



**HAL**  
open science

**De l'étude fondamentale d'hydrates d'acide fort par spectroscopie de vibration et de relaxation à l'application de leur super-conductivité protonique pour le développement d'une micropile à combustible**

Sarah Desplanche

► **To cite this version:**

Sarah Desplanche. De l'étude fondamentale d'hydrates d'acide fort par spectroscopie de vibration et de relaxation à l'application de leur super-conductivité protonique pour le développement d'une micropile à combustible. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bordeaux, 2018. Français. NNT : 2018BORD0171 . tel-02343174

**HAL Id: tel-02343174**

**<https://theses.hal.science/tel-02343174>**

Submitted on 2 Nov 2019

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : Chimie-Physique

Par **Sarah DESPLANCHE**

**De l'étude fondamentale d'hydrates d'acide fort par spectroscopie de vibration et de relaxation à l'application de leur super-conductivité protonique pour le développement d'une micropile à combustible**

Sous la direction de : Arnaud Desmedt  
(Co-encadrante : Lydie Bourgeois)

Soutenu le 05 Octobre 2018

Membres du jury :

M. HERRI Jean-Michel	Professeur	EMSE	Président du Jury
Mme LYONNARD Sandrine	Chercheur	INAC	Rapporteur
Mme ZEHACKER-RENTIEN Anne	Directeur de Recherche	ISMO	Rapporteur
M. JUDEINSTEIN Patrick	Directeur de Recherche	LLB	Examineur
M. MAUVY Fabrice	Professeur	ICMCB	Examineur
Mme BOURGEOIS Lydie	Maître de Conférence	ISM	Examineur
M. DESMEDT Arnaud	Chargé de Recherche	ISM	Directeur de thèse



## **Unité de recherche**

Groupe Spectroscopie Moléculaire - Institut des Sciences Moléculaires

UMR 5255 CNRS – Université de Bordeaux

Bâtiment A12, 351 cours de la Libération

33405 TALENCE Cedex

FRANCE



*A ma mère.*



*A tous mes proches.*





*N'essaie pas de devenir un homme de succès, essaie plutôt de devenir un homme de valeurs.*

Albert Einstein



## REMERCIEMENTS

En premier lieu, je voudrais sincèrement remercier, mon directeur de thèse, Arnaud Desmedt ainsi que ma co-directrice, Lydie Bourgeois, pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser ce doctorat au sein du Groupe de Spectroscopie Moléculaire. Je leur suis très reconnaissante pour leur formation durant ces trois années qui fut extrêmement enrichissante, tant professionnellement que personnellement. Je tiens à exprimer particulièrement toute ma reconnaissance à Arnaud Desmedt pour m'avoir fait découvrir sa passion pour le monde des clathrate hydrates, pour sa présence et sa disponibilité continue. Je le remercie également pour m'avoir sans cesse encouragé, conseillé et su me donner confiance en moi en me laissant une grande liberté dans l'orientation de mes travaux de thèse. J'espère que nous pourrons continuer à entretenir une relation enrichissante et clathratement fructueuse !

Je souhaite exprimer toute ma gratitude aux membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail. J'ai été enchanté de pouvoir réunir, à l'occasion de cette soutenance de thèse, des spécialistes de plusieurs domaines comme la spectroscopie, les clathrate hydrates ou encore les piles à combustible. Je remercie Jean-Michel Herri d'avoir accepté de tenir le rôle de Président du Jury. Je suis également très reconnaissante envers Anne Zehnacker-Rentien et Sandrine Lyonnard, rapporteurs et membres du Jury, pour avoir considéré avec attention mes travaux de recherche. Je remercie Patrick Judeinstein et Fabrice Mauvy pour leur participation à ce Jury, mais également pour leur collaboration à ce travail de thèse, Patrick, pour sa patience durant toutes ces journées passées sur le plateau de Saclay à m'initier à la RMN et Fabrice pour m'avoir aidée à réaliser des mesures de conductivité sur mes systèmes.

Je voudrais aussi remercier toutes les autres personnes avec qui j'ai collaboré et sans qui il n'aurait pas été possible d'obtenir autant de résultats ; Brice Kauffmann pour son aide durant les caractérisations par diffraction des Rayons X, Mehdi Zeghal pour les expériences de RMN en gradient de champ pulsé, Sébastien Bonhommeau pour les tests de métallisation des électrodes et Gwénaëlle Le Bourdon pour sa patience durant les tentatives de spectroscopie Infra-Rouge sur mes systèmes.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble du Groupe de Spectroscopie Moléculaire de l'Institut des Sciences Moléculaires qui m'a offert d'excellentes conditions pour mener à bien mes travaux. Je garderai un excellent souvenir de mes trois années, passées dans ce laboratoire, durant lesquelles j'ai beaucoup apprécié travailler et échanger avec les différentes personnes de l'équipe. J'exprime une profonde gratitude envers David Talaga et Jean-Luc Bruneel pour leur grande disponibilité et leur aide sur l'instrumentation des spectromètres Raman. Je souhaite également remercier Christian Aupetit notamment pour m'avoir aidé à changer de nombreuses bouteilles d'azotes durant ces trois années et Frédéric

Adamietz pour ses superbes clichés photos. Mes pensées vont évidemment aussi à toutes ces personnes avec qui j'ai passé de bons moments et avec qui je partage maintenant de nombreux souvenirs. Mes remerciements les plus sincères notamment à Claire (un soutien infaillible tout au long de ma thèse, et avec qui je partage aujourd'hui une réelle amitié), Flavie (pour sa joie de vivre et ses inoubliables pâtisseries), Julien (alias Sanchez électronique, pour sa grande motivation et son aide considérable au développement du prototype de micropile à combustible), Thomas (alias Daddy, pour son extrême bienveillance), Morgane (pour tous ses encouragements et en particulier dans la dernière ligne droite), Sophie (une stagiaire comme tout le monde en rêverai !), Lara (un binôme de pauses café au top) et Matthieu (pour son sens de l'humour qui ne le quitte jamais).

Je ne saurais oublier tous mes amis qui ont toujours été présents pour moi et qui ont réussi à me changer les idées, comme ils savent si bien le faire ! Pour cela je remercie bien évidemment « Les potiches », Kay-C, Djoul', Ju' et Léo mais aussi le reste de la team des Copains, Xav', Matthieu, Paul, Gui', Alban, Luc, Colin et Benoît. Merci également à Vivi, Toto, Tinetine, Bakka, Briquette, Marmotte, Jean-jean et Valou pour tous les bons moments partagés durant ces années (et il y en aura encore plein !). Je tiens aussi à remercier Féfé, Charlou, Giggs, Souzy, Thibs, Paul, Gausset, Mathieu et tout particulièrement Loulou pour sa patience et son soutien qui ont été très importants pour moi durant la dernière ligne droite de mon doctorat.

Enfin, je termine bien évidemment, en remerciant ma famille et en particulier ma mère et ma sœur, qui m'ont soutenue et qui ont toujours cru en moi tout au long de mes années d'études.





# SOMMAIRE

<b>RESUME .....</b>	<b>1</b>
<b>LISTE DES ABREVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES .....</b>	<b>5</b>
<b>CHAPITRE I. INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>7</b>
<b>CHAPITRE II. ETAT DE L'ART .....</b>	<b>13</b>
<i>INTRODUCTION .....</i>	<i>15</i>
<b>A. LES PILES A COMBUSTIBLE .....</b>	<b>16</b>
1. <i>Principe général .....</i>	<i>16</i>
2. <i>Historique.....</i>	<i>19</i>
3. <i>Les différents types de piles à combustible .....</i>	<i>23</i>
Les piles à combustible "hautes températures" .....	24
• Les SOFC (Solide Oxide Fuel Cells) .....	25
• Les MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells) .....	26
Les piles à combustible "Basses et Moyennes températures" .....	26
• Les PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells) .....	27
• Les AFC (Alkanline Fuel Cells) .....	28
• Les PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells) .....	28
• Les DMFC (Direct Methanol Fuel Cells) .....	31
4. <i>Les applications portables : vers une miniaturisation .....</i>	<i>32</i>
<b>B. LES CLATHRATE HYDRATES .....</b>	<b>36</b>
1. <i>Généralités et applications .....</i>	<i>36</i>
2. <i>Structures.....</i>	<i>39</i>
3. <i>Les hydrates d'acide fort .....</i>	<i>41</i>
4. <i>Les hydrates d'acide hexafluorophosphorique.....</i>	<i>43</i>
<b>C. LES MECANISMES DE CONDUCTION PROTONIQUE.....</b>	<b>48</b>
<b>D. LES APPORTS DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN POUR L'ETUDE DES HYDRATES .....</b>	<b>55</b>
1. <i>Modes intermoléculaires et intramoléculaires d'un hydrate .....</i>	<i>56</i>
2. <i>Etude de la structure d'un hydrate.....</i>	<i>58</i>
3. <i>Suivi spatial et temporel : insertion de gaz dans un hydrate .....</i>	<i>59</i>
<i>CONCLUSIONS, DEMARCHE SCIENTIFIQUE ET OBJECTIFS.....</i>	<i>63</i>
<b>CHAPITRE III. PREPARATION DES HYDRATES ET METHODES DE CARACTERISATION.....</b>	<b>67</b>
<b>A. PREPARATION ET SYNTHESE .....</b>	<b>69</b>
<b>B. ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES.....</b>	<b>70</b>
1. <i>Spectroscopie Raman.....</i>	<i>70</i>
Principe de mesure.....	70
Montage et conditions expérimentales .....	73
2. <i>Diffraction des rayons X .....</i>	<i>77</i>
Principe de mesure.....	77
Montage et conditions expérimentales .....	78
<b>C. ETUDE DES PROPRIETES DYNAMIQUES.....</b>	<b>79</b>
1. <i>Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire .....</i>	<i>79</i>
Principe de la technique de Résonance Magnétique Nucléaire .....	79
Principe de la RMN du proton en gradient de champ pulsé (PFG- <sup>1</sup> H-NMR) .....	88
Détails instrumentaux et méthodes de mesure des expériences RMN réalisées .....	93
2. <i>Mesures de conductivité par spectroscopie d'impédance.....</i>	<i>96</i>
Principe de mesure.....	96
Développement d'une cellule de mesure basse température et conditions expérimentales .....	97



<b>CHAPITRE IV. STRUCTURES DES HYDRATES D'ACIDE HEXAFLUOROPHOSPHORIQUE.....</b>	<b>101</b>
<i>INTRODUCTION</i> .....	103
A. DETERMINATION DU NOMBRE D'HYDRATATION PAR SPECTROSCOPIE RAMAN .....	105
B. ETUDE DES STRUCTURES CRISTALLINES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X .....	107
C. SIGNATURES RAMAN DES DIFFERENTES STRUCTURES .....	112
D. STRUCTURATION SPECIFIQUE DE L'HYDRATE $HPF_{6.7,67}H_{2O}$ .....	115
<i>CONCLUSION</i> .....	119
<b>CHAPITRE V. MICROSTRUCTURATION DE L'HYDRATE : COMPOSITION CHIMIQUE, STABILITE ET CINETIQUE.....</b>	<b>121</b>
<i>INTRODUCTION</i> .....	123
A. ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES HYDRATES.....	124
1. <i>Profils des spectres de RMN du fluor et du phosphore</i> .....	124
2. <i>Impuretés chimiques : <math>H_3PO_4</math>, <math>H_2PO_3F</math> et <math>HPO_2F_2</math> et HF</i> .....	128
Analyse quantitative des signaux RMN .....	128
Etude des signaux associés aux impuretés $H_3PO_4$ , $H_2PO_3F$ et $HPO_2F_2$ .....	130
Etude du signal associé aux impuretés HF .....	134
B. STABILITE ET CINETIQUE DE MICROSTRUCTURATION DE L'HYDRATE $HPF_{6.7,67}H_{2O}$ .....	138
1. <i>Stabilité thermodynamique</i> .....	138
2. <i>Cinétique de formation par imagerie Raman</i> .....	141
<i>CONCLUSION</i> .....	144
<b>CHAPITRE VI. CONDUCTIVITE PROTONIQUE ET APPLICATION : VERS UNE NOUVELLE MICROPILE A COMBUSTIBLE .....</b>	<b>147</b>
<i>INTRODUCTION</i> .....	149
A. MESURES DE CONDUCTIVITE IONIQUE.....	150
B. MESURES DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DES PROTONS .....	153
C. APPLICATION : UNE NOUVELLE MICROPILE A COMBUSTIBLE .....	158
1. <i>Principe du projet</i> .....	158
2. <i>Développement du prototype</i> .....	159
3. <i>Tests en fonctionnement et performances</i> .....	161
<i>CONCLUSION</i> .....	165
<b>CHAPITRE VII. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>167</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>179</b>
<b>ANNEXE 1. LES DOMAINES D'APPLICATION DES PAC : LE STATIONNAIRE.....</b>	<b>181</b>
<b>ANNEXE 2. LES DOMAINES D'APPLICATION DES PAC : LE TRANSPORT .....</b>	<b>182</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>185</b>





## Résumé

Les piles à combustible (PAC) utilisant l'hydrogène comme vecteur, possèdent de bons rendements énergétiques et ne produisent aucun gaz à effet de serre. Elles se présentent donc aujourd'hui comme une solution propre et efficace. Cette alternative pourrait ainsi devenir un substitut possible aux hydrocarbures et pallier l'intermittence de certaines énergies renouvelables.

Il existe différents types de PAC se distinguant principalement par la nature de l'électrolyte qui compose leur membrane échangeuse de protons. Utiliser les clathrate hydrates d'acide fort comme électrolyte solide représente une alternative peu explorée à ce jour. Ces systèmes sont des solides cristallins nanoporeux constitués d'un réseau hôte de molécules d'eau formant des cavités nanométriques et encapsulant des molécules invitées. Dans le cas de clathrate hydrates d'acide fort, le confinement d'acides au sein des cages aqueuses génère des excès de protons délocalisés le long de leur réseau aqueux. A température ambiante, ces clathrate hydrates présentent alors une excellente conductivité protonique, plus élevée que celle des membranes de PACs actuellement utilisées. L'objectif de ce doctorat a été d'élaborer un électrolyte à base de clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique (un des meilleurs conducteurs connus de cette classe de systèmes) sur la base d'une approche physico-chimique fondamentale, et de développer un montage miniaturisé de PAC intégrant ce nouvel électrolyte.

A un niveau fondamental, il a été nécessaire de comprendre les facteurs régissant la conductivité protonique élevée de ces systèmes et en particulier, le lien existant entre la conductivité et le nombre d'hydratation (rapport molaire eau/acide dans le clathrate). Les mécanismes microscopiques mis en jeu ont été étudiés en s'appuyant sur la spectroscopie et l'imagerie Raman, complétées par des expériences de résonance magnétique nucléaire, de diffraction des rayons X et de spectroscopie d'impédance électrochimique. Un ensemble d'informations structurales (type de clathrate formé, transition de phase et stabilité thermodynamique), dynamiques (modes de vibration, diffusion des protons et cinétique) et chimiques (inclusion d'impuretés fluorées) a ainsi été obtenu. En tant que sonde sélective et locale, la technique de diffusion Raman a apporté des informations uniques. Elle a permis de sonder les interactions acides-cages, de proposer un protocole expérimental permettant de contrôler le nombre d'hydratation et également, de révéler pour la première fois une microstructuration du clathrate hydrate observée uniquement au-dessus d'un seuil d'hydratation. Ces propriétés physico-chimiques ont été corrélées aux mesures de conductivité, permettant de comprendre l'impact du nombre d'hydratation et des impuretés chimiques sur les performances de l'électrolyte solide. L'ensemble de ces résultats a permis d'aboutir à un développement technologique original. Une nouvelle micropile à combustible utilisant des clathrate hydrates d'acide hexafluorophosphorique comme électrolyte a été conçue. Ce développement offre ainsi une PAC aux performances comparables aux PACs actuellement disponibles et fonctionnant de la température ambiante à des températures négatives.

**Mots clés :** Clathrate, Hydrate, Acide hexafluorophosphorique, Métastabilité, Structure, Conductivité protonique, Mécanisme de conduction, Electrolyte, Pile à combustible, Spectroscopie Raman, Imagerie Raman, Résonance magnétique nucléaire, Diffraction des rayons X, Spectroscopie d'impédance électrochimique.



## Abstract

Fuel cells (FC) using hydrogen possess very good energy performance and produce no greenhouse gases. It presents itself today as a clean and efficient solution. This alternative could then become a possible substitute for fossil fuels and palliate for the intermittency of certain renewable energies.

There are various types of FC, mainly distinguished by the nature of the electrolyte that composes their proton exchange membrane. Using strong acid clathrate hydrates as solid electrolyte represents an alternative for which very little is known nowadays. These systems are nanoporous crystalline solids consisting of a water host network forming nanometric cavities encapsulating guest molecules. In the case of strong acid clathrate hydrates, the confinement of acidic species within the aqueous cages generates proton excess that is delocalized along their aqueous network. At room temperature, these clathrate hydrates have then excellent proton conductivity, which is higher than that of the FCs membranes currently used. The objective of this PhD was to develop an electrolyte based on hexafluorophosphoric acid clathrate hydrate (one of the best-known conductors of this class of system) on the basis of a fundamental physico-chemical approach, and to develop a miniaturized FC assembly incorporating this new electrolyte.

At a fundamental level, it was necessary to understand the driving factors responsible for the super-protonic conductivity of these systems and in particular, the relationship between the conductivity and the hydration number (i.e. water to acid molar ratio in the clathrate). The microscopic mechanisms have been studied by means of Raman spectroscopy and imaging, supplemented by nuclear magnetic resonance, X-ray diffraction and electrochemical impedance spectroscopy experiments. A set of results concerning the structure (clathrate type, phase transition and thermodynamic stability), the dynamics (vibrational modes, proton diffusion and kinetics) and the chemistry (inclusion of fluorinated impurities) has thus been obtained. As a selective and microscopic probe, the Raman scattering technique provided unique information. It allowed to probe the acid-cages interactions, to propose an experimental protocol monitoring the hydration number and also, to reveal, for the first time, a microstructuration of the clathrate hydrate only observed above a hydration threshold. These physico-chemical properties have been correlated with the conductivity measurements, making it possible to understand the impact of the hydration number and of the chemical impurities onto the electrochemical performances of the solid electrolyte. All these results led to an original technological development. A new micro-fuel cell using hexafluorophosphoric acid hydrates as the electrolyte has been designed. This development offers a FC with performances comparable to the FCs currently available and operating from room temperature to negative temperatures.

**Keywords:** Clathrate, Hydrate, Hexafluorophosphoric acid, Metastability, Structure, Protonic conductivity, Conduction mechanism, Electrolyte, Fuel cell, Raman spectroscopy, Raman imaging, Nuclear magnetic resonance, X-ray diffraction, Impedance spectroscopy.

---



## Liste des abréviations, des sigles et des acronymes

AFC	Alkaline Fuel Cells
AME	Assemblage Membrane Electrode
DMFC	Direct Méthanol Fuel Cells
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
GDE	Gaz Diffusion Electrode
GDL	Gaz Diffusion Layer
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cells
PAC	Pile à combustible
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cells
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cells
PFG	Pulsed Field Gradient
PFG- <sup>1</sup> H-NMR	Pulsed Field Gradient Proton Nuclear Magnetic Resonance
PFG-SE	Pulse Field Gradient Spin Echo
PFG-STE	Pulse Field Gradient Stimulated Echo
PLA	Acide polylactique
QENS	Quasi-Elastic neutron scattering
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
SOFC	Solide Oxide Fuel Cells





# CHAPITRE I.

## Introduction générale



Les ressources énergétiques et les préoccupations environnementales font partie des grands enjeux actuels. En raison de la diminution des ressources en énergies fossiles, de l'impact sociétal de la production d'énergie nucléaire et d'une prise de conscience des problèmes environnementaux et climatiques, il est actuellement indispensable d'envisager des solutions alternatives. Le développement de nouveaux dispositifs de production d'énergie est ainsi au centre des préoccupations actuelles. Les énergies renouvelables (solaire, éolien ou hydraulique) font l'objet de nombreuses actions de recherche et développement. Ces méthodes de production intermittentes nécessitent des solutions de stockage de l'énergie, auxquelles les barrages hydrauliques ou les batteries peuvent répondre. Les piles à combustible (PACs) constituent également une alternative pertinente pour la production d'électricité. Les PACs utilisant l'hydrogène comme vecteur énergétique possèdent de bons rendements énergétiques et ne produisent aucun gaz à effet de serre. Elles se présentent donc aujourd'hui comme une solution propre et efficace. Cette alternative pourrait ainsi devenir un substitut possible aux hydrocarbures et pallier l'intermittence de certaines énergies renouvelables.

Dans ce contexte, les clathrate hydrates représentent des systèmes offrant de nouvelles opportunités et rentrant en jeu dans les problématiques énergétiques et environnementales. Ces solides cristallins nanoporeux sont constitués à 85% de molécules d'eau formant un réseau hôte de cavités nanométriques, capables d'encapsuler des molécules invitées. Ces composés se forment naturellement dans divers systèmes d'intérêt géologique (et astrophysique). L'abondance naturelle de ces composés, et en particulier des hydrates de méthane présents dans le permafrost et les fonds océaniques, est probablement à l'origine de l'intérêt porté à ces systèmes. Etant donné les quantités importantes d'hydrates de gaz naturels, ils représentent une réserve d'énergie potentielle encore inexploitée. Ils constituent également une problématique environnementale. L'utilisation de ces réserves comme énergie fossile contribuerait au bilan carbone global. Leur décomposition est à l'origine d'aléas géologiques (instabilité des fonds marins) et de relargage potentiel du méthane encapsulé dans l'atmosphère, ayant un impact sur le changement climatique (effet de serre). D'un point de vue technologique, plusieurs enjeux existent autour de ces systèmes. Pour l'industrie pétrolière, ils constituent des nuisances telles que la formation de bouchons d'hydrates dans les conduits d'acheminement des hydrocarbures ou les risques géologiques pour l'industrie

off-shore. Depuis quelques années, les hydrates de gaz représentent également de nouvelles solutions pour de nombreuses applications liées à leur capacité d'encapsulation moléculaire et à leur propriété thermodynamique spécifique : stockage et transport de gaz tel que le méthane ou l'hydrogène, captage et séparation du CO<sub>2</sub> et d'autres gaz acides, réfrigération et stockage de froid, purification/désalinisation de l'eau, etc. Les développements futurs de ces recherches finalisées reposent sur une compréhension à un niveau fondamental de leur structure spécifique (nanoporeuse), de leur stabilité thermodynamique et de leurs propriétés physico-chimiques originales (e.g. sélectivité moléculaire, conductivité thermique, conductivité ionique).

Les clathrate hydrates ioniques constituent une classe particulière de ces systèmes. En effet, l'inclusion d'espèces ioniques (acides forts, bases fortes, ammonium quaternaire, etc.) au sein des cages, conduit à un sous-réseau hôte constitué non seulement de molécules d'eau, mais également de défauts ioniques (H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, halogène, etc.). On parlera alors de semi-clathrate hydrates<sup>1</sup>. Ces systèmes ouvrent alors de nouvelles opportunités du fait des modifications structurales, dynamiques, cinétiques et thermodynamiques engendrées par l'inclusion des espèces ioniques. Dans le cas des clathrate hydrates d'acide fort, le confinement d'acides, au sein des cages aqueuses, génère un excès de protons capable de se délocaliser le long de leur réseau aqueux. Ces clathrate hydrates peuvent alors présenter une excellente conductivité protonique du même ordre de grandeur, voire plus élevée, que celle de certaines membranes de PACs actuellement utilisées. Ces clathrate hydrates d'acide fort pourraient ainsi être utilisés pour le développement de nouvelles piles à combustible. Il existe différents types de PACs se distinguant principalement par la nature de l'électrolyte qui compose leur membrane échangeuse de protons. L'utilisation des clathrate hydrates d'acide fort comme électrolyte solide représente une alternative inexplorée à ce jour.

Le clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique est un des meilleurs conducteurs connus parmi ces systèmes. Il présente une super-conductivité ionique pouvant atteindre 10<sup>-1</sup> S.cm<sup>-1</sup> pour une température de fusion allant jusque 30°C. Utiliser un tel hydrate comme électrolyte de PAC implique de comprendre ses propriétés physico-chimiques. En effet, ces

---

<sup>1</sup> Dans le manuscrit, les termes « clathrate » ou « hydrate » seront utilisés pour désigner un « clathrate hydrate » ou un « semi-clathrate hydrate ».

matériaux présentent des séquences de transitions de phase, complexes et liées à leur nombre d'hydratation (à savoir le rapport molaire entre molécules d'eau et d'acide). Manipuler un tel acide en milieu aqueux suppose également la génération d'impuretés fluorées, rentrant en jeu dans les propriétés étudiées. Cette variabilité de structure et de composition chimique a un impact important sur les propriétés dynamiques (diffusion à longue distance des protons) et thermodynamiques (domaine de stabilité) de ces hydrates. Comprendre les liens entre composition chimique, structure, stabilité thermodynamique et conductivité dans ces hydrates constitue un enjeu au cœur de ce travail.

Ainsi, l'objectif de ce doctorat sera d'élaborer un électrolyte à base de ces clathrate hydrates d'acide hexafluorophosphorique sur la base d'une approche physico-chimique fondamentale et de développer un montage miniaturisé de PAC intégrant ce nouvel électrolyte. Le premier axe de recherche présentera l'ensemble des travaux qui ont eu pour objectif de caractériser, de la façon la plus exhaustive possible, les clathrate hydrates d'acide hexafluorophosphorique et d'atteindre ainsi une meilleure compréhension des propriétés physico-chimiques de ces composés. En parallèle, un second axe de travail sera destiné à appliquer les connaissances fondamentales acquises lors du développement technologique d'une nouvelle PAC.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres, en sus des chapitres d'introduction et de conclusion générale. Un état de l'art sera exposé dans le chapitre II et il sera également présenté, de manière générale, l'application PAC envisagée. Ce chapitre se terminera par les problématiques auxquelles nous tenterons d'apporter une réponse en explicitant la méthodologie envisagée. Une présentation du protocole de préparation des échantillons de clathrate hydrates d'acide hexafluorophosphorique et des différentes méthodes expérimentales mises en œuvre durant le doctorat, sera réalisée dans le chapitre III.

Le chapitre IV aura pour objectif d'explorer l'influence de plusieurs facteurs (température et nombre d'hydratation) sur les propriétés structurales de ces hydrates. Le rôle joué par ces paramètres, sur les structures cristallines formées par l'hydrate et leurs conditions de formation, sera étudié grâce à la spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X (DRX). De plus, l'utilisation de la microspectroscopie Raman offrira la possibilité de réaliser une analyse spatiale à l'échelle du micromètre et d'analyser ainsi l'existence éventuelle d'hétérogénéités

au sein des échantillons.

Dans le chapitre V, des expériences par DRX et spectroscopie Raman seront réalisées en contrôlant le traitement thermique des échantillons afin de comprendre leur stabilité thermodynamique et leur cinétique de formation. Lors d'expériences de RMN du fluor et du phosphore, il sera également possible d'analyser les relations existantes entre la composition chimique des échantillons et les structures cristallines que peuvent adopter ces hydrates.

Enfin, le chapitre VI sera dédié à la compréhension de la conductivité protonique de ces hydrates. L'influence du nombre d'hydratation et de la structure du clathrate sur la conductivité protonique sera explorée à l'aide d'expériences de RMN du proton en gradient de champ pulsé et de mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats de ces expériences, à travers des mesures de conductivité et de coefficients de diffusion des protons, donneront accès à une meilleure connaissance du mécanisme de conduction des clathrate hydrates d'acide hexafluorophosphorique. Le chapitre VI se terminera par la présentation du second axe de recherche qui a été mené en parallèle de l'étude fondamentale. Cette dernière partie exposera un développement technologique visant à utiliser ces clathrates, en tant qu'électrolyte, dans une micropile à combustible destinée à des applications portables. La conception de cette nouvelle micropile ainsi que les résultats des premiers tests en fonctionnement y seront décrits.

## CHAPITRE II.

### Etat de l'art





## *Introduction*

Dans ce chapitre est présenté un état de l'art non exhaustif des piles à combustible d'une manière générale, mais également des composés d'inclusion, les clathrate hydrates. La première partie sera consacrée à la présentation des piles à combustible ; y seront exposés leur principe général de fonctionnement, les différents types de piles actuelles ainsi que leurs applications. La deuxième partie sera dédiée à la présentation des clathrate hydrates ; y seront évoquées leurs structures, leurs particularités, ainsi que leurs multiples applications actuellement développées. Une présentation plus précise des travaux menés sur les hydrates ioniques et leurs spécificités, notamment leur bonne conductivité ionique, sera détaillée au cours de ce chapitre. Enfin, l'apport de la spectroscopie Raman pour l'étude de ces systèmes sera mis en évidence. Il sera démontré qu'il s'agit d'une technique de spectroscopie parfaitement adaptée à la caractérisation des clathrate hydrates ainsi qu'à l'interprétation et à la compréhension de leurs propriétés. Pour terminer, le choix des systèmes étudiés, la problématique de ce doctorat ainsi que la démarche scientifique envisagée pour tenter d'y répondre y seront détaillés.

## A. Les piles à combustible

### 1. Principe général

Une pile à combustible ("PAC" ou "fuel Cell" en anglais) est un convertisseur d'énergie chimique en énergie électrique et thermique. En effet, lors de son fonctionnement, elle fournit simultanément de l'électricité, de la chaleur et ne rejette que de l'eau (pour la grande majorité de piles). Il s'agit d'un générateur propre. Une tension électrique est générée grâce à une réaction d'oxydo-réduction, impliquant un combustible et un comburant stockés à l'extérieur du système. En comparaison avec d'autres modes de production d'électricité, l'avantage majeur des piles à combustible est qu'elles transforment directement l'énergie chimique du combustible en énergie électrique sans passer par l'énergie thermique.

Une pile est composée de deux électrodes, une anode et une cathode séparées par un électrolyte (voir *Figure II-1*). L'électrolyte assure la diffusion des ions d'une électrode à l'autre (ions carbonates, ions hydroxydes ou protons selon le type de pile), tout en faisant barrière aux électrons, les forçant à passer par un circuit extérieur. L'électrolyte laisse uniquement passer les ions et doit être à la fois un très bon conducteur ionique et un bon isolant électrique. La propriété de conductivité ionique de l'électrolyte est mesurée en siemens par centimètre ( $S \cdot cm^{-1}$ ). Plus elle est élevée, plus les ions circulent facilement. La conductivité d'un électrolyte dépend notamment de sa nature chimique et de sa température. L'électrolyte a aussi l'importante propriété d'être imperméable aux gaz tels que le dioxygène ou le dihydrogène, empêchant ainsi leur mise en contact lors du fonctionnement de la pile. Les électrons qui circulent alors dans le circuit externe produisent un courant électrique continu qui sera récupéré via des collecteurs de courant et permettra d'alimenter, via un convertisseur en courant alternatif, un appareil électrique.

La pile est alimentée par deux réservoirs à gaz, externes : un réservoir anodique où se trouve un combustible (hydrogène ou méthanol pour certaines piles) et un cathodique où se trouve le comburant l'oxygène (ou air). Des électrodes poreuses permettent le passage de ces deux gaz jusqu'à l'électrolyte (voir *Figure II-1*). Il existe différents types de piles à combustible fonctionnant avec différents électrolytes et combustibles qui seront détaillés par la suite.

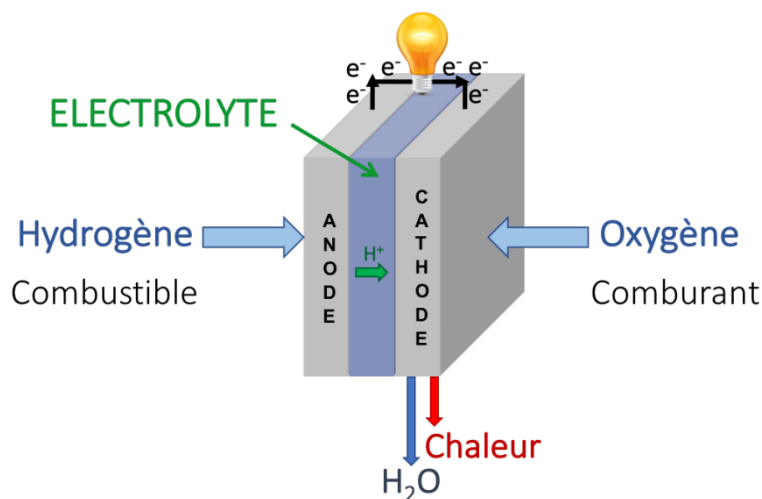
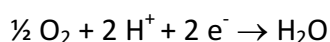


Figure II-1 : Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible.

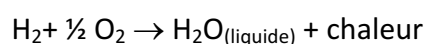
Pour les piles hydrogène-oxygène, auxquelles on portera un intérêt particulier par la suite, a lieu à l'anode une réaction d'oxydation du dihydrogène en présence d'un catalyseur (généralement le platine) qui permet d'augmenter la vitesse de la réaction. Au contact de l'anode, le dihydrogène est dissocié en ions  $H^+$  selon la demi-réaction :



Ces ions migrent ensuite à travers l'électrolyte acide pour rejoindre la cathode où a lieu la réaction de réduction de l'oxygène, ici aussi, en présence du catalyseur généralement placé au point de contact entre l'électrolyte et l'électrode. Les électrons ayant traversé le circuit externe réagissent avec le dioxygène et les ions  $H^+$  pour former de l'eau et de la chaleur.



La réaction bilan qui se produit lors du fonctionnement d'une pile à combustible est :

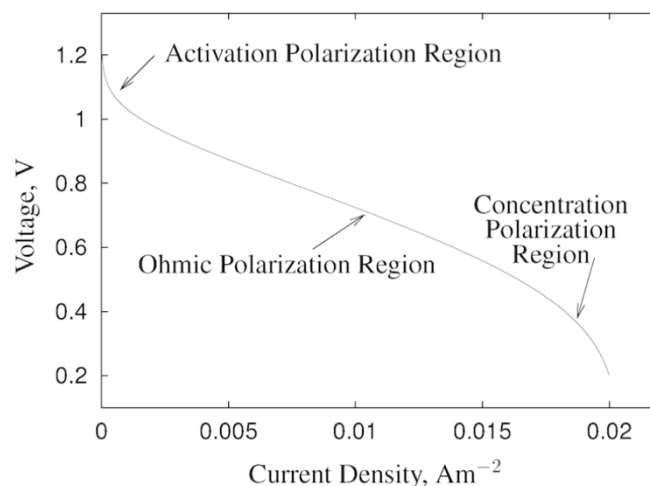


Ainsi, tant qu'elles sont approvisionnées en réactifs les PAC peuvent fonctionner de façon continue.

De par le transfert d'électrons, la réaction d'oxydo-réduction génère une différence de potentiel et donc une tension aux bornes de la pile à combustible. D'après les tables, le

potentiel standard ( $E_{O_2/H_2O}^0$ ) du couple oxydant/réducteur  $O_2/H_2O$  à 298K, est de 1,23V pour de l'eau liquide.  $H^+/H_2$  étant le couple de référence, le potentiel standard ( $E_{H^+/H_2}^0$ ) est de 0V et la différence de potentiel de cette réaction (différence de potentiels d'équilibre entre l'anode et la cathode) est donc de 1,23 V. Il s'agit de la tension théorique d'une pile ne débitant pas (circuit ouvert). Cette tension correspond à la tension maximale théorique mais en réalité, la tension obtenue, en sortie, aux bornes d'une cellule élémentaire de pile à combustible est typiquement de 0,6-0,7V. En effet, toute l'énergie n'est pas convertie en électricité. Une partie est dissipée sous forme de chaleur. Lorsque la température augmente, l'augmentation de l'entropie engendre une diminution de la tension maximale aux bornes de la pile. De plus, comme le montre la courbe caractéristique présentant l'évolution de la tension en fonction de la densité de courant (*Figure II-2*), lorsque la pile est traversée par un courant, une chute de tension est également observée en raison de trois phénomènes de polarisation :

- la polarisation d'activation qui concerne la diffusion des ions à l'interface électrode/électrolyte (transfert de charges),
- la polarisation de résistance qui résulte de la résistance électrique des différents éléments de la pile et surtout de l'électrolyte,
- la polarisation de diffusion qui provient de la consommation des réactifs au voisinage de la surface des électrodes au contact de l'électrolyte (gradients de concentration).



*Figure II-2 : Influence des différents phénomènes de polarisation sur la tension aux bornes d'une pile à combustible hydrogène-oxygène [PAS 07].*

Le rendement d'une pile à combustible est défini comme le rapport entre l'énergie électrique effective produite et l'énergie totale libérée par la réaction chimique [BOU 12]. Le rendement thermodynamique est donc égal au rapport de l'enthalpie libre de réaction et de l'enthalpie de réaction selon la relation suivante :

$$\eta_{\%} = 100 \times \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

$$\eta_{\%} = 100 \times \left[ 1 - T \left( \frac{\Delta S}{\Delta H} \right) \right] \quad (3)$$

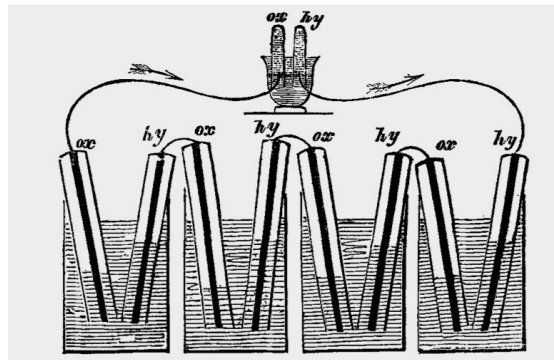
Une pile à combustible possède un rendement réel nettement inférieur au rendement thermodynamique, en raison notamment des chutes de tension, au fait que la totalité des gaz réactifs fournis ne parviennent pas à l'électrode et que tous les électrons ne sont pas utiles (à cause de la présence de réactions parasites, empoisonnement au CO, réaction de méthanisation pour les MCFC).

Le rendement global, quant à lui, prend également en compte les détériorations du rendement du système complet provoquées par les équipements auxiliaires (c'est-à-dire les dépenses d'énergie nécessaires au refroidissement, compression des gaz...) [MAY 10]. Lorsque la pile à combustible est utilisée à des fins de cogénération le rendement global comprend la production d'énergie électrique mais aussi thermique (chaleur).

## 2. Historique

Les prémices de la pile à combustible débutent en 1806 grâce à la découverte de l'électrolyse de l'eau par le physicien et chimiste anglais Sir Humphry Davy. Il réussit, en consommant de l'électricité, à obtenir comme seuls produits, de l'hydrogène et de l'oxygène à partir de l'eau distillée. Certains scientifiques cherchent alors à développer le processus inverse, c'est-à-dire à générer un courant électrique à partir d'hydrogène et d'oxygène. Néanmoins, c'est seulement en 1838 que le principe de la pile à combustible est découvert par le suisse Christian Friedrich Schönbein. Lors de la réalisation d'une expérience d'électrolyse, il

s'aperçut qu'en coupant l'alimentation, les produits (hydrogène et oxygène) produisaient durant quelques secondes un courant électrique de sens inverse au premier. En 1839, lors d'une conférence à Birmingham, Schönbein rencontra l'avocat britannique et chercheur chimiste amateur William Robert Grove qui travaille à l'époque sur les batteries. Suite à cette rencontre, les deux hommes continuent à correspondre et à partager leurs découvertes et travaux de recherche. Ainsi, en 1842, Grove est le premier à concevoir un prototype de pile à combustible, en laboratoire. Dans sa célèbre expérience, il réalisa une cellule hydrogène-oxygène qu'il appelle "gaseous voltaic battery" [GRO 39, GRO 42]. Comme illustré sur le montage expérimental de la *Figure II-3*, elle est composée d'électrodes de platine poreux immergées, à moitié, dans un béccher d'acide sulfurique. Des tubes sont placés à l'envers sur chacune des électrodes, l'un contenant de l'hydrogène et l'autre contenant de l'oxygène. L'acide sulfurique jouant le rôle de l'électrolyte, il observe alors la circulation d'un courant constant entre les électrodes. Dans le « Fuel Cell Technology Handbook », E. Chen fournit une description très détaillée de ces premiers développements de piles à combustible [CHE 03].



*Figure II-3 : Schéma de la pile de Grove "gaseous voltaic battery" [GRO 42].*

C'est seulement un peu plus tard, en 1932, que de nouvelles études sur la pile à combustible sont menées par Francis T. Bacon. Il reprend les travaux de Grove et améliore le dispositif en remplaçant les électrodes platine, onéreuse, par des électrodes poreuses de nickel et oxyde de nickel. Il apporte également un progrès en remplaçant l'électrolyte d'acide sulfurique par un électrolyte alcalin qui se trouve être beaucoup moins corrosif pour les électrodes. En 1959, il parvient à réaliser, au sein de la société Marshall Aerospace, une pile à combustible opérationnelle de 5kW (*Figure II-4*) [BAC 60], fonctionnant dans des conditions relativement sévères (température de fonctionnement entre 40 et 200°C, pour une pression jusqu'à 50 bar). Ce type de pile est appelé pile à combustible alcaline (AFC, Alkaline Fuel Cell).



Figure II-4 : Francis Thomas Bacon et son prototype de pile à combustible de 5kW [BOU 12.]

A la suite du premier prototype de pile à combustible de Grove, plus d'un siècle s'écoule avant de voir les premières utilisations. En effet, malgré quelques tentatives de développement par plusieurs laboratoires et industriels, les coûts des matériaux nécessaires à la fabrication des PAC restent très élevés et d'autres types de générateurs électriques se développent.

La PAC connaît sa première application concrète dans les années 60 lorsque la NASA utilise le dispositif développé par Francis T. Bacon comme modèle (Figure II-5) et l'intègre à ses programmes spatiaux GEMINI, en 1963, puis APOLLO, en 1968. Ces piles à combustible sont construites en vertu d'une licence accordée sur les brevets de Francis T. Bacon. Elles sont améliorées, notamment en termes de conditions de fonctionnement, de rendement et de durée de vie, par Pratt et Whitney. L'eau produite par la réaction chimique sert notamment à alimenter en eau potable les astronautes. En parallèle, General Electric développe un autre type de pile, la pile à membrane échangeuse de protons (PEMFC) qui fait aussi partie des missions spatiales GEMINI [SRI 88]. La NASA a réalisé un investissement important mais ces piles n'ont jamais été commercialisées et sont donc peu connues du grand public.

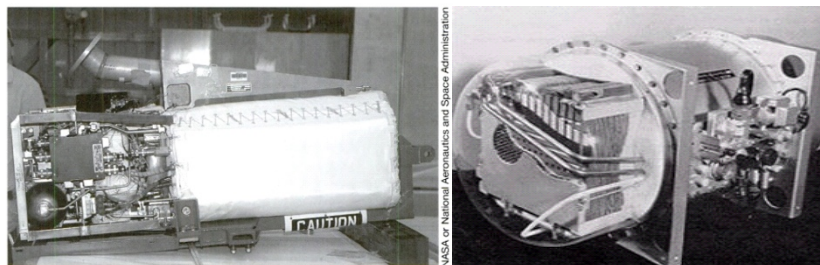


Figure II-5 : Exemple de pile à combustible alcaline utilisée dans les navettes spatiales (gauche). Pile à combustible à membrane échangeuse de protons de Général Electric embarquée sur Gemini (droite). [BLU 09]<sup>2</sup>

<sup>2</sup> <http://controverses.mines-paristech.fr/prive/promo03/C03B4/introduction/historiquedeveloppement2.htm>



Depuis, peu de prototypes ont vu le jour à travers le monde (*Figure II-6*). En 1959, la société Allis-Chalmer Manufacturing Compagny construit, pour démonstration, le premier véhicule (un tracteur) à utiliser une pile AFC (pile constituée de 1008 cellules et 112 empilements délivrant une puissance de 15 kW). En 1967, la société Union Carbide, met au point le moteur électrique d'un deux roues alimenté par une pile à combustible à l'hydrazine. En 1970, le professeur Karl Kordesch, quant à lui, modifie une Austin A-40. Il l'équipe d'une pile AFC de 6kW qui fonctionne grâce à une alimentation en hydrogène par 6 bouteilles placées sur son toit. Le véhicule parcourt près de 16 000 km durant ses 3 années d'expérimentation. En 1972, une grande avancée a lieu pour les piles PEMFC avec le développement d'une nouvelle membrane polymère appelée Nafion. Découvert par Grot [GRO 72, GRO 76], un ingénieur chimiste, chez DuPont de Nemours, le Nafion reste de nos jours la membrane de référence pour les piles à combustible à membrane d'échange de protons.



*Figure II-6 : Les premières applications de la pile à combustible : le tracteur Allis-Chalmers alimenté par une pile à combustible (à gauche), la motocyclette Union Carbide équipée d'une pile AFC (au centre). L'Austin hybride de Karl Kordesch à pile à combustible alcaline (à droite) [BOU 12, REG 13].*

Durant plusieurs années, la technologie de pile à combustible est restreinte aux marchés de niche. C'est seulement en 1974, suite au choc pétrolier, que les considérations énergétiques et écologiques modernes incitent, de nouveaux, les gouvernements, les industries et les laboratoires, à rechercher une alternative aux énergies fossiles, notamment dans le domaine du transport. Les piles à combustible sont alors des candidates intéressantes mais demeurent trop coûteuses avec de faibles durées de vie, un manque de fiabilité et un volume trop important pour pouvoir l'intégrer à des systèmes automobiles. Malgré un ralentissement des recherches en France, plusieurs pays comme les Etats Unis, le Japon et l'Allemagne, vont continuer les recherches dans ce domaine de manière active, notamment en mettant en place

de nombreux projets pour des applications embarquées ainsi que pour le stockage embarqué de l'hydrogène.

Mais ce n'est réellement qu'en 90, que les recherches sur les PAC connaissent un regain d'intérêt, en particulier dans le secteur automobile. Les premiers véhicules prototypes utilisant une la pile à combustible se développent alors. En 1993, la société canadienne Ballard met au point son premier bus muni d'une pile PEM (Proton exchange membrane)<sup>3</sup>. Des progrès technologiques sont par la suite réalisés pour les différents composants de la pile (les électrolytes, les catalyseurs, les électrodes, etc.) laissant entrevoir des prototypes qui présentent de très bonnes performances.

Néanmoins, l'industrialisation massive tarde, en raison de verrous technologiques qui limitent encore le développement des piles et les cantonnent à des applications de niche ou à des systèmes de démonstration. De nos jours, quel que soit le domaine d'application, de nombreux efforts sont toujours en cours pour réduire les coûts, améliorer la fiabilité, les performances et la compacité des piles à combustible, mais aussi pour optimiser la gestion de la filière hydrogène (production, stockage, distribution).

### 3. Les différents types de piles à combustible

Au cours des années qui ont suivi l'évolution de la pile à combustible, plusieurs types d'électrolytes ont été découverts et testés pour différentes applications. Les différents types de PAC se distinguent généralement, par la nature de l'électrolyte qui compose leur membrane. En effet, la nature de celui-ci va ensuite déterminer, de nombreux paramètres de la pile à combustible : une température de fonctionnement, une gamme de puissance électrique et donc son application industrielle, mais aussi le type d'ion qui sera à l'origine de la conduction ionique au cœur de la pile. Ainsi, la classification des différentes PAC est établie, le plus souvent, suivant leur température de fonctionnement. On distingue deux grandes familles : **les piles "basses et moyennes températures" et les piles "hautes températures"** dont les réactions électrochimiques seront présentées dans le *Tableau II-1*.

---

<sup>3</sup> <http://www.ballard.com/about-ballard/our-history>

	SOFC	MCFC	PAFC
Températures de fonctionnement	800°C - 1000°C	600°C - 700°C	190°C - 210°C
catalyseur	Cermet ou Ni	Alliage Ni-Cr ou Ni-Al	Pt
Réactions électrochimiques à l'anode	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2 e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2 e^-$	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$
catalyseur	Oxyde mixte La-Mg-Sr	Oxyde de nickel	Pt
Réactions électrochimiques à la cathode	$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2 e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$
Bilan	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O_{(vapeur)} + \text{chaleur}$	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 + CO_2 \rightarrow H_2O_{(vapeur)} + CO_2 + \text{chaleur}$	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O_{(vapeur)} + \text{chaleur}$

	AFC	PEMFC	DMFC
Températures de fonctionnement	≈100°C	60°C - 90°C	60°C - 90°C
catalyseur	Pt ou Ni de Raney ou borure de nickel	Pt	Pt-Ru
Réactions électrochimiques à l'anode	$H_2 + 2 OH^- \rightarrow 2 H_2O + 2 e^-$	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6 H^+ + 6 e^-$
catalyseur	Alliage Pt-Au ou Ag	Pt	Pt
Réactions électrochimiques à la cathode	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 OH^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$	$3/2 O_2 + 6 H^+ + 6 e^- \rightarrow 3 H_2O$
Bilan	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O_{(liquide)} + \text{chaleur}$	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O_{(liquide)} + \text{chaleur}$	$CH_3OH + 3/2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O_{(liquide)} + \text{chaleur}$

Tableau II-1 : Synthèse des caractéristiques de fonctionnement des piles à haute et moyenne température (en rouge et orange) pour les « Solide Oxide Fuel Cells » (SOFC), « Molten Carbonate Fuel Cells » (MCFC) et les « Phosphoric Acid Fuel Cells » (PAFC), à basse température (en bleu) pour les « Alkaline Fuel Cells » (AFC), « Proton Exchange Membrane Fuel Cells » (PEMFC) et les « Direct Methanol Fuel Cells » (DMFC).

### Les piles à combustible "hautes températures"

La gamme de température de fonctionnement de ces piles est en générale comprise entre 600°C et 1000°C. Leur température de fonctionnement étant élevée, l'utilisation d'un catalyseur, la plupart du temps de type platine, qui s'avère être onéreux, n'est donc pas nécessaire et permet ainsi de diminuer les coûts de fabrication. Par conséquent, l'absence de platine dans ces piles les rend également insensibles à l'empoisonnement catalytique par le CO ou CO<sub>2</sub> (détaillé par la suite dans le cas des piles à combustible « basses températures ») et leurs températures élevées améliorent les cinétiques de réaction de la réduction de l'oxygène. De plus, la chaleur produite par ces piles à haute température, est récupérée et exploitable (cogénération, voir Annexes), ce qui permet d'obtenir un très bon rendement

global (rendement électrique + rendement thermique) pouvant atteindre pour certaines, 80 à 90%.

- Les SOFC (Solide Oxide Fuel Cells)

Les piles à combustible à oxyde solide ou SOFC (de l'anglais Solide Oxide Fuel Cells) fonctionnent à de très hautes températures, entre 800°C et 1000°C. Comme son nom l'indique, ces piles possèdent un électrolyte solide en céramique, le plus souvent basé sur l'oxyde de zirconium, dopé et stabilisé par des terres rares. Ces matériaux céramiques utilisés en tant qu'électrolyte ne deviennent actifs électriquement et ioniquement que lorsqu'ils atteignent de très hautes températures. Même si d'autres combustibles (méthane propane, butane...) peuvent être utilisés pour ce type de piles, le plus employé est l'hydrogène sous forme gazeuse. Quant au comburant, il s'agit du dioxygène gazeux. Les électrodes doivent présenter une très bonne stabilité mécanique et chimique pour de telles températures. Elles sont en composite céramique métal et poreuses pour laisser passer les gaz. Les catalyseurs utilisés sont généralement des mélanges d'oxydes ou du nickel et ont un faible coût.

L'oxygène gazeux circule dans le compartiment cathodique, il est réduit à la cathode en ion  $O^{2-}$ . Ces ions  $O^{2-}$  migrent à travers l'électrolyte basique, de la cathode vers l'anode. A l'anode, a lieu l'oxydation de l'hydrogène. Les protons libérés se combinent ensuite avec les anions pour produire de l'eau. Les réactions électrochimiques présentées dans le *Tableau II-1* engendrent la circulation d'électrons amenant ainsi un courant électrique dans un circuit externe à la pile.

A des températures de fonctionnement aussi élevées, le combustible peut être directement reformé au niveau de l'anode. Ces piles sont capables, par un processus appelé reformage interne, de convertir directement, au sein du dispositif, un combustible (composé hydrogéné) en hydrogène. Cet avantage existe aussi pour les piles MCFC. Cela leur permet d'utiliser différents types de combustibles et d'augmenter leur rendement.

- Les MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells)

Les piles à combustible à carbonates fondus (de l'anglais Molten Carbonate Fuel Cells) contiennent, comme leur nom l'indique, un électrolyte composé d'un mélange de carbonates de métaux alcalins (généralement de carbonates de lithium et de potassium). Ce mélange est en suspension dans une matrice céramique poreuse, isolante et chimiquement inerte, d'oxyde d'aluminium et de lithium. Ce type de pile est donc pourvu d'un électrolyte liquide basique relativement stable qui possède une bonne conductivité ionique permettant la migration des sels d'ions carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  de la cathode vers l'anode. Leur température de fonctionnement se situe entre 600°C et 700°C. En raison de la nature hautement corrosive de l'électrolyte et de la température de fonctionnement élevée, une attention particulière est portée quant au choix des différents matériaux qui composent le reste de la pile. Les MCFC fonctionnent également grâce au couple combustible/comburant dihydrogène/dioxygène mais peuvent aussi, comme les SOFC, utiliser plusieurs combustibles (gaz naturel, méthanol, charbon gazéifié...). Les réactions chimiques qui interviennent aux électrodes sont présentées au *Tableau II-1*.

Tout comme les SOFC, les MCFC possèdent un bon rendement électrique. Les rejets thermiques peuvent être également utilisés, ce qui permet d'atteindre un très bon rendement global. Cependant, en raison des températures de fonctionnement élevées, le démarrage de ces piles est long (jusqu'à plusieurs heures en fonction de la taille).

#### [Les piles à combustible "Basses et Moyennes températures"](#)

La gamme de température de fonctionnement de ces piles est en générale comprise entre 60°C et 250°C. Ces faibles températures permettent d'assurer un démarrage rapide et une évacuation plus simple de la chaleur produite par celle-ci, comparées aux technologies dites à "hautes températures". Cependant, afin d'atteindre un bon rendement lors des conversions électrochimiques, elles nécessitent l'utilisation d'un catalyseur de métaux rares et coûteux tel que le platine. Toutefois, l'utilisation du platine comme catalyseur de la réaction d'oxydation de l'hydrogène pose un problème si le dihydrogène, utilisé en tant que combustible provient

du reformage des alcools ou des hydrocarbures. En effet, le monoxyde de carbone, présent en faible quantité dans ce dernier, s'adsorbe de manière irréversible sur le platine. L'empoisonnement du catalyseur au CO est un réel souci pour les piles à combustible à "basses et moyennes températures".

- Les PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells)

Les piles à combustible à acide phosphorique (de l'anglais Phosphoric Acid Fuel Cells) utilisent comme électrolyte de l'acide phosphorique (concentré à environ 97%) contenu et immobilisé dans une matrice poreuse en carbure de silicium (CSi) avec un liant organique, le téflon (polytétrafluoroéthylène). Il s'agit d'un électrolyte conducteur de protons qui fonctionne lorsqu'il est sous forme liquide. Il se solidifie pour des températures inférieures ou égales à 40°C, ce qui rend le démarrage de la pile assez difficile et lui impose un fonctionnement continu. LES PAFC sont des piles "moyennes températures". Leur gamme de fonctionnement se situe entre 190°C et 210°C. Un très bon contrôle de la température est exigé pour ce type de système, car au-dessous de 150 °C, la conductivité ionique de l'électrolyte est faible. Au-dessous de 190°C, il peut se dissoudre dans l'eau et au-dessus de 210°C, sa structure est modifiée et il se décompose. Malgré ces températures, les cinétiques de réaction sont lentes. Cela s'explique à la fois par la faible solubilité de l'oxygène dans l'acide phosphorique et par une forte adsorption des ions phosphate sur le catalyseur.

Le fonctionnement de ce type de piles nécessite la présence de platine (coûteux et sensible au CO) pour jouer le rôle de catalyseur. Une attention particulière est également demandée quant au choix des matériaux, notamment pour les électrodes, du fait du caractère corrosif de l'électrolyte. Les électrodes sont généralement en carbone et recouvertes de platine finement dispersé. Les réactions qui s'y produisent sont détaillées dans le *Tableau II-1*.

A ces températures de fonctionnement relativement élevées pour des piles "basses températures", l'eau produite peut être convertie en vapeur, elle est donc facile à évacuer et peut être employée pour diverses utilisations (chauffage eau et air). De plus, la stabilité de la réaction, sa fiabilité et sa simplicité d'élaboration font des PAFC le système le plus avancé en termes de développement et de commercialisation.

- Les AFC (Alkanline Fuel Cells)

Les piles à combustible alcalines (de l'anglais Alkaline Fuel Cells) font aussi partie des dispositifs les plus développés car il s'agit de la technologie la plus ancienne. Malgré leur simplicité, ces piles restent tout de même encore difficiles à miniaturiser. Leur température de travail se situe autour de 100°C, ce qui permet des démarrages rapides. Son électrolyte basique est une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin (soude NaOH ou potasse KOH), il s'agit d'un liquide qui assure la conduction d'anions OH<sup>-</sup>. Sa forme liquide et son caractère corrosif imposent le choix de matériaux métalliques au coût élevé pour les électrodes.

Par ailleurs, si ces piles sont amenées à fonctionner avec de l'air ou des gaz reformés, les ions hydroxyde de l'électrolyte sont susceptibles de réagir avec le dioxyde de carbone, ce qui engendre une forte réduction de la conductivité de l'électrolyte, on parle alors d'empoisonnement au CO<sub>2</sub>. Les AFC n'ont donc d'intérêt que si elles fonctionnent avec de l'oxygène et de l'hydrogène purs. Cependant pour ce type de pile, des catalyseurs de métaux non précieux (nickel ou charbon actif) peuvent être utilisés à la place du platine ce qui permet de réduire une grande partie des coûts de fabrication. Grâce aux cinétiques rapides des réactions chimiques mises en jeu (*Tableau II-1*), ce type de pile présente de bonnes performances.

- Les PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells)

Les piles à membrane échangeuse de protons (de l'anglais Proton Exchange Membrane Fuel Cells) fonctionnent grâce un électrolyte solide d'épaisseur, comprise entre 20 et 200 micromètres en général, et pour des températures comprises entre 60 et 90°C. La membrane électrolytique est un polymère carboné perfluoré hydrophobe, comportant des groupes sulfoniques SO<sub>3</sub><sup>-</sup> hydrophiles. Elle laisse circuler les ions H<sup>+</sup> mais empêche les électrons et les gaz de passer. De plus, elle possède une bonne stabilité thermique et mécanique. Les membranes commerciales les plus utilisées, à ce jour, sont les plus anciennes. Elles sont en Nafion (voir Fig.5).

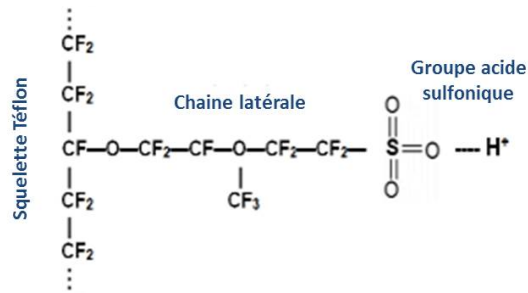


Figure II-7 : Polymère Nafion.

Lorsque la membrane est hydratée, les protons fixés aux groupes sulfoniques sont mobiles. L'humidification de la membrane est un point clef pour un bon fonctionnement de ces piles. En effet, si la teneur en eau de la membrane est trop faible, celle-ci voit sa conductivité diminuer et sa perméabilité au gaz augmenter. Un assèchement de la membrane provoque son usure et diminue ses performances. Au contraire, si sa teneur en eau est trop élevée, elle est noyée, ce qui provoque un gonflement de cette dernière et donne lieu à des tensions mécaniques. Les réactions qui ont lieu aux électrodes des PEMFC sont données dans le *Tableau II-1*.

Ce type de pile présente une structure un peu particulière (que l'on retrouve aussi pour les DMFC), illustrée par le schéma de la *Figure II-8* ci-dessous. La structure d'une cellule élémentaire est composée de deux plaques bipolaires, généralement en graphite, dans lesquelles sont usinés des canaux de distribution, pour les gaz, permettant à la fois de :

- distribuer de façon homogène les gaz (hydrogène et oxygène),
- évacuer l'eau formée à la cathode (hydrogène et oxygène),
- évacuer la chaleur,
- maintenir et assurer la cohésion mécanique de l'empilement de la cellule élémentaire,
- collecter le courant,
- servir de connexions entre plusieurs cellules élémentaires.



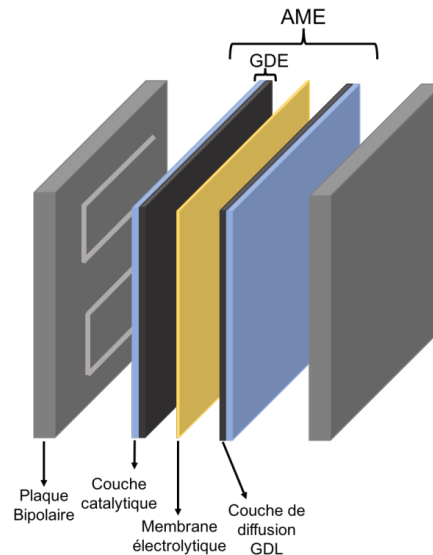


Figure II-8 : Représentation schématique de la structure d'une PEMFC.

Entre ces deux plaques bipolaires, deux électrodes ou GDE (Gaz Diffusion Electrode) prennent en "sandwich" l'électrolyte. Comme précisé sur le schéma de la *Figure II-9*, ces électrodes sont composées de deux parties : une couche de diffusion de gaz ou GDL (Gaz Diffusion Layer) et une couche catalytique. La GDL, également appelée zone de diffusion, est poreuse. Elle est constituée d'un substrat de fibres de carbone recouvert de graphite et d'un liant à base de polytétrafluoroéthylène, au caractère hydrophobe, pour éviter que le carbone poreux des électrodes ne soit gorgé d'eau. Elle permet d'homogénéiser la distribution des gaz et des électrons au niveau des catalyseurs. La couche catalytique est composée de nanoparticules de platine. Elle permet une jonction entre la GDL et l'électrolyte (Nafion), où ont lieu les réactions d'oxydoréduction. Cette partie de la pile à combustible est appelée zone active. L'Assemblage Membrane Électrodes (AME), constitue le cœur d'une cellule de PEMFC.

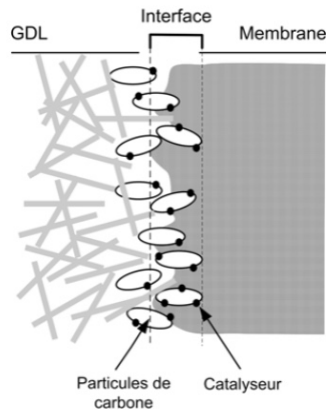


Figure II-9 : Représentation schématique de la composition d'une GDE (Gaz Diffusion Electrode) [BOU 12].

En associant plusieurs cellules élémentaires, séparées par les plaques bipolaires, on peut ainsi obtenir des tensions et puissances supérieures. Cet assemblage s'appelle un "stack" comme présenté sur le schéma de la Figure II-10 ci-dessous.

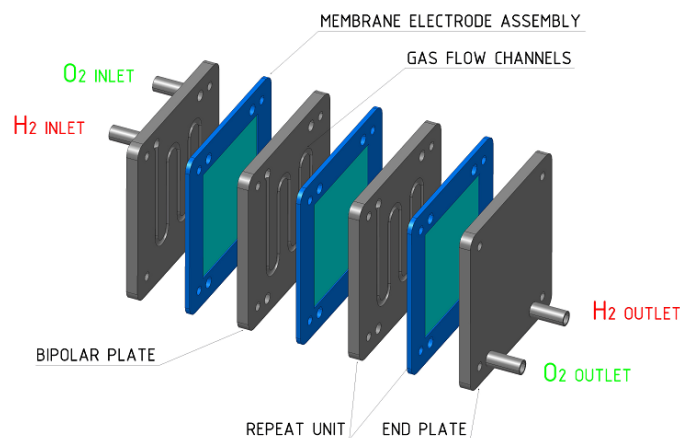


Figure II-10 : Empilement de cellules élémentaires<sup>4</sup> : « Stack ».

- Les DMFC (Direct Methanol Fuel Cells)

Les piles à combustible à méthanol (de l'anglais Direct Methanol Fuel Cells) sont une sous-catégorie des piles à membrane d'échange de protons (PEMFC). Le combustible utilisé est le méthanol (et non le dihydrogène). Ce type de combustible présente l'avantage de ne pas

<sup>4</sup> <http://atlascoenergy.com/proton-exchange-membrane-pemfc/>

nécessiter de processus de reformage. Il est également beaucoup plus facilement stockable et peut être produit industriellement. Ces piles fonctionnent dans une gamme de température entre 60°C et 90°C, ce qui permet un démarrage rapide. Elles sont aussi composées d'un électrolyte solide, une membrane polymère conductrice de protons. Comme pour les PEMFC, les ions  $H^+$  migrent de l'anode vers la cathode. On retrouve donc les mêmes problèmes de gestion d'eau et d'humidification de la membrane. Cette membrane est cependant plus épaisse que dans les PEMFC afin de limiter les problèmes de perméation que l'on peut rencontrer pour les DMFC. En effet, le méthanol a tendance à diffuser à travers la membrane (phénomène de cross-over) ce qui diminue fortement le rendement de la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode (réactions électrochimiques présentées *Tableau II-1*) et donc le fonctionnement de la pile. Comme pour les PEMFC, le montage d'une pile DMFC est également composé d'électrodes avec GDL et de plaques bipolaires.

Même s'il s'agit d'un système relativement simple qui peut être développé avec un design compact, en raison d'une cinétique de réaction plutôt lente, ces piles délivrent une faible puissance. Le rendement peut être altéré suite à un empoisonnement des électrodes par les produits intermédiaires de la réaction tels que l'acide formique ( $HCOOH$ ). De plus, au cours de leur fonctionnement, elles produisent également du dioxyde de carbone qui est un gaz à effet de serre.

#### 4. Les applications portables : vers une miniaturisation

Les principaux champs d'application des piles à combustible se classent suivant trois grands domaines : la production stationnaire, le transport et les appareils portables. Toutes ces applications possèdent des contraintes spécifiques, ce qui conduit à choisir des types de piles différents, pour chacune d'entre elles. Les piles basses températures qui sont souvent moins encombrantes et moins puissantes sont généralement destinées aux applications mobiles, comme les appareils électroniques portables ou encore le domaine du transport. Les piles hautes température, plus grandes et plus puissantes sont généralement destinées aux applications stationnaires. Elles sont utilisées pour décentraliser la production d'énergie électrique pour les habitats collectifs et individuels.

Pour des raisons principalement de fiabilité (liée notamment à la durée de vie de la pile), et de contraintes d'industrialisation (liées notamment à la production en grand nombre), les piles fonctionnant avec un concept d'électrolyte solide sont les plus attractives. C'est pourquoi, deux types de piles, les PEMFC et les SOFC, sont actuellement étudiées de manière plus intensive afin de les développer et les améliorer. Les SOFC possèdent un bon rendement énergétique (jusqu'à 80%), cependant elles sont plus particulièrement adaptées aux applications de cogénération. Ces piles hautes températures sont actuellement les plus utilisées pour des applications stationnaires car elles offrent une alimentation au gaz naturel plus facile. Toutefois, leurs hautes températures de fonctionnement demandent une bonne isolation. Leur démarrage trop long rend leur utilisation trop compliquée pour des applications automobiles. Les PEMFC présentent également une technologie « tout solide » mais possèdent une température de fonctionnement relativement basse, des dimensions assez compactes (faible volume et légèreté) et de bonnes densités de puissance. De plus, grâce à leur temps de démarrage très court, elles présentent un fort intérêt pour les applications portables et automobiles.

Compte tenu des objectifs du doctorat, incluant le développement d'un système de micropile à combustible, on ne parlera ici que des applications portables. Les applications des autres domaines seront détaillées en annexe (voir Annexes). Le domaine des applications portables comprend principalement des piles à combustible d'une puissance de quelques centaines de milliwatts à quelques centaines de watts. Il s'agit essentiellement d'applications portables légères, comme des téléphones mobiles (qui demandent une puissance de l'ordre de 100 mW) et des ordinateurs portables (qui demandent une puissance de l'ordre de 20W). A l'heure actuelle, ces dispositifs fonctionnent grâce à des batteries dont l'autonomie est limitée à quelques jours pour les téléphones mobiles et à quelques heures pour les ordinateurs portables.

Dans la gamme des faibles puissances énergétiques (0-30W), nécessaires pour les applications portables, les micropiles à combustible rivalisent totalement avec les batteries, car la densité énergétique théorique des batteries est 3 à 5 fois plus faible que celle des piles à combustible (*Figure II-11*) [DYE 02].

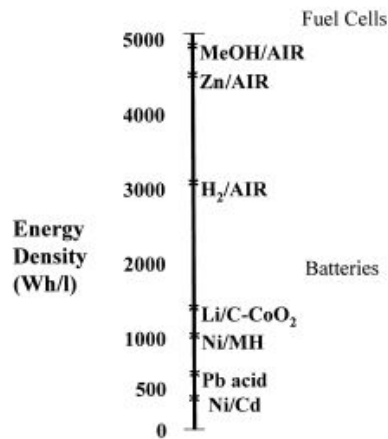


Figure II-11 : Densités d'énergies théoriques des batteries et des piles à combustible [DYE 02].

Afin de surmonter les limitations des batteries conventionnelles, notamment en termes d'autonomie et de temps de charge, les chercheurs et les industriels, s'orientent vers les piles à combustible. Avec une autonomie accrue et une recharge instantanée, les piles à combustible peuvent être une bonne alternative aux batteries. Sony, Intelligent Energy ou Horizon Fuel Cell technologies par exemple, développent des mini-piles à combustible qui peuvent être utilisées directement ou pour recharger les batteries des appareils portables. Dans ce contexte, la miniaturisation des piles est un enjeu important, l'idée étant également de développer un dispositif performant à un coût raisonnable.

Le but étant d'intégrer ces microsystèmes dans des appareils portables, il est indispensable qu'ils respectent certaines contraintes comme un fonctionnement à l'ambiante (température et pression), une cathode permettant de travailler avec de l'air et un nombre limité de systèmes périphériques (pompes, ventilateurs) pour des raisons d'encombrement et de consommation d'énergie. Les deux types de piles susceptibles de répondre au mieux à ces attentes sont les PEMFC (« proton exchange membrane fuel cell ») et les DMFC (« direct méthanol fuel cell »), car il s'agit de piles capables de fonctionner à température ambiante. Il existe plusieurs façons d'envisager la fabrication d'une micropile, soit par une approche de miniaturisation des piles classiques, soit en proposant une architecture complètement différente [MAY 02]. Il est tout de même très difficile de miniaturiser les piles classiques car le matériel et les méthodes de fabrication ne sont pas vraiment destinées à fabriquer des objets de si petite taille.

Dans un premier temps, chercheurs et industriels ont tenté de miniaturiser les DMFC, car contrairement au PEMFC, le problème de stockage de l'hydrogène ainsi que les risques d'inflammabilité sont évités. Cette option, qui paraissait présenter, au premier abord, le meilleur compromis, se voit un peu mise de côté à cause de sa technologie peu simple. En effet, au cours de leur fonctionnement les DMFC rencontrent plusieurs complications techniques, notamment des problèmes de perméation du méthanol à travers la membrane vers la cathode (« crossover ») ainsi qu'un empoisonnement des électrodes par des produits intermédiaires (CO issu de l'oxydation du méthanol). Les recherches se sont donc tournées vers les PEMFC, car malgré les problèmes de stockage de combustible, elles présentent de très bonnes puissances théoriques. Dans la littérature, on trouve un grand nombre d'articles qui traitent le sujet de la miniaturisation des PEMFC et la plupart concerne notamment la fabrication des plaques bipolaires micro fluidiques. Les piles classiques possèdent des plaques bipolaires en graphite mais, à faible échelle, leur usinage est compliqué et coûteux. Pour remédier à ces contraintes, la technique la plus utilisée est le micro-usinage de MEMS (« Micro Electro-Mechanical Systems »). Le procédé de fabrication de C-MEMS (« Carbon-MicroElectro-Mechanical Systems ») est généralement composé de deux étapes : tout d'abord le modelage d'un matériau de base riche en carbone, tel qu'un polymère photosensible, grâce à la photolithographie, puis la carbonisation par pyrolyse du polymère à motif dans un environnement inerte. Plusieurs groupes ont mené des recherches sur des composants de PEMFC utilisant cette technologie de micro-usinage polymérique à partir de polyimide (« Cirlex ») et obtiennent des micropiles fournissant des pics de puissances surfaciques<sup>5</sup> de  $6,7\text{mW/cm}^2$  [PAR 06],  $35\text{mW/cm}^2$  [YEO 05],  $85\text{mW/cm}^2$  [WAN 10] pour un couple combustible/comburant hydrogène/oxygène et  $0,8\text{mW/cm}^2$  [LIN 08] pour le couple hydrogène/air. Shah et al. [SHA 04] ont quant à eux développé une PEMFC par micromoulage de polydimethylsiloxane (PDMS) qui est une méthode de lithographie douce et atteignent avec leurs piles des puissances surfaciques de  $0,275\text{mW/cm}^2$  (hydrogène/air). Un autre type de micro-usinage a été employé pour réaliser les microcanaux d'écoulement des plaques bipolaires par un processus d'ablation par laser CO<sub>2</sub> de substrat de polyméthylmethacrylate (PMMA) [CHA 05b]. Cette technique a conduit l'assemblage de PEMFC atteignant une puissance surfacique de  $82\text{ mW/cm}^2$  pour le couple hydrogène/air et  $315\text{ mW/cm}^2$  avec hydrogène/oxygène. Enfin, Yu et al. [YU 03] ont aussi fait appel à la technologie de fabrication de microsystèmes afin de fabriquer une double micropile comprenant deux AME (Assemblage

de Membrane Electrodes) mais cette fois-ci enfermées entre deux plaques de silicium micro usinées. La densité de puissance atteinte est de  $194.3 \text{ mW/cm}^2$  avec le couple hydrogène/oxygène. Un récapitulatif des différentes puissances surfaciques de micropiles à combustible de la littérature énoncées précédemment est présenté dans le *Tableau II-2*.

Couple combustible/comburant	Puissance surfacique ( $\text{mW/cm}^2$ )	Taille du prototype de la micropile	Matériaux de micro-usinage polymérique des plaques bipolaires	références
Hydrogène/ Air	0,275	3,1cmx1,6cm	Polydimethylsiloxane (« PDMS »)	[SHA 04]
Hydrogène/ Air	0,8	1,5cmx1,5cm	Polyimide (« Cirlex »)	[LIN 08]
Hydrogène/ Air	82	2,5cmx2,5cm	Polymethylmethacrylate (« PMMA »)	[CHA 05]
Hydrogène/ Oxygène	315	2,5cmx2,5cm	Polymethylmethacrylate (« PMMA »)	[CHA 05]
Hydrogène/ Oxygène	194,3	Non indiqué	Silicium	[YU 03]
Hydrogène/ Oxygène	85	1cmx1cm	Polyimide (« Cirlex »)	[WAN 10]
Hydrogène/ Oxygène	35	1,5cmx1,5cm	Polyimide (« Cirlex »)	[YEO 05]
Hydrogène/ Oxygène	6,7	1cmx1cm	Polyimide (« Cirlex »)	[PAR 06]

*Tableau II-2 : Récapitulatif des différentes puissances surfaciques de micropiles à combustible de la littérature en fonction, à la fois, des matériaux de micro-usinage polymérique utilisés pour la fabrication des plaques bipolaires, ainsi que des gaz réactifs.*

## B. Les clathrate hydrates

### 1. Généralités et applications

Les clathrate hydrates sont des cristaux nanoporeux constitués de molécules d'eau formant des cavités à l'intérieur desquelles des molécules invitées sont incluses. En d'autres termes, ce sont des composés d'inclusion formés d'une structure "hôte" de molécules d'eau (via un réseau de liaisons hydrogène) qui est capable d'encapsuler un grand nombre d'espèces moléculaires, appelées molécules "invitées". Les clathrates se forment selon des conditions thermodynamiques spécifiques (généralement à haute pression et basse température) et la stabilité du système est assurée par des liaisons de types van der Waals entre la sous-structure hôte et les molécules invitées [HAS 06, KOH 07].

Ils ont été découverts en 1811 par Humphry Davy, au cours d'une expérience effectuée à partir d'une solution de chlore gazeux et d'eau. Il a remarqué la formation d'un solide pour une température supérieure au point de fusion de la glace. Il a été le premier à montrer

l'existence d'une classe de composés dans lesquels l'eau forme un réseau cristallin nanoporeux constituant des petites cavités ou cages [DAV 11]. C'est seulement en 1948, suite à l'analyse de la structure cristalline de ces composés que H.M. Powell les qualifie de « clathrates » venant du terme latin « clathratus » signifiant « enfermement » [POW 61].

En raison de la présence à l'état naturel de clathrate hydrates en grande quantité et en divers endroits (planètes, comète, fonds océaniques, ...), un grand nombre d'études sont menées à ce sujet. De nombreux types de clathrates existent et depuis la découverte de H. Davy, plus de 130 composés ont été trouvés en tant qu'invités dans ces clathrates d'eau [SLO 98]. La diversité de leur composition ainsi que les différentes propriétés physicochimiques conférées par leur structure spécifique (cages d'eau encapsulant des molécules) font des clathrates l'objet d'un intérêt particulier à la fois pour la communauté scientifique et pour l'industrie.

Parmi les systèmes les plus étudiés, qui sont les hydrates de gaz, les recherches concernant l'hydrate de méthane intéressent fortement les compagnies pétrolières. En effet, il représente une nouvelle source potentielle d'énergie fossile dont les réserves sont probablement supérieures à la totalité des ressources connues de combustibles fossiles. Il est présent de façon très abondante dans les fonds marins et le permafrost qui sont des lieux regroupant les conditions thermodynamiques spécifiques et nécessaires à sa formation (pression et température) [HOL 84]. Cette source d'énergie, encore très peu exploitée, intéresse également les industries car la formation des hydrates de gaz obstrue les flux d'hydrocarbures dans les pipelines, ce qui constitue des pertes économiques considérables. En effet, une augmentation de la pression, due à la formation de bouchons d'hydrates à l'intérieur des pipelines, peut provoquer leur destruction par explosion (*Figure II-12*). Leur formation présente également de sérieuses menaces provoquant lors des forages, la libération de poches de gaz (par la déstabilisation des couches d'hydrates de gaz) qui pourrait entraîner des explosions [CHA 05a]. Pour résoudre ce problème, et empêcher le clathrate de se former, il est possible de jouer sur la pression et la température afin d'éviter les conditions de stabilité du clathrate ou encore d'utiliser des inhibiteurs [KOH 11].



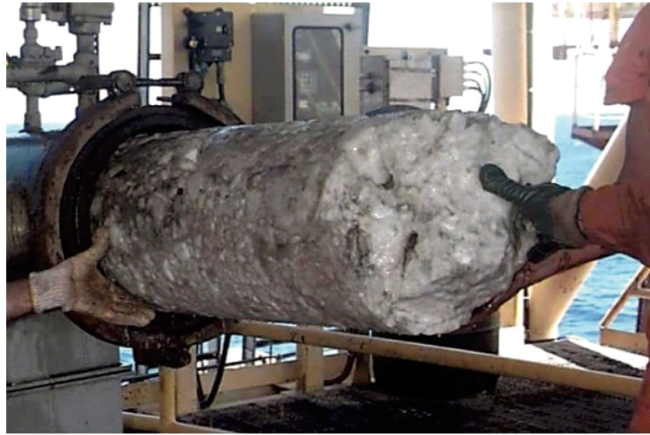


Figure II-12 : Bouchon d'hydrate de gaz récupéré d'un pipeline sous-marin au large du Brésil [KOH 11].

Ces systèmes offrent également de nouvelles perspectives industrielles pour le stockage et le transport de gaz naturel dans des conditions douces, c'est-à-dire à des pressions et températures proches de l'ambiante. En effet, d'une part, un volume de clathrate est capable d'encapsuler environ 164 fois son volume de méthane gazeux, et d'autre part, il reste stable à pression atmosphérique aux alentours de 250K, contrairement au gaz naturel liquéfié qui exige d'être maintenu à 110K [SLO 03]. Ces propriétés de stockage sont connues pour le méthane et plus récemment pour l'hydrogène [DES 10, KOH 07, DYA 99]. En effet, en raison d'enjeux climatiques, de problèmes environnementaux et de diminution des ressources en énergies fossiles, l'hydrogène est aujourd'hui amené à prendre une place importante. Il est envisagé comme un vecteur énergétique pouvant constituer une alternative aux hydrocarbures et pouvant pallier l'intermittence de certaines sources d'énergies renouvelables telles que l'éolien ou le photovoltaïque. Cependant il reste difficile à stocker et à transporter en raison de sa faible densité énergétique par unité de volume menant ainsi à des travaux de recherche pour développer des réservoirs de stockage plus sûrs, plus légers et plus compacts. Le stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrates se présente alors comme une éventuelle solution. En effet, les clathrate hydrates d'hydrogène, se formant suivant la structure SII (détaillée par la suite), disposent de cavités occupées de façon multiple, par un cluster de deux molécules dans les petites cages et de quatre molécules  $H_2$  dans les grandes cages [MAO02]. Ils sont stabilisés à des pressions d'hydrogène extrêmement élevées, typiquement de 220 MPa à 249 K. Mais l'exigence d'augmenter la capacité de stockage tout en travaillant dans des conditions douces de pression et de température a conduit à des

travaux de recherche sur l'ajout de promoteurs tels que le THF, permettant d'abaisser fortement sa pression de formation (5MPa à 280K). [LEE 05, STRO 06, FLO 04].

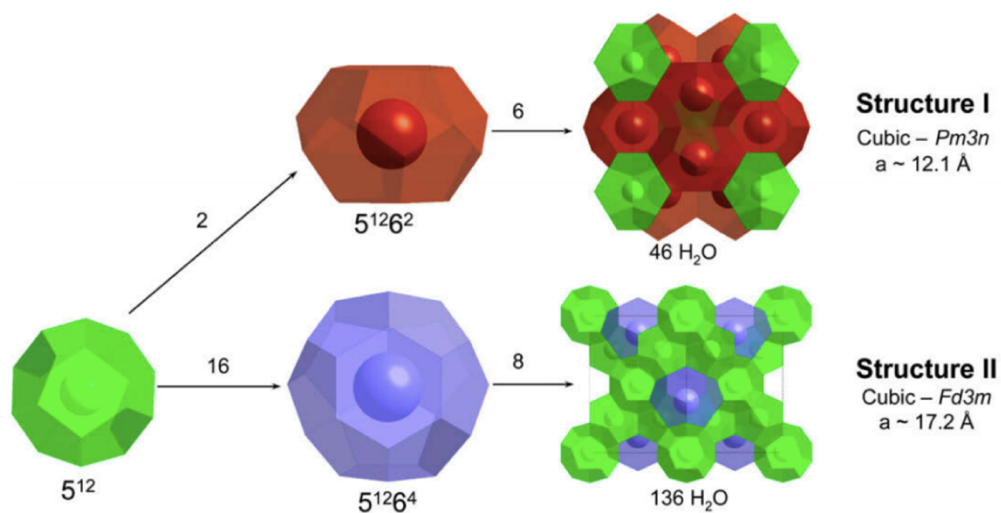
La capacité des clathrate hydrates à emprisonner certains gaz offre de nouvelles possibilités en ce qui concerne la séquestration et le captage du dioxyde de carbone. Effectivement, les gaz à effet de serre sont responsables du réchauffement climatique et le CO<sub>2</sub> est un des gaz qui y contribuent le plus (il représente à lui seul 60 % du pouvoir de réchauffement climatique). Ce procédé de captage consiste à piéger le dioxyde de carbone qui est stable dans les conditions des fonds océaniques. Cela offrirait la possibilité d'extraire de l'hydrate, le méthane, afin de l'utiliser en tant que source d'énergie, tout en le substituant par du dioxyde de carbone. Ainsi, le CO<sub>2</sub> serait envoyé au fond des océans pour prendre la place du méthane dans les clathrates [CHA 05a].

La désalinisation de l'eau de mer est un autre exemple d'application possible des clathrate hydrates. En effet, dans un avenir prévisible, l'offre limitée en eau douce, présente naturellement sur la planète et nécessaire à la consommation humaine, à l'irrigation ou encore aux procédés industriels, va devenir un problème crucial. Le procédé de dessalement de l'eau de mer consiste à la formation et à la dissociation d'hydrates. En 1960, Koppers Co. a été la première entreprise à mettre au point un procédé de dessalement par congélation d'eau saline, utilisant comme promoteurs du propane [KOP 64]. Après un changement de phase de liquide à solide, les cristaux d'hydrates sont ensuite séparés par filtration de l'eau salée concentrée et le réchauffement de ces derniers permet ensuite de récupérer l'eau pure.

## 2. Structures

En comparaison avec la structure de la glace hexagonale I<sub>h</sub> qui possède un réseau de géométrie tétraédrique parfaite, les clathrate hydrates présentent un réseau hôte similaire, mais distordu, afin de former les cages qui emprisonnent des molécules invitées. La structure cristalline des clathrates peut être décrite sur la base de polygones plans, formés par des molécules d'eau reliées par des liaisons hydrogène [SLO 08]. Il existe plusieurs motifs élémentaires : pentagonal, hexagonal et cubique (où les sommets sont les atomes d'oxygène et les arêtes les liaisons hydrogène), à partir desquels il est possible de former des cages

comme celles présentées à la *Figure II-13*. Les molécules d'eau s'organisent, le plus souvent, avec le motif pentagonal qui est l'arrangement le plus stable afin de constituer des cages dodécaédriques ayant un diamètre de 7,8 Å que l'on note  $5^{12}$  (pour polyèdre à 12 faces pentagonales). Des cages peuvent aussi être formées à partir de motifs hexagonaux ou cubiques. Ces cages formées sont de diamètre plus important et peuvent donc encapsuler des molécules invitées "volumineuses". Ainsi, par exemple, l'association de douze pentagones avec deux ou quatre hexagones donne des cages de type  $5^{12}6^2$  et  $5^{12}6^4$  dont les diamètres sont respectivement 8,7 Å et 9,5 Å. La combinaison de ces différents types de cages est à l'origine des différents types de structures qui peuvent exister lors de la formation des clathrate hydrates. La structure de l'hydrate formée (c'est-à-dire la forme et la taille des cages) dépend particulièrement des molécules invitées. Deux des principales structures cristallines : la structure de type I (notée SI) et la structure de type II notée (SII), sont présentées ci-dessous à la *Figure II-13*. La structure I est composée de six cages  $5^{12}6^2$  et de deux cages  $5^{12}$  et possède une maille cubique d'environ 12 Å. La structure II correspond à l'assemblage de seize cages  $5^{12}$  et de huit cages  $5^{12}6^4$ . Elle possède aussi une maille cubique mais cette fois-ci de 17,2 Å.



*Figure II-13 : Représentation schématique des structures de cages pour les types I et II adoptés par les clathrate hydrates. Les sommets des cages correspondent aux atomes d'oxygène des molécules d'eau, sur les arêtes se trouvent les atomes d'hydrogène [STR 09].*

Il existe de nombreuses façons d'assembler les différents types de cages et donc de former des structures. Parmi les structures existantes, celle de type VII qui a été décrite par Jeffrey [JEF 84], montre un intérêt particulier, puisqu'il s'agit d'une structure qui peut être formée

par le clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique, étudié dans la suite du manuscrit. Cette structure ne contient qu'un seul type de cavité, les  $4^66^8$ , et possède une maille cubique d'environ 8 Å.

### 3. Les hydrates d'acide fort

Les espèces ioniques peuvent également former des clathrate hydrates, appelés clathrate hydrates ioniques, où les contre-ions sont alors incorporés au réseau cristallin d'eau. A la différence des clathrates non ioniques qui sont stabilisés seulement par des interactions de van der Waals, ce type de systèmes présente des interactions ioniques entre leurs molécules invitées (cations ou anions) et le réseau aqueux équilibré par les contre ions [JEF 84, SHI 10]. Dans ce cas, où les molécules invitées établissent des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau qui constituent les cages du réseau hôte, et peuvent même participer de manière ponctuelle à la constitution de ces dernières, le terme de semi-clathrate peut également être utilisé. Ainsi, de manière générale, pour les semi-clathrates, certains atomes se substituent à une molécule d'eau du réseau cristallin aqueux qui constitue les cages, ce qui est le cas par exemple, des hydrates se formant à partir de sels d'ammonium quaternaires (ex : hydrate de bromure de tetrabutylammonium (TBAB)) ou encore des hydrates ioniques.

Lorsque les molécules invitées sont des bases fortes, telles que les hydrates d'hydroxyde de tetraméthylammonium TMAOH, la structure aqueuse hôte de l'hydrate formée est anionique et les molécules invitées cationiques. Un déficit de proton dû à la perte d'une liaison hydrogène est donc introduit dans le réseau aqueux, ceci impliquant la présence d'oxygènes connectés non plus à quatre mais seulement à trois autres oxygènes.

Au contraire, lorsque les molécules invitées sont des acides forts tels que  $\text{HPF}_6$ ,  $\text{HClO}_4$  ou encore  $\text{HBF}_4$ , le clathrate hydrate formé possède, cette fois-ci, une structure aqueuse hôte cationique dans laquelle sont encapsulées des molécules invitées anioniques [BOD 55, DAV 72]. Les molécules d'acide encapsulées sont alors déprotonées et les protons en excès participent à la structure de la cage, celle-ci étant alors constituée de molécules d'eau et de cations hydronium [MOO 87, WIE 86]. La substitution de certaines molécules d'eau par des

ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  introduit des défauts ioniques dans le réseau aqueux, ayant un impact sur les propriétés physico-chimiques des systèmes.

La structure hôte de clathrate hydrates « classiques » (non ioniques) est semblable à celle de la glace puisqu'elle en respecte la règle. C'est à dire qu'elle est composée de molécules d'eau connectées chacune de façon tétraédrique à quatre autres molécules d'eau, par le biais de leurs atomes d'oxygène qui donne et accepte chacun, deux liaisons hydrogène. En revanche, les défauts chimiques du réseau aqueux qui forme la structure hôte des hydrates ioniques d'acide conduisent à une violation de cette règle (il y a plus de deux protons par atome d'oxygène).

Il existe deux types de structures hôtes protonées suivant la nature de l'acide. L'un possède un réseau hôte contenant du fluorure d'hydrogène (remplacement de molécules d'eau par HF) ; cette option est connue pour être appropriée aux clathrate hydrates de structure VII tels que les hexahydrates de  $\text{HPF}_6$ ,  $\text{HAsF}_6$  ou  $\text{HSbF}_6$  [WIE 86, DAV 72, DAV 81]. L'autre est exempt de fluorure d'hydrogène mais contient des lacunes dans le réseau de liaisons hydrogène, qui sont à l'origine de la protonation du réseau hôte tel que les hydrates de  $\text{HBF}_4$  ou  $\text{HClO}_4$ . Dans ce cas les sites vacants sont considérés comme occupés par les atomes F ou O des anions  $\text{BF}_4^-$  ou  $\text{ClO}_4^-$  ce qui mène donc à une occupation excentrée et partielle des anions provoquant une augmentation du degré de désordre dans ces cristaux [MOO 87].

Ainsi, la présence de ces défauts ioniques au niveau de la sous-structure aqueuse engendre une modification de leurs propriétés physico-chimiques intrinsèques et leur confère des propriétés spécifiques. De manière générale, en raison de la force des interactions ioniques entre les molécules invitées et le réseau aqueux, les clathrate hydrates ioniques présentent une température de fusion en moyenne plus élevée (supérieure à la température ambiante) que les clathrate hydrates non ioniques. De plus, les clathrates d'acides forts sont connus pour leur haute conductivité protonique. En effet le confinement d'acides forts dans les cages tels que  $\text{HPF}_6$ ,  $\text{HBF}_4$  ou encore  $\text{HClO}_4$  génère un excès de proton qui est capable de se délocaliser le long du réseau aqueux. Ces défauts ioniques dynamiquement délocalisés donnent lieu à une diffusion protonique. Ils sont alors à l'origine d'une super-conductivité ionique qui peut atteindre  $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$  pour les clathrates d'acide hexafluorophosphoriques ( $\text{HPF}_6$ ) à température ambiante [CHA 08]. Il s'agit d'une conductivité protonique comparable, voire

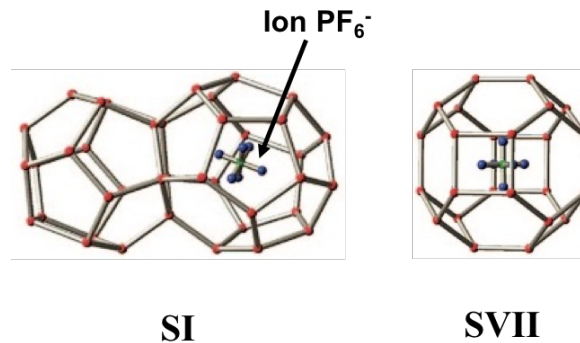
supérieure, à celle des membranes commerciales en Nafion ( $\approx 0,09 \text{ S.cm}^{-1}$  [SON 96]), actuellement utilisées en tant qu'électrolyte au sein de piles à combustible.

Par leurs propriétés spécifiques, ce type de clathrates se révèle donc être de très intéressants conducteurs protoniques solides aux applications prometteuses [SHI 10]. Malgré le fait que le comportement ionique du réseau hôte chargé de ces clathrate hydrates ait fait l'objet d'une attention particulière au cours de ces dernières années, peu de travaux ont été menés pour optimiser les conditions favorables à une structure offrant la meilleure conductivité (nombre d'hydratation et température).

#### 4. Les hydrates d'acide hexafluorophosphorique

La structure du clathrate hydrate d'acide formée dépend fortement de la taille et de la valence de l'anion encapsulé ainsi que de la température et du nombre d'hydratation. De façon générale, les clathrates sont des composés non stoechiométriques puisqu'ils peuvent former des structures sans que toutes leurs cavités soient nécessairement occupées par une molécule invitée. Un facteur appelé nombre d'hydratation permet de connaître le rapport entre la quantité d'eau et celle de molécules invitées du clathrate ionique. Il correspond, ici, au rapport du nombre de moles de molécules d'eau, par rapport au nombre de molécules d'acide. La teneur en eau est susceptible de jouer un rôle majeur, en induisant des transformations structurales. Le clathrate d'acide hexafluorophosphorique  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ou  $n$  est le nombre d'hydratation) en est un exemple, puisqu'en fonction de ce paramètre, il est capable de se former suivant deux types de structures cristallines (SI et SVII) aux propriétés physiques différentes (voir *Figure II-14*) [CHA 08]. La structure SVII a été étudiée par diffraction des rayons X [BOD 55, WIE 86] pour le clathrate d'acide hexafluorophosphorique  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Comme explicité précédemment, cette structure présente maille élémentaire cubique de  $7,678 \text{ \AA}$ , décrite par le groupe d'espace  $Im\bar{3}m$ . La maille est composée de 12 atomes d'oxygène qui forment des cages cubo-octaédrales de type  $4^6 6^8$ . En considérant que la distance est prise entre les centres de masse des oxygènes, il y a alors, entre deux faces cubiques opposées, un diamètre de  $7,678 \text{ \AA}$ . Pour cette structure, toutes les cages sont occupées par les ions  $\text{PF}_6^-$ . La structure I a également été caractérisée par diffraction des

rayons X, mais cette fois-ci pour le clathrate d'acide hexafluorophosphorique  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  et à 111 K [MOO 87]. Cette structure présente une maille élémentaire cubique de 11,774 Å décrite par le groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$ . La maille est constituée de 46 molécules d'eau formant deux dodécaèdres pentagonaux (cages  $5^{12}$ ) de diamètre 7,8 Å et six polyèdres (cages  $5^{12}6^2$ ) de diamètre 8,7 Å. En raison du diamètre de l'ion  $\text{PF}_6^-$ , seules les plus grandes cages  $5^{12}6^2$  sont occupées, comme schématisé à la *Figure II-14*.



*Figure II-14 : Structures de type I et VII adoptées par le clathrate d'acide hexafluorophosphorique, adapté de [CHA 08]. Pour SI, les ions  $\text{PF}_6^-$  occupent seulement les cages  $5^{12}6^2$  et la stœchiométrie idéale et nécessaire pour former cette structure est  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$ . En revanche pour SVII, toutes les cages  $4^6 6^8$  sont occupées et la stœchiométrie nécessaire à sa formation est  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .*

Il a été également montré par des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) (*Figure II-15*) [CHA 08], effectuées en complément des mesures de diffraction des rayons X (DRX) [BOD 55, WIE 86, MOO 87, CHA 08], que la température influe sur la structure formée du clathrate d'acide hexafluorophosphorique. De plus, il est observé que la température de fusion du clathrate varie avec le nombre d'hydratation. Un maximum est observé pour le clathrate  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $T_f = 29,5^\circ\text{C}$ ).

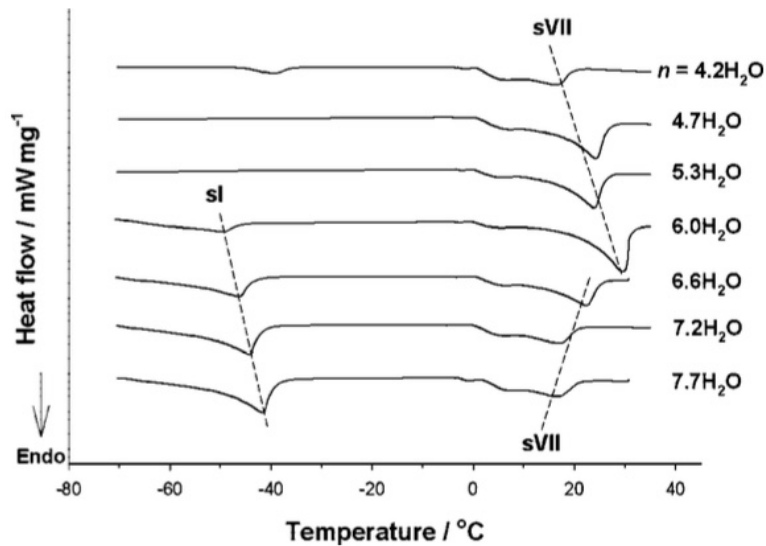


Figure II-15 : Courbes de calorimétrie différentielle à balayage des clathrates  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  avec une variation du nombre d'hydratation ( $n = 4.2, 4.7, 5.3, 6.0, 6.6, 7.2, \text{ et } 7.7$ ) [CHA 08].

Les clathrate hydrates  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ayant un nombre d'hydratation  $n$  inférieur à 6 adoptent, quelle que soit la température, une structure VII. Dans le cas où le nombre d'hydratation est égal ou supérieur à 6, cette fois l'hydrate présente une transition structurale au voisinage de  $-45^\circ\text{C}$  (soit 230K). Il adopte une structure de type I aux basses températures, puis évolue vers une structure de type VII aux température élevées. Comme le montre la *Figure II-15*, la température de transition structure I  $\rightarrow$  structure VII augmente avec le nombre d'hydratation. Il faut souligner que pour le nombre d'hydratation  $n=6$ , le résultat obtenu dans cette étude est contradictoire aux résultats antérieurs de DRX [BOD 55, WIE 86], ces derniers indiquant que cet hydrate présente une unique structure de type SVII. Une autre contradiction apparait pour la phase basse température de l'hydrate  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  : Cha et *al.* [CHA 08] ont effectué une analyse par diffraction X révélant un mélange de structures SI et SVII à 93K, alors que Mootz et *al.* [MOO 87] n'observe que la structure SI à 111K.

Il est donc intéressant de constater qu'en jouant sur la quantité d'eau, la structure du clathrate est modifiée. Néanmoins, il faut tout de même garder à l'esprit que la thermodynamique de formation des clathrates reste complexe et que les informations obtenues ici, sont dépendantes de la vitesse de la rampe en température choisie pour effectuer les mesures DSC. En effet, des études par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton en gradient de champ pulsé (notée PFG- $^1\text{H}$ -NMR) et des expériences de diffusion quasiélastique des neutrons (QENS) ont mis en évidence une dépendance thermique de la transition



structurale de phase SI-SVII par l'observation d'une hystérèse dans le processus de diffusion des protons [BED 14].

En comparaison avec d'autres clathrate hydrates d'acide tels que  $\text{HBF}_4 \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HClO}_4 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$  capables de se former uniquement selon la structure de type I et dont les températures fusion sont respectivement de  $-66^\circ\text{C}$  et  $-45^\circ\text{C}$  [MOO 87], la structure de type VII adoptée par le clathrate  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  permet d'atteindre une température de fusion bien plus élevée ( $29,5^\circ\text{C}$ ), proche de l'ambiante. Ainsi cette caractéristique thermodynamique pourrait contribuer à la possible utilisation de ce conducteur protonique solide en tant qu'électrolyte.

Les deux structures cristallographiques SI et SVII, fournissent un environnement différent pour les mouvements ioniques, qui pourrait avoir un impact sur la mobilité des protons. Il a été mis en évidence, par Cha J.H et *al.*, que la différence de ces deux structures a une influence sur le comportement de la conductivité [CHA 08].

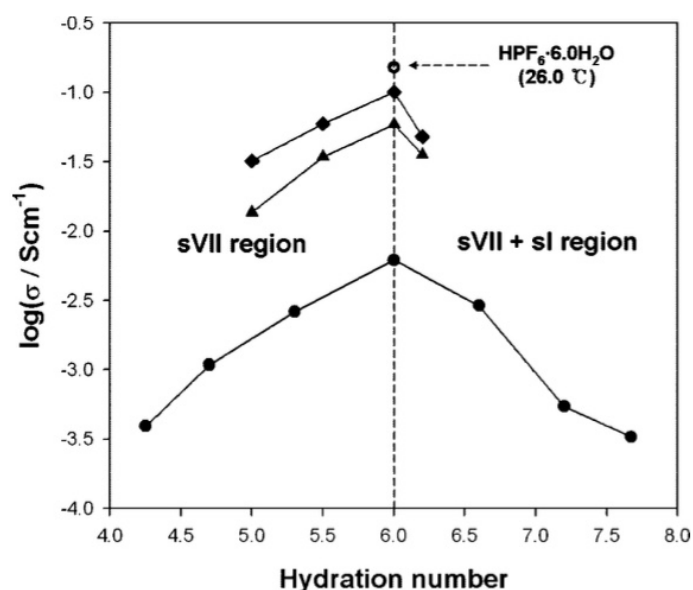


Figure II-16 : Mesures de conductivité ionique du clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique avec une variation du nombre d'hydratation  $x$  à  $-78,5^\circ\text{C}$  (cercles pleins),  $-30^\circ\text{C}$  (triangles),  $-1^\circ\text{C}$  (losanges) et  $26^\circ\text{C}$  (cercles vides). [CHA 08]

Sur la Figure II-16, des mesures de conductivité ont été réalisées sur des échantillons de clathrate hydrates  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  à différents nombres d'hydratation ( $n=4,2 ; 4,7 ; 5,3 ; 6 ; 6,6 ; 7,2 ; 7,7$ ) afin de comprendre le comportement de la conductivité ionique en fonction de la teneur en eau. Sur la courbe qui relie les cercles pleins, les mesures réalisées à  $-78,5^\circ\text{C}$ ,

montrent qu'une augmentation du nombre d'hydratation favorise la conductivité ionique, atteignant une valeur maximale pour  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de  $6,18 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Au contraire, pour des nombres d'hydratation supérieurs à 6, la conductivité ionique diminue considérablement, atteignant la valeur la plus basse pour  $n=7,7$ . A la même température, la conductivité ionique du clathrate hydrate  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est presque 20 fois plus élevée que celles des échantillons dont le nombre d'hydratation est  $n=7,7$  et  $4,4$ . Deux autres isothermes à  $-30^\circ\text{C}$  et  $-1^\circ\text{C}$  ont permis de confirmer l'observation d'un maximum de conductivité pour le nombre d'hydratation  $n=6$ .

A la différence du comportement de la conductivité des électrolytes polymères et liquides, qui augmente avec l'hydratation de la membrane [BER 13], ces systèmes présentent un maximum, pour un nombre d'hydratation intermédiaire,  $n=6$ , d'après les résultats de Cha et *al.* Il est intéressant de constater que ce nombre d'hydratation ( $n=6$ ) correspond au ratio molaire entre l'eau et l'acide idéal pour la formation de la structure VII. En d'autres termes, il s'agit de la quantité d'eau nécessaire à la composition stœchiométrique de cette structure. Pour ce nombre d'hydratation, l'évolution de la conductivité en fonction de la température a également été étudiée [CHA 08, ASC 94] et a révélé qu'elle augmente avec la température, atteignant une valeur de l'ordre de  $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $26^\circ\text{C}$ .

Il a été montré que la transformation structurale de l'hydrate d'acide  $\text{HPF}_6$  en SVII améliore la conductivité ionique et conduit à une conductivité plus élevée que celle d'autres hydrates d'acides forts qui se forment selon une structure SI [SHI 10]. Ces mesures de conductivité laissent supposer que la structure cristalline VII est donc plus favorable aux transports des porteurs de charge. Cha et *al.* ont fourni plusieurs arguments afin d'expliquer la raison pour laquelle la structure VII favoriserait fortement la conduction ionique. D'une part, cela pourrait provenir d'une symétrie plus importante de la cage  $4^6 6^8$  de la structure VII comparée à celle de la cage  $5^{12} 6^2$  de la structure SI. Cela permettrait, lors de leur empilement selon leurs faces hexagonales ou tétraogonales, de créer des motifs de chemins de diffusion continue (« pathway ») dans la matrice d'hydrate cristallin. D'autre part, Cha et *al.* ont mis en avant le fait que la cage  $4^6 6^8$  possède un plus grand diamètre que celui de la cage  $5^{12} 6^2$ , ce qui pourrait entraîner une faible interaction entre l'anion  $\text{PF}_6^-$  et le proton et contribuerait à une conduction ionique plus élevée à travers les réseaux d'eau.

Cependant cette hypothèse fournie par Cha et *al.* sur la taille des cages est en désaccord avec les diamètres déterminés au cours de précédentes publications scientifiques [BOD 55, WIE 86, MOO 87] qui montrent un diamètre de cages plus grand pour les cages  $5^{12}6^2$  que pour les cages  $4^66^8$ . L'origine de la conductivité élevée ne serait pas forcément qu'une question d'agencement des cages au sein de la structure VII. Elle pourrait être également due à la présence d'un excès d'eau qui coexisterait avec la phase solide suite à la transformation de structure SI à SVII. En effet, comme expliqué précédemment, le ratio molaire idéal entre l'eau et l'acide, nécessaire à la formation de la structure VII, correspond au nombre d'hydratation  $n=6$ , alors que celui nécessaire à la formation de la structure I, est  $n=7,67$ . Ainsi, pour un nombre d'hydratation supérieur à 6, lorsque la température augmente et que l'hydrate subit la transformation structurale (SI→SVII), une partie de l'eau contenue dans SI se retrouve en excès lors de la formation de SVII.

En conclusion, la teneur en eau de l'hydrate joue donc un rôle très important, puisque l'ajout ou le retrait d'une petite quantité d'eau peut induire une transformation structurale qui affecte son comportement de phase et ses propriétés physico-chimiques.

### C. Les mécanismes de conduction protonique

La super-conductivité des hydrates ioniques d'acide a été identifiée comme étant le résultat de la délocalisation de défauts de liaisons hydrogène dus à un excès de protons le long de leur réseau hôte aqueux. Par la suite, des recherches se sont donc orientées sur la compréhension du mécanisme qui régit le mouvement de protons libres dans la structure d'eau « gelée ». Un aperçu de ce mécanisme est présenté par la suite.

La conduction protonique est un processus de diffusion des espèces  $H^+$  qui correspond à un phénomène de transport de matière. Ce transport se produit dans un système qui est initialement hors équilibre, c'est-à-dire où les particules sont réparties de façon inhomogène. Il se traduit par la migration d'espèces des régions à forte concentration vers les régions à concentration plus faible. La diffusion tend à rendre homogène le milieu et à uniformiser sa composition. La cinétique du phénomène est quantifiée par le coefficient de diffusion. Le flux de matière, représenté par le vecteur densité volumique de courant de particules  $\vec{J}_D$ ,

engendré par ce phénomène de transport est, d'après la loi de Fick, proportionnel au gradient de concentration de particules  $n$  par l'intermédiaire du coefficient de diffusion  $D$  :

$$\vec{j}_D = -D \overrightarrow{\text{grad}}(n) \quad (4)$$

Le coefficient de diffusion  $D$ , toujours positif, correspond au carré de la distance moyenne parcourue par les particules par unité de temps. Le signe négatif de l'expression indique que la diffusion a lieu du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré.

Cette interprétation mésoscopique a tout de même basée sur différents mécanismes de diffusion d'origine microscopique, notamment dans le cas des protons. Plusieurs scientifiques ont cherché à modéliser la conduction protonique. Ils ont tout d'abord essayé de comprendre et de décrire la conduction de l'ion  $H^+$  dans l'eau par différents modèles de mécanismes diffusifs. Ainsi, il a pu être mis en évidence l'existence de deux principaux modes de mécanismes de conduction protonique, le mécanisme de type Grotthuss et le mécanisme de transport véhiculaire, qui seront présentés dans cette partie.

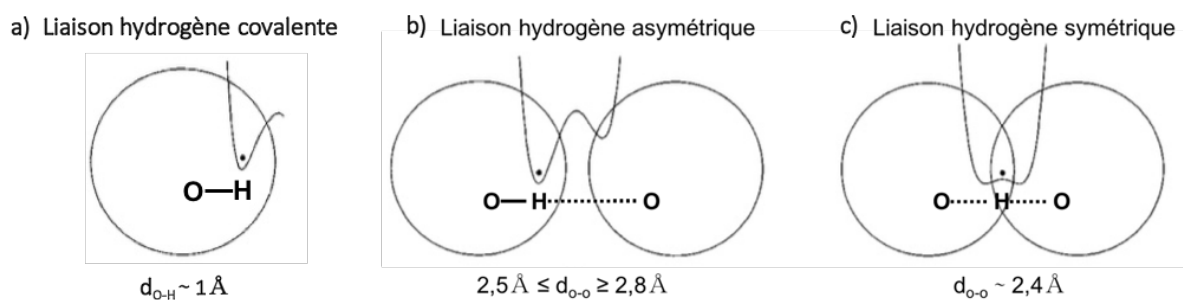


Figure II-17 : Représentation schématique des différents cas de liaisons protoniques possibles pour un proton situé entre deux atomes d'oxygène séparés de la distance  $d_{o-o}$ . Les surfaces de potentiels correspondent à la structure électronique des positions des protons indiquées (voir texte pour plus de détails). Adapté de [KRE 96].

Pour les composés non métalliques, dont font partie les clathrate hydrates, le proton interagit fortement avec la densité électronique de l'électron de valence de seulement un ou deux des plus proches voisins. La formation de liaisons entre des atomes d'oxygène et d'hydrogène a lieu pour une distance entre ces deux atomes de l'ordre de  $1 \text{ \AA}$  (Figure II-17.a)). Dans le cas où plusieurs oxygènes sont séparés par une distance moyenne comprise entre  $2,5 \text{ \AA}$  et  $2,8 \text{ \AA}$ , le proton peut être impliqué dans deux liaisons : une liaison qui sera courte et forte avec un

donneur de protons et une liaison qui sera plus longue avec un accepteur de proton. Il s'agit alors d'une liaison hydrogène asymétrique (O-H...O) à caractère directionnel (*Figure II-17.b*). Lorsque que les oxygènes sont séparés par de courtes distances (environ de l'ordre de 2,4 Å), des liaisons hydrogènes symétriques fortes peuvent également être formées. L'hydrogène est alors impliqué dans deux liaisons équivalentes (*Figure II-17.c*).

Les mécanismes de conduction protonique sont généralement en relation avec la nature de ces liaisons hydrogène.

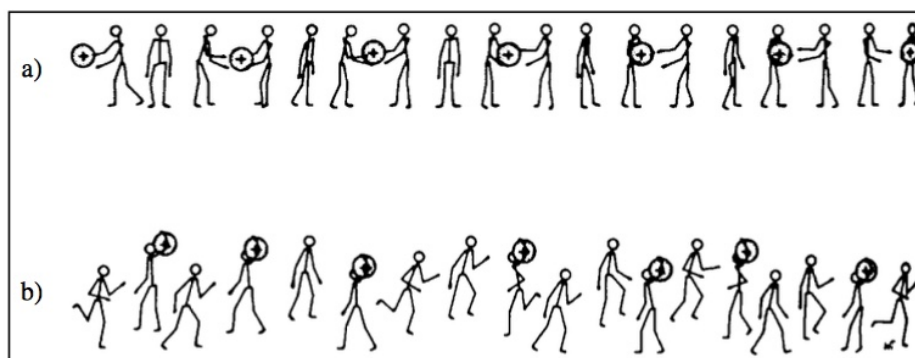


Figure II-18 : Représentations schématiques des différents mécanismes de transport protonique a) mécanisme de transport coopératif ou Grotthuss, b) mécanisme de transport véhiculaire [KRE 82].

Lorsque les interactions entre les molécules d'eau, qui forment la sphère de solvatation du proton, et son environnement direct sont faibles, les protons se déplacent liés à une molécule d'eau sous forme d'ion hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$ , comme illustré sur la *Figure II-18.b*) [KRE 82, KRE 96]. Il s'agit du **mécanisme véhiculaire**, appelé ainsi, en raison de la diffusion du proton à l'aide d'un « véhicule » (ex :  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Les « véhicules vides » (molécules d'eau non liées à un proton) se déplacent dans le sens inverse, comme illustré sur la *Figure II-18.b*). Ce type de mécanisme est à l'origine du phénomène d'électro-osmose pour lequel les molécules d'eau sont transportées par le flux de protons.

Par contre, dans le cas où les liaisons sont fortes, les protons sautent directement d'une molécule d'eau à une autre, qui deviennent alors alternativement donneurs et accepteurs. Il s'agit d'un mécanisme de transport coopératif aussi appelé **mécanisme de Grotthuss** [GRO 06]. Comme illustré sur la *Figure II-18.a*), une molécule d'eau reçoit un proton de sa voisine précédente, puis cède à son tour à sa voisine suivante, le proton qui en est le plus proche. Ce mécanisme nécessite, lors du transfert, une réorientation des espèces par rotation, et le

réarrangement (rupture et formation) de liaisons hydrogènes [KRE 82]. Pour ce modèle dit de diffusion structurale, le transport des protons n'induit pas la diffusion des porteurs (molécules d'eau). Cependant, les mécanismes régissant ces échanges de protons sont complexes car, en réalité, la forme la plus stable du proton aqueux implique le passage par la formation de structures intermédiaires qui sont des complexes de plus grosse taille tels que les cations d'Eigen ( $H_9O_4^+$ ) et Zundel ( $H_5O_2^+$ ) [KRE 04, AGM 95].

Comme expliqué précédemment, la concentration en porteurs de charge joue un rôle majeur dans le mécanisme de conduction. Les membranes électrolytiques polymères en Nafion constituent un exemple phare, tant pour la compréhension à un niveau fondamentale de l'impact de la concentration, que pour leurs applications dans des piles à combustibles de type PEMFC. Les mécanismes de migration des protons au sein de cette dernière, sont complexes et restent largement étudiés. Les mécanismes mis en jeu dépendent de la microstructure et de la nature physico-chimique de la membrane mais aussi fortement de son taux d'hydratation. Comme présenté précédemment, le Nafion est un copolymère perfluorosulfoné qui possède un squelette de type polytétrafluoroéthylène (PTFE) hydrophobe et des chaînes pendantes qui se terminent par un groupement sulfonate (hydrophile). Le taux d'hydratation du Nafion appelé  $\lambda$  correspond au nombre de molécules d'eau dans le matériau par sites ioniques et se traduit par le rapport :  $\lambda = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_3^-}}$ . Les molécules d'eau présentes dans la membrane sont les porteurs de protons. Plusieurs mécanismes de transport protoniques ont été proposés dans la littérature afin d'expliquer la dépendance de la conductivité ionique en fonction du taux d'hydratation. De manière générale, la combinaison de trois types de mécanismes de diffusion : le mécanisme de sauts de type Grotthuss, le mécanisme véhiculaire et la diffusion surfacique sont à l'origine de la conduction protonique de la membrane. Le transport protonique se produit différemment dans deux types de régions de la membrane Nafion, comme illustré sur la *Figure II-19* avec : la région « bulk » et la région de « surface » [CHO 05].

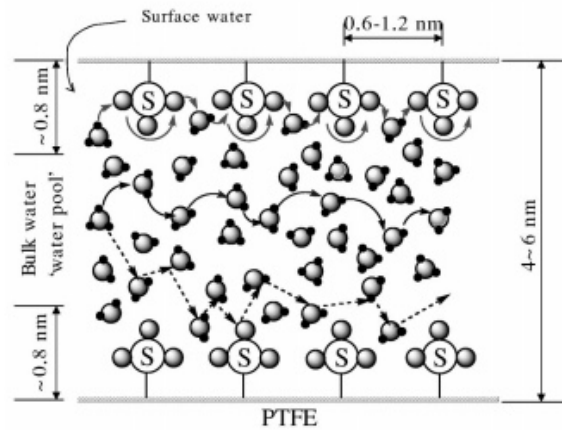


Figure II-19 : Image simplifiée de la structure et du transfert de protons dans la membrane Nafion (présentant les deux régions « bulk » et de « surface ») en état complètement hydratée [CHO 05].

Le mécanisme de diffusion surfacique est un mécanisme un peu particulier qui a été proposé en 2002 [PAD 02] par Paddison et dont l'expérience n'a pas encore prouvé son existence. Il est prédominant lorsque les taux d'hydratation sont très faibles et qu'il n'existe pas de phase bulk, où ne peut s'y produire une diffusion en masse. Ce mécanisme a lieu dans la région dite de « surface », c'est-à-dire à l'interface eau/matrice (dans la première couche d'hydratation) et repose sur le mouvement des chaînes pendantes. La capacité de ces chaînes à se rapprocher en raison de leur flexibilité et de l'agitation thermique permettent le transfert de protons (série de sauts d'un groupe sulfonate à un autre par l'intermédiaire de molécules d'eau) [CHO 05].

Dans la région « bulk », les transferts de protons sont rapides et les mécanismes en compétition sont les mécanismes de Grotthuss et véhiculaire. La contribution relative de chacun dépend du taux d'hydratation et de la température. Lorsque le taux d'hydratation de la membrane est faible, il est généralement admis que la conduction protonique a lieu selon un mécanisme véhiculaire. En revanche, lorsque la teneur en eau augmente et devient suffisante, la conduction protonique est, cette fois-ci, dominée par un mécanisme de diffusion de type Grotthuss [ZAW 93].

La dépendance de la conduction protonique, en fonction de la teneur en eau de la membrane polymère, est expliquée par le fait que les molécules d'eau sont à l'origine de la diffusion des protons ainsi que de la dissociation des groupements sulfonates [KRE 04, CHO 05].

Pour les clathrate hydrates d'acide, leur super-conductivité ionique a été assimilée à la délocalisation de défauts de liaisons hydrogène due à un excès de protons le long de leur réseau hôte aqueux. Cette délocalisation s'effectue selon le mécanisme de diffusion de type Grotthuss [DIP 91, ASC 94, CAP 94, DES 04, BED 14] qui inclut, lors de la diffusion des protons, deux phénomènes de manière simultanée. Ce modèle implique à la fois les transferts rapides et successifs de protons, d'un oxygène du réseau de l'hydrate à un autre, complété par un processus de réorganisation des molécules environnant le proton (réorientation des molécules d'eau voisines). Des expériences de RMN en gradient de champ pulsé et de diffusion quasiélastique des neutrons, ont permis de sonder cette dynamique des protons, à la fois dans le domaine spatial et temporel. Ainsi, la combinaison de ces deux techniques a mis en évidence l'existence de ces deux types de processus au sein des clathrate hydrates ioniques et a permis leur caractérisation. Le processus dynamique le plus lent a été associé à la diffusion translationnelle à longue distance des protons entre les sites d'oxygène et le plus rapide aux réorientations des molécules d'eau [BED 13, BED 14, DES 04, DES 13]. Cette diffusion des protons à longue distance est générée par le transfert de protons de proche en proche qui engendre alors la formation de trajectoires ininterrompues favorables à la migration du proton.

Plusieurs études utilisant des mesures RMN du deutérium [HUA 88] et de conductivité par spectroscopie d'impédance [HUA 88, ASC 94, CAP 91, CAP 94, BOR 92] ont été également réalisées pour différentes températures sur ce type de clathrate hydrates, tels que  $\text{HClO}_4 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HBF}_4 \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$ . Les résultats de ces travaux ont permis d'une part, d'obtenir les valeurs des énergies d'activation de la conductivité des protons et d'autre part, de révéler que même jusqu'à très basse température (état gelé), les protons de la structure clathrates sont très mobiles. Un exemple des nombreuses mesures de conductivité de ces hydrates, réalisées en fonction de la température, est présenté à la *Figure II-20*. Tous se forment selon la structure SI mais possèdent une occupation des cages différente. Les anions remplissent uniquement les grandes cages de la structure pour l'acide hexafluorophosphorique, alors que pour les acides tetrafluoroborique et perchlorique, les deux types de cages sont remplies. Les courbes semblent présenter une allure très similaire. Elles paraissent donc démontrer que la conductivité serait, avant tout, plus influencée par la structure adoptée par le clathrate hydrate que par la nature de l'anion invité ou la façon dont



les cages sont occupées. A l'état liquide, les hydrates se comportent comme des solutions concentrées d'électrolyte et ont une conductivité élevée qui change très peu avec la température. La conductivité des hydrates d'acide  $\text{HClO}_4 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HBF}_4 \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  ne change pas brusquement au point de cristallisation (respectivement à : 228K, 207K, au-dessus de la température ambiante) mais montre ensuite une plus forte dépendance en température lorsqu'ils se trouvent sous la forme solide.

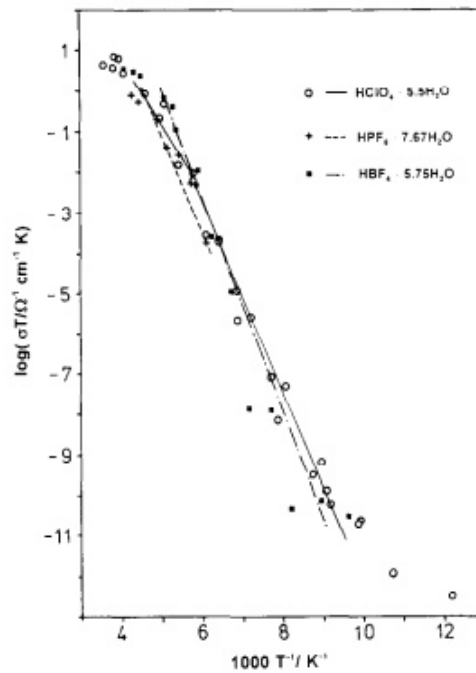


Figure II-20 : Evolution de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour les clathrates hydrates d'acide hexafluorophosphorique  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  (étoiles), perchlorique  $\text{HClO}_4 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$  (cercles), et tetrafluoroborique  $\text{HBF}_4 \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$  (carrés). Les droites correspondent à des ajustements par la loi d'Arrhenius de l'évolution thermique de la conductivité. [ASC 94]

Leur conductivité est ainsi appréhendée, selon ces différents travaux [HUA 88, ASC 94, CAP 91, CAP 94, BOR 92], avec plusieurs énergies d'activation suivant leur état. Une énergie d'activation qui se trouve être relativement faible (environ 0,05 eV) est trouvée pour l'état liquide. Pour l'état solide, les énergies d'activation déterminées, dépendent de la nature du clathrate et sont bien plus élevées (0,67 eV pour  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$ , 0,75 eV pour  $\text{HBF}_4 \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$ ). Le transport du proton lui-même, d'un ion hydronium, à la paire d'électrons libres de l'oxygène d'une molécule d'eau voisine, peut être également expliqué selon un modèle quantique. Il s'agit du processus « tunnel » qui nécessite, cependant, une orientation favorable de la molécule d'eau réceptrice [CAP 91]. Lorsque le clathrate est à l'état solide, l'énergie nécessaire

à cette réorientation est beaucoup plus élevée que dans le liquide. Ceci est dû à la rupture de plus d'une liaison hydrogène dont l'énergie est d'environ 0,25 eV. Pour le clathrate  $\text{HClO}_4 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ , deux énergies d'activation ont été constatées pour l'état solide : 0,35 eV entre 228K et 160K et une plus élevée de 0,54 eV entre 160K et 120K. Ce phénomène, impliquant un second changement d'énergie d'activation, est expliqué par l'observation d'une transition de phase d'ordre supérieur à 163K par Mootz et al [MOO 87]. Les changements de structures qui ont été décrits comme relativement faibles, suggèrent que dans ce cas, deux liaisons hydrogène sont affectées par le transfert de protons afin d'atteindre une orientation favorable pour le processus « tunnel » du proton.

Les données montrent également une déviation par rapport au comportement d'Arrhenius de la conductivité dans le régime à basse température. Pour des températures inférieures à 100 K, la pente change de nouveau. L'énergie d'activation devient progressivement plus faible lorsque la température décroît et finit par devenir nulle. Ce régime est particulièrement intéressant car la conductivité semble devenir constante et indépendante de la température. Cela signifierait donc qu'il n'existe pas de limite à basse température pour la conductivité ionique de l'électrolyte. D'après Cappadonia et al., pour ces très basses températures, la structure de l'eau perdrait sa flexibilité induite thermiquement et deviendrait rigide [CAP 91]. Dans une telle structure, le transport de protons par effet « tunnel » pourrait alors encore se produire, dans des conditions cependant beaucoup plus défavorables. En effet, les molécules d'eau, n'étant plus capables de se réorienter dans une position favorable, rendraient donc impossibles les processus complémentaires activés thermiquement. Le transfert de protons serait alors indépendant de la température.

#### D. Les apports de la spectroscopie Raman pour l'étude des hydrates

De nombreuses propriétés des clathrate hydrates peuvent être étudiées au moyen de diverses techniques spectroscopiques telles que la résonance magnétique nucléaire, l'absorption / réflexion infrarouge, la diffusion Raman ou la diffusion inélastique des neutrons / rayons X.

Cette partie se concentrera sur l'apport de la spectroscopie Raman pour l'étude de ces systèmes. Il s'agit d'une technique vibrationnelle, non destructive et non invasive permettant de caractériser la composition moléculaire ou encore la structure des clathrate hydrates. De plus, le couplage d'un spectromètre Raman à un microscope confocal permet de réaliser des analyses en surface ou en profondeur et d'atteindre une résolution spatiale de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ . Cette technique est alors particulièrement adaptée aux investigations in situ à l'échelle d'un échantillon micrométrique. Elle donne accès à un grand nombre d'informations sur la structure, l'occupation des cages ou encore la sélectivité des clathrate hydrates. Ici, sera donc présenté, un aperçu général de l'information contenue dans les spectres vibrationnels de ces systèmes.

### 1. Modes intermoléculaires et intramoléculaires d'un hydrate

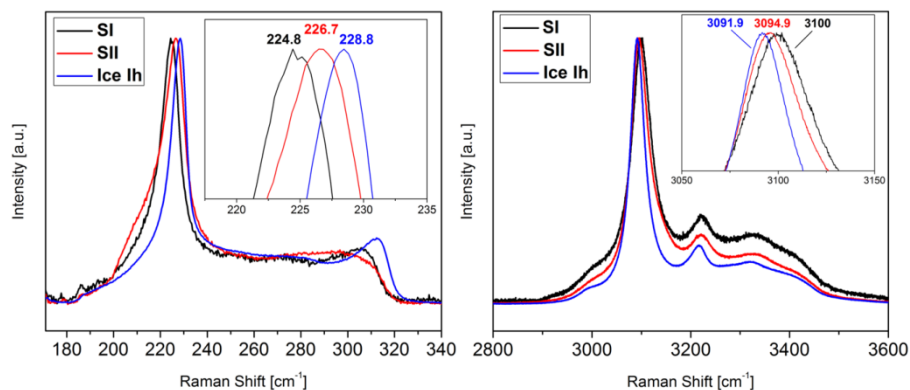


Figure II-21 : Spectres Raman du mode réseau (à gauche) et du mode d'élongation intramoléculaire O-H (à droite) de la glace hexagonale Ih (en bleu), de l'hydrate d'azote dans la structure SI (en noir) et de l'hydrate d'azote dans la structure SII (en rouge) à  $T = 77\text{ K}$  et  $P = 1\text{ bar}$  [PET 18a].

L'étude des propriétés vibrationnelles de la sous-structure aqueuse des clathrate hydrates se fait, via l'analyse de leur spectre caractéristique qui se décompose en deux parties. Un exemple, comparant ces différentes parties du spectre pour l'hydrate d'azote et la glace hexagonale (Ih), est présenté sur la Figure II-21. A basse fréquence, se trouvent les modes intermoléculaires aussi appelés modes de réseaux. Dans la deuxième partie du spectre, sont observés, les modes intramoléculaires qui correspondent aux modes de vibration internes

(élongation et déformation) dus aux molécules d'eau et aux molécules invitées. L'observation de ces différents modes permet ainsi de différencier la structure de la glace hexagonale Ih de celle d'un clathrate hydrate.

La glace Ih possède une structure cristalline de maille hexagonale constituée de molécules d'eau formant des sites tétraédriques via leurs liaisons hydrogène. En revanche, afin de former la cage d'eau, le réseau de liaisons hydrogène d'un clathrate hydrate est distordu par rapport à celui de la glace [PET 17a]. Cette distorsion est à l'origine d'un affaiblissement des liaisons hydrogène (modes intermoléculaires) de la sous-structure du réseau aqueux, et à l'inverse, d'un renforcement des liaisons O-H intramoléculaires.

Ainsi, comme illustré à la *Figure II-21* (à gauche), le mode de réseau de la glace qui se trouve entre 180 et 340  $\text{cm}^{-1}$  possède une fréquence vibrationnelle plus élevée que celle du clathrate hydrate d'azote. Au contraire, les bandes d'élongation O-H des molécules d'eau, dont le maximum est à 3092  $\text{cm}^{-1}$  pour la glace hexagonale (*Figure II-21* à droite), sont observées à plus basse fréquence que pour la phase clathrate hydrate. Selon l'approximation harmonique, le décalage vers les hautes fréquences des modes intramoléculaires du clathrate hydrate est une signature directe du renforcement de la liaison O-H de la molécule d'eau, par rapport à la glace [BRO 17].

La *Figure II-21* montre également que le mode de réseau de la structure SI (en noir) est observé à une fréquence plus faible que celle du mode de réseau de la structure SII (en rouge). L'inverse est observé pour le mode d'élongation O-H. Ceci serait expliqué par une différence de la taille des cages  $5^{12}$ , qui sont légèrement plus petites dans la structure SII que dans la structure SI [PET 18a, SUG 05].

Par ailleurs, des études en spectroscopie Raman, du mode de réseau des clathrate hydrates en fonction de la pression et de la température ont été réalisées. Ces travaux ont permis de constater le comportement de leur signature spectrale dépendant de ces différents paramètres. Il a alors été observé que la fréquence du mode de réseau augmente avec la pression [NAK 98, SUG 02, SAS 03, SHI 03, SUG 05] et diminue lorsque la température augmente [DES 15].

## 2. Etude de la structure d'un hydrate

La spectroscopie Raman donne également accès à des informations relatives à la structure des clathrate hydrates grâce aux signatures vibrationnelles des molécules invitées encapsulées. Comme il a été présenté précédemment, les clathrates peuvent adopter différentes structures qui sont elles-mêmes composées de différents types de cages. Il est important de rappeler que lorsque les molécules de gaz sont confinées dans les cages d'eau des clathrate hydrates, une signature spectrale différente des molécules de gaz libres, est observée. En effet, comme le montre la *Figure II-22.a)*, la bande correspondant au mode de vibration du méthane en phase gaz se trouve à plus haute fréquence que le double pic représentant la phase hydrate SI. Un second exemple pour le clathrate hydrate de méthane, capable d'adopter la structure I ou la structure II en fonction des conditions de température et de pression, est présenté à la *Figure II-22.b)*. Pour rappel, lorsque ce dernier se forme selon la structure SI, il est composé de 6 cages  $5^{12}6^2$  et 2 cages  $5^{12}$ , alors que la structure SII comporte 8 cages  $5^{12}6^4$  et 16 cages  $5^{12}$ . Les petites cages  $5^{12}$  seront notées SC (en référence à « Small Cages ») et les grandes cages  $5^{12}6^2$  et  $5^{12}6^4$ , elles, seront notées LC (en référence à « Large Cages »).

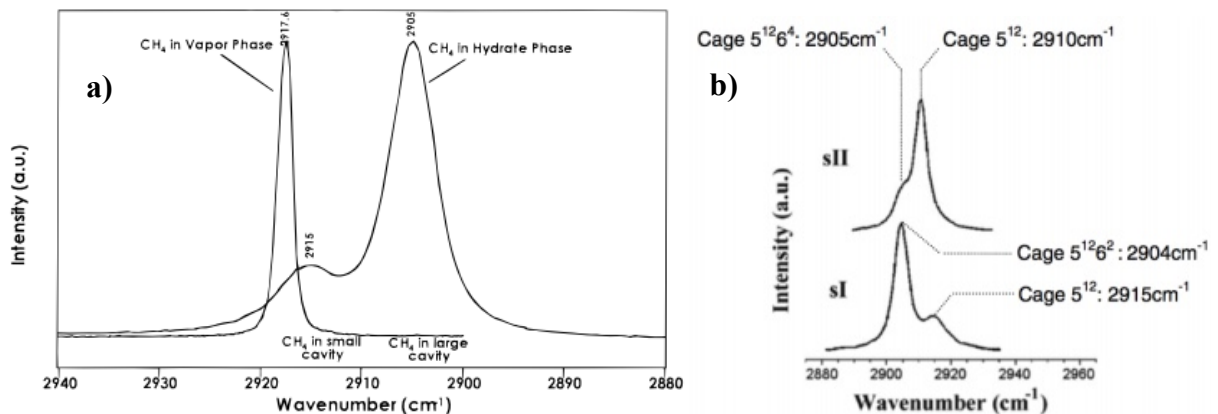


Figure II-22 : a) Spectres Raman du mode d'élongation C-H du gaz de méthane et de l'hydrate de méthane à 281,7K et 33,6 bar [SUM 97]. b) Comparaison des spectres Raman de la région d'élongation C-H pour le clathrate hydrate de méthane dans les structures de type I et II ([DES 12], adapté de [CHO 00]).

La fréquence du signal Raman du mode d'élongation d'une molécule invitée est différente en fonction du type de cage dans laquelle elle est encapsulée et rend ainsi possible la détermination de la structure du clathrate hydrate formée [SUM 97, PET 17a, PET 17b, PET

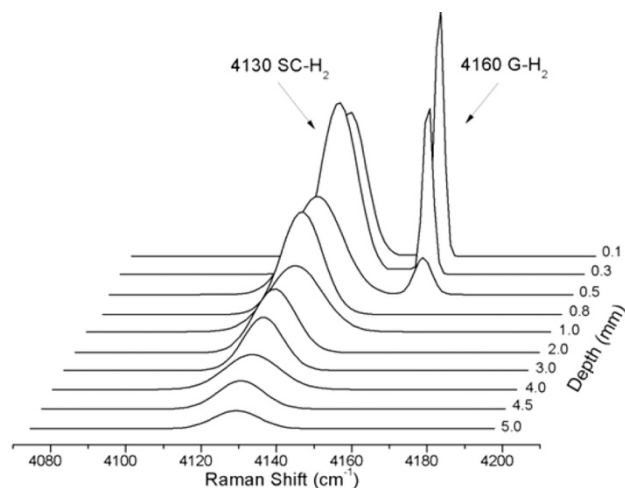
18a, PET 18b]. Ici, le spectre Raman de l'hydrate de méthane, dans les structures SI et SII, présente deux bandes qui sont associées au confinement de la molécule de méthane dans les deux types de cages différents. En effet, la présence de ce double pic reflète la différence d'environnement de la molécule invitée de méthane, à savoir si elle se trouve dans les SC ou dans les LC. L'intensité Raman étant proportionnelle à la concentration des espèces, le rapport des intensités de ces deux bandes est donc une signature directe du remplissage des cages de l'hydrate. Pour la structure SI (*Figure II-22.a*) en bas), le rapport d'intensité Raman de la bande à  $2904\text{ cm}^{-1}$  sur la bande à  $2915\text{ cm}^{-1}$ , est de 3. Sachant que pour cette structure il y a 3 LC pour 1 SC, la bande à  $2904\text{ cm}^{-1}$  est alors attribuée à l'élongation CH des molécules invitées de méthane encapsulées dans les grandes cages (LC), et la bande à  $2915\text{ cm}^{-1}$  aux molécules de méthane dans les petites cages (SC). Tandis que le rapport des intensités Raman du taux d'occupation des LC sur celui des SC est égal à 3 pour la structure I, il sera égal à 0,5 pour la structure II. La même analyse sur le spectre Raman du clathrate hydrate de structure SII (*Figure II-22.a*) en haut), permet donc d'attribuer, cette fois-ci, la bande à  $2905\text{ cm}^{-1}$  aux molécules de méthane encapsulées dans les LC et à  $2910\text{ cm}^{-1}$  aux molécules de méthane dans les SC. Ainsi, une analyse basée sur les intensités relatives des bandes Raman des LC et des SC permet la détermination de la structure du clathrate hydrate de gaz formé.

L'intensité des différentes bandes Raman étant reliée à la manière dont sont réparties les molécules invitées au sein des cages, de nombreuses études sur la dépendance en pression et en température du remplissage des cages ont également été menées [PET 17a, PET 17b, PET18b]. De manière synthétique, il est important de retenir que la spectroscopie Raman permet, grâce à des signatures spectrales à des fréquences différentes, de distinguer la phase gaz de la phase hydrate, mais également le type de cages occupées par les molécules invitées.

### 3. Suivi spatial et temporel : insertion de gaz dans un hydrate

Enfin, en complément de la diffusion des neutrons ou encore de la RMN en gradient de champ, la spectroscopie Raman résolue dans le temps est une méthode efficace pour étudier la diffusion moléculaire dans les clathrate hydrates. J.R. Zhong et *al.* ont utilisé cette technique afin d'explorer la diffusion de molécules invitées de  $\text{H}_2$ , en compétition avec d'autres types de

gaz, dans un clathrate de tétrahydrofurane (THF) [ZHO 17]. Ces travaux ont permis d'approfondir la compréhension des propriétés de stockage des clathrate hydrates mais aussi d'appréhender une nouvelle méthode prometteuse pour la séparation des mélanges de gaz. En effet, la structure du clathrate serait capable de filtrer un fluide gazeux, en ne laissant diffuser à l'intérieur de ses cavités, qu'un certain type de gaz (ou différents types de gaz, mais avec des coefficients de diffusion différents), le séparant ainsi des autres. Pour étudier cet effet de « tamisage », une couche de clathrate hydrate de THF de 5 mm d'épaisseur est soumise à une pression de gaz ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  ou mélange) afin que les molécules diffusent à travers celle-ci. Dans un premier temps, le couplage de la spectroscopie Raman à un microscope confocal leur a permis de réaliser des cartographies en profondeur de cette couche de clathrate, le but étant de sonder la pénétration des molécules de gaz à travers l'épaisseur de cette dernière. Un exemple de spectres Raman, obtenus en fonction de l'épaisseur du film pour une pression de  $H_2$ , pur est présenté sur la *Figure II-23*.

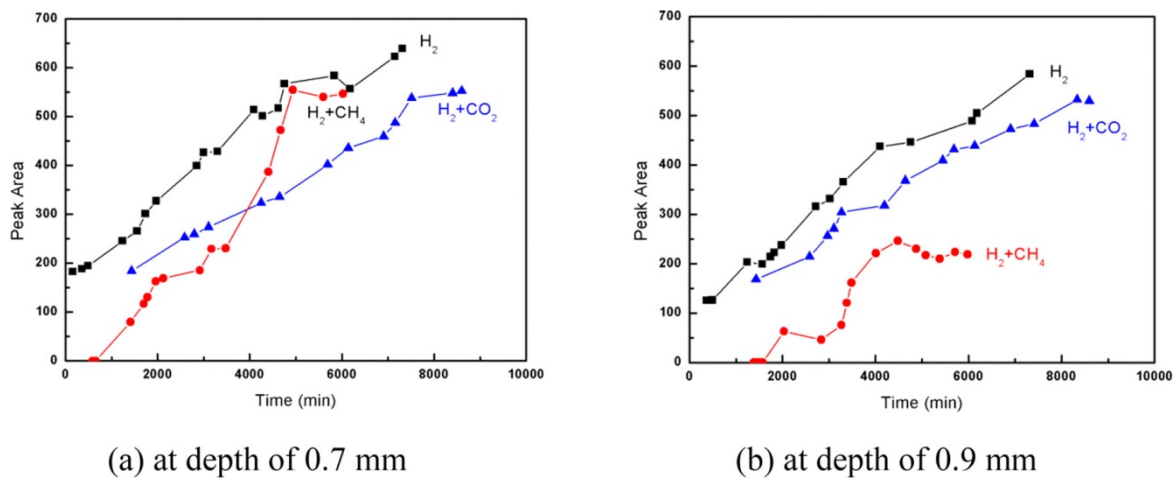


*Figure II-23 : Spectres Raman du clathrate de THF à différentes positions dans le film avec des profondeurs allant de 0,1 à 5,0 mm, recueillis 24 h après l'injection de gaz  $H_2$  pur dans la cellule à 271,15 K et 5,0 MPa. La région 4080-4200  $cm^{-1}$  correspond aux modes vibrationnels H-H [ZHO 17].*

L'apparition d'une bande à  $4160\text{ cm}^{-1}$  montre la présence de molécules d'hydrogène libres se situant au niveau de l'interface hydrate / gaz. Ceci est expliqué par la présence de pores (interstices) à la surface de l'hydrate de THF, assez grands pour que les molécules de  $H_2$  libres puissent y pénétrer. Suite à l'application d'une pression d'hydrogène pendant 24h, cette bande à  $4160\text{ cm}^{-1}$  est observée, mais seulement pour des profondeurs inférieures ou égales à 0,5 millimètres. En revanche, la bande large (double pic) située à  $4130\text{ cm}^{-1}$ , indiquant

l'occupation (ortho et para) des molécules d'hydrogène dans les petites cages du clathrate de THF, est observée sur une profondeur allant de 0,01 à 5,0 millimètres. Il a été déduit de cette expérience que les molécules d'hydrogène pouvaient migrer à travers les petites cages de l'hydrate de THF et pénétrer dans l'ensemble de la couche pour une pression de 5 MPa.

Dans un deuxième temps, un suivi cinétique de l'aire des bandes de vibration H-H de l'hydrogène encapsulé dans les petites cages a été réalisé pour les différents systèmes de gaz :  $H_2$ ,  $H_2+CH_4$  et  $H_2+CO_2$ , comme présenté à la *Figure II-24*.



*Figure II-24 : Evolution de l'aire des bandes de vibration significatives de l'encapsulation de l'hydrogène dans les petites cages, en fonction du temps et à une profondeur de 0,7 (a) et 0,9 mm (b) pour les différents systèmes  $H_2$ ,  $H_2 + CH_4$  et  $H_2 + CO_2$  [ZHO 17].*

Il peut être constaté que l'aire des bandes dans le système  $H_2$  pur est plus élevée que celle pour des mélanges. D'après la littérature, qui suggère que l'aire de ces bandes est proportionnelle à la concentration de la molécule invitée dans l'hydrate, ceci indique une teneur en hydrogène plus élevée dans le système  $H_2$  pur, pour une profondeur et un temps donné. Le coefficient de diffusion du  $H_2$  dans l'hydrate de THF a ainsi pu être calculé à partir de l'aire des bandes significatives de l'encapsulation de  $H_2$  dans les petites cages. Ainsi, un coefficient de diffusion de  $6.1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  a été déterminé pour les molécules de  $H_2$  à travers les petites cages de la structure I de l'hydrate de THF. En outre, des études cinétiques supplémentaires par micro-spectrométrie Raman ont également permis de montrer que le  $CH_4$  et le  $CO_2$ , quant à eux, ne pénétraient pas dans l'hydrate de THF pour ces conditions de température et pression.



Comme il a été présenté dans cette partie, la spectroscopie Raman est une technique de caractérisation qui est capable d'apporter un très grand nombre d'informations sur les hydrates, que ce soit sur leurs conditions de formation, leur stabilité, le remplissage des cages ou encore leur sélectivité.

## *Conclusions, démarche scientifique et objectifs*

La diversité de la composition des clathrate hydrates à l'origine de leurs multiples propriétés physico-chimiques originales place ces systèmes au centre de nombreuses recherches. Les clathrates hydrates d'acide fort, en particulier, sont connus pour leur bonne conductivité protonique, notamment à basse température, et pour leur point de fusion proche de la température ambiante. De par leurs propriétés spécifiques, ce type de clathrates se révèle donc être d'excellents conducteurs protoniques solides aux applications prometteuses [SHI 10]. En vue d'une application en tant qu'électrolyte de pile à combustible, les clathrates d'acide hexafluorophosphorique qui présentent à la fois une super-conductivité ionique pouvant atteindre  $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$  et une température de fusion de  $29,5^\circ\text{C}$ , feront l'objet d'un intérêt particulier au cours de ce doctorat. Dans un premier temps, les travaux réalisés auront pour objectif de caractériser, de la façon la plus exhaustive possible, les clathrate hydrates d'acide hexafluorophosphorique, en complétant les informations de la littérature, et d'atteindre ainsi une meilleure compréhension de ces systèmes. La caractérisation de ces hydrates par les différentes techniques explicitées (spectroscopie Raman, DRX, spectroscopie d'impédance et RMN) permettra ensuite de sélectionner l'hydrate qui présente les meilleures performances pour jouer le rôle d'électrolyte d'une pile à combustible.

Comme il a été présenté dans ce chapitre bibliographique, les études menées sur les propriétés structurales et électrochimiques de ces systèmes ont mis en évidence les différents paramètres pouvant influencer la structure adoptée par leur réseau aqueux à l'origine de variations de la conductivité. Il a été montré que la teneur en eau ainsi que la température sont susceptibles de jouer un rôle majeur en induisant des transformations structurales. Dans le cas particulier des clathrates  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , l'existence de deux types de structures dont les propriétés physiques diffèrent, a été observée [CHA 08]. En effet, les clathrate hydrates possédant un nombre d'hydratation  $n$  inférieur à 6, cristallisent selon une structure cubique de type VII quelle que soit la température. En revanche, lorsque leur nombre d'hydratation  $n$  est supérieur à 6, les clathrates présentent une transition structurale à une température (environ 230K) dépendante de  $n$ . Ils cristallisent selon une structure I à basse température (en-dessous de la température de transition) et selon la structure VII à haute température (au-dessus de la température de transition). Cependant, plusieurs contradictions, entre des

résultats antérieurs de calorimétrie [CHA 08] et de diffraction des rayons X [BOD 55, WIE 86, MOO 87], ont été soulignées au niveau des structures formées en fonction du nombre d'hydratation. Afin de mieux comprendre les propriétés structurales de ces hydrates, et en particulier leur stabilité thermodynamique, une nouvelle étude par DRX sera réalisée en prenant soin de contrôler les historiques thermiques des échantillons. De plus, dans le but d'observer si la différence des structures cristallines est associée à la composition chimique des échantillons (du fait de la réactivité des espèces fluorées avec l'eau), des expériences de RMN du fluor et du phosphore seront également réalisées à différentes températures et pour différents nombres d'hydratation.

De plus, bien que le comportement ionique du réseau hôte chargé de ces clathrate hydrates ait fait l'objet d'une attention particulière au cours de ces dernières années, peu de travaux ont été menés pour comprendre et ainsi optimiser, les conditions favorables à une structure offrant la meilleure conductivité possible (nombre d'hydratation et température). En effet, même s'il a été mis en évidence que la structure VII était plus favorable au transport des protons, très peu d'études ont été réalisées sur cette structure pour des nombres d'hydratation supérieurs à 6. Dans ce cas, une partie de l'eau contenue dans la structure I formée à basse température, se retrouve en excès lors de la formation de la structure VII à plus haute température (pour des raisons de stœchiométrie explicitées précédemment). L'impact sur la conductivité de l'excès d'eau généré lors de cette transition structurale, n'est pas connu. Pour pallier à ce manque d'informations, des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique en fonction de la température, seront réalisées pour déterminer la conductivité des clathrates aux différents nombres d'hydratation. Afin de comprendre les mécanismes microscopiques régissant la diffusion des protons au sein de ces hydrates, des expériences de RMN du proton en gradient de champ pulsé seront mises en œuvre.

Enfin, la spectroscopie Raman sera utilisée pour la première fois, afin de caractériser les clathrates d'acide hexafluorophosphorique et de mieux comprendre l'influence du nombre d'hydratation sur la formation des différentes structures. L'objectif sera notamment de comprendre les modifications chimiques des clathrate hydrates d'acide hexafluorophosphorique associées aux changements structuraux SI-SVII. Cette technique offrira également la possibilité de réaliser une analyse spatiale à l'échelle du micromètre des échantillons et d'analyser les hétérogénéités chimiques pouvant être rencontrées.

Le second axe de recherche de ce doctorat sera dédié à l'élaboration et au développement d'une micropile à combustible dont l'électrolyte sera composé de clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique. Ce projet de développement technologique demandera, dans un premier temps, de conceptualiser le design d'une pile de taille réduite qui sera adaptée à l'utilisation d'un électrolyte à base de clathrates. L'objectif étant également de concevoir un prototype dont le coût sera faible, nous utiliserons des techniques de fabrication à partir de matériaux polymère (impression 3D). Enfin, la dernière étape consistera à tester ce prototype afin de pouvoir comparer ses performances à celles des micropiles à combustibles existant actuellement sur le marché.



# CHAPITRE III. Préparation des hydrates et méthodes de caractérisation



## A. Préparation et synthèse

Afin de synthétiser les différents échantillons de clathrates de la même manière, un protocole de préparation a été mis en place. Ils ont été préparés à partir d'une solution aqueuse d'acide hexafluorophosphorique ( $\text{HPF}_6$ ) commerciale, achetée chez Strem Chemicals, dont le pourcentage massique comprise en  $\text{HPF}_6$  est entre 60 et 70%.

Cette solution commerciale est placée au réfrigérateur (entre 2 ° C et 6 ° C) durant au moins 24 heures, jusqu'à recristallisation. En effet, suite à ce conditionnement, la solution devient alors biphasique. Elle est alors composée de cristaux blancs qui se déposent au fond de la bouteille, au-dessus desquels se trouve un surnageant liquide orange foncé (voir *Figure III-1*). Ce surnageant est composé des espèces issues de l'hydrolyse du  $\text{HPF}_6$ , à savoir  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{F}$  et  $\text{HF}$  [DEV 62, LAN 47, PEL 90]. Ces cristaux, très hygroscopiques [BOD 55], sont ensuite récupérés et séchés à l'aide de papier filtre jusqu'à ce qu'il ne reste plus de traces de liquide. La manipulation de ces cristaux ainsi que la préparation des différentes solutions expliquée par la suite, sont réalisés sous atmosphère inerte en boîte à gants en raison de l'instabilité de cet acide sous sa forme isolée [160]. Les solutions aqueuses d'acide hexafluorophosphorique  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  aux différents nombres d'hydratation "n" (où "n" est le rapport molaire  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{HPF}_6}$ ) ont été obtenues en diluant les cristaux de la solution commerciale de  $\text{HPF}_6$  avec de l'eau ultra pure déionisée et déminéralisée (qualité Milli-Q). Les solutions sont ensuite chauffées à 30°C sous agitation magnétique pendant 30 minutes pour homogénéiser le mélange, puis elles sont placées au réfrigérateur pendant au moins une journée, entraînant la formation du clathrate hydrate. Pour mieux les conserver dans le temps, les cristaux et solutions sont stockées au congélateur à -28°C.



*Figure III-1 : Photos de la solution commerciale initiale (à gauche) et des cristaux récupérés pour la préparation des différents clathrates.*



## B. Etude des propriétés structurales

### 1. Spectroscopie Raman

#### Principe de mesure

La spectroscopie Raman est une technique non-destructive de spectroscopie vibrationnelle permettant une caractérisation chimique, structurale voire électronique du fait de la spécificité des fréquences des modes de vibration détectés, selon les liaisons chimiques, les symétries moléculaires ou cristallines et les éventuels mécanismes de transfert de charge. Elle utilise le principe de la diffusion inélastique qui repose sur un phénomène provenant d'une interaction rayonnement-matière. En effet, lorsqu'un rayonnement électromagnétique monochromatique caractérisé par une fréquence  $\nu_0$  est envoyé sur un échantillon, ce dernier diffuse alors à son tour une faible partie de l'énergie lumineuse dans toutes les directions de l'espace avec une intensité  $10^3$  à  $10^4$  plus faible que l'intensité du rayonnement incident. Le phénomène de diffusion étant le résultat d'une interaction entre les photons incidents d'énergie  $h\nu_0$  et les molécules de l'échantillon, un diagramme énergétique issu de la théorie quantique impliquant les différents types de diffusion de la lumière, est présenté sur la *Figure III-2*. S'il n'y a pas d'échange d'énergie entre la molécule et le photon incident, la diffusion est dite élastique et la longueur d'onde du photon diffusé est identique à celle du photon incident (*Figure III-2*). On parle alors de diffusion Rayleigh. Lorsqu'un échange d'énergie a lieu entre le photon incident et la molécule, cette fois la lumière diffusée n'a pas la même longueur d'onde que la lumière incidente. Cette diffusion inélastique de la lumière constitue l'effet Raman.

Pour la diffusion Raman, deux mécanismes sont possibles (*Figure III-2*). On parle de diffusion Raman Stokes lorsque le photon diffusé est d'énergie inférieure à celle du photon incident et de diffusion Raman anti-Stokes dans le cas contraire. Il est important de noter que le phénomène de diffusion Raman ne nécessite pas de peupler un niveau électronique excité de la molécule. Il peut s'expliquer quantiquement en introduisant des niveaux virtuels. Néanmoins, lorsqu'un niveau électronique est excité, la diffusion Raman est dite résonante et peut conduire à des effets d'exaltation significatifs du signal diffusé (jusqu'à un facteur  $10^6$ ) [BAR 99].

Notons que la diffusion Raman est un phénomène qui est typiquement  $10^3$  à  $10^4$  fois plus faible que la diffusion élastique (diffusion Rayleigh) (Figure III-2).

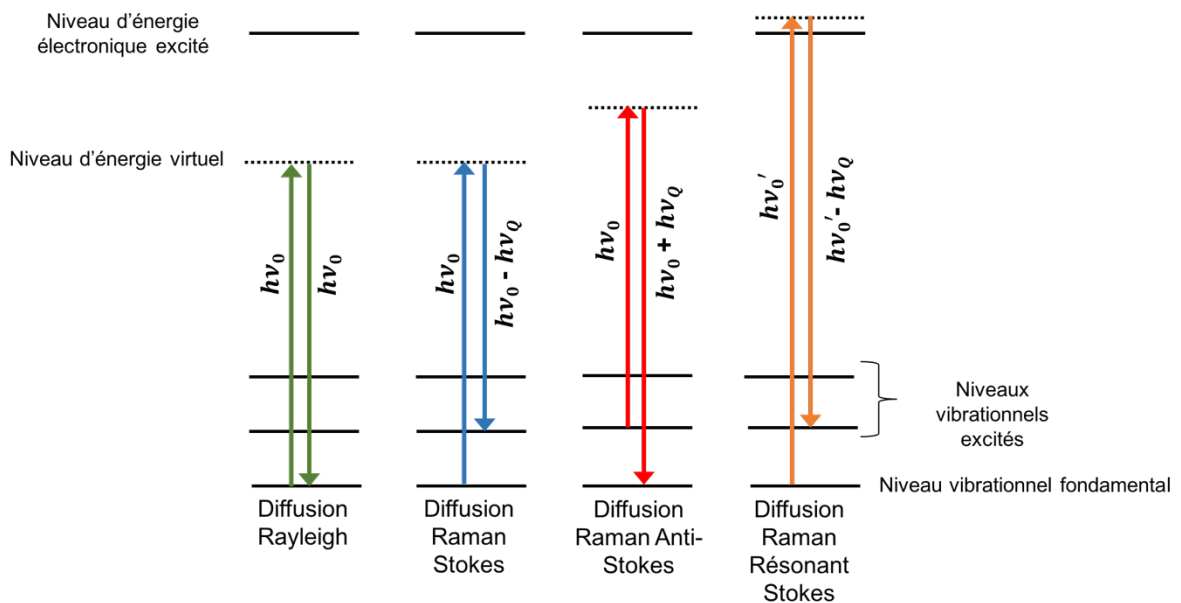


Figure III-2 : Représentation schématique du processus de diffusion élastique (Rayleigh) et inélastique (Raman).  
Les niveaux d'énergie virtuels sont représentés en pointillés.

Le phénomène de diffusion correspond à la création d'un dipôle induit  $\vec{P}$  sous l'effet d'un champ électrique  $\vec{E}$ . Dans le modèle classique, le champ électrique de cette onde est un rayonnement incident monochromatique caractérisée par son amplitude  $E_0$  et sa fréquence  $\nu_0$ , pouvant s'écrire sous la forme :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (5)$$

L'interaction entre ce champ électrique  $\vec{E}$  et le nuage électronique des molécules de l'échantillon crée alors un moment dipolaire induit  $\vec{P}$  s'écrivant suivant la relation :

$$\vec{P} = \bar{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (6)$$

où  $\bar{\alpha}$  est le tenseur de polarisabilité de l'échantillon, qui exprime la faculté du nuage électronique d'un système moléculaire à se déformer sous l'effet d'un champ électrique appliqué. Il s'agit d'un tenseur de rang 2 qui dépend de la géométrie de la molécule et varie donc avec les coordonnées normales de vibration  $Q$  qui sont définies par :

$$Q = Q_0 \cdot \cos(2\pi\nu_Q t) \quad (7)$$

avec  $\nu_Q$  est la fréquence de vibration de la molécule et  $Q_0$  la position d'équilibre des atomes.

Dans l'hypothèse harmonique, la polarisabilité s'exprime selon :

$$\bar{\alpha} = \bar{\alpha}_0 + \left( \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \cdot Q \quad (8)$$

où  $\bar{\alpha}_0$  est la polarisabilité de la molécule à l'équilibre.

Le moment dipolaire induit  $\vec{P}$  est donc fonction de la coordonnée de vibration  $Q$ . Le dipôle oscillant induit par une excitation monochromatique réémet un rayonnement électromagnétique qui s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\vec{P} = \bar{\alpha}_0 \cdot \vec{E} + \left( \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \cdot Q \cdot \vec{E} \quad (9)$$

En remplaçant chaque terme et en appliquant la formule de trigonométrie  $\cos x \cos y = \frac{1}{2}(\cos(x+y) + \cos(x-y))$ , on obtient :

$$\begin{aligned} \vec{P} = & \bar{\alpha}_0 \cdot \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) \\ & + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \cdot Q_0 \cdot \vec{E}_0 \cdot [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_Q) \cdot t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_Q) \cdot t)] \end{aligned} \quad (10)$$

Chaque partie de l'expression correspond à un type de diffusion. Le premier terme de cette équation, en vert, correspond à une diffusion sans changement de fréquence et représente la diffusion Rayleigh (ou élastique), tandis que les deux derniers termes correspondent à un phénomène de diffusion inélastique et représentent respectivement la diffusion Stokes (bleu) et anti-Stokes (rouge). Toutefois, étant donnée la répartition de population entre les différents états d'une molécule décrite par la loi de Boltzmann, la probabilité de présence des états excités (*Figure III-2*) est très faible. Ainsi, les bandes Stokes sont plus intenses que les bandes anti-Stokes et sont donc généralement plus étudiées.

Il existe des règles de sélection qui établissent les critères d'activité des raies Raman. Pour qu'il y ait diffusion Raman, ceci implique une variation de la polarisabilité de la molécule (le nuage électronique de l'édifice moléculaire se déforme) lors de la vibration. Un mode de

vibration, de coordonnée normale  $Q$ , est donc actif si la dérivée du tenseur de polarisabilité électronique est non nulle (voir *équation (10)*) :

$$\left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q}\right)_{Q=0} \neq 0 \quad (11)$$

### Montage et conditions expérimentales

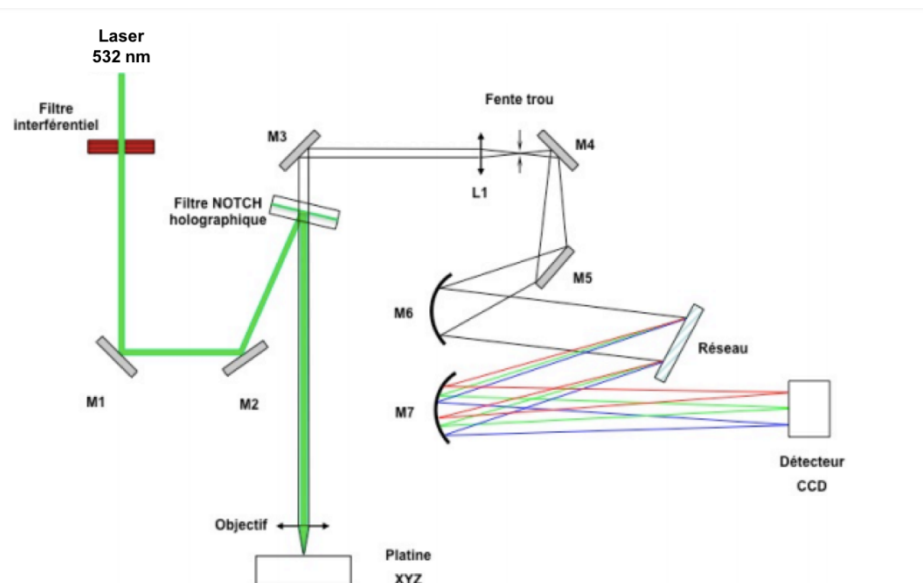


Figure III-3 : Représentation schématique du spectromètre Raman LabRAM HR Evolution (Horiba Jobin Yvon, Villeneuve d'Asq, France).

Le montage de spectrométrie micro-Raman utilisé dans le cadre de mes travaux de doctorat est un spectromètre HR Evolution dont le schéma de principe est présenté à la *Figure III-3*. Une source laser (diode de longueur d'onde incidente  $\lambda=532$  nm) émet un rayonnement qui traverse d'abord un filtre interférentiel, sélectif en longueur d'onde. Le faisceau est alors dirigé et focalisé par un jeu de miroirs jusqu'à l'objectif du microscope optique confocal (10, 50 ou 100x) qu'il traverse pour finalement atteindre la platine XYZ sur laquelle l'échantillon est fixé. Le signal diffusé par l'échantillon, traverse de nouveau l'objectif (configuration de rétro-diffusion) et arrive au filtre « Notch » dont le rôle est d'éliminer l'émission laser diffusée de manière élastique. La conserver empêcherait notamment d'observer proprement les pics caractéristiques des modes de vibration aux plus basses fréquences (et pourrait en outre

saturer le détecteur). Après le filtre « Notch », la lumière poursuit son chemin par réflexion sur des miroirs en traversant une lentille convergente et un trou confocal de 150  $\mu\text{m}$  dans notre cas. La lumière est ensuite décomposée au moyen d'un réseau (1800 traits/mm), et, est finalement collectée au niveau d'un détecteur CCD (charged coupled device), refroidi par effet Peltier à  $-70^\circ\text{C}$ , qui permet de récupérer les données après la transformation du signal lumineux en signal électrique.

La résolution spectrale  $RS$  du spectromètre est inversement proportionnelle à la focale  $F$  du monochromateur et au nombre de traits  $N$  du réseau dispersif :

$$RS \propto \frac{1}{FN} \quad (12)$$

Plus le réseau possède un grand nombre de traits, meilleure est la résolution spectrale. Dans notre cas la choix d'un réseau 1800 traits/mm assure une résolution spectrale d'environ  $1,2\text{cm}^{-1}$ . La calibration du spectromètre est réalisée, avant chaque expérience, à l'aide du mode de vibration à  $520,7\text{ cm}^{-1}$  du silicium.

Le couplage du spectromètre à un microscope optique demande une attention particulière quant aux réglages concernant différents paramètres expérimentaux tel que le choix de l'objectif ou encore l'ouverture numérique. L'ouverture numérique d'un objectif est définie à partir de l'angle maximum de demi ouverture  $\alpha$  et de l'indice de réfraction du milieu  $n$ , selon :

$$\mathbf{NA} = n \cdot \sin(\alpha) \quad (13)$$

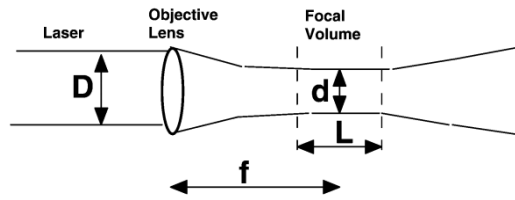
Une augmentation de cette ouverture numérique conduit à une augmentation du pouvoir séparateur de l'objectif  $d_{\min}$ , aussi appelé résolution radiale :

$$\mathbf{d_{\min}} = 0,61 \lambda / \mathbf{NA} \quad (14)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde incidente.

De plus, lorsque le faisceau laser incident est focalisé (par le microscope), à la surface de l'échantillon, le point de focalisation possède une forme cylindrique, de diamètre non nul, appelé « waist » (dû à des effets d'aberration et de diffraction). Ce volume focal représenté sur le schéma de la *Figure III-4* est caractérisé par son diamètre  $d$  et sa longueur  $L$  qui sont

fonction du diamètre du faisceau laser  $D$ , de la focale  $f$  et de la longueur d'onde incidente  $\lambda$ . La réfraction due à l'échantillon engendre également un déformation du « waist ».



$$\text{avec } d = \frac{4\lambda f}{\pi D} \text{ et } L = \frac{\pi d^2}{\lambda} \quad (15)$$

Figure III-4 : Illustration de la forme particulière du « waist » du faisceau laser dans l'échantillon [SOU 04] et définitions des grandeurs  $d$  et  $L$ .

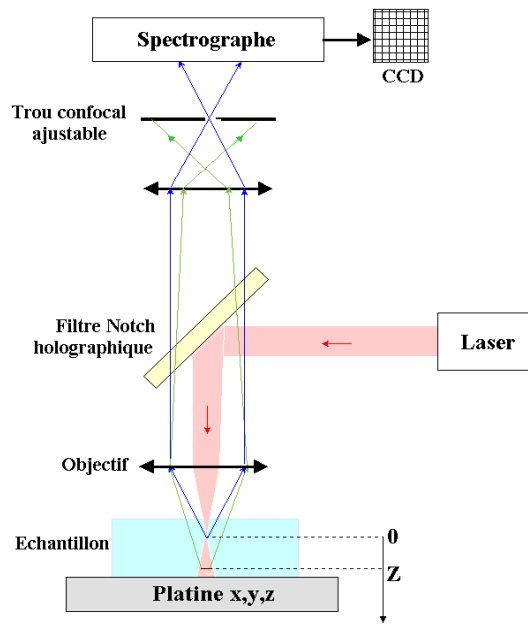


Figure III-5 : Représentation schématique du montage d'un spectromètre confocal.

Un spectromètre en montage confocal possède plusieurs avantages tels que l'amélioration des résolutions radiale et axiale. La profondeur du « waist » ou de focalisation est ainsi donné par :

$$\Delta Z = 1,4 \lambda n / NA^2 \quad (16)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction de l'échantillon.

De plus, le montage confocal permet l'élimination de lumière parasite d'origine extérieure au volume focal. La taille limite d'observation étant d'environ 1 micron, il permet d'étudier des échantillons de volumes micrométriques. Le principe du microscope confocal (représenté sur la *Figure III-5*) consiste, grâce à un laser, à éclairer localement l'échantillon, puis la lumière Raman diffusée par celui-ci est filtrée spatialement par un diaphragme ajustable de petit diamètre (trou confocal) placé dans le plan confocal image (là où se forme l'image de l'échantillon) du microscope. Le signal en sortie du spectrographe est ensuite détecté par une caméra CCD. Ce filtrage spatial permet de ne recueillir que l'information du plan confocal et d'éliminer la lumière provenant des régions de l'échantillon situées en dessous ou au-dessus de la zone focale, ainsi l'information locale obtenue est plus précise (meilleur contraste). La microscopie confocale permet donc également, grâce à sa configuration de réduire l'émission de fluorescence ou encore de luminescence ne provenant pas du volume confocal. Il est important de bien connaître les conditions de résolution du spectromètre Raman afin de les optimiser. En effet, l'ouverture de ce diaphragme définit aussi la résolution axiale. La résolution optimum est obtenue en diminuant le diamètre du trou confocal. Cependant lors du choix de l'ouverture confocale, un compromis a lieu, le but étant d'obtenir la meilleure résolution spatiale possible tout en évitant de perdre d'éventuelles informations locales. D'autres modifications du montage optique en fonction de l'échantillon considéré (indice de réfraction du milieu ( $n$ ), épaisseur, opaque ou transparent), comme le choix de l'objectif et le choix de l'ouverture numérique permettent d'améliorer les résolutions radiale et axiale.

La plupart des spectres Raman enregistrés au cours des différents travaux de ce doctorat ont été obtenus avec un objectif 50x d'ouverture numérique 0,45 offrant un bon compromis entre une bonne résolution radiale et une distance de travail relativement importante entre la lentille frontale et l'échantillon.

Les échantillons sont manipulés à froid (utilisation de carboglace), en boîte à gants et sous atmosphère inerte. Ils sont placés dans une cellule optique Linkam (Linkam Scientific Instruments Ltd, UK) connectée à un contrôleur et à une pompe qui permettent de réguler la température de l'échantillon au cours des acquisitions Raman grâce à un deware d'azote liquide (montage présenté *Figure III-6*). Les acides fluorés (dégagement de HF) attaquent et altèrent la surface du verre et le rendent opaque. Afin d'éviter d'endommager la fenêtre de verre de la cellule Linkam et de compromettre les mesures Raman, l'échantillon est placé au

préalable dans une capsule d'acide polylactique PLA (impression 3D) recouverte d'un fin film en téflon. Cette capsule est refermée par un couvercle qui tend un film PET (polyéthylène téréphthalate) de 22  $\mu\text{m}$  d'épaisseur jouant le rôle d'une seconde fenêtre protectrice.

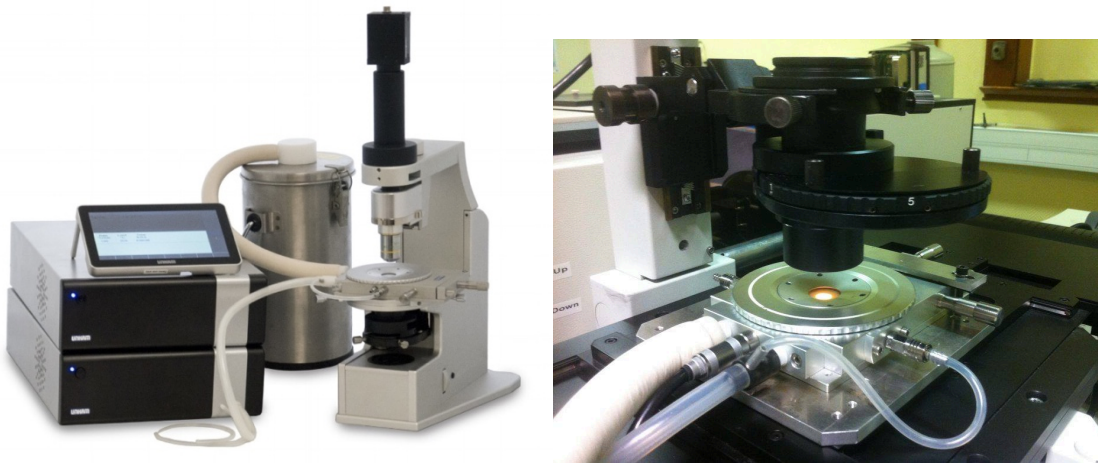


Figure III-6 : Cellule optique et contrôleur de température Linkam.

## 2. Diffraction des rayons X

### Principe de mesure

La technique de diffraction des rayons X permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline d'un échantillon. Comme il le sera présenté au chapitre IV, elle permet notamment d'identifier la symétrie du cristal et de déterminer les paramètres de maille. Cette technique d'analyse repose sur un phénomène de diffusion élastique (sans perte d'énergie). Un faisceau RX monochromatique et parallèle est considéré. La longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques  $\text{\AA}$ ). Les rayons diffusés par les atomes, ou plus précisément par leur nuage électronique, interfèrent entre eux de façon destructive ou constructive. Un flux de photons, plus ou moins important, est recueilli selon la direction de l'espace considérée. Les directions (angle d'incidence  $\theta$ ) pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase (interférences constructives) ou diffractent, satisfont la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (17)$$



où  $d$  est la distance inter-réticulaire (c'est-à-dire la distance entre deux plans réticulaires définis par les indices de Miller  $(hkl)$ ),  $\theta$  est le demi-angle de diffraction,  $n$  est l'ordre de diffraction ( $n$  : entier naturel non nul) et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X.

De manière simplifiée, les données collectées forment un diffractogramme  $I = f(2\theta)$ , composé pour un cristal de pics de diffraction dont la position ( $2\theta$ ), l'intensité  $I$  et la largeur, permettent d'obtenir des informations structurales.

### Montage et conditions expérimentales

La diffraction des rayons X a été réalisée à l'Institut Européen de Chimie et Biologie (IECB- Université de Bordeaux) avec l'aide de Brice Kauffmann. L'appareil utilisé est un diffractomètre  $\theta/2\theta$  de marque Rigaku (Rigaku FRX 3kW) équipé d'une anode tournante microfoyer ayant un rayonnement monochromatique à la longueur d'onde du cuivre  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) et d'un détecteur Dectris Pilatus 200K. Les études sur poudre ont été réalisées dans des conditions cryogéniques (entre 100K et 300K). Les cristaux de clathrates ont été positionnés, en boîte à gants (sous azote), dans des boucles en capton (diamètre :  $300 \mu\text{m}$ ) après avoir été imprégnés d'une huile de Paratone afin de les protéger de l'atmosphère ambiante (voir *Figure III-7*). Le transport des échantillons jusqu'au diffractomètre a été effectué à froid (conservation carboglace), dans des tubes scellés par du Parafilm afin de conserver l'atmosphère inerte. L'exploitation des données a été réalisée à l'aide du logiciel HighScore (PANatycal).



*Figure III-7 : Image du montage utilisé pour les expériences DRX.*

## C. Etude des propriétés dynamiques

### 1. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie par résonance magnétique (RMN) a été utilisée au cours de ce doctorat pour caractériser la composition chimique des clathrate hydrates aux différents nombres d'hydratation  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  préparés suivant le protocole décrit dans le chapitre III. De plus la technique de RMN du proton en gradient de champ pulsé (PFG- $^1\text{H}$ -NMR) a été employée afin d'explorer les phénomènes de diffusion et de déterminer les coefficients d'autodiffusion des protons au sein des différents échantillons. Dans cette partie, sera présenté le principe de la technique, les séquences utilisées ainsi que les détails des expériences réalisées.

#### Principe de la technique de Résonance Magnétique Nucléaire

La Résonance Magnétique Nucléaire est une technique de caractérisation non destructive permettant notamment d'identifier une molécule organique, d'obtenir des informations sur sa structure et son environnement. Elle est basée sur la propriété magnétique de certains noyaux atomiques possédant un spin ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{17}\text{O}$ , ...), placés dans un champ magnétique intense  $B_0$ . Cette spectroscopie, consiste en l'observation de transitions entre les différents niveaux d'énergie du système de spin. En effet, la présence d'un champ magnétique extérieur interagissant avec le spin du noyau atomique lève la dégénérescence en énergie des différents états de spin de ce dernier, il s'agit de l'effet Zeeman. Par exemple, pour un atome dont le nombre quantique de spin  $S = 1/2$ , elle permet de suivre les transitions entre deux états de spin  $\alpha$  et  $\beta$  correspondant aux états magnétiques de spin  $m_s = +1/2$  et  $m_s = -1/2$  respectivement. Ils auront chacun pour énergie :

$$E_{m_s} = -m_s \hbar \gamma B_0 \quad (18)$$

avec  $-S \leq m_s \leq +S$  et  $\hbar$  la constante de Planck réduite :  $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ J.s.rad}^{-1}$ .

Pour ce faire, une bobine supraconductrice plongée dans l'hélium liquide à 4 K est utilisée pour créer un champ statique  $\vec{B}_0$  de 10 à 20 Teslas. L'échantillon est alors placé dans ce champ

magnétique externe très intense. En présence de ce dernier, certains noyaux se comportent comme de petits aimants, ils s'ordonnent et leur aimantation s'aligne avec le champ (*Figure III-8.a*). Les moments magnétiques nucléaires  $\vec{\mu}$  s'orientent soit parallèlement (niveau d'énergie  $\alpha$ ), soit antiparallèlement (niveau d'énergie  $\beta$ ) par rapport à la direction de ce champ  $B_0$ , ce qui correspond respectivement aux états magnétiques  $m_s=+1/2$  et  $m_s=-1/2$ . La composante du champ magnétique nucléaire  $\vec{\mu}$  suivant  $\vec{B}_0$  (habituellement pris comme axe z) s'écrit alors :

$$\mu_z = \gamma \hbar m_s \quad (19)$$

avec  $\gamma$  le moment gyromagnétique caractéristique du noyau atomique considéré.

Une majorité de spins s'alignant de manière parallèle (distribution de Boltzmann), la somme vectorielle de tous les moments magnétiques nucléaires individuels conduit, à l'équilibre, à une aimantation macroscopique  $\vec{M}_0$  non nulle dirigée dans la direction du champs  $\vec{B}_0$ , comme représenté sur la *Figure III-8.a*). Lorsqu'un dipôle magnétique est placé dans un champ statique, il est soumis à un couple qui tend à le faire précesser autour de l'axe de ce champ. Le moment magnétique de chacun des noyaux prend alors une vitesse angulaire caractéristique  $\omega_0$  proportionnelle au champ appliqué  $B_0$ , aussi nommée pulsation de Larmor :

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (20)$$

La grandeur  $\omega_0$ , aussi appelée pulsation propre, définit la fréquence propre (ou fréquence de Larmor)  $\nu_0$  de rotation de l'aimantation autour de l'axe Oz :

$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} \quad (21)$$

La résonance magnétique consiste au passage du noyau d'un état énergétique favorable  $\alpha$  (parallèle à  $B_0$ ) à un état énergétique défavorable  $\beta$  (antiparallèle à  $B_0$ ). Cette transition est induite au moyen d'un second champ magnétique  $B_1$  (généralement perpendiculaire à l'axe du champ magnétique  $B_0$ ) appliqué pendant une courte durée, basculant alors l'aimantation des spins d'un angle  $\theta$  dans le plan YOZ (*Figure III-8.b*). Cependant, pour qu'il y ait résonance du noyau, l'impulsion radiofréquence (RF) appliquée doit posséder une fréquence  $\nu_{B1}$  égale à

la fréquence de précession du noyau (ou fréquence de Larmor)  $\nu_0$  :

$$\nu_{B_1} = \nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (\text{Condition de résonance}) \quad (22)$$

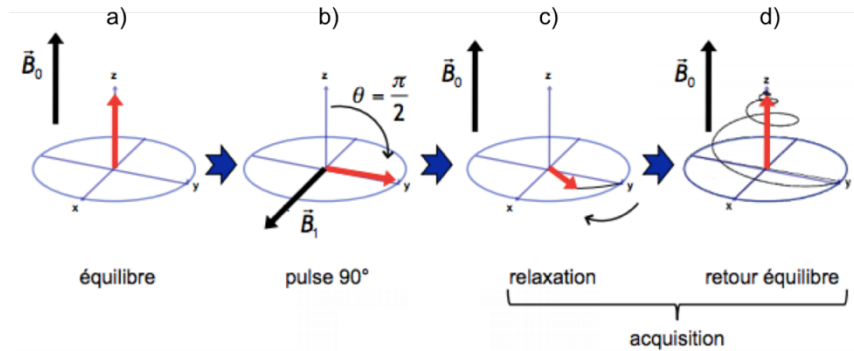
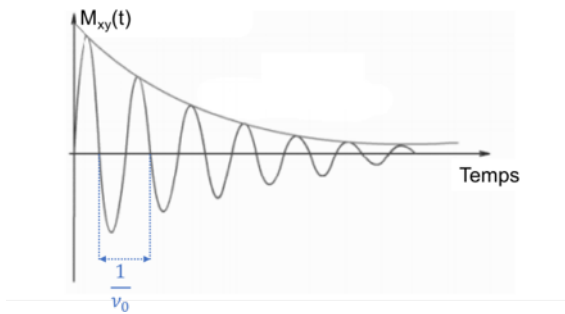


Figure III-8 : Production d'un signal en spectroscopie de résonance magnétique nucléaire<sup>6</sup>.

Lorsque la condition de résonance est respectée, les noyaux absorbent l'énergie fournie par l'onde RF et les états de peuplement des niveaux d'énergies sont perturbés (passage d'un état de spin fondamental à un état excité). On distingue deux types d'impulsions. Une impulsion  $\pi$  (basculement de  $\theta=180^\circ$ ) provoque une inversion complète des populations conduisant à un retournement de l'aimantation  $M$  dans un sens exactement opposé à l'aimantation d'équilibre  $M_0$ . Alors qu'une impulsion  $\pi/2$  ( $\theta=90^\circ$ ), comme illustré sur la Figure III-8.b), entraîne une égalisation des populations des deux états de spin  $\alpha$  et  $\beta$  conduisant à une aimantation basculée dans le plan orthogonal à  $M_0$ . De ce fait, durant l'impulsion, l'aimantation  $M_0$ , en équilibre dans  $B_0$ , s'éloigne alors de sa position d'équilibre. Au niveau macroscopique, l'aimantation résultante  $M$  acquiert une composante non nulle  $M_{xy}$  dans le plan horizontal XOY (à l'exception de  $\theta=180^\circ$ ). Une aimantation macroscopique transversale apparaît alors (Figure III-8.c) ; puis, lorsque l'impulsion cesse, le système de spin évolue librement dans le champ  $B_0$  et l'aimantation  $M$  retourne à sa position d'équilibre  $M_0$ , comme schématisé sur la Figure III-8.d). Il s'agit du phénomène de relaxation nucléaire. Les noyaux génèrent à leur tour un microchamp magnétique qui sera capté à l'aide d'une bobine réceptrice. Dans l'axe longitudinal (axe du champ magnétique  $B_0$ ), l'aimantation augmente jusqu'à retrouver son intensité initiale tandis que dans le plan transversal (plan perpendiculaire à  $B_0$ ), l'aimantation

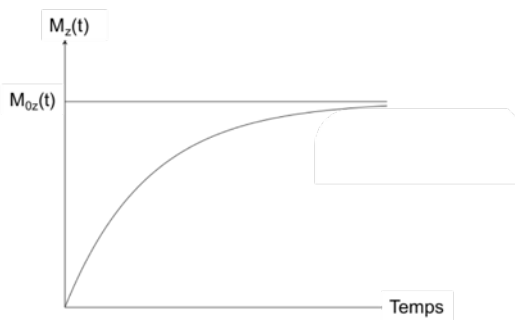
<sup>6</sup> <https://cours.espci.fr/site.php?id=41&fileid=1507>

s'annule progressivement. Une expérience de RMN consiste à mesurer le retour à l'équilibre de cette aimantation dans le plan transverse XOY, après avoir perturbé le système. Les évolutions des composantes de l'aimantation au cours du temps, après l'arrêt du champs  $B_1$ , sont décrites d'après la résolution des équations de Bloch, par :



*Relaxation spin – spin*

$$M_{xy}(t) = M_{0xy}e^{-t/T_2} \quad (23)$$



*Relaxation spin – réseau*

$$M_z(t) = M_{0z} \left( 1 - e^{-t/T_1} \right) \quad (24)$$

Figure III-9 : Evolution et représentation graphique des composantes  $M_{xy}$  (en haut) et  $M_z$  (en bas) de l'aimantation : relaxation spin-spin et spin-réseau.

où  $T_1$  et  $T_2$  sont les constantes de temps caractéristiques respectivement de la relaxation des composantes longitudinales  $M_z$  et transverses  $M_{xy}$ .

Les temps  $T_1$  et  $T_2$  sont indépendants et correspondent à deux types de phénomènes distincts, respectivement : la relaxation spin-réseau et la relaxation spin-spin. La relaxation spin-réseau (ou relaxation longitudinale), caractérisée par  $T_1$ , mesure le temps de vie moyen d'un noyau dans son état excité. C'est le temps nécessaire pour le retour à l'équilibre thermodynamique des spins qui ont été excités par l'impulsion RF. L'évolution de l'aimantation longitudinale ( $M_z$ ), lors de la relaxation, suit une courbe exponentielle gouvernée par  $T_1$  (équation (24)). Quant à la relaxation transversale, aussi appelée relaxation spin-spin, elle traduit le déphasage

des spins. Ce déphasage est lié aux interactions entre les spins nucléaires qui créent des hétérogénéités de champ provoquant ainsi des fluctuations des fréquences de précession de résonance des spins individuels. Les spins n'ayant donc pas exactement la même fréquence se déphasent rapidement (perte de la cohérence de phase de leur précession). L'évolution de l'aimantation transversale ( $M_{xy}$ ) suit une courbe exponentielle décroissante, caractérisée par le temps  $T_2$  (signal sous forme de sinusoïde amortie donnant accès à la fréquence  $\nu_0$  et dont l'enveloppe correspond à l'équation (24).

Le signal RMN est l'enregistrement de l'évolution de la composante transverse  $M_{xy}$  de l'aimantation lors de la relaxation appelée « Free Induction Decay » (FID). La transformée de Fourier permet ensuite de passer d'un signal dans le domaine des temps (FID) à un signal dans le domaine des fréquences (spectre). La transformation de Fourier du signal RMN de fréquence  $\nu_0$  qui a été détectée donne alors un pic centré à cette fréquence dont l'aire sera proportionnelle au nombre de noyaux résonant à cette fréquence (Figure III-10).

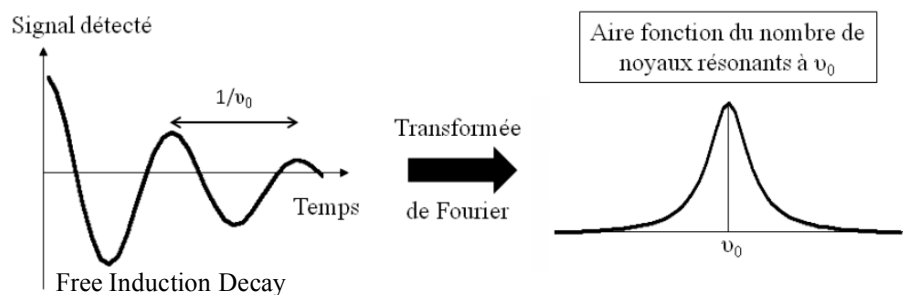


Figure III-10 : Figure X : allure d'une raie RMN après transformée de Fourier de la FID. [BED 13]

L'inhomogénéité du champ magnétique  $B_0$ , provoque également un déphasage supplémentaire des spins. La relaxation est donc généralement décrite par un temps  $T_2^*$  :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \frac{\Delta B_0}{2} \quad (25)$$

Celui-ci est inférieur à  $T_2$  car la décroissance réelle de la composante transverse de l'aimantation est amplifiée par les inhomogénéités du champ  $B_0$ . Ainsi, la décorrélation des aimantations transversales, initialement en phase, sont à l'origine d'une décroissance accélérée de la FID jusqu'à la disparition du signal, avec un temps caractéristique  $T_2^*$ . La partie réelle de la transformée de Fourier du signal mesuré donne un spectre 1D qui, après une

correction de phase, donne un pic dont la largeur à mi-hauteur permet d'obtenir  $T_2^*$ . Il faut savoir qu'une inhomogénéité de l'échantillon peut également participer à l'élargissement du pic.

Comme il a été vu précédemment la formule de la fréquence de résonance  $\nu_0$  ne dépend que du rapport gyromagnétique du noyau et du champ externe  $B_0$ . Ceci laisse penser que tous les noyaux de même type d'une molécule résonnent à une fréquence unique, ce n'est évidemment pas le cas car chaque noyau possède un environnement chimique différent qui va influencer sur sa fréquence de résonance.

Le nuage des électrons qui entoure les noyaux crée un champ magnétique local qui se superpose au champ principal  $B_0$ . Le champ effectif « ressenti » localement par le noyau  $B_{eff}$  est donc légèrement différent, il dépend de la densité électronique au voisinage de ce noyau.  $B_{eff}$  est la somme de  $B_0$  et du champ magnétique créé par les électrons et s'exprime selon :

$$B_{eff} = B_0(1 - \sigma) \quad (26)$$

où  $\sigma$  est la constante d'écran induite par les nuages électroniques voisins du spin. Sa valeur varie avec les changements d'environnement local.

La fréquence de résonance réelle de chaque noyau est donc dépendante de son environnement électronique et se note :

$$\nu_{eff} = \nu_0(1 - \sigma) \quad (27)$$

La constante d'écran étant difficilement mesurable, en pratique, la grandeur utilisée est le déplacement chimique noté  $\delta$ . Le déplacement chimique est défini par rapport à la fréquence de résonance d'un noyau d'une substance de référence :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \times 10^6 \quad (28)$$

Le déplacement chimique ne dépend pas du champ magnétique extérieur utilisé. Il s'exprime en parties par million (ppm) par rapport à la fréquence du spectromètre grâce à l'introduction du facteur  $10^6$ .

Cette relation peut également être exprimée en fonction de la constante d'écran selon :

$$\delta = \frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}} \times 10^6 \quad (29)$$

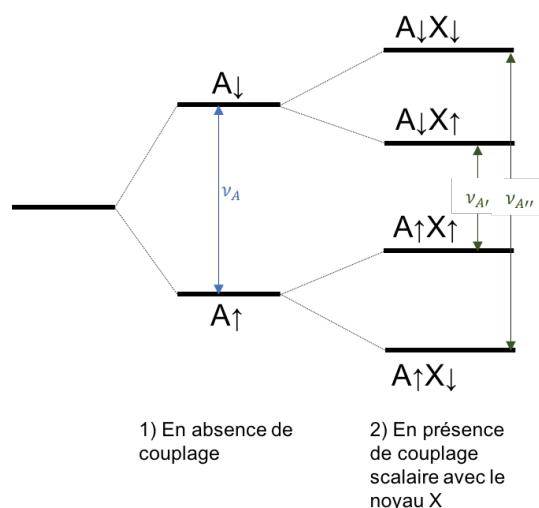
Ce qui permet de constater que plus la constante d'écran est élevée, plus le déplacement chimique diminue. On parle alors de blindage. En effet, plus un noyau est entouré d'électrons, moins il ressent le champ magnétique global  $B_0$ , et plus il est blindé. A l'inverse, une diminution de la constante d'écran, qui correspond à un noyau appauvri statistiquement en électrons (par exemple par la présence d'un atome plus électronégatif), engendre une augmentation du déplacement chimique. Cette fois-ci, le noyau est dit déblindé.

Dans un spectre RMN, de nombreuses informations sur la structure de la molécule (distances et angles des liaisons) sont présentes. Ces informations concernent notamment les interactions entre noyaux voisins, appelés couplages spin-spin ou couplages spin-scalaires. Il s'agit d'interactions indirectes entre deux spins nucléaires à travers les liaisons chimiques. Ces couplages correspondent à une levée de dégénérescence supplémentaire des niveaux d'énergie de chaque noyau, provoquant un éclatement des raies du spectre RMN en un plusieurs raies de différentes d'intensité, dont les espacements sont caractéristiques. Ces interactions magnétiques, entre noyaux, se font par le biais des électrons des liaisons. Un couplage peut être homonucléaire (entre des noyaux identiques mais d'environnement chimiques différents) ou hétéronucléaire. Le couplage n'est pas visible entre noyaux équivalents (même nature et environnement chimique similaire). La multiplicité du signal va alors dépendre du nombre de voisins impliqués dans le couplage. L'effet de couplage diminue avec la distance des liaisons et devient nul au-delà de quatre liaisons. Le couplage scalaire s'exprime en Hertz, il correspond à la différence entre les niveaux d'énergie générés par ce dernier et est caractérisé par une constante de couplage. Cette constante de couplage est indépendante du champ magnétique  $B_0$  et se note  ${}^nJ_{ij}$ , où n est le nombre de liaisons qui relient les noyaux i et j en interaction.

Prenons, comme exemple, le cas de deux noyaux d'espèces différentes A et X, possédant chacun un spin  $\frac{1}{2}$  et où le nombre de liaisons qui les sépare est inférieur à quatre. Chacun des noyaux possède deux états de spin distincts (+1/2 et -1/2). En l'absence de couplage (*Figure III-11.1*)), les noyaux A et X ne possèdent, chacun, qu'une seule fréquence de résonance (due



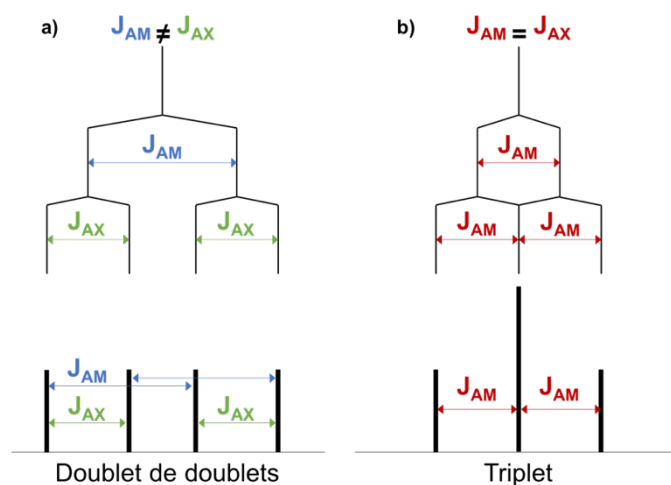
au passage d'un état de spin à un autre), notée respectivement  $\nu_A$  et  $\nu_B$ , et présentent sur leur spectre RMN respectif, un seul pic de déplacement chimique (singulet), situé respectivement à  $\delta_A$  et  $\delta_B$ . Lorsque A est en présence d'un noyau X, chaque état de spin (+1/2 et -1/2) de A peut interagir avec chaque état de spin de X. Dans ce cas, le noyau A possède quatre niveaux d'énergie se traduisant par deux nouvelles fréquences de résonance  $\nu_{A'}$  et  $\nu_{A''}$ , comme représenté à la *Figure III-11.2*). Sur le spectre RMN du noyau A, le singulet présent, en absence de couplage, est dédoublé, donnant lieu à deux raies d'égale intensité, de déplacements chimiques  $\delta_{A'}$  et  $\delta_{A''}$ , (centrées sur  $\delta_A$ ). Une situation similaire et réciproque s'applique pour le noyau X. L'intervalle entre les raies est caractérisé par la constante de couplage scalaire  $J_{AX}$ , qui est la même pour chacun des doublets des spectres RMN de A et de X.



*Figure III-11 : Les niveaux d'énergie des différents états de spins du noyau A, 1) en l'absence et 2) en présence d'un couplage avec le noyau X.*

Maintenant, si le noyau A est également couplé à un autre noyau M, lui aussi de spin  $\frac{1}{2}$  et d'environnement chimique non équivalent au noyau X, les trois noyaux du système AMX possèdent un déplacement chimique distinct et avec trois constantes de couplage différentes ( $J_{AX}$ ,  $J_{AM}$ ,  $J_{MX}$ ). Les interactions avec ce troisième noyau M provoquent un dédoublement de chacun des niveaux d'énergie du système AX vu précédemment. Pour le noyau A, il est donc engendré huit niveaux d'énergie non dégénérés et quatre fréquences de résonances, ce qui crée sur le spectre RMN du noyau A, quatre raies (centrée sur  $\delta_A$ ) aussi appelées « doublet de doublets ». L'écart entre les raies des doublets est caractérisé par les constantes  $J_{AM}$  et  $J_{AX}$ .

comme représenté, généralement sous forme d'arborescence, sur le schéma de la *Figure III-12.a*).



*Figure III-12 : Illustration du spectre RMN du noyau A dans un système de noyaux couplés AMX, dans le cas où les noyaux M et X sont non équivalents a) et équivalents b).*

Dans le cas particulier où le noyau A est impliqué dans un couplage avec deux noyaux équivalents X et M, les constantes de couplages  $J_{AM}$  et  $J_{AX}$  sont égales. Comme il est schématisé sur la *Figure III-12.b*), sur le spectre RMN du noyau A, les deux raies centrales du doublet de doublets se superposent, générant alors trois raies également espacées, centrées sur  $\delta_A$  et d'intensités relatives 1 : 2 : 1, aussi appelé triplet. De manière générale, un noyau A couplé à n noyaux X équivalents de spins  $\frac{1}{2}$ , noté  $AX_n$ , engendre un multiplet, centré sur  $\delta_A$ , de n+1 raies espacées régulièrement par la constante de couplage. Les intensités relatives de ces raies correspondent alors à la  $(n+1)^{ième}$  ligne du triangle de Pascal schématisé ci-dessous sur la *Figure III-13*.

			1			
		1	1			
	1	2	1			
	1	3	3	1		
	1	4	6	4	1	
1	5	10	10	5	1	

*Figure III-13 : Triangle de Pascal*

## Principe de la RMN du proton en gradient de champ pulsé (PFG-<sup>1</sup>H-NMR)

La technique de RMN en gradient de champ pulsé est un outil performant pour l'étude de la dynamique moléculaire [DEC 11]. L'influence de la diffusion translationnelle moléculaire sur le signal RMN a été décrite pour la première fois par Hahn en 1950 [HAH 50]. Il a montré, par des expériences, que l'amplitude de l'écho de spin peut être modifiée si les spins se déplacent durant le temps d'écho en raison de fluctuations du champ magnétique local. C'est en 1965 que Stejskal et Tanner proposent d'introduire des gradients de champs magnétiques à une séquence de type écho de spin, pour déterminer les coefficients d'auto-diffusion [STE 65]. Il sera précisé, par la suite, comment un gradient de champ magnétique permet de réaliser un marquage afin de mesurer le déplacement microscopique des spins dans l'échantillon. Cette technique de RMN en gradient de champ pulsé est appelée PFG RMN pour l'anglais « pulse field gradient » RMN et permet de mesurer la contribution de la diffusion à l'atténuation du signal.

Il existe de nombreuses séquences et combinaisons de séquences d'impulsions permettant d'accéder à différentes informations comme les temps de relaxation longitudinale et transverse, ou encore qui visent à améliorer la sensibilité.

La séquence d'impulsion la plus simple et la plus souvent utilisée se résume à une seule impulsion comme décrit lors de la présentation du principe de la technique à la *Figure III-8*. Elle consiste, après un délai  $d_1$ , à basculer l'aimantation de  $\pi/2$  (d'un angle de  $90^\circ$  par rapport au champ magnétique statique  $B_0$ ). Cette impulsion (ou « pulse ») est générée par le spectromètre, qui effectue également l'acquisition du signal. Le temps  $d_1$  est ajouté en début de séquence afin de permettre au système de se remettre à l'équilibre entre deux séquences impulsion-acquisition, lorsque cette dernière est répétée un certain nombre de fois.

➤ Séquence de Spin écho

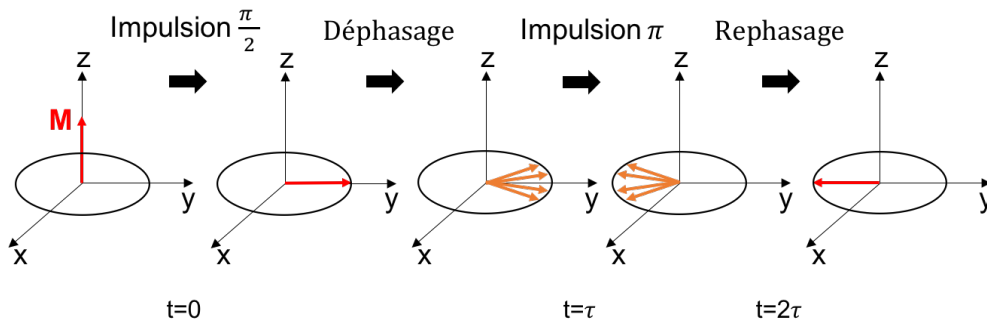


Figure III-14 : Principe de l'écho de spin.

Le mécanisme de la séquence d'écho de spin, dont la plus connue est l'écho de Hahn, est présentée sur à la *Figure III-14*. Son principe consiste dans un premier temps, comme pour toutes mesures de relaxation, à basculer l'aimantation macroscopique de l'échantillon dans le plan transverse  $XY$  par une impulsion d'angle  $\pi/2$ . En raison des inhomogénéités du champ magnétique, les moments magnétiques se déphasent rapidement, ils tournent à des vitesses différentes. Les moments magnétiques nucléaires « rapides » prennent de l'avance sur les moments magnétiques « lents ». La composante transversale de l'aimantation commence alors à se défocaliser. Une impulsion d'angle  $\pi$  permet alors d'inverser les moments magnétiques (situation symétrique). Les moments magnétiques « lents » se retrouvent en avance et les « rapides » en retard comme si l'impulsion  $\pi$  avait produit un renversement du temps. Mais ayant conservé leur vitesse de précession, ces derniers sont toujours plus rapides et vont rattraper les moments magnétiques qui les précèdent. L'aimantation est alors progressivement refocalisée (aimantation de chacun des noyaux en phases) conduisant à la formation d'un écho avant de se redéphaser. Ce processus permet d'éliminer la décroissance du signal provenant de l'inhomogénéité du champ mais n'empêche pas la décroissance due à la relaxation spin-spin.

Ce processus de refocalisation, qui permet d'éliminer les inhomogénéités du champ, n'est totalement « efficace » que si les spins ne se déplacent pas durant le temps d'écho. En effet, durant le processus de refocalisation les molécules sont susceptibles d'être animées d'un mouvement de translation. Si un noyau est soumis à un champ magnétique qui diffère d'un point à l'autre de l'échantillon ( $\neq$  fréquence de précession), il apparaît des déphasages

supplémentaires qui ne sont, cette fois-ci, pas refocalisés par l'écho de Hahn. Une atténuation supplémentaire du signal est alors observée, elle est proportionnelle au coefficient d'auto-diffusion D.

- Séquences Pulse Field Gradient (Stimulated) Spin Echo : mesures du coefficient d'auto-diffusion par RMN du proton.

Après avoir mis en évidence l'influence de la diffusion moléculaire sur les mesures RMN, la possibilité d'étudier la translation des molécules a été rendue possible en introduisant à une séquence d'écho de spin, une inhomogénéité contrôlée par l'utilisation d'impulsions de gradient de champ statique. Cette séquence de Stejskal et Tanner, présentée à la *Figure III-15.A*), est appelée PFG-SE pour l'anglais Pulse Field Gradient Spin Echo [PAG 17]. Elle se déroule en trois étapes principales. Tout d'abord, afin de sensibiliser le signal RMN à la diffusion, un gradient de champ  $\vec{g}$  d'intensité g et de durée  $\delta$  (voir *Figure III-15*) est appliqué sous forme d'impulsion, après avoir basculé l'aimantation dans le plan transversal (RF à  $\pi/2$ ). Ce dernier entraîne un déphasage progressif d'intensité différente selon la position des spins dans le tube (« défocalisation » de l'aimantation). Cette première étape qui consiste, grâce à un gradient, à « marquer » les spins en fonction de leur position, permet de donner une phase au signal RMN de l'aimantation des spins diffusants. Elle est appelée étape de « codage de l'information ». La dépendance spatiale du degré de déphasage se note alors :

$$\phi(t) = \underbrace{\gamma B_0 t}_{\text{Champ statique}} + \underbrace{\gamma \int_0^t \vec{g}(t') \cdot \vec{r}(t') dt'}_{\text{Gradient appliqué}} \quad (30)$$

Le degré de déphasage dépend de l'intensité du gradient appliqué (g), de sa durée d'application (t), de la position du spin durant ce temps ( $\vec{r}$ ) et du type de noyau observé ( $\gamma$ ).

Une fois la première phase terminée, les spins diffusent librement durant un temps donné, noté  $\Delta$  (temps de diffusion). La dernière étape consiste à appliquer une impulsion  $\pi$  inversant les cohérences, qui seront ou non compensées (s'il y a un phénomène de diffusion) par

l'application d'une seconde impulsion avec un gradient de même intensité et de même durée que la première. Cette dernière étape de déphasage spatial inversé des spins est appelée « décodage de l'information ». La « refocalisation » de la totalité du signal ne sera pas parfaite si les spins ont diffusé durant le temps  $\Delta$  générant une atténuation du signal de l'écho. L'atténuation du signal RMN (S) s'exprime selon :

$$S \propto S_0 \underbrace{e^{-\gamma^2 g^2 \delta^2 D (\Delta - \frac{\delta}{3})}}_{\text{Atténuation due à la diffusion}} \cdot \underbrace{e^{-\frac{2\tau}{T_2}}}_{\text{Atténuation due à la relaxation}} \quad (31)$$

où le terme  $(\Delta - \frac{\delta}{3})$  permet de prendre en compte les phénomènes de translation moléculaire durant le temps de diffusion  $\Delta$  et les temps d'impulsions de gradient  $\delta$ .  $\tau$  est le temps entre l'impulsion  $\pi/2$  et l'impulsion  $\pi$ .

En pratique, des expériences successives sont enregistrées en augmentant progressivement la valeur du gradient afin de maintenir constant le facteur dû à la relaxation ( $e^{-\frac{2\tau}{T_2}}$ ) (signal lorsque les spins ne diffusent pas) et donc de pouvoir déterminer le coefficient de diffusion D à partir de l'évolution du signal en fonction de la valeur du pulse de gradient. Ainsi, en normalisant, les signaux des différents échos, l'équation décrivant l'atténuation du signal (E) s'écrit selon :

$$E = \frac{S}{S_0 \cdot e^{-\frac{2\tau}{T_2}}} \quad (32)$$

$$E = \exp(-kD) \quad (33)$$

$$\text{Ou } k = \gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \frac{\delta}{3}) \quad (34)$$

Tous les paramètres étant connus, il est alors possible de déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce qui correspond à l'inverse de la pente (-D) du tracé de  $\ln(E)$  en fonction de k.

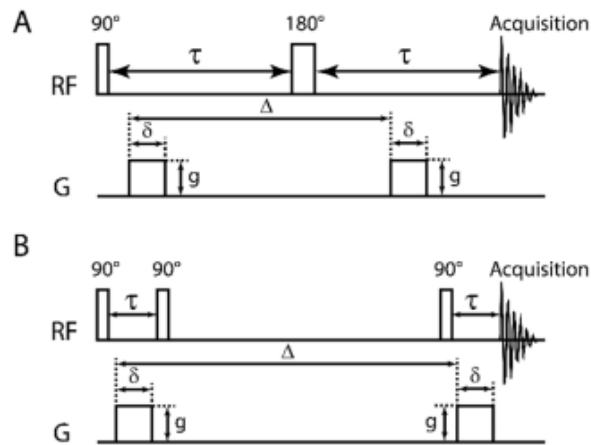


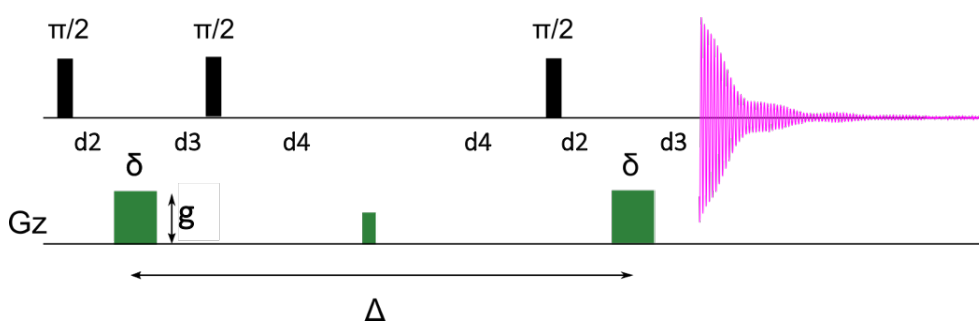
Figure III-15 : Séquences d'impulsions élémentaires utilisées pour mesurer la diffusion par RMN [PAG 17]. Les séquences d'impulsions sont basées sur un écho de spin PFG-SE (A) ou un écho stimulé PFG-STE (B).

Pour la séquence PFG-SE, *Figure III-15.A*), les spins relaxent transversalement (dans le plan  $xy$ ), et c'est le temps de relaxation transverse  $T_2$  qui intervient dans l'équation décrivant le signal de l'écho (voir *équation (31)*). Ce temps de relaxation transverse  $T_2$  est un paramètre limitant et il est nécessaire de vérifier que le temps total de la séquence lui est bien inférieur. La séquence PFG-SE est adaptée dans le cas où  $T_1 \approx T_2$  (où  $T_2$  est suffisamment long), permettant ainsi de réaliser des mesures fiables de coefficients de diffusion, ayant un ordre de grandeur supérieur ou égal à  $10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cependant, dans le cas des systèmes confinés ou visqueux, c'est-à-dire lorsque  $T_2$  est trop petit et que le temps nécessaire à l'observation de la diffusion ( $\Delta$ ) devient long par rapport à ce dernier, la séquence utilisée est alors la PFG-STE (de l'anglais « Pulsed Field Gradient Stimulated Echo»). Cette séquence, présentée à la *Figure III-15.B*), consiste à amener l'aimantation le long de l'axe  $Z$ , de sorte que la relaxation dépende majoritairement du temps de relaxation longitudinale  $T_1$  (car  $T_1 \gg T_2$ ). Pour ce faire, l'impulsion  $\pi$  est remplacée par deux impulsions  $\pi/2$ . Ainsi, la procédure de cette séquence permet de marquer spatialement l'aimantation longitudinale. La relaxation des spins s'effectue donc principalement le long de l'axe  $z$  ( $T_1$ ) durant le temps de diffusion  $\Delta$ . L'équation décrivant l'atténuation du signal reste néanmoins la même que celle présentée pour la séquence PFG-SE (*équation (31)*). Pour l'observation de systèmes ayant des mouvements de diffusion long ( $D < 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), la séquence PFG-STE est préférée.

Les expériences de RMN du fluor ( $^{19}\text{F}$ ) et du phosphore ( $^{31}\text{P}$ ) ont été réalisées à l'Institut de Chimie Moléculaire d'Orsay (ICMMO-Université Paris Sud d'Orsay), avec l'aide de Patrick Judeinstein. Le spectromètre utilisé est un spectromètre RMN Bruker Avance 400 ( $B_0=9,4$  Teslas) équipé d'une sonde Bruker duale large bande de 5mm, les 2 canaux permettant de sonder en alternance les noyaux atomiques de fluor ( $^{19}\text{F}$ ) et de phosphore ( $^{31}\text{P}$ ) au cours des différentes expériences de caractérisation. Les échantillons  $\text{HPF}_6 \cdot 5,4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  ont été chauffés à  $30^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes et placés dans des tubes RMN en teflon de largeur 5mm jusqu'à une hauteur de 5mm. Seul un petit volume est introduit dans les tubes afin que la totalité de l'échantillon étudié se retrouve dans les bobines RMN. Une fois préparés, les tubes RMN ont été conservés au congélateur à  $T=-28^\circ\text{C}$  et à  $T=-15^\circ\text{C}$  durant le transport (en dessous de leur température de fusion). Au cours des études RMN, le contrôle de la température est effectué à l'aide d'un système Bruker BVT300 avec une régulation de  $\pm 0,5\text{K}$ . Une calibration en température a été réalisée au préalable, en utilisant un échantillon de référence méthanol/méthanol  $\text{d}_4$  permettant de calculer le décalage existant entre la valeur affichée par le contrôleur et la température réelle à l'intérieur de l'échantillon (courbes en annexe). Les spectres RMN ont été enregistrés en suivant un cycle thermique qui consiste, dans un premier temps, à refroidir l'échantillon à une température de 150K, puis à le réchauffer (en passant par les températures 170K, 190K, 230K, 250K, 270K et 305K) avec un temps de stabilisation de 20 minutes avant chaque enregistrement, pour chaque température. Les mesures sont effectuées successivement pour chaque température en RMN  $^{19}\text{F}$  et  $^{31}\text{P}$ , le  $^{19}\text{F}$  est observé en accordant la bobine  $^1\text{H}$  à 376.50 MHz, et le  $^{31}\text{P}$  via le canal X à 161.98 MHz. Les longueurs des pulses  $\pi/2$  ont été calibrées respectivement à  $19\mu\text{s}$  et  $15\mu\text{s}$ . Chaque spectre a été réalisé avec une accumulation de 16 scans. Des temps de répétition (délai entre deux pulses) de 10s et 30s ont été utilisés respectivement pour le fluor et le phosphore, de façon à être bien supérieurs à  $5T_1$  (déterminés de façon qualitative à température ambiante sur un échantillon fondu) et rendre ces analyses les plus quantitatives possibles. Les spectres RMN ont été traités (phasage et ligne de base) avec l'aide du logiciel MestReC.



Les expériences de RMN du proton en gradient de champ pulsé (PFG- $^1\text{H-NMR}$ ), ont été effectuées au Laboratoire de Physique des Solides (LPS) à l'Université Paris-Sud d'Orsay. Elles ont été réalisées avec un spectromètre développé au laboratoire autour d'un aimant Oxford à 9.4T, équipé d'une sonde de diffusion Doty. Les études ont été effectuées à différentes températures, contrôlées par un système Bruker BVT2000 avec une régulation de  $\pm 1\text{K}$ . Une calibration en température a été effectuée au préalable selon la procédure standard en utilisant un échantillon de référence méthanol/méthanol  $\text{d}_4$ . La fréquence de résonance du  $^1\text{H}$  est de 400.10MHz, la durée des pulses  $\pi/2$  a été fixée à  $8\mu\text{s}$  et les gradients de champ ont été étalonnés à partir de la mesure du coefficient de diffusion de l'eau. Les mesures des coefficients de diffusion ont été réalisées selon la méthode d'écho-stimulé avec une séquence PFG-STE, présentée sur la *Figure III-16*, ci-dessous. En comparaison avec la séquence PFG-STE exposée précédemment dans la partie *CHAPITRE III.C.1*, un faible gradient intermédiaire est ajouté, permettant d'éviter les signaux parasites (échos non liés à la diffusion). La magnitude du gradient de champ pulsé  $g$  varie entre 21 et  $1282\text{ G.cm}^{-1}$ . Le coefficient de diffusion,  $D$ , est déterminé à partir de l'équation (33) (dans le cas d'un système monomodal).



*Figure III-16 : Séquences d'impulsions élémentaires utilisées pour mesurer la diffusion par RMN de nos échantillons.*

Les échantillons étudiés  $\text{HPF}_6.n\text{H}_2\text{O}$  ayant pour nombre d'hydratation  $n = 5,4 ; 6 ; 7,2$  et  $7,67$  ont subi le même cycle thermique que lors des autres expériences de caractérisation, c'est à dire en commençant par stabiliser l'échantillon à basse température (170K), puis en le réchauffant jusqu'à 280K, en passant par des paliers de températures (200K, 230K, 250K) stabilisées durant 20 minutes. Une atténuation du signal d'écho (représentative d'un mouvement diffusif) n'apparaît qu'à partir de 220K et ne devient suffisamment intense pour être exploitable lors des études de diffusion, qu'à 250K. Trois types d'expériences (dites « general », « slow » et « fast ») avec des paramètres différents (*Figure III-17* et *Tableau III-1*)

ont été menés pour chacune des températures dans le but de sonder au mieux les différents modes de diffusion. En effet, il arrive que la décroissance du signal ( $E$ ) en fonction du gradient et des constantes expérimentales ( $k$ ) puisse s'écarter du cas classique :  $\ln(E) = -kD$ , ne permettant pas de retrouver un comportement linéaire.

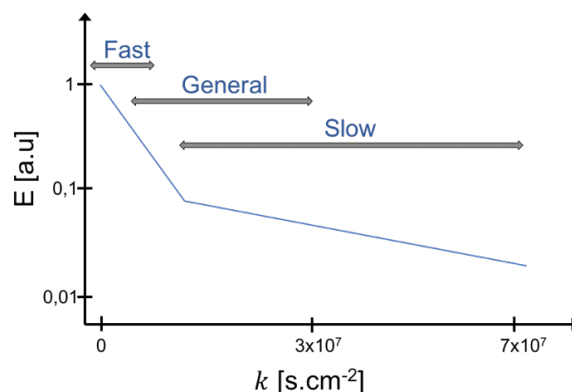


Figure III-17 : Représentation de l'atténuation du signal de l'écho de spin en fonction du gradient de champ appliqué et des trois régimes de mesures utilisés.

	« General »	« fast »	« slow »
$g$ (V)	0,1 → 6	0,1 → 2	0,1 → 5
$\delta$ (ms)	1	1	2
$\Delta$ (s)	2	2	2
$d_2, d_3, d_4$ (ms)	5	5	5
Nombre de scans	80	48	180
Nombre de boucles	10	16	10

Tableau III-1 : Conditions pour les 3 types d'expériences de RMN du proton en gradient de champ pulsé (où  $1V=213,53 \text{ G.cm}^{-1}$ ).

Différents phénomènes peuvent être à l'origine de l'atténuation non classique du signal RMN. Elle peut être due à la superposition ou à la proximité des signaux de plusieurs molécules possédant des coefficients de diffusion distincts. Le signal détecté est alors représenté par la distribution des coefficients de diffusion de chaque espèce moléculaire qui y contribue. Dans le cas de  $n$  molécules ayant chacune leur propre coefficient de diffusion  $D_x$ , l'équation qui décrit l'atténuation du signal est alors fonction de  $n$  exponentielles :

$$E = \sum_{x=1}^n p_x \cdot \exp(-kD_x) \quad (35)$$

où  $p_x$  est la proportion relative de chaque composante.

D'autres causes peuvent également être à l'origine d'une atténuation, qualifiée de non classique, du signal RMN. Si les échantillons présentent des hétérogénéités à grande échelle (supérieures à la distance sondée durant l'acquisition), une molécule ne rencontre pas le même nombre « d'obstacles » suivant l'endroit où elle se trouve dans l'échantillon. Cela signifie qu'en fonction de sa localisation dans l'échantillon, la même molécule peut avoir des comportements différents qui sont donc caractérisés par plusieurs coefficients de diffusion.

## 2. Mesures de conductivité par spectroscopie d'impédance

### Principe de mesure

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique de caractérisation qui permet d'étudier le comportement de la cellule en fonctionnement à un point de régime stationnaire. Le principe consiste à mesurer la réponse d'un système électrochimique à une perturbation alternative de fréquence variable et de faible amplitude autour du point de fonctionnement étudié.

Pour cela une tension alternative  $E(\omega) = E_0 \exp(i\omega t)$ , de faible amplitude  $E_0$  et de pulsation variable  $\omega$  ( $\omega=2\pi\nu$  où  $\nu$  est la fréquence), est appliquée aux bornes de la cellule électrochimique et le courant alternatif  $I(\omega) = I_0 \exp(i\omega t + \varphi)$  traversant celle-ci est mesuré. L'impédance du système notée  $Z(\omega) = |Z| \exp(-i\varphi)$ , est alors définie comme le rapport de la tension appliquée sur le courant mesuré :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (36)$$

$Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut être représenté en coordonnée polaire par son module  $|Z|$  et sa phase  $\varphi$  ou bien en coordonnées cartésiennes par ses parties réelle  $Re(Z) = Z'$  et imaginaire  $Im(Z) = Z''$  :

$$Z(\omega) = Z' + iZ'' = |Z| \cos\varphi + i|Z| \sin\varphi \quad (37)$$

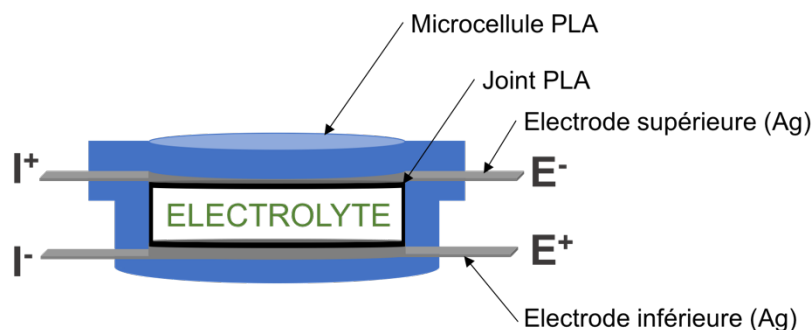
Plusieurs représentations permettant de décrire l'impédance existent (représentation de Nyquist, représentation de Bode...). Celle utilisée pour les mesures réalisées sur notre électrolyte est la représentation de l'impédance dans le plan complexe de Nyquist où à chaque fréquence, l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance  $-Z''$  est reportée en fonction de la partie réelle  $Z'$  dans un repère orthonormé :  $-Im(Z) = f(Re(Z))$ . Le vecteur impédance, en fonction de la pulsation, décrit dans le plan complexe une courbe caractéristique du système étudié. C'est à partir de ce diagramme que peut être déterminée la résistance  $R_e$  de l'électrolyte, et donc sa conductivité électrique (ionique)  $\sigma_e$ , grâce à la relation :

$$\sigma_e = \frac{1}{R_e} \frac{l}{S} \quad (38)$$

où  $l$  et  $S$  sont respectivement l'épaisseur et la section de l'électrolyte.

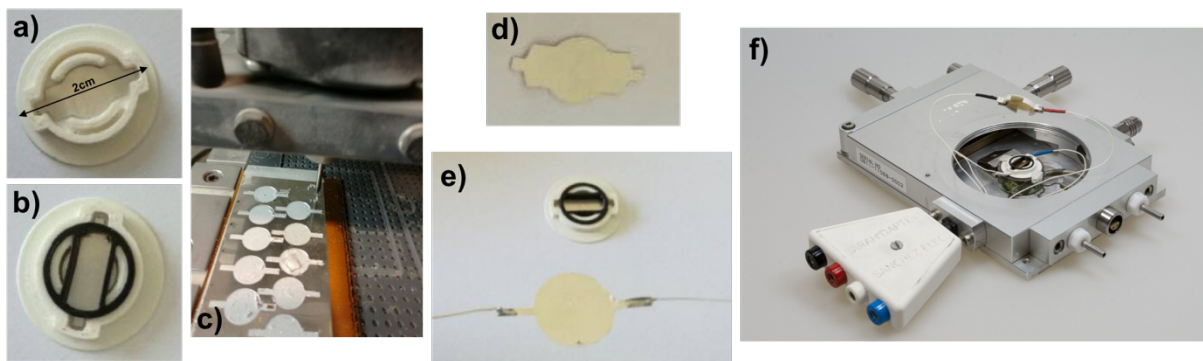
#### Développement d'une cellule de mesure basse température et conditions expérimentales

Afin d'effectuer les mesures de conductivité sur un clathrate hydrate d'acide sous atmosphère et température contrôlées (azote), une cellule de mesure miniature a été élaborée au sein de l'ISM (UMR5255 CNRS - Université de Bordeaux), selon le schéma de la *Figure III-18*, par impression 3D avec l'aide de Julien Sanchez (ISM). Les mesures SIE ont été réalisées à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-Université de Bordeaux) avec l'aide de Fabrice Mauvy et Sébastien Fourcade.



*Figure III-18 : Schéma de principe de la cellule développée pour les mesures de spectroscopie d'impédance.*

Le clathrate est maintenu entre deux électrodes d'argent d'épaisseur 0,15 mm, découpées par fraisage numérique (*Figure III-19.c*). Le corps de la cellule est entièrement fabriqué en PLA (acide polylactique) (*Figure III-19a* et *b*). Son épaisseur totale de 3 mm et son diamètre de 14 mm ont permis d'introduire ce dispositif dans une cellule environnementale (platine Linkam) comme présenté à la *Figure III-19.f*). Un boîtier adaptateur a été conçu pour l'extérieur de la linkam, permettant de réaliser les branchements à l'appareil de mesure (*Figure III-19.f*)).

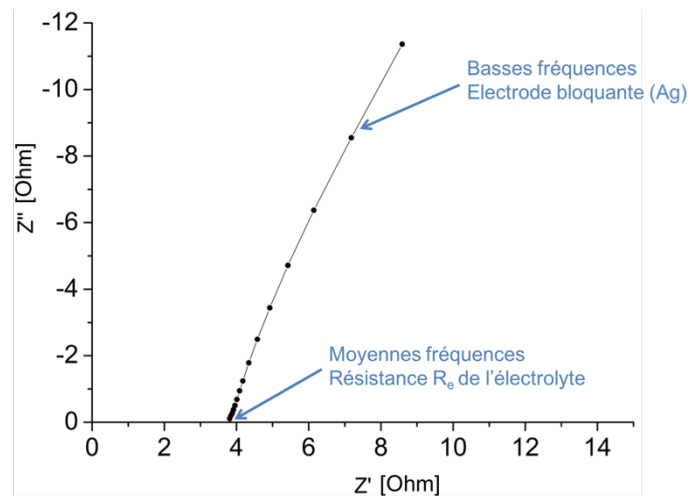


*Figure III-19 : Photos de la conception de la cellule de mesure miniature : a) et b) socle de la cellule avec et sans joint, c) découpe des électrodes par fraisage numérique, d) et e) électrodes inférieure et supérieure, f) cellule de mesure dans la platine Linkam.*

La conductivité ionique du clathrate a été mesurée dans une configuration à deux électrodes dite « faux 4 points ». Les mesures de SIE ont été effectuées en utilisant un Autolab PGSTAT 302 équipé d'un analyseur de réponse en fréquence (FRA) dans la gamme de  $10^6$  à 100 Hz avec une amplitude de signal de 50 mV et une intensité de courant continu ( $I_{DC}$ ) nulle. Les mesures ont été enregistrées entre 100K et 290K avec un temps de stabilisation de 30 minutes pour chaque température. Afin d'étalonner le système, des mesures de référence ont tout d'abord été réalisées en fonction de la température, dans une cellule identique, avec une solution KCl de concentration 0,1 mol/L. En utilisant les valeurs de conductivité obtenues dans la littérature, ces mesures ont permis de déterminer la constante de cellule ( $K_{cell}$ ), caractéristique de la géométrie et donnée par :

$$K_{cell} = \frac{l}{S} = \frac{\sigma_{KCl}}{R_{KCl} (exp)} \quad (39)$$

La *Figure III-20* montre un exemple de diagramme d'impédance présenté dans le plan de Nyquist pour un clathrate hydrate d'acide  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$  à 250K.



*Figure III-20* : Diagramme d'impédance du clathrate  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$  enregistré à 250K

Comme indiqué précédemment, c'est à partir de ce diagramme qu'est déterminée la conductivité électrique du clathrate :

$$\sigma_e = \frac{K_{cell}}{R_e (exp)} \quad (40)$$

Comme l'indique la *Figure III-20*, la valeur de la résistance  $R_e$  est donnée par l'intersection de la courbe et de l'axe des abscisses. L'analyse des diagrammes d'impédance a permis de déterminer la conductivité des clathrates à différentes températures et d'établir les courbes présentées dans le chapitre VI.



## CHAPITRE IV.

# Structures des hydrates d'acide hexafluorophosphorique





## Introduction

L'objectif de ce chapitre est de caractériser les clathrates d'acide hexafluorophosphorique grâce à la spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X. Comme il a été présenté au chapitre II, il s'agit de techniques parfaitement adaptées à l'étude de ces systèmes puisqu'elles sont capables d'apporter un très grand nombre d'informations sur les structures cristallines formées, leurs conditions de formation, leur stabilité ou encore le remplissage des cages [BRO 17]. Les informations obtenues par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X, concernant notamment la structure de ces systèmes, pourront être reliées aux résultats des publications antérieures.

Comme présenté au chapitre II, le clathrate d'acide hexafluorophosphorique  $\text{HPF}_6$  peut cristalliser, selon deux types de structure aux propriétés physiques différentes [CHA 08]. La structure I (notée SI) est composée de deux types de cages (les petites cages  $5^{12}$  et les grandes cages  $5^{12}6^2$ ) dans lesquelles l'ion  $\text{PF}_6^-$  occupe uniquement les grandes cages [MOO 87], tandis que la structure VII (SVII) ne possède qu'un seul type de cage  $4^66^8$  qui sont toutes occupées [BOD 55]. Dans un premier temps, une caractérisation des différents échantillons  $\text{HPF}_6 \cdot 5,4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$ , synthétisés suivant le protocole décrit précédemment, a été menée par diffraction des rayons X (DRX), afin d'identifier leurs structures cristallographiques. En effet, les clathrate hydrates d'acide hexafluorophosphorique ( $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) ont souvent été étudiés par DRX et les travaux antérieurs montrent que la structure cristallographique du clathrate dépend de son nombre d'hydratation ( $n$ ) [BOD 55, WIE 86, MOO 87, CHA 08], mais également de la température [CHA 08] (détaillé dans le chapitre II).

Pour rappel, d'après la littérature, les clathrates dont le nombre d'hydratation est inférieur ou égal à 6, présentent une structure de type VII décrite par le groupe d'espace  $Im\bar{3}m$  avec un paramètre de maille de 7,678 Å à 291K [BOD 55]. Cette structure cubique est conservée à basse température (jusqu'à 93K [CHA 08, WIE 86]). Il faut souligner le résultat contradictoire obtenu par Cha et *al.*, pour le nombre d'hydratation  $n=6$ . En effet, leur étude de l'échantillon  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  par DSC [CHA 08] suggère que cet hydrate présenterait deux types de structure en fonction de la température : SI à basse température et SVII à haute température. Pour les clathrates ayant un nombre d'hydratation supérieur à 6, une transition structurale a été

clairement mise en évidence par DSC à une température d'environ 220K (fonction du nombre d'hydratation) [CHA 08]. Les études antérieures réalisées par DRX ont montré qu'au-dessus de 230K, les clathrates présentent une structure SVII ; aux températures inférieures ils adoptent une structure cubique SI décrite par le groupe d'espace  $Pm\bar{3}n$  avec un paramètre de maille de 11,774 Å à 111K [MOO 87]. Néanmoins, les résultats obtenus en DRX par Mootz et Cha, pour le nombre d'hydratation 7,67, divergent à basse température. Les diffractogrammes obtenus à basse température par Mootz et *al.*, présentent uniquement des pics de la structure I, tandis que ceux obtenus par Cha et *al.*, présentent un mélange de structure SI et SVII. Ainsi, les expériences réalisées dans ce chapitre visent à suivre la structure des trois clathrates synthétisés à  $n=5,4$  ; 6 et 7,67 en fonction de la température et tentent, pour la première fois, de mettre en évidence par DRX, la transition de structure SI  $\rightarrow$  SVII attendue pour l'échantillon  $HPF_{6,7,67}H_2O$ .

Afin de mieux comprendre l'influence du nombre d'hydratation sur la formation des différentes structures, des études des clathrates  $HPF_6.nH_2O$  seront également menées par spectroscopie Raman. Cette technique permettra une caractérisation non destructive et non invasive des échantillons dans un environnement contrôlé. Elle offrira également la possibilité de réaliser une analyse spatiale à l'échelle du micromètre. L'objectif est également de comprendre les modifications chimiques des clathrate hydrates d'acide hexafluorophosphorique associées aux changements structuraux SI-SVII. Ces premières études de caractérisation, en particulier par spectroscopie Raman, des systèmes  $HPF_6.nH_2O$  se sont avérées essentielles pour la compréhension de leurs propriétés, puisqu'à notre connaissance aucun travaux de la littérature ne traite de ce sujet.

Enfin, la spectroscopie Raman a été utilisée en premier lieu, pour déterminer et confirmer le nombre d'hydratation des clathrates formés en suivant le protocole détaillé au chapitre III. La mise en place de cette méthode de détermination du nombre d'hydratation du clathrate  $HPF_6.nH_2O$  par spectroscopie Raman est un point clé de ce travail permettant de s'assurer de la reproductibilité des échantillons élaborés.

## A. Détermination du nombre d'hydratation par spectroscopie Raman

La première étape de l'analyse a consisté à déterminer le nombre d'hydratation « n » de l'hydrate récupéré suite à la congélation de la solution commerciale (appelé « germe » d'hydrate) ainsi que celui des divers hydrates préparés en diluant ces germes avec une fraction d'eau, notée  $\Delta n$  (préparation des échantillons détaillée au chapitre III). D'après des mesures de DSC présentées dans la littérature [CHA 08], il est connu, d'une part, que le point de fusion de l'hydrate d'acide hexafluorophosphorique dépend du nombre d'hydratation et d'autre part que l'hydrate  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  présente la température de fusion la plus élevée (Figure IV-1).

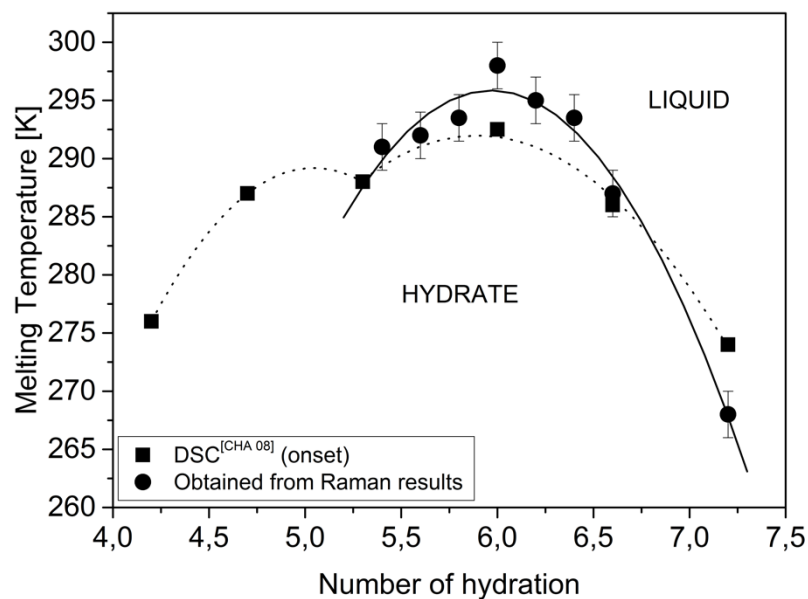


Figure IV-1 : Points de fusion des clathrates de  $\text{HPF}_6$  pour différents nombres d'hydratation, déterminés par spectroscopie Raman (cercle), en comparaison avec les résultats de DSC présentés dans la littérature (carré) [CHA 08].

Afin de déterminer les points de fusion des divers hydrates préparés, les différents échantillons (clathrates à différents nombres d'hydratation) ont été étudiés grâce à la diffusion Raman.

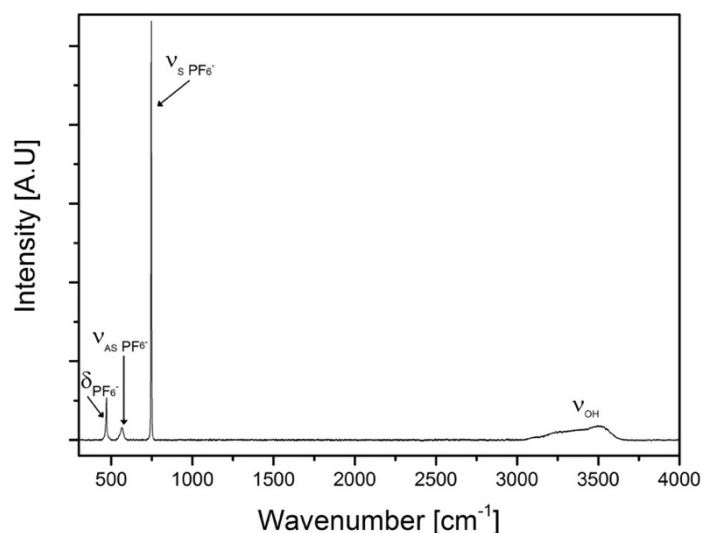


Figure IV-2 : Spectres Raman à 250 K de l'hydrate hexafluorophosphorique (appelé germe d'hydrate) récupéré à partir de la congélation d'une solution commerciale.

Dans un premier temps, le spectre Raman de germes d'hydrates a été enregistré à 250K. Il est présenté à la Figure IV-2. La bande à 3600  $\text{cm}^{-1}$  est associée au mode d'élongation des molécules de  $\text{H}_2\text{O}$ . De plus, ce spectre présente également des bandes caractéristiques de l'anion invité  $\text{PF}_6^-$ . Les modes d'élongation symétrique ( $\nu_{S\text{PF}_6^-}$ ) et antisymétrique ( $\nu_{AS\text{PF}_6^-}$ ) de cet ion sont observés respectivement à 746  $\text{cm}^{-1}$  et 566  $\text{cm}^{-1}$ , le mode de déformation ( $\delta_{\text{PF}_6^-}$ ) se situe, quant à lui, à 470  $\text{cm}^{-1}$ . Le mode d'élongation symétrique de l'ion  $\text{PF}_6^-$  est le plus intense. Il est connu pour être particulièrement sensible à son environnement. Un suivi de sa fréquence en fonction de la température a été réalisé pour le germe d'hydrate et est présenté à la Figure IV-3.

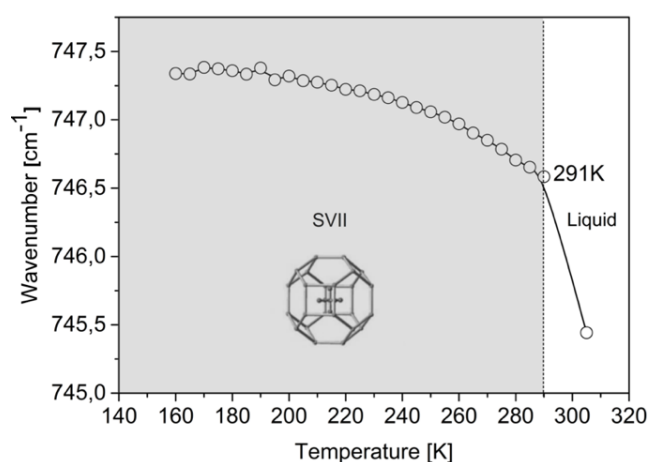


Figure IV-3 : Evolution de la fréquence de la bande d'élongation symétrique ( $\nu_{S\text{PF}_6^-}$ ) du germe d'hydrate d'acide hexafluorophosphorique en fonction de la température.

Les mesures Raman ont été effectuées de 140K à 305K avec un pas de 5K et une vitesse de chauffe de 10 ° C / min. L'échantillon est stabilisé à chaque température durant 2 minutes avant l'enregistrement du spectre Raman dont le temps d'acquisition est également de 2 minutes. Une variation brutale de la fréquence est observée à 290K sur la *Figure IV-3*. Elle est associée à la fusion de l'hydrate. Le mode d'élongation  $\nu_{S_{PF_6^-}}$  se comportant comme une véritable sonde de l'environnement moléculaire, une telle étude Raman peut permettre de déterminer la température de fusion des hydrates. L'étude présentée à la *Figure IV-3* pour le germe d'hydrate, a été répétée de façon identique, pour les hydrates  $HPF_6 \cdot (n+\Delta n)H_2O$  préparés avec différents nombres d'hydratation  $n+\Delta n$  avec  $\Delta n = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4$  et 1.8 . Le maximum des points de fusion des hydrates a été mesuré pour  $\Delta n = 0,6$ . D'après les travaux de la littérature sur l'évolution du point de fusion des clathrate hydrates  $HPF_6 \cdot nH_2O$  en fonction du nombre d'hydratation [CHA 08], cette observation indique que l'hydrate  $HPF_6 \cdot (n+0,6)H_2O$  correspond à l'hydrate  $HPF_6 \cdot 6H_2O$ . En d'autres termes, le germe d'hydrate récupéré de la solution commerciale correspond à l'hydrate de  $HPF_6 \cdot 5,4H_2O$ . Sur la base de cette analyse, la figure 4 montre la comparaison de ces températures de fusion déterminées par spectroscopie Raman (cercle) avec celles déterminées par DSC (carré) [CHA 08] pour les différents nombres d'hydratation. La *Figure IV-1* permet de constater un bon accord entre les deux ensembles de données. Cependant, un léger décalage des températures de fusion déterminées par Raman peut être observé par rapport à celles déterminées par DSC, en raison de l'utilisation d'une rampe de température différente durant les expériences.

## B. Etude des structures cristallines par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes obtenus à différentes températures pour les échantillons  $HPF_6 \cdot 5,4H_2O$  et  $HPF_6 \cdot 6H_2O$  sont présentés à la *Figure IV-4*. L'analyse a été effectuée de la plus basse température (100K) vers la plus haute température (ici 275K).

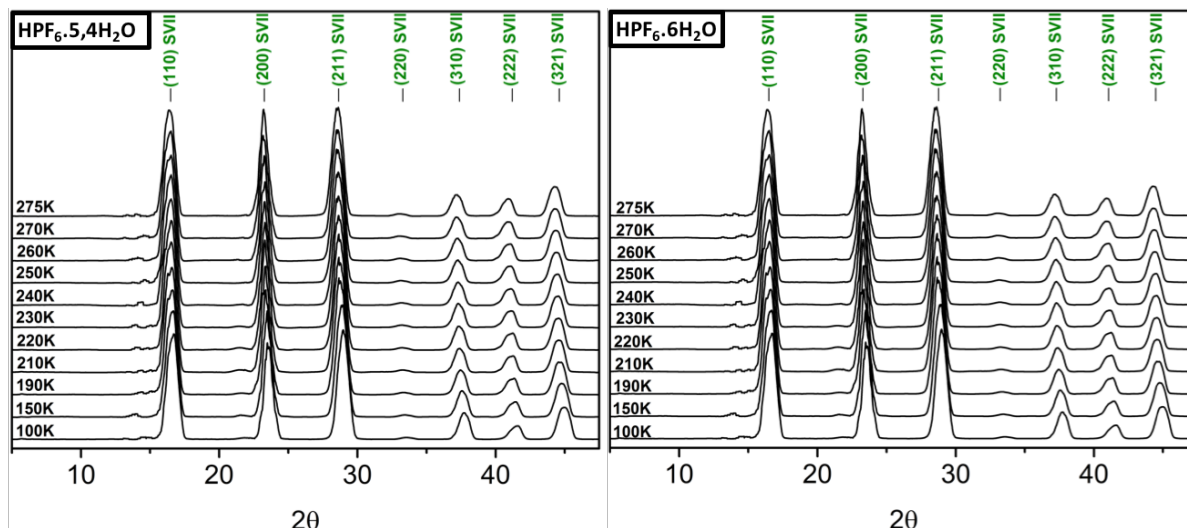


Figure IV-4 : Diffractogrammes de poudre des clathrate hydrates  $HPF_{6.5.4}H_2O$  et  $HPF_{6.6}H_2O$  à différentes températures indiquées sur la figure. Les pics de diffraction représentatifs d'une structure de type VII sont indexés par des tirets (en vert).

Les diffractogrammes des deux échantillons ont une allure similaire et ne présentent que des pics caractéristiques associés aux plans réticulaires d'une structure cristalline appartenant au groupe d'espace  $Im\bar{3}m$ . Ainsi, quelle que soit la température, les clathrate hydrates  $HPF_{6.5.4}H_2O$  et  $HPF_{6.6}H_2O$  cristallisent selon une structure de type VII.

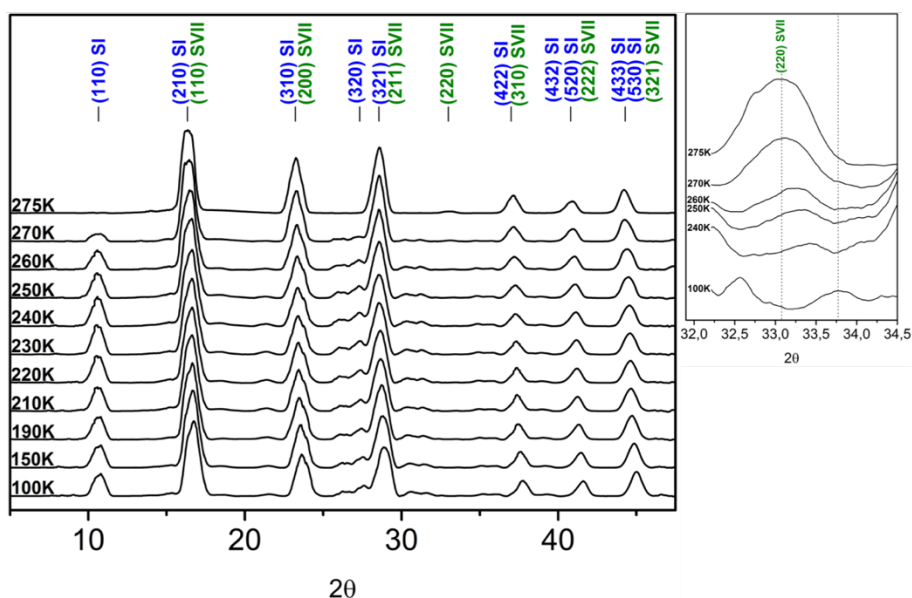


Figure IV-5 : Diffractogrammes de poudre du clathrate hydrate  $HPF_{6.7.67}H_2O$  à différentes températures indiquées sur la figure. Les pics de diffraction représentatifs d'une structure I et d'une structure VII sont indexés en bleu et en vert, respectivement. En haut à droite, le pic (220) de la structure VII est représenté pour quelques températures caractéristiques.

Une étude identique a été menée sur l'échantillon de clathrate hydrate  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$  et la *Figure IV-5* montre les diffractogrammes des rayons X de ce dernier, obtenus à différentes températures, dans les mêmes conditions que les deux échantillons précédents.

Les diffractogrammes obtenus permettent de constater que des pics appartenant à deux types de structure, SI et SVII, apparaissent. Cependant, de nombreux pics de la structure I (plans (hkl) bleus) et de la structure VII (plans (hkl) verts) se superposent. Suite à cette observation, il se dégage tout de même quelques pics isolés, caractéristiques de chacune des structures. Il est possible d'identifier sur les diffractogrammes deux pics uniquement propres à la structure I (en bleu), correspondant aux plans (110) et (320), et un pic propre à la structure VII (en vert), associé au plan (220). Pour cet échantillon, l'allure des diffractogrammes en fonction de la température varie. A basse température (100K), le diffractogramme est celui attendu pour une structure de type I décrite par le groupe d'espace  $Pm\bar{3}n$ . Le diffractogramme de cette structure se distingue notamment de celui de la structure SVII par la présence, au voisinage de  $11^\circ$ , d'un pic de diffraction attribué au plan (110) que l'on observe clairement sur la *Figure IV-5*. A haute température (275K), seuls les pics de diffraction d'une structure décrite par le groupe d'espace  $Im\bar{3}m$  sont observés, notamment le pic (220) vers  $33^\circ$ , indiquant ainsi la formation du clathrate selon la structure SVII.

Il faut tout de même noter qu'une intensité résiduelle est observée à basse température au voisinage de  $33^\circ$ , c'est-à-dire dans la région du pic de diffraction (220) caractéristique de la structure VII (zoom *Figure IV-5*). La présence de ce signal pourrait laisser penser qu'une faible proportion de clathrate hydrate est décrite par la structure SVII et que cette structure existe donc également à basse température. Néanmoins, la position du signal, décalé vers les grands angles de diffraction, ne peut être simplement expliqué par la dilatation thermique. Ce signal pourrait être également associé à SI puisque plusieurs pics de diffraction caractéristiques de cette structure sont aussi attendus dans cette région (pics correspondant aux plans (330), (411) et (420)). Une étude par diffraction des rayons X à plus haute résolution pourrait permettre de conclure.

Afin d'étudier plus précisément la température à laquelle se produit la transition entre ces structures, un suivi de l'intensité de plusieurs pics caractéristiques a été réalisé en fonction de la température. Le résultat obtenu pour trois d'entre eux est présenté à la *Figure IV-6*.



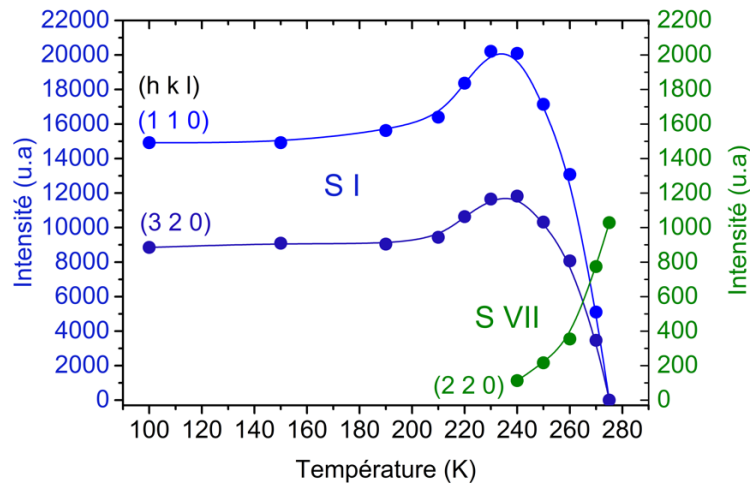


Figure IV-6 : Evolution en fonction de la température de l'intensité des pics associés aux plans réticulaires (110), (320) et (220) caractéristiques respectivement des structures I (en bleu) et VII (en vert) pour l'hydrate  $HPF_{6.7,67}H_2O$ .

L'évolution, en fonction de la température, de l'intensité des pics caractéristiques de la structure I (en bleu), c'est-à-dire associés aux plans (110) et (320), est identique. De 100K à 210K, l'intensité de ces pics est quasiment constante, puis elle augmente entre 210K et 230K, pour finalement chuter et devenir nulle à 275K. Par conséquent, la structure SI se décompose à partir de 230K et disparaît entièrement à environ 275K. En revanche, l'intensité du pic associé au plan (220) de la structure SVII voit son intensité augmenter à partir de 240K, témoignant ainsi de la formation de cette structure. L'intensité résiduelle observée au voisinage de  $33^\circ$  à basse température n'a pas été considérée dans ce graphique, pour les raisons évoquées précédemment. En conclusion, une transition de structure a lieu aux alentours de 230K, température à laquelle commence la décomposition de la structure I au profit de la structure VII. A partir de 200K, l'augmentation de l'intensité des pics de diffractions caractéristique de la structure SI pourrait être dû à des effets pré-transitionnels.

Pour terminer, une étude du paramètre de maille des structures cubiques SI et SVII a été réalisée en fonction de la température pour le clathrate hydrate  $HPF_{6.7,67}H_2O$ . Les résultats, présentés sur la Figure IV-7.a), ont été obtenus à partir des distances inter-réticulaires déduites de la position des pics de diffraction des structures SI (en bleu) et SVII (en vert).

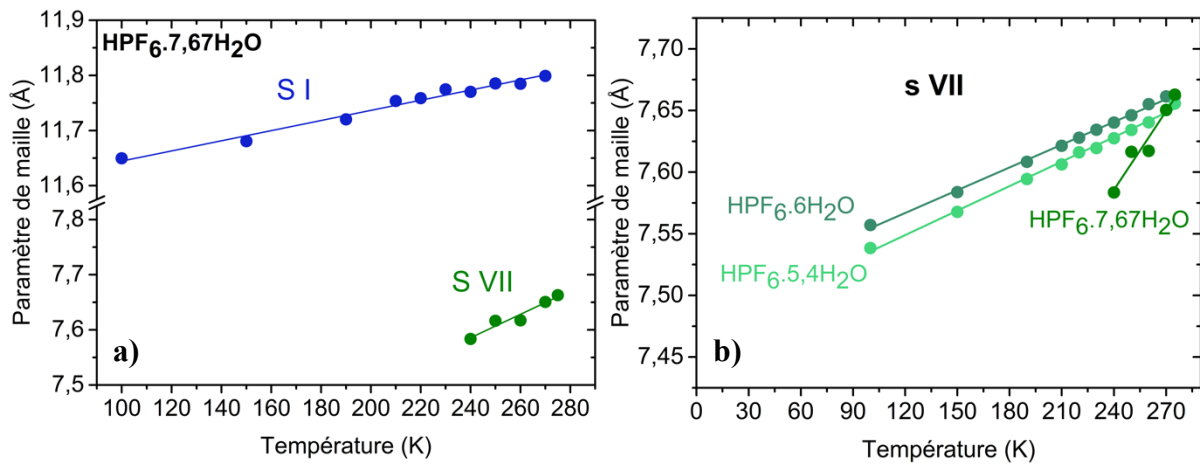


Figure IV-7 : a) Evolution, en fonction de la température, du paramètre de maille de la structure I (en bleu) et de la structure VII (en vert) du clathrate hydrate  $HPF_6 \cdot 7,67H_2O$ . b) Evolution, en fonction de la température, du paramètre de maille de la structure VII pour les différents échantillons  $HPF_6 \cdot 5,4H_2O$ ,  $HPF_6 \cdot 6H_2O$  et  $HPF_6 \cdot 7,67H_2O$ .

De manière générale, les paramètres de mailles obtenus pour les structures I et VII de l'échantillon  $HPF_6 \cdot 7,67H_2O$  sont comparables à ceux de la littérature [CHA 08, WIE 86, BOD 55, MOO 87,] : environ 11,75 Å pour la structure cubique SI et 7,63 Å pour la structure cubique SVII. L'évolution en température de ces deux paramètres de mailles est linéaire et s'explique par le phénomène de dilatation thermique de la structure. Les pentes différentes observées pour SI et SVII indiquent cependant que cette dilatation n'est pas la même pour les deux structures.

Pour terminer, sur la Figure IV-7.b) a été tracée l'évolution, en fonction de la température, du paramètre de maille de la structure VII pour les échantillons  $HPF_6 \cdot 5,4H_2O$  et  $HPF_6 \cdot 6H_2O$  en comparaison avec celle déterminée pour l'échantillon  $HPF_6 \cdot 7,67H_2O$ . S'il est possible d'observer à basse température, une dépendance du paramètre de maille en fonction du nombre d'hydratation ( $a_{HPF_6 \cdot 6H_2O} > a_{HPF_6 \cdot 5,4H_2O} > a_{HPF_6 \cdot 7,67H_2O}$ ) ; en revanche au voisinage de 275K, les paramètres de mailles des différents clathrates sont proches. Il faut également noter que leur évolution en fonction de la température n'est pas la même. La Figure IV-7.b) montre une évolution similaire du paramètre de maille des échantillons  $HPF_6 \cdot 5,4H_2O$  et  $HPF_6 \cdot 6H_2O$ , mais néanmoins très différente de celle observée pour l'échantillon  $HPF_6 \cdot 7,67H_2O$ , indiquant une dilatation bien plus importante.

Pour rappel, dans le cas de la structure SVII, la maille élémentaire est constituée de 2 cages

$4^6 6^8$  constituées de 12 molécules d'eau, toutes remplies d'anions  $\text{PF}_6^-$  (comme détaillé au chapitre II). Cela signifie que le rapport molaire idéal, entre l'acide et l'eau, nécessaire à la formation de la structure VII, est de 6. Dans le cas du clathrate  $\text{HPF}_6 \cdot 5,4\text{H}_2\text{O}$ , la structure formée est également de type VII, cependant un tel nombre d'hydratation est à l'origine d'un déficit de molécules d'eau nécessaires à la formation de cette dernière. Il est donc possible que cet excès d'ions  $\text{PF}_6^-$  présents dans la solution, ou les impuretés issues de l'hydrolyse de l'acide [DEV 62, LAN 47, PEL 90], puissent s'inclure dans la structure VII du clathrate. Cela pourrait expliquer la différence de paramètre de maille par rapport à celui déterminé pour le nombre d'hydratation  $n=6$ . En revanche, lorsque l'eau se trouve en excès, comme lors de la formation de la structure VII pour le clathrate  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$ , son paramètre de maille s'en trouve également modifié par rapport à celui obtenu pour la structure idéale ( $n=6$ ). L'inclusion de défauts chimiques de nature différente pourrait également expliquer les différents coefficients de dilatation observés suivant le nombre d'hydratation. En conclusion, pour une structure identique (SVII), il est constaté que le nombre d'hydratation du clathrate hydrate influe tout de même sur le paramètre de maille et son évolution en fonction de la température.

### C. Signatures Raman des différentes structures

Dans cette partie, une description plus détaillée des signatures Raman est effectuée, en particulier pour les hydrates  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6 \cdot 5,4\text{H}_2\text{O}$ . Le rapport molaire idéal entre l'eau et l'acide, nécessaire pour former la structure SI, correspond au nombre d'hydratation 7,67. En effet, la maille élémentaire de la structure I est constituée de 46 molécules d'eau dont seules les 6 grandes cages  $5^{12} 6^2$  sont remplies par les anions  $\text{PF}_6^-$  [MOO 87] (voir chapitre II). Dans le cas de la structure SVII, la maille élémentaire est constituée de 2 cages  $4^6 6^8$  constituées de 12 molécules d'eau, toutes remplies d'anions  $\text{PF}_6^-$  [BOD 55]. Le nombre d'hydratation nécessaire à la formation de la structure VII, est donc de 6. L'hydrate dont le nombre d'hydratation est de 5,4, est également connu pour former la structure SVII [CHA 08]. Cependant, dans ce cas, les cages  $4^6 6^8$  seraient remplies de plus d'une molécule acide pouvant participer à la structure des cages [MOO 87]. Diverses signatures Raman sont donc attendues pour ces trois hydrates et seront discutées par la suite.

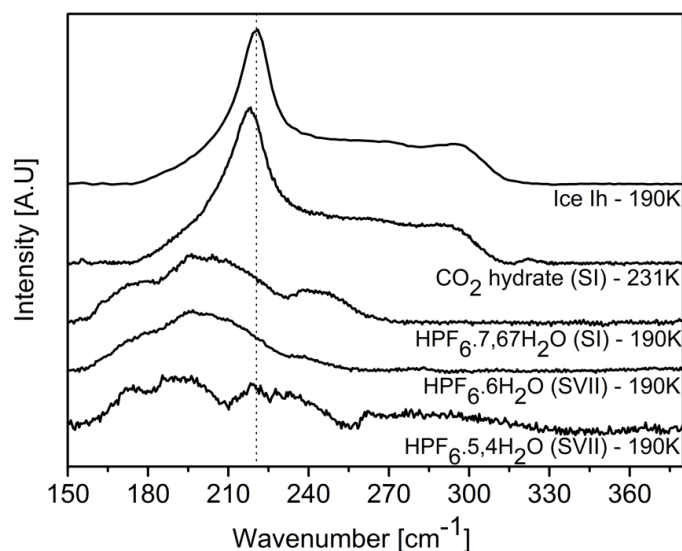


Figure IV-8 : Comparaison des spectres Raman des modes de réseaux pour différents clathrates (clathrate de  $\text{CO}_2$ , clathrate d'acide hexafluorophosphorique) et pour la glace.

La spectroscopie Raman permet de sonder la sous-structure hôte de l'hydrate. Le mode de réseau, représentatif des élongations intermoléculaires  $\text{O}\cdots\text{O}$  des molécules d'eau formant la cage du clathrate, est observé dans la gamme spectrale  $150\text{-}350\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV-8). Le mode de réseau dépend, non seulement, de la structure des hydrates, mais aussi des molécules invitées, en particulier pour les hydrates d'acide forts. La Figure IV-8 montre la comparaison des spectres Raman, dans la région du mode de réseau, de la glace (Ih) avec ceux des hydrates de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{HPF}_6$  dans la structure SI. Pour la comparaison avec des hydrates non ioniques (Figure IV-8), l'hydrate (de gaz) de dioxyde de carbone, connu pour former la structure SI [SLO 08], a été synthétisé en suivant la même procédure que celle décrite dans [PET 18c]. L'échantillon d'hydrate a été formé, en utilisant une poudre d'eau Milly Q (dont la taille des grains est typiquement de l'ordre de  $100\text{-}200\text{ }\mu\text{m}$ ) et en appliquant une pression de gaz de 20 bar de  $\text{CO}_2$  (pureté > 99,997%) pendant 3 jours, dans une cellule haute pression. La pression des échantillons a été contrôlée par une pompe PM High Pressure (Top Industrie, Vaux-le-Penil, France) et la température de la cellule a été maintenue à  $270\text{ K} (\pm 5\text{ K})$  grâce à un bain thermique, afin d'assurer la région de stabilité thermodynamique de l'hydrate de  $\text{CO}_2$  [MOH 05]. De plus, cette figure présente également le mode de réseau du clathrate hydrate de  $\text{HPF}_6$  ayant un nombre d'hydratation  $n=5,4$  et dont la structure formée par ce dernier est SVII. Le mode de réseau du clathrate de  $\text{CO}_2$  est décalé vers les faibles nombres d'onde par rapport à celui de la glace. Ceci est dû à la distorsion du réseau de liaison hydrogène d'un hydrate,

provoquant l'affaiblissement de la liaison hydrogène, par rapport au réseau cristallin hexagonal parfait de la glace [KLO 13]. Le profil de ces modes pour les hydrates de  $\text{HPF}_6$  est moins prononcé, beaucoup plus large et décalé vers les plus faibles nombres d'onde. Contrairement au clathrate hydrate de  $\text{CO}_2$ , l'hydrate de  $\text{HPF}_6$  est un hydrate acide où le confinement des molécules invitées génère un excès de protons capables de se délocaliser le long du réseau de cages d'eau. La présence de ces défauts de liaison hydrogène dans le réseau de cages cationiques conduit à un affaiblissement du mode réseau. Ainsi, la présence des protons acides dans la sous-structure aqueuse modifie la flexibilité de la cage [DES 15]. Les modes de réseau des hydrates d'acide fort, à différents nombres d'hydratation, présentent également des signatures spécifiques. A 190K, le spectre du clathrates  $\text{HPF}_6 \cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$  en SI comporte une bande supplémentaire à environ  $245\text{cm}^{-1}$ , par rapport au spectre du clathrate  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en SVII. En ce qui concerne la structure SVII des hydrates, il est clair que le nombre d'hydratation a un impact sur la forme du mode de réseau : le profil de celui de l'hydrate de  $\text{HPF}_6 \cdot 5,4\text{H}_2\text{O}$  est nettement différent de celui de l'hydrate de  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , alors que les deux hydrates se forment selon la structure SVII. Cela pourrait être lié à l'incorporation de d'un plus grand nombre de molécules invitées acides dans la structure SVII pour le nombre d'hydratation  $n=5,4$  par rapport au nombre d'hydratation  $n=6$  (qui est le nombre d'hydratation idéal pour la structure SVII).

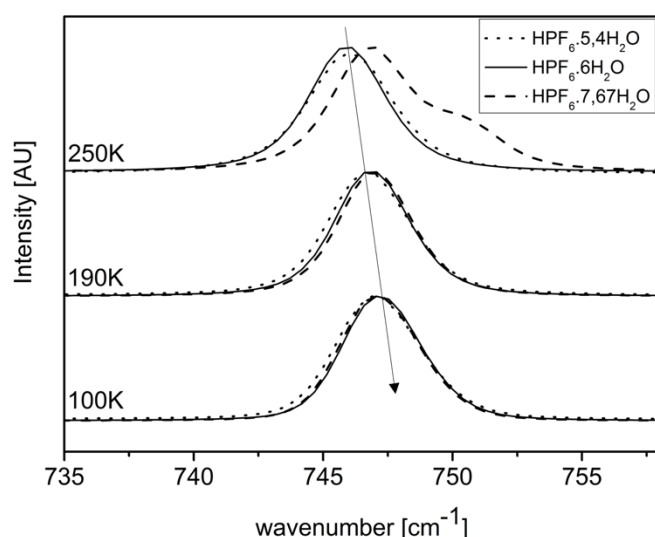


Figure IV-9 : Spectres Raman du mode d'élongation symétrique ( $\nu_{\text{SPF}_6^-}$ ) pour les clathrates  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6 \cdot 5,4\text{H}_2\text{O}$  à 100K, 190K et 250K.

La *Figure IV-9* présente la comparaison des bandes  $\nu_{S_{PF_6^-}}$  des trois hydrates ( $n=5,4$  ; 6 et 7,67) à 100K, 190K et 250K. A 100K et 190K, les signatures associées au mode d'élongation symétrique de la molécule invitée, se chevauchent pour les différents hydrates. Bien que les clathrates présentent des structures différentes (SVII pour  $n=5,4$  et 6, SI pour  $n=7,67$ ), les fréquences du mode ( $\nu_{S_{PF_6^-}}$ ) sont presque identiques. Malgré l'encapsulation de la molécule invitée dans différents types de cages ( $5^{12}6^2$  pour SI ou  $4^66^8$  pour SVII), les signatures spectrales ( $\nu_{S_{PF_6^-}}$ ) sont très similaires et la spectroscopie Raman ne permet pas de les dissocier. A 250K, les profils de la bande  $\nu_{S_{PF_6^-}}$  sont également identiques pour les nombres d'hydratation  $n=5,4$  et 6. Le décalage attendu vers les hautes fréquences lorsque la température diminue, est observé. Le clathrate hydrate au nombre d'hydratation  $n=7,67$  présente un spectre différent. Toujours à 250K, un léger décalage vers les nombres d'onde élevés est observé, ainsi qu'une bande supplémentaire à environ  $750\text{cm}^{-1}$  (*Figure IV-9*). Une telle évolution pourrait être liée au changement de structure décrit précédemment pour  $n=7,67$  : SI à basse température et SVII à haute température [CHA 08]. Cependant, dans la phase SVII, les anions  $PF_6^-$  sont encapsulés dans le même type de cage que pour les clathrates aux nombres d'hydratation  $n=5,4$  et 6. La deuxième bande qui apparaît à  $750\text{cm}^{-1}$  est donc une signature d'un environnement moléculaire de l'anion  $PF_6^-$ , différent de celui de l'anion encapsulé dans la structure SVII. Ce nouvel environnement moléculaire a été étudié et sera détaillé par la suite.

#### D. Structuration spécifique de l'hydrate $HPF_{6.7,67}H_2O$

La *Figure IV-10* présente les spectres Raman à 250K de l'hydrate de  $HPF_{6.7,67}H_2O$  en fonction de la profondeur. L'utilisation de la microscopie Raman confocale offre en effet la possibilité de sonder l'échantillon sur une échelle micrométrique. Pour ces travaux, la position  $Z=0$  correspondant à la surface de l'échantillon, les spectres Raman ont été enregistrés sous la surface, à différentes distances (en profondeur)  $Z$  de la surface. A la surface de l'échantillon, deux bandes sont observées comme le montre la *Figure IV-10* : celle à  $745\text{cm}^{-1}$ , associée à l'anion encapsulé dans la structure SVII, et celle à  $750\text{cm}^{-1}$ , associée à l'anion sondant un environnement moléculaire différent. Cependant, une analyse en profondeur du clathrate

hydrate révèle que l'intensité de la seconde bande à  $750\text{ cm}^{-1}$  diminue et disparaît presque, à une distance de  $120\mu\text{m}$  de la surface. La bande supplémentaire  $\text{PF}_6^-$  est ainsi observée à la surface de l'échantillon  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$ , sur une épaisseur d'environ  $100\mu\text{m}$ . Une telle observation suggère l'apparition d'une couche à la surface de l'échantillon  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$ .

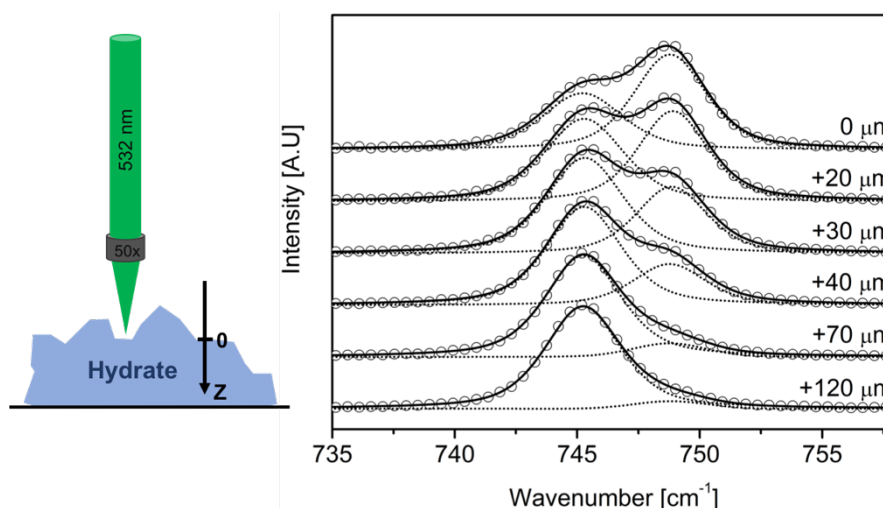


Figure IV-10 : A gauche : schéma expérimental de la méthode d'acquisition des spectres pour l'étude en fonction de Z (Z définit la profondeur dans l'échantillon à laquelle a été enregistré le spectre). A droite : évolution du spectre Raman à 250K du clathrate  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$  lors d'une analyse en profondeur.

En explorant toute la gamme spectrale, des modifications supplémentaires sont observées lorsque le spectre Raman est enregistré, soit au niveau de la « couche » à la surface de l'échantillon et en profondeur dans le clathrate hydrate. La Figure IV-11 compare les spectres d'un clathrate  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$  à 190K et 250K à différentes positions dans l'échantillon, comme indiqué dans la légende de la Figure IV-11 : (A) dans le clathrate hydrate (en profondeur), (B) à l'interface couche/hydrate et (C) dans la couche. Lorsque l'acquisition est réalisée à 250K, à l'interface entre l'hydrate et la couche (B) ou dans la couche (C), de nouvelles bandes apparaissent à  $870\text{ cm}^{-1}$ ,  $904\text{ cm}^{-1}$  et  $995\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes ne sont pas observées en profondeur, c'est-à-dire lorsque la zone sondée de l'échantillon est uniquement composée de clathrate hydrates. A 190K et 250K, le zoom de la Figure IV-11 confirme, par la présence d'une seule bande à environ  $745\text{ cm}^{-1}$ , que les spectres obtenus au point A ne présentent que la signature hydrate. La présence des nouvelles bandes sur les spectres  $250\text{K}^{(B)}$  et  $250\text{K}^{(C)}$  est liée à la couche apparaissant à la surface du clathrate  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$ . Ces signatures spectrales pourraient être attribuées aux espèces  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{F}_2$  et  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{F}$ , du fait de l'hydrolyse des molécules  $\text{HPF}_6$  [CHE 00, RUD 07, RUD 12]. De plus, le spectre  $250\text{K}^{(C)}$  de la Figure IV-11 montre

également que l'intensité de ces bandes augmente lorsque l'acquisition est réalisée uniquement dans la couche, indiquant ainsi une concentration plus élevée de ces espèces dans le volume sondé.

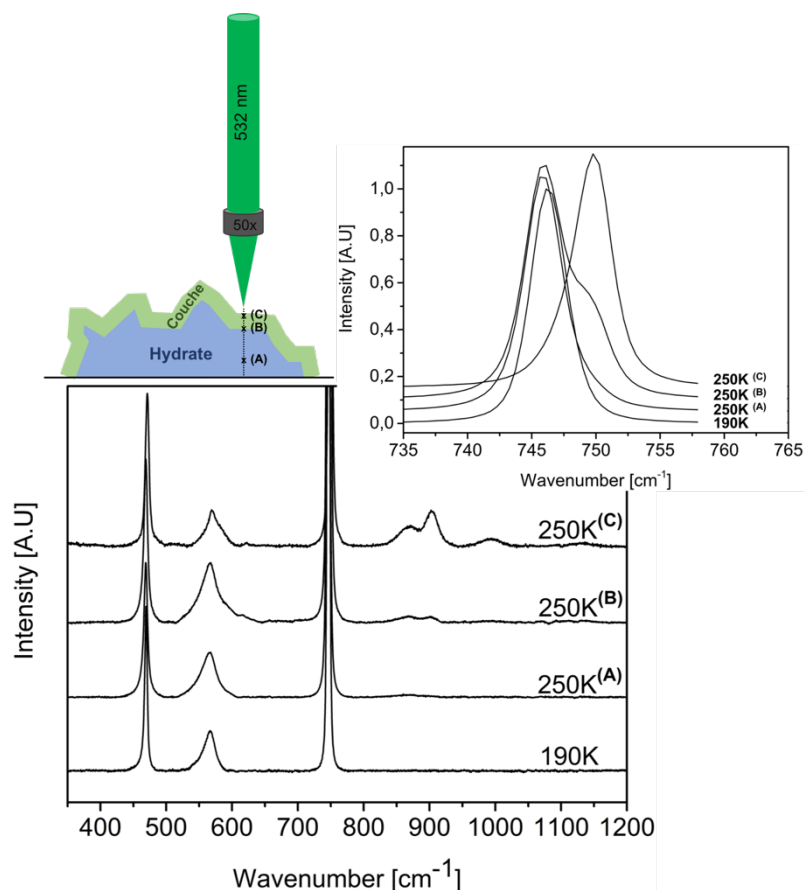


Figure IV-11 : Schéma expérimental de l'échantillon  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$  microstructuré et de la méthode d'acquisition des spectres (en haut à gauche). Spectres Raman de l'échantillon  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$  à 190K et 250K en profondeur dans le clathrate hydrate (A), à l'interface "couche"-hydrate (B) et à la surface de la couche (C). Zoom de ces spectres Raman entre  $735\text{ cm}^{-1}$  et  $760\text{ cm}^{-1}$  (en haut à droite).

Comme le montre la Figure IV-12, les modes de réseau des clathrate hydrates  $\text{HPF}_{6.6}\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$  à 250K sont très similaires. Une telle observation suggère que la nouvelle couche formée n'a pas d'organisation cristalline à longue distance. De plus, la présence des espèces hydrolysées dans la couche n'aurait aucune influence sur la forme du mode de réseau.



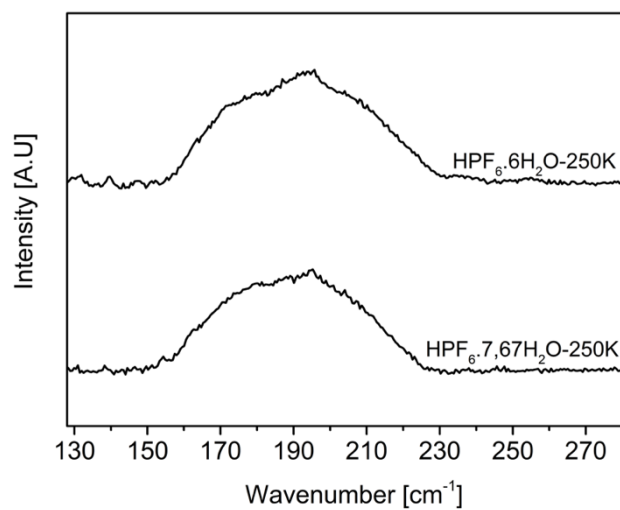


Figure IV-12 : Spectres Raman du mode réseau des clathrates enregistrés à 250K pour HPF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O et HPF<sub>6</sub>·7,67H<sub>2</sub>O (à l'interface couche/hydrate).

## Conclusion

La spectroscopie Raman a été utilisée, pour la première fois à notre connaissance, pour l'étude des clathrates hydrates d'acide hexafluorophosphorique. Elle s'est révélée être une technique parfaitement adaptée à la caractérisation de ces systèmes. Dans un premier temps, elle a permis de mettre au point une méthode pour déterminer et confirmer le nombre d'hydratation des échantillons  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , élaborés suivant le protocole détaillé dans le chapitre II. Le mode d'élongation ( $\nu_{\text{S}_{\text{PF}_6^-}}$ ) se comportant comme une véritable sonde de l'environnement moléculaire, les études Raman ont permis de déterminer la température de fusion des différents clathrate hydrates. La comparaison de celle-ci, avec les températures de fusion obtenues par calorimétrie, disponibles dans la littérature [CHA 08], a permis d'identifier la nature des échantillons préparés. Cette étape a été primordiale afin de s'assurer de la reproductibilité des échantillons préparés et donc des différentes expériences de caractérisation.

Les études réalisées dans ce chapitre, par spectroscopie Raman et DRX, ont notamment mis en évidence, l'influence de plusieurs paramètres sur la structure cristalline du clathrate, tels que le nombre d'hydratation et la température. Il a été observé, grâce aux études DRX, que pour les clathrates possédant un nombre d'hydratation  $n \leq 6$ , la structure formée par ce dernier est de type VII sur toute la gamme de températures étudiée (100K-275K). En revanche, lorsque  $n > 6$ , le clathrate cristallise selon la structure I à basse température ( $T \lesssim 230\text{K}$ ) et selon la structure VII à haute température ( $T \gtrsim 230\text{K}$ ). La complémentarité des techniques de spectroscopie Raman et DRX, a apporté des informations sur les structures cristallines formées par le clathrate hydrate mais également sur leur organisation spatiale au sein de l'échantillon. En effet, pour les échantillons possédant un nombre d'hydratation  $n > 6$ , les spectres Raman réalisés à haute température ( $T \gtrsim 230\text{K}$ ) ont montré, par l'observation d'une bande supplémentaire, la présence d'un environnement moléculaire de l'anion  $\text{PF}_6^-$  différent de celui de l'anion encapsulé dans la structure SVII. Ainsi, une nouvelle phase coexistant avec la phase SVII a été mise en évidence. Une analyse par microspectroscopie Raman confocale à 250K du clathrate  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$ , a montré que cette phase est uniquement présente à la surface de l'échantillon, sur une échelle micrométrique. De plus, l'observation de bandes supplémentaires sur les spectres réalisés dans cette couche, a révélé

que celle-ci est également composée d'espèces, telles que  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , issues de l'hydrolyse de l'acide  $\text{HPF}_6$ . D'après l'analyse des modes de réseau des clathrates avec  $n > 6$  aux températures supérieures à environ 230K, cette couche ne présente pas d'organisation cristalline, et donc d'ordre à longue distance.

Comme il a été explicité au chapitre II, le ratio molaire idéal entre l'eau et l'acide, nécessaire à la formation de la structure VII, correspond au nombre d'hydratation  $n=6$ , alors que celui nécessaire à la formation de la structure I, est  $n=7,67$ . Dans le cas des clathrates où  $n > 6$ , lorsque la température augmente et que l'hydrate subit la transformation structurale  $\text{SI} \rightarrow \text{SVII}$ , une partie de l'eau contenue dans la structure SI se retrouve en excès lors de la formation de SVII. Cette couche observée par spectroscopie Raman pourrait donc être un arrangement analogue à une phase liquide ou amorphe constituée de l'espèce invitée ( $\text{PF}_6^-$ ) et de ses formes hydrolysées ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{F}_2$  et  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{F}$ ), mélangées aux molécules d'eau libérées lors de la transition structurale. Cette organisation sous forme d'une structure « hydrate » associée à une couche de taille micrométrique sera désignée par le terme « microstructuration » dans la suite du manuscrit et sera l'objet du chapitre suivant.

## CHAPITRE V.

Microstructuration de l'hydrate :  
composition chimique, stabilité et  
cinétique



## *Introduction*

Les études menées au cours du chapitre précédent ont mis en évidence l'influence de plusieurs paramètres, tels que le nombre d'hydratation et la température, sur la structure cristalline du clathrate. Ainsi, en fonction de ces paramètres, il a été observé que les échantillons  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  sont capables de se former selon la structure SI ou la structure SVII. Dans ce chapitre, des expériences de RMN du fluor et du phosphore, à différentes températures et pour différent nombre d'hydratation, seront réalisées dans le but d'observer si la différence des structures cristallines est associée à la composition chimique des échantillons. Enfin, la microstructuration (organisation de deux phases) qui apparaît pour l'échantillon  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  à des températures supérieures à 230K fera l'objet d'une étude plus approfondie au cours de ce chapitre. La stabilité thermique de cette microstructuration formée par l'échantillon  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  sera étudiée par DRX et spectroscopie Raman au cours de cycle thermique. De plus, afin d'accéder à des informations concernant la cinétique de formation de la couche, une étude en fonction du temps sera également réalisée par imagerie Raman. Cette technique permettra d'obtenir des informations temporelles et spatiales de l'ordre de la seconde et du micromètre sur la cinétique de formation de la couche.

## A. Analyse de la composition chimique des hydrates

Les différentes structures (SI et SVII) adoptées par le clathrate d'acide hexafluorophosphorique ainsi que la transition de phase (pour certain nombre d'hydratation) observée par DRX dans le chapitre précédent, ont conduit à une caractérisation de ces échantillons par RMN. L'objectif étant d'observer si la différence des structures cristallines est associée à la composition chimique des échantillons, au-delà du nombre d'hydratation de l'hydrate considéré.

### 1. Profils des spectres de RMN du fluor et du phosphore

Afin d'observer le comportement de la composition chimique des différents échantillons de clathrates ( $\text{HPF}_{6.5,4}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HPF}_{6.6}\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$ ) en fonction de la température, les spectres RMN du fluor et du phosphore ont été enregistrés alternativement sur les mêmes échantillons lors de rampes en température. Les conditions de préparation des échantillons, les paramètres des expériences RMN ainsi que les détails des cycles thermiques utilisés ont été détaillés dans le chapitre III. Les échantillons stockés au réfrigérateur sont transférés à froid dans le cryostat et refroidis jusqu'à 150K dans un premier temps. Leurs spectres RMN  $^{19}\text{F}$  et  $^{31}\text{P}$ , présentés sur la *Figure V-1*, ont ensuite été enregistrés en réchauffant le système à 170K, 190K, 230K, 250K 270K et 305K.

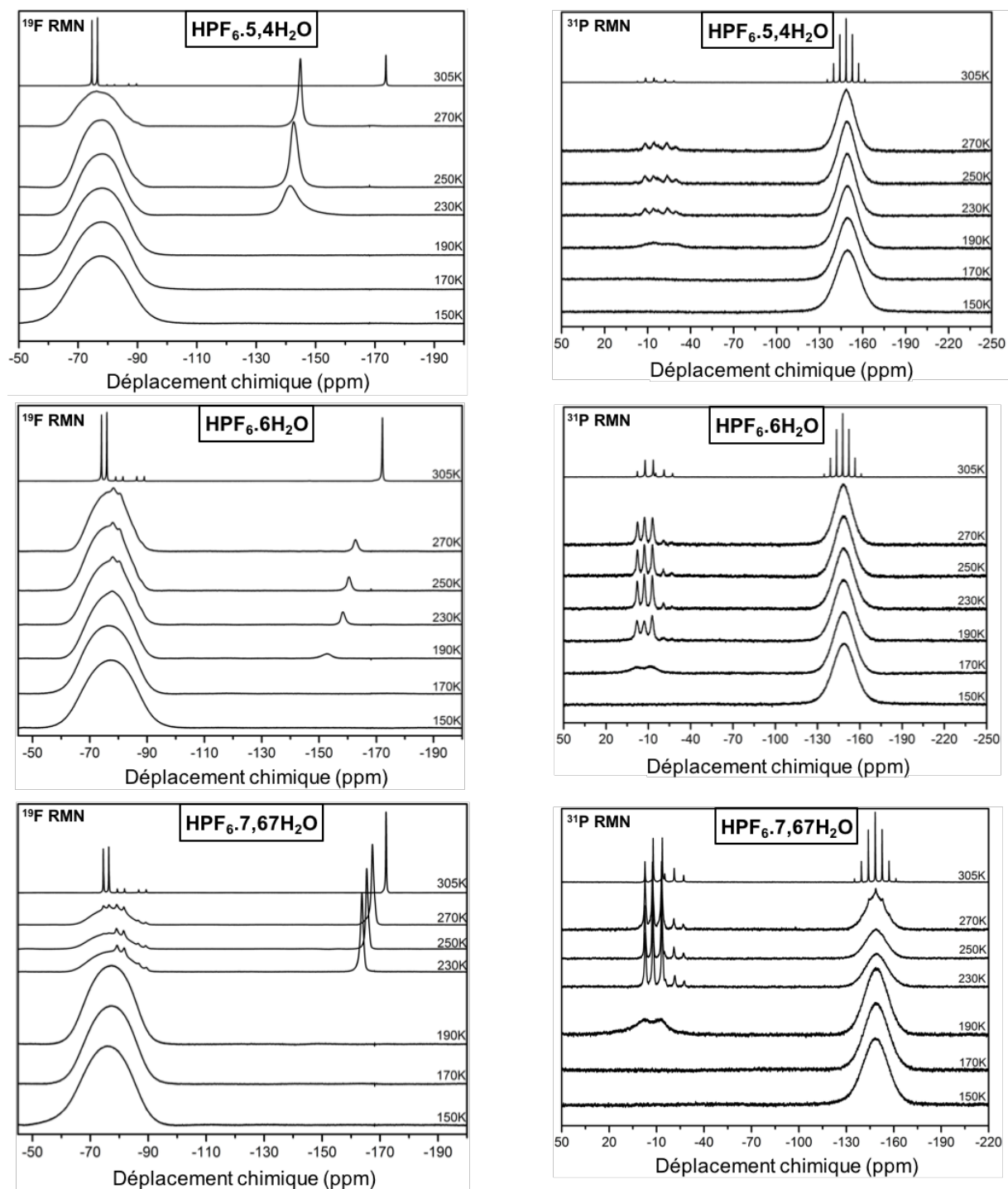


Figure V-1 : Spectres RMN du fluor (à gauche) et du phosphore (à droite) des échantillons  $\text{HPF}_6 \cdot 5,4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  à 150K, 170K, 190K, 230K, 250K, 270K et 305K.



Les spectres  $^{19}\text{F}$  RMN des échantillons analysés sont composés, de manière générale, de deux parties. La gamme de déplacement chimique comprise entre -50 ppm et -110 ppm présente des raies associées aux espèces  $\text{PF}_6^-$  et à des impuretés qui seront précisées par la suite. Dans la gamme comprise entre -150 ppm et -190 ppm sont observées les raies associées aux impuretés de type HF.

Les spectres  $^{19}\text{F}$  RMN obtenus pour les différents échantillons de la *Figure V-1*, présentent, pour la plupart, un signal très large entre -50 et -110 ppm. Cette raie, centrée sur -77ppm, est observée jusqu'à la température de 270K. Cette observation est en accord avec les résultats de la littérature [DAV 81] qui attribue un large signal, dont le déplacement chimique est estimé à - 73,5 ppm (à 273K), à l'acide hexafluorophosphorique d'un clathrate hydrate  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Ceci confirme l'encapsulation de molécules d'acide hexafluorophosphorique résultant de la formation de clathrate hydrates dans nos échantillons. Quelle que soit la nature de l'échantillon, lorsque la température augmente, la largeur à mi-hauteur de ce signal diminue comme le montre la *Figure V-2*. La largeur de raie étant proportionnelle à l'inverse de  $T_2$ , la raie sera d'autant plus fine que la durée de relaxation spin-spin est grande. Ce temps de relaxation est lui-même associé à la dynamique des molécules sondées. Plus l'échelle de temps de la dynamique est courte, moins la relaxation spin-spin est efficace (c'est-à-dire  $T_2$  augmente).

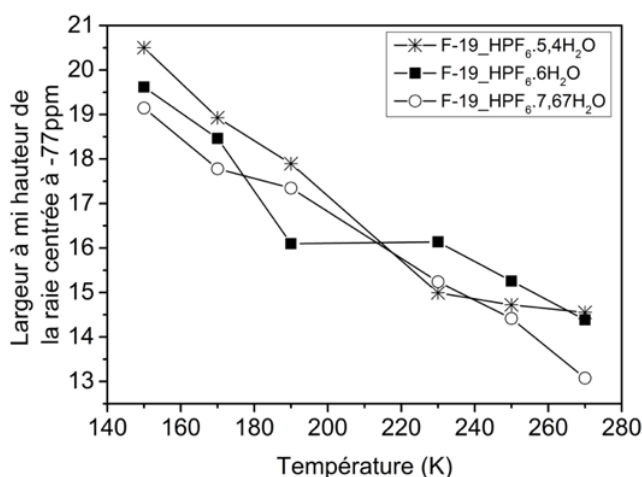
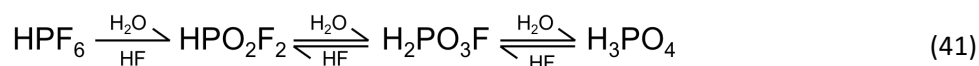


Figure V-2 : Evolution de la largeur à mi-hauteur de la raie à -77ppm en fonction de la température pour les échantillons  $\text{HPF}_6 \cdot 5,4\text{H}_2\text{O}$  (étoiles),  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (carrés) et  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$ .

Comme le montrent les spectres enregistrés à 305K, température supérieure au point de fusion des clathrate hydrates d'acide hexafluorophosphorique, le signal large observé entre

-50 ppm et -110 ppm disparaît pour laisser place à trois doublets, qui correspondent à trois espèces fluorées différentes, au sein desquelles le fluor est couplé à un noyau de spin ½. A l'état liquide et en milieu acide, il peut être supposé que les protons subissent des échanges chimiques suffisamment rapides devant les temps d'acquisition de la RMN pour que leurs spins ne soient pas perçus par les autres espèces. Ainsi aucun couplage n'est engendré. L'oxygène ayant un spin nul, les différents multiplets observés sur les spectres  $^{19}\text{F}$  RMN proviennent des seuls couplages entre le fluor et le phosphore. A l'état liquide (305K), les trois doublets observés indiquent donc la présence de trois composés  $\text{XPF}_n$ , où X représente les atomes de spin nul et/ou les hydrogènes dont la vitesse d'échanges chimiques est rapide. D'après la littérature [DAV 81] qui identifie un doublet avec un déplacement chimique de -72,3 ppm (à 300K) à la présence d'ions hexafluorure, il est cohérent d'associer également le doublet observé à -75 ppm sur les spectres de la *Figure V-1* à la présence d'ion  $\text{PF}_6^-$ . Ainsi, lors du réchauffement de l'échantillon, le signal auparavant très large, identifié sur les spectres à basses températures (acide hexafluorophosphorique dans un échantillon à l'état solide), est remplacé par ce doublet (échantillon à l'état liquide) dont le déplacement chimique est quasiment inchangé. Ceci est corrélé à la disparition complète des espèces encapsulées qui sont à l'origine de la structure du clathrate hydrate, lorsque les échantillons sont stabilisés à 305K. Au-dessus du point de fusion des échantillons, les deux autres doublets, ayant pour déplacement chimique -81 ppm et -88 ppm, ont également été observés sur des spectres de la littérature [GUT 53, BED 13] et attribués respectivement aux espèces  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  et  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  qui sont des « impuretés » initialement présentes dans la solution commerciale. Selon des travaux antérieurs [DEV 62, LAN 47, PEL 90] ces impuretés sont la conséquence de la décomposition de l'acide  $\text{HPF}_6$  par hydrolyse suivant la chaîne de réaction :



D'après la fiche d'informations de la solution initiale et les spectres RMN (fluor et phosphore) de la partie liquide de cette dernière, il est connu que celle-ci contient une forte présence de ces espèces. Il faut donc noter que, lors de la préparation des échantillons, l'étape de séchage des cristaux de la solution commerciale peut avoir un impact sur la quantité d'impuretés présente dans l'échantillon formé (pour un même nombre d'hydratation, le clathrate pourrait

présenter un taux d'impuretés sensiblement différent, dû à cette étape).

Les spectres RMN du phosphore reportés sur la *Figure V-1* ont été enregistrés dans les mêmes conditions que ceux du fluor. Ils se composent également de deux parties principales. La gamme de déplacement chimique entre -20 ppm et -40 ppm permet d'observer des raies associées à la présence d'impuretés et celle comprise entre -100 ppm et -190 ppm présente les raies caractéristiques de la présence d'ions  $\text{PF}_6^-$ .

A 305K, outre le septuplet (à -148,2 ppm) correspondant à un atome de phosphore couplé à six noyaux de spins  $\frac{1}{2}$  et témoignant ainsi de la présence d'ions  $\text{PF}_6^-$ , les spectres  $^{31}\text{P}$  RMN permettent également de distinguer, un singulet (à -2,6 ppm), un doublet (à -11 ppm) et un triplet (à -21,7 ppm), indiquant respectivement la présence de noyaux de phosphore non couplés, couplés à un noyau de spin  $\frac{1}{2}$  et couplés à deux noyaux de spins  $\frac{1}{2}$  équivalents, respectivement. Comme pour les spectres  $^{19}\text{F}$  RMN, ces multiplets justifiant la présence d'espèces de types PX, PFX, et  $\text{PF}_2\text{X}$ , peuvent, grâce à la littérature [GUT 53, BED 13], être également respectivement associés aux impuretés  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  et  $\text{HPO}_2\text{F}_2$ .

De façon similaire aux spectres RMN du fluor, pour les températures inférieures à 305K, le septuplet, lié à l'acide hexafluorophosphorique des échantillons à l'état liquide, est remplacé à l'état solide, sur le spectre  $^{31}\text{P}$  RMN (*Figure V-1*), par un signal large dont le déplacement chimique est identique. Une exception peut être remarquée concernant le spectre à 270K de l'échantillon  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  où il apparaît, en sus de cette large raie, des raies appartenant au septuplet de l'acide à l'état liquide. Ceci est cohérent avec la température de fusion de ce clathrate ( $n=7,67$ ) qui se trouve à plus basse température [CHA 08] que les autres échantillons (voir chapitre IV).

## 2. Impuretés chimiques : $\text{H}_3\text{PO}_4$ , $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ et $\text{HPO}_2\text{F}_2$ et HF

### Analyse quantitative des signaux RMN

Comme exposé dans la section précédente, les échantillons d'hydrate d'acide hexafluorophosphorique sont constitués de plusieurs espèces chimiques :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HPF}_6$ , HF,

$H_3PO_4$ ,  $H_2PO_3F$  et  $HPO_2F_2$ . Le volume d'échantillon sondé par RMN étant identique quel que soit le nombre d'hydratation étudié ou le noyau sondé ( $^{19}F$  et  $^{31}P$ ), il est possible de comparer l'aire des raies associées aux différentes espèces chimiques, et plus spécifiquement à leurs concentrations au sein de l'échantillon. Les différentes espèces chimiques peuvent être présentes dans différents environnements moléculaires. Par exemple, les molécules de  $HPF_6$  peuvent être confinées au sein des cages de l'hydrate ou prendre part à la couche décrite dans le chapitre précédent. Il en va de même pour toutes les espèces chimiques présentes, à savoir qu'elles peuvent participer, ou non, à la construction de la structure de l'hydrate. Cette variabilité d'environnement moléculaire peut être à l'origine non seulement de modifications des déplacements chimiques, mais également de variations des largeurs de raies RMN du fait d'échelles de temps différentes pour les différentes espèces chimiques. Cet effet de la dynamique a été illustré dans la section précédente. Il s'en suit que l'aire des raies RMN ne peut être reliée directement à sa concentration au sein de l'échantillon. A titre d'exemple, les raies associées à l'espèce HF ne sont pas observées à basse température ( $T \lesssim 200K$ ), du fait d'une dynamique ayant lieu sur une échelle de temps longue par rapport à celle sondée en RMN.

Ces observations conduisent à définir une concentration apparente  $\alpha_X$  de l'espèce chimique X à partir des intensités relatives RMN :

$$\alpha_X = \frac{A_X}{\sum_Y A_Y} \quad (42)$$

où  $A_X$  est l'aire des raies RMN associées à l'espèce chimique X.

Une partie des espèces chimiques présentes dans l'échantillon participe à la sous-structure aqueuse du clathrate. Elles seront appelées par la suite « espèces statiques » puisque leur dynamique ne permet pas de les observer sur l'échelle de temps de la RMN. En revanche, les espèces se retrouvant en excès (qui ne participe pas à la structure des cages) et dont la dynamique est cette fois observable en RMN, seront appelées « espèces mobiles ». La « concentration apparente » correspondant à l'intensité normalisée d'une raie RMN, est ainsi liée à ces espèces mobiles sur l'échelle de temps de la RMN.

Sur les spectres  $^{19}F$  RMN (*Figure V-1*), des profils intermédiaires de la large raie liée à l'acide hexafluorophosphorique, peuvent être constatés, notamment pour les échantillons  $HPF_6 \cdot 6H_2O$ ,  $HPF_6 \cdot 7,67H_2O$  respectivement, à partir de 190K et 230K. En effet, dans cet intervalle de températures, il est possible de voir apparaître dans le profil de cette raie élargie, les raies associées aux espèces  $H_2PO_3F$  et  $HPO_2F_2$  (-81 et -88ppm respectivement). Cela indique clairement que, pour ces températures, les échantillons  $HPF_6 \cdot 6H_2O$  et  $HPF_6 \cdot 7,67H_2O$  sont constitués d'un mélange de plusieurs types d'espèces fluorées et phosphorées hydratées (détaillées précédemment) dont le comportement dynamique et l'environnement s'apparentent à celles que l'on observe à 305K (même déplacement chimique, largeur de raie semblable). Au contraire, pour  $HPF_6 \cdot 5,4H_2O$ , ces raies supplémentaires ne sont pas observables et plusieurs hypothèses concernant l'absence de ces raies pour cet échantillon sont envisageables :

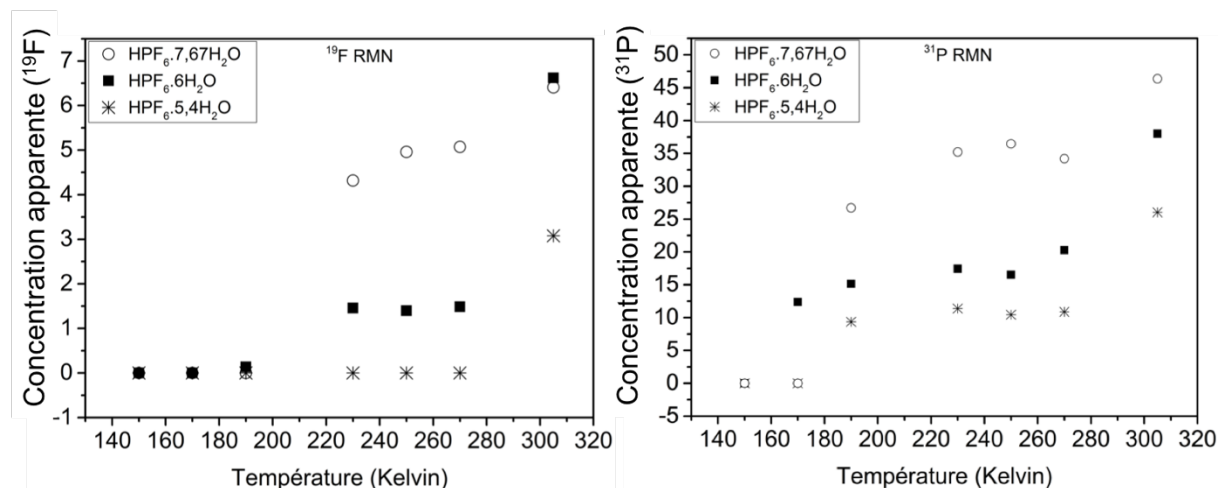
(i) En raison d'une quantité d'impuretés très faible pour cet échantillon (comme il peut être constaté sur les spectres  $^{31}P$  RMN), il serait, ainsi, impossible de les distinguer au sein du large massif qui représente l'acide hexafluorophosphorique.

(ii) Une grande partie des impuretés seraient confinées au sein des cages formées par la structure du clathrate hydrate ; hypothèse justifiée par l'observation sur les spectres  $^{31}P$  RMN, d'une largeur de raies (vers -30ppm) plus importante que pour les autres échantillons. Ainsi, la modification du comportement dynamique par rapport aux autres échantillons, ne permettrait d'observer que de très larges raies qui se superposeraient à celle déjà présente pour  $HPF_6$ . Ceci expliquerait l'absence de signatures de la présence de ces impuretés sur les spectres  $^{19}F$  RMN de la *Figure V-1*.

(iii) Il est aussi possible d'envisager la combinaison des deux hypothèses précédentes, c'est-à-dire, une faible présence d'impuretés dont la majeure partie serait encapsulée pour ce type d'échantillon.

Cependant, même si ces impuretés issues de l'hydrolyse de l'acide sont présentes initialement dans la solution commerciale, il est aisé de voir, cette fois-ci, sur les spectres du phosphore à 305K (*Figure V-1*), qu'en normalisant les raies qui leur sont associées par rapport à l'intensité

des raies du septuplet (multiplet associé aux ion  $\text{PF}_6^-$ ), l'aire de ces multiplets, correspondant à la concentration apparente d'impuretés, est très différente suivant la nature de l'échantillon. La *Figure V-3* donne les concentrations apparentes des différentes impuretés ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  et  $\text{HPO}_2\text{F}_2$ ) obtenues à partir des spectres RMN du fluor ( $^{19}\text{F}$ ) et du phosphore ( $^{31}\text{P}$ ).



*Figure V-3 : Evolution de la concentration apparente des impuretés ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  et  $\text{HPO}_2\text{F}_2$ ) en fonction de la température pour les différents échantillons  $\text{HPF}_{6.5,4}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HPF}_{6.6}\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$  à partir des spectres  $^{19}\text{F}$  RMN (à gauche) et RMN  $^{31}\text{P}$  (à droite).*

Il faut noter que la gamme de pourcentages évaluée dans les différents échantillons à partir des spectres  $^{19}\text{F}$  RMN, est beaucoup moins importante que celles à partir des spectres  $^{31}\text{P}$  RMN. Ceci peut être expliqué par le fait que le type d'impuretés le plus présent au sein des échantillons est l'espèce  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , puisqu'il est le produit final de la réaction d'hydrolyse de l'acide (voir réaction *équation (41)*). Ainsi, cette espèce n'est donc observable que sur les spectres RMN du phosphore. La comparaison des graphiques en *Figure V-3*, permet également, de souligner la différence de température d'apparition des impuretés entre les spectres RMN du fluor et du phosphore, pour chacun des échantillons. En effet, si les impuretés sont observables à plus basses températures sur les spectres  $^{31}\text{P}$ , ceci peut être dû à plusieurs raisons : la quantité d'impuretés sondée pour ce noyau est plus importante (essentiellement  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), leur apparition se fait à un déplacement chimique auquel aucune autre espèce n'est attendue et la sensibilité de la sonde pourrait être meilleure pour ce noyau.

Pour les températures inférieures à 190K, quel que soit l'échantillon, la fraction d'impuretés mobiles (sur l'échelle de temps de la RMN) est faible, voire nulle pour certains échantillons. Pour les températures supérieures à 190K, la *Figure V-3* permet de constater que la quantité d'impuretés « mobiles » varie avec le nombre d'hydratation. Sur la gamme de températures 230K-270K, de manière qualitative, plus le nombre d'hydratation est élevé et plus la quantité d'impuretés présente est importante mais reste quasiment constante pour chacun des échantillons. Il est clair que la proportion d'impuretés, qui se crée pour l'échantillon  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$ , est bien plus élevée. Il semblerait que, plus le nombre d'hydratation est élevé (la teneur en eau de l'échantillon est importante), plus l'hydrolyse de l'acide  $\text{HPF}_6$  se produit.

Une hypothèse serait que la présence de la couche observée pour l'hydrate  $\text{HP}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$  (mise en évidence dans le chapitre précédent) semble être favorable à la décomposition de l'acide. En effet, d'après les résultats de la littérature concernant des expériences de DSC [CHA 08] et de DRX [BOD 55, WIE 86, CHA 08], le clathrate hydrate  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$  se forme selon la structure de type SVII pour des températures supérieures à environ 210K. Comme il a été expliqué au chapitre IV, en raison d'une différence de ratio molaire entre l'eau et l'acide nécessaire à la formation des structures I et VII, la structure VII du clathrate  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$  coexiste avec une phase d'eau à l'origine de cette couche. Dans cette couche, une partie de l'acide libérée au cours du changement de structure (SI→SVII) se retrouve alors en solution, générant ces composés dérivés par hydrolyse des liaisons P-F [MCC 04]. La formation de cette couche engendrerait des conditions favorables à la décomposition de l'acide. En plus des impuretés présentes initialement dans la solution commerciale, ceci pourrait expliquer la forte augmentation de la concentration en impuretés pour l'échantillon  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$ , notamment par rapport au  $\text{HPF}_{6.5,4}\text{H}_2\text{O}$ .

La question inévitable qui se pose alors, est de connaître l'origine de l'augmentation de ces impuretés. A savoir si elles sont présentes dès le début, ou si une partie se crée au cours de la rampe en température (cycle thermique) que subissent les échantillons durant leur caractérisation.

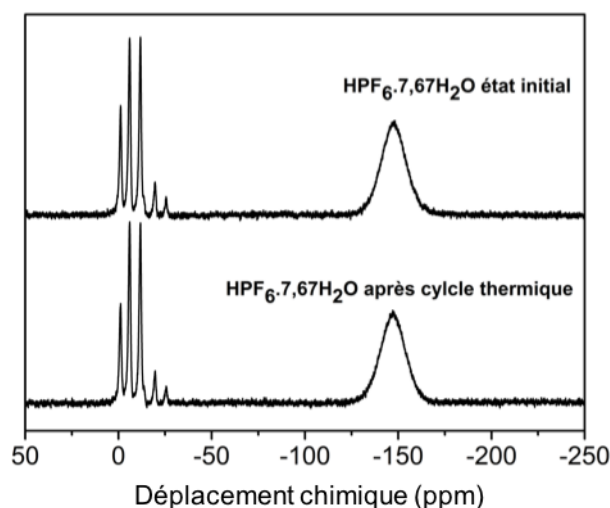


Figure V-4 : Spectres RMN du phosphore d'un échantillon de clathrate  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  à 250K à l'état initial (en haut) et après un cycle thermique (150K  $\rightarrow$  250K) (en bas).

Pour cela, des spectres RMN du phosphore (permettant une meilleure visibilité des impuretés) ont alors été enregistrés pour chacun des échantillons à leur stade initial, autrement dit, à la sortie du congélateur (environ 250K) sans avoir subi aucun cycle thermique. La Figure V-4 représente la comparaison entre un spectre  $^{31}\text{P}$  RMN d'un échantillon  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  à l'état initial, et celui obtenu à la fin d'un cycle thermique allant de 150K à 250K après un temps de stabilisation de 30 minutes. Cette figure permet alors de constater que les spectres sont identiques, indiquant ainsi que la quantité d'impuretés est inchangée par les modifications structurales rencontrées (c'est-à-dire la formation de l'hydrate). Une étude cinétique de cet échantillon, au cours de laquelle des spectres RMN du fluor et du phosphore ont été enregistrés à 250K sur plusieurs heures (12h), a également montré qu'aucune évolution n'avait lieu. En conclusion, dans cette gamme de température (150K  $\rightarrow$  250K), le traitement thermique imposé à l'échantillon n'a pas d'influence sur la synthèse d'impuretés. L'hypothèse concernant l'échantillon  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  (proposée ci-dessus) pour lequel la formation de la couche lors de la transition de structure (environ 210K), serait favorable à la décomposition de l'acide, n'est donc pas valide. Les échantillons possèdent donc une proportion d'impuretés qui dépend de la quantité initiale présente dans la solution commerciale et de la préparation (quantité d'eau ajoutée lors de la synthèse, étape d'homogénéisation lors de laquelle les échantillons sont chauffés à 30 degrés.)



Le taux d'impuretés évoluera si l'échantillon est amené à son point de fusion. En effet, à 305K, lorsque l'échantillon est totalement fondu, la *Figure V-3* montre que le taux d'impuretés augmente à nouveau. Ce comportement est probablement dû à la décomposition de la structure clathrate qui libère des molécules d'eau provoquant une nouvelle fois l'hydrolyse de l'acide. Un second phénomène peut contribuer à l'augmentation du signal. La fusion engendre une augmentation des espèces mobiles et ainsi, une augmentation de la concentration apparente de ces espèces.

A la fin des étapes de préparation, les impuretés sont donc présentes dans les échantillons, cependant sur les spectres RMN  $^{31}\text{P}$  et  $^{19}\text{F}$  à basses températures, les signaux qui leur sont associés ne sont pas observés. Cette analyse pour les basses températures, peut être expliquée par une dynamique lente des impuretés ne pouvant être observée par la technique RMN. En effet, lorsque la température diminue, le  $T_2$  des espèces diminue également, provoquant une augmentation de la largeur de raie (proportionnelle à  $1/T_2^*$ ). En diminuant la température, le signal s'élargit et finit par disparaître dans la ligne de base.

#### [Etude du signal associé aux impuretés HF](#)

Une information supplémentaire est apportée par les spectres du fluor (*Figure V-1*) : lorsque la température atteinte est de 190K pour l'échantillon  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et de 230K pour les échantillons  $\text{HPF}_6 \cdot 5,4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$ , une raie apparaît entre -130 et -175 ppm. Il s'agit d'un singulet qui est attribuable à une espèce de type FX, où X désigne un proton et/ou un ou plusieurs atomes d'oxygène. L'apparition du signal associé aux espèces de type HF à partir d'une température suffisamment élevée, peut être, comme précédemment, expliquée par la dynamique du système.

Le déplacement chimique et l'intensité de cette raie dépendent très fortement de la température et de la nature de l'échantillon (nombre d'hydratation). Par exemple, à 230K, le déplacement chimique de cette raie varie de -141,5 ppm pour  $\text{HPF}_6 \cdot 5,4\text{H}_2\text{O}$  à -163,7 ppm pour  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$ , en passant par 158,2 ppm pour l'échantillon  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . De plus, au cours du réchauffement de l'échantillon, cette raie voit systématiquement son déplacement chimique diminuer pour atteindre environ -173 ppm. Selon la littérature [DAV 81], la présence d'acide

fluorhydrique HF dans des solutions d'acide hexafluorophosphorique se fait par l'observation d'un singulet sur les spectres  $^{19}\text{F}$  RMN, dont le déplacement chimique est égal -169,7ppm à 300K. Celui observable à -173ppm sur les présents spectres à 305K (lorsque l'échantillon est fondu) peut raisonnablement lui être attribué.

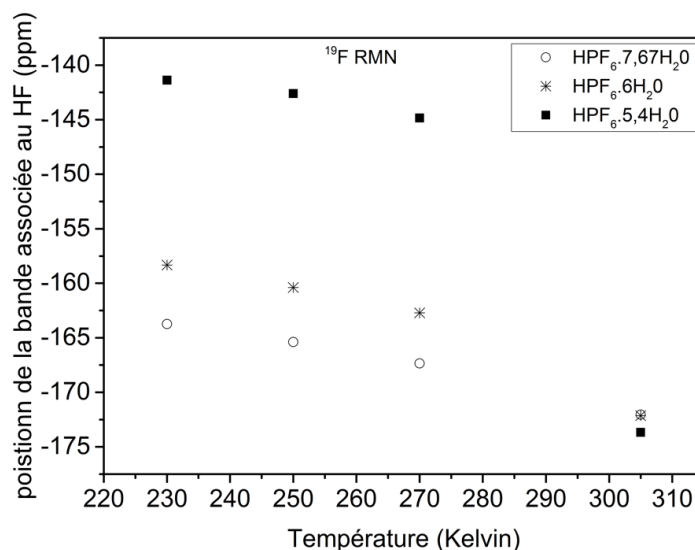


Figure V-5 : Déplacement chimique de la raie associée aux espèces HF en fonction de la température, pour les différents échantillons HPF<sub>6</sub>.5,4H<sub>2</sub>O, HPF<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O et HPF<sub>6</sub>.7,67H<sub>2</sub>O.

La Figure V-5 représente l'évolution du déplacement chimique de cette raie associée à l'espèce HF en fonction de la température et de la nature de l'échantillon. Cette figure permet de constater, en particulier pour l'échantillon HPF<sub>6</sub>.5,4H<sub>2</sub>O, qu'il y a une très grande différence de déplacement chimique de cette raie entre 230K et 305K (fusion de l'échantillon). Cette différence est, quant à elle, beaucoup moins importante pour les échantillons de type HPF<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O et HPF<sub>6</sub>.7,67H<sub>2</sub>O. Les très grandes différences de déplacement chimique de ce singulet indiquent que, l'environnement immédiat du noyau auquel il est attribuable, est très différent selon le type de l'échantillon et la température. Dans la littérature, il est évoqué que le déplacement chimique peut être influencé par la concentration de HF dans l'eau [SCH 68, HUL 85], ce qui, dans notre cas, n'explique tout de même pas la valeur particulière observée pour le HPF<sub>6</sub>.5,4H<sub>2</sub>O.

Il est également possible d'envisager que la localisation, et donc l'environnement moléculaire, adoptée par les molécules de HF au sein de la structure clathrate soit différente en fonction du nombre d'hydratation. Pour l'échantillon HPF<sub>6</sub>.5,4H<sub>2</sub>O, d'après la littérature [DAV 81], un

déplacement chimique aussi différent de celui obtenu au-dessus de la température de fusion, témoigne de la participation du HF à la structure du clathrate hydrate à basse température. Pour les échantillons dont le nombre d'hydratation est de 6 et 7,67, l'espèce HF semblent posséder un environnement plus proche de celui de l'acide fluorhydrique « libre » (lorsque l'échantillon est fondu).

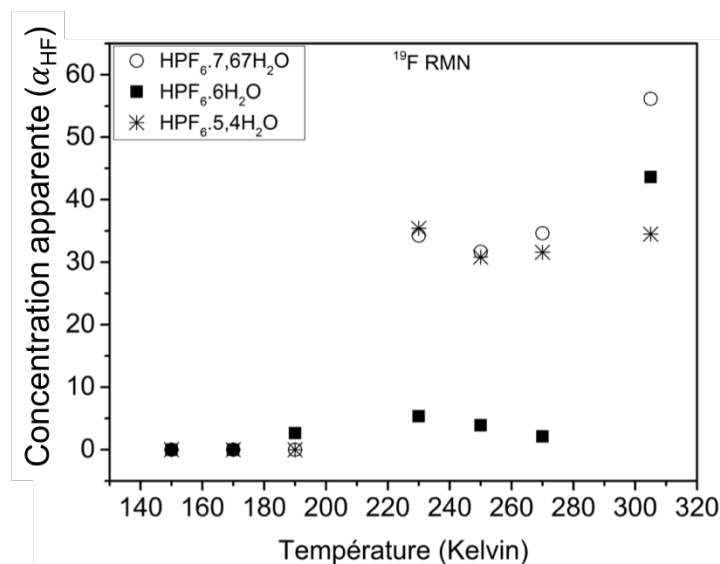


Figure V-6 : Concentration apparente de l'espèce HF au sein des différents échantillons HPF<sub>6</sub>.5,4H<sub>2</sub>O, HPF<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O et HPF<sub>6</sub>.7,67H<sub>2</sub>O en fonction de la température.

Les volumes sondés par RMN étant identiques, une étude sur l'évolution de la concentration apparente de cette espèce, au cours des rampes en températures, pour les différents échantillons, a également été réalisée (Figure V-6).

L'intégration de l'aire de la raie associée à l'espèce HF, a permis de mettre en évidence une très grande différence du comportement de la concentration de cette espèce en fonction de la température et du nombre d'hydratation. En dessous de 190K, et quelle que soit la nature de l'échantillon, pour des raisons de mobilité des espèces, aucune présence de HF n'est détectée. Cependant à partir de 190K, deux comportements distincts peuvent être constatés. Les échantillons HPF<sub>6</sub>.5,4H<sub>2</sub>O et HPF<sub>6</sub>.7,67H<sub>2</sub>O voient leur concentration apparente en HF fortement augmenter pour atteindre environ 35% des espèces sondées par RMN du fluor. Cette concentration reste constante jusqu'à la fusion de l'échantillon. Pour l'échantillon dont le nombre d'hydratation est de 6, la concentration de cette espèce reste très faible (de l'ordre de 5%). L'hydrolyse de l'acide ne se produirait que faiblement pour le nombre d'hydratation

$n=6$ , celui-ci correspondant à la quantité d'eau nécessaire et idéale à la formation de la structure VII.

Enfin, pour les différents nombres d'hydratation, lorsque la température de fusion de l'échantillon est atteinte et qu'il se décompose, la concentration des espèces HF augmente à nouveau. Comme pour les autres impuretés, à la décomposition de l'échantillon, se produit l'hydrolyse de l'acide libéré de la structure du clathrate. De plus, à l'état liquide, la molécule de HF présente une mobilité importante et donc détectable sur l'échelle de temps de la RMN.

En conclusion, ces études par RMN du fluor et du phosphore ont permis de sonder la composition des échantillons  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  et ainsi d'observer l'influence du nombre d'hydratation. Dans un premier temps, l'attribution des raies RMN a mis en évidence la nature des espèces chimiques présentes dans ces échantillons de clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique, tel que le  $\text{PF}_6^-$  et les différentes impuretés :  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{F}$  et HF. De plus, grâce à l'analyse de l'aire de ces raies associées aux différentes espèces chimiques, il a été possible d'obtenir des informations concernant leur concentration au sein des échantillons. Pour des températures comprises entre 230K-270K, lorsque tous les échantillons ( $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) adoptent la structure SVII d'après les résultats DRX du chapitre IV, une quantité plus importante d'espèces associées aux impuretés a été observée pour le clathrate  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$ . De manière qualitative, plus le nombre d'hydratation est élevé, plus la quantité d'impuretés présente est importante. Il a également été montré, par la comparaison de spectres RMN enregistrés en début et en fin de cycle thermique, que la proportion d'impuretés présente au sein des échantillons dépend de la quantité initiale de celles-ci dans la solution commerciale ainsi que des étapes de préparation.

Les spectres RMN du clathrate  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  ont également montré, pour des températures supérieures à 230K, que les largeurs de raies associées aux espèces chimiques ne participant pas à la structure clathrate, sont proches de celles observées pour une solution d'acide à l'état liquide. Cette observation corrobore les résultats des études de spectroscopie Raman (chapitre IV), qui ont révélé la présence d'un nouvel environnement moléculaire du  $\text{PF}_6^-$  (différent de celui observé lorsqu'il fait partie de la structure clathrate) et la présence de bandes caractéristiques de l'espèce  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pour les clathrates  $n>6$  adoptant la structure SVII ( $T>230\text{K}$ ). En revanche, lorsque ces clathrates présentent une structure SI, seules les raies associées au  $\text{PF}_6^-$  encapsulé sont observées, la dynamique des autres espèces ne permettant

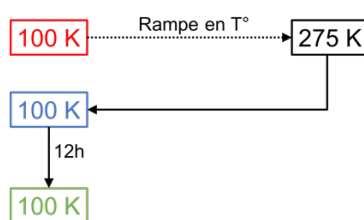
pas de les détecter sur l'échelle de temps de la RMN. Enfin, grâce aux informations provenant de la largeur des raies et des déplacements chimiques, ces études de RMN ont également montré une insertion des impuretés au sein de la structure du clathrate dans le cas du  $\text{HPF}_{6.5}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

## B. Stabilité et cinétique de microstructuration de l'hydrate $\text{HPF}_{6.7}\cdot 67\text{H}_2\text{O}$

Afin d'observer la stabilité thermodynamique de la microstructure mise en évidence précédemment pour l'échantillon  $\text{HPF}_{6.7}\cdot 67\text{H}_2\text{O}$ , des expériences de DRX et spectroscopie Raman lors de cycles thermiques, ont été réalisées. De plus, la cinétique de formation de la couche a été étudiée par imagerie Raman résolue en temps, donnant ainsi accès à des informations spatio-temporelles à l'échelle du micromètre et de la seconde.

### 1. Stabilité thermodynamique

L'étude par DRX du clathrate  $\text{HPF}_{6.7}\cdot 67\text{H}_2\text{O}$ , présentée au chapitre IV, a montré que cet échantillon possède une transition structurale  $\text{SI} \rightarrow \text{SVII}$  à une température d'environ 230K. Après une rampe en températures de 100K à 275K, comparable à celle décrite précédemment, l'échantillon a été de nouveau refroidi à 100K à la vitesse de 6K/min. Le cycle thermique suivi lors de l'enregistrement des diffractogrammes est schématisé à la *Figure V-7*.



*Figure V-7 : Cycle thermique suivi lors de l'enregistrement des diffractogrammes DRX de l'échantillon  $\text{HPF}_{6.7}\cdot 67\text{H}_2\text{O}$ .*

La *Figure V-8*, présente les diffractogrammes de l'échantillon  $\text{HPF}_{6.7}\cdot 67\text{H}_2\text{O}$  obtenus à 100K, au début de la première rampe en température (en rouge), à 275K (en noir), puis au retour à 100K après 10 minutes de stabilisation (en bleu). Un diffractogramme a également été

enregistré après 12 heures de stabilisation à 100K (en vert).

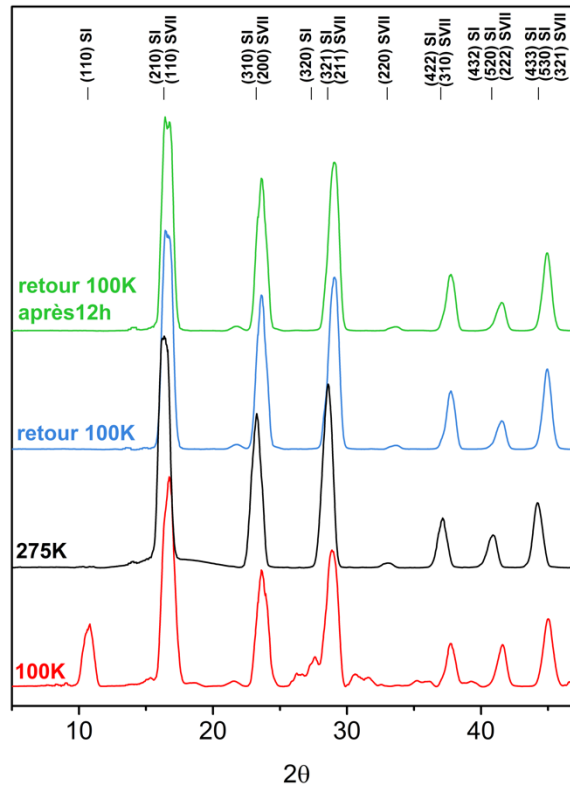


Figure V-8 : Diffractogramme de l'échantillon  $HPF_{6.7,67}H_2O$ , à 100K au début de la première rampe en température (en rouge), à 275 K (en noir), au retour à 100K après 10 minutes de stabilisation (en bleu) et après 12 heures de stabilisation à cette température (en vert).

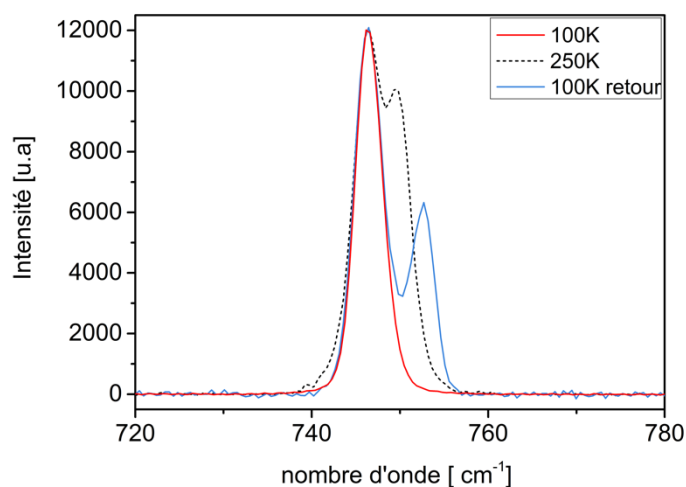
En comparaison avec le diffractogramme réalisé à 100K lors de la première rampe (en rouge) qui correspond à celui attendu pour une structure SI (explicité au chapitre V-A.), le diffractogramme enregistré au retour à 100K (après 10 minutes de stabilisation) (en bleu), présente uniquement les pics de diffraction caractéristiques d'une structure SVII décrite par le groupe d'espace  $Im\bar{3}m$ . Notamment, l'observation du pic (220) vers  $33^\circ$  propre à ce groupe d'espace, indique ainsi la présence d'une structure de type VII. De plus, l'absence évidente au voisinage de  $11^\circ$  d'un pic de diffraction attribué au plan (110), caractéristique de la structure I, signifie que cette dernière n'est plus présente lorsque l'échantillon est de nouveau refroidi à 100K. Il est également observé que le diffractogramme de l'échantillon n'évolue pas après 12 heures de stabilisation à 100K (en vert). En conclusion, une fois que la structure VII s'est formée au dépend de la structure I, celle-ci reste stable même lorsque l'échantillon est à nouveau refroidi.

Une étude similaire a également été menée sur l'échantillon  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$  par spectroscopie Raman. L'objectif est d'observer le comportement de la signature associée à l'apparition de cette nouvelle couche (microstructuration) en fonction de la température. La *Figure V-9* représente le cycle thermique suivi lors de l'acquisition des spectres Raman.



*Figure V-9 : Cycle thermique suivi lors de l'acquisition des spectres Raman de l'échantillon  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$ .*

Tout d'abord, un spectre Raman a été enregistré à 100K au début de la première rampe en température. A la fin de cette rampe, l'échantillon est stabilisé à 250K où un spectre est également enregistré. Enfin, une dernière acquisition est réalisée après avoir de nouveau refroidi l'échantillon à 100K à la vitesse de 30K/min.



*Figure V-10 : Spectres Raman du mode de vibration symétrique de l'ion  $\text{PF}_6^-$  ( $\nu_{\text{S}_{\text{PF}_6^-}}$ ) de l'échantillon  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$  au cours du cycle thermique. Les spectres ont été enregistrés à 100K au début de la première rampe (en rouge), à 250K à la fin de la rampe (en pointillé noir) et de nouveau à 100K après la redescente en température de l'échantillon (en bleu).*

Sur la *Figure V-10*, sont représentés les spectres Raman enregistrés aux différentes étapes du cycle thermique imposé à l'échantillon  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$  (*Figure V-9*). Comme présenté au chapitre IV, le spectre Raman réalisé à 100K au début de la première rampe (en rouge) possède une seule bande associée au mode de vibration symétrique des ions  $\text{PF}_6^-$  de la

structure clathrate ( $\nu_{S_{PF_6^-}}$ ) centré à environ  $746\text{ cm}^{-1}$ , tandis que celui enregistré à 250K (fin de la rampe), présente une bande supplémentaire à environ  $750\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande supplémentaire témoigne de la présence d'un nouvel environnement pour l'ion  $PF_6^-$ . Elle a été associée, au chapitre IV, à l'apparition d'une nouvelle couche. A la fin du cycle thermique, lorsque l'échantillon est de nouveau refroidi à 100K, le spectre (en bleu) est différent de celui enregistré, à la même température, au début de la rampe (en rouge). En effet, la bande supplémentaire est observée ; elle apparaît cependant à un nombre d'onde plus élevé (environ  $753\text{ cm}^{-1}$ ) que celui observé à 250K. Ce décalage témoigne d'un renforcement des liaisons chimiques au sein de l'ion  $PF_6^-$  à basse température. Ainsi, cette étude met en évidence la stabilité de la microstructure qui est maintenue à basse température lorsque l'échantillon est à nouveau refroidi, en accord avec les résultats de DRX.

En conclusion, les résultats obtenus par DRX et spectroscopie Raman montrent un comportement similaire de l'échantillon  $HPF_6 \cdot 7,67H_2O$  lors du cycle thermique. La transformation de la structure SI, phase observée à basse température ( $T < 230K$ ), conduit à plus haute température, à la formation conjointe de la structure SVII et d'une couche ne présentant pas d'ordre à longue distance. En effet, aucun pic de Bragg associé à cette couche n'a été détecté par DRX. Une fois formée, cette microstructuration reste stable sur toute la gamme de températures comprise entre 100K et la température de fusion proche de l'ambiante.

## 2. Cinétique de formation par imagerie Raman

Une étude de la cinétique de formation de la couche a été réalisée grâce à l'acquisition de cartographies Raman. L'étude a été effectuée pour un échantillon de clathrate  $HPF_6 \cdot 7,67H_2O$ , au voisinage de la température à laquelle se produit la transition de structure  $SI \rightarrow SVII$  (230K), afin d'obtenir des informations sur la formation de la microstructure.



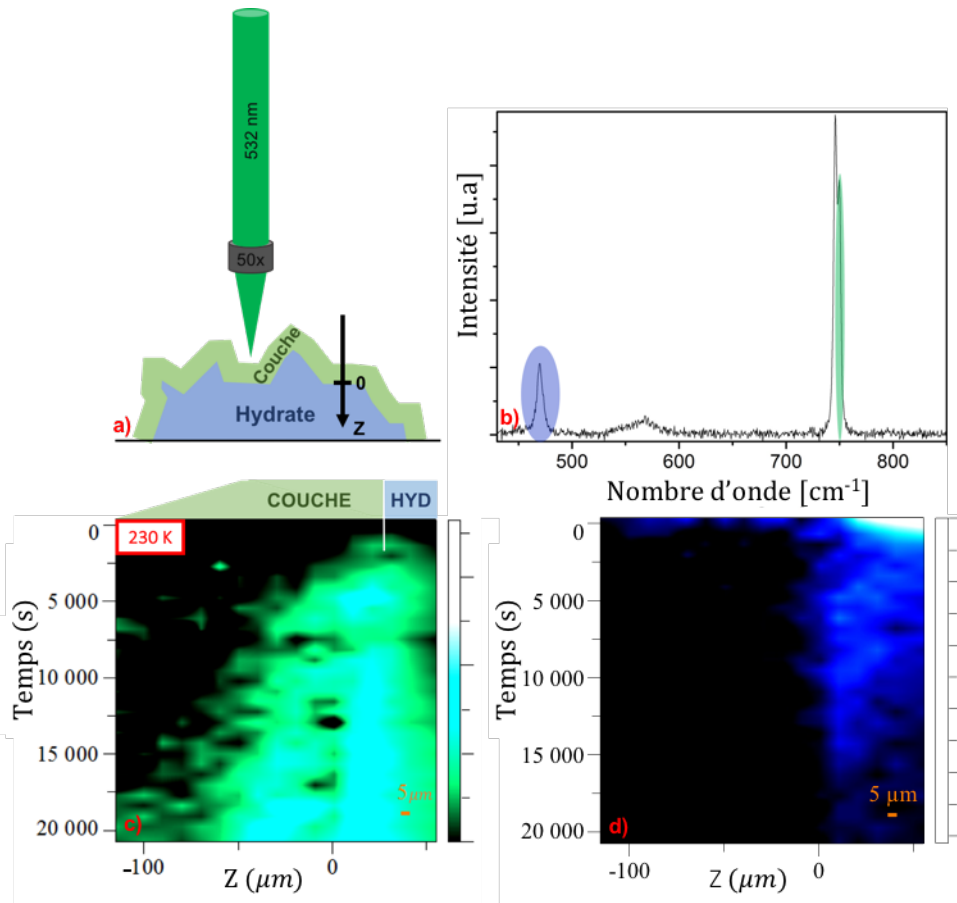


Figure V-11 : a) Schéma de principe des cartographies Raman réalisées suivant l'axe Z. b) Spectre Raman de l'échantillon  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$ . Le mode d'élongation symétrique ( $\nu_{\text{SPF}_6^-}$ ) à  $750\text{cm}^{-1}$  est représentatif de la couche (en vert). Le mode de déformation ( $\delta_{\text{PF}_6^-}$ ) surligné en bleu observé à  $430\text{cm}^{-1}$ . c) Cartographie représentative de la croissance de la couche, établie à partir de l'intensité intégrée de la bande  $\nu_{\text{SPF}_6^-}$  en vert. d) Cartographie représentative de l'évolution de la surface de l'hydrate, établie à partir de l'intensité intégrée de la bande ( $\delta_{\text{PF}_6^-}$ ), en bleu.

Sur la Figure V-11.a) est présenté schématiquement la façon dont les cartographies Raman d'un échantillon  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$  sont enregistrées en profondeur selon l'axe Z. L'acquisition des images Raman est effectuée sur  $160\mu\text{m}$  avec un pas de  $10\mu\text{m}$ . Elles ont été réalisées à 230K après avoir imposé à l'échantillon le cycle thermique habituel passant d'abord par 100K et 190K. Au préalable, la surface de l'échantillon observée à 190K a été sélectionnée comme origine de l'axe Z. L'enregistrement des cartographies débute lors du changement en température de 190K à 230K. Elles ont été obtenues à partir de l'intégration de l'intensité des bandes Raman situées à  $750\text{cm}^{-1}$  (en vert) et à  $430\text{cm}^{-1}$  (en bleu) comme indiqué sur la Figure V-11.b). La bande à  $750\text{cm}^{-1}$  étant caractéristique de la couche, la cartographie Raman en vert

(*Figure V-11.c*) révèle la croissance de la couche en fonction du temps selon l'axe Z. Cette image Raman permet d'observer que l'apparition de la couche se produit à la surface de l'hydrate et que cette dernière s'épaissit avec le temps. Les informations temporelles et spatiales obtenues indiquent que cette couche atteint une épaisseur d'environ 100 $\mu$ m en 6 heures. La cartographie en bleu (*Figure V-11.d*), construite à partir de l'intensité intégrée d'une bande caractéristique de la déformation de l'ion  $\text{HPF}_6$  (située à 430 $\text{cm}^{-1}$ ), représente l'évolution de la surface de l'hydrate en fonction du temps. Elle montre, pour les premiers enregistrements en temps, que plus les spectres Raman sont enregistrés en profondeur, plus l'intensité de cette bande est importante. Ceci permet d'assimiler et de confirmer la surface de l'échantillon à une abscisse autour de  $Z=0$ . Puis, au cours du temps, la cartographie indique une diminution de l'intensité de la bande à 430 $\text{cm}^{-1}$ , notamment en surface. Cette observation est confirmée sur la cartographie *Figure V-11.c* par l'augmentation, au cours du temps, du signal associé à la couche pour des abscisses Z positives (c'est à dire vers la phase hydrate). Ces variations de signal témoignent d'une modification de la surface de l'hydrate au cours du temps. Ce phénomène pourrait être dû à une croissance de la couche alimentée par la restructuration (de SI à SVII) de la phase hydrate. Il faut également noter qu'un déplacement de la surface de l'hydrate lors de la formation de la couche pourrait contribuer à l'évolution du signal.

En conclusion, la formation d'une couche sans ordre à longue distance est corrélée à la reconstruction de l'hydrate de la structure SI en structure SVII. L'imagerie Raman de l'interface couche/hydrate met en évidence une épaisseur de la couche de l'ordre de 100 $\mu$ m et probablement, une « dégradation » de la surface de l'hydrate au profit de la couche.

## Conclusion

Au cours de ce chapitre, les études réalisées par RMN du fluor et du phosphore ont permis d'obtenir des informations sur la composition des clathrates  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  en fonction du nombre d'hydratation et de la température. La RMN a permis de mettre en évidence la nature des espèces chimiques présentes au sein des échantillons, telles que les  $\text{PF}_6^-$  et les espèces associées aux impuretés :  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{F}$  et  $\text{HF}$ . Par une analyse précise des aires des raies associées aux différentes espèces chimiques, il a été possible d'obtenir des informations sur leur concentration, notamment en fonction du nombre d'hydratation du clathrate. Ainsi, les spectres RMN du clathrate  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  ont montré une proportion plus importante d'impuretés que les autres clathrates étudiés ( $n=5,4$  et  $6$ ). Grâce à l'étude des largeurs de raies et du déplacement chimique, cette technique a également apporté des informations concernant la localisation et donc l'environnement moléculaire de ces différentes espèces au sein de l'échantillon. Pour les échantillons dont le nombre d'hydratation est inférieur à 6, l'inclusion d'espèces  $\text{HF}$  au sein de la structure clathrate a été mise en évidence par un décalage important du déplacement chimique de la raie associée. De plus, la largeur des raies observées sur le spectre RMN du clathrate possédant un  $n > 6$ , indique la présence d'espèces dont l'environnement est proche de celui d'une solution d'acide à l'état liquide. La comparaison de ces résultats avec ceux des études Raman précédentes (chapitre IV), confirme la présence d'une couche dont l'environnement moléculaire est différent de celui de la structure du clathrate hydrate.

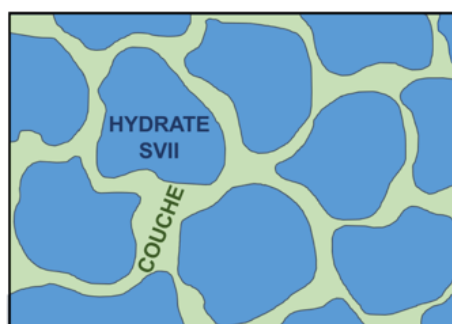


Figure V-12 : Représentation de la microstructuration observée pour l'hydrate  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  pour des températures au-dessus de la transition SI-SVII à 230K. L'épaisseur de la couche entourant les agrégats d'hydrate est de l'ordre de  $100\mu\text{m}$ .

Dans la seconde partie de ce chapitre, des expériences de spectroscopie Raman et DRX, lors de cycle thermique, ont permis d'obtenir des informations sur la stabilité thermodynamique des deux phases observées pour l'échantillon  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$ . En effet, les analyses réalisées grâce à ces deux techniques montrent que la transition structurale  $\text{SI} \rightarrow \text{SVII}$  (à  $T \sim 230\text{K}$ ) est corrélée à l'apparition d'une couche. Ce phénomène est à l'origine d'une microstructuration de l'échantillon, observée uniquement pour les nombres d'hydratation supérieurs à 6. Il a également été observé qu'une fois la microstructuration formée (coexistence de l'hydrate de structure SVII et de la couche) et représentée sur la *Figure V-12*, celle-ci reste stable sur toute la gamme de température, y compris aux températures inférieures à celle de la transition  $\text{SI-SVII}$  ( $T \sim 230\text{K}$ ). Autrement dit, la structure SI observée à basse température ( $T < 230\text{K}$ ) ne peut se former à partir de l'hydrate microstructuré (c'est-à-dire sous forme de structure SVII et de la couche).

Pour terminer, une étude en fonction du temps de l'échantillon  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$  par imagerie Raman, a permis d'accéder à des informations concernant la cinétique de formation de la couche. Les informations temporelles et spatiales obtenues (de l'ordre de la seconde et du micromètre), ont montré la croissance de cette couche en fonction du temps (épaisseur  $\approx 100 \mu\text{m}$  en 6 heures), pouvant s'accompagner d'une décomposition de la structure clathrate (SVII) au niveau de l'interface couche/clathrate. Enfin, le suivi par imagerie Raman de l'interface couche/clathrate suggère que la couche est alimentée par une « décomposition » de la surface du clathrate.



## CHAPITRE VI.

Conductivité protonique et  
application : vers une nouvelle  
micropile à combustible



## Introduction

Comme présenté au chapitre II, les clathrates encapsulant des molécules invitées acides, possèdent des propriétés de conductivité intéressantes, associées à la délocalisation d'un excès de protons le long du réseau hôte aqueux. Pour rappel, le clathrate d'acide hexafluorophosphorique  $\text{HPF}_6$  peut se former, selon deux types de structures cristallines SI et SVII (chapitre II) aux propriétés physiques différentes [CHA 08]. Comme les études DRX l'ont confirmé par au chapitre précédent (chapitre IV), la structure de l'hydrate de  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  dépend du nombre d'hydratation  $n$ , mais également de la température [CHA 08]. Lorsque  $n \leq 6$ , le clathrate est formé selon la structure SVII, quelle que soit la température. Pour  $n > 6$ , il adopte la structure SI pour les températures inférieures à 230K et la structure SVII pour des températures plus élevées. Dans ce cas, une transition de phase structurale SI à SVII est observée sous l'effet de la température, avec une influence notable sur la mobilité des protons. En effet, des mesures de conductivité pour  $n = 4,2$  à  $7,67$  [CHA 08] montrent, d'une part, un maximum de conductivité pour l'hydrate  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , et d'autre part, que la structure SVII est plus favorable au transport des protons. Néanmoins, d'après les travaux antérieurs de Cha et *al.*, dans la structure SVII, une légère augmentation de la quantité d'eau (nombre d'hydratation supérieur à 6) conduit à une diminution de la conductivité protonique. Le nombre d'hydratation est donc un paramètre clé de la diffusion des protons. L'objectif est ici de mieux comprendre l'influence du nombre d'hydratation et de la structure du clathrate  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  sur l'évolution de la conductivité protonique. Dans cette partie, seront présentés des mesures de conductivité électriques ainsi qu'une caractérisation des différents échantillons, par RMN du proton en gradient de champ pulsé. Les résultats de ces caractérisations viseront à accéder à des informations, telles que les coefficients de diffusion, qui permettent une meilleure compréhension des mécanismes de conduction au sein des différents clathrates d'acide  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

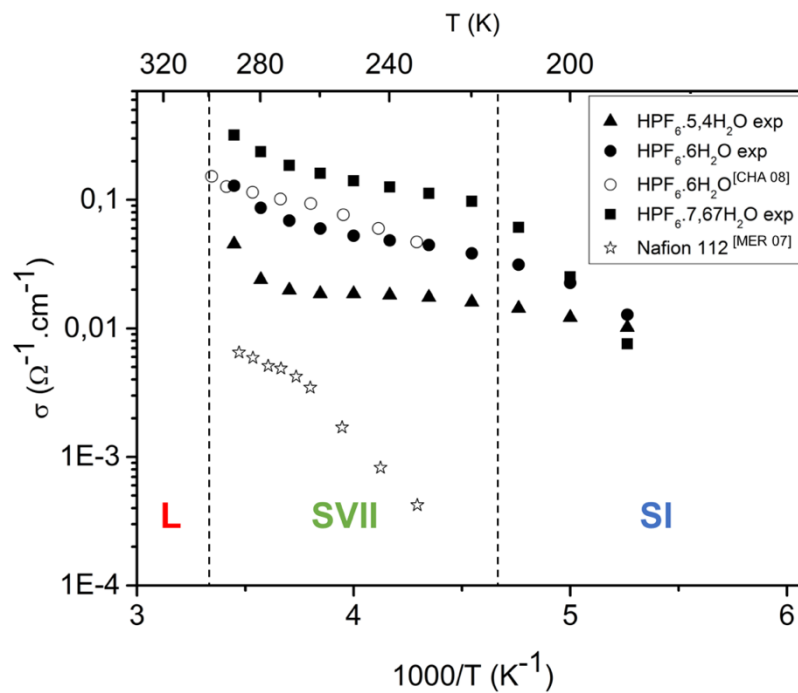
Ces études permettront également d'identifier le clathrate  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  le plus intéressant en vue d'une utilisation en tant qu'électrolyte dans une pile à combustible. En effet, dans la dernière partie de ce chapitre, sera présenté un projet de développement technologique visant à utiliser ces clathrates de  $\text{HPF}_6$  en tant qu'électrolyte dans une micropile à combustible



destinée à des applications portables. Cette dernière partie décrira la conception de cette nouvelle micropile ainsi que les résultats des premiers tests en fonctionnement.

### A. Mesures de conductivité ionique

Comme précédemment, les échantillons  $\text{HPF}_{6,5,4\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\text{HPF}_{6,6\text{H}_2\text{O}}$  et  $\text{HPF}_{6,7,67\text{H}_2\text{O}}$  ont été préparés en suivant le protocole décrit dans le chapitre III. Ils ont ensuite été placés dans une micro-cellule développée au cours de ce doctorat (description détaillée au chapitre III) permettant de réaliser des mesures de conductivité électrique au sein d'une cellule Linkam capable de contrôler la température de l'échantillon. Le résultat de ces mesures en fonction de la température, pour les différents échantillons, est représenté à la *Figure VI-1*.



*Figure VI-1 : Evolution de la conductivité des échantillons  $\text{HPF}_{6,5,4\text{H}_2\text{O}}$  (triangles),  $\text{HPF}_{6,6\text{H}_2\text{O}}$  (cercles pleins),  $\text{HPF}_{6,7,67\text{H}_2\text{O}}$  (carrés) en comparaison avec celles recueillies dans la littérature pour le clathrate hydrate  $\text{HPF}_{6,6\text{H}_2\text{O}}$  (cercles vides) [CHA 08] et le Nafion (étoiles) [MER 07].*

Dans un premier temps, quel que soit le nombre d'hydratation et la température, la *Figure VI-1* montre que nos échantillons présentent une meilleure conductivité ionique que celle du Nafion [MER 07], électrolyte actuellement utilisé dans des piles à combustible. La *Figure VI-1*

met également en évidence une influence du nombre d'hydratation et de la température sur la conductivité des clathrates. De manière générale (notamment pour  $T > 220\text{K}$ ), la conductivité protonique croît lorsque le nombre d'hydratation augmente. Ce résultat est en contradiction avec les études de Cha et *al.* qui, pour rappel, indiquent que la conductivité diminue pour les clathrates dont le nombre d'hydratation est supérieur à 6. De plus, la *Figure VI-1* montre que le comportement de la conductivité en fonction de la température est similaire pour les nombres d'hydratation 6 et 5,4. Un seul régime est observé en fonction de la température, pour ces deux nombres d'hydratation. Ce régime peut être associé à la structure SVII qui existe pour ces deux échantillons, quel que soit la température (chapitre IV). En revanche pour le nombre d'hydratation 7,67, l'évolution de la conductivité montre clairement deux régimes qui peuvent être associés à la structure SI pour  $T < 220\text{K}$  et à la structure SVII pour  $T > 220\text{K}$ , en accord avec les résultats Raman et DRX précédents (Chapitre IV). Ces résultats indiquent également que la conductivité protonique est meilleure dans la structure SVII que dans la structure SI, en accord avec la littérature [CHA 08]. La comparaison des conductivités des différents échantillons  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ou  $n=5,4$  ; 6 et 7,67), entre  $\approx 220\text{K}$  et  $290\text{K}$ , c'est-à-dire, où tous adoptent une structure SVII, montre que le clathrate hydrate  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  présente la meilleure conductivité ionique, parmi les trois échantillons étudiés. Il peut également être noté qu'au voisinage de la température de fusion du clathrate (fonction du nombre d'hydratation) une nouvelle augmentation de la conductivité est observée. Aux températures supérieures à la température de fusion, la conductivité relevée n'est plus celle du clathrate mais celle d'une solution d'acide  $\text{HPF}_6$ .

Les différents comportements de la conductivité protonique ont été caractérisés plus précisément en calculant les énergies d'activations associées, pour chaque clathrate  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  et chaque structure (SI et SVII pour l'échantillon  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$ ). Les énergies d'activation ont été déterminées grâce à la *Figure VI-2* présentant l'évolution de  $\log_{10}(\sigma T)$  en fonction de  $(1000/T)$ .

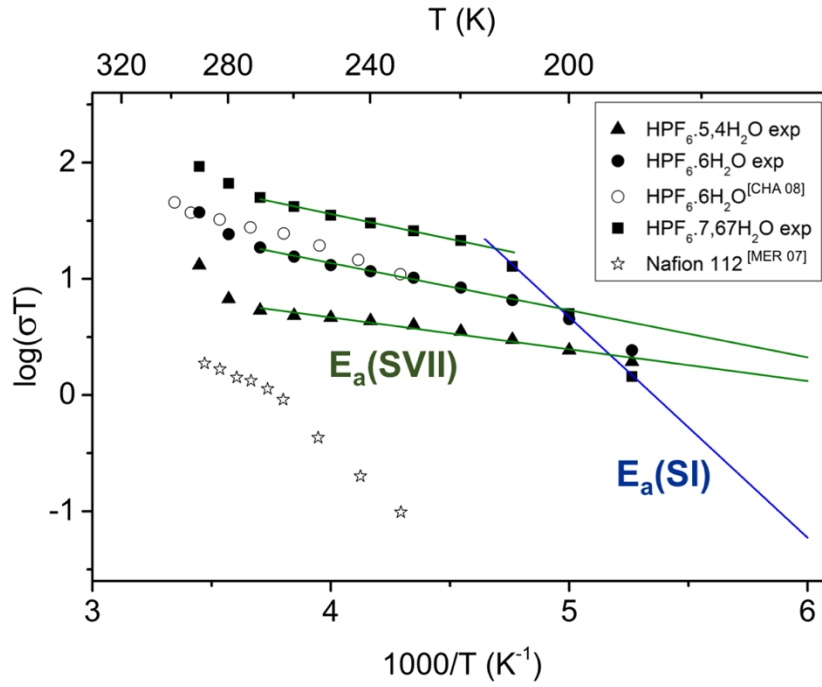


Figure VI-2 : Evolution de  $\log_{10}(\sigma T)$  en fonction de  $(1000/T)$  permettant de déterminer l'énergie d'activation pour la structure SI (en bleu) et pour la structure SVII (en vert) des différents clathrates.

La variation de la conductivité en fonction de la température est donnée par la loi d'Arrhénius :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{-\left(\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (43)$$

avec  $E_a$  l'énergie d'activation (en eV),  $T$  la température,  $k$  la constante de Boltzmann ( $k=8,6173303 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et  $\sigma_0$  un préfacteur propre au matériau.

L'énergie d'activation est obtenue en ajustant l'expression (43) sur les données présentées sur la Figure VI-2.

Nombre d'hydratation	$E_a(\text{SI})$ [eV]	$E_a(\text{SVII})$ [eV]
5,4	-	0,054±0,003
6	-	0,080±0,003
7,67	0,38±0,02	0,085±0,003

Tableau VI-1 : Energies d'activation de la conductivité protonique pour les clathrates  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  aux nombres d'hydratation  $n = 5,4 ; 6$  et  $7,67$ , dans les structures SI et SVII.

Le *Tableau VI-1* présente les énergies d'activation de la conduction protonique déterminées pour la structure VII des différents clathrates étudiés et pour la structure I du clathrate  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$ . Ces résultats montrent clairement, que l'énergie d'activation de l'échantillon  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  est bien plus élevée pour une structure SI que pour une structure SVII. La comparaison des énergies d'activation associées à la structure VII des différents clathrates  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ou  $n=5,4 ; 6$  et  $7,67$ ) permet de constater, d'une part, qu'elles sont du même ordre de grandeur (comparées à l'énergie d'activation de SI pour  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$ ) et d'autre part, qu'elle augmente légèrement avec le nombre d'hydratation.

En conclusion, la moins bonne conductivité, obtenue pour la structure SVII de l'échantillon  $\text{HPF}_6 \cdot 5,4\text{H}_2\text{O}$  par rapport à celui avec un nombre d'hydratation  $n=6$ , pourrait être expliquée par l'incorporation d'espèces  $\text{PF}_6^-$  ou d'impuretés dans la structure clathrate, d'après nos précédentes études de caractérisation. En revanche, la meilleure conductivité obtenue pour l'échantillon  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  lorsqu'il présente une structure SVII, pourrait être associée à la présence d'une microstructuration (couche) dont la présence a été révélée par spectroscopie Raman au chapitre IV. Cette couche, est corrélée à la transition structurale  $\text{SI} \rightarrow \text{SVII}$ , améliorerait la conductivité protonique moyenne de l'échantillon. Ainsi l'augmentation de l'énergie d'activation de  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  en SVII (par rapport à  $n=6$ ) pourrait éventuellement provenir des interfaces clathrate/couche présente dans l'échantillon.

## B. Mesures des coefficients de diffusion des protons

Une caractérisation de ces différents échantillons a également été réalisée par RMN du proton en gradient de champ pulsé, afin d'étudier les coefficients de diffusion des clathrates en fonction de leur nombre d'hydratation et ainsi avoir une meilleure compréhension des mécanismes de conduction qui interviennent. La méthode ainsi que les séquences de pulses utilisées pour ces études sont détaillées dans le chapitre III.

Comme il a été détaillé au chapitre III, l'atténuation du signal de l'écho de spin, appelé ici  $I(g)$ , est exprimée selon la formule :

$$I(g) = \exp \left( -Dg^2\gamma^2\delta^2 \left( \Delta - \frac{\delta}{3} \right) \right) \quad (44)$$

L'évolution de l'intensité du signal RMN détecté  $I(g)$  en fonction de la valeur du gradient de champ  $g$  appliqué, a été enregistrée pour les échantillons de clathrates aux différents nombres d'hydratation  $n = 5,4 ; 6 ; 7,2$  et  $7,67$  à  $250\text{K}$ , comme le montre la *Figure VI-3*.

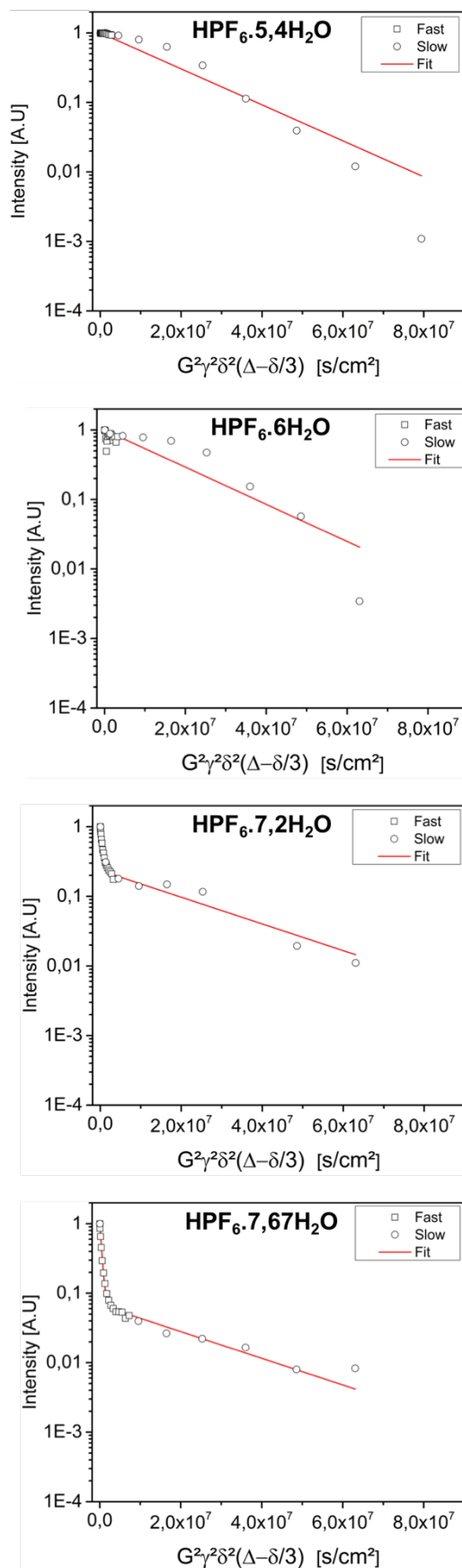


Figure VI-3 : Atténuation du signal de l'écho de spin en fonction du gradient de champ appliqué pour les échantillons de clathrates aux nombres d'hydratation  $n = 5,4$  ;  $6$  ;  $7,2$  et  $7,67$  à 250K.

Ainsi, pour les nombres d'hydratation  $n=5,4$  et  $6$ , un seul régime de diffusion est observé, tandis que pour  $n=7,2$  et  $7,67$ , deux régimes de diffusion distincts coexistent. Le régime de diffusion supplémentaire observé pour  $n=7,2$  et  $7,67$ , présente une atténuation plus importante du signal de l'écho de spin en fonction du gradient de champ appliqué (décroissance du signal plus importante). Il serait donc significatif de la présence d'espèces dont la diffusion est plus rapide (plus grande mobilité) que celles à l'origine de l'unique régime sondé pour les échantillons  $n=5,4$  et  $6$ . Les mesures étant réalisées à  $250\text{K}$ , d'après les résultats des études de caractérisation par DRX et spectroscopie Raman (chapitre IV), les différents échantillons de clathrate hydrates  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  étudiés présentent tous une structure de type VII, quel que soit le nombre d'hydratation. Les travaux détaillés aux chapitres précédents (IV et V) ont également montré qu'aux températures supérieures à environ  $220\text{K}$ , les échantillons pour lesquels  $n > 6$  sont constitués de clathrate hydrates de structure SVII coexistant avec une phase désordonnée sous forme de couche. Le régime rapide observé pour les échantillons avec  $n=7,2$  et  $7,67$  serait donc en lien avec la présence de ce deuxième environnement (la couche) à  $250\text{K}$ . De plus, la comparaison des données présentées à la *Figure VI-3* pour ces deux nombres d'hydratation permet de constater que ce régime rapide représente une fraction plus importante du signal pour l'échantillon  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$ . Ainsi, à partir de  $n > 6$ , plus le nombre d'hydratation est élevée (autrement dit plus la quantité d'eau dans l'échantillon est élevée), plus la présence de ce régime rapide est important. Ceci indiquerait donc que la proportion de ce deuxième environnement dans l'échantillon, correspondant à la couche, augmente.

Les résultats obtenus par les deux types de méthodes (expériences) « Fast » et « Slow » (paramètres détaillés au chapitre III), afin de sonder au mieux les différents régimes de diffusion, ont été ajusté simultanément par une double exponentielle (en rouge) de type :

$$I(g) = pe^{-kD_1} + (1 - p)e^{-kD_2} \quad (45)$$

où  $D_1$  et  $D_2$  sont les coefficients de diffusion associés à chacun des régimes,  $p$  est la proportion relative du régime 1 et  $k$  est une constante ( $k = \gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \frac{\delta}{3})$ ). Les ajustements obtenus sont représentés par une ligne rouge sur la *Figure VI-3*. Il faut noter que pour  $n \leq 6$ , il est observé un comportement déviant de la loi Fickienne, correspondant à l'exponentielle de

l'équation (45). Ceci peut être dû à une distribution des coefficients de diffusion, à des effets de confinement ou encore d'interface. Les coefficients de diffusion  $D_1$  et  $D_2$  ont été déterminés pour chacun des échantillons et sont présentés dans le *Tableau VI-2*.

Nombre d'hydratation	p	$D_1$ [ $10^{-8}$ cm <sup>2</sup> /s]	$D_2$ [ $10^{-6}$ cm <sup>2</sup> /s]
5,4	1	$6,0 \pm 0,4$	-
6	1	$6,2 \pm 0,8$	-
7,2	$0,23 \pm 0,01$	$4,4 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,1$
7,67	$0,070 \pm 0,004$	$4,4 \pm 0,5$	$2,2 \pm 0,1$

*Tableau VI-2 : Coefficients de diffusion des différents régimes déterminés pour les échantillons HPF<sub>6</sub>.nH<sub>2</sub>O où n=5,4 ; 6 ; 7,2 et 7,67.*

Les coefficients de diffusion déterminés pour HPF<sub>6</sub>.5,4H<sub>2</sub>O et HPF<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O sont de l'ordre de  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s et sont sensiblement identiques. En revanche, pour les échantillons n=7,2 et 7,67, est observé un premier régime dont le coefficient de diffusion est également de l'ordre  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s mais également un régime dont le coefficient de diffusion est de l'ordre de  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s. Le premier coefficient de diffusion (de l'ordre  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s) présent dans les 4 échantillons (quel que soit n) serait associé à la mobilité des protons dans la structure clathrate de type VII. En revanche, celui déterminé pour le second régime (de l'ordre  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s), uniquement observé pour n=7,2 et 7,67, serait représentatif de la mobilité plus importante des protons au sein de la couche. Cette attribution est confirmée par les variations du paramètre p, fraction du signal diffusif  $D_1$  : celui-ci diminue lorsque le nombre d'hydratation augmente, c'est-à-dire lorsque la « fraction » de couche augmente. Pour ces deux échantillons pour (n=7,2 et 7,67), le *Tableau VI-2* montre également une légère diminution du coefficient de diffusion de la structure SVII par rapport à ceux obtenus pour les nombres d'hydratation 5,4 et 6, qui pourrait être liée à la contribution des interfaces hydrate/couche qui ne sont pas prises en compte avec le modèle de double exponentielle utilisé.

En conclusion, les mesures présentées précédemment se sont révélées complémentaires puisque, les mesures par spectroscopie d'impédance ont permis de déterminer une conductivité ionique moyenne pour chacun des échantillons et la RMN en gradient de champ pulsé a offert une compréhension plus précise des mécanismes de conduction qui interviennent. La conductivité moyenne plus importante déterminée par SIE pour le clathrate HPF<sub>6</sub>.7,67H<sub>2</sub>O par rapport aux autres nombres d'hydratation (n=5,4 et 6) a pu être expliquée



par l'étude réalisée par RMN du proton en gradient de champ pulsé. En effet, l'observation, pour  $n=7,67$ , d'un régime supplémentaire dont le coefficient de diffusion est plus important que celui déterminé pour la mobilité des protons au sein de la structure VII, a permis une meilleure compréhension de l'augmentation de la conductivité moyenne pour ce clathrate. L'analogie de ces résultats avec les études Raman et DRX (chapitre IV) ont également permis de corréliser l'observation du deuxième régime de diffusion pour les clathrates ayant un nombre d'hydratation supérieur à 6, à l'apparition de la couche au sein des échantillons. De plus, les mesures de conductivité indiquent que le clathrate  $\text{HPF}_{6.5,4}\text{H}_2\text{O}$  possède une conductivité plus faible que celle de l'échantillon  $n=6$  ( $\approx$  facteur 3 entre les deux conductivités), tandis que les résultats de la PFG- $^1\text{H}$ -NMR, révèlent que ces derniers présentent un coefficient de diffusion quasiment identique. Cette observation suggère que, malgré une structure SVII dont le coefficient de diffusion est identique pour ces deux clathrates, l'inclusion des impuretés pour  $n=5,4$ , révélées par les études DRX et RMN précédentes (chapitre IV et V), jouerait un rôle important dans le mécanisme de conductivité : les impuretés limiteraient le transfert de protons entre porteurs de charge (molécules d'eau) dans le mécanisme de Grotthuss rencontré au sein des clathrate hydrates.

### C. Application : une nouvelle micropile à combustible

Dans la continuité des travaux fondamentaux réalisés sur les clathrate hydrates d'acide hexafluorophosphorique, un projet de développement technologique a été mené dans le but d'utiliser ces clathrates en tant qu'électrolyte dans une pile à combustible. Afin de tester les performances de ce nouvel électrolyte, un prototype de pile à combustible a été élaboré et breveté [DES 18]. L'objectif était de développer une nouvelle micropile pour des applications portables. La dernière partie de ce manuscrit présente la conception de cette micropile à combustible ainsi que les résultats des premiers tests en fonctionnement.

#### 1. Principe du projet

La micropile à combustible élaboré dans le cadre de ce doctorat mesure 20mmx14mm. Son

principe est similaire à celui d'une pile à combustible (PAC) à membrane échangeuse d'ions (type PEMFC). Elle est capable de générer un courant électrique à partir d'une réaction d'oxydoréduction impliquant le dioxygène de l'air à la cathode (réactif oxydant ou comburant) et le dihydrogène à l'anode (réactif réducteur ou combustible). Cette nouvelle cellule comprend :

- un compartiment gaz « cathodique » contenant le réactif oxydant, l'air ;
- une électrode cathodique sur laquelle est fixée une l'électrode à diffusion de gaz, aussi appelée GDE (« Gaz Diffusion Electrode ») ;
- un compartiment gaz « anodique » contenant le réactif réducteur, l'hydrogène ;
- une électrode anodique sur laquelle est également fixée une GDE ;
- un compartiment central situé entre les deux électrodes, contenant une membrane échangeuse d'ions en contact avec les électrodes cathodique et anodique.

Le type de membrane le plus couramment utilisé, actuellement dans les PEMFC, est probablement le Nafion, commercialisé par la société DuPont. L'innovation réside ici dans l'utilisation d'un nouvel électrolyte, composé essentiellement d'eau, puisque constitué de clathrate hydrates d'acide (85% H<sub>2</sub>O + 15% acide). Comme présenté précédemment, les clathrates d'acides sont connus pour leur conductivité protonique élevée. L'optimisation de ce paramètre est un enjeu important pour améliorer les performances de la pile à combustible. En effet, la conductivité détermine la puissance maximale de la pile. D'après les résultats obtenus, la conductivité des clathrates d'acide (HPF<sub>6</sub>.nH<sub>2</sub>O) est meilleure, à température ambiante, que celle du Nafion. Ainsi les performances attendues pour cette nouvelle pile, devraient être meilleures que celles des dispositifs fonctionnant avec l'électrolyte actuel.

## 2. Développement du prototype

Les plans des différentes pièces ont été, dans un premier temps, tracés avec le logiciel Autodesk Inventor. La *Figure VI-4* présente le plan du socle a) et d'un réservoir b).

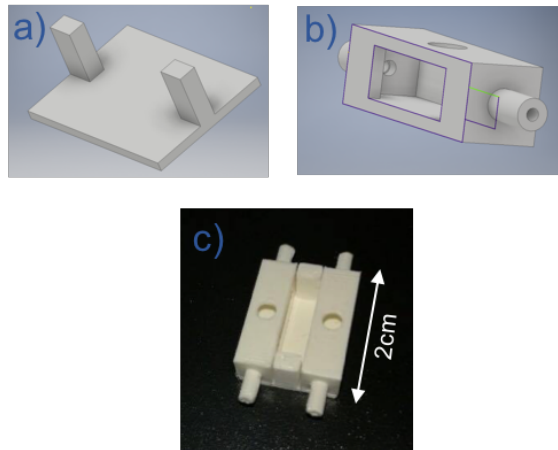


Figure VI-4 : Plans du socle a) et d'un réservoir b) de la pile. Corps de la pile à combustible réalisé par impression 3D c).

La plupart des pièces du montage, notamment le corps de la micropile (c'est-à-dire les réservoirs à gaz et le socle) ont été réalisées en PLA (acide polylactique) par impression 3D (Ultimaker 2+), comme illustré sur la photo du dispositif (Figure VI-4.c)). Il s'agit d'une technique rapide et peu coûteuse. De plus, le polymère utilisé (PLA) est biodégradable et recyclable.

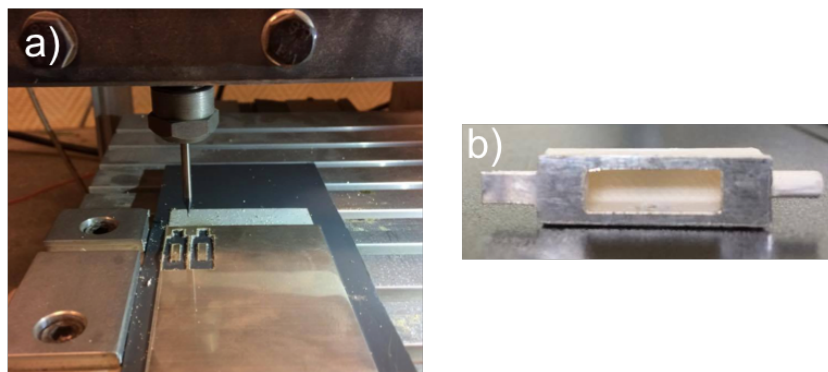


Figure VI-5 : Découpe par fraisage numérique a) et électrode en argent collée sur une réservoir b).

Les électrodes, ont été obtenues par fraisage numérique d'une plaque d'argent de 150 micromètres d'épaisseur (possibilité de récupérer les électrodes pour une seconde utilisation) Figure VI-5.a). Elles ont ensuite été collées sur les réservoirs à gaz en PLA grâce à une colle cyanolite (Figure VI-5.b)).

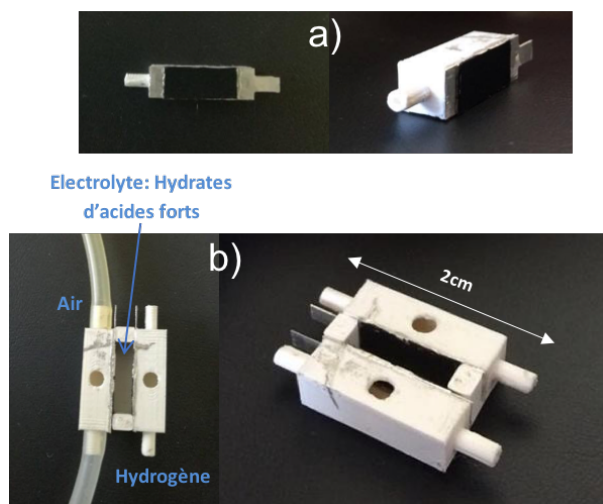


Figure VI-6 : Réservoir avec l'électrode et la GDE a) et assemblage des différentes parties de la pile à combustible b).

Les GDE (« Gas Diffusion Electrode ») utilisées, sont commerciales (Paxitech). Il s'agit d'électrodes poreuses à gaz, basées sur GDL (Gas Diffusion Layer) avec une couche microporeuse en graphite chargée de nanoparticules platine/carbone ( $2\text{mgPt}/\text{cm}^2$ , Pt/C 70%). Le contact entre l'électrode et la GDE est assuré grâce à une colle époxy argent conductrice, comme illustré à la Figure VI-6.a).

Une fois l'ensemble de la cellule montée (Figure VI-6.b)), l'échantillon de clathrate hydrate d'acide hexafluorophosphorique (préparation détaillée au chapitre III) est chauffé légèrement au-dessus de son point de fusion ( $30^\circ\text{C}$  avec agitation magnétique) afin de le rendre liquide et de pouvoir ainsi couler cette solution dans le compartiment de la cellule prévu à cet effet. Cette dernière étape s'effectue en boîte à gants. La solution d'acide étant très réactive, lors de cette étape, la microcellule est refroidie à  $-80^\circ\text{C}$  (à l'aide de carboglace) afin de former rapidement la structure clathrate.

### 3. Tests en fonctionnement et performances

Les performances de la micropile développée ont été testées pour l'électrolyte  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  qui présente uniquement une phase clathrate de structure SVII (absence de couche en surface), tout en ayant une bonne conductivité. Cet échantillon a été préparé selon le protocole décrit

dans le chapitre III. Le réactif oxydant circulant à l'électrode cathodique est de l'air sec, délivré par un réseau d'air sec comprimé, avec un débit correspondant à une surpression de 0,1 bar, à travers le port de circulation qui présente une section transversale d'aire égale à  $0,785 \text{ mm}^2$ . Le réactif réducteur, circulant à l'électrode anodique, est du dihydrogène, délivré par une bouteille AirLiquide, avec un débit correspondant également à une surpression de 0,1 bar, à travers un port de circulation de même section transversale.

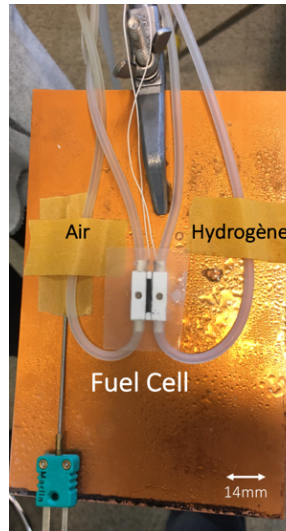


Figure VI-7 : Montage utilisé lors des mesures de tensions réalisées sur la micropile à combustible.

Des mesures de tension de la pile à combustible hydrogène//électrolyte//oxygène ont été réalisées à une température de  $-3^{\circ}\text{C}$ , mesurée au niveau de la microcellule grâce à un thermocouple (voir Figure VI-7). Cette température a été maintenue au cours des mesures en disposant la pile à combustible au-dessus d'un bac de carboglace.

Les mesures de tension et de puissance surfacique en fonction de la densité de courant représentées respectivement aux Figure VI-9.a) et b.), ont été obtenues avec un circuit de mesure comprenant une charge résistive (résistance variable) branchée à la sortie de la pile à combustible comme représenté sur le schéma électrique de la Figure VI-8.

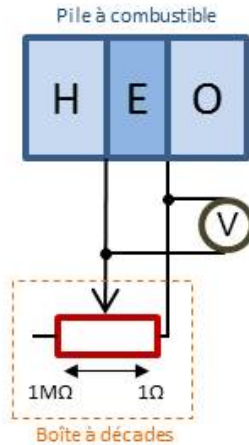


Figure VI-8 : Schéma électrique du circuit de mesure.

La résistance variable, une boîte à décade de résistances, a permis de faire varier l'impédance de  $1\text{ M}\Omega$  à  $5\ \Omega$  de façon décroissante. Un voltmètre de précision (Fluke), calibré au préalable, a permis de mesurer les valeurs de tension, à partir desquelles ont été déterminées l'intensité et la puissance électrique fournie (d'après les relations  $I=U/R$  et  $P=UI$ ).

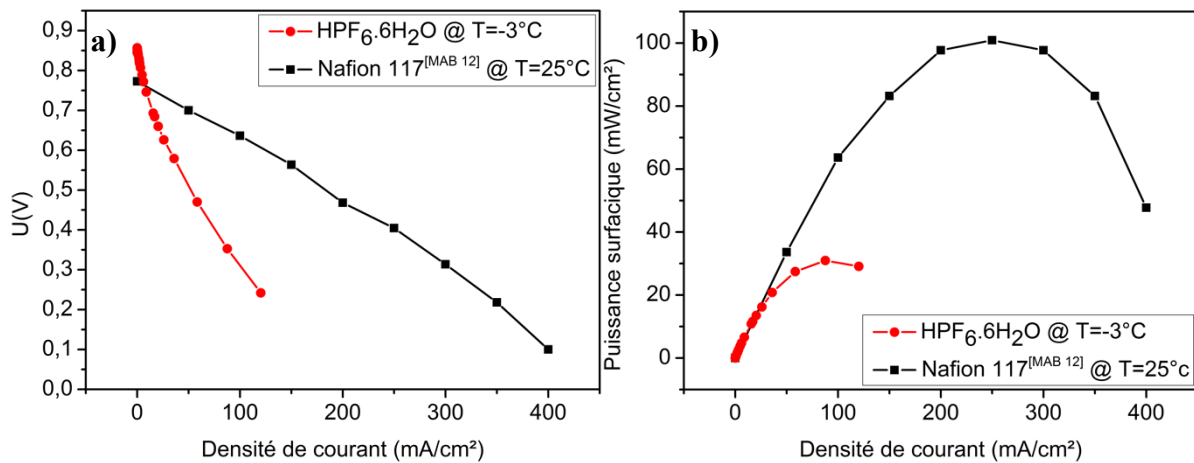


Figure VI-9 : a) : Tension en fonction de la densité de courant pour le clathrate  $\text{HPF}_6.6\text{H}_2\text{O}$  à  $-3^\circ\text{C}$ . Ces résultats sont comparés à ceux obtenus avec le Nafion à  $25^\circ\text{C}$  d'après la thèse de Walid Mabrouk [MAB 12].  
 b) : Puissance surfacique du clathrate  $\text{HPF}_6.6\text{H}_2\text{O}$  à  $-3^\circ\text{C}$  en fonction de la densité de courant, toujours comparée aux résultats obtenus pour le Nafion [MAB 12] à  $T=25^\circ\text{C}$ .

Le graphique de la figure Figure VI-9.a), qui représente l'évolution de la tension en fonction de la densité de courant permet de constater que la tension maximale de la micropile en fonctionnement à  $-3^\circ\text{C}$  est comparable à celle obtenue pour une pile composée d'une membrane Nafion fonctionnant à  $25^\circ\text{C}$  [MAB 12]. La tension maximale atteinte par notre prototype est d'environ 0,85 Volt. Même si, cette valeur est inférieure à la tension maximale

théorique d'une pile à hydrogène (1,23 V) pour les raisons évoquées au chapitre II, elle reste très intéressante comparée à la tension obtenue généralement pour une cellule élémentaire d'une pile à combustible actuelle (0,6-0,7V). Comme il est connu pour les pile PEMFC, le graphique montre également une diminution de la tension aux bornes de la pile lorsque la densité de courant augmente. Cette chute de tension est due principalement aux phénomènes de polarisation dont on distingue trois formes détaillées au chapitre II. Au-delà de  $120 \text{ mA/cm}^2$  et en deçà de 0,24 V, les mesures ne sont pas stables et une augmentation de la température de la pile est observée.

La puissance surfacique a été obtenue en tenant compte de la surface « active » de la membrane échangeuse d'ions (11,5mm x 3,5mm). L'évolution de la puissance surfacique en fonction de la densité courant (*Figure VI-9.b*) présente un maximum. La nouvelle micropile à combustible est capable de fournir au maximum une puissance surfacique de  $30,96 \text{ mW/cm}^2$ .

Même si les performances actuelles de notre prototype sont moins bonnes que celles obtenues avec le nafion, plusieurs pistes d'amélioration peuvent être envisagées. Tout d'abord les mesures étant effectuées à des températures négatives, il faudrait donc songer à tester les performances de notre micropile à température ambiante, dans les mêmes conditions que celles considérées pour le Nafion.

Comme indiqué précédemment, optimiser la conductivité protonique est un enjeu important pour améliorer les performances de la pile. Cette optimisation a été réalisée lors de l'étude de la conductivité des différents clathrates présentée au chapitre VI. Nous avons montré que le clathrate  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$  possède la meilleure conductivité. Il serait donc intéressant de tester ce prototype de micropile en remplaçant l'électrolyte  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  par  $\text{HPF}_6 \cdot 7,67\text{H}_2\text{O}$ . D'après, la littérature, le débit des gaz ainsi que l'épaisseur de l'électrolyte influent sur les performances des piles à combustible. Ces paramètres pourraient donc être également optimiser.

## Conclusion

La complémentarité des mesures de spectroscopie d'impédance (SIE) et les études de RMN du proton en gradient de champ pulsé (PFG- $^1\text{H-NMR}$ ) a permis d'obtenir des informations sur la conductivité et les mécanismes de conduction se produisant au sein des clathrates d'acide hexafluorophosphorique. En effet, le nombre d'hydratation des clathrates qui, au cours des chapitres précédents, s'est avéré être un paramètre clé déterminant la structure formée par l'hydrate, influence également de façon importante la conductivité de ces systèmes. Les résultats des études par SIE ont confirmé que la structure SVII est plus favorable au transport des protons que la structure SI. De plus, ils ont montré que plus le nombre d'hydratation est important, meilleure est la conductivité moyenne du clathrate hydrate. En effet, à la différence des travaux antérieurs de Cha et *al.* [CHA 08], dans la gamme de températures ( $T > 220\text{K}$ ) pour laquelle tous les échantillons se forment selon la structure de type VII, le maximum de conductivité ionique a été obtenu pour le clathrate  $\text{HPF}_{6.7,67}\text{H}_2\text{O}$ . Les études PFG- $^1\text{H-NMR}$  ont permis de comprendre ce résultat en révélant la présence de deux régimes de diffusion pour les hydrates possédant un nombre d'hydratation supérieur à 6. En effet, pour ces hydrates ( $n > 6$ ), un régime de diffusion supplémentaire et plus rapide que celui obtenue pour les clathrates avec  $n < 6$ , a été observé. L'analogie de ces résultats avec ceux obtenus précédemment en DRX et par spectroscopie Raman (chapitre IV et V), a permis d'associer le régime de diffusion ( $D \approx 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ ) présent pour les différents échantillons (quel que soit  $n$ ), à la mobilité des protons au sein de la structure SVII, et le régime de diffusion rapide ( $D \approx 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ ) au mécanisme de diffusion se produisant dans la couche de microstructuration observée pour  $n > 6$ . Ces résultats laissent penser que, dans le cas où  $n > 6$ , en raison de la présence de deux régimes (correspondant à deux coefficients de diffusion d'ordres de grandeur différents), la conductivité de l'échantillon résulte de la coexistence de deux mécanismes de conduction de nature différente. D'après la littérature, il est connu que le mécanisme de conduction qui se produit au sein des structures des clathrates d'acides sont de type Grotthuss [DIP 91, ASC 94, CAP 94, DES 04, BED 14]. Le coefficient de diffusion de l'ordre de  $10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$  déterminé pour la structure VII serait donc associé à ce type de mécanisme. En revanche, pour le mécanisme de diffusion plus rapide, caractéristique de la couche, les études DRX réalisées au chapitre IV suggère qu'il s'agirait plutôt d'un mécanisme



de type véhiculaire, du fait de l'absence de structure cristalline à longue distance pour cette couche.

Les travaux menés au cours de ce chapitre ont également permis d'observer l'influence de l'inclusion d'impuretés au sein de la structure clathrate. En effet, d'après les résultats RMN du chapitre V, le clathrate  $\text{HPF}_6 \cdot 5,4\text{H}_2\text{O}$  présente l'inclusion d'impuretés ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{F}$  et HF) au sein de sa structure VII, qui s'avèrent, d'après les mesures de SIE, limiter la conductivité moyenne de l'hydrate.

Les études réalisées au cours de ce dernier chapitre, ont également orienté le choix du clathrate à utiliser en tant qu'électrolyte en vue d'une application pour des piles à combustible. Ainsi, les performances du clathrate  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , qui présente uniquement une phase de structure VII et une bonne conductivité ont été testées.

Le projet technologique mené au cours de ce doctorat, a abouti au développement d'une micropile fonctionnant à l'aide d'un électrolyte de clathrate d'acide hexafluorophosphorique composé essentiellement d'eau. L'utilisation de ce nouvel électrolyte présente plusieurs avantages. En raison d'une mauvaise diffusion des gaz à travers les clathrate hydrates à pression atmosphérique [ZHO 17], ce nouvel électrolyte assure l'étanchéité de la membrane empêchant toute traversée de gaz réactifs d'une électrode à l'autre. Ce nouvel électrolyte permet également d'éviter les problèmes de gestion d'eau connus dans les piles à combustible utilisant des membranes polymères. Il permet d'éviter notamment les nombreux problèmes d'hydratation, de gonflement et de déformation de la membrane lors de son fonctionnement. De plus, le Nafion nécessite une bonne humidité de la membrane, ce qui limite la température d'utilisation à un domaine dans lequel l'eau liquide est stable.

Du fait de la stabilité à basse température des clathrate hydrates d'acide hexafluorophosphorique, la nouvelle micropile pourra être utilisée dans une gamme de température allant de  $-23^\circ\text{C}$  à  $20^\circ\text{C}$ . Il s'agit de très faibles températures de fonctionnement si on les compare à celles des différents types de PAC à hydrogène « basses températures » actuelles ( $60^\circ\text{C}$  à  $200^\circ\text{C}$ ).

## CHAPITRE VII.

### Conclusion générale et perspectives



Parmi les nombreuses propriétés physico-chimique originales des clathrates hydrates, la conductivité protonique élevée des hydrates d'acide jusqu'à de relativement basses températures, a été placée au cœur des travaux de recherche de ce doctorat. De par leurs propriétés spécifiques, ces clathrates se sont révélés être de très bons conducteurs protoniques solides aux propriétés physico-chimiques originales et aux applications prometteuses. En raison d'une super-conductivité ionique atteignant  $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$  et d'une température de fusion proche de l'ambiante, les clathrate hydrates d'acide hexafluorophosphorique ont été au cœur de ce travail de doctorat. Ils apparaissent ainsi comme d'excellents candidats en vue d'une application en tant qu'électrolyte de pile à combustible. Durant ce doctorat, les travaux ont été menés sur un large champ, allant de la compréhension fondamentale de la physico-chimie de ces systèmes à leur application. En amont de l'application finale envisagée, il s'est avéré indispensable d'approfondir et de compléter nos connaissances concernant la formation, la stabilité ou encore la dynamique de ces systèmes. Ainsi, l'utilisation de différentes techniques de caractérisation, telles que la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X, la spectroscopie d'impédance ou encore de la résonance magnétique nucléaire, a permis d'apporter de nouvelles informations et de nouveaux éléments quant à leurs propriétés physico-chimiques.

La spectroscopie Raman utilisée pour la première fois à notre connaissance pour l'étude des clathrate hydrates d'acide hexafluorophosphorique, s'est révélée être une technique parfaitement adaptée à la caractérisation de ces systèmes. En effet, dans un premier temps, elle a permis de mettre au point une méthode pour déterminer et confirmer le nombre d'hydratation des échantillons  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , élaborés suivant notre protocole. Cette étape fut primordiale afin de s'assurer de la reproductibilité des échantillons préparés et donc des différentes expériences de caractérisation. D'autre part, la complémentarité des résultats de spectroscopie Raman avec ceux obtenus par DRX a permis de mieux comprendre l'influence du nombre d'hydratation sur la formation des différentes structures (clathrates de type SI et SVII), et également d'observer les modifications chimiques de ces hydrates associées aux changements structuraux SI-SVII. Ainsi, il a été mis en évidence, pour les clathrates possédant un nombre d'hydratation  $n \leq 6$ , que la structure formée par ce dernier est de type SVII sur toute la gamme de températures étudiée (100K-275K), tandis que pour  $n > 6$ , le clathrate cristallise selon la structure SI à basse température ( $T \lesssim 230\text{K}$ ) et selon la structure SVII à haute

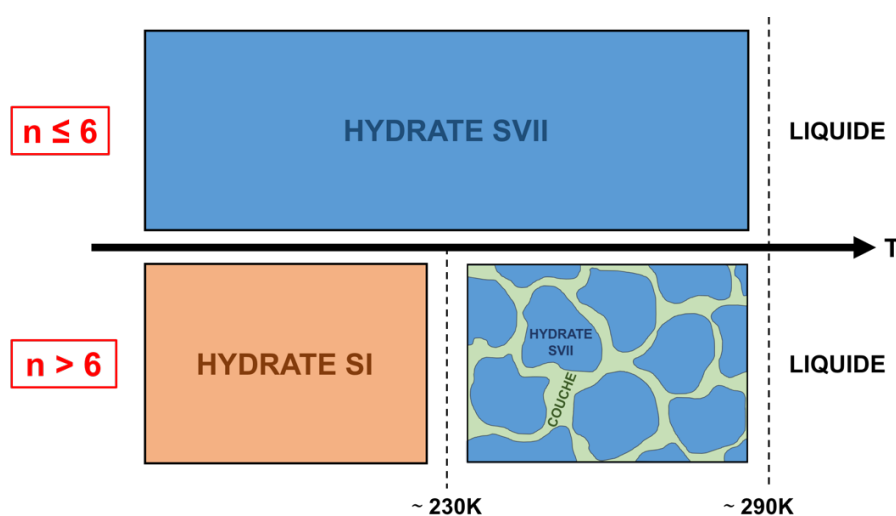
température ( $T \gtrsim 230K$ ). Outre les informations sur les structures cristallines formées par le clathrate hydrate, des informations concernant leur organisation spatiale au sein de l'échantillon ont également été mises en évidence. En effet, la microspectroscopie Raman confocale a offert la possibilité de réaliser une analyse spatiale à l'échelle du micromètre des échantillons. Ainsi, pour les échantillons possédant un nombre d'hydratation  $n > 6$  et se trouvant à haute température ( $T \gtrsim 230K$ ), la présence d'un nouvel environnement moléculaire de l'anion  $PF_6^-$  (différent de celui de l'anion encapsulé dans la structure SVII), a pu être découvert. Sa présence n'a été observée qu'à la surface de l'échantillon, sur une échelle micrométrique. Il a également été révélé que cette couche était composée d'espèces, telles que  $H_3PO_4$ , issues de l'hydrolyse de l'acide  $HPF_6$  et qu'elle ne présentait pas d'organisation cristalline (pas d'ordre à longue distance). De ce fait, une nouvelle phase coexistant avec la phase SVII, a clairement été mise en évidence. Cette organisation, sous forme d'une structure clathrate associée à une couche de taille micrométrique, correspond à une « microstructuration » particulière et a été révélée dans ce travail de doctorat.

Par la suite, l'étude de ces systèmes  $HPF_6 \cdot nH_2O$  par RMN du fluor et du phosphore, en fonction de la température, a permis de mieux en connaître la composition chimique en fonction des différentes structures cristallines formées. Ainsi, il a été obtenu, des informations concernant la nature, la proportion et la localisation des espèces chimiques présentes au sein des échantillons, telles que les anions  $PF_6^-$  et les espèces associées aux impuretés :  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_2F_2$ ,  $H_3PO_3F$  et  $HF$ . Pour les échantillons dont le nombre d'hydratation est inférieur à 6, l'inclusion d'espèces  $HF$  au sein de la structure clathrate a été mise en évidence. En revanche pour ceux possédant un  $n > 6$ , il a été observé que la présence de ces espèces est plus importante, et qu'une partie possède un environnement proche de celui d'une solution d'acide à l'état liquide. La comparaison de ces résultats avec ceux des études Raman a confirmé la présence et la composition de cette couche dont l'environnement moléculaire est différent de celui de la structure du clathrate hydrate.

Cette microstructuration qui apparaît pour l'échantillon  $HPF_6 \cdot 7,67H_2O$  à des températures supérieures à 230K, a également fait l'objet d'une analyse plus approfondie, notamment par l'étude de sa stabilité thermique et de sa cinétique de formation. Tout d'abord, des expériences de spectroscopie Raman et DRX, lors de cycles thermiques, ont permis d'obtenir des informations sur la stabilité thermodynamique des deux phases. La combinaison de ces

résultats a révélé que l'apparition de cette couche était corrélée à la transition structurale SI→SVII à  $T \sim 230\text{K}$ . Ce phénomène à l'origine d'une microstructuration de l'échantillon a été observé uniquement pour les nombres d'hydratation supérieurs à 6. Dans ce cas, ceci a été expliqué par la différence de stœchiométrie des structures SI et SVII : lorsque la température augmente, l'hydrate subit la transformation structurale SI→SVII et une partie de l'eau contenue dans la structure SI se retrouve en excès lors de la formation de la structure SVII. Cette couche observée par spectroscopie Raman pourrait donc être un arrangement analogue à une phase liquide ou amorphe constituée de l'espèce invitée ( $\text{PF}_6^-$ ) et de ses formes hydrolysées ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2\text{F}_2$  et  $\text{H}_3\text{PO}_3\text{F}$ ), mélangées aux molécules d'eau libérées lors de la transition structurale.

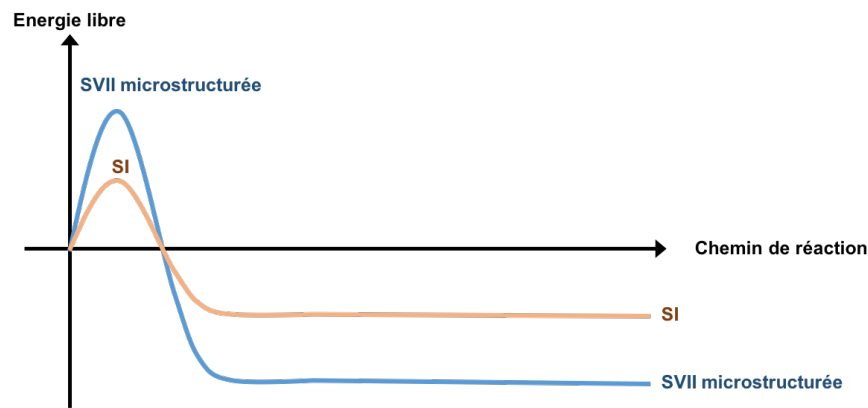
L'ensemble des informations recueillies au cours de la caractérisation des systèmes  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  par les différentes techniques, a permis de proposer un modèle structural en fonction du nombre d'hydratation et de la température, comme représenté sur la *Figure VII-1*.



*Figure VII-1 : Représentation schématique résumant le comportement structural des hydrates  $\text{HPF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  en fonction du nombre d'hydratation  $n$  et de la température.*

Les cycles thermiques imposés aux échantillons ont également permis d'observer qu'une fois la microstructuration formée (coexistence de l'hydrate de structure SVII et de la couche), celle-ci reste stable sur toute la gamme de température, y compris aux températures inférieures à celle de la transition SI-SVII ( $T \sim 230\text{K}$ ). Ainsi, il est suggéré que pour les clathrates dont le nombre d'hydratation est supérieur à 6, la structure I est la structure cinétiquement favorisée tandis que la structure VII est celle thermodynamiquement stable, comme

représenté sur la *Figure VII-2*. Lors de la cristallisation, la barrière d'énergie associée à la formation de la structure SI serait plus basse que celle de la structure SVII. Par contre, la « microstructuration SVII » présenterait une énergie libre plus basse que dans le cas de la structure SI à l'équilibre atteint après la transformation SI-SVII.



*Figure VII-2 : Représentation de l'énergie libre des structures SI et SVII du clathrate hydrate  $HPF_6 \cdot 7.67H_2O$*

De plus, une étude par imagerie Raman de ces systèmes  $HPF_6 \cdot nH_2O$  où  $n > 6$ , a permis d'accéder à des informations temporelles et spatiales de l'ordre de la seconde et du micromètre, sur l'apparition de la couche. Cette étude a mis en évidence, une croissance de cette couche en fonction du temps (environ 100  $\mu m$  en 6 heures), s'accompagnant d'une érosion apparente de la structure clathrate au niveau de l'interface couche/clathrate. La simultanéité de ces deux phénomènes suggère que la croissance de la couche serait alimentée par la diffusion d'espèces chimiques (eau,  $HPF_6$  et impuretés) résultant de la reconstruction du clathrate de structure SI en structure SVII.

Ayant pour objectif d'atteindre la meilleure compréhension possible de ces systèmes afin de les utiliser en tant que conducteur protonique solide pour jouer le rôle d'un électrolyte de pile à combustible, la conductivité de ces systèmes a également été étudiée. De façon à compléter les informations de la littérature, notamment pour les systèmes avec  $n > 6$ , il a été primordial de comprendre l'impact sur la conductivité de cet excès d'eau généré lors de la transition  $SI \rightarrow SVII$ . Pour cela, des mesures de spectroscopie d'impédance (SIE) et des études de RMN du proton en gradient de champ pulsé (PGF- $^1H$ -NMR) ont été réalisées. La complémentarité de leurs résultats a permis d'obtenir des informations sur la conductivité et les mécanismes de conduction se produisant au sein des clathrates d'acide hexafluorophosphorique en fonction

de leur nombre d'hydratation et de la température. Dans un premier temps, les mesures SIE ont confirmé que la structure SVII est plus favorable au transport des protons que la structure SI. Elles ont également montré une augmentation de la conductivité moyenne du clathrate hydrate avec le nombre d'hydratation. Ce résultat est en contradiction avec ceux de la littérature [CHA 08], indiquant un maximum de conductivité pour le nombre d'hydratation  $n = 6$ . Les études PFG- $^1\text{H}$ -NMR ont permis de comprendre ce résultat en révélant la présence de deux régimes de diffusion (correspondant à deux coefficients de diffusion d'ordres de grandeur différents) pour les hydrates possédant un nombre d'hydratation supérieur à 6. En effet, contrairement aux clathrates possédant un  $n \leq 6$  qui présente un seul régime caractérisé par un coefficient de diffusion de l'ordre de  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , les clathrates avec  $n > 6$  présentent un régime de diffusion supplémentaire caractérisée par un coefficient de diffusion plus rapide ( $\approx 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). La comparaison de ces résultats avec ceux des études de caractérisation précédentes a permis d'interpréter la présence de deux régimes par l'existence d'une microstructuration. Ainsi, le régime de diffusion commun à tous les hydrates a été associé à la mobilité des protons au sein de la structure SVII, caractérisé, d'après la littérature [DIP 91, ASC 94, CAP 94, DES 04, BED 14], par un mécanisme de type Grotthuss. Quant au régime de diffusion rapide, il a été associé au mécanisme de diffusion se produisant dans la couche de la microstructuration observée pour  $n > 6$ . Cependant, l'absence de structure cristalline à longue distance pour cette couche a suggéré qu'il s'agirait plutôt d'un mécanisme de type véhiculaire.

Si la présence d'un excès d'eau est favorable aux propriétés de conduction de l'hydrate pour  $n > 6$ , l'approche multi-technique combinant DRX, RMN et SIE a permis de révéler un comportement différent pour les hydrates ayant des nombres d'hydratation inférieurs à 6. Dans ce cas, les hydrates ne se forment qu'en structure SVII comme l'analyse structurale l'a révélé (quelle que soit la température). Le nombre d'hydratation idéal de cette structure étant 6, ces hydrates présentent un défaut de molécules d'eau, compensé par l'inclusion d'impuretés (e.g. molécules de HF) au sein du réseau aqueux de la structure clathrate. Une des conséquences est alors une moins bonne conductivité protonique de l'hydrate pour  $n < 6$ , lorsque le nombre d'hydratation diminue. Toutefois, la diffusion à longue distance des protons dans l'hydrate  $\text{HPF}_{6.5}\text{H}_2\text{O}$  reste du même ordre de grandeur que celle de l'hydrate  $\text{HPF}_{6.6}\text{H}_2\text{O}$ . Il a été également observé une légère contraction de la maille cristalline SVII du clathrate  $\text{HPF}_{6.5}\text{H}_2\text{O}$  par rapport à celle du clathrate  $\text{HPF}_{6.6}\text{H}_2\text{O}$ . Cette contraction des



distances intermoléculaires couplée à l'invariance du coefficient de diffusion dans la structure SVII suggère un temps de résidence moyen des protons plus court lors de la diminution du nombre d'hydratation et donc de l'incorporation d'impuretés. Toutefois, cette évolution ne suffit pas à expliquer l'invariance de la diffusion des protons et la diminution de la conductivité. En se basant sur la loi de Nernst-Einstein stipulant la proportionnalité entre coefficient de diffusion et conductivité, il est donc probable que l'inclusion d'impuretés au sein de la sous-structure aqueuse modifie la concentration en espèces diffusantes à longue distance.

De manière générale, l'ensemble de ces travaux a permis d'observer deux comportements de la structure de ces systèmes en fonction de la température. Ces deux types de comportements ont montré qu'ils étaient dépendants du nombre d'hydratation de l'hydrate. Comme il a été récapitulé à la *Figure VII-1*, les clathrates dont le nombre d'hydratation est inférieur à 6 adoptent une structure SVII quelle que soit la température, tandis que les clathrates dont  $n$  est supérieur à 6 présentent une transition structurale SI à SVII lorsque la température augmente. Le nombre d'hydratation  $n = 6$  constitue ainsi une limite particulière pour le comportement structurale et dynamique de l'hydrate d'acide hexafluorophosphorique. En effet, cette stœchiométrie idéale de la structure SVII est difficile à obtenir et un léger défaut ou excès d'eau lors de la préparation de l'hydrate peut conduire à des modifications drastiques des propriétés physico-chimiques de l'échantillon. Ceci pourrait notamment expliquer les différents désaccords reportés dans la littérature pour ce nombre d'hydratation (e.g. structures SI et/ou SVII observées). Un autre point à soulever concerne l'influence du type d'anions encapsulés et de son taux d'occupation des cages, sur la structure formée. D'après la littérature [MOO 87] et ce travail, il apparaît que la structure SI est adoptée par la plupart des acides forts étudiés ( $\text{HPF}_6$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HBF}_4$ ) et que cette structure est stable pour des températures en dessous de  $\sim 230\text{K}$ . A plus haute température, seul l'acide hexafluorophosphorique adopte la structure SVII à notre connaissance [BOD 55, WIE 86, CHA 08]. Lorsque l'hydrate d'acide hexafluorophosphorique est formé en structure SI, seules les grandes cages sont remplies [MOO 87]. Les autres hydrates d'acides forts connus ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HBF}_4$ ) adoptent une structure SI pour laquelle les grandes cages et les petites cages sont remplies et ne présentent aucune transition de structure vers la structure SVII en fonction de la température [MOO 87]. Le taux de remplissage des grandes cages semble jouer un rôle

important dans le mécanisme de transition de la structure SI vers la structure SVII, et de ce fait sur la stabilité de la phase hydrate à des températures proches de l'ambiante.

La métastabilité structurale observée dans cette étude est également un résultat majeur. Ce type de métastabilité a déjà été observé auparavant pour d'autres hydrates de gaz, tels que l'hydrate de monoxyde de carbone [ZHU 14, PET 17b] et l'hydrate d'azote [PET 18a, PET 18b]. Ces systèmes adoptent une structure SI qui se transforme au cours du temps en structure SII, phase thermodynamiquement stable de l'hydrate. Cette transformation se passe sur une échelle de temps de 3,5 jours pour l'hydrate de N<sub>2</sub> et 17 semaines pour l'hydrate de CO. Cette transformation structurale SI-SII est associée à une variation de composition en gaz de l'hydrate (modification du rapport eau/molécules invitées), dépendant des conditions pression-température de formation. Dans le cas de l'hydrate d'acide hexafluorophosphorique, une analogie peut être faite avec la transition SI-SVII microstructurée. Des expériences complémentaires pourraient être réalisées concernant la stabilité thermodynamique de la microstructure. Pour un clathrate avec un nombre d'hydratation supérieur à 6, il serait intéressant de vérifier si, après fusion de l'échantillon, il est possible de reformer la structure SI. Afin de mettre en exergue la métastabilité de ces systèmes, il serait envisageable de stocker différents échantillons sur diverses périodes de temps afin d'étudier leur évolution structurale par diffraction des rayons X et/ou spectroscopie Raman.

Un résultat important de ce travail de doctorat concerne la microstructuration sous forme d'une couche micrométrique entourant des agrégats de structure SVII adoptée par l'hydrate d'acide hexafluorophosphorique (*Figure VII-1*). Le suivi de la cinétique de formation par imagerie Raman suggère que la couche formée à la transition SI-SVII est alimentée de molécules d'eau et d'espèces fluorées provenant de la phase hydrate. La résolution spatiale en imagerie Raman étant de l'ordre du micromètre, il est difficile de détecter des joints de grain existant entre les domaines de structure SVII, pouvant jouer un rôle important dans le processus de formation de la couche. Pour accéder à de nouvelles informations sur l'organisation de cette microstructure, il serait envisageable de réaliser des expériences de tomographie des rayons X. Cette technique non destructive permettrait par la reconstruction d'image « en coupe » d'obtenir une représentation 3D de la microstructuration observée pour les échantillons de clathrate possédant un nombre d'hydratation supérieur à 6. Ceci pourrait être réalisé en utilisant les meilleurs instruments actuellement disponibles sur les

synchrotrons (pouvant atteindre des résolutions spatiales de l'ordre de la centaine de nanomètre). Un autre point, méritant des études complémentaires, concerne l'organisation moléculaire de cette couche. L'étude des signatures vibrationnelles des molécules d'eau pourrait donner accès à cette information. Toutefois, il n'a pas été possible de réaliser cette étude par la spectroscopie Raman en raison d'une section efficace de diffusion Raman très importante de l'acide  $\text{HPF}_6$  comparée à celle de l'eau. En revanche, l'utilisation de la spectroscopie infra-rouge (IR), très sensible aux molécules d'eau pourrait être envisagée. Les spectres IR permettraient de constater si le changement de structure SI vers une organisation composée de la structure SVII et d'une couche, provoque une modification des bandes associées aux vibrations des molécules d'eau (les profils des « massifs » associées aux elongations de l'eau vers  $3500 \text{ cm}^{-1}$  sont différents pour une phase cristalline et une phase liquide). L'échantillonnage reste malgré tout complexe, puisqu'il faudrait pouvoir préparer des films minces de clathrates ou réaliser des mesures en réflectance totale atténuée sous atmosphère contrôlée. Enfin, la microstructuration met en jeu des interfaces couche/hydrate ayant un impact sur la conductivité et la diffusion des protons. Dans le cadre de ce doctorat, les études en RMN du proton en gradient de champ pulsé n'ont pas permis de mettre en évidence la contribution de cette interface dans le processus de diffusion des protons à longue distance. Des études complémentaires pourraient être menées par diffusion quasi-élastique des neutrons pour extraire cette contribution interfaciale en comparant des échantillons de structure SVII pour différents nombres d'hydratation.

L'étude de la conductivité de ces systèmes et des mécanismes de conduction qui en sont à l'origine, indique que la composition chimique (nombre d'hydratation, nature des espèces chimiques) de l'hydrate joue un rôle primordial. Les résultats présentés dans ce manuscrit suggèrent que la structure adoptée par le clathrate n'est pas l'unique facteur favorisant la conductivité du système, comme reporté dans la littérature [CHA 08]. Comme précédemment décrit, la structure SVII n'est observée que pour des températures au-dessus de 230K. La structure SI étant stable à plus basse température, la conductivité – processus thermiquement activé - sera meilleure au sein de la structure SVII. Pour une structure donnée, ce travail de doctorat met clairement en évidence le fait que la concentration et la localisation des espèces chimiques au sein de la structure SVII a une forte influence sur les propriétés de conductivité de ces systèmes. Afin de comprendre le rôle joué par l'inclusion de ces espèces (de type  $\text{HPF}_6$ ,

$\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$  et  $\text{HPO}_2\text{F}_2$  et HF), il serait intéressant de mieux spécifier leur localisation au sein de la structure clathrate. Cette information peut être obtenue par un affinement Rietveld de la structure à partir de diffraction des rayons X. L'utilisation d'un rayonnement synchrotron permettrait d'acquérir des diffractogrammes de poudre de meilleure résolution angulaire que ceux obtenus dans ce travail. Cette étude pourrait également être complétée par des calculs théoriques d'énergie libre sur des mailles élémentaires incluant les impuretés au sein de la structure clathrate. Ces calculs permettraient de discriminer différents modèles structuraux possibles concernant les positions qu'elles peuvent adopter au sein d'une structure I et d'une structure VII. Ils permettraient également de déterminer l'énergie libre des structures avec et sans impuretés, afin de déterminer les structures les plus stables. Un dernier point concerne le lien entre nombre d'hydratation et conductivité. Les mesures de conductivité conduisent à l'observation d'une augmentation de la conductivité des hydrates d'acide hexafluorophosphorique avec le nombre d'hydratation. Il serait pertinent de compléter ces mesures sur des hydrates pour de plus grands nombres d'hydratation, afin d'observer si cette évolution de la conductivité atteint une limite à partir d'un certain nombre d'hydratation, tout en conservant l'état solide de l'électrolyte.

L'ensemble de ces résultats fondamentaux a été mis en application dans une dernière partie de ce travail, consacrée au développement d'une nouvelle micropile fonctionnant à l'aide d'un électrolyte à base d'hydrate d'acide fort. Ce projet technologique a abouti au développement d'un prototype capable de fournir une puissance surfacique de l'ordre de  $30 \text{ mW/cm}^2$ . Les performances actuelles du prototype élaboré sont totalement comparables aux systèmes de la littérature reportés dans le *Tableau II-2* ( $0,275$  à  $82 \text{ mW/cm}^2$  pour un système  $\text{H}_2/\text{air}$ ). Outre les performances de ce nouvel électrolyte, il permet également d'éviter les problèmes de gestion d'eau connus dans les piles à combustible utilisant des membranes polymères. La nouvelle micropile présente d'autres atouts importants comme sa miniaturisation, sa simplicité de confection et son faible coût de production. Cependant, de nombreuses pistes d'amélioration sont encore envisageables par l'optimisation de certains paramètres, tels que la température de fonctionnement, les débits de gaz, le choix du clathrate utilisé en tant qu'électrolyte ainsi que l'épaisseur de ce dernier. Enfin, grâce à la précision des nouvelles imprimantes 3D, il serait possible d'envisager de modifier le design de la pile à combustible et d'en réduire à nouveau la taille en fonction de son application.



# ANNEXES



## ANNEXE 1. Les domaines d'application des PAC : le stationnaire

Les piles à combustibles constituent une remarquable source d'énergie délocalisée et compte tenu de la tendance vers la décentralisation de la production d'énergie électrique, ce secteur intéresse de nombreuses industries. L'activité est centrée sur deux domaines : la production collective (sites publics, industries, immeubles) dont les puissances mises en jeu vont de 200kW à quelques MW et la production individuelle ou domestique (maisons) pour des puissances allant de 1 à 6 kW. La pile à combustible peut être utilisée à la fois pour sa production d'électricité mais aussi simultanément pour sa production de chaleur pour chauffer des habitations individuelles ou des bâtiments publics grâce au principe de cogénération. La cogénération est la production simultanée de deux types d'énergie, ici il s'agit d'exploiter à la fois l'électricité et la chaleur qui sont produites lors du fonctionnement de la pile à combustible. La cogénération permet de valoriser une forme d'énergie habituellement considérée comme un déchet et inexploitée. Lorsque les piles à combustible sont utilisées avec ce principe de cogénération leur rendement global est plus avantageux et peut dépasser les 80%.

Pour le domaine de la production individuelle, les recherches et développements s'organisent autour de 4 grands programmes : Le programme japonais Ene.farm qui a commencé en 2006, le programme Allemand CALLUX qui a débuté en 2008 et les deux programmes Européens Ene.field et SOFT-PACT qui ont démarré en 2011<sup>7</sup>. Dans le domaine de la production collective c'est essentiellement une société américaine FuelCell Energ<sup>8</sup> et la société coréenne POSCO Energy<sup>9</sup> qui sont à l'origine de cette activité grâce à la vente de plus 100 exemplaires de piles MCFC délivrant des puissances allant de 300 à 3000 kW. En France au début des années 2000, EDF et gaz de France se sont associés pour présenter un premier modèle de pile à combustible de type PAFC utilisé pour alimenter un groupe HLM à Chelles en Seine-et-Marne. Par cogénération cette dernière a pu fournir de la chaleur et de l'électricité pour 200 foyers.

---

<sup>7</sup> [afhypac.org/APPLICATIONS STATIONNAIRES DE LA PILE A COMBUSTIBLE DANS LE SECTEUR RESIDENTIEL](http://afhypac.org/APPLICATIONS_STATIONNAIRES_DE_LA_PILE_A_COMBUSTIBLE_DANS_LE_SECTEUR_RESIDENTIEL)

<sup>8</sup> [www.fuelcellenergy.com](http://www.fuelcellenergy.com)

<sup>9</sup> <http://eng.poscoenergy.com>



## ANNEXE 2. Les domaines d'application des PAC : le transport

Comme indiqué dans l'Histoire de la pile à combustible, c'est au début des années 90 que le domaine d'application des transports a provoqué le développement de celle-ci. Actuellement même si la technologie des moteurs thermiques montre de très bonnes performances et qu'elle est fortement développée, elle reste toute de même extrêmement polluante. C'est pourquoi l'utilisation de piles à combustible comme moteur électrique propre et silencieux apparaît comme une solution idéale. Cependant, le principal challenge pour ce type d'application est de développer des systèmes fiables et à faible coût. En effet, la technologie des PAC est confrontée à deux difficultés essentielles : les contraintes de stockage de l'hydrogène [LAM 94] et le coût non négligeable du platine comme catalyseur.

Par ailleurs, le changement de type de carburant des voitures exige la mise en place de stations "hydrogène" afin de recharger le réservoir des véhicules ce qui présente un coût considérable. La production d'eau à la sortie de la pile à combustible lors de son fonctionnement conduit également à l'installation d'un conteneur dans la voiture permettant de la stocker et d'être vidé lorsqu'il sera plein.

Ce domaine d'application distingue les différents types de véhicules : lourds (camions, bus) ou légers (voitures) car ils ne demandent pas pour la pile à combustible d'avoir la même puissance, le même cycle de vie ou encore la même autonomie (durée de fonctionnement). Dans le secteur des véhicules légers, à partir des années 90, tous les grands constructeurs automobiles mondiaux se sont lancés dans le développement de cette technologie et de nombreux prototypes ont vu le jour. Le constructeur allemand Daimler-Chrysler a présenté plusieurs prototypes Necar au début des années 2000. Les constructeurs américains (General motors, Ford) et japonais (Toyota, Nissan, Honda) ne sont pas en reste et investissent de grosses sommes d'argent pour la réalisation d'un grand nombre de prototypes (Hydrogen, Think FC5, FCHV, Xtrail, FCX etc...). Quant aux constructeurs Français, Renault s'était associé avec Air liquide dans le cadre d'un projet européen en 1998 pour son premier prototype de Laguna avec pile à combustible. Ils sont maintenant associés avec l'entreprise française PSA et Nissan et ont depuis sortis plusieurs prototypes (Hydro-Gen et Taxi , Xterra). [BOB 05].

Toutes ces recherches ont permis aujourd'hui à trois constructeurs de débiter la commercialisation de ces véhicules : le coréen Hyundai propose la location de sa Tucson ix35 depuis 2013 et les japonais Toyota (en 2015) et Honda (en 2016) proposent la location ou l'achat de la Mirai et de la Clarity Fuel Cell.

Pour les véhicules lourds, plusieurs prototypes de bus ont été construits notamment avec le canadien Ballard qui a été le premier en 1993 à produire six bus dotés d'une pile de 200kW. Après une période de test qui s'est déroulée à Vancouver et Chicago aux Etats-Unis, leur commercialisation avait été annoncée pour 2002<sup>10</sup>. Daimler-Chrysler en 1997 a aussi montré son prototype le Nebus. Il s'en est suivi une mise en service de 30 autobus Citaro à partir de 2002 dans 10 villes européennes.

Pour terminer, le Land de Basse-Saxe a annoncé, en 2017, la commande à Alstom de 14 trains, dont la mise en service est attendue pour fin 2020.<sup>11</sup>

---

<sup>10</sup> <http://les-smartgrids.fr/les-bus-a-pile-a-combustible-alimentes-par-ballard-ont-fait-250-fois-le-tour-de-la-planete/>.

<sup>11</sup> <https://www.lesechos.fr/industrie-services/tourisme-transport/030859199400-avant-sa-fusion-avec-siemens-alstom-mise-sur-lhydrogene-2129399.php>



# Bibliographie



- [AGM 95] Agmon N., « The Grotthuss mechanism », *Chem. Phys. Lett.* **1995**; 244; 456-462.
- [ASC 94] Aschrafi-Mahabadi S., Cappadonia M., Stimming U., « Proton transport in solid electrolytes with clathrate structure », *Solid State Ionics* **1994**; 70/71; 311-315.
- [BAC 60] Bacon F.T., « The High Pressure Hydrogen-Oxygen Fuel Cell », *Ind. Eng. Chem.* **1960**; 52; 301-303.
- [BAR 99] Barbillat J., Bougeard D., Buntinx G., Delhaye M., Dhamelin court P., Fillaux F., « Spectrométrie Raman », *Techniques de l'ingénieur* **1999**, Référence P2865.
- [BED 13] Bedouret L., « Modélisation théorique et expérimentale du mécanisme de conduction protonique dans un clathrate hydrate ionique », Thèse de l'université de Bordeaux 1, **2013**.
- [BED 14] Bedouret L., Judeinstein P., Ollivier J., Combet J., Desmedt A., « Proton Diffusion in the Hexafluorophosphoric Acid Clathrate Hydrate », *J. Phys. Chem. B* **2014**; 118; 13357-13364.
- [BER 13] Berrod Q., « Relation structure – transport dans des membranes et matériaux modèles pour pile à combustible », Thèse de l'université de Grenoble, **2013**.
- [BLU 09] Blunier M., Miraoui A., « 20 questions sur la pile à combustible : l'hydrogène, vecteur énergétique de demain ? », Editions TECHNIP, **2009**.
- [BOB 05] Bobin J.L., Huffer E., Nifenecker H., « L'énergie de demain : techniques, environnement, économie » *EDP Sciences, Grenoble Sciences* **2005**.
- [BOD 55] Bode H., Teufer G., « Die Kristallstruktur der Hexafluorophosphorsäure », *Acta Cryst.* **1955**; 8; 611-614.
- [BOR 92] Borkowska Z., Cappadonia M., Stimming U., « Interfacial and bulk electrolyte properties in frozen electrolyte studies », *Electrochim. Acta* **1992**; 37; 565-568.
- [BOU 12] Boudellal M., « La pile à combustible - L'hydrogène et ses applications », 2<sup>e</sup> éd., Dunod, **2012**.
- [BRO 17] Broseta D., Rufine L. Desmedt A., « Gas hydrates 1 : from characterization and modeling to applications », Wiley-ISTE, London, **2017**.
- [CAP 91] Cappadonia M., Stimming U., « The impedance behavior of the cell Au/HClO<sub>4</sub>·5.5 H<sub>2</sub>O/Au in the temperature range 4.2–300 K », *J. Electroanal. Chem.* **1991**; 300; 235-248.
- [CAP 94] Cappadonia M., Kornyshev A.A., Krause S., Kuznetsov A.M., Stimming U., « Low-temperature proton transport in clathrates », *J. Chem. Phys.* **1994**; 101; 7672-7682.

[CHA 05a] Chatti I., Delahaye A., Fournaison L., Petitet J.P., « Benefits and drawbacks of clathrate hydrates: a review of their areas of interest », *Energy Convers. Manage.* **2005**; *46*; 1333-1343.

[CHA 05b] Chan S.H., Nguyen N.T., Xia Z., Wu Z., « Development of a polymeric micro fuel cell containing laser-micromachined flow channels », *J. Micromech. Microeng.* **2005**; *15*; 231-236.

[CHA 08] Cha J-H., Shin K., Choi S., Lee S., Lee H., « Maximized Proton Conductivity of the HPF6 Clathrate Hydrate by Structural Transformation », *J. Phys. Chem. C* **2008**; *112*; 13332-13335.

[CHE 00] Cherif M., Mgaidi A., Ammar N., Vallée G., Fürst W., « A New Investigation of Aqueous Orthophosphoric Acid Speciation Using Raman Spectroscopy », *J. Solution Chem.* **2000**; *29*, 255-269.

[CHE 03] Chen E., History, in « Fuel Cell Technology Handbook », G. Hoogers Ed, CRC Press, Boca Raton, **2003**.

[CHO 00] Chou I.M., Sharma A., Burruss R.C., Shu J., Mao H., Hemley R.J., Goncharov A.F., Ster L.A., Kirby S.H., « Transformations in methane hydrates », *PNAS* **2000**; *97*; 13485-13487.

[CHO 05] Choi P., Jalani N.H., Datta R., « Thermodynamics and Proton Transport in Nafion » *J. Electrochem. Soc.* **2005**; *152*; E123-E130.

[DAV 11] Davy H., « The Bakerian Lecture. On some of the combinations of oxymuriatic gas and oxygene, and on the chemical relations of these principles, to inflammable bodies », *Philos. Trans. R. Soc. London* 1811; *101*; 1-35.

[DAV 72] Davidson D.W., Garg S.K., « The Hydrate of Hexafluorophosphoric Acid » *Can. J. Chem.* **1972**; *50*; 3515-3520.

[DAV 81] Davidson D.W., Calvert L.D., Lee F., Ripmeester J.A., « Hydrogen fluoride containing isostructural hydrates of hexafluorophosphoric, hexafluoroarsenic and hexafluoroantimonic acids », *Inorg.Chem.* **1981**; *20*; 2013-2016.

[DES 04] Desmedt A., Stallmach F., Lechner R.E., Cavagnat D., Lassègues J.C., Guillaume F., Grondin J., Gonzalez M.A., « Proton dynamics in the perchloric acid clathrate hydrate  $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  », *J. Chem. Phys.* **2004**; *121*; 11916-11926.

[DES 10] DESMEDT A., « Diffusion inélastique des neutrons », *EDP Sciences* **2010**; *10*; 545- 562.

[DES 12] Desmedt A., Bedouret L., Pefoute E., Pouvreau M., Say-Liangfat S., Alvarez M., « Energy landscape of clathrate hydrates », *Eur. Phys. J. Special Topics* **2012**; *213*; 103-127.

- [DES 13] Desmedt A., Lechner R.E., Lassegues J.C., Guillaume F., Cavagnat D., Grondin J., « Hydronium Dynamics in the Perchloric Acid Clathrate Hydrate », *Solid State Ionics* **2013**; 252; 19-25.
- [DES 15] Desmedt A., Martin-Gondre L., Nguyen T.T., Petuya C., Barandiaran L., Babot O., Toupance T., Grim R.G., Sum A.K., « Modifying the flexibility of water cages by co-including acidic species within clathrate hydrate », *J. Phys. Chem. C* **2015**; 119; 8904-8911.
- [DES 18] Desmedt A., Desplanche S., Bourgeois L., Sanchez J., « Pile à combustible à électrolyte amélioré », *French patent* FR1853886, **4 Mai 2018**.
- [DEV 62] Devonshire L.N., Rowley H.H., « Kinetics of Hydrolysis of Fluorophosphates. I. Monofluorophosphoric Acid », *Inorg. Chem.* **1962**; 1; 680-683.
- [DIP 91] Dippel Th., Kreuer K.D., « Proton transport mechanism in concentrated aqueous solutions and solid hydrates of acids », *Solid State Ionic* **1991**; 46; 3-9.
- [DYA 99] Dyadin Y.A., Larionov E.G., Aladko E.Y., Manakov A.Y., Zhurko F.V., Mikina T.V., Komarov V.Y., Grachev E.V., « Clathrate formation in water-noble gas (Hydrogen) systems at high pressures », *Journal of Structural Chemistry* **1999**; 40; 790-795.
- [DYE 02] Dyer C.K., « Fuel cells for portable applications », *J. Power Sources* **2002**; 106; 31-34.
- [FLO 04] Florusse L.J., Peters C.J., Schoonman J., Hester K.C., Koh C.A., Dec S.F., Marsh K.N., Sloan E.D., « Stable low-pressure hydrogen cluster stored in binary clathrate hydrate », *Science* **2004**; 306; 469-471.
- [GRO 06] Von Grotthuss C.J.D., « Memoir on the decomposition of water and of the bodies that it holds in solution by means of galvanic electricity », *Ann. Chim.* **1806**; 58; 54-73.
- [GRO 39] Grove W.R., « On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum », *London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science* **1839**; 14; 127-130.
- [GRO 42] Grove W.R., « On a Gaseous Voltaic Battery », *London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science* **1842**; 21; 417-420.
- [GRO 72] Grot W.G.F., to E.I Du Pont de Nemours and Company, « Surface Activated Fluorocarbon Objects », *US Patent* **1972**; 3; 692; 569.
- [GRO 76] Grot W.G.F., to E.I Du Pont de Nemours and Company, « Electrolysis Cell using Cation Exchange Membranes of Improved Perm-selectivity », *US Patent* **1977**; 4; 026, 783.
- [GUT 53] H.S. Gutowsky, D.W. McCall, « Nuclear Magnetic Resonance Multiplets in Liquids » *J. Chem. Phys.* **1953**; 21; 279-292.



[HAS 06] Hashimoto S., Murayama S., Sugahara T., Sato H., Ohgaki K., « Thermodynamic and Raman spectroscopic studies on H<sub>2</sub> + tetrahydrofuran+ water and H<sub>2</sub> + tetra-n-butylammonium bromide + water mixtures containing gas hydrates », *Chem. Eng. Sci.* **2006**; *61*; 7884-7888.

[HOL 84] Holder G.D., Kamath V.A., Godbole S.P., « The Potential of Natural Gas Hydrates as an Energy Resource », *Annu. Rev. Energy* **1984**; *9* ; 427-445.

[HUA 88] Huang T.H., Davis E., Frese U., Stimming U., « Proton mobility in liquid and frozen perchloric acid hydrate (1:5.5): NMR and conductivity measurements », *J. Phys. Chem.* **1988**; *92*; 6874-6876.

[HUL 85] Hudlicky M., « Chemical shifts of fluorine in hydrogen fluoride and fluoride ion », *J. Fluorine Chem.* **1985**; *28*; 461-472.

[JEF 84] G. A. Jeffrey, « Inclusion Compounds », Academic Press: London, **1984**; *1*; 135-190.

[KLO 13] Klobes B., Desmedt A., Sergueev I., Schmalzl K., Hermann R.P., « <sup>129</sup>Xe nuclear resonance scattering on solid Xe and <sup>129</sup>Xe clathrate hydrate », *European Physics Letter* **2013**; *103*; 36001 (1-7).

[KOH 07] Koh C.A., Sloan E.D., « Natural gas hydrates: recent advances and challenges in energy and environmental applications », *AIChE Journal* **2007**; *53*; 1636-1643.

[KOH 11] Koh C.A., Sloan A.D., Sum A., Wu D., « Fundamentals and Applications of Gas Hydrates », *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2011**; *2*; 237-257.

[KOP 64] Koppers Co., « Potable Water from Sea Water by the Hydrate Process », Office of Saline Water, *Research Develop. Progress Report No. 90*, **1964**.

[KRE 04] Kreuer K.D., Paddison S.J., Spohr E., Schuster M., « Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology », *Chem. Rev.* **2004**; *104*; 4637-4678.

[KRE 82] Kreuer K.D., Rabenau A., Weppner W., « Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**; *21*; 208-209.

[KRE 96] Kreuer K.D., « Proton conductivity: materials and applications », *Chem. Mater.* **1996**; *8*; 610-641.

[LAM 94] Lamy C., Leger J.M., « Les piles à combustible : application au véhicule électrique », *J. Phys. IV France* **1994**; *04* ; C1-253-C1-281.

- [LAN 47] Lange W., Livingston L., « Studies of Fluorophosphoric Acids and Their Derivatives. XIII. Preparation of Anhydrous Monofluorophosphoric Acid », *J. Am. Chem. Soc.* **1947**; 69; 1073-1076.
- [LEE 05] Lee H., Lee J.W., Kim D.Y., Park J., Seo Y.T., Zeng H., Moudrakovski I.L., Ratcliffe C.I., Ripmeester J., « Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage », *Nature* **2005**; 434, 743-746.
- [LIN 08] Lin P.C., Park B.Y., Madou M. J., « Development and characterization of a miniature PEM fuel cell stack with carbon bipolar plates », *J. Power Sources* **2008**; 176; 207-214.
- [MAB 12] Mabrouk W., « Synthèse et caractérisation de nouvelles membranes protoniques. Applications en pile à combustible à membrane échangeuse de protons. » Thèse Paris CNAM, **2012**.
- [MAO 02] Mao W.L., Mao H.-k., A Goncharov. F., Struzhkin V.V., Guo Q., Hu J., Shu J., Hemley R.J., Somayazulu M., Zhao Y., « Hydrogen Clusters in Clathrate Hydrate », *Science* **2002**; 297; 2247-2249.
- [MAY 02] Maynard H.L., Meyers J.P., « Miniature fuel cells for portable power: design considerations and challenges », *J. Vac. Sci. Technol. B* **2002**; 20; 1287-1297.
- [MAY 10] Mayé P., « Générateurs électrochimiques - Piles, accumulateurs et piles à combustible », Dunod, **2010**.
- [MCC 04] McCloskey J., W. Novis Smith W.N., « Preparation of hexafluorophosphoric acid », *European patent* EP1394108A1, **3 Mars 2004**.
- [MER 07] Merlo L., Ghielmi A., Cirillo L., Gebert M., Arcella V., « Membrane Electrode Assemblies Based on HYFLON® Ion for an Evolving Fuel Cell Technology », *Separation Science and Technology* **2007**; 42; 2891-2908.
- [MOH 05] Mohammadi AH., Anderson R., Tohidi B., « Carbon monoxide clathrate hydrates: Equilibrium data and thermodynamic modeling », *AIChE Journal* **2005**, 51, 2825-2833.
- [MOO 87] Mootz D., Oellers E.J., Wiebcke M., « First Examples of Type I Clathrate Hydrates of Strong Acids: Polyhydrates of Hexafluorophosphoric, Tetrafluoroboric, and Perchloric acid » *J. Am. Chem. Soc.* **1987**; 109; 1200-1202.
- [NAK 98] Nakano S., Moritoki M., Ohgaki K., « High-pressure phase equilibrium and Raman microprobe spectroscopic studies on the CO<sub>2</sub> hydrate system », *J. Chem. Eng. Data* **1998**; 43; 807-810.
- [PAD 02] Paddison S.J., Paul R., « The nature of proton transport in fully hydrated Nafion », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**; 4; 1158-1163.

[PAR 06] Park B.Y., Madou M.J., « Design, fabrication, and initial testing of a miniature PEM fuel cell with micro-scale pyrolyzed carbon fluidic plates », *J. Power Sources* **2006**; 162; 369-379.

[PAS 07] Pasricha S., Keppler M., Shaw S.R., Nehrir M.H., « Comparison and Identification of Static Electrical Terminal Fuel Cell Models », *IEEE Transactions on Energy Conversion* **2007**; 22; 746-754.

[PEL 90] Pelletier P., Durand J., Cot Z., « Etude de la Reaction d'Hydrolyse de l'Anion  $\text{PO}_3\text{SF}_2^-$  en Solution Aqueuse » *anorg. allg. Chem.* **1990**; 581; 190-198.

[PET 17a] Petuya C., « Étude de la stabilité, de l'occupation des cages et de la sélectivité moléculaire des hydrates de gaz par spectroscopie Raman », Thèse de l'Université de Bordeaux, **2017**.

[PET 17b] Petuya C., Damay F., Talaga D., Desmedt A., « Guest Partitioning in Carbon Monoxide Hydrate by Raman Spectroscopy », *J. Phys. Chem. C* **2017**; 121; 13798–13802.

[PET 18a] Petuya C., Damay F., Desplanche S., Aupetit C., Desmedt A., « Ageing and Langmuir Behavior of the Cage Occupancy in the Nitrogen Gas Hydrate », *Crystals* **2018**; 8 ; 145 ; 1-13.

[PET 18b] Petuya C., Damay F., Bertrand Chazallon B., Bruneel J-L., Desmedt A., « Guest Partitioning and Metastability of the Nitrogen Gas Hydrate », *J. Phys. Chem. C* **2018**; 122; 566–573.

[PET 18c] Petuya C., Damay F., Desplanche S., Talaga D., Desmedt A., « Selective Trapping of  $\text{CO}_2$  Gas and Cage Occupancy in  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  and  $\text{CO}_2\text{-CO}$  Mixed Gas Hydrates », *Chem. Commun.* **2018**; 54; 4290-4293.

[POW 61] Powell H. M., « The structure of molecular compounds. Part IV. Clathrate compounds », *J. Chem. Soc.* **1948**; 0; 61-73.

[REG 13] Reguillet V., « Caractérisation d'un système pile à combustible en vue de garantir son démarrage et fonctionnement à température ambiante négative », Thèse de l'Unité de Franche-Comté, **2013**.

[RUD 07] Rudolph W.W., Irmer G., « Raman and Infrared Spectroscopic Investigations on Aqueous Alkali Metal Phosphate Solutions and Density Functional Theory Calculations of Phosphate-Water Clusters », *Applied Spectroscopy* **2007**; 61, 1312-1327.

[RUD 12] Rudolph W.W., « Raman-Spectroscopic Measurements of the First Dissociation Constant of Aqueous Phosphoric Acid Solution from 5 to 301 °C », *J. Solutions. Chem.* **2012**; 41, 630-645.

- [SAS 03] Sasaki S., Hori S., Kume T., Shimizu H., « Microscopic observation and in situ Raman scattering studies on high-pressure phase transformations of a synthetic nitrogen hydrate », *J. Chem. Phys.* **2003**; *118*; 7892-7897.
- [SCH 68] Schaumburg K., Christopher Deverell C., « Fluorine-19 Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shift of Hydrofluoric Acid in H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O Solutions », *J. Am. Chem. Soc.* **1968**; *90*; 2495-2499.
- [SEO 04] Seo Y.-T., Lee H., « Structure and guest distribution of the mixed carbon dioxide and nitrogen hydrates as revealed by x-rays diffraction and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy », *J. Phys. Chem. B* **2004**; *108*; 530-534.
- [SHA 04] Shah K., Shin W.C., Besser R.S., « A PDMS micro proton exchange membrane fuel cell by conventional and non-conventional microfabrication techniques » *Sens. Actuators B* **2004**; *97*, 157-167.
- [SHI 03] Shimizu H., « High-pressure Raman and Brillouin studies of single crystalline gas hydrates », *Can. J. Phys.* **2003**; *81*; 127-133.
- [SHI 10] Shin K., Cha J.H., Seo Y., Lee H., « Physicochemical Properties of Ionic Clathrate Hydrates », *Chem. Asian J.* **2010**; *5*; 22-34.
- [SLO 03] Sloan E.D., « Fundamental principles and applications of natural gas hydrates », *Nature* **2003**; *426*; 353-363.
- [SLO 08] Sloan E.D., Koh C.A., « Clathrate Hydrates of natural gases », 3rd ed.; Taylor & Francis-CRC Press: Boca Raton, FL, **2008**.
- [SON 96] Sone Y., Ekdunge P., Simonsson D., « Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method », *J. Electrochem. Soc.* **1996**; *143*; 1254-1259.
- [SRI 88] Srinivasan S., Ticianelli E.A., Derouin C.R., Redondo A., « Advances in solid polymer electrolyte fuel cell technology with low platinum loading electrodes », *J. Power Sources* **1988**; *22*; 359-375.
- [STR 06] Strobel T.A., Taylor C.J., Keith C., Dec S.F., Koh C.A., Hester K.C., Sloan E.D., Miller K.T., « Molecular Hydrogen Storage in Binary THF-H<sub>2</sub> Clathrate Hydrates », *J. Phys. Chem. B* **2006**; *110*; 17121-17125.
- [STR 09] Strobel T.A., Hester K.C., Koh C.A., Sum A.K., Sloan E.D., « Properties of the clathrates of hydrogen and developments in their applicability for hydrogen storage », *Chem. Phys. Lett.* **2009**; *478*; 97-109.

[SUG 02] Sugahara K., Tanaka Y., Sugahara T., Ohgaki K., « Thermodynamic stability and structure of nitrogen hydrate crystal », *J. Supramol. Chem.* **2002**; 2; 365-368.

[SUG 05] Sugahara K., Sugahara T., Ohgaki K., « Thermodynamic and Raman spectroscopic studies of Xe and Kr hydrates », *J. Chem. Eng. Data* **2005**; 50; 274-277.

[SUM 97] Sum A.K., Burruss R.C., Sloan E.D., « Measurement of clathrate hydrates via Raman spectroscopy », *J. Phys. Chem. B* **1997**; 101; 7371-7377

[WAN 10] Wang Y., Phama L., Porto Salerno de Vasconcellos G., Madou M., « Fabrication and characterization of micro PEM fuel cells using pyrolyzed carbon current collector plates », *J. Power Sources* **2010**; 195, 4796-4803.

[WIE 86] Wiebcke M., Mootz D., Davidson D.W., « Die isotypen Phasen  $\text{HEF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$  (E = P, As, Sb): Neubestimmung der Strukturen an Einkristallen », *Zeitschrift für Kristallographie* **1986**; 177; 291-299.

[YEO 05] Yeom J, Mozsgai G.Z., Flachsbar B.R., Choban E.R., Asthana A., Shannon M.A., Kenis P.J.A., « Microfabrication and characterization of a silicon-based millimeter scale, PEM fuel cell operating with hydrogen, methanol, or formic acid », *Sens. Actuators B* **2005**; 107; 882-891.

[YU 03] Yu J., Cheng P., Ma Z., Yi B. « Fabrication of miniature silicon wafer fuel cells with improved performance », *J. Power sources* **2003**; 124; 40-46.

[ZAW 93] Zawodzinski T., Springer T.E., Urlbe F., Gottesfeld S., « Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications », *Solid State Ionics* **1993**; 60; 199-211.

[ZHO 17] Zhong J-R., Chen L-T., Liu T-C., Zeng X-Y., Sun Y-F., Sun C-Y., Liu B., Chen G-J., Ripmeester J.A., « Sieving of Hydrogen-Containing Gas Mixtures with Tetrahydrofuran Hydrate », *J. Phys. Chem. C* **2017**; 121; 27822-27829.

[ZHU 14] Zhu J., Du S., Yu X., Zhang J., Xu H., Vogel S.C., Germann T.C., Francisco J.S., Izumi F., Momma K., Kawamura Y., Jin C., Zhao Y., « Encapsulation kinetics and dynamics of carbon monoxide in clathrate hydrate » *Nat. Commun.* **2014**; 5; 4128; 1-9.



