

# L'HYDROXYLE DE TRIMETHYLAMMONIUM, FONCTIONS IONIQUES DE MEMBRANES À SQUELETTE POLYEPICHLORYDRINE POUR PILE À COMBUSTIBLE ALCALINE

## ANIONIC MEMBRANE BASED ON POLYEPICHLORYDRIN MATRIX AND HYDROXYTRIMETHYLAMMONIUM AS IONIC FUNCTION FOR ALKALINE FUEL CELL

D. STOICA,<sup>a</sup> L. OGIER<sup>b</sup>, J-F. FAUVARQUE<sup>b</sup> et FANNIE ALLOIN<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire d Electrochimie et de Physico-Chimie des Matériaux et des Interfaces, UMR5631 CNRS/UJF/Grenoble-INP, BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères, France

<sup>b</sup> Eras Labo, 222, RN 90, 38330 St Nazaire-les-Eymes, France

Reçu le 25 Mars, 2009

Des membranes à matrice Poly(épichlorhydrine-co-allyl glycidyl éther) ont été élaborées et caractérisées comme électrolyte polymère pour pile à combustible alcaline. Les propriétés de conduction anionique sont obtenues par l'incorporation de fonctions ammoniums quaternaires, issues de la triméthylamine, peu sensibles à la réaction d'élimination d'Hoffman. Afin d'améliorer les propriétés mécaniques, les membranes sont coulées sur un support en nylon. Les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques : capacité d'échange ionique, taux de gonflement, températures de transition vitreuse, conductivité ionique ont été évaluées. Les résultats obtenus sont encourageants et montrent qu'il est possible d'utiliser ces membranes comme électrolyte polymère dans une pile à combustible alcaline.

Polymer electrolytes, using Poly(epichlorhydrin-co-allyl glycidyl ether) as matrix, have been prepared and characterized. Anion conducting networks have been obtained by the incorporation of trimethylamine not very sensitive to Hoffman elimination. In order to improve the mechanical properties, the membranes were reinforced by nylon support. The physicochemical and electrochemical characterizations, exchange ionic capacity, swelling ratio, glass transition temperature, and ionic conductivity were evaluated.

### INTRODUCTION

Environ 90 % de l'énergie utilisée, à l'heure actuelle, est d'origine fossile. Le besoin d'un approvisionnement stable, d'une indépendance énergétique et le respect de l'environnement conduisent au développement de générateurs électrochimiques utilisant des sources d'énergie renouvelable comme les piles à combustible.

La pile à combustible protonique à membrane polymère (PEMFC) est aujourd'hui le système le plus étudié et le plus prometteur. Cependant plusieurs verrous technologiques restent à lever, comme la gestion de l'eau, l'empoisonnement du catalyseur de platine par le CO, la durée de vie du système et les coûts de la membrane et du catalyseur.

Les piles à combustible alcalines, AFC, présentent des avantages certains par rapport au PEMFC. En effet, le milieu alcalin accélère les cinétiques des réactions électrochimiques, ce qui permet d'envisager des catalyseurs autres que le platine, moins coûteux et moins sensibles au CO. Actuellement, les AFC fonctionnent avec un électrolyte liquide, de la potasse concentrée, qui pose des problèmes notamment en terme de carbonatation.

Une des solutions envisagées est de remplacer la potasse par un électrolyte polymère, en d'autres termes de transposer la technologie de la PEMFC aux piles à combustible alcalines. Cette adaptation passe par le développement de membrane polymère à conduction anionique.

---

\* Auteur pour le correspondant : Fannie.Alloin@lepmi.inpg.fr

Les polymères présentés possèdent des groupes ammoniums quaternaires, greffés au squelette polymère, associés à des contre-ions  $\text{HO}^-$  mobiles en présence d'eau. Outre leur propriété de conduction, les membranes polymères doivent présenter de bonnes stabilités chimique et mécanique.<sup>1</sup> En milieu alcalin, les ammoniums quaternaires sont très sensibles à la dégradation d'Hoffman.<sup>2</sup> Cette réaction induit la perte de fonctions ioniques et est possible en présence d'un proton en position  $\beta$  de la fonction  $\text{C-N}^+$ . De plus, cette réaction est facilitée par une conformation anti-périplanaire ( $180^\circ$ ) ou syn-périplanaire ( $0^\circ$ ) de la molécule.

Différentes membranes ont été évaluées en tant qu'électrolyte pour piles à combustible alcalines, des membranes fluorées<sup>3-5</sup> et des membranes à squelette aromatique.<sup>6,7</sup>

Les polyéthers aliphatiques sont stables en milieu basique et présentent un caractère élastomère accélérant la cinétique d'absorption de l'eau et les contacts électrode/électrolyte. E. Agel *et al.*<sup>8</sup> ont évalué les performances d'une membrane à squelette polyépichlorhydrine comme matrice pour les piles à combustible alcalines. Les fonctions ammoniums utilisées sont issues d'une diamine cyclique, le DABCO (1,4 Diazabicyclo [2.2.2] octane), l'ammonium formé est peu sensible à la dégradation d'Hoffman. De bonnes performances sont obtenues, mais la réticulation réalisée via le DABCO est peu contrôlable. Une amélioration sensible des performances est obtenue avec l'utilisation d'une matrice polyépichlorhydrine-allyl glycidyl éther.<sup>9</sup> La réticulation est assurée via les insaturations de la fonction allyl, les fonctions ammoniums quaternaires utilisées sont issues du DABCO et de la Quinuclidine, 1-azabicyclo-[2.2.2]-octane.

Afin d'évaluer l'influence de la nature de la fonction ammonium quaternaire et de trouver une alternative aux amines cycliques coûteuses, notre étude a porté sur l'incorporation de fonctions ammoniums quaternaires issus de la triméthylamine. La synthèse et la caractérisation de ces membranes anioniques sont présentées. Les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques, *i.e.* capacité d'échange ionique (CEI), taux de gonflement (TG), température de transition vitreuse ( $T_g$ ), stabilité thermique, propriété mécanique et conductivité ionique sont évaluées.

## RESULTATS ET DISCUSSION

### 1. Synthèse

Le Poly(épichlorhydrine-co-allyl glycidyl éther) contenant 7% en poids de motif allyl glycidyl éther, H1100, fourni par la société Zéon Chemicals est dissous dans le diméthylformamide anhydre, DMF.

L'incorporation de la triméthylamine, TMA, composé volatil, a été réalisée dans un réacteur hermétique de 500mL sous 10 bars de pression à  $100^\circ\text{C}$ . La TMA a été ajoutée dans 200 mL de solution DMF/ Poly(épichlorhydrine-co-allyl glycidyl éther),  $c=100\text{g/L}$ , en proportion de 6 moles d'amine pour 10 moles de fonction épichlorhydrine. Le rendement de la réaction a été évalué par RMN  $^{13}\text{C}$ , cette analyse indique une modification chimique de 13% des fonctions  $\text{CH}_2\text{Cl}$  du motif épichlorhydrine, soit un rendement de la réaction voisin de 20%. Ce calcul suppose que les aires associées aux différents carbones soient proportionnelles à leur quantité, ce qui a été vérifié sur molécule modèle sous leur forme amine et ammonium. Ce rendement est beaucoup plus faible que celui obtenu pour l'incorporation du DABCO et la Quinuclidine.<sup>9</sup> Ce mauvais rendement peut être attribué à la plus faible réactivité de la TMA, et à la présence dans le réacteur, de TMA sous forme vapeur, ne participant donc pas à la réaction qui a lieu en solution.

La réticulation du ionomère a été réalisée suivant le protocole mis en place pour les membranes à matrice polyépichlorhydrine incorporant le DABCO et la Quinuclidine.<sup>9</sup>

Lors de la mise en œuvre des membranes un support en PA 66 d'épaisseur  $50\ \mu\text{m}$  fourni par SEFAR AG a été ajouté afin d'améliorer les propriétés mécaniques des membranes. La solution de polymère est coulée sur les deux cotés du support poreux placé sur un cadre. La membrane est notée ZEDANHTMA(Cl) et ZEDANHTMA(OH) sous sa forme  $\text{Cl}^-$  et  $\text{OH}^-$  respectivement.

### 2. Caractéristiques thermiques

Le copolymère H1100, présente une température de dégradation, sous air, de  $300^\circ\text{C}$  (figure 1). La stabilité de la matrice est affectée par l'introduction des fonctions ioniques. La membrane ZEDANHTMA présente une température de début de perte de poids de  $190^\circ\text{C}$ .

La nature de l'anion, Cl<sup>-</sup> ou OH<sup>-</sup>, et la présence du support n'ont pas d'effet sur la température de dégradation.

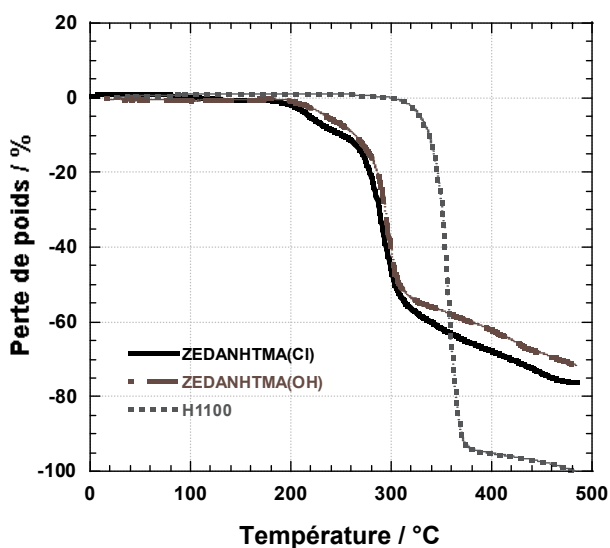


Fig. 1 – Dégradation thermique du copolymère H1100 et des membranes photoréticulées ZEDANHTMA sous la forme Cl<sup>-</sup> et OH<sup>-</sup>, analyse sous air, vitesse de chauffe de 10°C.min<sup>-1</sup>.

L'influence, sur la température de transition vitreuse de la membrane (Tg), de l'addition de fonctions ioniques et de la réticulation a été suivie par DSC modulée. L'incorporation de l'ammonium quaternaire issu de la triméthylamine n'induit pas d'augmentation du Tg, contrairement à ce qui a été obtenu lors de l'incorporation des ammoniums cycliques.<sup>9</sup> Cette différence peut s'expliquer par la structure moins encombrante de la TMA

Tableau 1

Evolution de la température de transition vitreuse avec l'incorporation de l'ammonium quaternaire et la photoréticulation.

Echantillon	Tg/ °C (DSC)
H1100	-30
Après incorporation de l'ammonium quaternaire ZEDANHTMA(OH)	-27
ZEDANHTMA(OH)	-15

L'incorporation de fonctions ioniques dans un polymère induit souvent une augmentation de Tg<sup>10</sup> du fait d'interactions entre les fonctions ioniques et la matrice polymère, créant des pseudo nœuds de réticulation. Cette invariance de Tg signifie donc qu'il n'y a pas d'interactions spécifiques fortes entre les fonctions ioniques et la matrice à squelette polyépichlorhydrine.

### 3. Propriétés mécaniques

L'ionomère non supporté présente un module élastique, sur le plateau caoutchoutique, de quelques MPa, valeur de module classiquement obtenue pour des élastomères. L'incorporation du support PA 66, renforce notablement les propriétés mécaniques de la membrane au dessus de la température de transition vitreuse. Le module E' reste quasi-constant jusqu'à 80°C correspondant à la température de transition vitreuse du PA66 avec un module voisin de 200 MPa. Dans l'intervalle de température 100/150°C, le module E', de la membrane supportée, est voisin de 50 MPa (Figure 2).

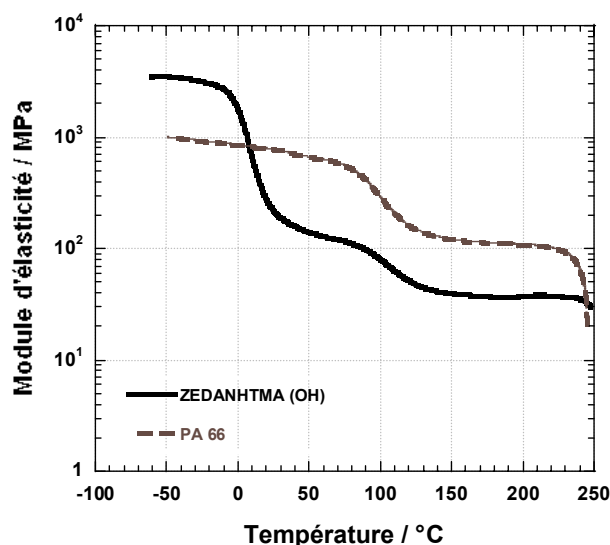


Fig. 2 – Evolution du module d'élasticité avec la température de la membrane ZEDANHTMA(OH) et du support poreux Nylon PA66 utilisé.

### 4. Capacité d'échange ionique : CEI

La CEI permet de déterminer le nombre de mole d'OH<sup>-</sup>, par kg, présent dans l'ionomère. La conductivité ionique des membranes est fonction du nombre de porteurs de charges, donc de la CEI. La CEI de la membrane ZEDANHTMA obtenu par dosage est de 0,85 moles/kg d'ionomère. Afin d'obtenir des membranes conductrices par OH<sup>-</sup>, il faut échanger les fonctions Cl<sup>-</sup> par des fonctions OH<sup>-</sup>. Contrairement aux résultats obtenus pour les membranes ZEDANHDQ, utilisant du DABCO et de la Quinuclidine (50/50 en mole),<sup>9</sup> l'échange Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> est quantitatif pour la membrane ZEDANHTMA, l'absence de fonction Cl<sup>-</sup> après l'échange Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> a été vérifiée par dosage potentiométrique.

## 5. Gonflement

Le nombre de fonction ionique n'est pas le seul paramètre régissant la conductivité ionique, dans les membranes de pile à combustible, le nombre de molécules d'eau incorporées est également un paramètre important. En effet, il régit la dissociation et la mobilité des ions. Les taux de gonflement sont associés aux paramètres d'interactions polymère/solvant. Plus l'affinité polymère/solvant est importante, plus le polymère gonflera dans l'eau. Le taux de gonflement (TG) des membranes ZEDANHTMA a été déterminé à différentes températures (figure 3) et comparé aux valeurs obtenues avec la même membrane à matrice polyépichlorhydrine incorporant des ammoniums quaternaires cycliques, ZEDANHDQ.<sup>9</sup> Le taux de gonflement est défini par l'expression suivante :

$$TG = \frac{m_{\text{gonflée}} - m_{\text{sèche}}}{m_{\text{sèche}}} * 100$$

avec  $m_{\text{gonflée}}$  la masse de la membrane gonflée,  $m_{\text{sèche}}$  la masse de la membrane sèche.

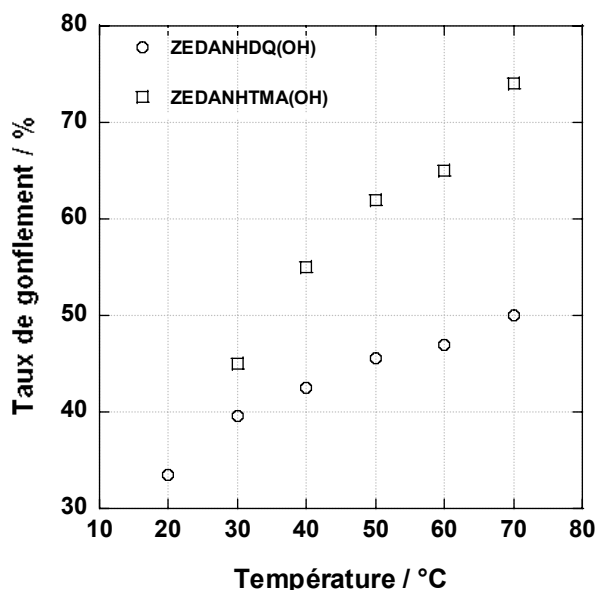


Fig. 3 : Evolution du taux de gonflement (TG) en fonction de la température pour les membranes ZEDANHTMA(OH) et ZEDANHDQ(OH).

Les taux de gonflement sont obtenus avec une précision de +/-5%. Une augmentation de la quantité d'eau incorporée est obtenue avec l'augmentation de la température. La membrane ZEDANHTMA(OH) présente un taux de gonflement dans l'eau légèrement supérieur à la membrane ZEDANHDQ(OH) à

30°C, 5% séparant les deux membranes supportées. A haute température, l'écart est beaucoup plus notable avec un taux de gonflement à 70°C voisin de 70% pour ZEDANHTMA(OH). La membrane ZEDANHTMA(OH) présentant une CEI de 0,85 contre 1,3 pour ZEDANHDQ(OH), la concentration en fonctions ioniques ne peut donc pas expliquer ce taux de gonflement supérieur. La nature de la fonction ammonium quaternaire incorporée joue donc un rôle important sur l'état d'hydratation de la membrane.

Connaissant la CEI des ionomères, le nombre moyen de molécules d'eau ( $\lambda$ ) par fonction ionique  $-N^+OH^-$ , lors du gonflement dans l'eau, peut être déterminé.<sup>11</sup> La membrane ZEDANHTMA(OH) présente un  $\lambda=22$ , plus élevé que la membrane ZEDANHDQ(OH),  $\lambda=15$ .<sup>9</sup> L'anion étant identique, la matrice polymère équivalente, la nature de l'ammonium quaternaire est à l'origine de cette différence notable. Selon F.E. Condon *et al.*,<sup>12</sup> l'hydratation d'un ammonium quaternaire est influencé par ses substituants.

Par calculs *ab initio* W. L. Jorgensen *et al.*<sup>13</sup> ont déterminé pour le tétraméthylammonium un nombre de 31 molécules d'eau participant à son hydratation. Cette hydratation élevée peut, sans doute, expliquer le  $\lambda$  important obtenu pour la membrane ZEDANHTMA(OH) gonflée dans l'eau. Slade *et al.*<sup>14,15</sup> ont caractérisé des ionomères à matrice poly(tétrafluoroéthylène-co-hexafluoropropylène)-co-poly(chlorométhylstyrène) incorporant un ammonium issu de la triméthylamine. Le nombre de molécules d'eau incorporées par fonction ionique est beaucoup plus faible,  $\lambda=12$ , ce qui indique l'influence de la nature de la matrice polymère, i.e. son caractère plus ou moins hydrophile, sur la prise d'eau.

## 6. Conductivité

La conductivité des membranes a été déterminée en fonction de la température sous une humidité relative de 98% (figure 4). Pour s'assurer de la reproductibilité des mesures de conductivité, celles-ci ont été réalisées sur différents échantillons issus de la même membrane. La membrane ZEDANHDQ(OH) présente une conductivité moyenne de  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  à 20°C et  $7 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  à 60°C. Les valeurs de conductivité de ces membranes sont peu activées par la température, moins d'une décade sépare les valeurs de conductivité aux hautes et basses températures.

Cette faible activation peut être associée au transport des fonctions ioniques par l'eau. La gamme de température étudiée étant très éloignée du  $T_g$  de l'eau,  $T_{\text{eau}}=138\text{K}$ ,<sup>16</sup> la viscosité de l'eau, qui régie en grande partie, la mobilité des ions n'est pas fortement modifiée dans la gamme de température étudiée.

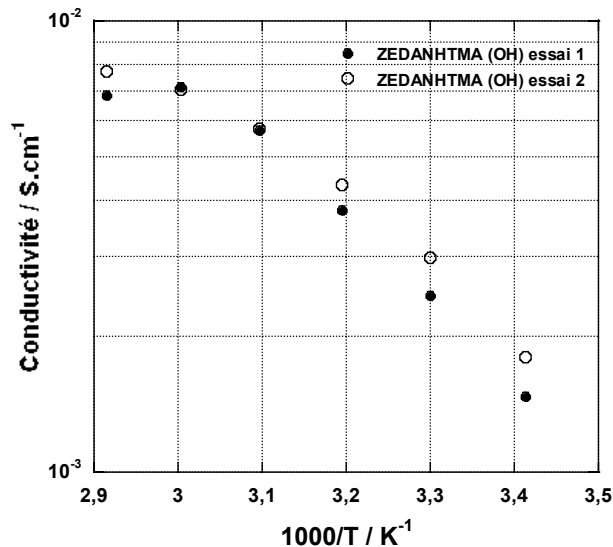


Fig. 4 – Conductivités de 2 membranes ZEDANHTMA(OH) en fonction de la température et à humidité relative constante (HR=98 %).

Les conductivités obtenues avec la membrane ZEDANHTMA(OH) sont légèrement inférieures à celles obtenues pour les membranes ZEDANHDQ(OH).<sup>9</sup> Cette limitation de conductivité peut être expliquée par (i) une concentration en fonction ionique faible et (ii) un taux de gonflement important. En effet, une trop forte quantité d'eau induit une dilution des fonctions ioniques, avec une augmentation de la distance entre fonctions ioniques, ce qui peut induire une limitation de la mobilité des ions.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### 1. Analyse thermique

Les températures de transition vitreuse ont été déterminées par mesure de calorimétrie différentielle à balayage modulée avec une DSC 2920 de TA Instrument. Les membranes ont été analysées entre -110 et 100°C avec une vitesse de balayage de 3°C/min. L'amplitude des oscillations est de +/-0,5°C toutes les 60 secondes.

### 2. Détermination de la capacité d'échange ionique (CEI)

Les membranes sous forme Cl<sup>-</sup> sont immergées dans une solution aqueuse de KNO<sub>3</sub> 3M sous agitation pendant 24h. L'opération est répétée trois fois pour assurer un échange

complet. Les solutions de KNO<sub>3</sub> sont réunies, acidifiées avec HNO<sub>3</sub> (pH < 1,8) et dosées par potentiométrie avec une solution aqueuse de AgNO<sub>3</sub>.

### 3. Conductivité

La conductivité ionique des membranes a été déterminée par impédancemétrie avec un analyseur d'impédance HP 4192A couplé avec un multiplexeur Agilent 34970A Switch Unit équipé d'une carte 34901A 20 Channel Multiplexer. Les membranes sont placées entre 2 électrodes bloquantes, de même surface (4mm), en or. Les cellules de conductivité sont placées dans une enceinte climatique VC4018. L'intervalle de température étudié est compris entre 20 et 70°C avec un pas de 10 °C toutes les 10 heures. Le taux d'humidité relatif est fixé à 98%.

## CONCLUSIONS

Des membranes conductrices anioniques à matrice polyépichlorhydrine incorporant des fonctions ammonium issues de la triméthylamine ont été caractérisées. Les performances en terme de conductivité, capacité d'échange ionique, propriété mécanique, gonflement dans l'eau sont intéressantes mais restent à optimiser. Des études sont en cours afin d'augmenter la CEI de ces membranes anioniques ce qui va augmenter le nombre de porteurs de charge et donc la conductivité. La quantité d'eau nécessaire à la conduction est difficile à définir, des réponses sur les rôles de l'eau, et sur la nature de l'eau, eau en interaction avec les fonctions ioniques et/ou la matrice polymère ou présente sous forme d'agrégats ont été apportées sur les membranes ZEDANHDQ(OH)<sup>17</sup> et doivent être poursuivie.

## REFERENCES

1. B. Smitha, S. Sridhar et A.A. Khan, *J. of Membrane Science*, 2005, 259, 10 - 59.
2. H. House, *Modern Synthetic Reactions*, Paris, 1972.
3. K. Matsui, E. Tobita, K. Sugimoto et A. Akimoto, *J. Applied Polymer Science*, 1986, 32, 4137-4143.
4. R. Varcoe, R.C.T. Slade et S. D. Poynton, *Chem. Mater.*, 2007, 19, 2686-2693.
5. B.L. Svarfvar, K.B. Ekman et M.J. Sundell, *Polymers for Advanced Technologies*, 1996, 7, 839-846.
6. J. Fang et P.K. Shen, *J. of Membrane Science*, 2006, 285, 317-322.
7. L. Li et Y. Wang, *J. of Membrane Science*, 2005, 262, 1-4.
8. E. Agel, J. Bouet et J.F. Fauvarque, *J. of Power Sources*, 2001, 101, 267-274.
9. D. Stoica, L. Ogier, L. Akrou, F. Alloin et J-F. Fauvarque, *Electrochimica Acta*, 2007, 53, 1596-1603.
10. M. Duclot, F. Alloin, O. Brylev et J-Y Sanchez, *Electrochimica Acta*, 2005, 50, 5015-5021.

11. R.C.T. Slade et J.R. Varcoe, *Solid State Ionics*, **2005**, *176*, 585-597.
12. F.E. Condon, *J. of American Chemical Society*, **1965**, *87*, 4481-4484.
13. W. L. Jorgensen et J. Gao, *J.Phys.Chem*, **1986**, *90*, 2174-2182.
14. R.C.T. Slade et J.R. Varcoe, *Solid State Ionics*, **2005**, *176*, 585-597.
15. J.R. Varcoe, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2007**, *9*, 1479-1486.
16. V. Velikov, S. Borick et C.A. Angell, *Science*, **2001**, *294*, 2335-2338.
17. D. Stoica, F. Alloin, S. Marais, D. Langevin, C. Chappey et P. Judeinstein *J. Phys. Chem*, *in press*.