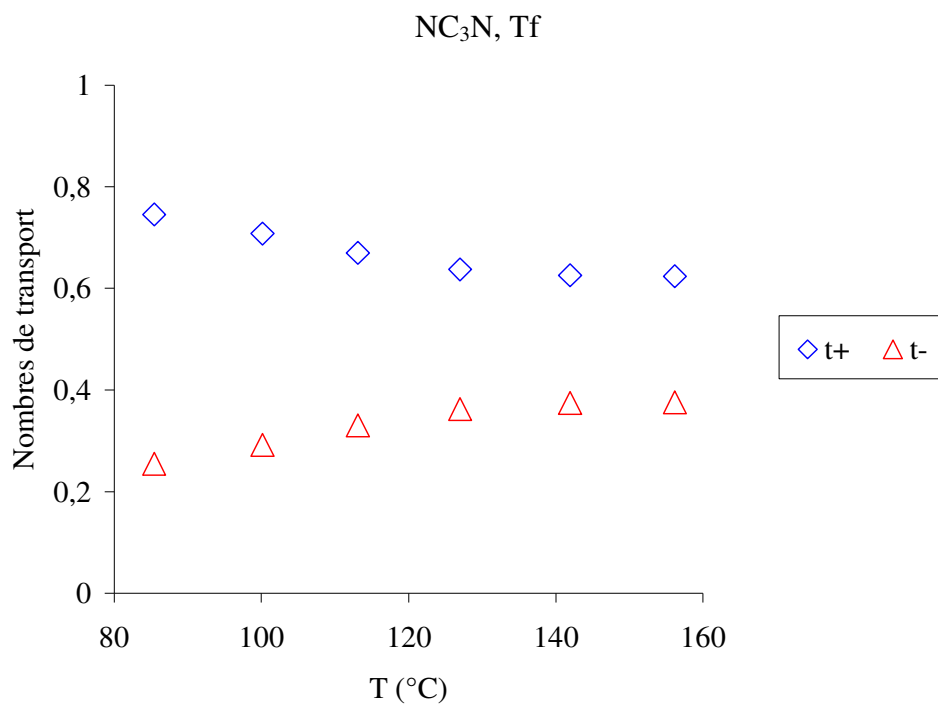
Ainsi, la comparaison  $D_{H^+}/D_{F^-}$  et  $D_{H^+}/D_{ammonium}$  en milieu liquide ionique et dans la membrane montre que le mécanisme de conduction n'est pas modifié par la présence du

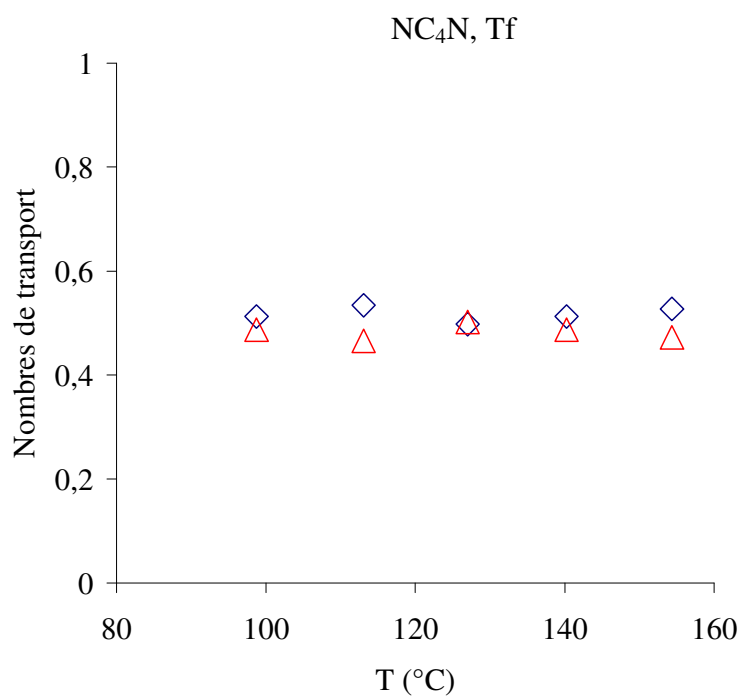
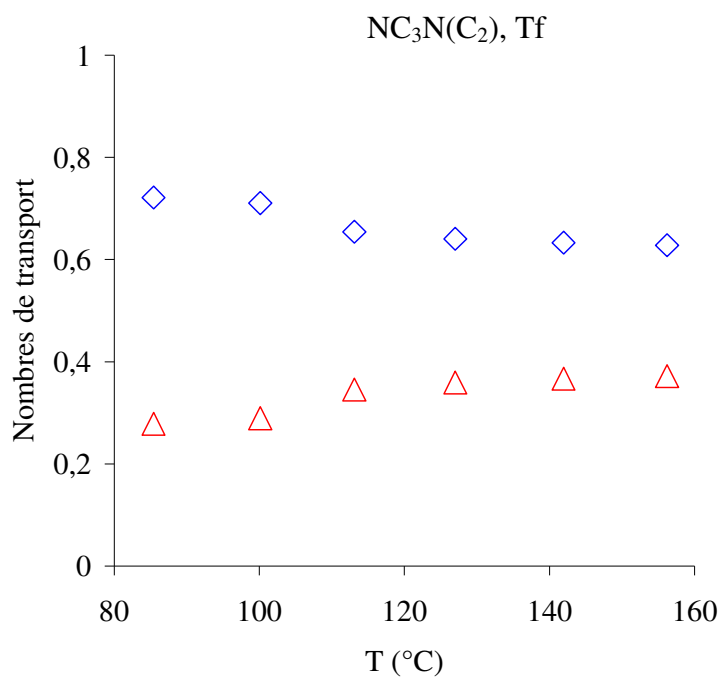
Nafion. Ceci peut être expliqué par les relatifs forts taux d'imprégnation des liquides ioniques dans le polymère, conduisant à une polarité globale du système essentiellement imposée par le liquide ionique.

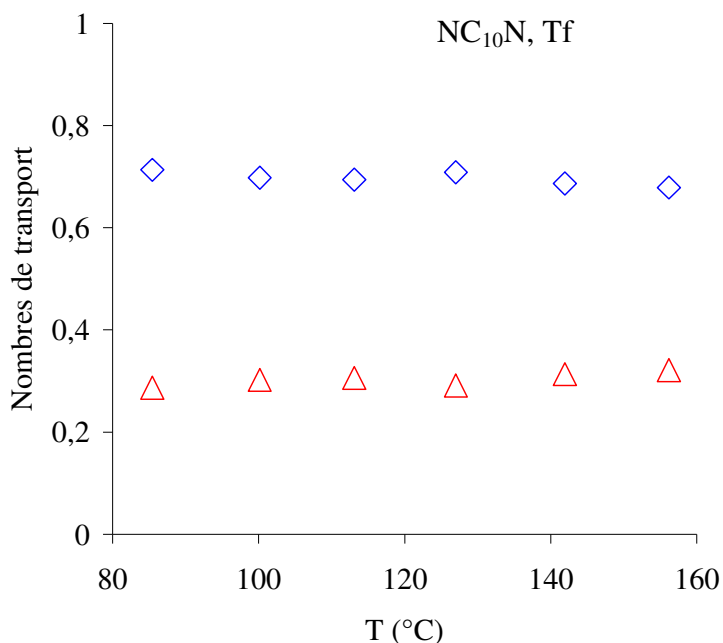
Ainsi, dans ces conditions, la baisse de conductivité des liquides ioniques suite à l'imprégnation est donc due principalement à une moins bonne diffusion des ions au sein des canaux.

Concernant les nombres de transport, la Figure 133 montre que pour la plupart des systèmes étudiés  $t^+$  est significativement supérieur à  $t^-$  comme il a été vu pour les liquides ioniques purs. Une même influence de la température est également observée, en augmentant la température,  $t^+$  et  $t^-$  deviennent proches. Ceci montre que la matrice Nafion influence relativement peu le comportement du liquide ionique dont la conduction à basse température présente une contribution par saut du proton importante tandis qu'à plus haute température, la viscosité diminuant, le transport véhiculaire prend une part plus importante. Evidemment pour des liquides ioniques à très haute viscosité, l'influence de la température sur le rapport  $t^+/t^-$  est moins importante, comme dans le cas de NC<sub>10</sub>N, Tf.





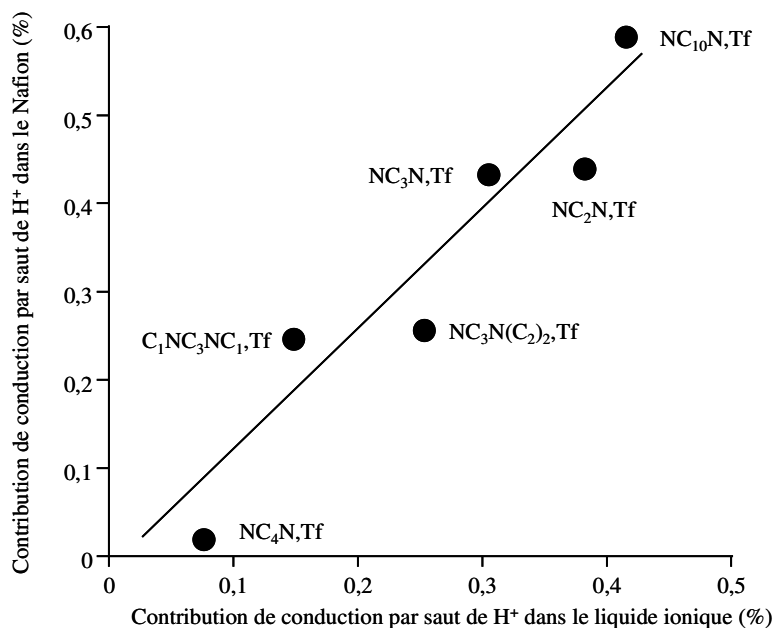




*Figure 133 : Nombres de transports cationiques et anioniques des liquides ioniques incorporés dans le Nafion.*

De plus, à haute température, il est important de souligner que les valeurs de  $t^+$  sont quasiment inchangées en présence du Nafion. La plus grande variation de  $t^+$  est observée pour  $\text{NC}_3\text{N}(\text{C}_2)_2$ , Tf (à  $130^\circ\text{C}$   $t^+ = 0,641$  en milieu Nafion et  $0,57$  en milieu liquide ionique pur, soit 11 % de variation). En revanche à relative basse température,  $t^+$  peut atteindre des valeurs très élevées ( $t^+ = 0,89$  pour  $\text{NC}_2\text{N}$ , Tf à  $85^\circ\text{C}$ ). Ceci est probablement dû à la très grande viscosité du système à basse température, qui défavorise la diffusion véhiculaire.

Concernant la contribution par saut du proton dans le processus de conduction dans le système Nafion/liquide ionique, en appliquant la relation utilisée pour le liquide ionique (contribution par saut du proton  $= \frac{D_{H^+} - D_{anion}}{D_{H^+}}$ ), on peut également vérifier que cette contribution est identique en milieu Nafion comme en milieu liquide ionique (Figure 134) dans une large fenêtre de température ( $100^\circ\text{C} < T < 160^\circ\text{C}$ ).



*Figure 134 : Comparaison des contributions de conduction par saut du proton dans le liquide ionique et dans le système Nafion / liquide ionique à 130°C.*

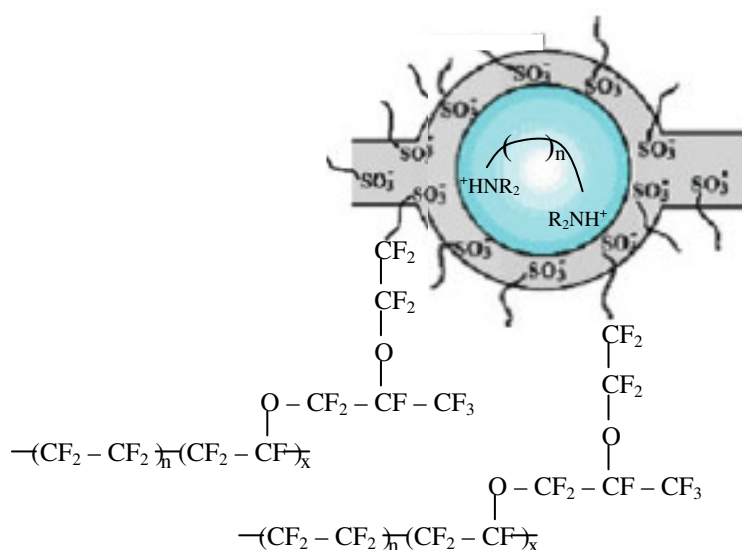
Cette figure confirme que le mécanisme de conduction du liquide ionique n'est pas affecté par la présence du Nafion à haute température.

### 3) Relaxations thermiques

En ce qui concerne la première étape de fonctionnalisation du Nafion (neutralisation des fonctions R-SO<sub>3</sub>H par les diamines), la réticulation peut aussi être observée à partir de la relaxation  $\alpha$ . En effet, la réticulation a lieu entre les groupements sulfonates qui forment les clusters ioniques dans le polymère (Figure 135). Cette interaction limite la mobilité des clusters et retarde leur transition de l'état amorphe à l'état cristallin, ce qui provoque l'augmentation de  $T_\alpha$ . La réticulation affecte alors la relaxation  $\alpha$  puisqu'elle est liée au saut d'ions, dans le domaine ionique, provoqués par une déstabilisation thermique [74].

L'effet de la longueur de la chaîne alkyle sur les valeurs de  $T_\beta$  et  $T_\alpha$  est le même pour les diamines que les monoamines (Chapitre II), le maximum du pic est déplacé vers des

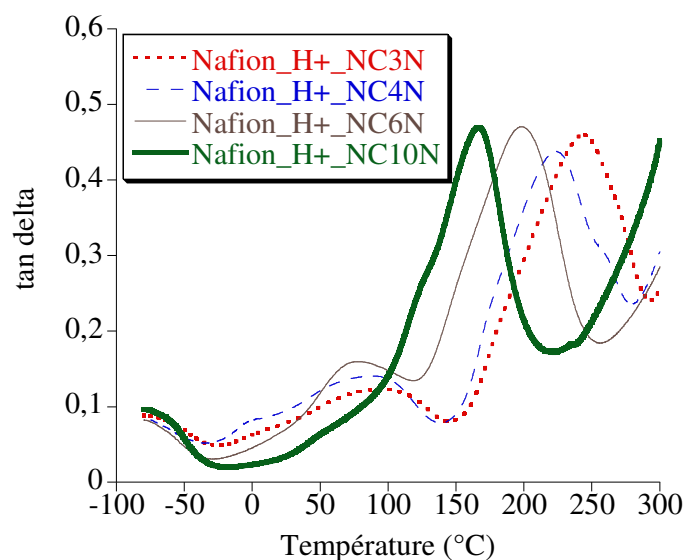
températures plus faibles quand la taille des alkylammoniums augmente (Figure 136). En effet,  $T_\alpha$  passe de 245°C pour le Nafion-NC<sub>3</sub>N à 227°C pour le Nafion-NC<sub>4</sub>N à 200°C pour le Nafion-NC<sub>6</sub>N, à 170°C pour le Nafion-NC<sub>10</sub>N, tandis que  $T_\beta$  passe de 98 à 90 à 80 à 60°C respectivement. Cependant, les températures de ces relaxations sont supérieures à celles du Nafion sous forme acide (118°C et -28°C), alors qu'elles devraient être plus faibles comme il a été observé dans le cas de la neutralisation par les monoamines (Chapitre II).



*Figure 135 : Réticulation des diamines avec les groupes sulfonates dans les clusters du Nafion, affectant la relaxation du domaine ionique.*

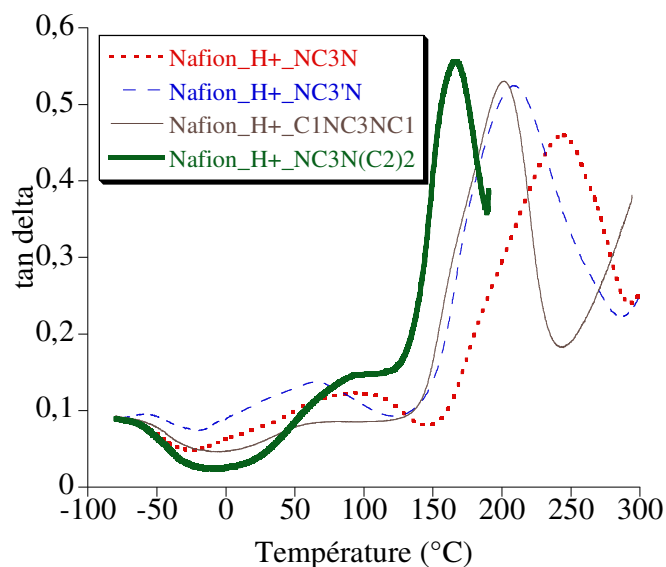
Ce phénomène particulier est dû à la réticulation du polymère par les diamines. Puisque nous avons déterminé préalablement que le taux de réticulation est relativement peu dépendant de la diamine utilisée, cette variation de  $T_\alpha$  et  $T_\beta$  semble être liée à la flexibilité de l'agent de réticulation. En effet les chaînes courtes donc les plus rigides contribuent à des valeurs de  $T_\alpha$  et  $T_\beta$  les plus élevées (NC<sub>3</sub>'N :  $T_\alpha = 211^\circ\text{C}$  et  $T_\beta = 68^\circ\text{C}$ ) tandis qu'en augmentant la longueur de la chaîne alkyle entre les deux azotes de la diamine, ces valeurs sont significativement plus faibles (NC<sub>10</sub>N :  $T_\alpha = 169^\circ\text{C}$  et  $T_\beta \approx 50^\circ\text{C}$ ).





*Figure 136 : Effet de la longueur de la chaîne alkyle sur la température de transition vitreuse du Nafion neutralisé par quatre diamines.*

Il faut également noter que la substitution des centres basiques de la diamine, a une incidence sur les valeurs de  $T_{\alpha}$  et  $T_{\beta}$ . On observe que plus la substitution est importante plus ces valeurs de  $T_{\alpha}$  et  $T_{\beta}$  diminuent. Il est probable ici que ce soit l'encombrement stérique des azotes qui contribue à cette variation.



*Figure 137 : Effet de la ramification de la diamine sur la température de transition vitreuse du Nafion neutralisé.*

L'incorporation du liquide ionique introduit du désordre dans le polymère et diminue la cristallinité. Nous observons sur la Figure 138 trois transitions pour la membrane gonflée.

La première transition correspond à  $T_{\beta}$  ( $-36^{\circ}\text{C}$  pour  $\text{NC}_3\text{N}(\text{C}_2)_2$ ). La deuxième ( $80^{\circ}\text{C}$ ) est relative à la relaxation  $\alpha$  du domaine non réticulé, et le domaine réticulé est caractérisé par la troisième ( $92^{\circ}\text{C}$ ). Ces relaxations se produisent à des températures inférieures à celles avant imprégnation, à cause du liquide ionique favorise la mobilité des chaînes. Le même comportement est observé pour les autres membranes imprégnées par les différents liquides ioniques.

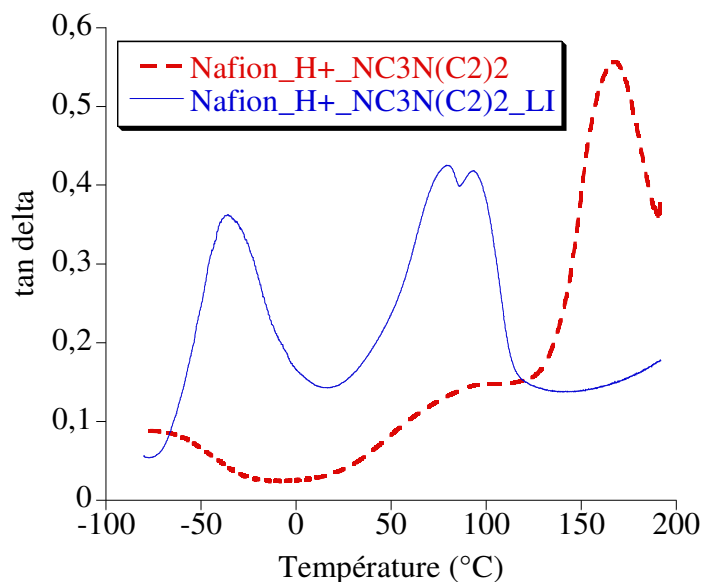


Figure 138 : Transitions du Nafion neutralisé par  $\text{NC}_3\text{N}(\text{C}_2)_2$  et gonflé par le liquide ionique correspondant.

Tableau 43 : Valeurs de  $T_{\beta}$  expérimentales et calculées à partir de l'équation de Flory-Fox.

Nafion-LI	Expérimentales	Calculées
$\text{NC}_3\text{N}$	-27	27
$\text{NC}_4\text{N}$	-17	9
$\text{NC}_{10}\text{N}$	12	1
$\text{NC}_3'\text{N}$	-16	9
$\text{C}_1\text{NC}_3\text{NC}_1$	-30	10
$\text{NC}_3\text{N}(\text{C}_2)_2$	-37	16

La variation de  $T_{\beta}$  peut être estimée à partir de l'équation de Flory-Fox

$$\left( \frac{1}{Tg_{\text{Nafion}(\text{imprégné})}} = \frac{w_{\text{LI}(\text{incorporé})}}{Tg_{\text{LI}(\text{libre})}} + \frac{1 - w_{\text{LI}(\text{incorporé})}}{Tg_{\text{Nafion}(\text{neutralisé})}} \right)$$

en considérant que le liquide ionique n'a qu'un effet plastifiant (Tableau 43). On remarque qu'il existe un écart non négligeable

entre les valeurs mesurées et calculées montrant que le liquide ionique n'a pas un effet uniquement de plastifiant de la membrane.

#### 4) Dégradation thermique

Comme observé pour les monoamines, la neutralisation des fonctions R-SO<sub>3</sub>H du Nafion par les diamines contribue à augmenter la stabilité thermique du polymère. Comparativement aux monoamines, la dégradation commence à plus haute température : au-delà de 350°C (sous atmosphère inerte : hélium) pour toutes les diamines (Figure 139). Cet écart est probablement dû à la réticulation qui retarde les processus de dégradation thermique. La dégradation s'effectue en deux étapes successives :

Entre 350 et 400°C, une première perte de masse est observée, cette étape correspond à la dégradation de la diamine (libération des gaz H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>), puisque sa contribution relative augmente en allongeant la chaîne alkyle de la diamine (Figure 139).

Au-delà de 400°C, les composés fluorés se dégradent sous forme de gaz (HF, COF<sub>2</sub>) est observée.

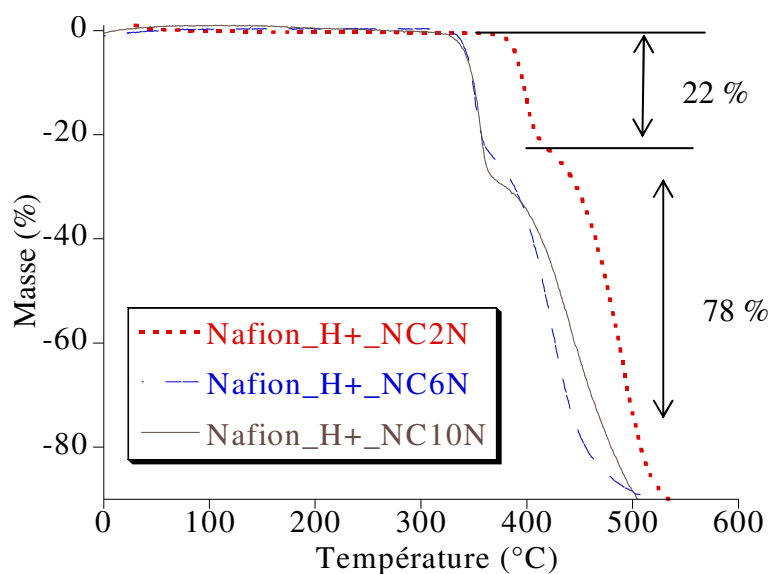


Figure 139 : Dégradation thermique du Nafion neutralisé par NC<sub>2</sub>N, NC<sub>6</sub>N et NC<sub>10</sub>N.

Après imprégnation du liquide ionique (Figure 140, Figure 141), la dégradation commence à partir de 290°C dans tous les cas. La perte, qui représente environ 50 %, augmente avec l'allongement de la chaîne carbonée du liquide ionique, et est relative à la

dégradation du liquide ionique et de la diamine. On remarque que cette dégradation s'effectue à plus basse température que celle mesurée pour le Nafion neutralisé. On peut supposer que l'effet retardant de la réticulation est ici compensé par la plastification partielle du liquide ionique. Le deuxième palier de dégradation qui a lieu à plus de 450°C correspond à la dégradation des composés fluorés.

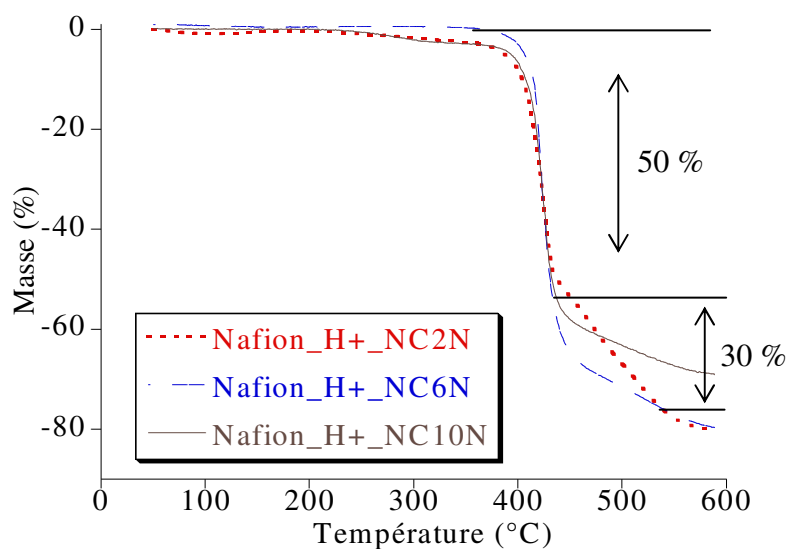


Figure 140 : Dégradation thermique du Nafion neutralisé et gonflé par  $NC_2N, Tf$ ,  $NC_6N, Tf$  et  $NC_{10}N, Tf$ .

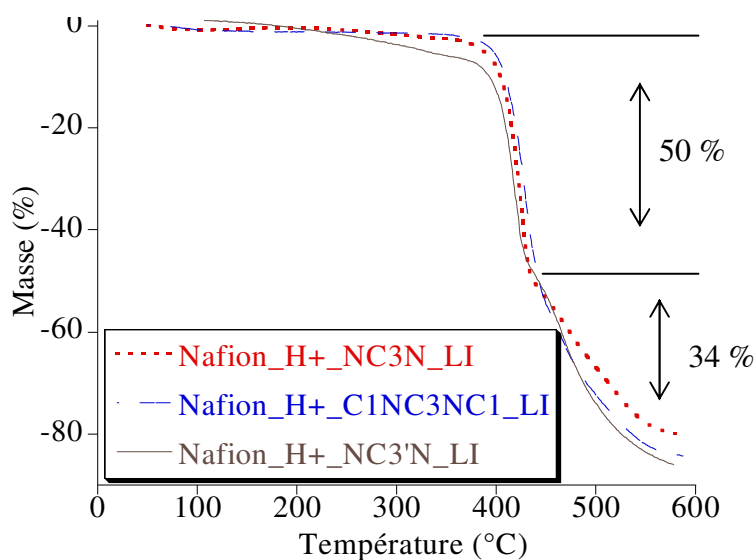
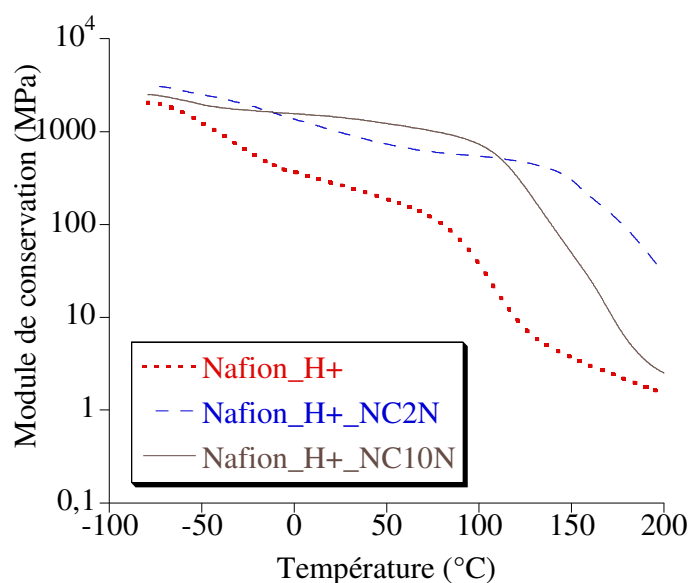


Figure 141 : Dégradation thermique du Nafion neutralisé et gonflé par  $NC_3N, Tf$ ,  $C_1NC_3NC_1, Tf$  et  $NC_3'N, Tf$ .

### 5) Propriétés mécaniques

Concernant les propriétés mécaniques, elles ont été mesurées par DMA. La Figure 142 montre de meilleures propriétés mécaniques pour le Nafion neutralisé que le Nafion sous forme acide à toute température. A température ambiante, le Nafion- $H^+$  a un module de conservation de 282 MPa, quatre fois plus faible que celui du Nafion-NC<sub>2</sub>N (1023 MPa) et cinq fois plus faible que le module du Nafion-NC<sub>10</sub>N (1446 MPa). Cette observation est différente des modules de conservation du Nafion neutralisé par des monoamines (Chapitre II) dont les propriétés mécaniques sont nettement plus faibles que le Nafion- $H^+$ . Ceci confirme l'importance de la réticulation dans le processus de neutralisation du Nafion par les diamines (courte ou longue chaîne). On peut souligner que pour des températures inférieures à  $T_\alpha$ , les propriétés mécaniques du Nafion dépendent de la nature de la chaîne alkyle de la diamine. On remarque que plus la chaîne carbonée est longue plus la membrane est rigide (170°C, Figure 142).



*Figure 142 : Modules de conservation du Nafion neutralisé par deux diamines, une à courte chaîne et l'autre à longue chaîne, les deux sont comparés avec le Nafion sous forme acide.*

Au-delà de  $T_\alpha$ , les propriétés mécaniques du Nafion neutralisé par des courtes diamines deviennent plus élevées que celles obtenues avec de longues diamines en accord avec une rigidité plus faible quand la longueur de chaîne carbonée augmente. Toutefois, Les modules de conservation diminuent en augmentant la taille des diamines mais restent supérieurs à ceux du Nafion- $H^+$ . Le Tableau 44 résume les propriétés mécaniques à 80°C

(la température actuelle d'utilisation du Nafion-eau), à 130°C (la future température d'utilisation du Nafion-liquide ionique) et à la valeur de  $T_{\alpha}$ .

Tableau 44 : Propriétés mécaniques du Nafion réticulé par les diamines.

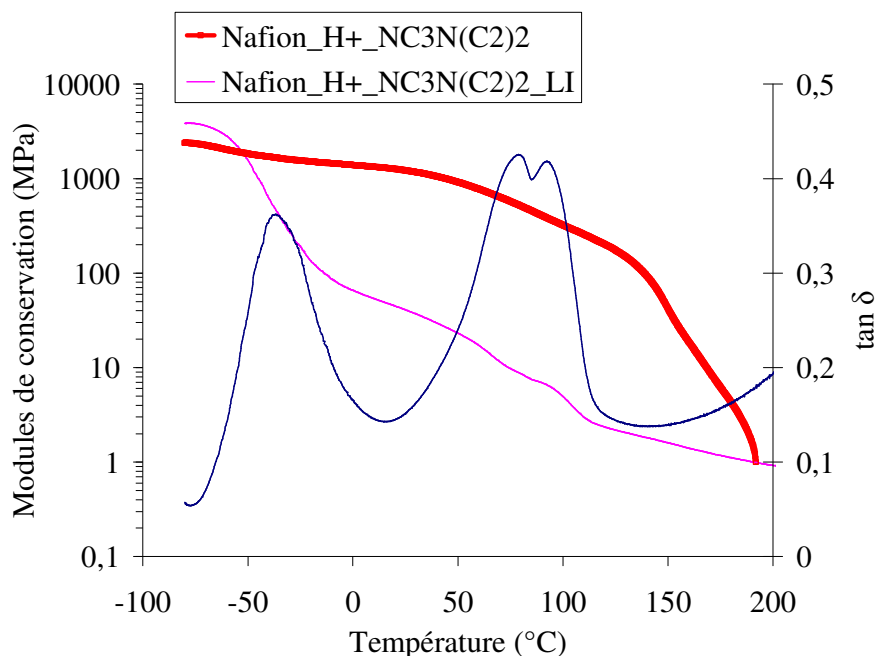
	$T_{\alpha}$ (°C)	$E'_{80^{\circ}\text{C}}$ (MPa)	$E'_{130^{\circ}\text{C}}$ (MPa)	$E'_{T_g}$ (MPa)
Nafion- $\text{H}^+$	118	229	9	11
Nafion- $\text{NC}_2\text{N}$	225	585	434	7
Nafion- $\text{NC}_3\text{N}$	247	486	270	6
Nafion- $\text{NC}_4\text{N}$	226	452	255	8
Nafion- $\text{NC}_6\text{N}$	202	571	151	8
Nafion- $\text{NC}_{10}\text{N}$	169	957	167	12
Nafion- $\text{NC}_3'\text{N}$	212	369	182	6
Nafion- $\text{C}_1\text{NC}_3\text{NC}_1$	203	742		7
Nafion- $\text{NC}_3\text{N}(\text{C}_2)_2$	169	511		9

En comparant les valeur de  $E'$  au-delà de  $T_{\beta}$ , on constate que l'imprégnation du liquide ionique diminue les modules de conservation. Ceci est illustré par la Figure 143 pour  $\text{NC}_3\text{N}(\text{C}_2)_2$ . On observe également que les modules diminuent en augmentant la taille de la diamine montrant à nouveau que la flexibilité de la diamine conditionne les propriétés mécaniques de la membrane. Par exemple, le Nafion- $\text{NC}_2\text{N}$ , Tf est le seul qui possède à 130°C des propriétés mécaniques comparables au Nafion- $\text{H}^+$  à 80°C.

Tableau 45 : Propriétés mécaniques du Nafion imprégné par les liquides ioniques.

	$T_{\beta}$ (°C)	$E'_{T_{\beta}}$ (MPa)	$E'_{80^{\circ}\text{C}}$ (MPa)	$E'_{130^{\circ}\text{C}}$ (MPa)
Nafion- $\text{H}^+$	-28	11	229	9
Nafion- $\text{NC}_2\text{N}$ , Tf	-7	1011	183	110
Nafion- $\text{NC}_3\text{N}$ , Tf	-27	756	53	12
Nafion- $\text{NC}_4\text{N}$ , Tf	-17	284	34	9
Nafion- $\text{NC}_6\text{N}$ , Tf	-34	498	16	10
Nafion- $\text{NC}_{10}\text{N}$ , Tf	12	73	6	1
Nafion- $\text{NC}_3'\text{N}$ , Tf	-16	638	74	17
Nafion- $\text{C}_1\text{NC}_3\text{NC}_1$ , Tf	-30	420	15	4
Nafion- $\text{NC}_3\text{N}(\text{C}_2)_2$ , Tf	-37	482	9	2

Dans les conditions d'application souhaitées (130°C) les modules de conservation sont relativement faibles (inférieurs à 10 MPa, pour la majorité des systèmes), le liquide ionique joue alors le rôle de plastifiant (Tableau 45).



*Figure 143 : Propriétés mécaniques du Nafion neutralisé par  $NC_3N(C_2)_2$  et gonflé par le liquide ionique correspondant, la courbe relative à sa  $T_g$  est aussi affichée.*

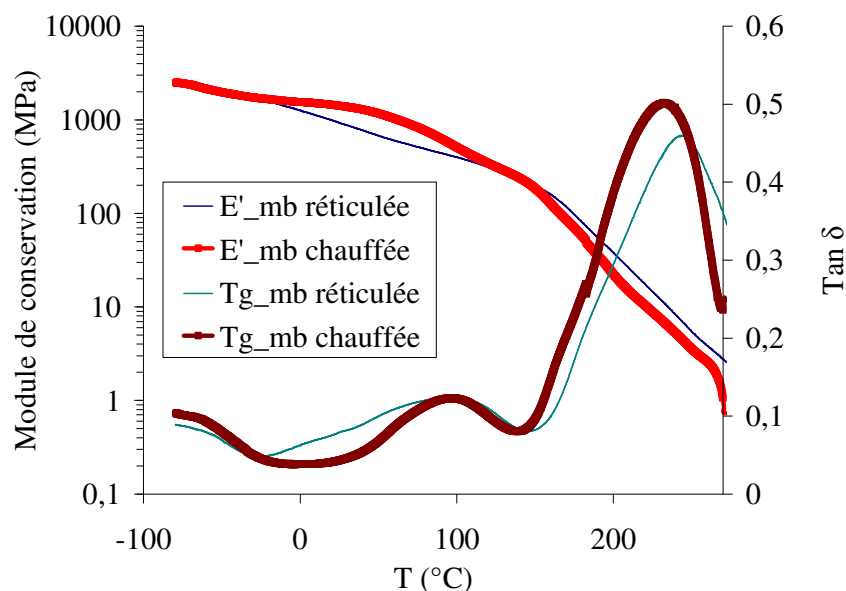
## 6) Réticulation

Nous avons essayé de franchir cet obstacle de réticulation pour aboutir à de meilleures conductivités. En effet, les monotriflates de diamines libres présentent des propriétés de conduction très élevées et il est regrettable que leurs membranes correspondantes ne présentent pas des propriétés comparables. Plusieurs tentatives pour éliminer la réticulation ou plutôt la diminuer tout en conservant des propriétés mécaniques intéressantes ont été effectuées en utilisant  $NC_3N$ , son liquide ionique correspondant étant le plus conducteur de la série étudiée.

La première tentative a consisté à neutraliser le Nafion- $H^+$  par la diamine en chauffant au-delà de  $T_\alpha$  du Nafion ( $>118^\circ C$ ). Le chauffage jusqu'à  $T_\alpha$  a pour but d'organiser les canaux du polymère et d'ouvrir ainsi le chemin devant la diamine. Ceci devrait permettre à la diamine de mieux circuler dans les canaux, d'être présente en fort excès localement par rapport aux fonctions  $R-SO_3H$  et donc de diminuer la contribution de la réticulation. Les mesures d'analyse élémentaire (Tableau 60) démontrent que le chauffage permet de

diminuer la contribution de la réticulation (65 % à température ambiante et 44 % après chauffage).

En examinant les propriétés mécaniques (Figure 144) on s'aperçoit que les membranes préparées sans chauffage et à plus haute température présentent un comportement similaire ( $E' = 270$  MPa à  $130^\circ\text{C}$ ).



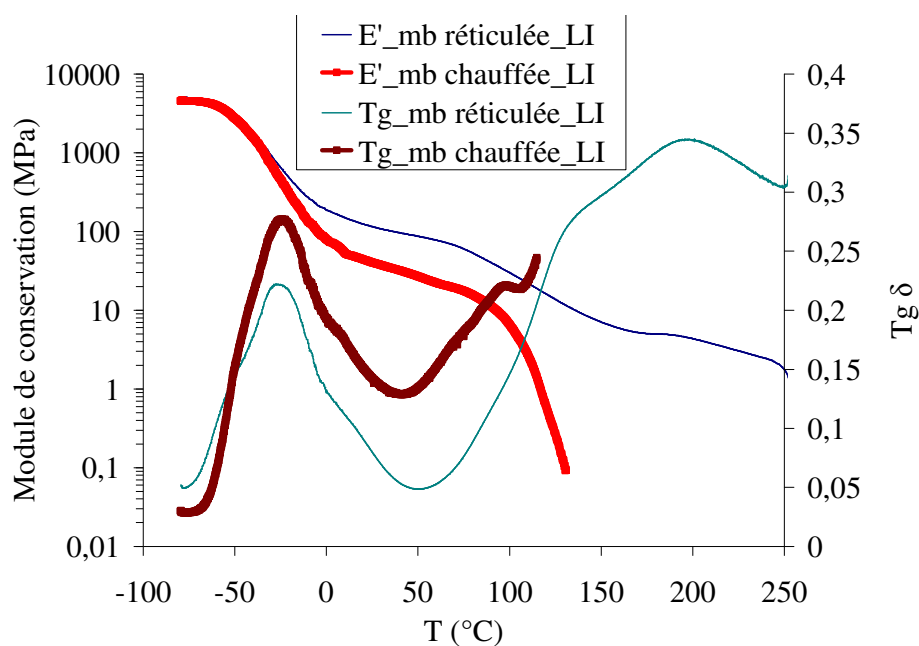
*Figure 144 : Propriétés mécaniques du Nafion neutralisé par la diamine en chauffant comparées à celles sans chauffage.*

Concernant les matrices Nafion/liquide ionique, il faut tout d'abord préciser que les taux d'imprégnation du liquide ionique dans ces membranes sont très proches : 40 % pour la membrane élaborée à  $T > T_\alpha$  comparativement à 43 % pour son analogue préparée à température ambiante, cette dernière sera considérée pour la suite comme la membrane de référence. Les propriétés mécaniques sont illustrées par la Figure 145.

Evidemment, la comparaison des membranes après imprégnation est corrélée au taux de réticulation, plus la réticulation est importante plus les propriétés mécaniques sont élevées. Toutefois, il est important de préciser que les tenues mécaniques à hautes températures sont relativement faibles (0,1 MPa à  $130^\circ\text{C}$ ) pour les systèmes peu réticulés.

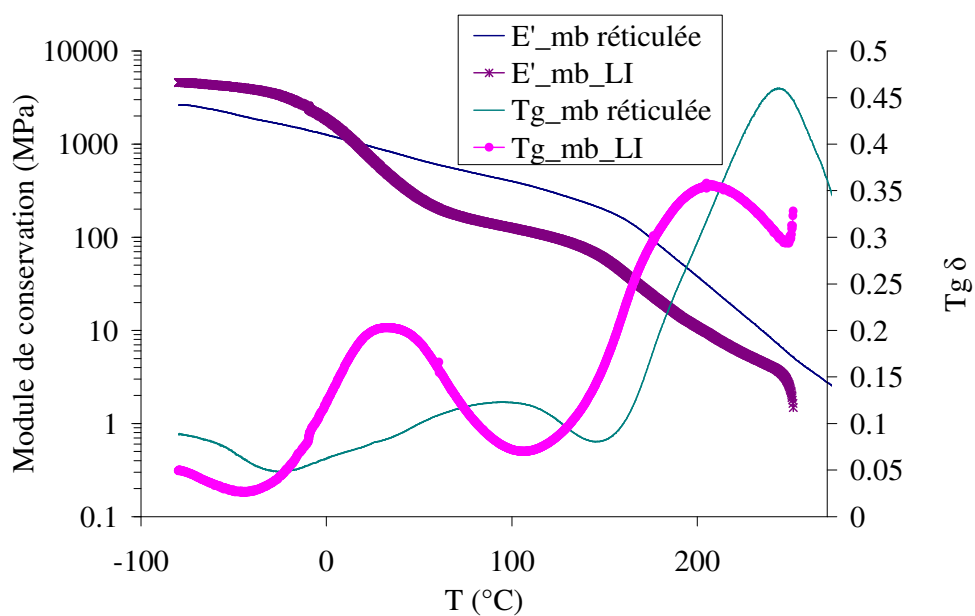
On observe également que la valeur de  $T_\alpha$  des clusters libres a diminué ( $99^\circ\text{C}$ ) impliquant une diminution de la cristallinité du polymère. De plus la Figure 145 montre aussi qu'un trop faible taux de réticulation ne permet pas d'explorer des températures puisque qu'au-delà de  $120^\circ\text{C}$ , la membrane se rompt.





*Figure 145 : Propriétés mécaniques du Nafion neutralisé en chauffant et imprégné du sel comparées à celles sans chauffage.*

La deuxième tentative a consisté à neutraliser le Nafion- $H^+$  par le liquide ionique lui-même. Dans ces conditions, compte tenu qu'une des deux fonctions amine est occupée par le proton, la réticulation devrait être exclue.

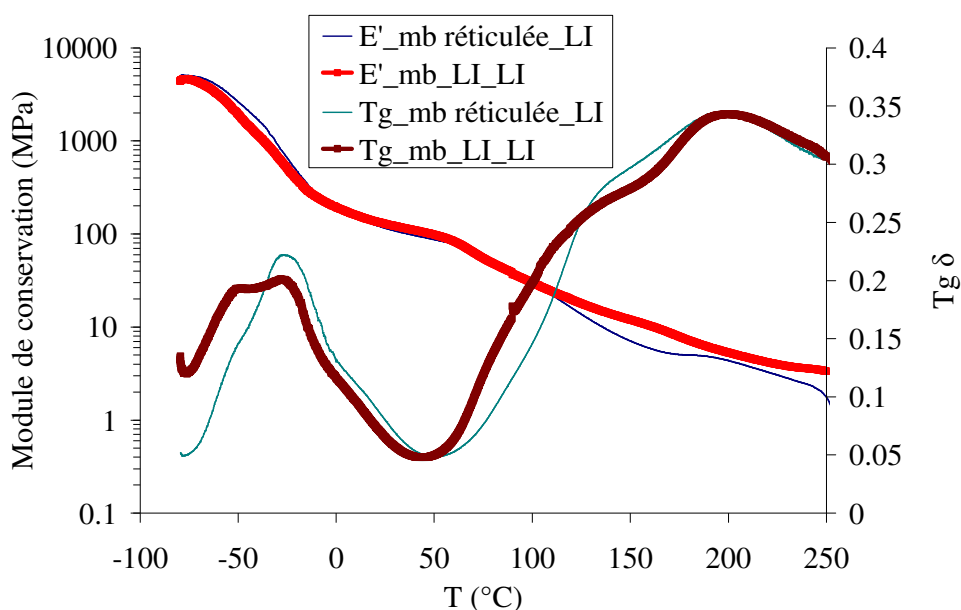


*Figure 146 : Propriétés mécaniques du Nafion neutralisé par le liquide ionique comparées à celles neutralisée par la diamine.*

Ici, nous ne sommes pas parvenus à déterminer le taux de réticulation par analyse élémentaire, puisque qu'après plusieurs lavages à l'éthanol, la membrane contient toujours des quantités non négligeables de liquide ionique.

Toutefois, la Figure 146 permet de confirmer que les propriétés mécaniques ont diminué (90 MPa à 130°C) et d'autre part,  $T_\alpha$  et  $T_\beta$  se sont décalées vers des plus faibles températures impliquant la diminution de la cristallinité de la membrane.

En y incorporant du liquide ionique, les propriétés mécaniques vont sans doute diminuer mais la Figure 147 montre qu'elles sont comparables à la membrane de référence.



*Figure 147 : Propriétés mécaniques du Nafion neutralisé et gonflé par le liquide ionique comparées à celles neutralisée par la diamine mais gonflée par le liquide ionique.*

La neutralisation par le liquide ionique affaiblit la réticulation sans l'éliminer. Ce qui n'est pas suffisant pour notre application. Cette méthode est quand même meilleure que la première puisque le module de conservation est de 16 MPa contre 0,1 MPa pour la membrane chauffée et 12 MPa pour la membrane non chauffée d'une part. De plus, il faut ajouter que la rupture de la membrane n'est observée que pour des températures supérieures à 250°C.

Avec ces deux tentatives nous n'avons pas trop gagné en tenue mécanique, mais quelle en est l'influence sur la conductivité ?

Ces deux membranes sont alors étudiées en conductivité et comparées avec la membrane de référence. Les taux de gonflement sont affichés sur le Tableau 46.

Tableau 46 : Taux de gonflement des trois membranes.

	Nafion neutralisé par $\text{NC}_3\text{N}$ et gonflé par $\text{NC}_3\text{N}^+$ , Tf	Nafion neutralisé par $\text{NC}_3\text{N}$ en chauffant et gonflé par $\text{NC}_3\text{N}^+$ , Tf	Nafion neutralisé par $\text{NC}_3\text{N}^+$ , Tf et gonflé par $\text{NC}_3\text{N}^+$ , Tf
$\tau$ (%)	43	40	16

La neutralisation du polymère par le liquide ionique empêche l'incorporation d'une grande quantité lors du gonflement par le liquide ionique, ce qui se traduit par des faibles conductivités. Les conductivités sont illustrées sur la Figure 148.

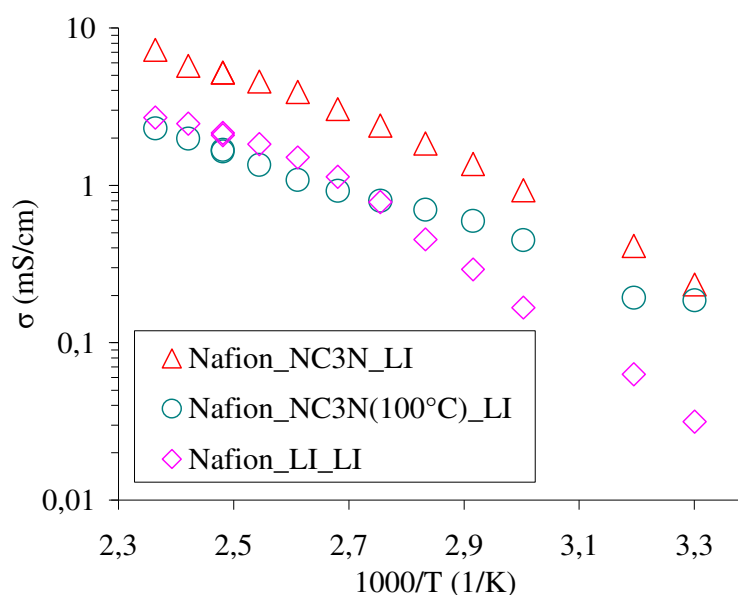


Figure 148 : Conductivités du Nafion neutralisé de trois manières différentes puis imprégnés par  $\text{NC}_3\text{N}$ , Tf.

La Figure 145 montre qu'à partir de  $120^\circ\text{C}$ , la membrane chauffée est détruite. Ceci explique sa faible conductivité (Figure 148) au-delà de  $100^\circ\text{C}$ . Alors que la membrane neutralisée par le liquide ionique ayant des transitions comparables à la membrane de référence, ne présente pas des conductivités similaires. Ceci est dû à la faible incorporation du liquide ionique gênée par le contre-ion volumineux (liquide ionique lui-même).

Ces deux tentatives n'ont alors amélioré ni les propriétés mécaniques ni les propriétés de conduction.

D'autres tentatives ont été alors étudiées en modulant la stœchiométrie diamine/Nafion lors de la neutralisation sans chauffer la membrane puisque le chauffage détruit la tenue mécanique.

Cinq membranes sont alors neutralisées sous les mêmes conditions avec des quantités différentes de diamines. On observe qu'en défaut de diamine les taux de réticulation sont élevés (Tableau 47).

Tableau 47 : Taux de réticulation des différentes membranes.

Stœchiométrie Nafion/NC <sub>3</sub> N	1/0,5	1/0,75	1/1	1/1,25	1/1,5	Excès d'amine à température ambiante	Excès d'amine à 120°C
Taux de réticulation (%)	76	61	62	39	49	65	44

Ces membranes sont ensuite gonflées par le liquide ionique et leurs conductivités sont mesurées. La Figure 149 montre les propriétés mécaniques de la membrane neutralisée à quantités équivalentes de diamine et de Nafion. Elles sont parfaitement similaires à la membrane de référence (préparée à partir d'un excès d'amine à température ambiante).

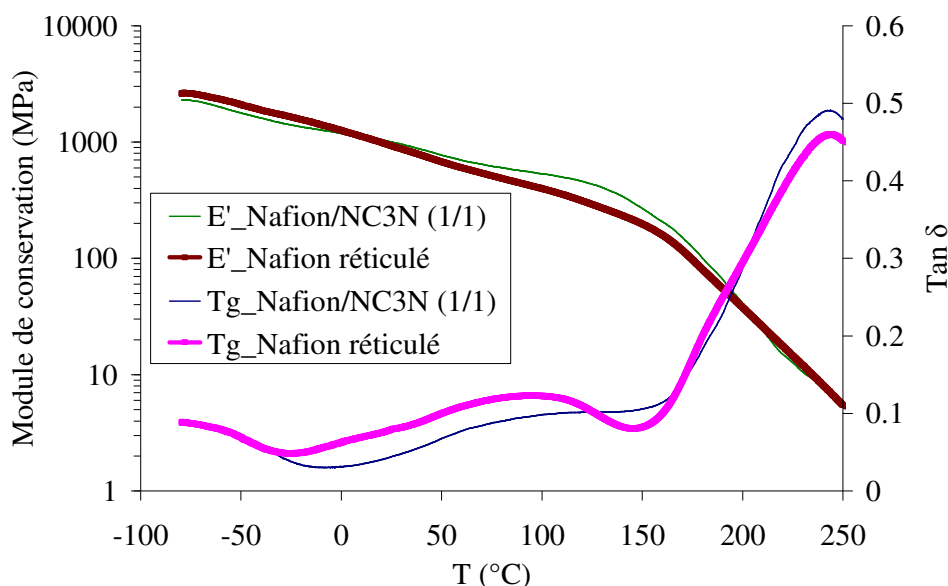
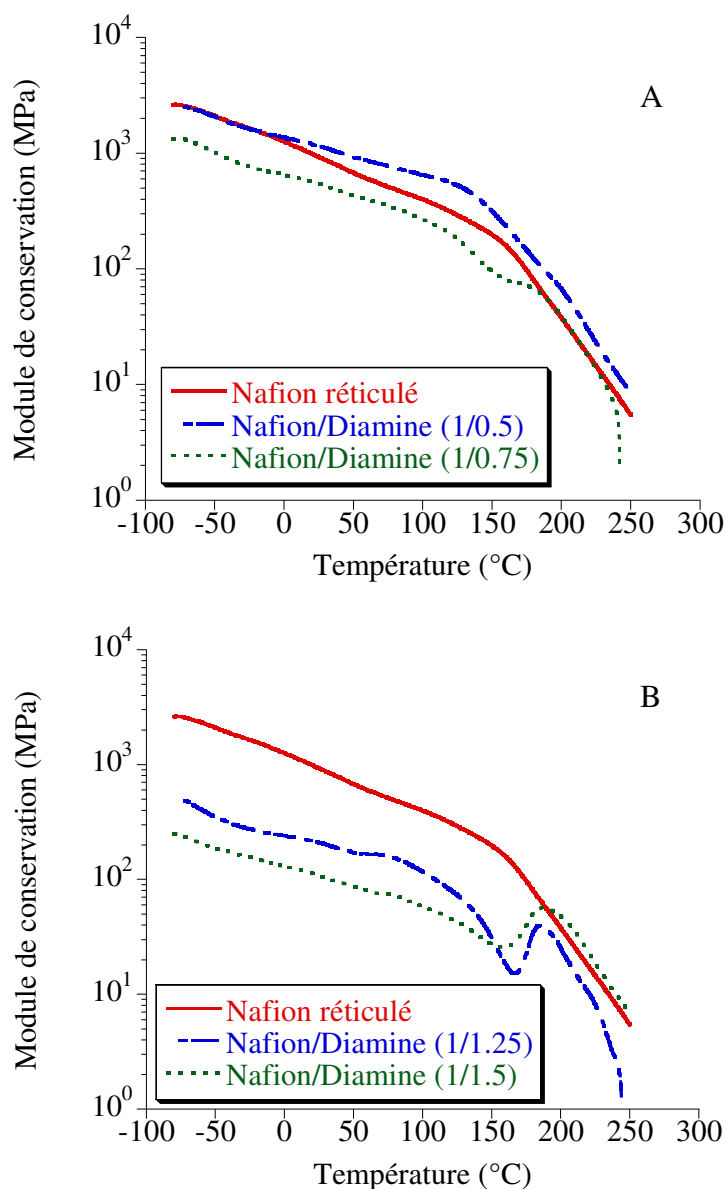


Figure 149 : Comparaison entre les propriétés mécaniques de la membrane réticulée et d'une autre avec la stœchiométrie 1/1.

Un excès de Nafion par rapport à la diamine favorise également la réticulation (Figure 150A, Tableau 47). Les modules de conservation à 130°C sont de 270 MPa pour la membrane réticulée, 492 MPa pour la membrane à 1/0,5 et de 117 MPa pour celle à 1/0,75.



*Figure 150 : Comparaison entre les propriétés mécaniques de la membrane réticulée et celles avec un (A) défaut et (B) excès de diamine par rapport au Nafion.*

La Figure 150B montre les propriétés mécaniques issues de la neutralisation du Nafion avec un excès de diamine. Les modules de conservation ont diminué impliquant une diminution de la réticulation. Un excès de diamine de 1,5 mol par rapport au Nafion garde

une meilleure tenue mécanique par rapport à celle de 1,25 mol. La neutralisation par un léger excès de diamine diminue le module de conservation à 52 MPa à 130°C, alors qu'avec un large excès le module est de 145 MPa à 130°C.

Quand la surface du pic  $T_{\alpha}$  diminue, la réticulation diminue mais elle n'est jamais absente.  $T_{\alpha}$  des cinq membranes se situe dans la même région (Tableau 48) puisque la réticulation est présente, c'est seulement la surface des pics qui change.

Nous avons ensuite incorporé du liquide ionique dans ces membranes. La membrane la moins réticulée absorbe le plus de liquide ionique.

De plus, les conductivités sont faibles (Tableau 48), elles sont du même ordre de grandeur que la membrane réticulée. Même celle la moins réticulée (1/1,25) ne conduit pas assez ( $2,5 \text{ mS.cm}^{-1}$ ).

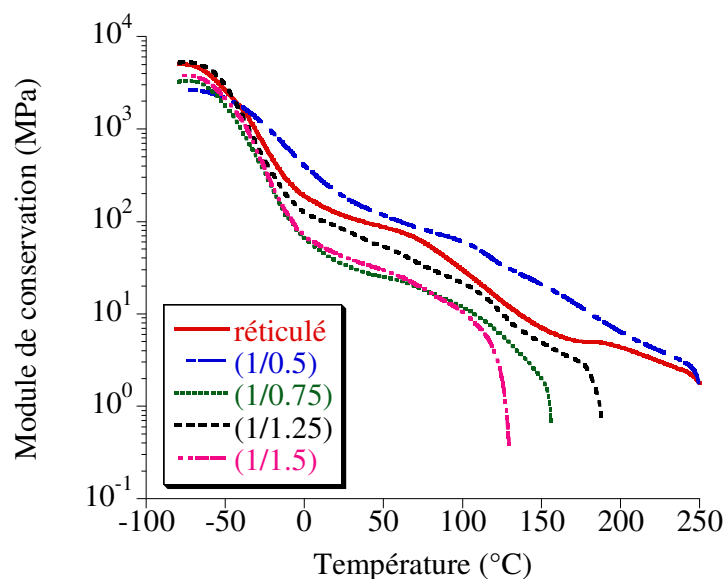
Tableau 48 : Températures de transition vitreuse et taux de réticulation et de gonflement des différentes formes neutralisées, et conductivités après insertion du liquide ionique.

Nafion-NC <sub>3</sub> N	1/1	1/0,5	1/0,75	1/1,25	1/1,5
$T_{\alpha}$ (°C)	100	110	105	120	114
$\tau_{\text{réticulation}}$ (%)	62	76	61	39	49
$\tau_{\text{gonflement}}$ (%)	32	37	53	46	37
$\sigma_{130^{\circ}\text{C}}$ ( $\text{mS.cm}^{-1}$ )	2	4	5,5	2,5	3

Après imprégnation du liquide ionique les propriétés mécaniques diminuent aussi (Figure 151), elles sont à 130°C de 4 MPa pour la composition 1/0,75 qui est la moins réticulée et de 30 MPa pour celle 1/0,5 la plus réticulée.

En conclusion, les faibles conductivités observées avec le Nafion imprégné de liquide ionique à base de diamines ne sont pas uniquement dues à la réticulation. Nous avons démontré que l'absence de la réticulation ou sa faible intervention n'améliore pas les conductivités.

La réticulation des membranes par des diamines est un atout pour les bonnes propriétés mécaniques, à condition d'une part de la maîtriser et, d'autre part que la membrane n'évolue pas en cours de fonctionnement de la pile.



*Figure 151 : Influence de l'imprégnation du liquide ionique sur les propriétés mécaniques des membranes neutralisées à différentes proportions.*

### III. Conclusion

Le deuxième azote des diamines provoque un effet attracteur sur le proton, s'apparente à une délocalisation de la charge positive et diminue les interactions de l'ammonium avec l'anion entraînant à des faibles points de fusion par rapport aux monoamines.

Les conductivités dépendent étroitement des transitions cristallines, de la taille, la structure, la densité et la viscosité des liquides ioniques. Toutefois, il existe une très bonne corrélation entre les propriétés de conduction du liquide ionique et sa concentration molaire et donc sa concentration en porteurs de charge.

Dans presque tous les cas la conduction est assurée par deux processus compétitifs ; une conduction véhiculaire et une conduction par saut du proton. La contribution par saut du proton est élevée pour des systèmes à haute viscosité. De plus cette proportion est conditionnée par la différence de  $pK_a$  entre les deux centres basiques de la diamine, plus cette différence est élevée, moins la contribution véhiculaire est prépondérante.

Les diamines présentent également un autre avantage : les liquides ioniques à base de diamines sont moins fragiles que ceux à base de monoamines. D'autre part, le diagramme de Walden a classé les liquides ioniques à chaîne linéaire dans une zone très proche de la droite idéale, alors que ceux à chaîne ramifiée présentent des associations ioniques élevées.

Cependant la présence de ces deux fonctions azotées peut conduire à la réticulation du Nafion qui, bien qu'elle augmente les propriétés mécaniques de la membrane, semble contribuer à diminuer de manière importante l'imprégnation liquide ionique pur. De plus, dans la gamme de réticulation étudiée (40-70 %), cette réticulation a très peu d'influence sur les propriétés de conductivité du nafion imprégné. Différentes tentatives pour maîtriser la réticulation ont été effectuées en vue d'obtenir des membranes plus conductrices. Une diminution de la réticulation abaisse considérablement les propriétés mécaniques de la membrane puisque dans certains cas, on observe une rupture du Nafion à température de l'ordre de 120°C, nous interdisant de l'employer pour une application en PEMFC à haute température.



## IV. Liquides ioniques à base de triamines

Tableau 49 : Noms et structures des triamines.

Nom	Abréviation	Structure
Diéthylènetriamine	NC <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> N ou DET	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ H
N,N,N',N'',N'''- pentaméthyl- diéthylènetriamine	(C <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> N(C <sub>1</sub> )C <sub>2</sub> N(C <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ou PMDET	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$

### 1. Synthèses

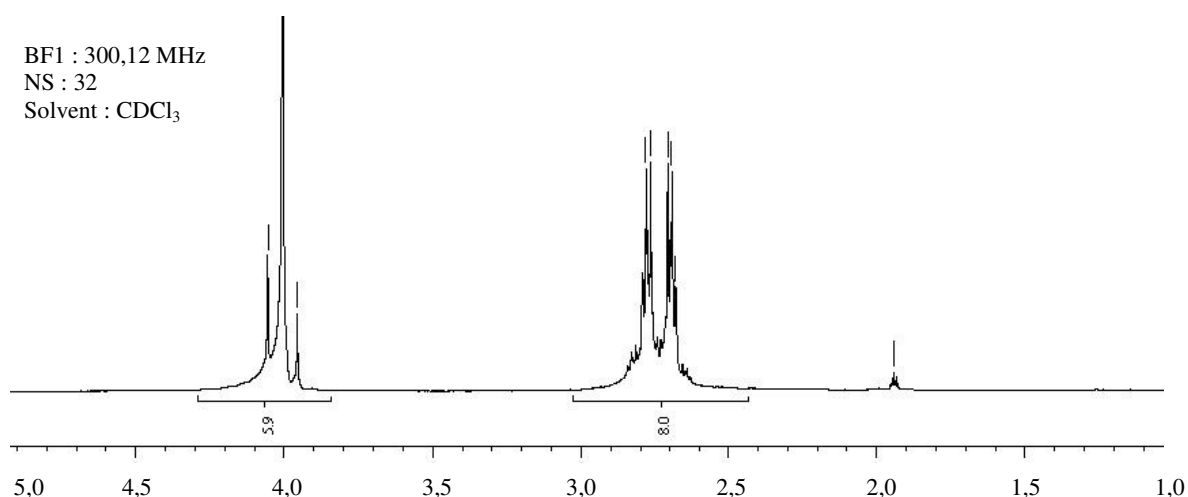
Compte tenu de leur structure, les polybases peuvent, par protonation, conduire à plusieurs espèces : monoprotinée, diprotinée et triprotinée. Pour obtenir sélectivement ces différentes formes pures, le protocole opératoire sera différent. Les espèces monoprotinées sont préparées en présence d'un léger excès d'amine par rapport à l'acide. Les espèces diprotinées pourraient être obtenues par l'addition d'acide en quantité stoechiométrique ( $[\text{acide}]/[\text{amine}] = 2$ ) par rapport à l'amine. Enfin, les espèces triprotinées sont obtenues par addition d'un excès d'acide.

Expérimentalement, nous ne sommes parvenus à obtenir que les espèces pures monoprotinées et triprotinées. Il est probable que l'échec de la synthèse des espèces diprotinées soit dû à la présence dans le milieu, après addition d'acide, d'un mélange de sels mono, di et triprotinés rendant très délicate la purification attendue.

Pour les cinq triamines étudiées (Tableau 49), l'utilisation des sels triprotinés a été écartée car leurs points de fusion sont beaucoup trop élevés. En revanche pour les sels monoprotinés, deux triamines ont pu être exploitées, leur point de fusion étant compatible avec notre application. En effet, le monotriflate de DET (diéthylène triamine) fond à 57°C tandis que celui de PMDET (pentaméthyl-diéthylène triamine) présente un point de fusion égal à 60°C. Concernant la localisation du proton sur ces deux diamines, la protonation concernera l'azote le plus basique donc le plus substitué (les groupements alkyle sont donneurs d'électrons). Dans le cas de la DET, le proton est localisé sur l'azote central. En

revanche, compte tenu que les trois azotes de la PMDET sont trisubstitués, cette localisation est plus délicate à estimer.

Nous avons effectué la RMN  $^1\text{H}$  de ces deux sels en vue d'identifier ou de confirmer cette localisation. Toutefois, pour les deux cas, on observe un spectre (Figure 152) signature d'une très grande symétrie montrant soit, dans les deux cas, que la protonation concerne l'azote central ; soit que la différence de  $\text{pK}_a$  n'est pas suffisante pour que le proton soit préférentiellement sur un des trois azotes. Dans ce dernier cas, un échange intramoléculaire rapide du proton sur les trois azotes pourrait être envisagé.



*Figure 152 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de la DET.*

## 2. Transitions thermiques

Ces deux triamines ont la même structure, elles se différencient seulement par les groupes méthyle sur les azotes terminaux. Les thermogrammes obtenus par DSC modulée (Figure 153) montrent un pic de faible surface à  $57^\circ\text{C}$  pour DET, Tf et à  $60^\circ\text{C}$  pour PMDET, Tf. Ces pics sont relatifs à la fusion de ces deux liquides ioniques. Le premier a une surface de  $5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  et le deuxième de  $18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , la fusion des régions cristallines est plus facile pour DET, Tf que PMDET, Tf. Ce dernier est alors le plus cristallin. La présence des groupements méthyle semble donc favoriser une organisation plus ordonnée. Ceci se traduit également par le petit palier relatif à la température de transition vitreuse vers  $-44^\circ\text{C}$ . Alors que la valeur de  $T_g$  du triflate de DET se produit à plus basse température ( $-59^\circ\text{C}$ ) et le palier correspondant est plus large montrant la faible cristallinité du sel.

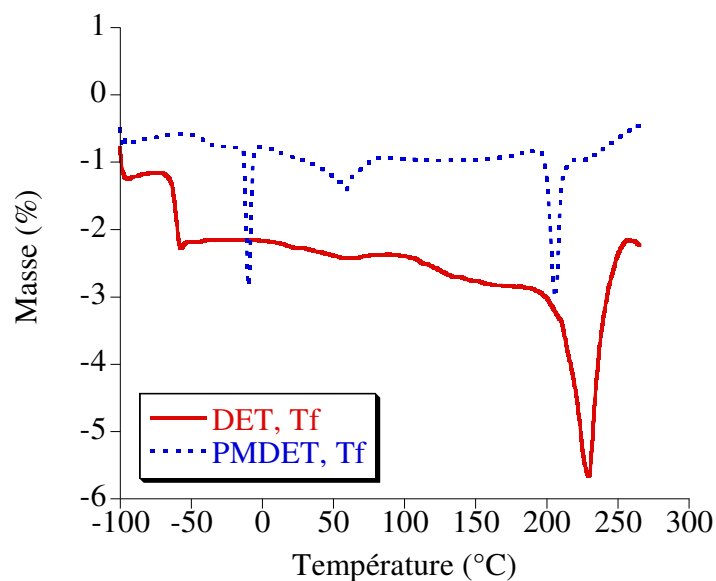


Figure 153 : Transitions thermiques des monotriflates de DET et de PMDET, le pic vers 0°C est relatif à l'eau.

Les deux thermogrammes montrent aussi des pics à plus hautes températures (230 et 208°C) qui ne correspondent pas aux points d'ébullition des deux triamines initiales (209 et 198°C respectivement). Ces pics correspondraient plutôt à la dégradation thermique du liquide ionique en accord avec la littérature [45].

Tableau 50 : Récapitulatifs des propriétés thermiques.

	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH (J.g <sup>-1</sup> )	T <sub>d</sub> (°C)
DET, Tf	-59	57	5	230
PMDET, Tf	-44	60	18	208

### 3. Densité

Comme observé pour les diamines, le sel le plus volumineux (PMDET, Tf) est le moins dense (Tableau 51).

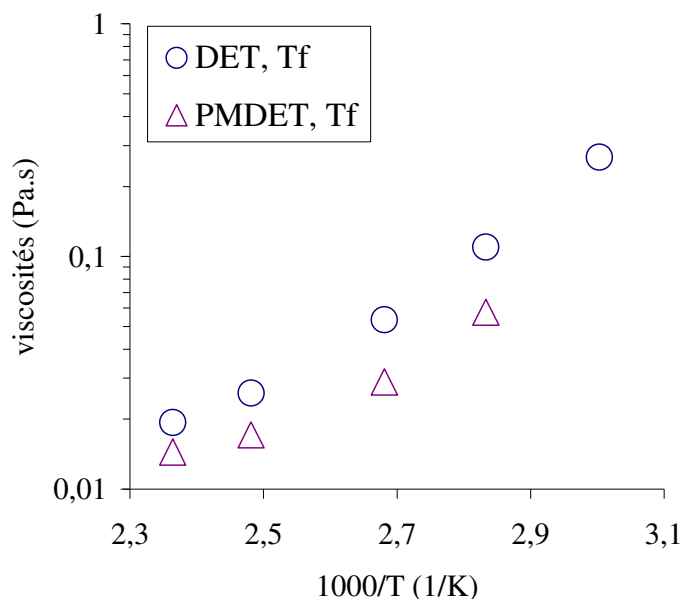
Tableau 51 : Densités des monotriflates de triamines.

	DET, Tf	PMDET, Tf
d	1,54	1,33

### 4. Viscosité

La Figure 154 montre que DET, Tf est plus visqueux que PMDET, Tf, montrant que les

interactions intermoléculaires (probablement par liaison hydrogène) sont plus fortes pour DET, Tf que pour PMDET, Tf. Compte tenu des structures de ces deux sels, il est probable que ce soit l'encombrement stérique qui conditionne la viscosité. Dans PMDET, Tf, les trois azotes sont tertiaires alors que dans DET, Tf deux des centres azotés sont primaires. Dans ce dernier, qui présente des centres basiques très accessibles, les liaisons hydrogènes seront probablement plus faciles à s'établir que dans les cas d'azotes encombrés comme dans PMDET, Tf.



*Figure 154 : Viscosités des monotriflates de triamine en fonction de la température.*

## 5. Conductivité

Les deux sels étudiés présentent des propriétés de conduction élevées. La Figure 155 compare les conductivités des deux liquides ioniques monoprotés, et montre que DET, Tf est plus conducteur à toute température et atteint à 130°C, 35 mS.cm<sup>-1</sup> et 53 mS.cm<sup>-1</sup> à 150°C, environ deux fois plus conducteur que PMDET, Tf (19 mS.cm<sup>-1</sup> à 130°C et 27 mS.cm<sup>-1</sup> à 150°C) bien qu'il soit plus visqueux. La plus grande taille de ce dernier l'emporte sur l'effet de la viscosité. D'autre part, la conductivité des triamines monoprotées est du même ordre de grandeur que celle des diamines monoprotées. Faute de temps, nous n'avons pas pu estimer les contributions véhiculaire et par saut du proton dans le mécanisme de conduction de ces sels issus de triamines. Toutefois, il est fort probable, par analogie avec les diamines, que les deux mécanismes soient mis en jeu pour ces deux sels.

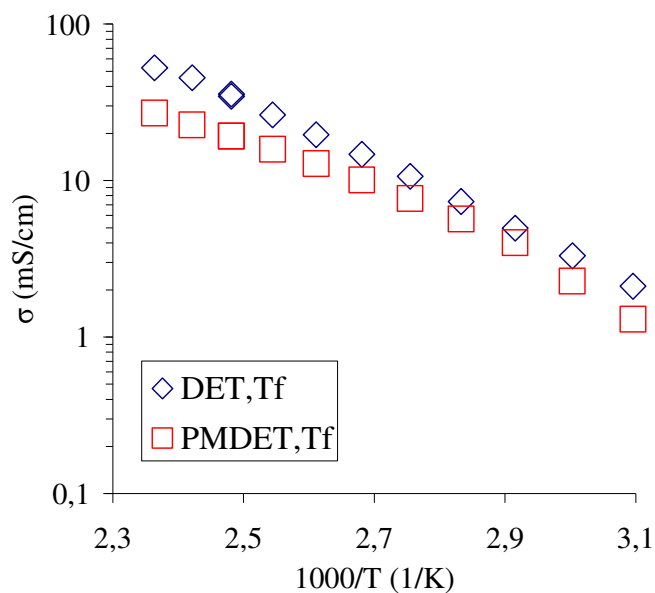


Figure 155 : Conductivités des deux liquides ioniques en fonction de la température.

### 6. Fragilité

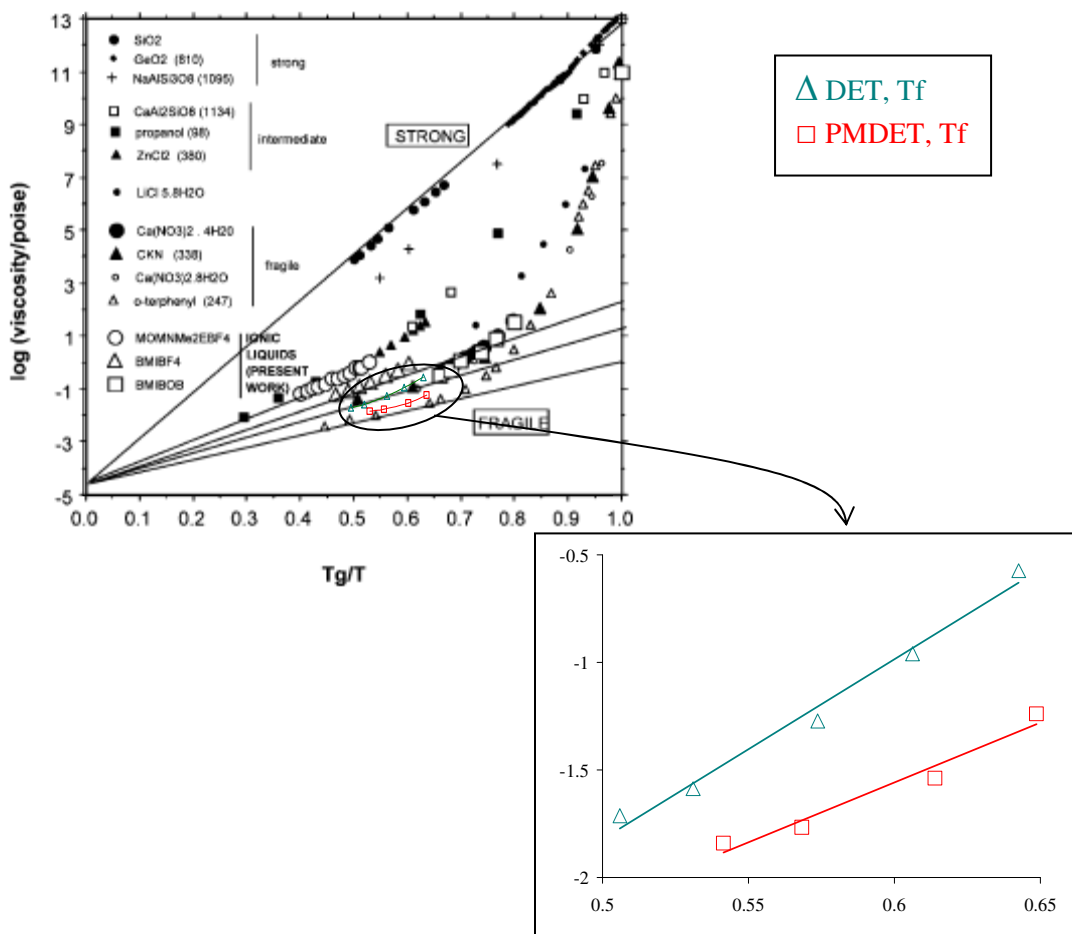


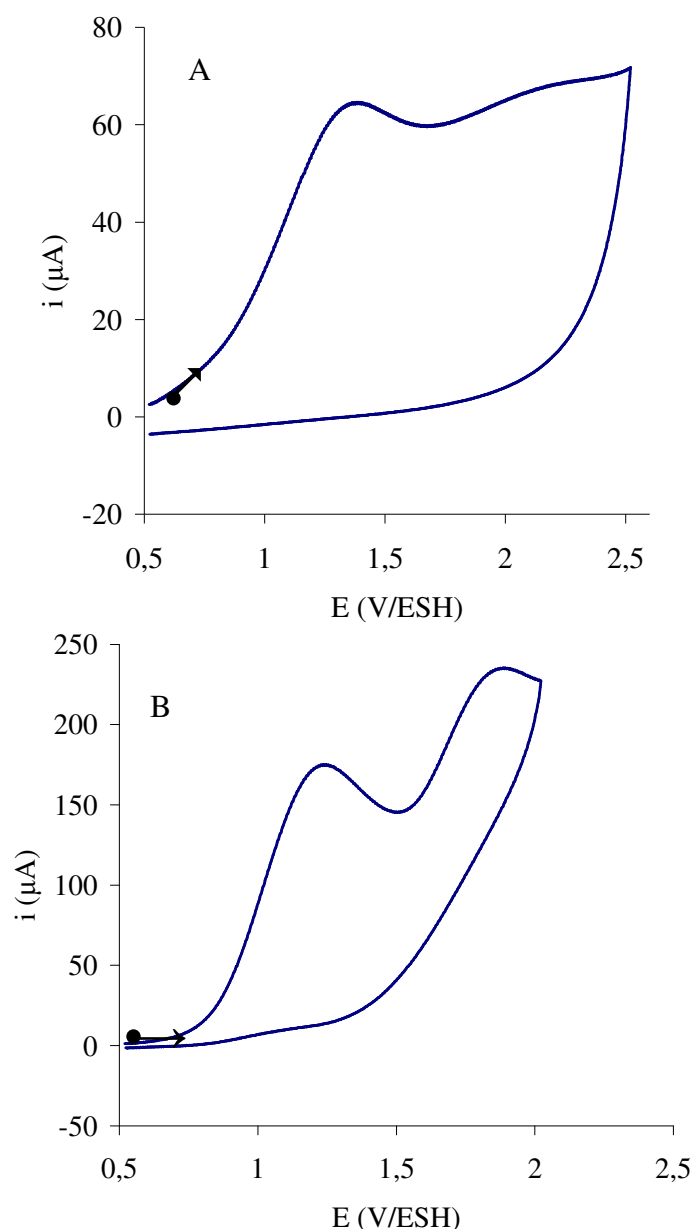
Figure 156 : Tracé de la fragilité de DET, Tf et PMDET, Tf.

La Figure 156 montre la même zone de fragilité des triamines que pour les diamines : ces deux sels se situent dans la zone intermédiaire.

## 7. Stabilité électrochimique

### *Stabilité électrochimique des triamines*

Comme les diamines, la stabilité électrochimique des triamines dépend de l'oxydation des fonctions amines en radical cation. Ceci devrait se traduire par une faible fenêtre électrochimique. La Figure 157 montre l'oxydation irréversible des deux triamines.

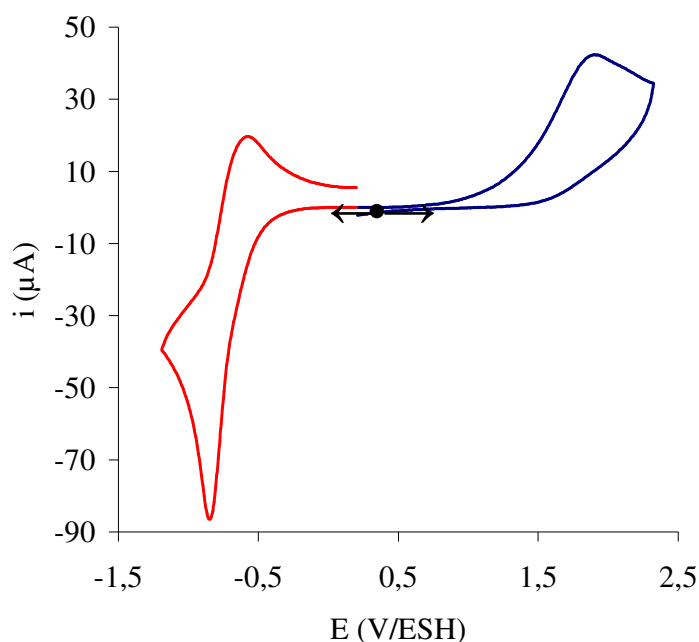


*Figure 157 : Stabilité électrochimique des triamines, (A) DET et (B) PMDET en milieu  $\text{CH}_3\text{CN} + 0,1\text{M}$  TBAP.*

Comme attendu, la voltammétrie cyclique présente des pics très larges et irréversibles dans le domaine anodique. La DET (Figure 157A) présente un premier système irréversible à 1,35 V/ESH suivi d'un second système très large dont l'amplitude est difficilement reproductible. Il est probable que de forts phénomènes d'adsorption associés au(x) transfert(s) d'électrons contribuent à la très grande largeur de ce pic. Concernant le système à 1,35 V/ESH, il est probable qu'il corresponde à l'oxydation de l'amine centrale qui présente une plus grande substitution par des groupements alkyles donneurs d'électrons que l'amine terminale (primaire).

La PMDET (Figure 157B) montre une courbe de voltammétrie cyclique similaire avec un premier système à 1,25 V/ESH et un second système également irréversible et mieux défini que dans le cas de DET à 1,87 V/ESH. Dans ce cas, compte tenu que les trois azotes de ce composé sont trisubstitués, il est difficile de déterminer la localisation du transfert d'électrons pour la première étape d'oxydation. Il faut noter que l'écart de potentiel entre DET et PMDET pour le premier système anodique est en accord avec la plus grande substitution de l'amine pour PMDET que pour DET. Enfin, il faut remarquer que pour ces deux composés l'oxydation s'effectue à des potentiels très proches de celui de l'eau.

### *Stabilité électrochimique des liquides ioniques*



*Figure 158 : Stabilité électrochimique de PMDET,  $T_f(2 \cdot 10^{-3} M$  dans  $ACN+0,1 M TBAP$ ).*

Les deux liquides ioniques sont monoprotonnés, ils doivent présenter alors un pic réversible de réduction du proton et un ou deux pics d'oxydation irréversibles des deux fonctions amines libres. Les deux liquides ioniques que nous disposons présentent le même comportement. La Figure 158 montre le voltampérogramme relatif au PMDET, Tf, où on détecte un pic anodique irréversible et un pic cathodique réversible. La réduction réversible du proton se produit à  $-0,88$  V/ESH en accord avec le relatif fort caractère basique des amines tertiaires. Le pic anodique irréversible est dû à l'oxydation des fonctions amines libres de la PMDET ( $\sim 1,9$  V/ESH). Il faut noter que la première oxydation de la PMDET (à  $1,12$ V) n'est plus observée, montrant qu'une des amines a bien été protonée. Cependant, cette protonation, contrairement à ce qui a été observé pour les diamines, ne modifie apparemment pas la valeur de potentiel du pic d'oxydation des autres fonctions amines. Il faut toutefois souligner que ces pics d'oxydation sont très larges rendant difficile une lecture précise de ces potentiels d'oxydation.

## 8. Diagramme de Walden

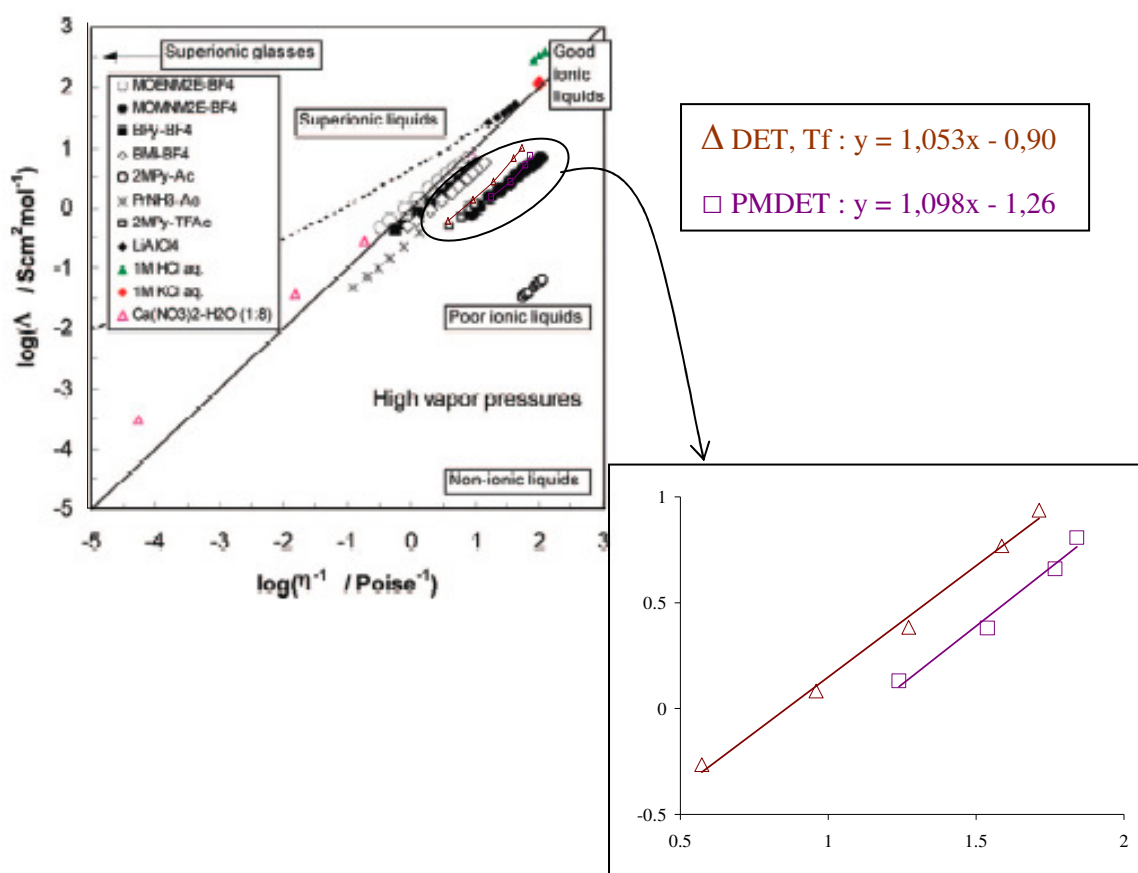


Figure 159 : Diagramme de Walden de DET, Tf et PMDET, Tf.

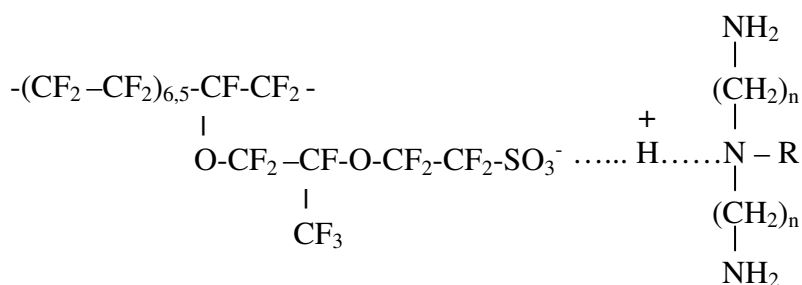


La localisation des liquides ioniques à base de triamine est très proche de la droite idéale de Walden (Figure 159). Les valeurs de  $\alpha$  sont légèrement supérieures à 1 impliquant des associations relativement faibles. Les valeurs de  $b$  sont inférieures à celles des diamines linéaires mais supérieures à celles des diamines ramifiées.

### 9. Imprégnation dans le Nafion®

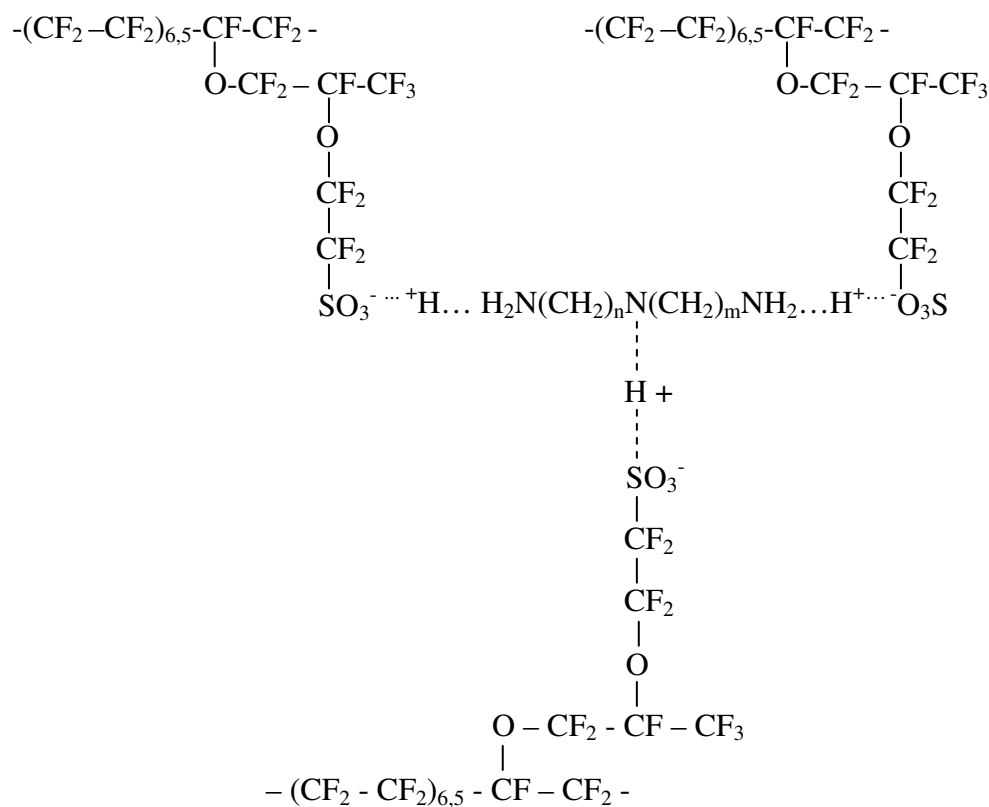
En ce qui concerne la neutralisation du Nafion par les triamines, quand il s'agit d'une triamine dont la fonction amine centrale est tertiaire et celles des deux extrémités sont primaires (DET), la fonction du milieu qui est la plus basique devrait réagir avec les fonctions  $\text{SO}_3\text{H}$  du Nafion (Figure 160) avec une faible contribution des deux amines terminales. En revanche, si les trois fonctions sont tertiaires (PMDET), il est probable que cette triamine contribue à de forts taux de réticulation (Figure 161).

Pour la DET, des taux de réticulation de 36 % ont été mesurés. Quant à la PMDET, nous ne sommes pas parvenus à déterminer cette valeur. La réticulation peut gêner l'imprégnation du liquide ionique, mais si elle est ordonnée, elle peut aussi ouvrir le chemin pour le liquide ionique.



*Figure 160 : Neutralisation du Nafion par la triamine.*

Concernant les taux de gonflement, nous avons obtenus 37 % pour le DET, Tf et 46 % pour PMDET, Tf, valeurs du même ordre de grandeur que celles mesurées pour les diamines.



*Figure 161 : Réticulation du Nafion par la triamine.*

### 1) Conductivité

Comme attendu, la conductivité des membranes est inférieure à celles des liquides ioniques. Cependant, on observe une baisse plus importante pour le système nafion/DET, Tf (diminution d'un facteur 28 à 130°C) que pour celui mettant en jeu PMDET (facteur 4 à 130°C). Il est probable que cette différence de comportement soit due à un taux de réticulation plus important pour DET que pour PMDET. Dans ces conditions, de relatives faibles valeurs de conductivité sont mesurées (Figure 162).

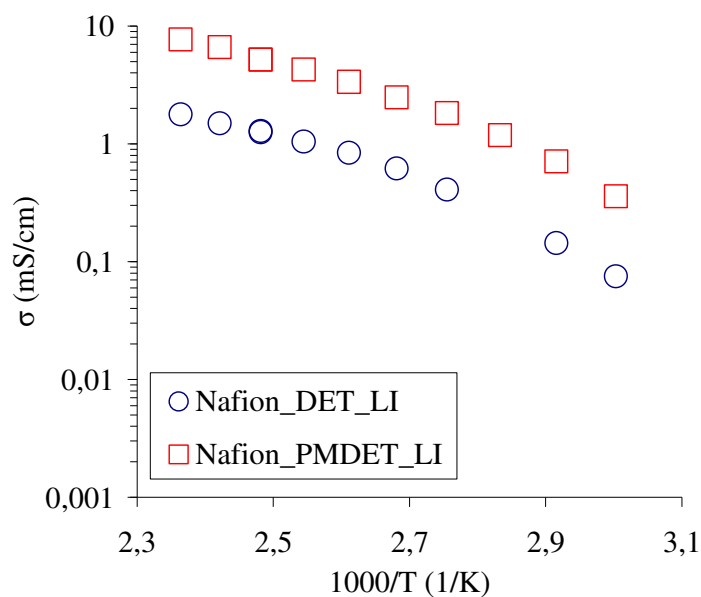


Figure 162 : Conductivités du Nafion imprégné par les deux liquides ioniques en fonction de la température.

## 2) Stabilité thermique

La neutralisation du Nafion améliore sa stabilité et retarde sa dégradation de 50°C par rapport au Nafion sous sa forme acide (Figure 163). L'effet de la neutralisation des triamines est similaire à celui observé pour les diamines et monoamines. La membrane commence à se dégrader à partir de 380°C en deux étapes : libération de CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O jusqu'à 400°C, et au-delà, libération de HF et COF<sub>2</sub>.

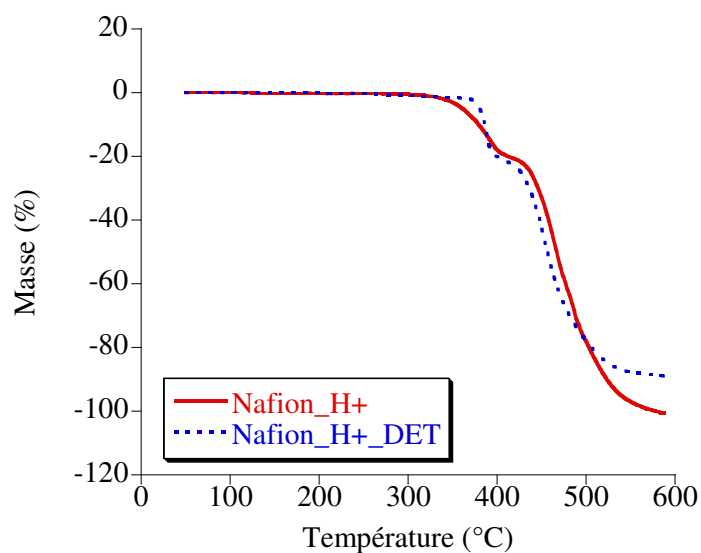
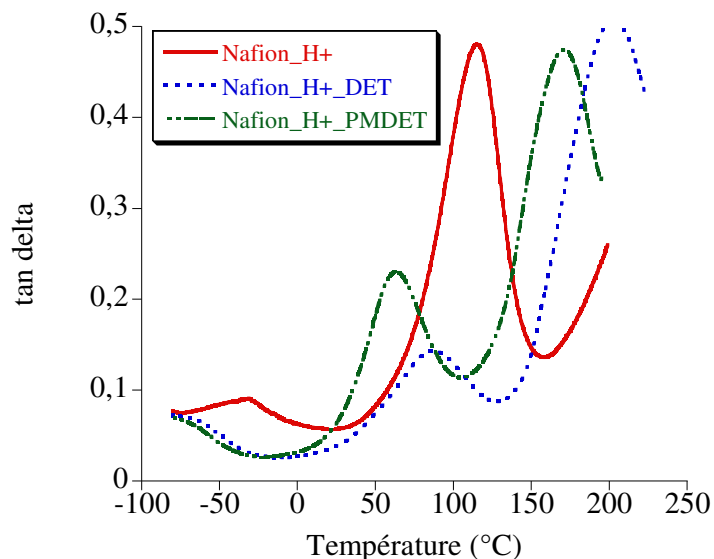


Figure 163 : Dégradation thermique du Nafion neutralisé par la diéthylène triamine.

### 3) Relaxations thermiques

Les membranes neutralisées par les triamines présentent eux aussi deux relaxations. Le premier pic sur la Figure 164 est celui de la relaxation  $\beta$  et le deuxième correspond à la relaxation  $\alpha$ . Elles se produisent à plus haute température pour la DET que pour PMDET. Ceci tend à montrer que la réticulation est plus forte dans le cas de la DET.



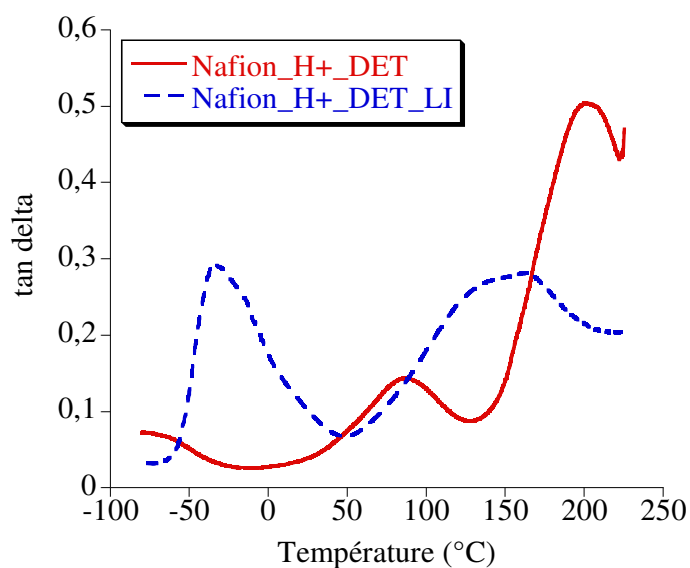
*Figure 164 : Transitions thermiques du Nafion sous forme neutralisée par DET et PMDET, comparées par sa forme acide.*

L'imprégnation du liquide ionique dans la membrane neutralisée masque la réticulation puisque la Figure 165 ne présente qu'un pic de  $T_\alpha$  à 150°C.

Le Tableau 52 donne les relaxations observées avec les deux triamines et leurs liquides ioniques correspondants. Il en ressort, qu'avec la DET et son sel, le Nafion est plus cristallin.

Tableau 52 : Températures des relaxations des formes neutralisées et gonflées du Nafion.

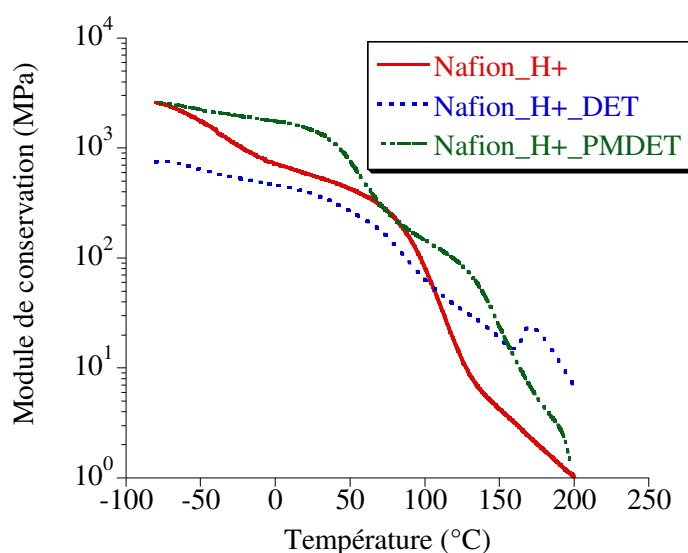
	$T_\alpha$ (°C)	$T_\beta$ (°C)
Nafion-DET	203	88
Nafion-DET-LI	150	-33
Nafion-PMDET	180	71
Nafion-PMDET-LI	82	-4



*Figure 165 : Transitions thermiques du Nafion neutralisé par la diéthylène triamine et imprégné par le liquide ionique correspondant.*

#### 4) Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des membranes neutralisées sont meilleures que celles de la forme acide. La Figure 166 montre des modules de conservation de 70 et 31 MPa à 130°C, ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues avec les diamines mais plus élevées qu'avec les monoamines. Ceci semble indiquer que la réticulation est moins importante avec les triamines qu'avec les diamines.



*Figure 166 : Propriétés mécaniques des membranes neutralisées en comparaison avec le Nafion sous forme acide.*

Le Tableau 53 illustre les modules de conservation à 130°C obtenus pour les deux membranes neutralisées avec les diamines. Compte tenu de la similitude des structures de DET et de PMDET, leur comportement mécanique est alors proche (30 MPa).

Tableau 53 : Modules de conservation à 130°C des formes neutralisées du Nafion.

	Nafion-DET	Nafion-PMDET
$E'_{130^{\circ}\text{C}}$ (MPa)	30	31

Comme observé précédemment, après imprégnation, les modules de conservation ont fortement diminué pour atteindre 7 MPa pour le DET, Tf et 2 MPa pour le PMDET, Tf à 130°C donnant lieu à des faibles propriétés mécaniques.

## V. Conclusion

Les propriétés des triamines sont similaires aux diamines du point de vue des conductivités, réticulation, stabilité thermique et tenue mécanique. Leur classification dans les deux diagrammes de Walden et d'Angell est aussi analogue à celle des liquides ioniques à base de diamines.

Il est regrettable que, faute de temps, nous n'ayons pu explorer de manière plus attentive, le comportement de ces triamines protonées. Toutefois, compte-tenu de leurs bonnes propriétés de conduction, de stabilité et leur très faible volatilité, ce type de composés est très intéressant, et l'étude devra se poursuivre.



## Conclusion générale et perspectives

Les études réalisées dans le domaine des liquides ioniques s'inscrivent dans le cadre du projet CLIPPAC de l'ANR PAN-H. Elles avaient pour objectif la synthèse et la caractérisation de liquides ioniques, constituants de membranes conductrices protoniques pour PEMFC 'Haute Température' destinées à la traction électrique. Ces membranes bi-composantes combinent les propriétés conductrices du liquide ionique aux propriétés mécaniques d'un polymère. Les sels d'imidazolium n'étant pas adaptés à l'application nous avons opté pour des liquides ioniques à cation ammonium. Nous les avons associés à des anions très faiblement basiques c'est-à-dire aux bases conjuguées d'acides très forts - acide trifluorosulfonimide - et superacides –acide triflique - afin d'obtenir une protonation totale et stable à haute température. De plus, ces deux anions ont une très large fenêtre de stabilité électrochimique excédant la fenêtre de travail des PEMFCs. Plusieurs conducteurs liquides ioniques protoniques (CLIPs), issus d'amines aliphatiques dissymétriques, ont de faibles points de fusion et sont fortement conducteurs à l'état anhydre; les liquides ioniques à anion triflate étant les plus conducteurs à haute température.

Le résultat le plus marquant concerne les monocations à base de diamines aliphatiques dont la conduction s'effectuerait par un double mécanisme Grotthuss et véhiculaire ouvrant la voie à des cations à base d'oligopolyamines, de manière à favoriser la conduction de type Grotthuss ce qui permettrait d'accroître le nombre de transport cationique. Un autre point clé est la facilité de libération du proton à la cathode, qui pourrait être améliorée en diminuant la basicité des diamines ce qui nécessitera la conception et la synthèse de nouvelles diamines.

Les conductivités très élevées ( $50 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $130^\circ\text{C}$ ) des liquides ioniques purs et anhydres diminuent nettement après leur incorporation dans la matrice Nafion, les conductivités n'excédant pas  $5 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $130^\circ\text{C}$ . Il s'agit là d'une nette amélioration par rapport à l'état anhydre de la forme ammonium du Nafion mais la performance reste insuffisante. Si dans le cadre de nos travaux nous nous sommes limités à une matrice Nafion, des résultats obtenus dans le cadre du projet CLIPPAC sur d'autres polymères hôtes montrent qu'il est possible d'obtenir des membranes ayant une haute stabilité thermomécanique à  $130^\circ\text{C}$  tout en ne pénalisant que par un facteur 2 la conductivité des liquides ioniques. Dans le



---

prolongement de ce travail, il faudra donc évaluer la conductivité des liquides ioniques à base de nouvelles diamines dans ces nouvelles familles de polymère hôte.

## **Chapitre IV : Partie expérimentale**



## I. Synthèse des liquides ioniques

Tous les sels ont été synthétisés selon un même protocole opératoire. A 26,65 mmol de monoamine dans 50 ml de diéthyl éther, 53,30 mmol d'excès d'acide (TfOH, HTFSI) dilué dans 50 ml d'éther sont ajoutés. Les quantités correspondantes à chaque réactif sont illustrées dans le Tableau 54 et le Tableau 55. Dans la plupart des cas, après une heure de reflux, le sel final commence à précipiter. Après 20 heures de réaction, le solide est filtré. La même procédure est appliquée aux multiamines sauf que c'est la diamine qui est en excès. Les quantités correspondantes à chaque réactif sont illustrées dans le Tableau 56, le Tableau 57 et le Tableau 58.

Tableau 54 : Quantités des réactifs utilisés, états et rendements des sels triflates obtenus.

Amines	Quantité d'amine	Nombre de moles d'amine	Quantité d'acide triflique	Nombre de moles d'acide	Procédure	Point de fusion (°C)	Rendement (%)
C <sub>3</sub> N	4 mL	0,048	8,5 ml	0,096	A	176	90
C <sub>3</sub> 'N	4 ml	0,047	8,5 ml	0,096	A	180	87
C <sub>4</sub> N	4,3 ml	0,045	8 ml	0,09	A	178	93
C <sub>4</sub> 'N	4,5 ml	0,045	8 ml	0,09	A	220	89
C <sub>5</sub> 'N	3,4 ml	0,028	5 ml	0,056	A	85	38
(C <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> N*	6,5 ml (solution)	0,051	4,5 ml	0,051	A	114	51
(C <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	4,62 ml	0,045	7,94 ml	0,089	A	125	62
(C <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	13,5 ml	0,098	17,5 ml	0,197	A	137	86
(C <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> N	13 ml	0,077	13,7 ml	0,155	A	145	99
(C <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> N	6,2 ml	0,013	4 ml	0,045	A	136	58
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> N	4,2 ml	0,048	9,55 ml	0,108	A	90	38
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> N	5,03 ml	0,042	7,5 ml	0,085	A	70	29
C <sub>4</sub> C <sub>2</sub> N	5,44 ml	0,039	7,043 ml	0,079	A	78	87
(C <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	13,2 ml	0,069	12,35 ml	0,139	A	170	89

\* : dans le cas de la diméthylamine qui bout très bas vers 12 °C, et n'est commerciale que sous forme d'un mélange avec l'eau à 40 %, la manipulation se fait alors sans solvant, l'eau jouant le rôle de solvant. Le ballon est muni d'un réfrigérant pour limiter l'évaporation de l'amine. Après 24 heures de réaction, aucune précipitation n'est observée puisque le sel formé est soluble dans l'eau. Celle-ci et l'amine en excès sont éliminées par évaporation.

## II. Purification

Les sels solides à l'ambiante sont purifiés par recristallisation. La recristallisation a eu lieu généralement par CH<sub>3</sub>CN/éther (1/5), le produit final est séché à 60°C sous vide (procédure **A**).

Pour les sels liquides à l'ambiante, le liquide est lavé plusieurs fois avec 100 ml d'éther. Une fois le solvant évaporé, le sel est séché également à 60°C sous vide (procédure **B**).

Tableau 55 : Quantités des réactifs utilisés, états et rendements des sels TFSI obtenus.

Amines	Quantité d'amine	Nombre de moles d'amine	Quantité d'acide HTFSI	Nombre de moles d'acide	Procédure	Point de fusion (°C)	Rendement (%)
C <sub>4</sub> N	1,88 ml	0,019	5 g	0,018	B	20	87
(C <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	1,74 ml	0,017	2,38 g	0,008	A	27	83
(C <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> N	0,25 ml	0,0008	0,46 g	0,002	A	86	93
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> N	1,53 ml	0,017	2,478 g	0,009	B	38	60
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> N	1,94 ml	0,016	2,3 g	0,008	B	33	100
C <sub>4</sub> C <sub>2</sub> N	1,073 ml	0,009	2,2 g	0,008	B	45	77
(C <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	0,25 ml	0,001	0,5 g	0,002	A	45	72

Tableau 56 : Quantités des réactifs utilisés, états et rendements des sels triflates obtenus.

Diamines	Quantité de diamine	Nombre de moles d'amine	Quantité d'acide triflique	Nombre de moles d'acide	Procédure	Point de fusion (°C)	Rendement (%)
NC <sub>2</sub> N	3,43 g	0,057	1,68 ml	0,019	B	78	89
NC <sub>3</sub> 'N	11,52 ml	0,135	5,97 ml	0,067	B	18	100
NC <sub>3</sub> N	7,5 ml	0,089	3,94 ml	0,045	B	36	100
C <sub>1</sub> NC <sub>3</sub> NC <sub>1</sub>	2,31 g	0,023	0,66 ml	0,007	B	25	90
NC <sub>3</sub> N(C <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	10 ml	0,063	3 ml	0,034	B	40	95
NC <sub>4</sub> N	6,7 g	0,076	2,23 ml	0,025	B	40	93
NC <sub>6</sub> N	6,3 g	0,054	1,66 ml	0,019	A	72	89
NC <sub>10</sub> N	6,4 g	0,037	1,65 ml	0,019	A	49	75

Tableau 57 : Quantités des réactifs utilisés, états et rendements des sels TFSI obtenus.

Diamines	Quantité de diamine	Nombre de moles d'amine	Quantité d'acide HTFSI	Nombre de moles d'acide	Procédure	Point de fusion (°C)	Rendement (%)
NC <sub>3</sub> 'N	0,72 ml	0,008	2,37 g	0,008	B	54	80
NC <sub>3</sub> N	0,71 ml	0,008	2,37 g	0,008	B	55	80

Tableau 58 : Quantités des réactifs utilisés, états et rendements des sels triflates obtenus.

Triamines	Quantité de triamine	Nombre de moles d'amine	Quantité d'acide triflique	Nombre de moles d'acide	Procédure	Point de fusion (°C)	Rendement (%)
NC <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> N	3,9 ml	0,036	2,1 ml	0,024	B	57	73
(C <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> N(C <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	13 ml	0,062	2,74 ml	0,031	B	60	87

### III. Identification

La pureté des produits est déterminée par analyse élémentaire, dosage pH-métrique et analyse électrochimique. Leur caractère anhydre est aussi vérifié par la mesure de leur teneur en eau utilisant le titrage Karl Fisher, (quantité d'eau inférieure à 10 ppm).

## 1. Analyse élémentaire des liquides ioniques

L'analyse élémentaire de la plupart des produits est conforme avec le calcul théorique.

Tableau 59 : Résultats de l'analyse élémentaire des liquides ioniques.

Liquides ioniques	Calcul			Résultat		
	% C	% H	% N	% C	% H	% N
C <sub>3</sub> 'N, Tf	22,9	4,7	6,7	21,1	4,3	6
C <sub>4</sub> N, Tf	26,8	5,3	6,2	27	5,3	6,2
C <sub>4</sub> N, Tf	20,3	3,4	7,9	20,2	3,4	7,9
C <sub>4</sub> 'N, Tf	26,8	5,3	6,2	26,4	4,9	5,7
(C <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> N, Tf	18,4	4,1	7,1	18,6	4,3	7,1
(C <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N, Tf	26,8	5,3	6,2	26,9	5,3	6,3
(C <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N, Tf	33,4	6,3	5,5	33,3	6,3	5,3
(C <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> N, Tf	38,6	7,1	5	38,4	7,1	4,9
(C <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> N, Tf	52,1	9,2	3,6	51,8	9,1	3,3
(C <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> N, Tf	41,3	6,8	5,3	41,3	6,4	5,1
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> N, Tf	22,9	4,7	6,7	22,8	4,6	6,7
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> N, Tf	30,3	5,9	5,9	29,9	5,7	5,9
C <sub>4</sub> C <sub>2</sub> N, Tf	33,4	6,3	5,5	33,5	6,3	5,6
(C <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N, Tf	40,9	7,5	4,7	40,7	7,5	4,6
(C <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N, Tf	31	5,2	6,5	31,2	5,3	6,3
NC <sub>6</sub> N, Tf *	31,6	6,4	10,5	34	6,7	11,6
NC <sub>3</sub> 'N, Tf *	21,4	4,9	12,5	25,3	6,1	14,6
NC <sub>3</sub> N, Tf	21,4	4,9	12,5	21,8	5,3	12,5
NC <sub>2</sub> N, Tf	17,2	4,3	13,3	17,6	4,5	13,3
NC <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> N, Tf	23,7	5,6	16,6	23,1	5,5	17,8

Dans la majorité des cas, quelques valeurs expérimentales sont légèrement différentes des valeurs théoriques. Cet écart est essentiellement dû à la présence d'eau résiduelle exceptée pour quelques sels issus de diamines. Dans ces cas, quelques échantillons (marqués \* dans

le Tableau 59) sont pollués par la diamine initiale. Le calcul montre que la présence d'amine n'excède pas 5 %.

## 2. Dosages pH-métrique

Nous nous sommes servis du dosage acido-basique pour vérifier la pureté des sels synthétisés. Les amines initiales sont des bases, les monoamines présentent une seule constante d'acidité alors que les diamines en présentent deux. Si les deux valeurs de pKa sont très proches, la diamine présente un seul point équivalent correspondant à une seule constante d'acidité. Le même principe est appliqué pour les triamines. Les sels d'ammonium à base de monoamines sont neutres alors que ceux à base de diamines et de triamines présentent un caractère amphotère. Les dosages sont alors effectués par de l'acide chlorhydrique, la concentration utilisée est de 0,01 mol/L.

Le dosage des sels synthétisés est également effectué par addition de l'acide chlorhydrique. Pour les sels de monoamines, ce dosage permet de vérifier l'absence d'amine initiale. Pour ceux à base de polyamines (Figure 167), il permet de vérifier la proportion d'amine et d'acide dans le produit.

Dans le cas des monoamines, le dosage par addition de soude est plus délicat. Puisque le saut de pH est relativement faible, la précision devient insuffisante. Pour ces produits la pureté s'appuie essentiellement sur l'analyse élémentaire.

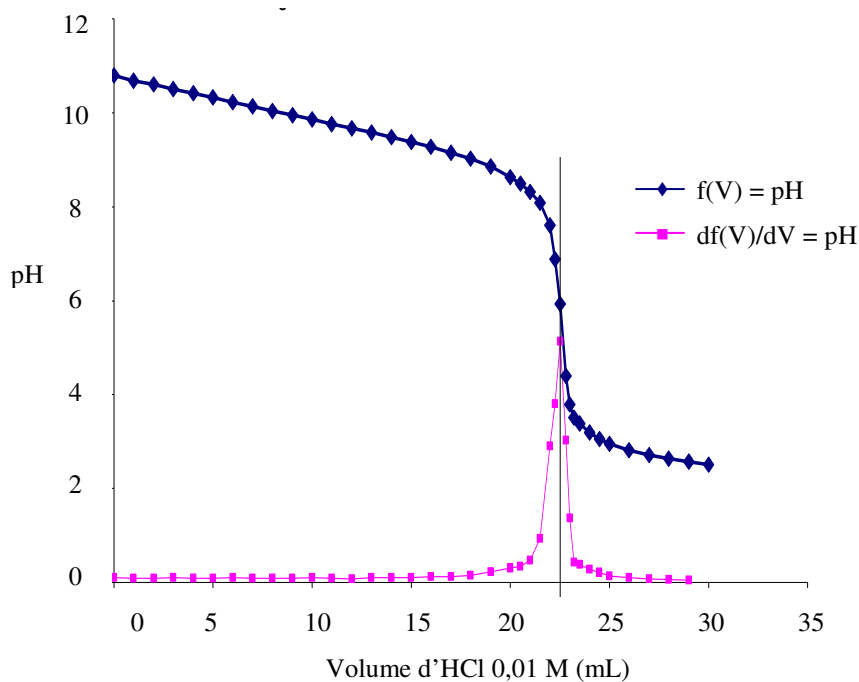


Figure 167 : Dosage pH-métrique de  $\text{NC}_2\text{N}$ , Tf (0,01 mol.L<sup>-1</sup>, 10 mL) par l'acide chlorhydrique (0,01 mol.L<sup>-1</sup>).

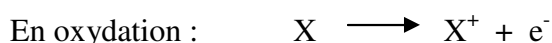


En utilisant cette méthode, nous pouvons estimer que la pureté de nos sels est supérieure à 95 %.

### 3. Voltammétrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une méthode qui permet de caractériser les réactions électrochimiques se déroulant aux électrodes. Elle consiste à balayer en potentiel dans une plage de potentiel pré-défini dans un sens puis dans l'autre à une vitesse constante. L'évolution du courant est enregistrée et représentée en fonction du potentiel. La tension est appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La réponse en courant est mesurée entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

L'intensité du courant dépend donc de la concentration de l'espèce impliquée dans la réaction redox et du nombre d'électrons transférés.



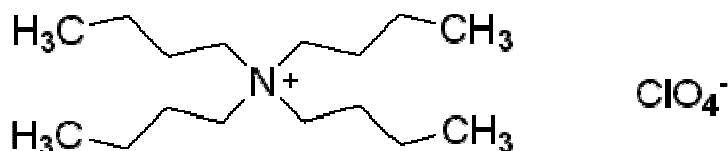
Dans le cas d'une réduction le courant sera négatif, tandis qu'en oxydation il est positif. Pour tout système rapide on pourra définir  $E_{p_a}$  et  $E_{p_c}$  (potentiel de pic anodique et cathodique respectivement). Dans le cas d'un système redox réversible monoélectronique,  $\Delta E_p (= E_{p_a} - E_{p_c})$  doit être proche de 60 mV. On peut également signaler que les phénomènes d'adsorption couplés au transfert d'électron, généralement contribuent à une forte distorsion du signal et donc une détermination non précise des valeurs de  $E_{p_a}$  et  $E_{p_c}$ . Les mesures de voltammétrie cyclique ont été effectuées sous atmosphère anhydre, à vitesse de balayage de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  et sous argon pour éviter l'observation du processus de réduction de l'oxygène.

Le solvant doit assurer la solubilisation des différentes molécules synthétisées, permettre une étude en température et posséder un domaine d'électro-inactivité strictement supérieur à celui de l'eau et du produit. Répondant à ces critères, l'acétonitrile a été choisi comme solvant de l'étude. L'électrolyte support est le perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP, Fluka, Figure 168). Dans ces conditions la fenêtre de potentiel exploitable est 1,2 V / -2,5 V par rapport à l'électrode d'argent (1,72 V/ESH, -1,98 V/ESH).

Le montage électrochimique est composé de trois électrodes :

- Une électrode de travail dont la base est un disque de platine de 2 mm de diamètre,

- Une électrode auxiliaire de platine,
- Une électrode de référence composée d'un fil d'argent trempant dans une solution de TBAP à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  +  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  d' $\text{AgNO}_3$  dans l'acétonitrile relié par un verre fritté plongeant dans la solution à étudier. Les potentiels mesurés sont convertis par rapport à ESH en ajoutant  $0,548 \text{ V}$  [236].



*Figure 168 : Structure du Tetrabutylammonium perchlorate (TBAP).*

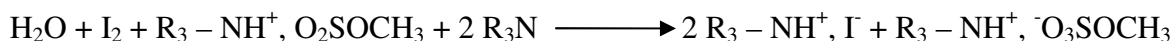
Les expériences sont effectuées dans  $5 \text{ mL}$  de solution électrolytique, tandis que la concentration en liquide ionique est de l'ordre de  $5 \text{ mM}$ .

Le contrôle électrochimique est accompli en utilisant Solartron (model 1287).

#### 4. Test du taux d'eau dans les solvants

Les liquides ioniques doivent être parfaitement anhydres. Pour vérifier leur caractère anhydre, ces sels sont dosés par la méthode de Karl-Fisher.

Cette méthode élaborée en 1935 par Karl-Fisher consiste à doser l'eau présente dans une solution par réaction avec l'iode. Les quantités d'eau de nos échantillons étant faible, la version coulométrique, plus sensible, a été choisie. La réaction de l'eau avec le réactif KF utilisé est :



L'iode nécessaire au dosage est généré en continu par voie intentiostatique par oxydation de l'iodure composant le réactif de Karl-Fisher à l'anode d'un générateur dont la cathode est isolée par une membrane imperméable à l'iode. Cette méthode de dosage permet de mesurer pour des prélèvements de d'environ  $10 \text{ milligrammes}$  de produit à analyser, des pourcentages en eau inférieurs à  $10 \text{ ppm}$ .

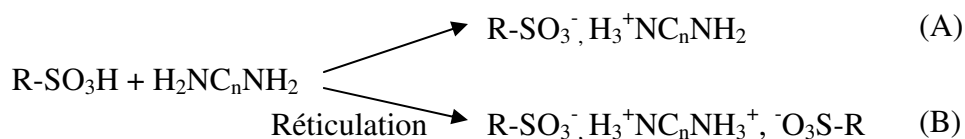
Dans les cas d'une présence d'eau élevée ( $> 10 \text{ ppm}$ ), les liquides ioniques sont à nouveau séchés sous vide à  $100^\circ\text{C}$ . Les études électrochimiques n'ont été conduites que pour les sels dont la quantité d'eau est inférieure à  $10 \text{ ppm}$ .

## IV. Réalisation des membranes

Le Nafion<sup>®</sup> est la pièce centrale de la pile à combustible, elle permet l'échange des protons tout en séparant les deux gaz O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. Tout d'abord, nous devons activer le Nafion, c'est-à-dire, s'assurer que toutes les fonctions sulfonate sont sous la forme SO<sub>3</sub>H. Pour cela, les membranes Nafion 117 (Dupont de Nemours, Aldrich) sont coupées en pièces rectangulaires (2 × 5cm) et traitées pendant trois heures en milieu aqueux contenant de l'acide nitrique 1M à reflux. Ensuite, les membranes sont nettoyées de l'excès d'acide par un lavage permanent (trois jours) à l'eau désionisée grâce à l'utilisation d'un soxhlet. Ensuite, sous argon, les membranes sont neutralisées par l'amine correspondante au liquide ionique qui sera imprégné ultérieurement dans la membrane. La neutralisation est effectuée dans 50 ml d'un mélange eau-éthanol (1/1) à concentration de 2 M d'amine pendant 24 heures pour neutraliser les groupements SO<sub>3</sub>H. Puis elles sont séchées sous vide à 110°C. Après trois lavages successifs par un mélange eau-éthanol (50/50), les morceaux de membranes sont séchés sous vide à 110°C. Finalement, les liquides ioniques sont incorporés dans le Nafion neutralisé par immersion des morceaux dans le liquide ionique dans la boîte à gants et en chauffant au-dessus de la température de fusion du liquide ionique. Dans la plupart des cas, quatre jours sont suffisants pour atteindre une incorporation maximale. Les taux d'incorporation sont de l'ordre de 50 % ± 10.

## V. Analyse élémentaire des membranes neutralisées

Cette étude n'a été effectuée que pour les membranes neutralisées par les polyamines. La présence de plusieurs fonctions basiques sur ces amines peut conduire à une réticulation du Nafion.



Le taux de réticulation (x) a été estimé par analyse élémentaire. Pour s'affranchir de la quantité d'eau restante dans les membranes, x est obtenu à partir du rapport entre les pourcentages obtenus de carbone et d'azote.

Le cas de A où 0 % de réticulation implique :

$$\left. \begin{aligned} \%C &= \frac{12.[N_C(\text{Nafion}) + N_C(\text{Diamine})]}{W(\text{Nafion} + \text{Diamine})}; \\ \%N &= \frac{14.[N_N(\text{Diamine})]}{W(\text{Nafion} + \text{Diamine})}; \end{aligned} \right\} \frac{\%C}{\%N} = \frac{12.[N_C(\text{Nafion}) + N_C(\text{Diamine})]}{14.[N_N(\text{Diamine})]}$$

Le cas de B où 100 % de réticulation implique :

$$\left. \begin{aligned} \%C &= \frac{12.[N_C(\text{Nafion}) + 1/2 N_C(\text{Diamine})]}{W(\text{Nafion} + \text{Diamine})}; \\ \%N &= \frac{14.[1/2 N_N(\text{Diamine})]}{W(\text{Nafion} + \text{Diamine})}. \end{aligned} \right\} \frac{\%C}{\%N} = \frac{12.[N_C(\text{Nafion}) + 1/2 N_C(\text{Diamine})]}{14.[1/2 N_N(\text{Diamine})]}$$

Le taux de réticulation  $x$  est donné par l'équation suivante :  $\frac{\%C}{\%N} = xB + (1-x)A$ .

La formule développée du Nafion est :  $C_{20}F_{39}O_5SH$  ;

Et celle de la diamine est :  $C_nH_mN_2$ .

L'équation A sera :  $\frac{\%C}{\%N} = \frac{12(20+n)}{28}$  et l'équation B :  $\frac{\%C}{\%N} = \frac{12(20+n/2)}{14}$ .

L'équation de calcul de laquelle on obtient le taux de réticulation  $x$  (Tableau 60) sera alors :

$$\frac{\%C}{\%N} = x \frac{12(20+n/2)}{14} + (1-x) \frac{12(20+n)}{28} \text{ ce qui donne } x = \frac{1}{20} \left( \frac{7}{3} \cdot \frac{\%C}{\%N} - n \right) - 1$$

Dans les meilleures conditions opératoires (à 120°C, en présence d'un excès d'amine), de très faibles taux de réticulation ont été obtenus (39 %). En revanche, à plus basse température et en moins fort excès d'amine, le taux de réticulation augmente. Par exemple 1/1, le taux de réticulation est égal à 62 %.

Pour la triamine, la réticulation pourrait occuper deux ou trois atomes d'azotes. Il est peu probable que les trois azotes soient réticulés d'une façon tridimensionnelle, on considérera que seules deux fonctions amines participent à la réticulation. L'équation du taux de

réticulation sera dans ce cas :  $\frac{\%C}{\%N} = x \frac{12(20+n/2)}{14(2/3)} + (1-x) \frac{12(20+n)}{28}$  et

$$x = \frac{1}{20} \left( \frac{7}{2} \cdot \frac{\%C}{\%N} - n \right) - 1.$$

Tableau 60 : Résultats de l'analyse élémentaire des membranes de Nafion neutralisées.

Nafion-	Calcul		Résultat		Taux de réticulation (%) $\pm$ 5 %
	% C	% N	% C	% N	
NC <sub>6</sub> N	25,8	2,3	24,5	1,6	49
NC <sub>3</sub> N	23,6	2,4	23,1	1,5	65
NC <sub>3</sub> N en chauffant	23,6	2,4	23,1	1,7	44
NC <sub>3</sub> N, Tf	21,8	2,1	22,7	2,4	-
NC <sub>3</sub> N (0,5)	23,6	2,4	22,9	1,4	76
NC <sub>3</sub> N (0,75)	23,6	2,4	22,6	1,5	61
NC <sub>3</sub> N (1)	23,6	2,4	22,7	1,5	62
NC <sub>3</sub> N (1,25)	23,6	2,4	22,4	1,7	39
NC <sub>3</sub> N (1,5)	23,6	2,4	22,5	1,6	49
NC <sub>2</sub> N	22,9	2,4	23,1	1,8	40
NC <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> N	24,1	3,5	23,2	2,6	36

## VI. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est une méthode souvent utilisée pour caractériser les phénomènes de relaxation dans les électrolytes et les interfaces électrode/électrolyte. Les signaux utilisés sont de faibles amplitudes pour minimiser les phénomènes de polarisation des électrodes qui surviennent en courant continu et prévenir des réactions parasites susceptibles de modifier la composition du milieu. Les mesures d'impédance sont réalisées en imposant une tension sinusoïdale de faible amplitude à une cellule électrochimique, autour de sa tension d'équilibre, afin de rester dans un domaine de linéarité de la réponse. Dans ce cas, une excitation en tension à la pulsation  $\omega$  donne une réponse en courant à la même fréquence. L'amplitude en courant ainsi que son déphasage  $\varphi$  permettent de déterminer l'impédance de la cellule électrochimique. Les équations de la tension imposée et celle de la réponse mesurée en courant sont données par :

$$U = U_0 \exp(i\omega t)$$

$$I = I_0 \exp(i(\omega t + \varphi))$$

Avec  $U_0$  et  $I_0$  les amplitudes des signaux en tension et en courant. L'impédance peut alors s'écrire :

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{U_0}{I_0} \exp(-i\varphi)$$

On peut tracer l'impédance du système dans le plan de Nyquist avec la partie réelle de l'impédance en abscisse et l'opposée de la partie imaginaire en ordonnée.

Grâce à cette technique, plusieurs mesures peuvent être faites, la conductivité, les nombres de transport, la résistance des couches de passivation à l'interface électrode/électrolyte...

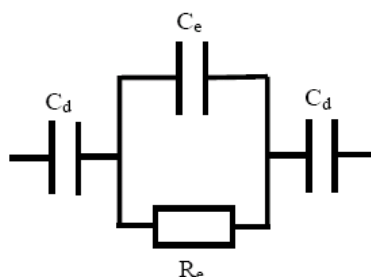
Dans ces conditions, nous avons pu déterminer les conductivités des liquides ioniques ainsi que celles des membranes correspondantes. Le choix du signal d'excitation est un compromis : sa fréquence (variant de 5 Hz à 13 MHz) doit être suffisamment grande pour limiter les phénomènes de polarisation et suffisamment faible pour limiter l'influence des capacités externes (fils par exemple).

Pour chaque cas une cellule spécifique est utilisée, les échantillons sont préparés dans la boîte à gants avant les mesures. Les liquides ioniques ont été introduits dans une cellule en verre munie de deux fils de platine de surfaces égales et à distance constante. La constante de cellule est déterminée avec une solution standard (Kanto) de KCl 0,1 M à 30°C.

Pour mesurer les conductivités des membranes imprégnées, la cellule électrochimique est constituée de l'électrolyte polymère et de deux électrodes, les espèces mobiles de l'électrolyte ne participent pas à des réactions aux électrodes. Dans ce cas la cellule électrochimique peut-être représentée par un circuit électrique équivalent qui comprend :

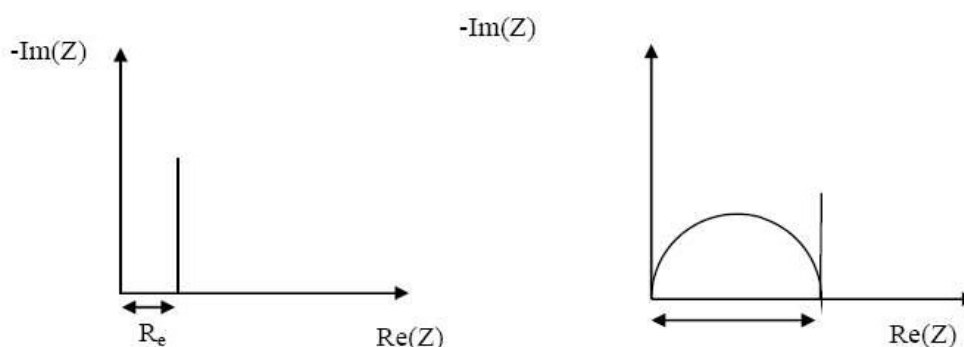
- $R_e$  la résistance de l'électrolyte
- $C_e$  la capacité attribuée à la relaxation des espèces présentes dans l'électrolyte
- $C_d$  la capacité associée aux électrodes

Le circuit électrique équivalent est le suivant :



*Figure 169 : Schéma du circuit électrique équivalent à la cellule de mesure.*

Suivant les valeurs de conductivité de notre cellule électrochimique, l'allure des courbes d'impédance dans le plan de Nyquist peut varier.



Electrolyte de conductivité élevée, ou faible rapport géométrique  $e/S$  ( $e$  et  $S$  épaisseur et surface de l'échantillon).

Electrolyte de conductivité faible, ou rapport géométrique  $e/S$  élevé ( $e$  et  $S$  épaisseur et surface de l'échantillon)

*Figure 170 : Exemples de diagrammes associés aux mesures de conductivité d'un système idéal. Représentation dans le plan de Nyquist.*

Dans le cas idéal, le diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist est un demi-cercle centré sur l'axe des réels et une droite perpendiculaire à l'axe des abscisses. Ceci suppose un électrolyte homogène, un contact parfait entre électrodes et électrolyte (difficile à obtenir à cause de la rugosité des surfaces). Grâce à la valeur de  $R_e$  lue sur le diagramme ou déterminée par ajustement paramétrique, la conductivité de l'électrolyte peut être déterminée.

$$\sigma = \frac{e}{R_e S}$$

Avec  $e$ , l'épaisseur de l'électrolyte,  $S$ , la surface des électrodes de mesure.

Le rapport  $e/S$  est généralement appelé facteur géométrique.

Les mesures sont effectuées avec un impédancemètre Hewlett Packard 4192A, couplé à un ordinateur pour le traitement des données, dans la gamme de fréquence 5Hz-13MHz, l'amplitude du signal sinusoïdal est fixée à +/-10mV. Les mesures sont effectuées en montée et descente en température dans une étuve thermostatée. La mesure est effectuée après une stabilisation en température de 2 heures (Yashima, BX-10).

## VII. Viscosité

Les viscosités des CLIPs sont mesurées à l'aide d'un rhéomètre ARG2 de chez TA. Ce rhéomètre est un rhéomètre à contrainte contrôlée équipé d'une étuve permettant de varier la température dans une gamme de 20 à 150°C. Les mesures sont effectuées en utilisant un tube cylindrique de 25 mm de diamètre et ayant une hauteur de 1000 micromètres. Le volume de CLIP utilisé est à peu près 0,5 mL. L'expérience effectuée est une mesure de la contrainte de cisaillement obtenu après avoir appliqué un taux de cisaillement.

## VIII. RMN écho spin à champ de gradient pulsé (pulsed field gradient spin echo)

Les mesures RMN sont effectuées sur un spectromètre 9,4 T Bruker Avance 400 NMR équipé d'une sonde à large bande avec un gradient axe z et un système à température contrôlée, permettant des expériences à partir de la température ambiante jusqu'à 170°C ( $\pm 0,2^\circ\text{C}$ ). Les fréquences de résonance RMN sont 400, 376 et 155 MHz pour  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  respectivement (les pulsations  $\pi/2$  sont respectivement 9 et 7,5 ms). Les mesures des coefficients de diffusion ont été effectuées avec l'écho spin à champ de gradient pulsé et l'ordre de LED utilisant deux gradients de corrompre (PFG RMN). L'importance du gradient de champ pulsé a été variée entre 0 et 55  $\text{G}\cdot\text{cm}^{-1}$  (le sinus a formé le gradient pulsé) ; le temps de diffusion  $\Delta$  entre deux impulsions était fixé à 500 ms et la durée d'impulsion de gradient  $\delta$  a été placée entre 3 et 22 ms selon le coefficient de diffusion des espèces mobiles. Ceci nous a permis d'observer l'atténuation de l'amplitude d'écho de rotation sur une gamme au moins de 2 décennies menant à une bonne exactitude ( $\leq 5\%$ ) des valeurs de coefficient de diffusion. Ils étaient déterminés de la relation classique  $\ln(I/I_0) = -\gamma^2 D g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$  où  $g$  est l'importance des deux impulsions de gradient,  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du noyau à l'étude et  $I$  et  $I_0$  sont le secteur du signal obtenu avec ou sans des impulsions de gradient, respectivement.

## IX. Caractérisations thermiques

### 1. Analyse Thermique Gravimétrique

L'Analyse Thermique Gravimétrique permet l'analyse quantitative de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps et (ou) de la température.



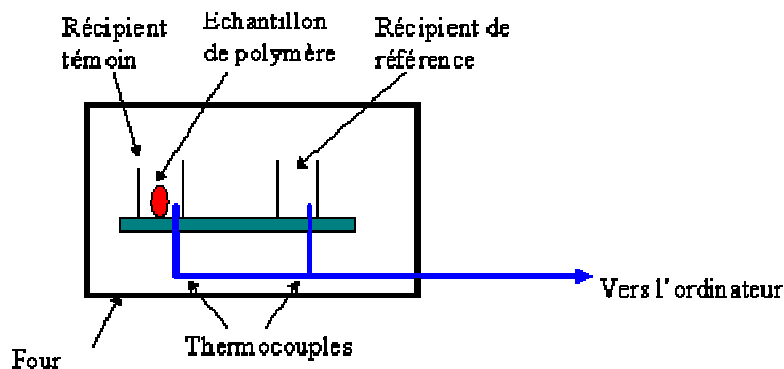
Le principe de cette méthode consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié.

Cette caractérisation donne des informations sur les phénomènes de dégradation. La rupture de liaison chimique donnant lieu à des dégagements de produits volatils peut être mise en évidence. L'appareil muni d'une thermobalance permet de suivre les variations de poids du matériau.

Les échantillons sont pesés en boîte à gants (environ 40 mg) et placés dans des creusets en alumine. Les expériences ont été effectuées sur un STA 409 de Netzsch, à la vitesse de 5°C/min et de la température ambiante jusqu'à 600°C sous atmosphère d'Hélium.

## 2. DSC modulée

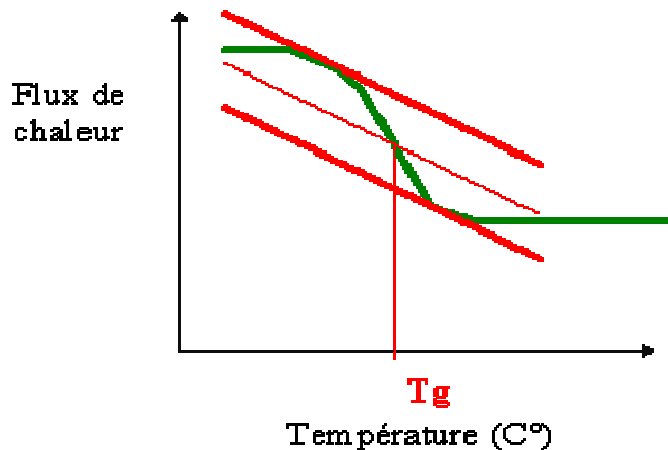
La calorimétrie différentielle à balayage est une méthode permettant l'analyse du comportement thermique d'un matériau. La différence d'enthalpie entre une référence et l'échantillon est mesurée. Cette mesure d'enthalpie est, en fait, la mesure de la puissance électrique nécessaire pour maintenir l'échantillon à la même température. Celui-ci est chauffé dans un dispositif qui est illustré par la Figure 171.



*Figure 171 : Dispositif de DSC.*

Il y a deux récipients placés dans un four. Dans l'un des deux, le récipient témoin, on met l'échantillon tandis que l'autre récipient est maintenu vide (récipient de référence). Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence et les convertit en flux de chaleur.

La présence de cette matière supplémentaire dans le récipient contenant l'échantillon et son "inertie thermique" font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence.



*Figure 172 : Courbe modèle de Tg.*

Mesurer la quantité de chaleur supplémentaire à fournir au récipient témoin est ce que nous mesurons lors d'une manipulation DSC. Sur l'axe des abscisses nous traçons la température tandis que l'axe des ordonnées donne la différence de chaleur entre les deux récipients, témoin et référence.

En augmentant la température, le flux de chaleur augmente et la capacité de chaleur de l'échantillon augmente. Par exemple cela permet de déterminer une température de transition vitreuse (Figure 172).

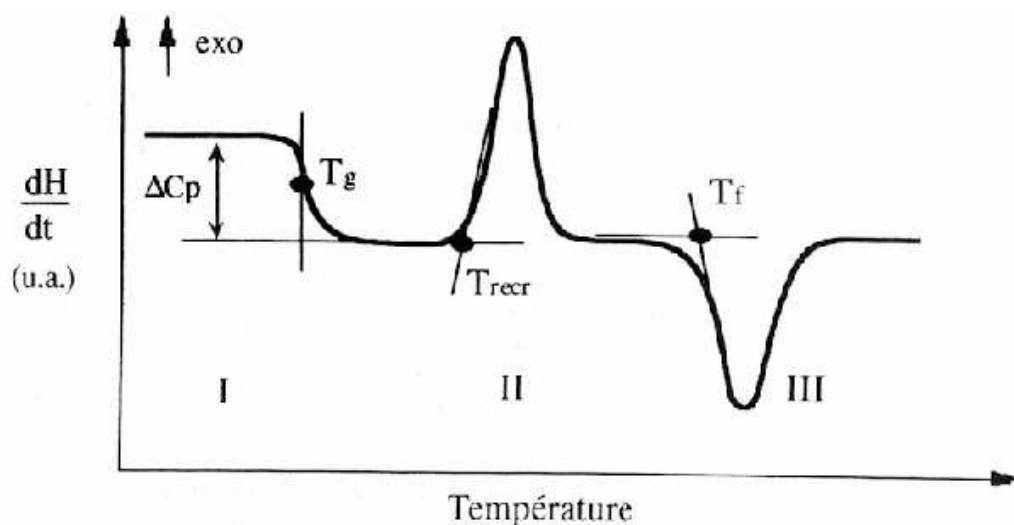
La Figure 173 représente le thermogramme caractéristique d'un matériau polymère semi-cristallin. L'échantillon a été préalablement fondu et trempé. Il subit une montée en température. Le thermogramme peut alors être séparé en trois zones.

L'état de l'échantillon dans la zone I est un état amorphe vitreux (liquide figé). Les mouvements de reptation des chaînes polymères, dus aux mouvements rotationnels des atomes de la chaîne, deviennent possibles au-dessus de la Tg, l'état est alors dit viscoélastique. Cette augmentation du nombre de degrés de liberté du système se traduit par un changement de ligne de base sur le thermogramme. Quand l'intensité des mouvements des chaînes est suffisante, celles-ci ont assez d'énergie pour recristalliser en partie. Cela se traduit par un pic exothermique sur le thermogramme. Dans la zone II, il

existe à la fois des zones cristallines et amorphes viscoélastiques. Lorsque l'on continue la montée en température, on atteint la température de fusion (transformation endothermique) des zones cristallines, le polymère peut alors être considéré comme un matériau viscoélastique. Selon les auteurs, les différentes températures caractéristiques peuvent être prises soit en début de phénomène soit au point d'inflexion pour la température de transition vitreuse et au sommet pour les recristallisations et fusion. Nous avons choisi de prendre la  $T_g$  au point d'inflexion et le point de fusion comme indiqué sur la Figure 173.

La DSC modulée se distingue de la DSC normale par le fait que la température ne varie pas de manière linéaire mais suit des oscillations d'amplitude constante autour d'une température qui varie linéairement avec le temps. Cette technique permet de différencier les échanges de chaleur réversibles ou non. Les mesures sont ainsi plus précises.

La modulation est réglée à 1°C d'amplitude et 60 s pour la période. Pour la détermination de la  $T_g$ , il faut qu'il y ait au moins trois oscillations pendant la durée où l'on observe le phénomène.



*Figure 173 : Thermogramme caractéristique d'un polymère semi-cristallin.*

La température de fusion pour un matériau cristallin varie avec la taille des cristallites donc de l'histoire thermique du polymère.

### 3. Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

Les propriétés mécaniques dynamiques correspondent aux propriétés des matériaux quand ils subissent des déformations sinusoïdales, de fréquence  $f$ , de faibles amplitudes. Ces propriétés dépendent du degré d'humidité ambiante et de la température. Un électrolyte trop hydrophile affaiblit sa tenue mécanique en milieu humide.

On étudie ici la résistance aux vibrations du matériau dans une gamme comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^2$  Hertz.

En utilisant les modèle analogiques de Maxwell, on étudie  $G'$ ,  $G''$  et  $\tan \delta$ .

$G'$  : énergie dissipée par cycle de façon visqueuse.

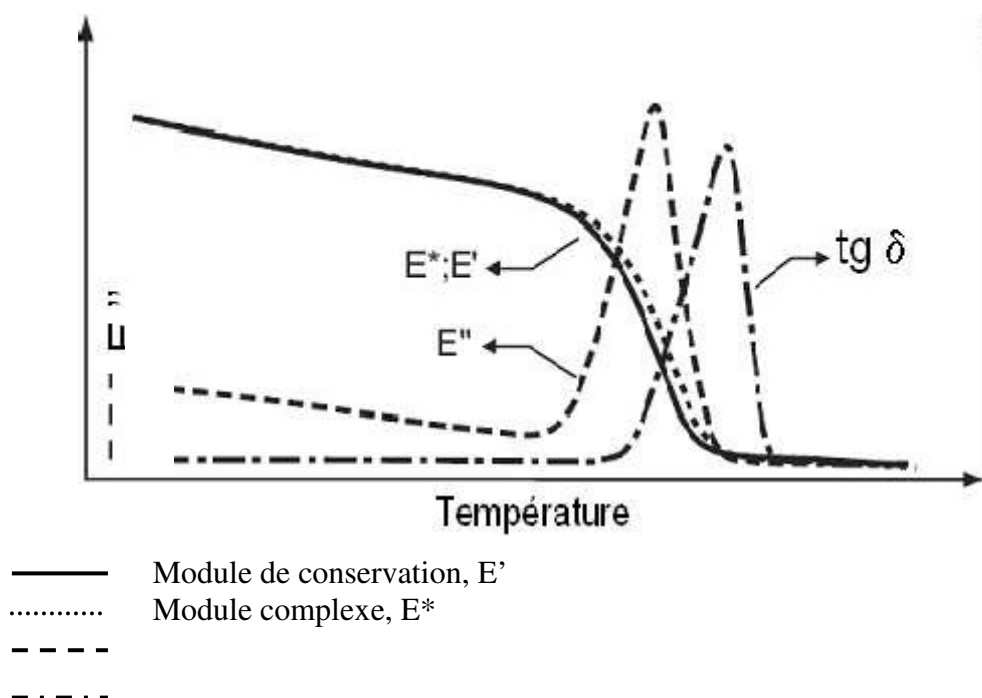
$G''$  : énergie stockée par cycle de façon élastique.

$\tan \delta$  : normalisation (= énergie dissipée / énergie stockée).

Le module de conservation  $E'$ , est caractéristique de l'énergie stockée élastiquement, et le module de perte  $E''$  est caractéristique de l'énergie dissipée sous forme de déformation plastique. Pour des déformations ou des contraintes oscillatoires de fréquence  $f$ , la contrainte  $\sigma(t)$  produite par une déformation sinusoïdale  $\varepsilon(t)$  est mesurée en fonction de la température.

On peut écrire :  $\sigma = \varepsilon_0 (E' \sin \omega t + E'' \cos \omega t)$ ,  $\omega = 2\pi / f$  ;  $\omega$  représente la pulsation.

En notation complexe  $E^* = E' + i E''$  et  $\tan \delta$  ou l'angle de perte est défini par  $\tan \delta = E''/E'$ .



Module de perte,  $E''$   
 $\tan \delta$

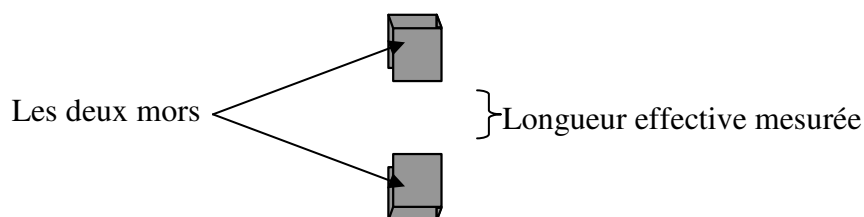
*Figure 174 : Exemples de courbes obtenues pour l'évolution des propriétés mécaniques d'un polymère amorphe en fonction de la température.*

Toutes les analyses par DMA réalisées sur des échantillons secs ont été menées sur un appareil DMA Q800 de chez TA Instruments dans un dispositif qui ressemble à celui de la Figure 176 en utilisant les conditions suivantes :

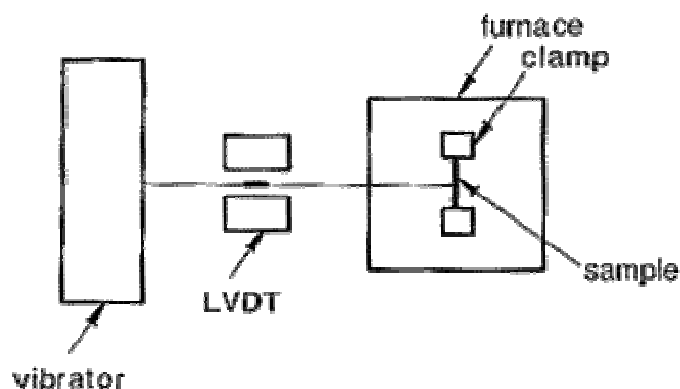
- mode traction
- les échantillons sont découpés suivant des dimensions 20 mm x 7 mm (dimensions de l'échantillon entre les mors : 9 mm x 7 mm)
- la vitesse de chauffage est de 3°C/min avec une fréquence de sollicitation de 2 Hz
- pour les mesures effectuées à une température en dessous de la température ambiante, le refroidissement a été assuré par un flux d'azote liquide

Les échantillons ont des épaisseurs comprises entre 130 et 200  $\mu\text{m}$ .

Les membranes sont attachées entre deux mors où une force est appliquée (Figure 175).



*Figure 175 : Les deux brides entre lesquelles s'accroche la membrane.*



*Figure 176 : Dispositif de la DMA.*



---

## Références

1. M. A. B. H. Susan, M. Yoo, H. Nakamoto, M. Watanabe, *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 836-837.
2. C. A. Angell, X-G. Sun, J-P. Belieres, D. F. Gervasio, *Brevet*, US0122375A, **2007**.
3. M. Doyle, S. K. Choi, G. Proulx, *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, 147, 34-37.
4. C. Iojoiu, F. Chabert, M. Maréchal, N. El Kissi, J. Guindet, J-Y. Sanchez, *J. Power Sources*, **2006**, 153, 198-209.
5. C. Iojoiu, E. Guiliminot, F. Maillard, M. Chatenet, J.-Y. Sanchez, E. Claude, E. Rossinot, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154, B1115-B1120.
6. E. Guiliminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthomé, C. Iojoiu, J-Y. Sanchez, E. Rossinot, E. Claude, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154, B1106-B1114.
7. E. Guiliminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, M. Chatenet, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154, B96-B105.
8. Thèse de F. Porchet, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, **1993**.
9. H. Mizuhata, S. Nakao, T. Yamaguchi, *J. Power Sources*, **2004**, 138, 25-30.
10. F. N. Buchi, B. Gupta, O. Haas, G. G. Scherer, *Electrochim. Acta*, **1995**, 40, 345-353.
11. J. Wei, C. Stone, A.E. Steck, *Brevet*, US5422411A, **1995**.
12. S. Faure, N. Cornet, G. Gebel, R. Mercier, M. Pineri, B. Sillon, in: O. Savadogo, P. R. Roberge, A. Valeriu (Eds.), *Symposium New Materials for Fuel Cell Systems*, **1997**, 818-827.
13. E. Vallejo, G. Pourcelly, C. Gavach, R. Mercier, M. Pineri, *J. Membr. Sci.*, **1999**, 160, 127-137.
14. Y.S. Kim, L. Dong, M.A. Hickner, B.S. Pivovar, J.E. McGrath, *Polymer*, **2003**, 44, 5729-5736.
15. C. Iojoiu, M. Maréchal, F. Chabert, J-Y. Sanchez, *Fuel Cells*, **2005**, 5, 344-354.
16. Thèse de M. Maréchal, Institut National Polytechnique de Grenoble, **2004**.

17. B. Baradie, C. Poinsignon, J-Y. Sanchez, Y. Piffard, G. Vitter, N. Bestaoui, D. Foscallo, A. Denoyelle, D. Delabouglise, M. Vaujany, *J. Power Sources*, **1998**, 74, 9-16.
18. J. A. Kerres, W. Cui, S. Reichle, *J. Polym. Sci. A - Polym. Chem.*, **1996**, 34, 2421-2438.
19. L. E. Karlsson, P. Jannasch, *J. Membr. Sci.*, **2004**, 230, 61-70.
20. M. Maréchal, R. Wessel, J-P. Diard, J. Guindet, J-Y. Sanchez, *Electrochim. Acta*, **2007**, 52, 7953-7963.
21. M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, M. Emori, *Electrochem. Soc.*, Pennington, NJ, **1994**, 946-947.
22. B. Baradie, A. Denoyelle, Y. Piffard, C. Poinsignon, J-Y. Sanchez, G. Vitter., *Brevet*, FR2751119, **1996**, EP0818841, **1997**.
23. P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinsignon, J-Y. Sanchez, *J. Membr. Sci.*, **2001**, 185, 59-71.
24. Y. S. Kim, F. Wang, M. Hickner, T. A. Zawodzinski, J. E. MacGrath, *J. Membr. Sci.*, **2003**, 212, 263-282.
25. J-Y. Sanchez, F. Chabert, C. Iojoiu, J. Salomon, N. El Kissi, Y. Piffard, M. Maréchal, H. Galiano, R. Mercier, *Electrochim. Acta*, **2007**, 53, 1584-1595.
26. J. S. Wainright, J. T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell, M. H. Litt, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, L121-L123.
27. J. J. Fontanella, M. C. Wintersgill, J. S. Wainright, R. F. Savinell, M. Litt, *Electrochim. Acta*, **1998**, 43, 1289-1294.
28. J. A. Kerres, *J. Membr. Sci.*, **2001**, 185, 3-27.
29. M. Yoshizawa, W. Xu, C. A. Angell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 15411-15419.
30. R. F. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, U. Landau, J. Wainright, D. Weng, K. Lux, M. Litt, C. Rogers, *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141, L46-L48.
31. S. Wasmus, A. Valeriu, G. D. Mateescu, D. A. Tryk, R. F. Savinell, *Solid State Ionics*, **1995**, 80, 87-92.
32. Q. Li, H. A. Hjuler, N. J. Bjerrum, *Electrochim. Acta*, **2000**, 45, 4219-4226.
33. R. F. Savinell, *Private communication*, **2002**.
34. S. Malhotra, R. Datta, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, L23-L26.



35. K. D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth, J. Maier, *Electrochim. Acta*, **1998**, 43, 1281-1288.
36. A. Schechter, R. F. Savinell, *Solid State Ionics*, **2002**, 147, 181-187.
37. J-P. Belieres, D. Gervasio, C. A. Angell, *Chem. Commun.*, **2006**, 4799-4801.
38. J. Fuller, A. C. Breda, R. T. Carlin, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, L67-L70.
39. J-Y. Sanchez, C. Iojoiu, F. Alloin, J. Guindet, J-C. Leprêtre, *Encyclopédie, soumis*.
40. C. Iojoiu, M. Martinez, M. Hanna, Y. Molmeret, L. Cointeaux, J-C. Leprêtre, N. El Kissi, J. Guindet, P. Judeinstein, J-Y. Sanchez, *Polym. Advan. Techn.*, **2008**, 19, 1406-1414.
41. J. Sun, L. R. Jordan, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Electrochim. Acta*, **2001**, 46, 1703-1708.
42. S. Gottesfeld, I. D. Raistrick, S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, 134, 1455-1462.
43. D. Dunwoody, J. Leddy, *The Electrochem. Soc. Int.*, **2005**, 37-39.
44. M. Maréchal, J-L. Souquet, J. Guindet, J-Y. Sanchez, *Electrochem. Comm.*, **2007**, 9, 1023-1028.
45. S. H. de Almeida, Y. Kawano, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **1999**, 58, 569-577.
46. M. Ijima, Y. Sasaki, T. Osada, K. Miyamoto, M. Nagai, *International J. Thermophysics*, **2006**, 27, 1792-1802.
47. H. G. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth, P. Hiller, *Electrochim. Acta*, **2001**, 46, 1559-1563.
48. D. Liu, S. Kyriakides, S. W. Case, J. J. Lesko, Y. Li, J. E. Mcgrath, *J. Polym. Sci. B*, **2006**, 1453-1465.
49. Z. Lu, H. Cho, E. Manias, D. D. Macdonald, *The Electrochem. Soc.*, 204th meeting, **2003**.
50. A. Steck, H. L. Yeager, *Analytical Chemistry*, **1980**, 52, 1215-1218.
51. H. L. Yeager, A. J. Steck, *J. Electrochem. Soc.*, **1981**, 128, 1880-1884.
52. W. Y. Hsu, T. D. Gierke, *J. Membr. Sci.*, **1983**, 13, 307-326.
53. K. A. Page, K. M. Cable, R. B. Moore, *Macromolecules*, **2005**, 38, 6472-6484.
54. A. Eisenberg, B. Hird, R. B. Moore, *Macromolecules*, **1990**, 23, 4098-4107.

55. P. Aldebert, B. Dreyfus, G. Gebel, N. Nakamura, M. Pineri, F. Volino, *J. de Physique*, **1988**, 49, 2101-2109.
56. L. Rubatat, G. Gebel, O. Diat, *Macromolecules*, **2004**, 37, 7772-7783.
57. W. Y. Hsu, T. D. Gierke, *Macromolecules*, **1982**, 15, 101-105.
58. P. C. V. D. Heijden, L. Rubatat, O. Diat, *Macromolecules*, **2004**, 37, 5327-5336.
59. L. Rubatat, A. L. Rollet, G. Gebel, O. Diat, *Macromolecules*, **2002**, 35, 4050-4055.
60. P. C. V. D. Heijden, A. D. L. Rosa, G. Gebel, O. Diat, *Polym. Adv. Technol.*, **2005**, 16, 102-107.
61. K. D. Kreuer, *J. Membr. Sci.*, **2001**, 185, 29-39.
62. Y. S. Kim, L. Dong, M. A. Hickner, T. E. Glass, V. Webb, J. E. McGrath, *Macromolecules*, **2003**, 36, 6281-6285.
63. K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4637-4678.
64. S. Kundu, L. C. Simon, M. Fowler, S. Grot, *Polymer*, **2005**, 46, 11707-11715.
65. D. Liu, M. A. Hickner, S. W. Case, J. J. Lesko, *J. Engineering Materials and Technology*, **2006**, 128, 503-508.
66. X. Shang, S. Fang, Y. Meng, *J. Membr. Sci.*, **2007**, 297, 90-97.
67. K. Asaka, N. Fujiwara, K. Oguro, K. Onishi, S. Sewa, *J. Electroanalytical Chemistry*, **2001**, 505, 24-32.
68. G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer, *J. Membr. Sci.*, **2001**, 185, 73-81.
69. Y. Wang, Y. Kawano, S. R. Aubuchon, R. A. Palmer, *29th Proceedings of the NATAS Annual Conference on Thermal Analysis and Applications*, **2001**, 627-632.
70. A. Eisenberg, J. Kim, *Introduction to ionomers*, New York: Wiley, **1998**.
71. I. M. Hodge, A. Eisenberg, *Macromolecules*, **1978**, 11, 289-293.
72. S. C. Yeo, A. Eisenberg, *J. App. Polym. Sci.*, **1977**, 21, 875-898.
73. T. Kyu, M. Hashiyama, A. Eisenberg, *Can. J. Chem.*, **1983**, 61, 680-687.
74. S. J. Osborn, M. K. Hassan, G. M. Divoux, D. W. Rhoades, K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Macromolecules*, **2007**, 40, 3886-3890.
75. Y. Miura, H. Yoshida, *Thermochim. Acta*, **1990**, 163, 161-168.
76. Y. Kawano, Y. Wang, R. A. Palmer, S. R. Aubuchon, *Polim. Cien. Tecnol.*, **2002**, 12, 96-101.

77. F. Bauer, S. Dennela, M. Willert-Porada, S. R. Aubuchon, *Polimeros*, **2002**, 12, 96-101.
78. Y. S. Kim, F. Wang, M. Hickner, S. McCartney, Y. T. Hong, W. Harrison, T. A. Zawodzinski, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci. B - Polym. Phys.*, **2003**, 41, 2816-2823.
79. P. J. James, J. A. Elliott, T. J. MacMaster, A. M. S. Elliott, S. Hanna, M. Miles, *J. Mater. Sci.*, **2000**, 35, 5111-5119.
80. Thèse de J. T. Uan-Zo-Li, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, USA, **2001**.
81. S. Werner, L. Jorissen, U. Heider, *Ionics*, **1996**, 2, 19-23.
82. Y. Tang, A. M. Karlsson, M. H. Santare, M. Gilbert, S. Cleghorn, W. B. Johnson, *Materials Science and Engineering A*, **2006**, 425, 297-304.
83. M. P. Scott, M. Rahman, C. S. Brazel, *Eur. Polym. J.*, **2003**, 39, 1947-1953.
84. H. W. Shoff, M. Rahman, C. S. Brazel, *Polym. Prepr.*, **2004**, 45, 295.
85. C. Schmidt, T. Gluck, G. Schmidt-Naake, *Chem. Eng. Technol.*, **2008**, 31, 13-22.
86. G. Gebel, P. Aldebert, M. Pineri, *Macromolecules*, **1987**, 20, 1425-1428.
87. R. B. Moore, C. R. Martin, *Macromolecules*, **1988**, 21, 1334-1339.
88. T. Kyu, A. Eisenberg, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **1984**, 71, 203-219.
89. R. B. Moore, C. R. Martin, *Macromolecules*, 1989, 22, 3594-3599.
90. C. A. Daniels, *Technomic Publishing Company*, Inc., Lancaster, PA, **1989**, 2, 21-22.
91. B. Mecheri, A. D'Epifanio, E. Traversa, S. Licoccia, *J. Power Sources*, **2007**, 169, 247-252.
92. H. Tachino, H. Hara, E. Hirasawa, S. Kutsumizu, S. Yano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1995**, 55, 131-138.
93. K. Tadano, E. Hirasawa, H. Yamamoto, S. Yano, *Macromolecules*, **1989**, 22, 226-233.
94. E. Hirasawa, Y. Yamamoto, K. Tadano, S. Yano, *Macromolecules*, **1989**, 22, 2776-2780.
95. E. Hirasawa, Y. Yamamoto, K. Tadano, S. Yano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1991**, 42, 351-362.
96. S. Su, K. A. Mauritz, *Macromolecules*, **1994**, 27, 2079-2086.

97. C. A. Wilkie, J. R. Thomsen, M. L. Mittleman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1991**, 42, 901-909.
98. N. J. Bunce, S. S. Sondheimer, C. A. Fyfe, *Macromolecules*, **1986**, 19, 333-339.
99. T. D. Gierke, E. Munn, F. C. Wilson, *J. Polym. Sci. B - Polym. Phys.*, **1981**, 19, 1687-1704.
100. H. W. Starkweather, *Macromolecules*, **1982**, 15, 320-323.
101. M. Fujimura, T. Hashimoto, H. Kawai, *Macromolecules*, **1981**, 14, 1309-1315.
102. F. Pilati, P. Manaresi, M. G. Ruperto, V. Bonora, A. Munari, M. Fiorini, *Polymer*, **1993**, 34, 2413-2421.
103. B. Ostrowska-Gumkowska, J. Ostrowska-Czubenko, *Eur. Polym. J.*, **1991**, 27, 681.
104. I. D. Stefanithis, K. A. Mauritz, *Macromolecules*, **1990**, 23, 2397-2402.
105. D. Chu, D. Gervasio, M. Razaq, E. B. Yeager, *J. Appl. Electrochem.*, **1990**, 20, 157-162.
106. A. Fericola, S. Panero, B. Scrosati, M. Tamada, H. Ohno, *Chem. Phys. Chem.*, **2007**, 8, 1103-1107.
107. J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. P. Swatloski, G. A. Broker, W. R. Pitner, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Green Chemistry*, **2002**, 4, 407-413.
108. H. Nakamoto, A. Noda, K. Hayamizu, S. Hayashi, H. Hamaguchi, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 1541-1548.
109. C. A. Angell, N. Byrne, J-P. Belieres, *Accounts of Chemical Research*, **2007**, 40, 1228-1236.
110. T. Kenjo, Y. Ogawa, *Solid State Ionics*, **1995**, 76, 29-34.
111. M. Cappadonia, O. Niemzig, U. Stimming, *Solid State Ionics*, **1999**, 125, 333-337.
112. T. Matsui, S. Takeshita, Y. Iriyama, T. Abe, M. Inaba, Z. Ogumi, *Electrochem. Commun.*, **2004**, 6, 180-182.
113. T. Welton, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2071-2083.
114. J. Holbrey, *Clean Prod. Proc.*, **1999**, 1, 223.
115. K. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotech.*, **1997**, 68, 351-356.
116. P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St Petersburg)*, **1914**, 1800.
117. H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 3264-3265.
118. J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 1263-1264.

119. W. T. Ford, R. J. Hauri, D. J. Hart, *J. Org. Chem.*, **1973**, 38, 3916.
120. W. T. Ford, D. J. Hart, *J. Phys. Chem.*, **1976**, 80, 1002-1004.
121. J. E. Gordon, G. N. Subbarao, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 7445-7454.
122. F. H. Hurley, T. P. Weir, *J. Electrochem. Soc.*, **1951**, 98, 203.
123. C. A. Angell, I. M. Hodge, P. A. Cheeseman, In *Molten Salts, Proceedings of the International Conference on Molten Salts, Pemsler, J. P., The Electrochem. Soc., Pennington, NJ, 1976*; p 138.
124. C. L. Hussey, *Adv. Molten Salt Chem.*, **1983**, 5, 185.
125. M. Matsunaga, Y. Inoue, M. Morimitsu, K. Hosokawa, *Proc. Electrochem. Soc.*, **1993**, 93, 507.
126. F. Endres, S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 2101-2116.
127. M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1391-1398.
128. A. Noda, M. Abu Bin Hasan Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 4024-4033.
129. W. Xu, E. I. Cooper, C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 6170-6178.
130. E. I. Cooper, C. A. Angell, *Solid State Ionics*, **1983**, 9&10, 617-622.
131. M. A. B. H. Susan, A. Noda, S. Mitsushima, M. Watanabe, *Chem. Commun.*, **2003**, 938-939.
132. G. C. Swan, A. Ohno, D. K. Roe, R. Brown, T. J. Maugh, *Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 2648-2649.
133. A. A. Fannin, L. A. King, J. A. Levinsky, J. S. Wilkes, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 2609-2614.
134. A. A. Fannin, D. A. Floreani, L. A. King, J. S. Landers, B. J. Piersma, D. J. Stech, R. L. Vaughn, J. S. Wilkes, J. L. Williams, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 2614-2621.
135. J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 965-967.
136. R. J. Gale, B. Gilbert, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 2728-2729.
137. J. Robinson, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 323-327.
138. T. Takahashi, S. Tanase, O. Yamamoto, S. Yamauchi, *J. Solid state Chemistry*, **1976**, 17, 353-361.
139. M. Hirao, K. Ito-Akita, H. Ohno, *Polym. Adv. Technol.*, **2000**, 11, 534-538.
140. V. R. Koch, C. Nanjundiah, G. B. Appetecchi, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, L116-L118.

141. M. Hirao, H. Sugimoto, H. Ohno, *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, 147, 4168-4172.
142. M. Yoshizawa, W. Ogihara, H. Ohno, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2001**, 4, E25-E27.
143. A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 4603-4610.
144. S. R. Samms, S. Wasmus, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 1225-1232.
145. R. Bouchet, E. Siebert, *Solid State Ionics*, **1999**, 118, 287-299.
146. J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc. - Dalton Trans.*, **1999**, 2133-2139.
147. S. Christie, S. Subramanian, L. Wang, M. J. Zaworotko, *J. Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5415-5417.
148. J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean Prod. Process.*, **1999**, 1, 223.
149. P. Bonhôte, A-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1168-1178.
150. T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear, P. D. Armitage, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 2099-2100.
151. D. Appleby, C. L. Hussey, K. R. Seddon, J. E. Turp, *Nature*, **1986**, 323, 614-616.
152. D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4164-4170.
153. J. Fuller, R. T. Carlin, in *Molten Salts*, ed. P. C. Trulove, H. De Long, G. R. Stafford, S. Deki, PV 98-11, *The Electrochem. Soc. Proceedings Series*, Pennington, NJ, **1998**, 227.
154. P. Wasserscheid, T. Welton (eds), *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
155. H. Ohno, *Electrochemical Aspects Ionic Liquids*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, **2005**.
156. M. Yoshizawa, H. Ohno, *Chem. Commun.*, **2004**, 1828-1829.
157. H. Ohno, M. Yoshizawa, *Solid State Ionics*, **2002**, 154, 303-309.
158. W. Xu, C. A. Angell, *Science*, **2003**, 302, 422-425.
159. M. Yoshizawa, M. Hirao, K. Ito-Akita, H. Ohno, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1057-1062.
160. M. Yoshizawa, A. Narita, H. Ohno, *Aust. J. Chem.*, **2004**, 57, 139-144.
161. H. Ohno, M. Yoshizawa, W. Ogihara, *Electrochim. Acta*, **2003**, 48, 2079-2083.

162. A. C. Cole, J. L. Jensen, I. Ntai, K. L. T. Tran, K. J. Weaver, D. C. Forbes, J. H. Davis, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5962-5963.
163. Y. R. Mirzaei, H. Xue, J. M. Schreeve, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 361-367.
164. E. I. Cooper, E. J. M. Sullivan, In Molten salts VIII; R. J. Gale, G. Blomgren, H. Kojima, *The Electrochem. Soc. Proceedings Series*, Pennington, NJ, **1992**, 92-16, 386.
165. M. Watanabe, S. Yamada, N. Ogata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 929-931.
166. R. T. Carlin, J. Fuller, *Chem. Commun.*, **1997**, 1345-1346.
167. J. Fuller, A. C. Breda, R. T. Carlin, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 459, 29-34.
168. J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G.A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chemistry*, **2001**, 3, 156-164.
169. A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7264-7272.
170. S. Washiro, M. Yoshizawa, H. Nakajima, H. Ohno, *Polymer*, **2004**, 45, 1577-1582.
171. R. E. Ramirez, L. C. Torres-González, E. M. Sanchez, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154, B229-B233.
172. W. Xu, L-M. Wang, R. A. Nieman, C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 11749-11756.
173. P. J. Dyson, *Transition Metal Chemistry*, **2002**, 27, 353-358.
174. I. M. Al Nachef, M. L. Leonard, M. C. Kittle, M. A. Matthews, J. W. Weidner, *Electrochem. and Solid State Lett.*, **2001**, 4, D16-D18.
175. M. J. Earle, P. B. McCormac, K. R. Seddon, *Green Chem.*, **1999**, 1, 23-25.
176. R. Sheldon, *Chem. Commun.*, **2001**, 2399-2407.
177. J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, **1998**, 1765-1766.
178. L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke, *Nature*, **1999**, 399, 28-29.
179. A. M. Scurto, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10276-10277.
180. R. T. Carlin, H. C. De Long, J. Fuller, P. C. Trulove, *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141, L73-L76.

181. W. Lu, A. G. Fadeev, B. H. Qi, E. Smela, B. R. Mattes, J. Ding, G. M. Spinks, J. Mazurkiewicz, D. Z. Zhou, G. G. Wallace, D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, M. Forsyth, *Science*, **2002**, 297, 983-987.
182. M. Yoshio, T. Mukai, K. Kanie, M. Yoshizawa, H. Ohno, T. Kato, *Chem. Lett.*, **2002**, 320-321.
183. A. Hayashi, M. Yoshizawa, C. A. Angell, F. Mizuno, T. Minami, M. Tatsumisago, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2003**, 6, E19-E22.
184. W. Ogihara, M. Yoshizawa, H. Ohno, *Chem. Lett.*, **2002**, 880-881.
185. H. Tokuda, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 2833-2839.
186. C. F. Poole, B. R. Kersten, S. S. J. Ho, M. E. Coddens, K. G. Furton, *J. Chromatogr.*, **1986**, 352, 407-425.
187. P. H. Shetty, P. J. Youngberg, B. R. Kersten, C. F. Poole, *J. Chromatogr.*, **1987**, 411, 61-79.
188. V. R. Koch, C. Nanjundiah, R. T. Carlin, *Brevet*, WO9702252A1, **1997**.
189. C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.*, **2005**, 18, 275-297.
190. J-P. Belieres, C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 4926-4937.
191. R. D. Rogers, K. R. Seddon, In *Ionic Liquids, Industrial Applications for Green Chemistry*, ACS Symposium Series 818, American Chemical Society, Washington, DC, **2002**.
192. M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1391-1398.
193. P. Wasserscheid, M. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3772-3789.
194. H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Catal. A*, **2002**, 182, 419-437.
195. J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3667-3692.
196. J. S. Wilkes, *J. Mol. Chem. A*, **2004**, 214, 11-17.
197. Ali. Zahid, C. F. Poole, *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1052, 199-204.
198. W. Lu, A. G. Fadeev, B. Qi, B. R. Mattes, *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, 151, H33-H39.
199. A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah, *Chem. Commun.*, **2001**, 2010-2011.
200. H. Matsumoto, H. Kageyama, Y. Miyazaki, *Chem. Commun.*, **2002**, 1-4.



201. J. M. Pringle, J. Golding, K. Baranyai, C. M. Forsyth, G. B. Deacon, J. L. Scott, D. R. MacFarlane, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 1504-1510.
202. W. Xu, C. A. Angell, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2001**, 4, E1-E4.
203. D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G. B. Deacon, *Chem. Commun.*, **2001**, 1430-1431.
204. K. J. Baranyai, G. B. Deacon, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, J. L. Scott, *Aust. J. Chem.*, **2004**, 57, 145-147.
205. J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. De Long, D. Haworth, *J. Chem. Soc. - Chem. Commun.*, **1994**, 299-300.
206. H. Chen, D. R. Justes, R. G. Cooks, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 3949-3952.
207. J. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 8858-8864.
208. J. Sun, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Ionics*, **1997**, 3, 356-362.
209. J. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Molten Salt Forum*, **1998**, 5-6, 585-588.
210. D. R. MacFarlane, J. Sun, M. Forsyth, P. Meakin, N. Amini, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4164-4170.
211. D. R. MacFarlane, K. R. Seddon, *Aust. J. Chem.*, **2007**, 60, 3-5.
212. M. Forsyth, P. M. Meakin, D. R. Macfarlane, *Electrochim. Acta*, **1995**, 40, 2339-2342.
213. M. Forsyth, P. Meakin, D. R. Macfarlane, A. J. Hill, *J. Phys. Condens. Matter*, **1995**, 7, 7601-7617.
214. D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, S. A. Forsyth, M. Forsyth, *Chem. Commun.*, **2006**, 1905-1917.
215. D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil, E. I. Izgorodina, *Accounts of Chemical Research*, **2007**, 40, 1165-1173.
216. H. Matsuoka, H. Nakamoto, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **2005**, 50, 4015-4021.
217. A. K. Abdul-Sada, A. M. Greenway, K. R. Seddon, T. Welton, *Org. Mass Spectrom.*, **1998**, 28, 759.
218. C. J. Anderson, M. R. Deakin, G. R. Choppin, W. D'Olieslager, L. Heerman, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4013-4016.
219. A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, S. T. Griffin, R. D. Rogers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 3596-3604.

220. P. A. Z. Suarez, S. Einloft, J. E. L. Dullius, R. F. de Souza, J. Dupont, *J. Chim. Phys.*, **1998**, 95, 1626-1639.
221. H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 6103-6110.
222. V. R. Ngo, K. Le Compte, L. Hargen, A. B. McEwen, *Thermochim. Acta*, **2000**, 357-358, 97-102.
223. R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluor. Chem.*, **2000**, 105, 221-227.
224. J. Bernal, R. E. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1933**, 1, 515.
225. L. C. Branco, J. N. Rosa, J. J. Moura Ramos, C. A. M. Afonso, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 3671-3677.
226. S. N. Baker, G. A. Baker, M. A. Kane, F. V. Bright, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 9663-9668.
227. R. Karmakar, A. Samanta, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 4447- 4452.
228. R. Karmakar, A. Samanta, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 6670- 6675.
229. J. A. Ingram, R. S. Moog, N. Ito, R. Biswas, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 5926-5932.
230. S. N. Baker, G. A. Baker, C. A. Munson, F. Chen, E. J. Bukowski, A. N. Cartwright, F. V. Bright, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 42, 6457- 6463.
231. B-R. Hyun, S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, E. L. Quitevis, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 7579-7585.
232. J. Zhang, A. M. Bond, *Analyst*, **2005**, 130, 1132-1147.
233. U. Schroder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza, J. Dupont, *New J. Chem.*, **2000**, 24, 1009-1015.
234. P. Wasserscheid, M. Sesing, W. Korth, *Green Chemistry*, **2002**, 4, 134-138.
235. J. Golding, D. R. MacFarlane, L. Spiccia, M. Forsyth, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.*, **1998**, 15, 1593-1594.
236. V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorganica Chimica Acta*, **2000**, 298, 97-102.
237. A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis Jr., R. D. Rogers, *Environmental Science & Technology*, **2002**, 36, 2523-2529.
238. H. Nakamoto, M. Watanabe, *Chem. Comm.*, **2007**, 2539-2541.
239. C. Iojoiu, P. Judeinstein, J. Y. Sanchez, *Electrochim. Acta*, **2007**, 53, 1395-1403.

240. T. Atake, C. A. Angell, *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 3218-3223.
241. C. A. Angell, L. E. Busse, E. I. Cooper, R. K. Kadiyala, A. Dworkin, M. Ghelfenstein, H. Szwarc, A. Vassal, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 267-274.
242. C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, **1991**, 131, 13-31.
243. C. A. Angell, *Pure Appl. Chem.*, **1991**, 63, 1387-1392.
244. J. Fan, E. I. Cooper, C. A. Angell, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 9345-9349.
245. Thèse de C. Chauvin, Institut National Polytechnique de Grenoble, **2005**.
246. M. Cappadonia, J. W. Erning, S. M. S. Niaki, U. Stimming, *Solid State Ionics*, **1995**, 77, 65-69.
247. Professor J. Timmermans, *J. Phys. Chem. Solids*, **1961**, 18, 1-8.
248. J. Golding, N. Hamid, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, C. Forsyth, C. Collins, J. Huang, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 558-564.
249. J. Golding, S. Forsyth, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, G. B. Deacon, *Green Chemistry*, **2002**, 4, 223-229.
250. M. Hattori, S. Fukada, D. Nakamura, R. Ikeda, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.*, **1990**, 86, 3777-3783.
251. S. Iwai, M. Hattori, D. Nakamura, R. Ikeda, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.*, **1993**, 89, 827-831.
252. H. Ishida, Y. Furukawa, S. Kashino, S. Sato, R. Ikeda, *Ber. Bunsen-Ges. - Phys. Chem.*, **1996**, 100, 433-439.
253. T. Tanabe, D. Nakamura, R. Ikeda, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.*, **1991**, 87, 987-990.
254. T. Shimizu, S. Tanaka, N. Onoda-Yamamuro, S. Ishimaru, R. Ikeda, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.*, **1997**, 93, 321-326.
255. E. I. Cooper, C. A. Angell, *Solid State Ionics*, **1986**, 18/19, 570-576.
256. A. R. Porter, S. Y. Liem, P. L. A. Popelier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 10, 4240-4248.
257. G. Horanyi, *Electrochim. Acta*, **1990**, 35, 919-928.
258. M. Szklarczyk, J. Sobkowski, *Electrochim. Acta*, **1980**, 25, 1597-1601.
259. Y. Matsuda, H. Tamura, *Electrochim. Acta*, **1969**, 14, 427-431.
260. K. Benchekroun, F. Dalard, J-J. Rameau, A. El Ghazali, *New J. Chemistry*, **2002**, 26, 946-952.

- 
261. M. T. Alam, M. M. Islam, T. Okajima, T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 16600-16608.
262. P. S. Kulkarni, L. C. Branco, J. G. Crespo, M. C. Nunes, A. Raymundo, C. A. M. Afonso, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 8479-8488.
263. Y. Gao, S. W. Arritt, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 1704-1712.
264. S. Yaghmaei, S. Khodagholian, J. M. Kaiser, F. S. Tham, L. J. Mueller, T. H. Morton, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 7836-7838.
265. M. Meot-Ner, L. W. Sieck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 2956-2961.
266. C. A. Angell, W. Xu, M. Yoshizawa, J-P. Belieres, *Molten salts*, **2003**, 79, 1-12.
267. H. Markusson, J-P. Belieres, P. Johansson, C. A. Angell, P. Jacobsson, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 8717-8723.
268. J. L. Souquet, M. Lévy, M. Duclot, *Solid State Ionics*, **1994**, 70/71, 337-345.