



**HAL**  
open science

# Stabilisation chimique des électrolytes polymères pour pile à combustible

Guillaume Monin

► **To cite this version:**

Guillaume Monin. Stabilisation chimique des électrolytes polymères pour pile à combustible. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI001 . tel-00728176

**HAL Id: tel-00728176**

**<https://theses.hal.science/tel-00728176>**

Submitted on 5 Sep 2012

**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

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Guillaume Monin**

Thèse dirigée par **Laurent Gonon** et  
codirigée par **Catherine Marestin**

préparée au sein du **Laboratoire Structure et Propriétés  
d'Architectures moléculaires** et du **laboratoire Matériaux  
Organiques à Propriétés Spécifiques**

dans l'**École Doctorale Ingénierie Matériaux Mécanique  
Energétique Environnement Procédés Production**

## Stabilisation chimique des électrolytes polymères pour pile à combustible

Thèse soutenue publiquement le **27 Mars 2012**,  
devant le jury composé de :

**Mme Jocelyne GALY**

Rapporteur

**Mme Sophie COMMEREUC**

Rapporteur

**Mr Xavier COLIN**

Examineur

**Mr Laurent GONON**

Directeur de thèse

**Mme Catherine MARESTIN**

Co-directrice de thèse

**Mr Vincent MAREAU**

Co-encadrant de thèse

**Mr Michel BARDET**

Membre invité





## **Remerciements**

Je tiens tout d'abord à remercier Jean-Pierre Travers et Régis Mercier pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse au sein du SPrAM et du LMOPS. Je remercie également Gérard Gebel de m'avoir accueilli au sein de l'équipe PCI.

Je tiens également à remercier le cluster de recherche MACODEV pour avoir assuré le financement de cette thèse et plus particulièrement Jean-Yves et Elena Cavallé pour leur grande disponibilité et leur aide pour régler certains problèmes administratifs épineux.

Je remercie très chaleureusement chacun des membres de mon Jury de thèse pour le temps qu'ils ont consacré à évaluer mes travaux. Merci à Jocelyne Galy et Sophie Commereuc d'avoir accepté le rôle de rapporteurs et merci à Xavier Colin pour avoir présidé le Jury. Enfin merci à Michel Bardet d'avoir accepté de participer en tant que membre invité.

Je voudrais exprimer ici mes plus chaleureux remerciements à mes trois encadrants de thèse. Laurent Gonon, qui a su dès le début de notre rencontre instaurer un climat de travail fertile. Je me suis toujours senti soutenu même dans les périodes délicates que j'ai pu traverser, nos discussions tant scientifiques que plus personnelles m'ont toujours été d'une grande aide dans mes prises de décisions et m'ont permis d'avancer. Je remercie Vincent Mareau pour son enthousiasme permanent et sa curiosité scientifique contagieuse. Nos discussions sur nos expériences hors laboratoire vont me manquer. Enfin je remercie Catherine Marestin, ma « coach synthèse », qui a su m'aiguiller dans mes hésitations tout au long de ces trois années et partager généreusement ses connaissances.

L'aspect pluridisciplinaire de cette étude m'a particulièrement motivé, cependant je n'aurais jamais pu y parvenir sans l'aide de nombreux spécialistes que je tiens à remercier ici:

- Un grand merci à Arnaud Morin qui m'a initié au monde complexe des tests en pile.
- Merci à Olivier Renard pour sa formation à l'analyse granulométrique laser et ses conseils sur l'exploitation des résultats.
- Merci à Anne Bonhommé, pour m'avoir fait découvrir les analyses DRIFT.
- Merci à Lucien Notin pour sa formation sur l'AFM et plus généralement pour sa grande disponibilité et sa gentillesse. J'en profite bien évidemment pour remercier Vincent Mareau de m'avoir fait bénéficier de son expertise sur cette technique d'analyse, nos discussions ont toujours été particulièrement enrichissantes pour moi.

- Un grand merci à Jens Kreisel pour m'avoir donné accès à la spectroscopie Raman et pour m'y avoir formé. Merci également à Odette Chaix qui a assuré le relais en son absence.
- Je remercie très chaleureusement toute l'équipe RMN à commencer par Michel Bardet qui a toujours été très disponible et dont l'expertise s'est révélée très utile pour mes travaux. L'analyse des charges n'aurait pas été possible sans l'aide, dans un premier temps de Guillaume Gerbaud, puis de Gaël De Paepe et Daniel Lee. Je les remercie pour le climat amical dans lequel nous avons travaillé et leur grand investissement de temps pour m'aider. Enfin je veux également remercier Pierre-Alain Bayle qui s'est toujours montré extrêmement convivial et disponible.
- Merci à Vincent Martin pour son aide précieuse sur les analyses SEC. J'ai particulièrement apprécié nos échanges et sa convivialité.

Durant cette thèse j'ai eu le plaisir d'encadrer deux stagiaires : Athéna Girardet et Isabel Zamanillo. Je les remercie pour leur investissement et toute l'aide qu'elles ont pu m'apporter. Je suis particulièrement content (et confiant !) qu'Isabel ait choisi de prendre en charge la suite de cette étude.

Je voudrais enfin, bien sûr, remercier toutes les autres personnes que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant ma thèse, à commencer par Pauline Legrand collègue de bureau et amie qui a assuré une ambiance de travail joyeuse et détendue durant toutes ces années. Je remercie bien sûr tous les autres Armel, Hakima, Sandrine, Stefano, José (merci pour les nombreux coups de main !), Emilie, Virginie, Manu, Céline, Sarine, Quentin, Alex et bien sûr Catherine qui par leur bonne humeur et leur disponibilité ont largement contribué à faire de ces trois années un moment particulièrement agréable. Merci aussi à Xavier et Ludo pour leur accueil et leur aide durant mes semaines à Solaize. Je pense également à Philippe Montmayeul qui nous a permis de réaliser les différents montages expérimentaux et Lionel Dubois qui n'a jamais hésité à nous accorder du temps et nous faire profiter de ses compétences sur le travail du verre. Enfin je veux remercier Jean-Jacques Allegraud qui a toujours été là les deux premières années de ma thèse et même après.

Pour finir, je voudrais remercier Célia pour son soutien, sa présence et son apport d'énergie pendant les périodes de creux. Je veux bien évidemment remercier ma famille, le socle sans quoi rien n'est possible. Merci mamie pour toujours croire en moi, merci Arnaud et Maxence et un grand merci à mes parents.

# Table des matières

*Abréviations* .....11

*Introduction* ..... 13

## Chapitre 1 Bibliographie

*Introduction* ..... 17

**I La dégradation des membranes électrolytes polymères** ..... 17

1. Les membranes échangeuses de protons ..... 17

111 Les membranes fluorées et non fluorées ..... 19

112 Comparaison de la structure du Nafion® et du SPEEK ..... 21

113 Comparaison des propriétés mécaniques ..... 22

114 Limites du Nafion® pour l'application PEMFC ..... 23

12. Le vieillissement chimique ..... 24

121 L'eau oxygénée en pile ..... 25

122 Mécanismes de dégradation chimique des électrolytes polymères .....31

123 Solutions apportées au problème du vieillissement chimique du à H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ..... 35

**II Les stabilisants chimiques** ..... 37

II1. Les agents complexants .....38

II2. Les inhibiteurs radicalaires .....40

II21 Les antioxydants phénoliques ..... 40

II22 Les amines encombrées (HAS) ..... 44

II23 Les amines aromatiques ou hétérocycliques non encombrées .....47

II24 Les benzofuranones .....	48
II25 Les oxydes métalliques .....	49
II3. Les décomposeurs d'hydroperoxydes .....	51
II31 Les phosphites .....	51
II32 Les composés organosoufrés .....	52
II4. Notion de température d'utilisation et de synergie de performance .....	64
II41 Température d'utilisation .....	64
II42 Synergie de performance .....	65
<b>Conclusion et objectifs de l'étude .....</b>	<b>66</b>
<i>Références .....</i>	<i>70</i>

## **Chapitre 2 Définition des membranes hybrides et préparation des charges stabilisantes**

<b>Introduction.....</b>	<b>79</b>
<b>I Définition des membranes hybrides.....</b>	<b>79</b>
11. La matrice ionomère.....	79
12. Le support d'immobilisation.....	81
13. Les synthons stabilisants A-R-B.....	82
131 Choix du groupement de greffage A.....	82
132 Choix des fonctions chimiques stabilisantes B.....	83
14. Stratégie de mélange des trois éléments.....	84

<b>II Préparation et caractérisation des charges.....</b>	<b>86</b>
II1. Synthèse et caractérisation des synthons.....	86
II11 Synthon THP.....	86
II12 Synthon DSs.....	87
II13 Synthon DS.....	89
II2. Fonctionnalisation des nanoparticules de silice.....	89
II3. Caractérisation des charges.....	91
II31 Préparation des charges pour les analyses.....	92
II32 Analyse du profil de greffage par RMN <sup>29</sup> Si du solide.....	93
II33 Analyse chimique des greffons en surface des charges par RMN <sup>13</sup> C du solide, Raman et DRIFT.....	98
II34 Détermination du taux de fonctionnalisation par ATG et AE.....	110
II35 Mesure de la dispersion des charges en solution par analyse granulométrique laser.....	114
<b>Conclusion.....</b>	<b>115</b>
<i>Références.....</i>	<i>117</i>

## **Chapitre 3 Préparation et caractérisation des membranes hybrides**

<b>Introduction.....</b>	<b>121</b>
<b>I Mise en œuvre des membranes des membranes hybrides.....</b>	<b>121</b>
<b>II Caractérisation des membranes hybrides.....</b>	<b>123</b>
II1. Description des composites.....	123
II11 Taux de stabilisant réel.....	123

II12 Analyse morphologique des membranes hybrides.....	124
II13 Etude de l'élution des charges.....	128
II2. Mise en évidence d'une dégradation induite par le procédé de mise en œuvre.....	129
II3. Propriétés physiques des membranes hybrides.....	134
II31 Etude des propriétés mécaniques.....	136
II32 Mesures de conductivité.....	140
<b>Conclusion.....</b>	<b>142</b>
<b>Références.....</b>	<b>144</b>

## Chapitre 4 Tests de vieillissement

<b>Introduction.....</b>	<b>147</b>
<b>I Vieillissement ex-situ.....</b>	<b>147</b>
1. Protocole de vieillissement.....	147
12. Vieillissement des charges.....	148
I21 Evolution de la structure chimique des greffons.....	148
I22 Evolution du profil de greffage.....	155
13. Conclusion sur le vieillissement des charges.....	157
<b>II Vieillissement des membranes.....</b>	<b>158</b>
II1. Suivi de l'évolution des masses molaires par SEC.....	158
II2. Evolution des propriétés physiques des membranes hybrides.....	159
II21 Analyse mécanique dynamique (DMA).....	159
II22 Mesure de conductivité.....	166

<b>III Test en pile .....</b>	<b>169</b>
III1. Protocole du test.....	169
III2. Résultats.....	170
III21 Perméabilité de la membrane.....	170
III22 La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	172
III23 Courbes de polarisation.....	174
III24 Mesure de l'OCV.....	176
III3. Bilan du test en pile.....	181
<b>Conclusion.....</b>	<b>181</b>
<i>Références.....</i>	<i>184</i>
<b>Conclusion et perspectives .....</b>	<b>185</b>
<i>Annexes .....</i>	<i>189</i>



## *ABREVIATIONS*

<b>AE</b>	Analyse élémentaire
<b>AME</b>	Assemblage membrane-électrode
<b>AO</b>	Antioxydants
<b>ATG</b>	Analyse thermogravimétrique
<b>CEI</b>	Capacité d'échange ionique
<b>CP-MAS</b>	Polarisation croisée – Rotation à l'angle magique ( <i>Cross polarization – Magic angle spinning</i> )
<b>DMA</b>	Analyse mécanique dynamique
<b>DRIFT</b>	Spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse
<b>HAS</b>	Stabilisant de type amines encombrées ( <i>Hindered Amine Stabilizer</i> )
<b>HR</b>	Humidité relative
<b>ME</b>	masse équivalente
<b>NMP</b>	N-méthylpyrrolidone
<b>OCV</b>	Tension en circuit ouvert ( <i>Open-circuit voltage</i> )
<b>PAC</b>	Pile à combustible
<b>PEM</b>	Membrane électrolyte polymère
<b>PEMFC</b>	Proton exchange membrane fuel cells
<b>RMN</b>	Résonance magnétique nucléaire
<b>RPE</b>	Résonance paramagnétique électronique
<b>SEC</b>	Chromatographie d'exclusion stérique
<b>TEF</b>	Taux d'émission des fluorures



## ***Introduction***

---



## ***INTRODUCTION***

Les matériaux polymères sont employés de nos jours dans un nombre important d'applications, notamment du fait de la grande diversité de fonctionnalités qu'ils peuvent offrir. En contrepartie, bon nombre de ces matériaux sont particulièrement sensibles à leur environnement depuis l'étape de mise en œuvre jusqu'à leur fin de vie. Loin d'être inertes ils « vivent » et évoluent en fonction de leurs propriétés et résistance intrinsèques mais également suivant l'usage que l'on en fait. C'est pourquoi des efforts continus sont fournis afin d'optimiser la durée de vie de ces matériaux en tentant de combler leur faiblesses et de les adapter au mieux à l'application qui leur est destinée. Parmi les couples polymère/application qui sont toujours en voie d'optimisation, celui que constituent les électrolytes polymères avec les piles à combustibles est un sujet d'étude particulièrement motivant notamment de par son contexte.

En effet, le développement grandissant des énergies alternatives, propres et respectueuses de l'environnement suscite un réel engouement motivé par la nécessité d'assurer la relève de l'ère pétrolière. Les piles à combustibles font pleinement partie de ce mouvement et apparaissent comme une solution crédible pour répondre à nos besoins futurs. Cependant, certains verrous technologiques restent à lever pour parvenir à des systèmes de PEMFC (proton exchange membrane fuel cells) pleinement satisfaisants et réellement exploitables (notamment en systèmes embarqués). Parmi ces verrous, la trop faible durée de vie des piles est probablement l'un des facteurs les plus limitant à la généralisation de leur application. Or, la dégradation des membranes conductrices protoniques au cœur de la pile a été identifiée comme l'un des principaux responsables de l'arrêt prématuré des PEMFC. Ainsi, améliorer la stabilité de l'électrolyte polymère apparaît comme un excellent moyen pour parvenir à allonger la durée de vie des piles à combustibles de type PEMFC.

Les origines de la dégradation des membranes en pile sont multiples (notamment mécanique et chimique) ce qui permet d'envisager de nombreuses voies de stabilisation. La dégradation chimique des membranes suite à l'attaque de composés oxydants (eau oxygénée) formés *in-situ* durant le fonctionnement de la pile, est particulièrement importante car elle limite fortement l'utilisation des nouvelles membranes (polyaromatiques). En effet, ces membranes développées en raison de leur bonne résistance thermomécanique sont en contrepartie beaucoup plus sensibles aux attaques oxydantes, ce qui réduit significativement leur durée de vie en pile. Par conséquent,

l'objectif de cette étude est de lutter contre la dégradation chimique des électrolytes polymères en développant des stabilisants compatibles à un environnement PEMFC.

Ce travail se déroule dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques (LMOPS) et le laboratoire des Structures et Propriétés d'Architectures Moléculaires (SPRAM). Le premier laboratoire est spécialisé et reconnu depuis de nombreuses années dans le développement et la synthèse de polymères conducteurs ioniques, tandis que le second est spécialisé dans l'étude de la structure et de l'évolution des propriétés physiques et chimiques des polymères (et plus particulièrement des ionomères) en fonction du temps et des conditions de mise en forme et d'utilisation.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres:

- Le premier chapitre présente un état de l'art sur le vieillissement chimique des électrolytes polymères utilisés en pile à combustible. Il décrit les contraintes imposées par l'application PEMFC et les différents modes de dégradation subis par la membrane conductrice protonique. Le choix des stabilisants développés dans cette étude est ensuite argumenté par une présentation détaillée des différents stabilisants chimiques connus à ce jour et dont l'éventuelle utilisation en PEMFC est discutée. Enfin, ce premier chapitre se termine par une présentation des objectifs détaillés de l'étude, justifiant le choix du développement de membranes hybrides (charges inorganiques fonctionnalisées/matrice ionomère).
- Le deuxième chapitre présente le protocole de mise en œuvre des membranes hybrides et se focalise plus particulièrement sur la préparation et la caractérisation des charges stabilisantes.
- Le troisième chapitre concerne la mise en œuvre des membranes hybrides et leurs caractérisations (morphologie et propriétés physico-chimiques).
- Le quatrième et dernier chapitre présente les tests de vieillissements effectués sur les membranes hybrides. Tout d'abord, des tests de vieillissement *ex-situ* en phase vapeur d'eau oxygénée réalisés sur les charges seules ainsi que sur les membranes hybrides sont présentés afin de mieux comprendre le comportement et l'influence des stabilisants dans l'électrolyte polymère. Ensuite, les résultats d'un test en pile obtenus avec la membrane hybride la plus prometteuse sont exposés.

**Chapitre 1**  
*Bibliographie*

---



# Chapitre 1 Bibliographie

<b>Introduction .....</b>	<b>17</b>
<b>I La dégradation des membranes électrolytes polymères .....</b>	<b>17</b>
11. Les membranes échangeuses de protons .....	17
111 Les membranes fluorées et non fluorées .....	19
112 Comparaison de la structure du Nafion® et du Polyétheréthercétone sulfoné...	21
113 Comparaison des propriétés mécaniques .....	22
114 Limites du Nafion® pour l'application PEMFC .....	23
12. Le vieillissement chimique .....	24
121 L'eau oxygénée en pile .....	25
122 Mécanismes de dégradation chimique des électrolytes polymères .....	31
123 Solutions apportées au problème du vieillissement chimique du à H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	35
<b>II Les stabilisants chimiques .....</b>	<b>37</b>
111. Les agents complexants .....	38
112. Les inhibiteurs radicalaires .....	40
1121 Les antioxydants phénoliques .....	40
1122 Les amines encombrées (HAS) .....	44
1123 Les amines aromatiques ou hétérocycliques non encombrées .....	47
1124 Les benzofuranones .....	48
1125 Les oxydes métalliques .....	49

II3. Les décomposeurs d'hydroperoxydes .....	51
II31 Les phosphites .....	51
II32 Les composés organosoufrés .....	52
II4. Notion de température d'utilisation et de synergie de performance .....	64
II41 Température d'utilisation .....	64
II42 Synergie de performance .....	65
<b>Conclusion et objectifs de l'étude .....</b>	<b>66</b>
<i>Références</i> .....	70

# Chapitre 1 BIBLIOGRAPHIE

## *INTRODUCTION*

La dégradation des membranes électrolytes polymères utilisées en pile à combustible est un phénomène connu et très largement étudié. Elle résulte de la combinaison des contraintes mécaniques, thermiques et chimiques subies par la membrane pendant le fonctionnement de la pile. C'est précisément cette diversité dans les origines de la dégradation de la membrane qui rend l'exercice de la stabilisation de ces matériaux difficile. En effet, toute modification des propriétés physico-chimiques ou mécaniques de la membrane en vue d'augmenter sa résistance à l'une de ces trois contraintes peut la rendre plus vulnérable par ailleurs. Afin d'exposer la problématique dans son ensemble, ce chapitre commence par une présentation des membranes échangeuses de protons puis détaille l'origine des contraintes qu'elles subissent en pile. Le sujet de la dégradation chimique étant au cœur de cette étude, il sera développé de manière plus approfondie afin de mettre en évidence les différentes stratégies envisageables pour lutter contre ce type de vieillissement.

Parmi ces stratégies, l'utilisation de stabilisants chimiques est l'une des plus prometteuses. De ce fait la deuxième partie de ce chapitre est consacrée aux différentes familles de stabilisants chimiques (agents complexants, inhibiteurs de radicaux et décomposeurs d'hydroperoxydes) couramment utilisés dans la stabilisation des polymères et discute de leur potentielle application dans les membranes électrolyte polymère (PEM).

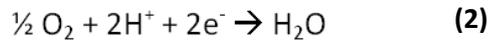
Au regard de toutes ces données collectées dans la littérature, la stratégie retenue pour cette étude est finalement présentée.

## I LA DEGRADATION DES MEMBRANES ELECTROLYTES POLYMERES

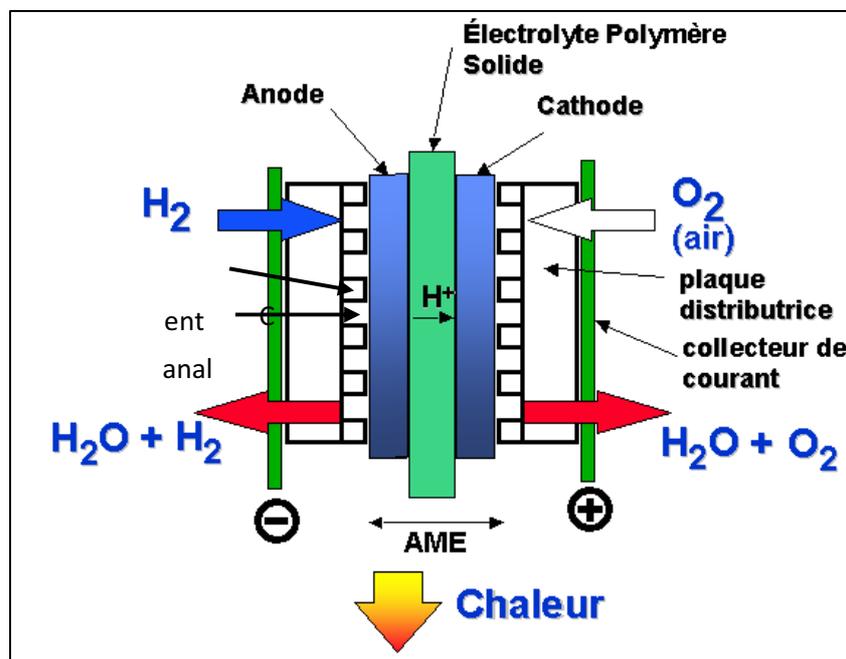
### I1. LES MEMBRANES ECHANGEUSES DE PROTONS

Les membranes échangeuses de protons sont principalement utilisées comme électrolytes polymères dans les piles à combustible. Pour comprendre leur rôle dans cette application, la Figure 1 rappelle le principe de fonctionnement des piles à combustibles à membranes échangeuses de protons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cells - PEMFC*). Le principe repose sur les réactions

électrochimiques d'oxydation de l'hydrogène à l'anode **(1)** et de réduction de l'oxygène à la cathode **(2)** :



Le rôle de l'électrolyte polymère est de transporter les protons générés à l'anode **(1)** jusqu'à la cathode pour permettre à la réaction de réduction de l'oxygène **(2)** d'avoir lieu. La membrane conductrice protonique est donc un élément indispensable au fonctionnement de la pile et c'est précisément pour cette raison que la durée de vie trop courte des membranes actuellement utilisées constitue un véritable verrou technologique.



**Figure 1** – Principe de fonctionnement de la pile à combustible à membranes échangeuses de protons (PEMFC)

Les fonctions chimiques conférant au polymère (encore appelé ionomère) cette propriété de conducteur protonique sont des fonctions acides, le plus souvent de type sulfonique  $-\text{SO}_3\text{H}$ .

Une grandeur caractéristique d'une membrane ionomère est sa capacité d'échange ionique (CEI). La CEI correspond à la quantité de sites ioniques rapportés à la masse de polymère. Elle est exprimée en  $\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$ . Cette grandeur est liée la masse équivalente (ME - masse de polymère correspondant à une mole de sites ioniques) par la relation suivante :

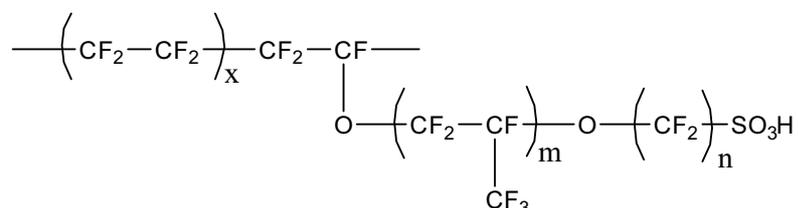
$$\text{CEI} = \frac{1000}{\text{ME}}$$

La CEI est directement liée à la conductivité protonique de la membrane et par conséquent aux performances de la pile, ce qui en fait un paramètre important. Cependant, outre une bonne conductivité protonique l'électrolyte polymère utilisé en pile à combustible doit également présenter un certain nombre d'autres propriétés :

- Conductivité électronique nulle
- Faible perméation gazeuse (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>)
- Bonne résistance mécanique
- Inertie chimique
- Résistance électrochimique

### I11 LES MEMBRANES FLUOREES ET NON FLUOREES

Il est possible de distinguer deux familles de polymères utilisés en PEMFC : les polymères *fluorés* et les *non-fluorés*. Les membranes perfluorées sont celles qui offrent actuellement le plus de satisfaction tant en terme de performances qu'en terme de longévité. Leurs macromolécules sont constituées d'un squelette hydrophobe perfluoré comportant des chaînes pendantes terminées par des groupements acides sulfoniques -SO<sub>3</sub>H (Tableau 1).



Membrane	Structure	Fabricant
<b>Nafion®</b>	x=5-13.5 ; m=1,2,3.. ; n=2	Dupont De Nemours
<b>Dow®</b>	x=3.6-10 ; m=0 ; n=2	Dow Chemicals
<b>Aciplex®</b>	x=1.5-14 ; m=0 ; n=2-5	Asahi Chemicals
<b>Flemion®</b>	x=5-13.5 ; m=0,1 ; n=1-5	Asahi Glass
<b>Hyflon®</b>	m=0 ; n=2	Solvay Solexis

**Tableau 1** – Structure générale des membranes perfluorosulfoniques <sup>1</sup>

Le squelette perfluoré a été choisi pour ses propriétés d'isolant électronique, ainsi que pour sa très bonne résistance chimique et son excellente conductivité protonique. En effet, le caractère inductif attracteur du fluor renforce l'acidité des groupements acides sulfoniques ( $pK_a \sim 6$ ), offrant ainsi un proton particulièrement labile et donc une conductivité protonique accrue.

Le Tableau 1 donne la structure générale des membranes perfluorosulfoniques commerciales. Parmi les membranes perfluorées, le Nafion® est considéré comme la référence.

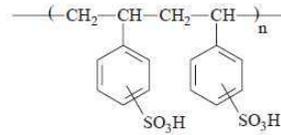
Les membranes polymères *non fluorées* et principalement polyaromatiques représentent une alternative au Nafion® moins coûteuse et plus adaptée du point de vue thermomécanique pour être utilisées au-delà de  $100^\circ\text{C}$ <sup>2</sup>. Malheureusement, en contrepartie, elles sont plus sensibles aux vecteurs de dégradation chimique induits en pile et, de ce fait, leur durée de vie est généralement inférieure à celles des membranes perfluorées comme le présente le Tableau 2. Cet état de l'art sur la dégradation des membranes électrolytes polymères (PEM) dressé par *Borup et al.*<sup>3</sup> regroupe les résultats de longévité obtenus pour différents types de membranes en fonction des conditions de fonctionnement de la pile. Les membranes polyaromatiques les plus connues sont présentées Figure 2.

PEM	IEC (mequiv/g)	application type	thickness ( $\mu\text{m}$ )	temp ( $^\circ\text{C}$ )/ $P_{\text{anode}}/P_{\text{cathode}}$	humidification (% RH)	life test conditions	lifetime (h)
Nafion	0.9	H <sub>2</sub> /air	180	80		1 A/cm <sup>2</sup> (start-up), cont	2,300→20,000
	0.9	H <sub>2</sub> /air	50	80/15 psig/15 psig	>100%	0.6 V cont	3,000
	0.9	H <sub>2</sub> /air	25, 50	65/1 bar/1 bar	100%	0.8 A/cm <sup>2</sup> , cont	>2,500
Flemion	1.1	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	50	80/0.1 MPa	100%	1 A/cm <sup>2</sup> cont	>4,000
Gore PRIMEA 56 <sup>a</sup>		H <sub>2</sub> /air	30	70/ambient	100%	0.8 A/cm <sup>2</sup> cont	>20,000
BAM 3G <sup>a</sup>	2.5	H <sub>2</sub> /air		80/2 atm			14,000
BAM 3G	2.2	H <sub>2</sub> /air		70/24 psig/24 psig		0.5 A/cm <sup>2</sup>	4,061
styrene sulfonic acid/ Nafion composites		H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	>160	80/0.2 MPa/0.2 MPa	100%	0.3 A/cm <sup>2</sup>	>835
ETFE based radiation grafted membrane	1.1	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	78	60/ambient	>100%		<600
	1.5	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	25	80/1 bar/1 bar	anode: 100% cathode: 0%	0.5 A/cm <sup>2</sup>	>770
	1.2	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	35	50/2 bar/3 bar	>100%	0.2 A/cm <sup>2</sup>	~1,000
sulfonated poly(ether ether ketone)	1.5	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	40	50/ambient		0.05 V, cont	4,300
	-	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>		90		0.5 mA/cm <sup>2</sup>	> 1,000
	1.3	DMFC	60	120/1 bar/3 bar		discont	1,440
sulfonated poly(arylene ether sulfone)	1.3	DMFC	50	80/1 bar/1 bar	>100%	0.5 V, cont	>3,000
	1.6	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	40–50	80/ambient	90%	0.2 A/cm <sup>2</sup> , cont	5,000
sulfonated polyimide	1.2	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>		60/2 atm		0.25 A/cm <sup>2</sup>	>3,000
	1.8	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	50–60	80/1 bar/1 bar	90%	0.2 A/cm <sup>2</sup> , cont	5,000
PEMEAs Celtec-P (PBI based) <sup>a</sup>		H <sub>2</sub> /air		160/ambient	0%	0.2 A/cm <sup>2</sup> cont	>18,000
acid-doped PBI		H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	NA	150	0%	0.5 V cont	5,000

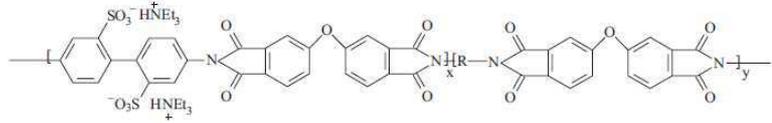
<sup>a</sup> Stationary application.

Tableau 2 – Durabilité en pile de diverses membranes perfluorées et polyaromatiques<sup>3</sup>

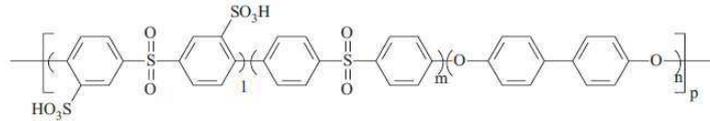
Sulfonated polystyrenes



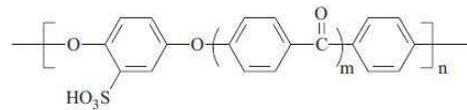
Sulfonated polyimides



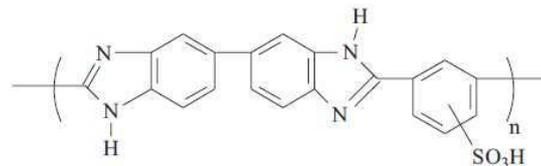
sulfonated poly(aryl ether sulfone)s



sulfonated poly(aryl ether ketone)s



sulfonated poly(benzimidazole)s



**Figure 2** – Exemples de membranes polymères non fluorées<sup>4</sup>

## 112 COMPARAISON DE LA STRUCTURE DU NAFION® ET DU POLYETHERETHERCETONE SULFONE (SPEEK)

Les membranes conductrices protoniques sont toujours constituées de deux phases : une phase hydrophobe et une phase hydrophile. En présence d'eau, on observe un gonflement différentiel de ces deux phases et l'apparition de canaux (zones hydrophiles) permettant la circulation des protons. Néanmoins, l'efficacité des membranes à conduire les protons varie en fonction de leur nature chimique qui induit des organisations structurales différentes. Ainsi, suite à une analyse de structure RX, *Kreuer*<sup>5</sup> a proposé une représentation schématique de la microstructure des membranes Nafion® et Polyétheréthercétone sulfoné (sPEEK) permettant d'expliquer la plus grande efficacité de la membrane perfluorée (Figure 3). Il s'avère que la séparation de phase hydrophobe/hydrophile, essentielle à la bonne conductivité des membranes, est bien plus marquée dans le Nafion® que dans le sPEEK. Les canaux d'eau y sont plus larges et

faiblement ramifiés tout en étant bien inter-connectés. Dans la membrane polyaromatique, les canaux sont plus étroits et ramifiés avec de nombreuses « impasses » (canaux non-connectés). De plus, les fonctions  $-SO_3H$  sont plus espacées les unes des autres que dans le Nafion<sup>®</sup> et enfin le proton des acides sulfoniques est également moins labile (pKa de -1 contre -6 dans le Nafion<sup>®</sup>).

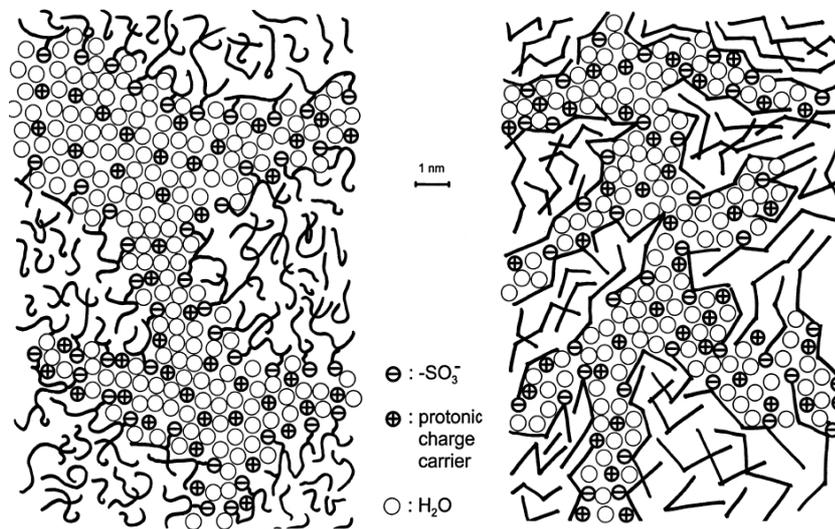


Figure 3 - Représentation schématique de la microstructure du Nafion<sup>®</sup> et du sPEEK<sup>5</sup>

### 113 COMPARAISON DES PROPRIETES MECANIQUES

Le Nafion<sup>®</sup> est caractérisé par deux relaxations : une relaxation mécanique principale  $\alpha$  autour de 100°C et une relaxation secondaire  $\beta$  intervenant entre -100°C et 20°C en fonction de l'état d'hydratation de la membrane. Bien qu'il n'y ait pas encore consensus quant à l'attribution précise des différents pics de relaxation, les avis semblent converger vers l'explication suivante : la relaxation  $\beta$  correspond à la relaxation de la chaîne principale et des chaînes pendantes toujours liées entre elles par les interactions existantes entre les fonctions  $SO_3H$  (nœuds physique). La relaxation  $\alpha$ , à plus haute température, correspond à la disparition de ces interactions qui offre plus de mobilité à l'ensemble des macromolécules<sup>6,7</sup>.

Dans leur état de l'art Borup *et al.*<sup>3</sup> ont rassemblé, pour les principaux ionomères envisagés pour l'application en PEMFC, les températures caractéristiques de leurs principales relaxations mécaniques (Tableau 3). Nous constatons que d'une manière générale ces polymères présentent des températures de relaxations supérieures à celles du Nafion<sup>®</sup>. Ceci constitue l'un des principaux

intérêts de ces polymères dans l'application PEMFC car cette stabilité thermomécanique permet d'envisager leur utilisation dans des systèmes fonctionnant à plus haute température.

Electrolyte polymère	Température de transition thermique (°C)	
	basse	Haute
<b>Nafion</b>	-100 à 20	100-135
<b>Polystyrène sulfoné</b>	110	110-180
<b>Polysulfone sulfoné</b>	232-282	303
<b>Polyetherethercétone sulfoné</b>	175-200	-

**Tableau 3** – Températures de relaxations thermomécaniques de différentes PEM<sup>3</sup>

#### I14 LIMITES DU NAFION® POUR L'APPLICATION EN PEMFC

Depuis une dizaine d'années les recherches s'orientent vers le développement de PEMFC fonctionnant à haute température (>120°C – HT-PEMFC) car il a été prouvé que de faire fonctionner une pile au-delà de 100°C présente de nombreux avantages<sup>2,8</sup>:

- Augmentation de la vitesse des réactions électrochimiques
- Diminution de la sensibilité du catalyseur au monoxyde de carbone
- Simplification du système de refroidissement et de la gestion de l'eau

Or, la relaxation thermomécanique  $\alpha$  du Nafion® survient autour de 100°C. Dès lors, son application en pile impose une température maximale de fonctionnement de l'ordre de 80°C, ce qui représente une limite directe à l'application du Nafion® en HT-PEMFC. D'une manière générale, l'utilisation des membranes à plus haute température induit divers effets tels que la déshydratation de la membrane, la baisse de la conductivité ionique, la diminution de l'affinité avec l'eau ou encore l'augmentation de la perméabilité aux gaz<sup>9</sup>. Par conséquent, la première solution pour pallier ces problèmes est de développer d'autres types de membranes perfluorées ou bien des membranes

composites de type polymère perfluoré/ charges inorganiques dans le but d'améliorer les propriétés intrinsèques de ces membranes <sup>10</sup>.

Cependant, une autre limite non négligeable du Nafion<sup>®</sup> est son coût très important (~500-700€/m<sup>2</sup>). Sachant que de 5 à 12m<sup>2</sup> de membrane sont nécessaires pour produire 40-60kW pour une voiture de taille moyenne <sup>9</sup>, le coût élevé de la membrane représente un frein sérieux au développement de cette technologie à grande échelle. A cela peuvent également s'ajouter les discussions qui entourent l'aspect écologique d'une production de masse de polymères fluorés.

Pour toutes ces raisons, les recherches de solutions alternatives au Nafion<sup>®</sup> et aux membranes perfluorées se sont multipliées, une des principales pistes étant le développement de nouvelles membranes polyaromatiques. Toutefois, en dépit de leurs très bonnes propriétés thermomécaniques, ces membranes ne sont toujours pas utilisées industriellement en raison de leur conductivité protonique et de leur stabilité chimique trop faibles en pile. Deux stratégies sont donc actuellement mises en œuvre pour améliorer leurs performances:

- Synthèse de nouveaux polymères
- Elaboration de membranes composites par introduction de charges apportant de nouvelles propriétés à la matrice polymère

## 12. LE VIEILLISSEMENT CHIMIQUE

L'évolution des propriétés mécaniques de la membrane est principalement liée aux contraintes mécaniques qu'elle subit durant son utilisation en pile. Elle est également fortement influencée par les conditions de fonctionnement de la pile et en particulier par le taux d'hydratation des gaz et la température de fonctionnement. Dans la pile, l'assemblage membrane-électrode (AME) est comprimé entre les plaques distributrices de gaz (Figure 1). Ces plaques étant parcourues par un canal de distribution des gaz, les contraintes exercées de part et d'autre de la membrane ne sont pas réparties de manière homogène sur toute sa surface. La membrane subit dès lors des contraintes de compression sous les dents et des contraintes de cisaillement aux limites dent/canal. Les principaux phénomènes observés sont un amincissement de l'AME dû au fluage de la membrane et l'apparition de microfissures <sup>3</sup>. Les membranes polyaromatiques sont beaucoup moins sensibles au fluage que le Nafion<sup>®</sup> ce qui est directement lié à leur température de relaxation beaucoup plus élevée. Ceci dit,

les deux familles d'ionomère sont très sensibles au taux d'hydratation : la température  $T_{\alpha}$  du Nafion peut diminuer d'une dizaine de degrés en passant de l'état sec à humide<sup>11</sup>, tandis que celle d'un polyarylène éther peut diminuer de plus d'une centaine de degrés<sup>12</sup>.

Parmi les solutions employées pour lutter contre cette dégradation des propriétés mécaniques on peut citer : la modification de la structure chimique du ionomère pour augmenter sa température  $T_{\alpha}$  ou encore l'intégration de divers renforts dans la membrane (PTFE, nanotubes de carbone, des oxydes métalliques, du phosphate ou de la silice) pour limiter le fluage et améliorer la tenue à haute température<sup>3</sup>. Si cette deuxième solution est efficace elle induit néanmoins généralement une diminution de la conductivité (et donc des performances) des membranes. De plus, ces solutions ne permettent pas de protéger la membrane contre un second mode de vieillissement également responsable de la dégradation des propriétés mécaniques des membranes : *le vieillissement chimique*.

En effet, l'altération des propriétés mécaniques des membranes peut également être due à une modification de la structure chimique du polymère (par coupures de chaînes). Si le vieillissement chimique de l'électrolyte par hydrolyse a déjà été observé, ce mécanisme de dégradation est néanmoins largement minoritaire et ne concerne principalement que les polyimides<sup>13,14, 15</sup>. En revanche, l'ensemble des études réalisées dans ce domaine semblent indiquer que le vieillissement chimique des ionomères est principalement induit par la formation d'espèces oxydantes (eau oxygénée) lors du fonctionnement de la pile.

## 121 L'EAU OXYGÉNÉE EN PILE

La présence d'eau oxygénée dans la pile a été mise en évidence à plusieurs reprises par différentes techniques. Elle a ainsi pu être observée dans les gaz en sortie de pile par chromatographie gazeuse<sup>16</sup>, dans l'eau en sortie de pile par colorimétrie<sup>17</sup> ou encore dans la membrane pendant le fonctionnement de la pile par des mesures électrochimiques<sup>18</sup>. Cet oxydant puissant induit une oxydation de l'électrolyte notamment par formation des radicaux hydroxyles ( $\text{HO}\bullet$ ) ou hydroperoxyles ( $\text{HOO}\bullet$ ). Ces radicaux extrêmement oxydants peuvent induire la détérioration des macromolécules de l'ionomère. *Panchenko et al.*<sup>19</sup> ou encore très récemment *Ohguri et al.*<sup>20, 21</sup> sont parvenus à détecter la présence de ces radicaux en pile ce qui a permis de valider les mécanismes de dégradation proposés. Les premiers ont utilisé une méthode de *spin*

*trapping* pour piéger les radicaux de HO• et effectuer les mesures par résonnance paramagnétique électronique (EPR), tandis que les seconds ont opté pour une mesure par fluorescence en utilisant de la coumarine qui réagit avec les radicaux hydroxyles pour former un composé fluorescent. Ces derniers ont ainsi pu obtenir des informations intéressantes sur la localisation de la dégradation chimique en pile, soutenant la thèse de la formation préférentielle de l'eau oxygénée du côté anodique. En effet, de grands efforts de recherche sont effectués pour tenter de comprendre où et comment l'eau oxygénée se forme en pile afin de pouvoir s'en prémunir le plus efficacement possible. Il semble qu'à ce jour la thèse de la formation de l'eau oxygénée du côté anodique soit la plus soutenue, cependant ce point ne fait pas encore l'unanimité. Afin d'être le plus rigoureux possible, nous présenterons ici toutes les hypothèses qui ont été proposées pour expliquer la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en pile.

#### a LOCALISATION DE LA FORMATION DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

##### *Formation du côté anodique*

Dans leur état de l'art, *Borup et al.*<sup>3</sup> rappellent que dès la fin des années 70 *Laconti* proposait un mécanisme de formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> basé sur la diffusion d'O<sub>2</sub> au travers de la membrane depuis la cathode vers l'anode (réactions **(3)** à **(5)**). La réaction est favorisée par l'adsorption de H<sub>2</sub> sur le platine ainsi que par les conditions de potentiel à l'anode favorables à la stabilité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

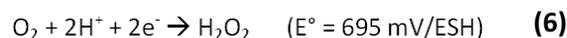


##### *Formation du côté cathodique*

L'hydrogène diffusant également au travers de la membrane, le même scénario aurait pu être proposé pour expliquer la formation de l'eau oxygénée du côté cathodique. Cependant d'après les partisans du scénario de formation de l'eau oxygénée du côté anodique, le potentiel de la cathode n'est absolument pas favorable à la formation d'eau oxygénée<sup>22</sup>.

Néanmoins, en dépit de ces considérations thermodynamiques, différents travaux ont montré que cela était possible. En effet, dans des conditions de fonctionnement particulières en circuit ouvert (*open circuit voltage* - OCV) et avec un système simplifié par la présence du catalyseur sur une seule des deux électrodes, il a été observé<sup>17,23</sup> que la membrane se dégradait plus fortement quand le catalyseur était présent du côté cathodique. Les conditions OCV, aujourd'hui couramment utilisées pour tester la durabilité des nouvelles membranes, sont particulières car aucune réaction électrochimique n'y est possible (la pile ne débite pas de courant) et les gaz ne sont donc pas consommés. Le phénomène de diffusion des gaz au travers de la membrane est dès lors particulièrement favorisé dans ces conditions de fonctionnement. Par ailleurs, ce test permet de simuler ce que subirait une membrane en pile pour les applications transports lorsque le moteur ne tourne pas ou que la consommation électrique est très faible. Toutefois, dans des conditions de fonctionnement similaires (OCV mais catalyseur présent sur les deux électrodes), *Inaba et al.*<sup>24</sup> observent, quant-à-eux, une dégradation de la membrane plus importante du côté anodique que cathodique, ce qui entretient la controverse autour de ce sujet. Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation d'eau oxygénée à la cathode:

- La réaction majoritaire à la cathode est la réaction de réduction de l'oxygène pour former de l'eau **(2)** (réaction à 4 électrons). Cependant, une réaction parasite à 2 électrons, bien que peu favorisée par le potentiel à cette électrode (0.7 - 1 V/ESH), pourrait avoir lieu et permettre la production d'eau oxygénée :



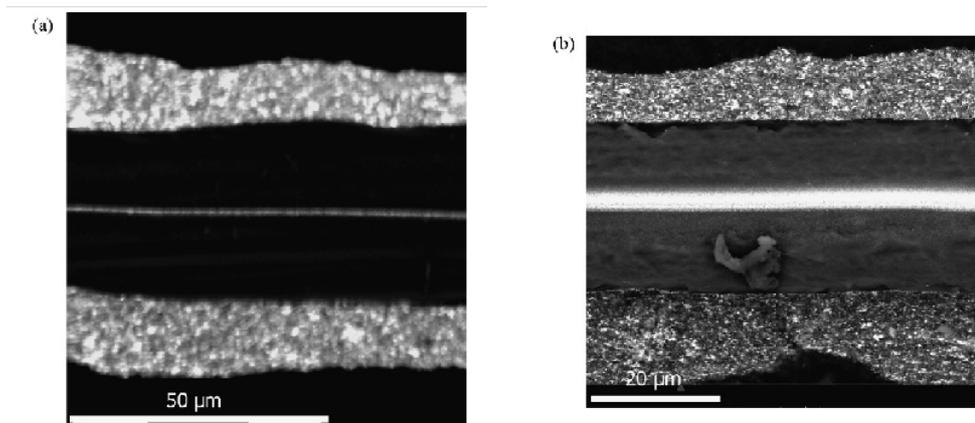
En effet, une étude a montré que cette réaction devient possible au potentiel cathodique sur des particules de platine supportées sur du carbone (forme courante du catalyseur dans les électrodes de PEMFC), bien qu'elle soit quasi nulle sur une surface de platine seul<sup>25</sup>.

- Selon *Liu et al.*<sup>26</sup> un autre mécanisme s'ajouterait au précédent : la formation directe des radicaux HO• et HOO• à partir des oxydes et hydroxydes de platine formées à la surface du catalyseur.

## b INFLUENCE DU CATALYSEUR

Les deux voies de formation de  $H_2O_2$  présentées précédemment requièrent la présence de platine. Cet élément indispensable au fonctionnement des PEMFC serait donc également en partie responsable de la dégradation accélérée de la membrane. L'étude d'*Inaba et al.*<sup>25</sup>, en plus d'avoir montré la possibilité de formation de  $H_2O_2$  sur des particules de Pt/C, a aussi montré que l'agglomération de ces particules favorise la réduction de  $H_2O_2$  en eau, et limite ainsi son action dégradante. Ainsi, la taille et la distribution des particules de Pt/C auraient également leur influence sur la production de  $H_2O_2$ . Il semble même qu'il ne soit pas favorable, d'un point de vue durabilité, de limiter la quantité de catalyseur utilisée, ce qui irait plutôt à l'encontre de la tendance actuelle qui voudrait limiter le taux de platine pour des raisons économiques. Nous pouvons noter que le phénomène d'agglomération des particules de Pt/C étant accentué à la cathode car l'eau y est plus présente, ceci devrait limiter la dégradation du côté cathodique.

D'autres études ont montré que l'influence du platine ne se limitait pas aux zones des électrodes. En effet, dans le cas des PEMFC, il a été observé que le catalyseur de Pt situé dans la cathode peut diffuser à l'intérieur de la membrane durant le fonctionnement de la pile<sup>27, 28</sup> et précipiter en formant une bande de Pt (Figure 4). Les travaux d'*Inaba et al.*<sup>25</sup> mettent clairement en évidence un lien direct entre la production de  $H_2O_2$  via la réaction à deux électrons **(6)** et le potentiel auquel se trouvent ces particules de Pt. Or, de par le gradient de potentiel<sup>18</sup> existant entre les deux électrodes, la formation de  $H_2O_2$  au niveau de la bande de Pt précipité dans la membrane pourrait être grandement facilitée. Si certaines études<sup>29</sup> tendent à confirmer cette hypothèse, d'autres<sup>30</sup> en revanche montrent qu'il n'y a pas de preuve directe d'un taux de dégradation plus important de la membrane à proximité de cette bande de Pt précipité.



**Figure 4** – Observations MEB d'assemblages membrane électrodes (AME) avec une membrane de Nafion®. Vieillessement OCV à 80°C sous  $H_2$  et  $O_2$ , 1bar de pression absolue (a) 50h et (b) 100h<sup>28</sup>

Un modèle mathématique expliquant ce phénomène de dissolution, diffusion et précipitation du Pt a été proposé<sup>31</sup>. Il apparaît qu'une fois dissout, le Pt peut diffuser au travers de la membrane et précipiter en réagissant avec l'hydrogène diffusant également au travers de la membrane suivant la réaction suivante :



La question de l'état d'oxydation du platine ayant précipité au sein de la membrane semble très importante car elle peut changer du tout au tout l'influence de cet élément dans la membrane. En effet, *Aoki et al.*<sup>32</sup> ont montré qu'une membrane de Nafion® contenant des particules de Pt (introduites lors de la mise en forme de la membrane) était plus stable chimiquement qu'une membrane de Nafion® seul. Ils ont attribué cette stabilité au rôle d'inhibiteur radicalaire que jouerait le platine et un brevet a même été déposé sur le sujet<sup>33</sup>. Intrigués par l'opposition de ces résultats avec ceux qui tendent à montrer que le platine ayant diffusé au cœur de la membrane favoriserait la dégradation de la membrane, *Péron et al.*<sup>28</sup> ont analysé le degré d'oxydation des particules de Pt précipitées dans la membrane. Ils ont ainsi mis en évidence la présence de Pt(0), Pt(II) et même Pt(IV). Ce dernier niveau d'oxydation ne pouvant être atteint dans les conditions de potentiel au cœur de la membrane, ils proposent d'attribuer la présence de Pt(IV) à l'oxydation du Pt(II) et Pt(III) par de l'eau oxygénée. Ils expliquent donc la différence de comportement du platine par le fait, qu'en pile, une couche d'oxyde de platine recouvre les particules ayant précipité dans la membrane. Cette couche d'oxyde inhiberait ainsi les propriétés d'inhibiteur de radicaux du platine et, de surcroît, cela induirait la formation de radicaux oxydants. Il est important de préciser que la présence du Pt(IV) a été mise en évidence dans cette étude par une déconvolution relativement complexe d'un pic de spectre XPS fortement bruité, ce qui impose une certaine prudence vis-à-vis de ces résultats. Néanmoins, nous avons fait le rapprochement entre ces observations et les travaux sur la production d'eau oxygénée catalysée par des métaux nobles menés par *Abate et al.*<sup>34</sup>.

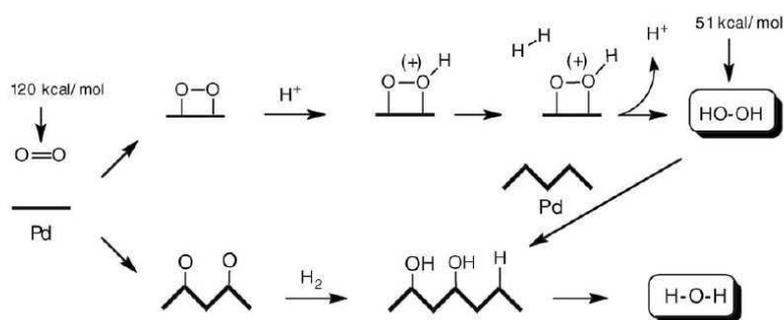


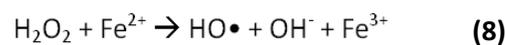
Figure 5 – Mécanisme probable de la synthèse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalysée sur palladium<sup>34</sup>

En effet, le palladium est couramment utilisé pour produire de l'eau oxygénée et selon ces auteurs, plus la surface de Pd est régulière et oxydée, plus la production d' $\text{H}_2\text{O}_2$  est favorisée. A l'inverse une surface accidentée favorise la production d'eau ou la décomposition de l'eau oxygénée comme le montre la Figure 5. Il est possible que ceci puisse expliquer la différence de comportement du platine observé entre les deux études rapportées plus haut.

De leur côté, *Tanuma et al.*<sup>35</sup> ont étudié l'influence des fonctions  $-\text{COOH}$  et  $-\text{OH}$  à la surface des nanoparticules de carbone du catalyseur Pt/C. Le catalyseur utilisé dans la couche active des électrodes pour PEMFC est constitué de Pt supporté sur des nanoparticules de carbone dont la surface peut être partiellement oxydée. Les auteurs ont montré que la quantité de fonctions  $-\text{COOH}$  et  $-\text{OH}$  présentes sur le catalyseur côté anodique est proportionnelle à la dégradation de la membrane et donc à la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### C INFLUENCE DES CATIONS

Une étude<sup>36</sup> a montré l'influence de la nature des plaques de serrage (collecteurs de courant - Figure 1) utilisées dans la pile. Il s'est avéré que dans le cas de plaques de serrage contenant du fer, la dégradation était plus importante à la cathode qu'à l'anode tandis que s'il s'agissait d'aluminium la dégradation était plus importante à l'anode. La catalyse de la réaction de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en radicaux par des cations métalliques est bien connue et largement utilisée pour simuler des vieillissements chimiques accélérés des membranes (test de Fenton). La principale réaction induite par la présence des cations  $\text{Fe}^{2+}$  est la suivante :



Dans l'expérience précédente, l'aluminium n'ayant pas d'effet catalytique dans la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la dégradation se produit majoritairement côté anodique où se forme préférentiellement l'eau oxygénée. Dans le cas des plaques de serrage contenant du fer, l'humidification plus importante de la cathode favorisant probablement le transport des cations depuis la plaque de serrage jusqu'à la couche active a probablement permis d'accroître la présence des ions  $\text{Fe}^{2+}$  de ce côté de l'AME. Ces cations ont dès lors pu catalyser la décomposition de l'eau oxygénée en radicaux  $\text{HO}\cdot$  et  $\text{HOO}\cdot$  et accentuer ainsi la dégradation de la membrane côté cathodique.

Ces observations sont confirmées par les travaux de *Kinamoto et al.*<sup>37</sup> : des membranes échangées  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  (sites ioniques  $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$  changés sous forme  $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$ ) vieillissent plus rapidement que les membranes sous forme  $\text{H}^+$ , tandis qu'un échange avec des cations alcalins ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{K}^+$ ) n'a aucune incidence sur la cinétique de vieillissement des membranes. Par ailleurs, il a également été montré que la décomposition de l'eau oxygénée peut être catalysée par les anions  $\text{Br}^-$  et  $\text{Cl}^-$ <sup>38,39</sup>.

Ainsi, toute modification du système ayant un impact sur la stabilité de l'eau oxygénée formée en pile, se répercutera immédiatement sur la durabilité de la membrane.

## I22 MECANISMES DE DEGRADATION CHIMIQUE DES ELECTROLYTES POLYMERES

La formation d'eau oxygénée pendant le fonctionnement de la pile est aujourd'hui établie et considérée comme le principal vecteur de dégradation chimique des membranes. Toutefois, les mécanismes de dégradation induits par cet oxydant s'avèrent dépendant de la structure chimique des électrolytes polymères. Ce sujet sera donc illustré au travers de deux exemples : le Nafion® et le sPEEK.

### a LA DEGRADATION CHIMIQUE DU NAFION®

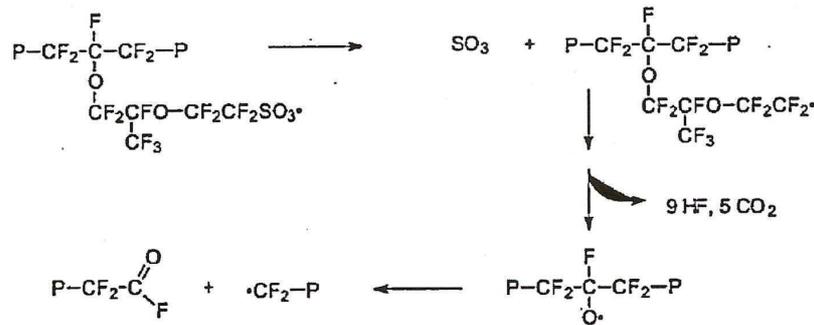
Différents mécanismes de dégradation du Nafion® ont été proposés :

#### MECANISME 1 : DEGRADATION PAR FORMATION D'UN RADICAL $\text{SO}_3\bullet$ <sup>40</sup>

Des observations ont permis de constater que les tests de vieillissement des membranes en présence d'eau oxygénée sont généralement plus agressifs en phase vapeur qu'en phase liquide<sup>41</sup>. *Coms et al.*<sup>40</sup> notent un taux de coupures de chaînes plus important et globalement une dégradation plus prononcée en phase vapeur. Ils expliquent cela par le fait qu'en milieu humide les acides sulfoniques sont majoritairement dissociés sous la forme d'un proton et d'un sulfonate ( $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$ ) tandis qu'en milieu sec c'est la forme covalente  $\text{SO}_2\text{-O-H}$  qui domine. Par conséquent, en milieu sec, la coupure de la liaison O-H par un radical  $\text{HO}\bullet$  devient possible **(9)**.



Suite à la formation du radical  $-\text{SO}_3\bullet$ , la liaison  $\text{C}-\text{SO}_3\bullet$  particulièrement fragile dans les polymères perfluorés se rompt pour former un radical  $-\text{CF}_2\bullet$  et du trioxyde de soufre. La chaîne pendante se dégrade ensuite suivant une voie classique de dépolymérisation comme indiqué par le Schéma 1. Les auteurs précisent que dans le cas d'un polymère aromatique, cette réaction de décomposition est très peu probable du fait de la plus grande stabilité de la liaison  $\text{C}-\text{SO}_3\bullet$  d'un groupement aryl sulfoné.



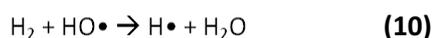
**Schéma 1** – Propagation d'un radical fluoré sur la chaîne pendante conduisant à une coupure de la chaîne principale <sup>40</sup>

Cette proposition de mécanisme de dégradation est particulièrement satisfaisante pour deux raisons :

- Elle permet d'expliquer les résultats de vieillissements ex-situ en phase vapeur des membranes
- Elle permet également d'expliquer les résultats de tests en pile qui mettent en évidence une dégradation plus rapide des membranes quand les gaz réactifs ( $\text{O}_2/\text{H}_2$ ) sont secs que quand ils sont humidifiés.

MECANISME 2 : FORMATION DE RADICAUX  $\text{H}\bullet$ <sup>40</sup>

Une autre réaction possible est celle d'un radical  $\text{HO}\bullet$  avec le dihydrogène:



Le radical  $\text{H}\bullet$  ainsi formé peut, à la différence d'un radical  $\text{HO}\bullet$ , défluorer par ordre croissant de facilité un groupement  $\text{CF}_2$  ou un  $\text{CF}$ , créant ainsi des radicaux  $\text{C}\bullet$ . Dès lors, le mécanisme de dégradation présenté Schéma 2 devient possible.

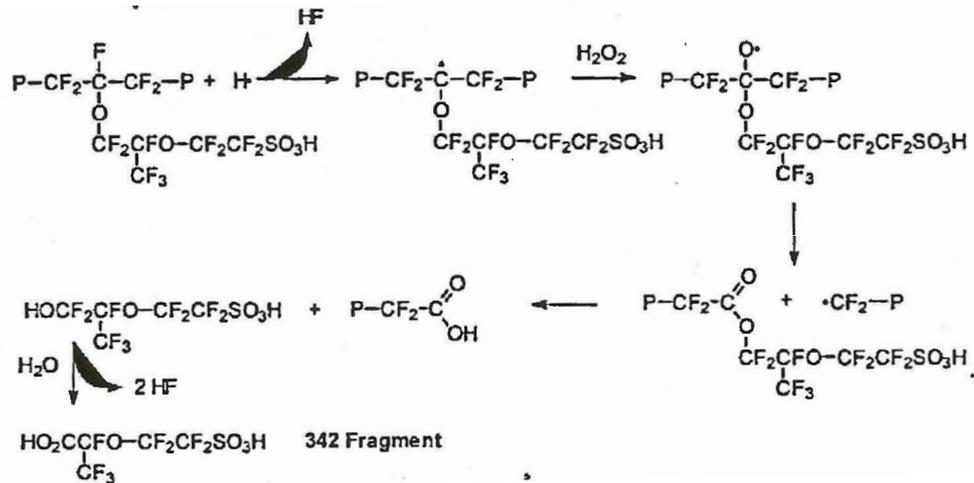


Schéma 2 – Coupure possible de la chaîne principale suite à l'attaque d'un radical H•<sup>40</sup>

MECANISME 3 : DEPOLYMERISATION PAR LES FINS DE CHAINES CARBOXYLEES<sup>40</sup>

Enfin, *Coms et al.*<sup>40</sup> proposent une version ajustée du mécanisme de dépolymérisation du Nafion par les fins de chaînes (Schéma 3) proposé à l'origine par *Curtin*<sup>42</sup>. Ce mécanisme repose sur l'attaque des fins de chaînes protonées (-CF<sub>2</sub>-COOH, -CF<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-H, CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) par les radicaux hydroxyles. Dupont de Nemours a depuis éliminé ce type de fin de chaînes des nouvelles générations de Nafion® ce qui a permis d'améliorer de manière considérable la stabilité chimique de ces matériaux (le taux d'émission des fluorures (TEF) durant un vieillissement ex-situ d'une membrane modifiée est diminué d'un facteur 25 par rapport à une membrane Nafion® classique<sup>42</sup>)

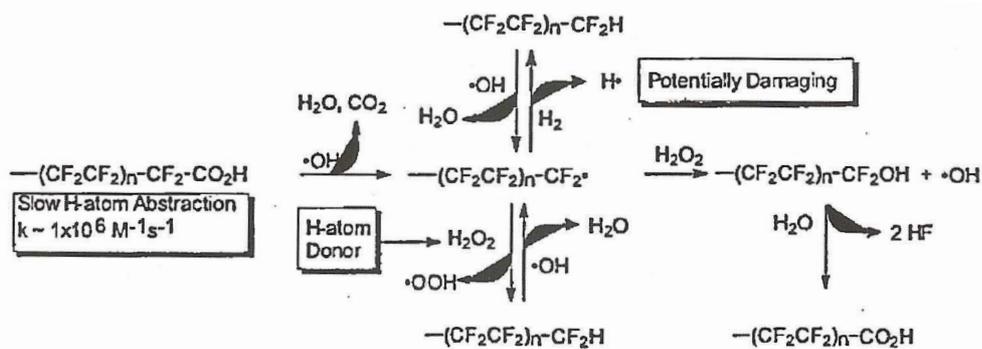


Schéma 3 – Révision du mécanisme de dépolymérisation de la chaîne principale du Nafion®<sup>40</sup>

MECANISME 4 : DESHYDRATATION DES GROUPEMENTS SO<sub>3</sub>H ET FORMATION DE LIAISONS INTERMOLECULAIRES -SO<sub>2</sub>- O-SO<sub>2</sub>-

L'étude réalisée par Qiao en 2006<sup>43</sup>, a démontré que la dégradation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduit également à la formation d'anhydrides sulfoniques -SO<sub>2</sub>-O-SO<sub>2</sub>-, produits par auto-condensation

des acides sulfoniques. Ces liaisons se caractérisent par une bande dans l'IR à  $1440\text{ cm}^{-1}$ . Cette réaction de pontage a également été observée lors de vieillissements hygrothermiques<sup>44</sup>. Cette étude a montré que la réaction est réversible notamment en présence de solutions acides mais curieusement que cette fonction anhydride d'acide est stable dans une membrane simplement hydratée. Cette réticulation a pour principales conséquences d'entraîner une baisse de la conductivité ionique et une augmentation du module d'Young du matériau.

b LA DEGRADATION CHIMIQUE DU SPEEK

La membrane de sPEEK est extrêmement sensible à l'attaque des radicaux oxydant  $\text{HO}\bullet$  et  $\text{HOO}\bullet$ . Récemment un mécanisme de dégradation de cette membrane a été proposé<sup>45</sup> et est présenté Schéma 4. Ce mécanisme repose sur l'apparition de groupements phénoliques induisant des coupures de chaînes au niveau des ponts éthers. Différents produits de dégradation sont obtenus et comportent pour la plupart des fonctions acides carboxyliques ou phénols. *Perrot et al.*<sup>46</sup> ont d'ailleurs montré lors d'une précédente étude sur une molécule modèle du sPEEK que certains produits de dégradation porteurs de fonctions phénols, et notamment la molécule **[1]**, pouvaient jouer le rôle de stabilisant en se dégradant préférentiellement.

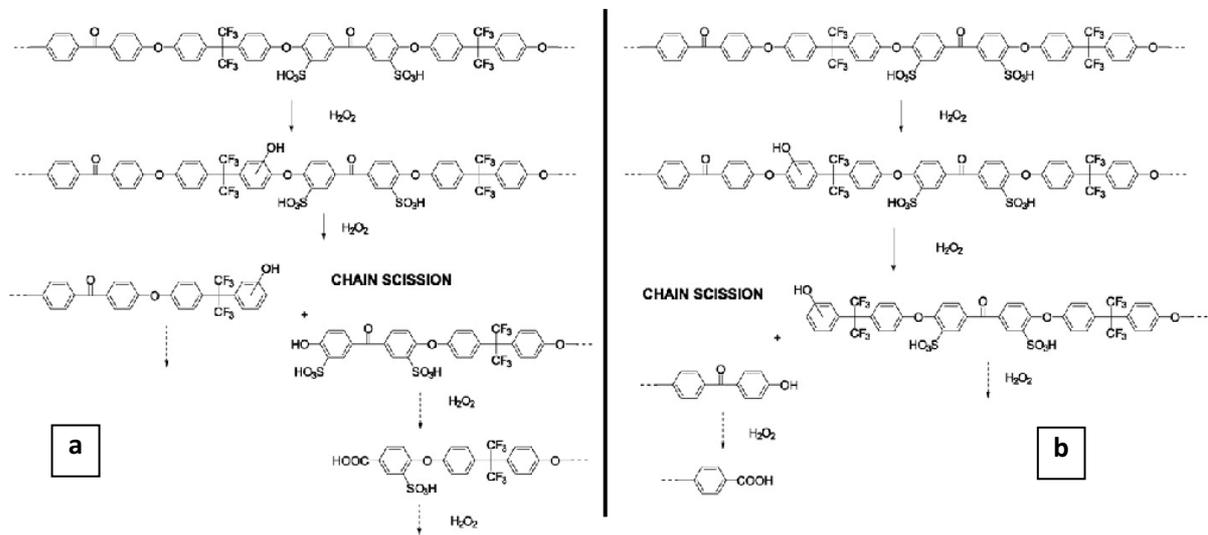
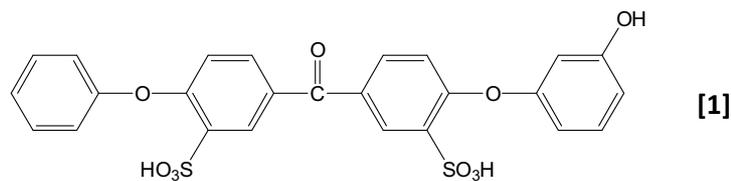
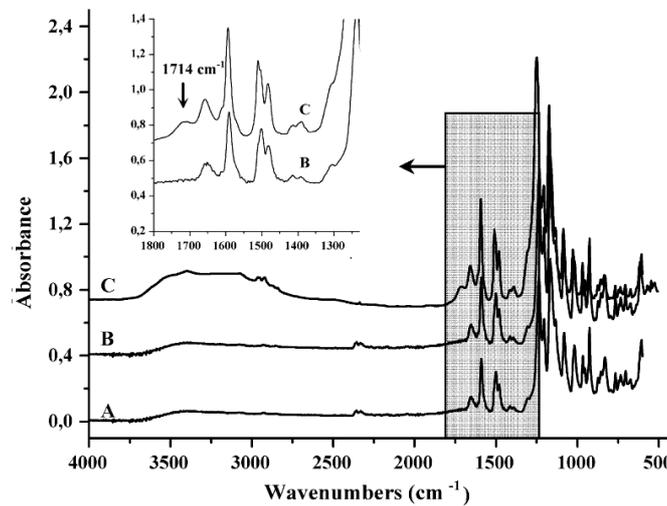


Schéma 4 – Mécanisme de dégradation d'une membrane sPEEK (a - unités hydrophiles et b – Unités hydrophobes)<sup>45</sup>



La formation de fins de chaînes -COOH a été confirmée par des analyses IR réalisées sur les produits de dégradation élués hors de la membrane au cours du vieillissement ex-situ en phase liquide. Les auteurs notent, en effet, l'apparition d'une bande d'absorption à  $1714\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations de la liaison C=O d'une fonction carboxylique (Figure 6).



**Figure 6** – Spectres Ft-IR obtenus avant et après un vieillissement ex-situ ( $\text{H}_2\text{O}_2$  0.07%vol – 100h à  $80^\circ\text{C}$ ). (A) Membrane vierge (B) membrane vieillie (C) Produits élués <sup>45</sup>

### 123 SOLUTIONS APPORTÉES AU PROBLÈME DU VIEILLISSEMENT CHIMIQUE DU A $\text{H}_2\text{O}_2$

Une solution est de jouer sur les conditions de fonctionnement de la pile ainsi que sur l'aspect technologique (géométrie) du système. On peut citer à titre d'exemple les travaux de *Chen et al.* <sup>47</sup> qui ont récemment développé un modèle de simulation de la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en pile et qui en ont tiré quelques enseignements et recommandations :

*Sur les conditions d'utilisation* : Idéalement, il faudrait faire fonctionner la pile à basse température et fort taux d'humidité.

*Sur la structure de l'AME* : afin d'allonger la durée de vie de la membrane, il serait utile d'augmenter l'épaisseur des électrodes et de la membrane ainsi que d'augmenter le taux de catalyseur et sa surface active.

Il est important de bien garder à l'esprit que ces recommandations sont faites dans l'unique but de diminuer la production de  $H_2O_2$  en pile et qu'elles sont, pour certaines, en contradiction avec les objectifs économiques, ou même de performances de la pile.

Par ailleurs, plusieurs solutions sont envisageables pour augmenter la résistance chimique de la membrane. La première solution a priori efficace, et recommandée d'après la simulation de *Chen et al.*, est de limiter la diffusion de l'oxygène au travers de la membrane dans le but de limiter la production de  $H_2O_2$  du côté anodique. Dans les faits cette voie est assez peu empruntée, mais l'on peut tout de même citer quelques exemples de stratégies permettant d'y parvenir: pontage des macromolécules <sup>48</sup>, augmentation du taux de cristallinité <sup>3</sup>, augmentation de l'épaisseur des membranes <sup>49</sup>. Si un effet positif sur la stabilité chimique des matériaux est généralement constaté, il n'en est pas moins vrai que celui-ci est toujours accompagné d'une baisse logique des performances des membranes en pile. L'inclusion de charges telles que la zéolite pour diminuer la perméabilité aux gaz semble également une idée intéressante <sup>50</sup>.

Une deuxième solution consiste à modifier le polymère lui-même pour le rendre plus résistant aux attaques radicalaires. Ainsi comme nous l'avons vu précédemment, en éliminant les fins de chaînes protonées du Nafion® sa résistance chimique a été considérablement améliorée <sup>42</sup>. Du côté des membranes polyphénylsulfone sulfonées par exemple, il semble que la position des fonctions acides sulfoniques (*ortho* ou *méta*) ait une importance non négligeable au niveau de la résistance chimique de ces polymères <sup>51</sup>. Les auteurs observent, en effet, une plus grande stabilité chimique de la membrane lorsque les fonctions acides sulfoniques occupent la position *méta* par rapport à la fonction sulfone.

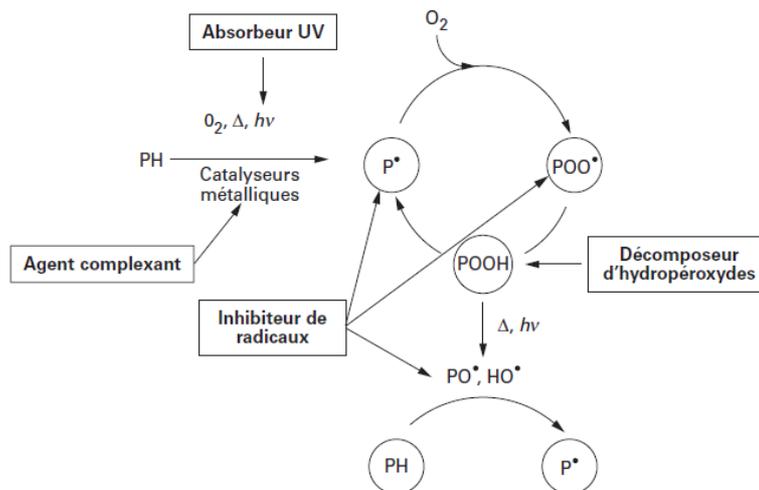
La dernière stratégie est celle que nous avons retenue pour notre étude: l'utilisation de stabilisants chimiques. En raison du large choix de stabilisants et des stratégies qui leur sont associées, ce point a été développé à part dans la deuxième partie de cette étude bibliographique.

D'une manière générale, toute modification apportée à la membrane, que ce soit sur la nature chimique des macromolécules ou par l'inclusion de charges dans la matrice ionomère, aura inévitablement une répercussion sur l'ensemble des propriétés de la membrane. Ainsi, en ajoutant des stabilisants chimiques dans la membrane en vue de prolonger sa durée de vie, on modifie également ses propriétés mécaniques (résistance aux contraintes de compression et cisaillement existantes en pile) mais aussi ses propriétés de conductivité protonique et de perméabilité aux gaz. La recherche de l'allongement de la durée de vie de la membrane impose donc de prendre en

compte l'ensemble des propriétés de la membrane si l'on souhaite parvenir à un résultat réellement satisfaisant.

## II LES STABILISANTS CHIMIQUES

Le vieillissement chimique des électrolytes polymères résulte d'un phénomène d'oxydation dont le mécanisme est décrit Schéma 5. L'oxydation des polymères résulte toujours d'une réaction initiale (phase d'amorçage) qui permet la formation de radicaux  $P^\bullet$  suite à l'action d'un stimulus extérieur (Température, lumière ( $h\nu$ ), agent oxydant). En présence d'oxygène ou d'un agent oxydant (type  $H_2O_2$ ) ces radicaux vont entraîner la formation de radicaux  $POO^\bullet$  qui vont eux-mêmes permettre la formation de nouveaux radicaux  $P^\bullet$  et d'hydroperoxydes  $POOH$  (phase de propagation). Les hydroperoxydes, composés très instables, vont induire en se dégradant la formation de radicaux  $HO^\bullet$  et  $PO^\bullet$  et participer ainsi à la propagation de la dégradation.



**Schéma 5** – Mécanismes d'oxydation des polymères et principes de leur stabilisation chimique<sup>52</sup>

A partir de la connaissance de ce mécanisme d'oxydation des polymères, différentes stratégies de stabilisation ont été mises au point:

- L'utilisation d'un *agent complexant* ou d'un *absorbeur UV* permettant de limiter les réactions d'amorçage, soit en absorbant la source énergétique (rayonnement UV) soit en neutralisant les éventuels catalyseurs de cette réaction (catalyseurs métalliques). Dans

notre cas, l'utilisation d'absorbeur UV a été immédiatement écartée car la membrane en pile n'est soumise à aucun rayonnement UV.

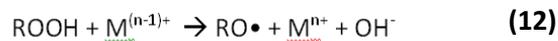
- L'utilisation d'un *inhibiteur de radicaux* permettant de limiter la phase de propagation de l'oxydation.
- L'utilisation d'un *décomposeur d'hydroperoxydes* permettant de décomposer les hydroperoxydes en produits stables (POH et H<sub>2</sub>O) ralentissant ainsi la production de radicaux.

Bien évidemment une combinaison de ces différentes stratégies de stabilisation est souvent utilisée même si parfois des effets antagonistes peuvent apparaître.

Afin de sélectionner les stabilisants chimiques les plus adaptés pour augmenter la durée de vie des électrolytes polymères en pile, une étude minutieuse des différents stabilisants existants a été menée. Cette analyse a permis de faire émerger les voies de stabilisation à privilégier pour atteindre cet objectif.

## II.1. LES AGENTS COMPLEXANTS

Certains métaux de transitions, même sous forme de traces sont connus pour catalyser la décomposition d'hydroperoxydes en radicaux très réactifs (Eq. **(11)** et **(12)**). Or, il n'est pas rare de trouver des traces de métaux dans les polymères. La plupart du temps cette pollution provient de résidus de catalyseurs de polymérisation ou du procédé de mise en œuvre.

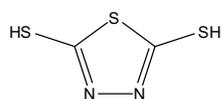


Dans le cas spécifique de l'application en pile, ces ions métalliques peuvent résulter d'une oxydation des plaques collectrices de courant et d'une partielle dissolution des couches catalytiques présentes sur chaque électrode. Le platine ayant diffusé au sein de la membrane est en effet suspecté de pouvoir catalyser cette décomposition et ainsi accélérer la dégradation de la membrane.

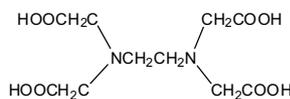
Le principe des *agents complexants* (ou *chélatants*) est de former des complexes de coordination avec les métaux de transitions et ainsi de les rendre inactifs. En effet, la présence des ligands diminue l'accessibilité au cation métallique (encombrement stérique)<sup>53</sup> ainsi que son pouvoir catalytique (par augmentation de la différence de potentiel entre les états oxydés et réduits des cations métalliques)<sup>54</sup>.

EXEMPLE DE DESACTIVATEURS DE METAUX COMMERCIAUX :

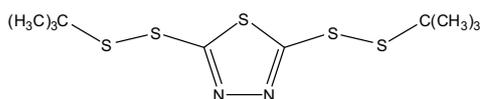
D'une manière générale, toute bonne base de Lewis est potentiellement intéressante pour cette application. Du fait du doublet non liant présent sur les atomes de soufre et d'azote, de nombreuses molécules comportant un ou plusieurs de ces atomes sont fréquemment utilisées. Quelques exemples (molécules [2] à [5]) sont présentés ci-dessous :



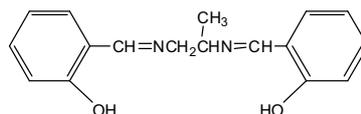
2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole [2]



Acide éthylènediaminetétra-acétique [3]



2,5-bis(tert-butyl)dithio)-1,3,4-thiadiazole [4]

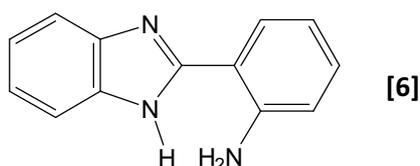


N,N<sub>0</sub>-(disalicylidene)-1,2-propanediamine [5]

DISCUSSION SUR L'APPLICATION EN PEMFC :

L'utilisation d'agents complexants pour limiter le vieillissement des ionomères en pile semble à première vue pertinente. En effet, l'efficacité de cette stratégie pour limiter l'oxydation d'une enzyme (LDH) dans des conditions proches de celles rencontrées en pile ( $H_2O_2$  + cations métalliques) a déjà été prouvée<sup>55</sup>. Cependant, la présence des acides sulfoniques dans les électrolytes polymères compromettent quelque peu l'application de cette stratégie pour stabiliser ces matériaux. En effet, de fortes interactions acido-basiques peuvent exister entre l'agent chélatant et la fonction acide sulfonique pouvant conduire à une diminution du pouvoir chélatant du stabilisant ainsi qu'à une forte diminution de la conductivité de la membrane. Ce phénomène a déjà été clairement observé lors de l'étude des membranes polybenzimidazole sulfonées<sup>56</sup>. Les fonctions benzimidazoles sont en interaction avec les acides sulfoniques induisant une forte diminution de la conductivité de ces matériaux. De plus, il est intéressant de noter que les molécules de benzimidazole [6] sont

d'excellents ligands <sup>57, 58</sup> souvent utilisés en catalyse de coordination <sup>59</sup>. Un catalyseur constitué d'un complexe  $\text{Cu}^{2+}/2\text{-(o-aminophenyl)benzimidazole}$  supporté par une charge de zéolite a d'ailleurs déjà fait ses preuves dans la catalyse d'une réaction d'hydroxylation de phénols à partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  <sup>60</sup>. Ceci permet d'illustrer un point très important : il ne suffit pas qu'une liaison de coordination soit établie entre la fonction chimique chélatante et le cation métallique pour que celui-ci soit désactivé. Il est tout à fait possible qu'un cation métallique chélaté puisse continuer à catalyser la décomposition de l'eau oxygénée en radicaux hydroxyles. Seule l'expérience permet de s'assurer que l'agent chélatant permet bien d'inhiber la réaction de décomposition et ainsi de protéger la matrice polymère.



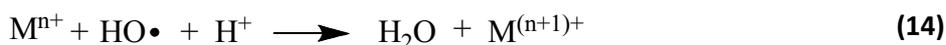
## II2. LES INHIBITEURS RADICALAIRES

Il existe deux familles d'inhibiteurs radicalaires :

- Les inhibiteurs dont le mécanisme repose sur leur caractère donneur de proton et la formation d'un radical stabilisé par résonance (structure aromatique) **(13)**. C'est le cas des phénols encombrés, des amines encombrées et les amines aromatiques ou hétérocycliques non encombrées.



- Les cations métalliques qui permettent une oxydation des radicaux hydroxyles en eau.



### II21 LES ANTIOXYDANTS PHENOLIQUES

Les antioxydants phénoliques sont de loin les plus utilisés dans l'industrie. Leur efficacité dépend essentiellement de leur réactivité et de la stabilité des radicaux formés. La stabilité du radical est garantie par une structure aromatique permettant une forte délocalisation électronique. De plus, un fort encombrement stérique de la fonction hydroxyle est nécessaire pour obtenir des antioxydants très efficaces. Cet encombrement permet d'éviter que le radical phénoxyde formé puisse déprotoner le polymère et induire ainsi la création d'un nouveau radical alkyl <sup>54</sup>.

Généralement, les molécules utilisées sont dites encombrées ou semi-encombrées suivant si elles possèdent un seul ou deux groupements alkyls volumineux en position *ortho* de la fonction phénol. Le radical hydroxyle formé est ensuite stabilisé en quinone comme le montre le Schéma 6 au travers de l'exemple du 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-crésol.

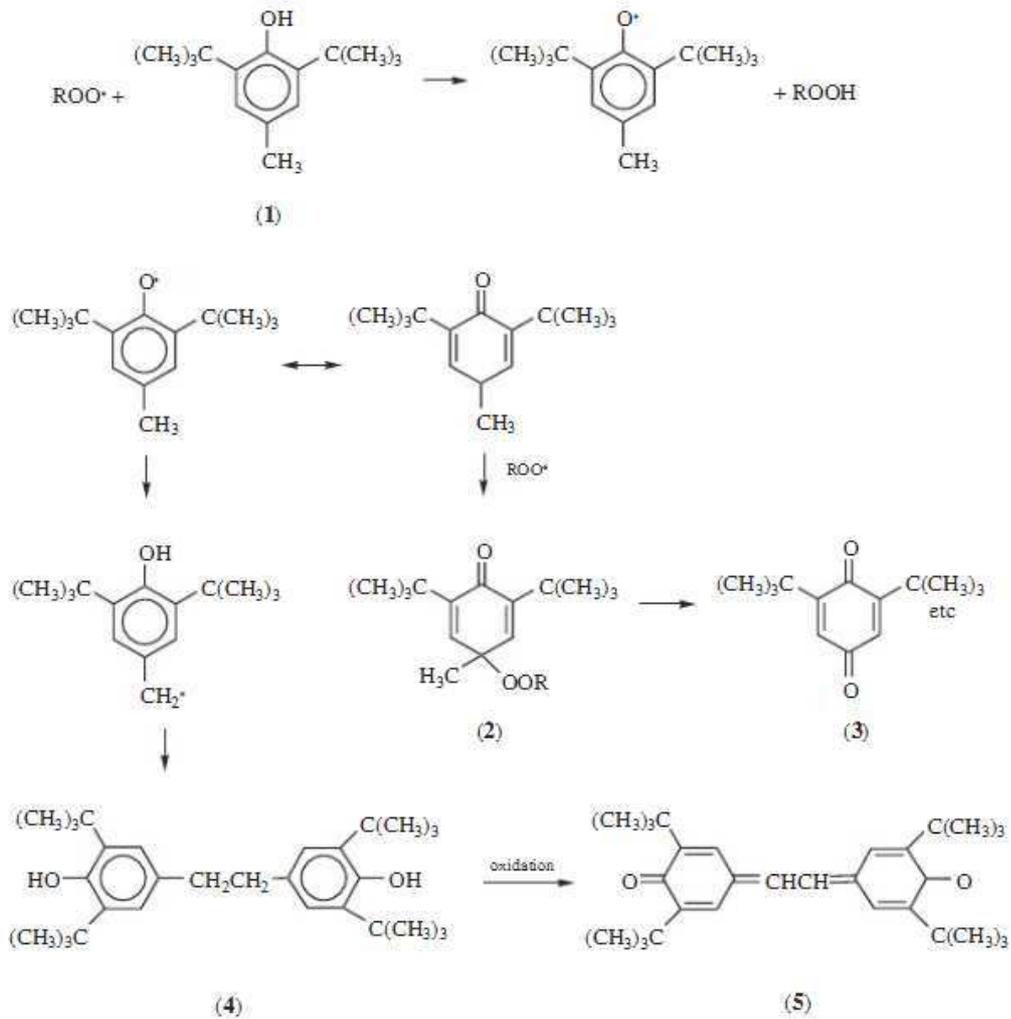
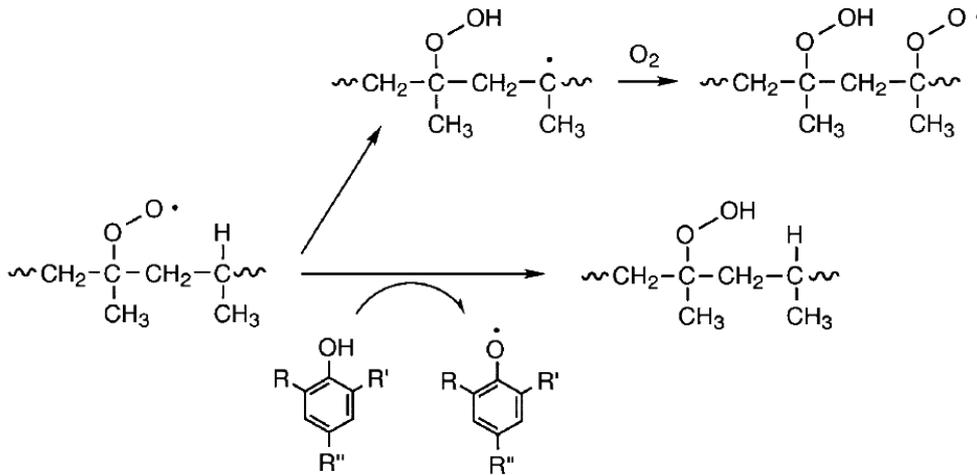


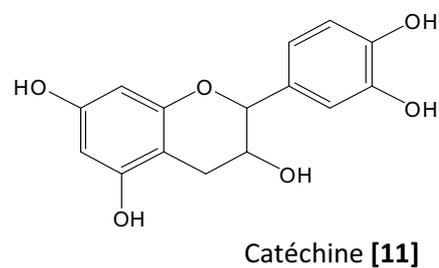
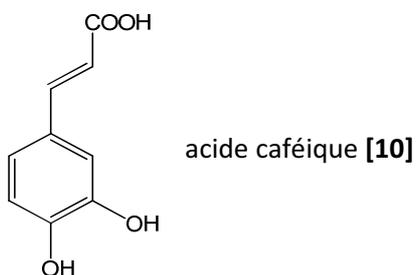
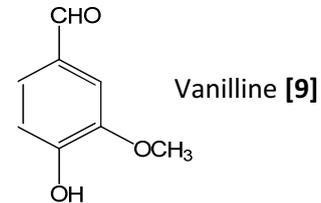
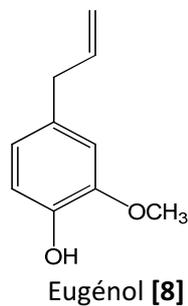
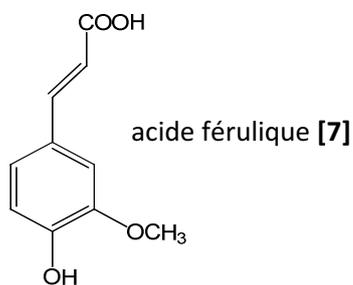
Schéma 6 – Oxydation et stabilisation du 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-crésol<sup>54</sup>

Le Schéma 7 illustre le mécanisme de stabilisation du polypropylène par un phénol encombré :



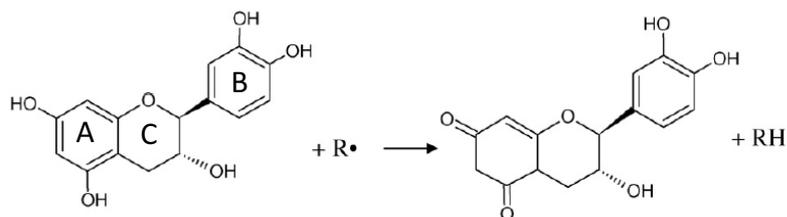
**Schéma 7** - Mécanisme de stabilisation du polypropylène par un phénol encombré <sup>61</sup>

La plupart des antioxydants naturels sont des antioxydants phénoliques <sup>62</sup>. Ils sont particulièrement intéressants pour l'application dans les emballages alimentaires <sup>63</sup>. Parmi les stabilisants naturels les plus connus nous pouvons citer :



DISCUSSION SUR L'APPLICATION EN PEMFC :

L'application de la catéchine pour stabiliser une membrane sPEEK a été testée par *Mikhailenko et al.* <sup>64</sup> Le Schéma 8 décrit le mécanisme d'inhibition des radicaux par la catéchine.



**Schéma 8** – Mécanisme d'inhibition de radicaux par la (+)-catéchine <sup>64</sup>

Les auteurs notent une baisse du taux de gonflement et de la conductivité de la membrane suite à l'insertion de la catéchine dans la matrice ionomère. Cette baisse est d'autant plus importante que le taux de sulfonation de la membrane et la teneur en catéchine sont élevés. Ce phénomène est attribué aux interactions des fonctions  $-OH$  du stabilisant avec les sites sulfoniques pouvant conduire à la formation de ponts  $-SO_2-O-C$  entre la catéchine et le sPEEK. L'efficacité de la catéchine à stabiliser chimiquement la matrice de sPEEK a été évaluée grâce à un test de Fenton qui a révélé contre toute attente que la catéchine n'a pas d'effet stabilisant mais bien au contraire catalyse la dégradation de la membrane. Les auteurs suggèrent que la catéchine étant un polyol elle puisse augmenter la quantité de radicaux hydroxyles produits et accélérer la dégradation thermique du polymère. De nombreuses études traitent de la frontière étroite qui existe entre le caractère antioxydant et prooxydant des polyphénols <sup>65, 66</sup>. Leur comportement est en effet lié à de nombreux facteurs : le pH qui influence plus ou moins la protonation des fonctions hydroxyles <sup>67</sup>, la présence et la nature de cations métalliques qui peuvent être chélatés plus ou moins fortement par les fonctions catéchols <sup>67, 68</sup>, et enfin la concentration et la présence d'autres antioxydants qui peuvent interagir avec le polyphénol <sup>65, 66</sup>. Ainsi il a été montré <sup>69</sup> que lors de tests de Fenton une série de mono ou dihydroxyflavonoïdes n'ont montré aucune activité prooxydante tandis que ceux contenant de multiples groupements hydroxyles notamment sur le cycle B (type catéchol - Schéma 8) ont augmenté la production de radicaux  $HO\bullet$ .

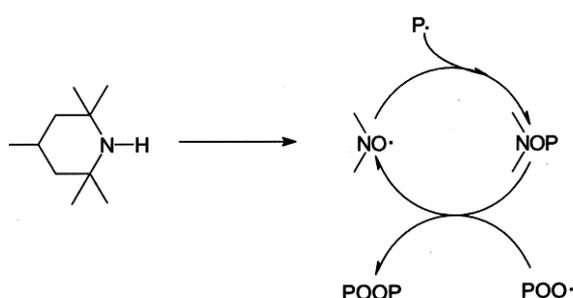
Il serait tentant de généraliser ces résultats et de bannir définitivement l'utilisation des stabilisants phénoliques en pile, cependant il paraît important de faire deux remarques :

- L'utilisation de phénols *encombrés* permettrait peut-être de limiter la réaction des groupements hydroxyles avec les fonctions  $-SO_3H$ .
- Tous les phénols ne présentent pas de caractère prooxydant et cela semble être particulièrement lié à la fonction catéchol en présence de certains cations métalliques <sup>69</sup>

qui doit donc de toute évidence être écartée dans les futures tentatives de stabilisation chimiques des membranes pour PEMFC.

## II22 LES AMINES ENCOMBRÉES (HAS)

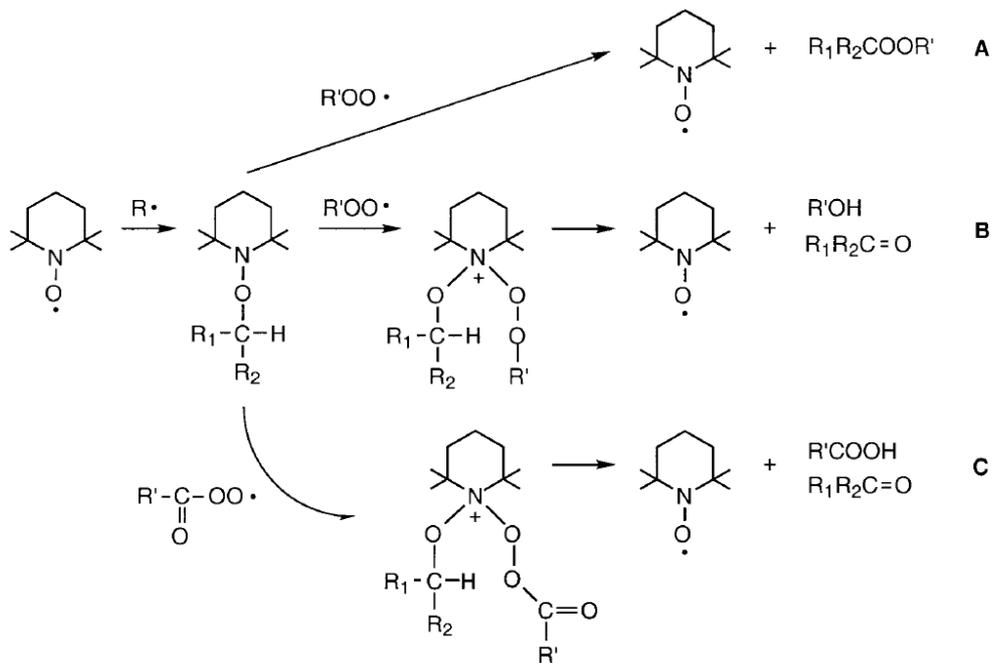
Les amines encombrées sont d'excellents inhibiteurs radicalaires traditionnellement utilisés dans la stabilisation photochimique (dénommés dans ce cas HALS – Hindered Amine Light Stabilizer). Le Schéma 9 résume le mécanisme de stabilisation induit par l'utilisation des amines encombrées.



**Schéma 9** – Mécanisme de stabilisation par les amines encombrées

Ce mécanisme se décompose en deux étapes :

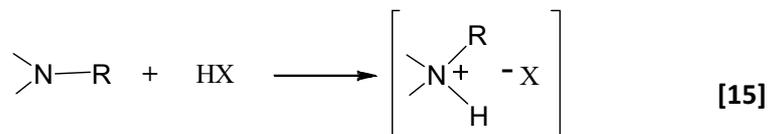
- Oxydation de la fonction amine en radical nitroxyle  $\text{NO}\cdot$ . Cette oxydation est produite par les différents agents oxydants présents dans le milieu et dans le cas d'une dégradation thermique (pas d'UV) cette formation est principalement due à la création d'une interaction forte entre la fonction amine  $>\text{NH}$  et un hydroperoxyde  $\text{POOH}$ <sup>61, 70</sup>. De ce point de vue, ces stabilisants rejoignent la classe des antioxydants secondaires (inhibiteurs d'hydroperoxydes) qui ne peuvent commencer à stabiliser le polymère qu'une fois la dégradation entamée ( $\text{POOH}$  formés).
- Neutralisation des radicaux  $\text{P}\cdot$  pour former un composé  $\text{NOP}$  qui peut lui-même réagir avec un radical peroxyde pour former généralement un peroxyde et un nouveau radical  $\text{NO}\cdot$ . Cette réaction de stabilisation conduit à la formation de divers produits, dont des alcools ou des cétones (Schéma 10).



**Schéma 10** – Réactions possibles entre l'hydroxylaminether et les radicaux alkylperoxyles et acylperoxyles<sup>66</sup>

Le radical nitroxyle induit donc des réactions de terminaisons entre les radicaux tout en se régénérant. Ainsi, contrairement à la plupart des stabilisants qui se consomment au cours du temps, les HAS se régénèrent ce qui leur permet d'être efficaces à faible concentration.

L'étape préliminaire d'oxydation de la fonction amine en nitroxyle est indispensable pour que le HAS puisse commencer à stabiliser réellement le polymère. Ainsi, il a été observé que ces stabilisants sont inefficaces en présence d'acides fort<sup>70</sup>, car ceux-ci peuvent former un complexe avec les fonctions amines rendant impossible la formation des groupements >NO• :



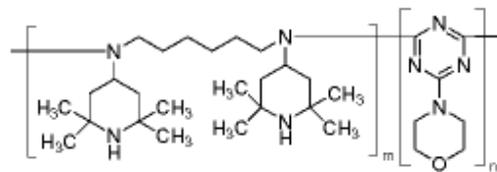
avec Subst. = H, CH<sub>3</sub>, X = anion d'un acide fort (Brönstedt)

Pour pallier ce problème, des stabilisants de plus faible basicité (donc moins sensibles à la présence des acides) ont été développés: les NOR HAS. Malheureusement, la formation de sels est également possible à partir des espèces >NO•, ce que les NOR HAS ne peuvent pas empêcher. De plus, leur efficacité est diminuée en raison de leur plus faible basicité.

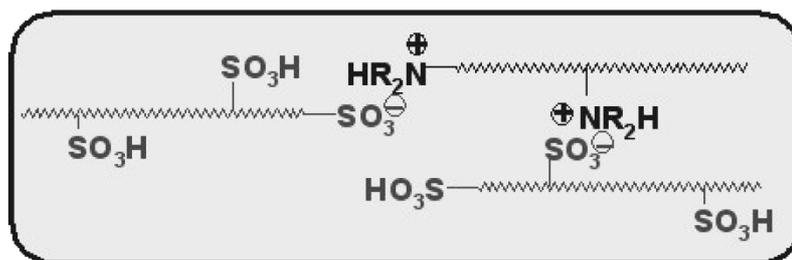
DISCUSSION SUR L'APPLICATION EN PEMFC :

L'application des stabilisants HAS dans les électrolytes polymères pose essentiellement deux problèmes :

- Les HAS étant sensibles à la présence d'acides forts, l'omniprésence des acides sulfoniques dans la matrice ionomère constitue de toute évidence un obstacle à leur application en PEMFC. A titre d'exemple, une étude récente <sup>71</sup> relative à la stabilisation d'un composite PP/charges sulfonées a mis en évidence que l'interaction SO<sub>3</sub>H/HAS inhibait leur pouvoir stabilisant. Cette interaction a d'ailleurs été utilisée par *Kerres et al.* <sup>72</sup> afin de tenter d'améliorer la stabilité thermique d'une matrice de sPEK (Polyéthercétone sulfoné). Leur idée était d'introduire un HAS sous forme d'oligomères afin d'induire une réticulation physique de la matrice polymère grâce à ces interactions acide/base (Figure 8). Malheureusement, l'analyse thermogravimétrique a révélé que l'introduction de ce composé a plutôt l'effet inverse de celui recherché car il facilite la dégradation des groupements SO<sub>3</sub>H pendant la montée en température.



**Figure 7** – Poly(*N,N'*-bis-(2,2,6,6-tetraméthyl-4-piperidinyl)-1,6-diaminohexano-2,4-dichloro-6-morpholino-1,3,5-triazine) <sup>72</sup>



**Figure 8** - Réticulation physique de l'ionomère par les interactions SO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NR<sub>2</sub>H<sup>+</sup> <sup>72</sup>

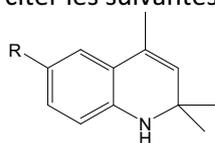
- Le deuxième obstacle à l'utilisation de ces stabilisants est leur température optimale d'utilisation (de l'ordre de 120°C). Au-delà de cette température, leur efficacité est nettement diminuée. Ceci s'explique notamment par le fait que la production de >NO• est nettement favorisée à basse ou moyenne température <sup>61, 73</sup>. Par conséquent l'efficacité potentielle de ces stabilisants dans les HT-PEMFC est de toute évidence très limitée.

A notre connaissance, le seul exemple d'utilisation de HAS pour stabiliser des membranes conductrices protoniques a été décrit par *Tanuma et al.*<sup>74</sup>, les contre-indications précédentes suffisant à expliquer pourquoi cette voie n'a que très peu été explorée.

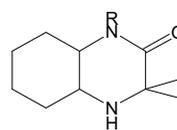
Les auteurs ont cherché à éliminer ou inhiber les fonctions chimiques (-COOH et -OH) en surface du catalyseur favorisant la dégradation de la membrane (cf partie I2-1-b). Ils ont tout d'abord évalué l'efficacité d'un traitement thermique (15 min à 700-900°C sous argon) du catalyseur Pt/C et ont constaté que cela permettait de multiplier par sept la durée de vie de l'AME en condition OCV, par rapport à l'AME préparée avec du catalyseur non traité. Ensuite, ils ont cherché à inhiber ces fonctions chimiques par une autre voie, en effectuant un traitement chimique du catalyseur avec un HAS<sup>74</sup>. Les fonctions amines du stabilisant sont en interactions fortes avec les fonctions oxydées à la surface du catalyseur, conduisant à la formation de fonctions amides. Cette autre voie de stabilisation a permis de doubler la durée de vie en OCV de la membrane sans diminuer de manière significative les performances du catalyseur. Enfin, les auteurs rapportent brièvement qu'aucun effet de stabilisation significatif n'a été constaté quand ils ont introduit le stabilisant HAS directement dans la membrane.

### II23 LES AMINES AROMATIQUES OU HETEROCYCLIQUE NON ENCOMBRES

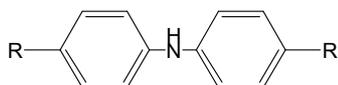
Contrairement aux amines encombrées dont le mécanisme de stabilisation implique la formation d'un radical nitroxy ( $>NO\bullet$ ), les amines aromatiques secondaires réagissent comme les antioxydants phénoliques par libération d'un radical  $H\bullet$  et formation d'un radical  $>N\bullet$  stabilisé par résonance. Elles sont cependant moins utilisées en raison de la forte probabilité de formation de sous produits colorés mais aussi en raison de leur incompatibilité avec l'application alimentaire (toxicité). Parmi les structures d'amines secondaires les plus utilisées comme inhibiteur de radicaux nous pouvons citer les suivantes<sup>73</sup>:



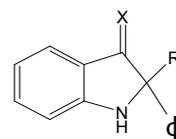
6-substitué (ou oligomère) 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinolines [12]



3,3-dialkyldécahydrochinoxalin-2-one [13]



4,4'-disubstitué diphénylamines – DPA [14]



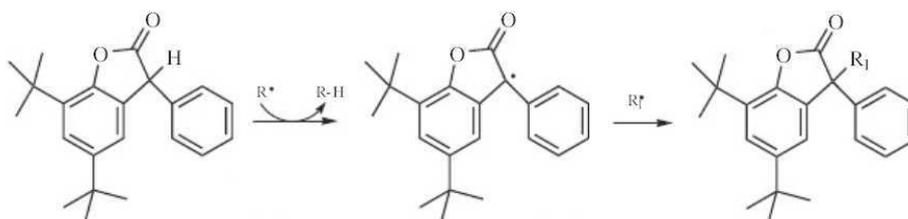
2,2-disubstitué-1,2-dihydro-3-oxo-(ou phénylimino)-3H-indoles [15]

DISCUSSION SUR L'APPLICATION EN PEMFC :

A notre connaissance de tels composés n'ont pas été évalués comme stabilisants pour les membranes conductrices protoniques mais ont déjà été utilisés<sup>75</sup> pour augmenter la conductivité protonique des électrolytes à haute température. En revanche, les travaux de *Chang et al.*<sup>76,77</sup> sur la stabilité chimique des polybenzimidazoles (amine aromatique) tendent à montrer que ces structures sont effectivement susceptibles de jouer le rôle de stabilisants vis-à-vis de l'attaque des radicaux HO• et HOO•. La première étape du mécanisme de dégradation conduit bien à la formation d'un radical >N• stabilisé temporairement par la structure benzimidazole. Néanmoins, de même que pour les HAS, la basicité de ces structures est un obstacle important à leur application en présence d'acides sulfoniques si l'on souhaite éviter d'affecter la conductivité protonique de la membrane.

## II24 LES BENZOFURANONES

*Thomas et al.*<sup>54</sup> dans leur présentation des stabilisants pour polymères rapportent que les Benzofuranones sont d'excellents inhibiteurs de radicaux carbonés (« C-centered ») et oxygénés (« O-centered ») à la différence des antioxydants traditionnels qui inhibent préférentiellement les radicaux oxygénés. Ainsi, en permettant de neutraliser les radicaux R• ces antioxydants font partie d'une *stratégie de prévention* et n'offrent pas simplement une *dégradation contrôlée*. Le Schéma 11 propose un mécanisme de stabilisation par un arylbenzofuranone.



**Schéma 11** – Mécanisme d'inhibition de radicaux R• (Oxygène ou Carbone) par un arylbenzofuranone

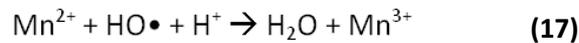
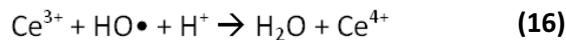
54

Ces antioxydants se sont déjà révélés plus efficaces que des phosphites ou des phénols encombrés<sup>54</sup>. Malheureusement, leur température optimale d'utilisation étant située au-delà de 150°C, ils sont essentiellement utilisés comme stabilisants thermiques pour la phase de mise en œuvre des polymères. Ces stabilisants ne semblent donc pas adaptés à un système de PEMFC.

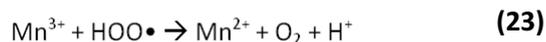
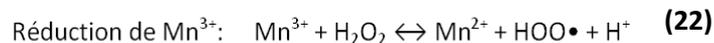
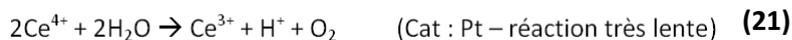
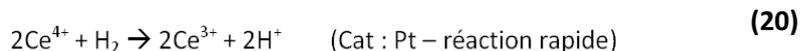
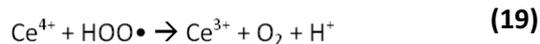
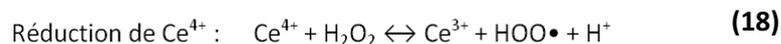
## II25 LES OXYDES METALLIQUES

Pour de nombreuses applications, l'utilisation de cations métalliques est à proscrire car ils catalysent la thermodégradation des peroxydes et augmentent la photosensibilité du polymère. Ainsi des agents complexants sont généralement introduits pour limiter la réactivité des cations métalliques. Cependant, certains oxydes métalliques peuvent se révéler être des inhibiteurs de radicaux grâce aux propriétés d'oxydo-réduction de leurs cations métalliques.

L'essai le plus probant <sup>78</sup> a été obtenu en échangeant partiellement les fonctions acides d'une membrane fluorée avec des cations  $\text{Ce}^{3+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$  (~1% des sites  $-\text{SO}_3\text{H}$  échangés). Ces cations ont permis de stabiliser la matrice polymère grâce aux réactions d'oxydation suivantes :



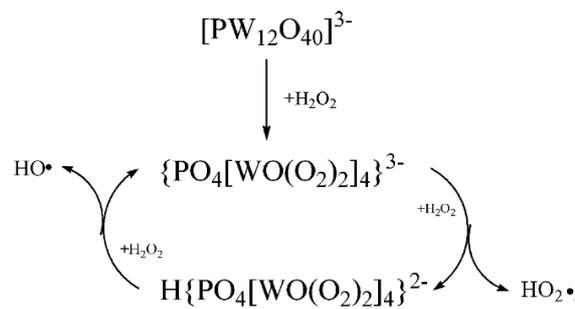
Dans un deuxième temps, de nombreuses réactions de réduction des cations  $\text{Ce}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  sont possibles et permettent de régénérer le stabilisant (Eq. (18) à (23)). C'est pourquoi de très faibles concentrations en inhibiteur suffisent pour améliorer significativement la durée de vie de la membrane, ce qui limite l'impact négatif qu'ils pourraient avoir sur les performances de la pile (échange partiel des sites  $\text{SO}_3\text{H}$ ). Lors de tests OCV, le taux d'émission des fluorures (TEF) a été diminué d'un facteur 1000 en présence de cérium et d'environ 100 en présence de manganèse.



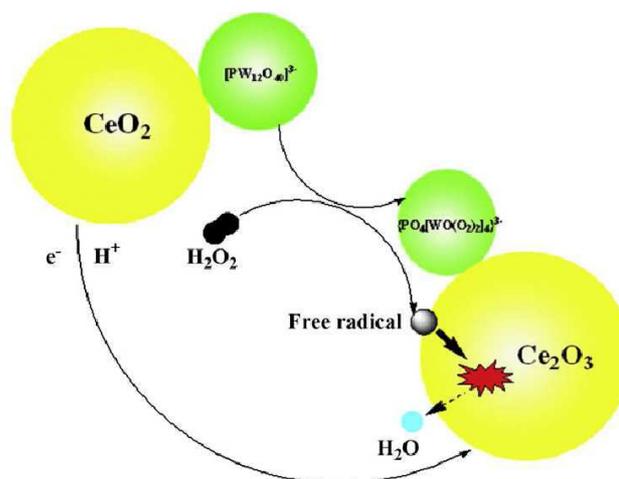
L'échange partiel des sites  $\text{SO}_3\text{H}$  est une solution apparemment très efficace, toutefois on peut s'interroger sur l'élimination des cations métalliques stabilisants au cours du temps (par l'eau produite et les  $\text{H}^+$  libérés). *Trogadas et al.* <sup>79</sup> se sont intéressés aux nanoparticules de  $\text{CeO}_2$ , car celles-ci ont déjà fait leur preuve comme inhibiteurs des radicaux dans des milieux biologiques. Ces

nanoparticules sont en fait composées d'un mélange de  $Ce^{3+}$  et  $Ce^{4+}$ , avec une forte concentration de  $Ce^{3+}$  en surface. Le ratio  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  est d'autant plus important que les nanoparticules sont de petites dimensions. Des membranes de Nafion® contenant de 0,5 à 3%wt d'oxyde de Cérium ont été préparées et testées lors de test OCV. Une diminution d'un facteur dix du TEF a été enregistrée en présence des nanoparticules d'oxyde de cérium (pas de variation d'efficacité en fonction du taux de nanoparticules incluses).

Les travaux de *Zhao et al.*<sup>80</sup> montrent que l'efficacité des oxydes de cérium peut être amplifiée en y associant un hétéropolyacide (HPA) de type  $H_3PW_{12}O_{40}$ . En milieu aqueux cet HPA se dissocie en ions  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  capables de catalyser la décomposition de l'eau oxygénée en radicaux hydroxyles et hydroperoxydes (Schéma 12). Comme le montre le Schéma 13 les radicaux générés à proximité des particules de  $CeO_2$  peuvent ensuite être réduits de façon efficace. Par ailleurs, la présence des HPA permet également de compenser la mauvaise conductivité protonique des oxydes de cérium et donc de la membrane stabilisée.



**Schéma 12** – Mécanisme de production de radicaux Hydroxyles et hydroperoxydes à partir des ions  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ <sup>80</sup>



**Schéma 13** - Principe d'inhibition de  $H_2O_2$  par les charges  $CeO_2/HPA$ <sup>80</sup>

*Zhao et al.*<sup>81</sup> ont également comparé l'influence de nanoparticules de MnO<sub>2</sub> et MnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H sur la stabilité d'une membrane Nafion®. Les nanoparticules de MnO<sub>2</sub> ont permis de diviser d'un facteur 24 le taux d'émission des fluorures et de seulement un facteur 10 avec les particules sulfonées mais avec de meilleures performances en pile (meilleure conductivité et meilleure rétention d'eau à faible RH). De même, des tests OCV ont été réalisés avec une membrane Nafion® stabilisée avec des nanoparticules d'oxyde de zirconium et ont révélé une diminution de presque un facteur 10 du TEF<sup>82</sup>.

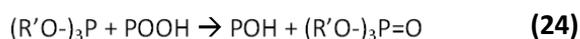
Etant donné que la formation de l'eau oxygénée en pile semble se situer principalement au niveau des électrodes, des catalyseurs stabilisés avec des oxydes métalliques ont également été évalués: Pt/C-MnO<sub>2</sub><sup>83</sup>, Pt/C-WO<sub>3</sub><sup>84</sup> et Pt/C-TiO<sub>2</sub><sup>85</sup>. Les deux premières formulations (MnO<sub>2</sub> et WO<sub>3</sub>) ont permis de diminuer d'un facteur ~3-4 le TEF du côté anodique mais ont malheureusement également conduit à une baisse des performances de la couche catalytique. En revanche, l'utilisation d'oxyde de titane est beaucoup plus encourageante car elle a permis de diminuer d'un ordre de grandeur le TEF tout en offrant des performances comparables aux catalyseurs classiques.

### II3. LES DECOMPOSEURS D'HYDROPEROXYDES

Une stratégie de stabilisation consiste à réduire les hydroperoxydes formés en composés stables (alcool) sans générer de nouveaux radicaux qui pourraient entretenir voire amplifier le processus de vieillissement. C'est cette stratégie que *Aoki et al.*<sup>32</sup> ont adopté en stabilisant une membrane de Nafion® par l'introduction de nanoparticules de Pt dans la matrice ionomère (cf partie I2-1-b). De toute évidence, le principal reproche qui puisse être fait à cette solution est son coût et la disponibilité de ces métaux pour une application à grande échelle.

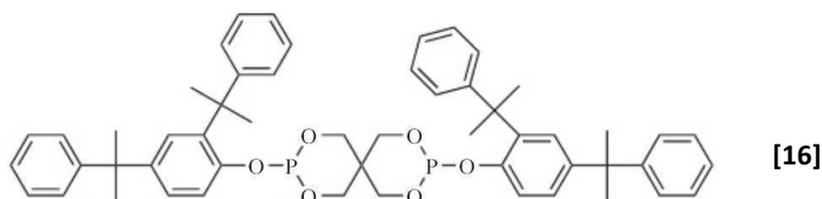
#### II31 LES PHOSPHITES

Les phosphites permettent de réduire les hydroperoxydes en alcools selon la réaction **(24)**. Ces composés sont généralement utilisés comme stabilisants de mise en œuvre des polymères<sup>54</sup>.



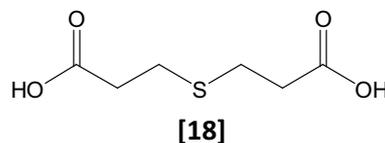
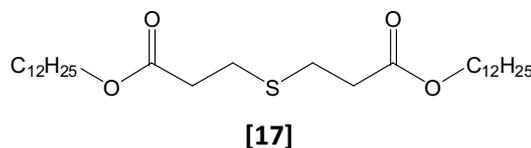
Les phosphites sont particulièrement sensibles à l'hydrolyse qui induit la formation d'acide phosphorique très corrosif pour les équipements de mise en œuvre, spécialement à haute

température. Cette grande sensibilité à l'eau rend leur application en PEMFC très difficile et explique le fait qu'aucune tentative d'utilisation de ce type de stabilisant pour PEM n'ait encore été menée. Néanmoins le développement de nouveaux phosphites plus stables à l'hydrolyse tels que le dicumyl phosphite **[16]** devrait ouvrir de nouvelles perspectives <sup>54</sup>.



### II32 LES COMPOSES ORGANOSOUFRES

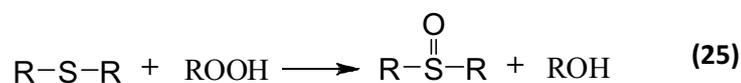
L'utilisation de stabilisants organosoufrés (atomes de soufre bivalents) est courante et a fait ses preuves depuis de nombreuses années dans la stabilisation des polymères. Ils sont classés parmi les inhibiteurs d'hydroperoxydes et leur température maximale d'utilisation est de 150°C <sup>54, 86</sup>. Parmi les stabilisants commerciaux les plus utilisés nous pouvons citer : le dilauryl thiodipropionate (ou distearyl) **[17]** et l'acide 3,3-thiodipropionique **[18]**.

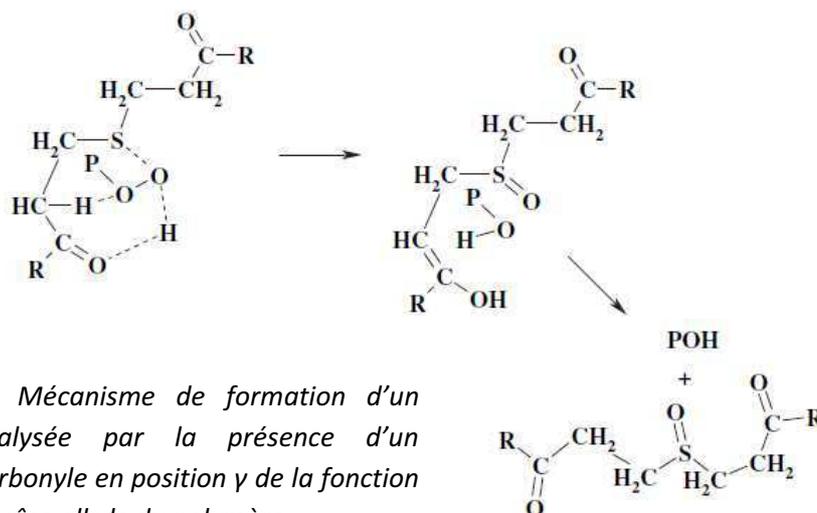


#### a SULFURES ET POLYSULFURES

##### *Les sulfures*

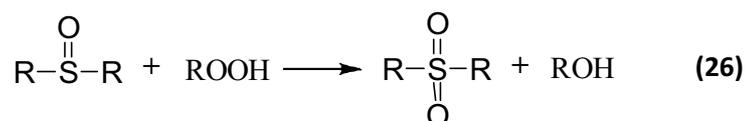
Le mécanisme de stabilisation par des organosulfures repose sur une interaction entre les peroxydes et l'atome de soufre. S'il est admis aujourd'hui que la première étape de la stabilisation est l'oxydation du soufre en sulfoxyde **(25)**, le mécanisme de la réaction n'en reste pas moins discuté (mécanismes nucléophiles/électrophiles <sup>86</sup> ou radicalaires <sup>87</sup>). Il semble que cette réaction soit catalysée par la présence d'acides et également par la présence d'une fonction carbonyle en  $\gamma$  de la fonction sulfure <sup>86</sup> (Schéma 14).



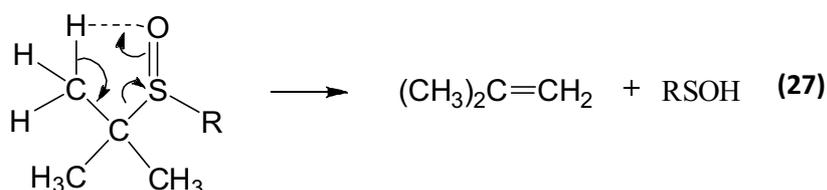


**Schéma 14** – Mécanisme de formation d'un sulfoxyde catalysée par la présence d'un groupement carbonyle en position  $\gamma$  de la fonction sulfure <sup>86</sup>. P=chaîne alkyle du polymère

L'oxydation des sulfoxydes en fonctions sulfones (**26**) est également possible <sup>88</sup>. Cependant cette réaction est beaucoup plus lente que l'oxydation du sulfure en sulfoxyde <sup>86, 89</sup>. Il est d'ailleurs courant de devoir catalyser cette réaction pour synthétiser des sulfones, notamment à l'aide d'acide acétique.



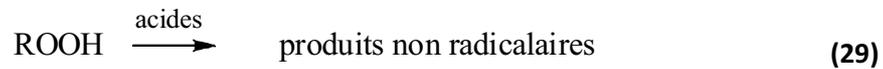
Généralement, le sulfoxyde est trop instable pour que la réaction (**26**) ait le temps de se produire. Les sulfoxydes peuvent en effet se décomposer thermiquement selon la réaction (**27**) et conduire à la formation d'un acide sulfénique RSOH. La vitesse de formation de l'acide sulfénique peut être augmentée via des facteurs stériques (R= *t*-butyl) ou encore par la présence de groupements électro-attracteurs tels que la fonction ester dans les thiopropionates commerciaux <sup>90</sup>.



Si ces réactions permettent de consommer des hydroperoxydes, elles ne sont pas pour autant les principales responsables de la stabilisation engendrée par ces antioxydants. En effet, il a été montré que ces réactions se déroulent durant *le temps d'induction* de la stabilisation <sup>90</sup>. Les véritables acteurs de la stabilisation sont l'acide sulfénique et ses produits de dégradation acides. Ce sont ces composés qui permettent de diminuer rapidement la quantité d'hydroperoxydes. L'acide

sulfénique est une espèce très instable qui conduit à la formation de nombreux composés ayant eux-mêmes un fort pouvoir stabilisant:

Par réaction avec un hydroperoxyde <sup>90</sup>:



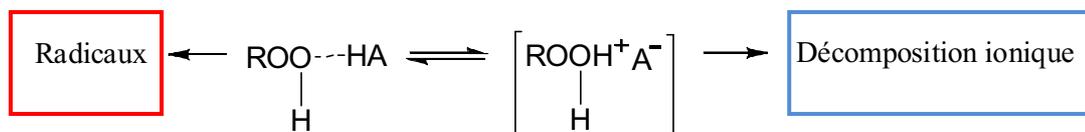
Par réaction sur lui-même :



Et même par réaction sur les radicaux <sup>91</sup>, permettant ainsi de jouer le rôle d'inhibiteur de radicaux:



Ainsi, l'acide sulfénique et ses produits de dégradation vont permettre de décomposer les hydroperoxydes et sont donc les véritables acteurs de la stabilisation. Il existe deux mécanismes <sup>90</sup> de décomposition des hydroperoxydes par les acides (Schéma 15): le premier est basé sur la formation d'une liaison hydrogène intermoléculaire et conduirait à la formation de radicaux oxydant. Le deuxième est basé sur un véritable échange de protons qui catalyserait une décomposition ionique de ces composés. Cette dernière réaction serait prédominante et responsable de l'efficacité des stabilisants organosoufrés.



**Schéma 15** – Influence de l'interaction POOH /Acide(HA) sur le mode de décomposition de POOH

Par conséquent, nous pouvons légitimement supposer que les acides sulfoniques des membranes pour PEMFC doivent pouvoir interagir de la même manière avec les hydroperoxydes. Comme nous venons de le voir il semble que cela puisse avoir un effet protecteur ou destructeur suivant la nature de l'interaction et probablement la force de l'acide. Nous savons que l'acidité des groupements SO<sub>3</sub>H des membranes polyaromatiques est très inférieure à celle du Nafion® <sup>5</sup>. Ainsi il

est possible que dans ce type de membrane, la décomposition de l'eau oxygénée en radicaux soit catalysée par les fonctions acides sulfoniques ce qui contribuerait à diminuer leur durée de vie.

*Influence de la stabilité du sulfoxyde :*

La formation des espèces acides (acide sulfénique et ses dérivés) est essentielle à la stabilisation et d'une manière générale on observe que plus le sulfoxyde sera stable plus la période d'induction (temps nécessaire à la production des espèces acides) sera longue et moins l'antioxydant sera performant. La stabilité des sulfoxydes apparaît donc être un point clef de la stabilisation des polymères par les organosulfures. Or il a été montré que durant la période d'induction, les sulfoxydes peuvent être temporairement inhibés par l'apparition des premières fonctions acides.

Cette inhibition est due à la formation d'une liaison hydrogène entre les deux espèces:

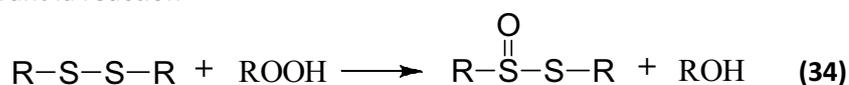


Ce complexe qui inhibe l'efficacité des acides à décomposer les hydroperoxydes est d'autant plus facilement formé que le sulfoxyde est stable. Le temps d'induction de la stabilisation correspondrait donc en réalité au temps nécessaire pour former de l'acide libre capable de jouer son rôle de stabilisant<sup>90</sup>. Les auteurs confirment également des observations antérieures à leurs travaux qui avaient mis en avant un rôle prooxydant des sulfoxydes thermiquement stables. En effet, la formation de liaisons hydrogène entre des sulfoxydes stables et des hydroperoxydes catalyserait la coupure homolytique des ROOH<sup>91</sup>. De toute évidence, il est important d'écarter tous les composés organosulfures qui conduisent à la formation de sulfoxydes stables si l'on souhaite stabiliser efficacement la matrice polymère.

## b LES POLYSULFURES

### *Les disulfures*

Lors d'une étude cherchant à comparer l'efficacité de différents stabilisants dont un sulfure et un disulfure, *Kudelka et al.*<sup>88</sup> ont mis en évidence une plus grande efficacité de la fonction disulfure. Ils attribuent cette efficacité à la formation d'un thiosulfinate qui peut se décomposer facilement. Le thiosulfinate est produit à partir de la réaction entre le disulfure et un hydroperoxyde suivant la réaction





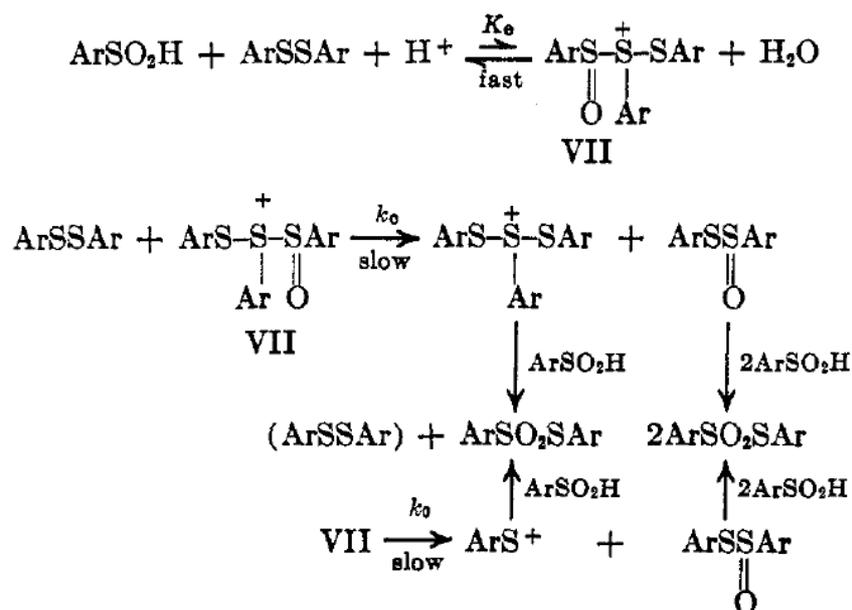


Schéma 16 – Réaction d'un acide sulfinique avec un disulfure catalysée par un acide fort<sup>93</sup>

Le fait que cette réaction puisse avoir lieu même en présence d'un nucléophile aussi faible que Ar-S-S-Ar reflète bien l'instabilité de la liaison S-S du composé VII. La liaison disulfure est particulièrement affaiblie par l'oxydation partielle d'un des sulfures, à tel point qu'il peut également réagir avec un sulfure (Schéma 17). La vitesse de la réaction augmente avec le caractère nucléophile des sulfures ( $n\text{-}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S} > ((\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2)_2\text{S} \gg (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$ ) ce qui tend à confirmer l'implication de mécanismes polaires.

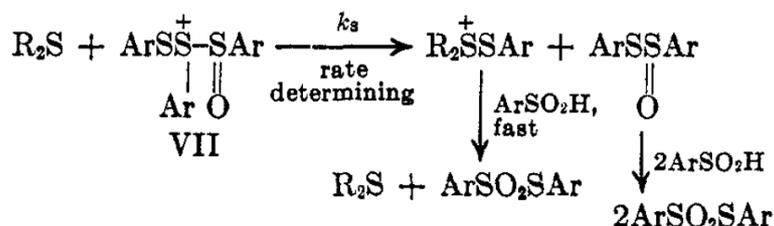


Schéma 17 – Réaction du composé VII (renvoi schéma 15) avec un sulfure<sup>93</sup>

Du fait de l'instabilité de la liaison S-S, les disulfures peuvent également réagir directement avec les radicaux hydroxyles issus de la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>90</sup>. Pour illustrer ce propos nous pouvons rappeler les réactions connues des radicaux hydroxyles avec les fonctions disulfures<sup>94</sup>.



Ces réactions radicalaires peuvent conduire par exemple, à la formation de trisulfures :



L'instabilité de la liaison disulfure, notamment dans le cas des thiosulfates en raison de l'oxydation partielle d'un des deux sulfures de la liaison, est à l'origine de la plus grande efficacité des stabilisants disulfures par rapport aux sulfures<sup>88</sup>. En effet, il est important de rappeler que ce n'est pas la vitesse de formation de l'oxyde primaire (sulfoxyde ou thiosulfate) qui induit l'efficacité du stabilisant mais sa vitesse de décomposition en acide sulfénique, principal acteur de la stabilisation. Ainsi, malgré une vitesse d'oxydation primaire plus lente, les disulfures sont de meilleurs stabilisants que les sulfures, en raison de la plus grande instabilité des thiosulfates qui conduit rapidement à la formation d'acides sulféniques.

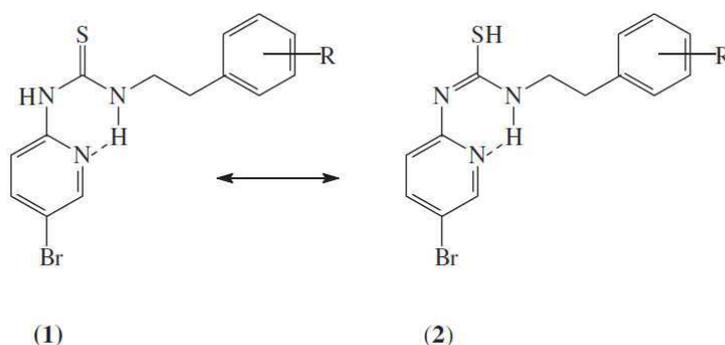
*Polysulfures R-S<sub>n</sub>-R (n≥3):*

Il a été observé<sup>92</sup> que la vitesse d'oxydation primaire des polysulfures diminue avec le nombre d'atomes de soufre. Ainsi le di-*t*-butylsulfure réagit 20 fois plus rapidement que le di-*t*-butyldisulfure. Ceci s'explique par le fait que l'ajout d'atomes de soufre diminue la densité électronique des sulfures terminaux et diminue ainsi leur réactivité. Cet effet est surtout marqué pour les chaînes courtes, la différence de réactivité s'amenuisant avec l'augmentation du nombre d'atomes de soufre dans la chaîne. Toutefois, à notre connaissance, il n'existe pas d'études concernant l'évolution de la stabilité des oxydes primaires de polysulfures en fonction du nombre d'atomes de soufre de la chaîne.

c LA THIOUREE

La thiourée et ses dérivés ne sont pas, à notre connaissance, couramment utilisés dans la stabilisation des polymères. Toutefois cette fonction chimique réagit avec une très grande variété d'agents oxydants. Dans leur état de l'art sur l'oxydation de la thiourée et de ses dérivés, *Sahu et al.*<sup>95</sup>

rappellent que cette réactivité est liée à l'existence des deux formes tautomères thiocarbonyl-sulfhydryl et plus particulièrement à la forme sulfhydryl. A titre d'exemple l'équilibre tautomérique de la phényl-5bromo-pyridyl thiourée est reporté Schéma 18. Le groupement pyridyl facilite la formation du sulfhydryl de ce composé.



R = H, 2-OMe, 3-OMe, 4-OMe, 2,5-di-OMe, 2-F, 3-F, 4-F, 2-Cl, etc.

**Schéma 18** – Équilibre tautomérique de la phényl-5bromo-pyridyl thiourée<sup>95</sup>

Suivant les conditions d'oxydation différents produits peuvent être obtenus, parmi lesquels les plus courants sont les fonctions : disulfure, acide sulféniques, sulfinique, sulfonique et enfin la fonction urée.

La thiourée est particulièrement sensible à l'eau oxygénée, et sa réaction avec cet agent oxydant est très documentée notamment dans les milieux biologiques<sup>96</sup>. *Sahu et al.* rappellent que l'oxydation de la thiourée en milieu acide et en présence d'un excès d'eau oxygénée conduit à la formation de soufre, de sulfate d'ammonium et de CO<sub>2</sub>. Cependant, si la thiourée est en excès, la formation d'un formamide disulfure semble prédominer en milieu acide, tandis que la formation de dioxyde de thiourée prédomine à pH neutre.

*James et al.*<sup>97</sup> ont mené une étude sur la dégradation de l'éthylène thiourée (ETU) dans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à différents pH (5, 7 et 9) et à 30°C. Le Schéma 19 présente les différentes voies de dégradation identifiées. A pH acide, ils ont observé la formation d'acide sulfinique (Im-SOH), d'acide sulfénique (Im-SO<sub>2</sub>H) et d'acide sulfonique (Im-SO<sub>3</sub>H), ce dernier étant beaucoup plus stable que les deux premiers. Néanmoins, il se décompose naturellement et majoritairement sous forme d'un hydrocarbure (Im) mais aussi en urée (EU) au bout de 8 jours à 25°C. En revanche, la dégradation ne conduit pas à la formation d'un disulfure.

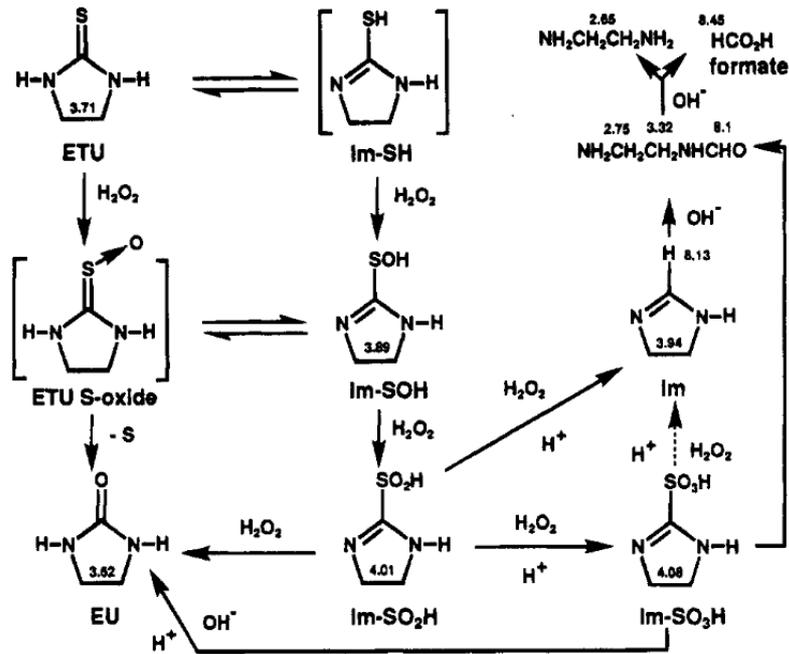


Schéma 19 – Voies d'oxydation de l'éthylène thiourée dans  $H_2O_2$  à  $30^\circ C$  et à différents pH (5, 7 et 9)<sup>97</sup>

La thiourée est également sensible aux espèces radicalaires et notamment aux radicaux  $HO\cdot$ . Wang *et al.*<sup>98</sup> ont étudié les réactions induites par les attaques de  $HO\cdot$  (générés par radiolyse) sur la thiourée et la tétraméthylthiourée (TMTU). Leur première conclusion est que ce mécanisme n'implique pas l'abstraction de l'hydrogène de la fonction sulfhydryle comme on aurait pu le supposer. En effet, le comportement de la thiourée est similaire à celui de la TMTU alors qu'il n'y a pas d'équilibre tautomérique possible pour ce dernier composé. Ce mécanisme implique en réalité la formation d'un cation dimérique radicalaire de la thiourée (Schéma 20).

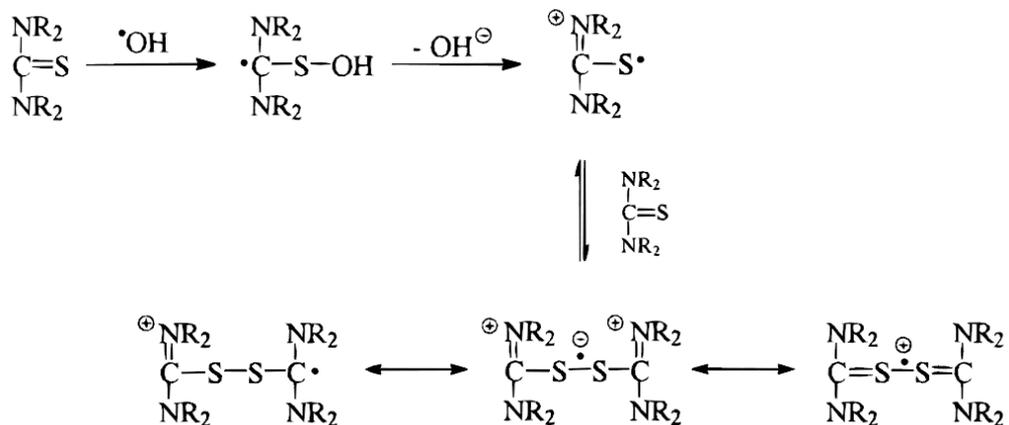
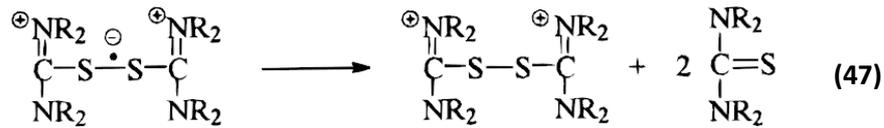
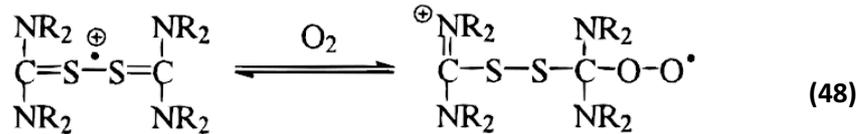


Schéma 20 – Formation du cation dimérique radicalaire de la thiourée<sup>98</sup>

En l'absence de réactif oxydant, ce cation radical peut se décomposer en di-cation (formamidinium disulfure) (47), produit stable en milieu acide.



A contrario, en présence d'oxygène et à pH neutre d'autres réactions radicalaires sont possibles, la première étape conduisant à la formation d'un radical peroxyde:



Par la suite une série de réactions peuvent conduire entre autres à la formation de soufre et de cyanamide (Schéma 21) :

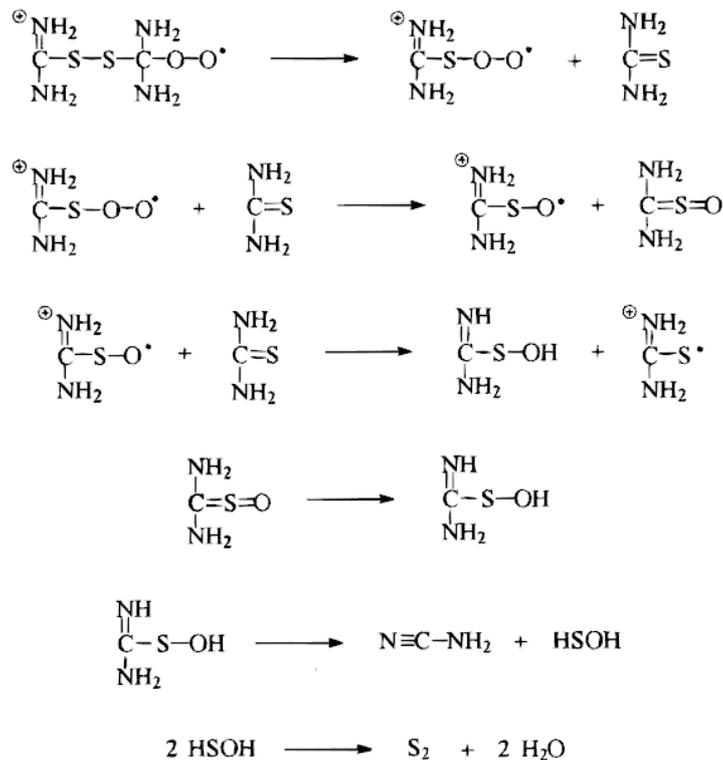


Schéma 21 – Décomposition radicalaire de la thiourée en présence d'oxygène<sup>98</sup>

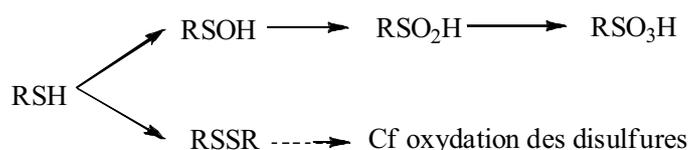
DISCUSSION SUR LE POTENTIEL EFFET STABILISANT DE LA THIOUREE

Debiemme-Chouvy et al.<sup>99</sup> ont montré que la dégradation oxydante de polypyrrole par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Test de Fenton) peut être ralenti par ajout de diméthylthiourée (DMTU). En effet, si ce composé ne semble pas couramment utilisé comme stabilisant des polymères, il est en revanche fréquemment

employé comme inhibiteur de dérivés réactifs de l'oxygène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}\bullet$ ,  $\text{O}_2\bullet$ ,  $\text{HOCl}$ ) en milieu biologique<sup>96, 100-103</sup>. La thiourée est notamment connue pour être un excellent inhibiteur des radicaux  $\text{HO}\bullet$ <sup>104, 105</sup> et il est également suspecté qu'elle puisse réduire directement  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>106</sup>.

#### d LES THIOLS

La fonction thiol est également très sensible à l'oxydation. Le Schéma 22 résume les différents chemins d'oxydation d'un thiol en présence de peroxydes<sup>94</sup>. Suivant les conditions de vieillissement une oxydation directe du soufre en sulfoxyde peut se produire tout comme la formation d'un pont disulfure. Il semble que la formation du pont disulfure ait été très largement observée notamment en milieu biologique (pH neutre). Les mécanismes d'oxydation de cette fonction sont les mêmes que ceux présentés précédemment faisant intervenir des ions  $\text{RS}^-$  (réactions polaires). En cas d'oxydation extrême une désulfurisation est possible et peut conduire à la formation d'un hydrocarbure ou d'un dérivé hydroxylé.



**Schéma 22** – Oxydation des fonctions thiols

Tout comme pour les disulfures et la thiourée la fonction thiol peut réagir avec les radicaux  $\text{HO}\bullet$  selon la réaction d'abstraction de l'hydrogène **(49)**. L'espèce formée  $\text{RS}\bullet$  étant très réactive, de nombreuses réactions peuvent avoir lieu comme la formation d'un disulfure **(50)** et toutes les réactions de **(40)** à **(47)** présentées précédemment.



## e LES ORGANOSULFURES : DES LIGANDS DE CATIONS METALLIQUES

L'atome de soufre est connu pour permettre la formation de liaisons de coordination avec les métaux. Quelques exemples permettent d'illustrer ce fait :

- L'action protectrice du diallyl tétrasulfure (extraite de l'ail) en milieu biologique a été constatée <sup>107</sup>. La présence de cette molécule permet d'inhiber la production de radicaux catalysée par du cadmium en se liant à ce dernier. Les auteurs de cette étude rappellent que les fonctions sulfhydryles sont également connues pour inhiber l'action des métaux lourds en milieu vivant.
- La fonction thiourée et ses dérivés sont connus pour être également d'excellents ligands de cations métalliques par création de liaisons de coordination avec le soufre. Ils sont fortement sélectifs et se lient préférentiellement aux métaux nobles en raison de leur basicité de Lewis plutôt faible <sup>108, 109</sup>. De plus, selon *Panina et al.* <sup>108</sup>, les liaisons de coordination avec la fonction thiourée peuvent même être renforcées si la basicité des fonctions amines est augmentée. Par ailleurs, l'utilisation de la thiourée en milieu biologique a déjà permis d'inhiber la production de radicaux hydroxyles en neutralisant des cations métalliques qui catalysent la réaction de production des radicaux <sup>110</sup>.

DISCUSSION SUR L'APPLICATION EN PEMFC :

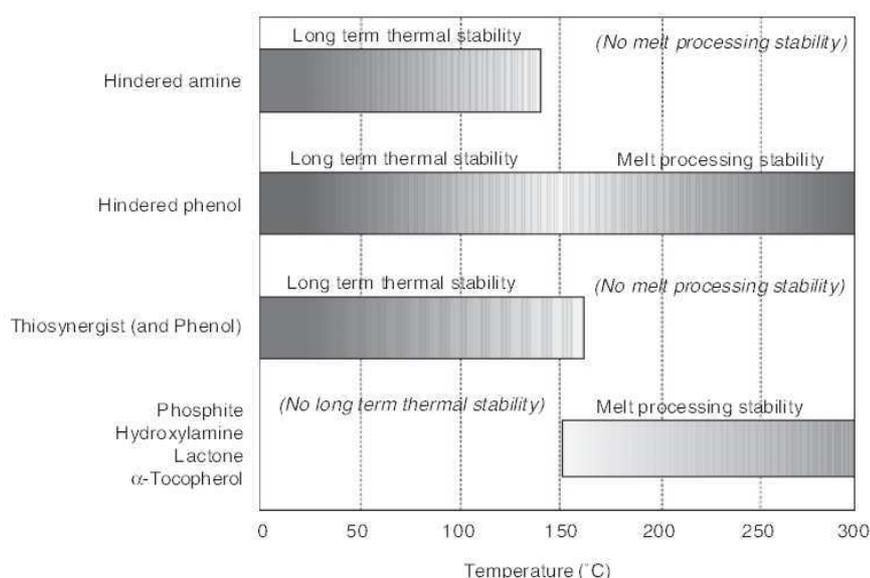
Cette propriété des fonctions organosoufrées de pouvoir établir des liaisons de coordination avec les cations métalliques et de les inhiber est particulièrement attrayante pour l'application pile comme cela a été dit précédemment (neutralisation des cations métalliques catalysant la décomposition de l'eau oxygénée en radicaux oxydants – cf partie II-1). Cependant, cette propriété fait également des composés soufrés d'excellents inhibiteurs des catalyseurs métalliques dont le platine <sup>111</sup>. Ainsi, il est important de prendre en compte que leur utilisation en PEMFC présente un risque non-négligeable d'inhiber le fonctionnement du catalyseur des réactions électrochimiques de la pile (nanoparticules de Pt/C situées dans la couche active des électrodes), affectant ainsi immédiatement les performances du système.

## II4. NOTIONS DE TEMPERATURE D'UTILISATION ET DE SYNERGIE DE PERFORMANCE

## II41 TEMPERATURE D'UTILISATION

Tous les stabilisants ne présentent pas les mêmes températures de fonctionnement. Ceci va directement influencer le type d'application que l'on peut prévoir pour chacun d'entre eux. L'objectif est de résumer ici les différentes plages de températures accessibles par les stabilisants présentés précédemment.

Comme le montre la Figure 9, les phénols encombrés sont efficaces aussi bien pendant la phase de mise en œuvre du polymère que pendant sa vie d'usage, tandis que la plupart des organosoufrés (thiosynergist) et les amines encombrées ne sont utilisés que comme stabilisant à long terme. Enfin, les stabilisants tels que les phosphites sont utilisés pour protéger le polymère durant l'étape de mise en œuvre et souvent associés aux phénols encombrés afin de les sauvegarder durant cette étape.



**Figure 9** – Plages de températures de fonctionnement des différentes familles de stabilisants<sup>54</sup>

L'utilisation des stabilisants à haute température (notamment les phénols) est confrontée au problème de leur volatilité. En effet, si ces composés se volatilisent durant la mise en œuvre ils ne sont d'aucune utilité. La façon la plus courante de pallier ce problème est d'utiliser des stabilisants sous formes d'oligomères ce qui permet de diminuer significativement leur volatilité.

CONSEQUENCES POUR L'APPLICATION DES STABILISANTS EN PEMFC :

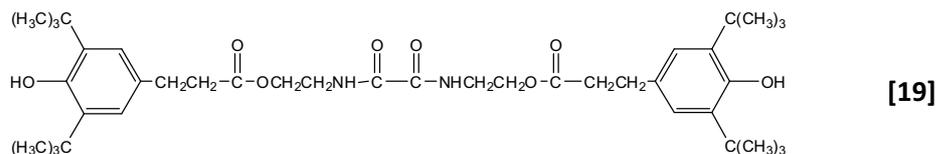
Les HT-PEMFC doivent pouvoir fonctionner aux alentours de 130°C. Cette température est compatible avec la plupart des stabilisants cités mais néanmoins proche de la température limite d'utilisation des HAS. La gamme de températures d'utilisation des phosphites est supérieure à celle des PEMFC mais du fait de leur forte sensibilité à l'hydrolyse, leur utilisation n'est de toute manière pas envisageable.

## II42 SYNERGIE DE PERFORMANCE

Il peut être judicieux<sup>54</sup> de mélanger différents stabilisants si l'on souhaite protéger le polymère durant sa mise en œuvre ainsi que durant toute sa durée de vie. Les mélanges les plus connus et qui ont largement fait leurs preuves sont : phénols encombrés/phosphites et phénols encombrés/thioesters. Si les risques de décoloration sont à éviter (sous produits phénoliques colorés), un mélange tel que HAS/benzofuranone semble également très efficace.

Le mélange de deux antioxydants dépasse souvent la simple addition d'efficacité et permet, quand le mélange est bien choisi, d'obtenir une véritable synergie de performances. Cette synergie est notamment connue dans le cas de mélanges inhibiteurs de radicaux/inhibiteurs d'hydroperoxydes<sup>86, 112, 113</sup>. En effet, grâce à cette combinaison, les inhibiteurs de radicaux produisent des hydroperoxydes qui sont immédiatement décomposés par les inhibiteurs d'hydroperoxydes. Ainsi l'efficacité des deux stabilisants s'en trouve décuplée.

Il est tout à fait possible d'utiliser un stabilisant multifonctionnel. A titre d'exemple, la molécule suivante **[19]** combine à la fois un pouvoir complexant et inhibiteur de radicaux:



Malheureusement il faut signaler que dans certains cas un effet antagoniste peut avoir lieu en mélangeant deux types de stabilisants. Ainsi l'un des plus connus est le mélange d'un stabilisant organosoufré avec un HAS. Comme nous l'avons vu, l'oxydation des composés soufrés peut conduire à la formation de groupements SO<sub>3</sub>H qui peuvent eux-mêmes interagir avec les fonctions amines des HAS et ainsi inhiber leur fonctionnement par formation d'un sel<sup>114</sup>. Par conséquent ce mélange n'est jamais utilisé.

## CONCLUSION ET OBJECTIFS DE L'ETUDE

Ce chapitre a permis de présenter les électrolytes polymères et les contraintes imposées par leur application en PEMFC. Il est apparu que l'environnement de la membrane conductrice protonique utilisée en pile a une influence directe sur sa durée de vie. Durant le fonctionnement de la pile, la membrane se dégrade mécaniquement et chimiquement ce qui à terme conduit à l'arrêt du système. Ce constat a permis de définir l'objectif principal de cette étude:

### Objectif 1

Stabiliser chimiquement un électrolyte polymère sensible à l'oxydation afin d'allonger sa durée de vie en pile.

La dégradation chimique est due à la formation d'eau oxygénée en pile. Cet agent oxydant est particulièrement agressif vis-à-vis des matrices polymères notamment en raison de sa décomposition en radicaux HO• et HOO•. Un moyen efficace et couramment utilisé dans l'industrie pour lutter contre l'oxydation d'une matrice polymère est l'utilisation de stabilisants chimiques composés principalement d'agents complexants, d'inhibiteurs de radicaux et de décomposeurs d'hydroperoxydes. L'application de ces stabilisants dans une matrice conductrice protonique utilisée en PEMFC impose un certain nombre de contraintes qui limitent étroitement le choix de stabilisants réellement disponibles. Ainsi, il apparaît que l'utilisation d'agents complexants (bases fortes de Lewis) de même que l'utilisation d'inhibiteurs de radicaux tels que les HAS ou les amines aromatiques présentent un risque important d'interactions avec les groupements SO<sub>3</sub>H du ionomère conduisant inévitablement à une inhibition de leur effet stabilisant combiné à une diminution de la conductivité protonique de la membrane. Par conséquent, l'utilisation de ces stabilisants a été écartée. L'utilisation des antioxydants phénoliques couramment utilisés dans la protection des matrices polymères semble à première vue une idée intéressante. Malheureusement les résultats des premiers travaux engagés par *Mikhailenko et al.*<sup>64</sup> sur l'utilisation de la catéchine dans une matrice de sPEEK, montrent que ce stabilisant induit une perte de la conductivité de la membrane (condensation fonctions alcool avec acides sulfoniques) et, contre toute attente, que cet additif se révèle avoir un effet pro-oxydant. Il serait d'un grand intérêt de vérifier si un tel comportement est observé avec un phénol encombré (peut potentiellement limiter les effets négatifs observés) avant d'écarter définitivement l'utilisation de cette famille de stabilisant en PEMFC. Néanmoins, du fait des premiers résultats peu encourageants, cette solution n'a pas été retenue pour cette étude. Parmi les

essais de stabilisation des PEM il semble que le stabilisant le plus efficace trouvé à ce jour soit l'oxyde de Cérium. Cependant, ces charges ne présentant aucune propriété conductrice protonique leur utilisation implique nécessairement une baisse sensible de la conductivité de la membrane hybride (baisse limitée car une faible quantité de stabilisant est nécessaire). Des essais d'association de ce stabilisant avec des hétéropolyacides ont permis d'optimiser leur fonctionnement et d'améliorer leur conductivité. Si cette solution semble très encourageante, il apparaît néanmoins qu'une dernière classe de stabilisant n'a pas encore été évaluée pour cette application alors qu'elle semble présenter un très grand potentiel: les composés organosoufrés.

Ces stabilisants présentent quatre propriétés particulièrement intéressantes au regard de l'application en PEMFC:

- 1- Une excellente réactivité avec les peroxydes (dont  $H_2O_2$ ) mais également avec les radicaux hydroxyles.
- 2- La dégradation des fonctions soufrées par les peroxydes peut conduire à la formation d'acides sulfoniques. Ainsi, tout en protégeant l'ionomère par consommation des agents oxydants, ces stabilisants pourraient augmenter la conductivité protonique de l'électrolyte polymère au cours du vieillissement.
- 3- Une bonne affinité du soufre vis-à-vis des cations métalliques et préférentiellement les métaux nobles. Suivant l'interaction avec le cation métallique cela peut avoir deux effets :
  - a. Protection de la membrane par désactivation des cations métalliques qui catalysent la décomposition de  $H_2O_2$  en radicaux
  - b. Optimisation du fonctionnement des stabilisants par immobilisation du cation métallique au niveau des fonctions réactives (dans le cas où la complexation du cation n'entraîne pas l'inhibition de ses propriétés catalytiques). Ceci permet de catalyser la décomposition de  $H_2O_2$  en radicaux hydroxyle à proximité du stabilisant, améliorant ainsi son efficacité (la durée de vie de ces radicaux étant de  $10^{-9}s^{-1}$ , ils réagissent toujours à proximité du lieu de leur formation).
- 4- Une température maximale d'utilisation aux alentours de  $150^{\circ}C$ , ce qui permet d'envisager leur utilisation en HT-PEMFC.

## Objectif 2

Evaluer l'efficacité de différents stabilisants organosoufrés et étudier leur mode d'action.

Les polymères conducteurs protoniques couramment utilisés en pile à combustible sont particuliers en cela qu'ils peuvent gonfler fortement en présence d'eau. Ceci leur permet notamment d'assurer une bonne conductivité des protons d'un bout à l'autre de la membrane. En contrepartie, cela implique que l'élution des additifs hors de la matrice polymère est quasiment inévitable en pile (formation d'eau). De ce fait, la stabilisation chimique de ces matériaux ne peut se faire simplement en y incluant de petites molécules stabilisantes qui pourraient facilement être éluées au cours du temps et ne pourraient dès lors plus protéger la matrice polymère.

Il existe également un deuxième intérêt à retenir les fonctions chimiques organosoufrées à l'intérieur de la membrane. En effet, ces fonctions chimiques sont connues pour être de bons inhibiteurs de catalyseurs métalliques, dont le platine. Or, les réactions électrochimiques de la pile sont catalysées par des nanoparticules Pt/C situées dans la couche active des électrodes. Ainsi, si les molécules stabilisantes sont éluées hors de la matrice polymère, il est très probable qu'elles puissent s'adsorber à la surface du catalyseur, inhibant ainsi son pouvoir catalytique et affectant directement les performances de la pile. Toutefois, en retenant les fonctions chimiques à l'intérieur de la matrice ce problème devrait être évité (ou du moins fortement limité).

Pour retenir les stabilisants à l'intérieur de la membrane, deux stratégies sont envisageables:

- Augmenter la taille du stabilisant : utilisation de stabilisants de type oligomère ou greffage des fonctions chimiques stabilisantes à la surface de charges inorganiques non-solubles et plus volumineuses.
- Lier par une liaison covalente le stabilisant à la matrice polymère.

Parmi ces deux stratégies, la première a été retenue pour cette étude. Elle offre en effet l'avantage d'être plus universelle, dans le sens où les charges pourront être testées puis utilisées dans différentes matrices polymères. De plus, la deuxième stratégie est plus problématique car elle impose au minimum de modifier la structure chimique de l'ionomère existant pour le rendre fonctionnalisable. Une telle modification aura immédiatement des conséquences sur la mise en forme de la membrane (tous les ionomères ne sont pas filmogènes) et la morphologie du matériau (donc propriétés mécaniques, conductivité). Ainsi cette deuxième solution ne semble pas adaptée à une étude de première approche sur l'efficacité de stabilisants pour PEMFC.

Dès lors, deux objectifs incontournables pour cette étude ont été définis:

**Objectif 3**

Développer des charges nanométriques pouvant être dispersées dans la matrice ionomère

**Objectif 4**

Développer des membranes hybrides présentant l'ensemble des propriétés requises pour leur utilisation en pile (résistance mécanique, conductivité protonique, imperméabilité aux gaz réactifs O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>)

## REFERENCES

1. Perrot, C., *Mécanismes de dégradation des membranes polyaromatiques sulfonées en pile à combustible*. 2006, Université Joseph Fourier: Grenoble.
2. Zhang, J., et al., *High temperature PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, 2006. **160**(2): p. 872-891.
3. Borup, R., et al., *Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation*. Chemical Reviews, 2007. **107**(10): p. 3904-3951.
4. Souzy, R. and B. Ameduri, *Functional fluoropolymers for fuel cell membranes*. Progress in Polymer Science, 2005. **30**(6): p. 644-687.
5. Kreuer, K.D., *On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells*. Journal of Membrane Science, 2001. **185**(1): p. 29-39.
6. Page, K.A., K.M. Cable, and R.B. Moore, *Molecular origins of the thermal transitions and dynamic mechanical relaxations in perfluorosulfonate ionomers*. Macromolecules, 2005. **38**(15): p. 6472-6484.
7. Page, K.A., et al., *SAXS analysis of the thermal relaxation of anisotropic morphologies in oriented Nafion membranes*. Macromolecules, 2006. **39**(11): p. 3939-3946.
8. Schmidt, T.J., H.A. Gasteiger, and R.J. Behm, *Rotating disk electrode measurements on the CO tolerance of a high-surface area Pt/Vulcan carbon fuel cell catalyst*. Journal of the Electrochemical Society, 1999. **146**(4): p. 1296-1304.
9. Savadogo, O., *Emerging membranes for electrochemical systems: Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications*. Journal of Power Sources, 2004. **127**(1-2): p. 135-161.
10. Adjemian, K.T., et al., *Function and characterization of metal oxide-naflon composite membranes for elevated-temperature H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> PEM fuel cells*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(9): p. 2238-2248.
11. Kundu, S., et al., *Mechanical properties of Nafion (TM) electrolyte membranes under hydrated conditions*. Polymer, 2005. **46**(25): p. 11707-11715.
12. Kim, Y.S., et al., *State of water in disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers and a perfluorosulfonic acid copolymer (nafion) and its effect on physical and electrochemical properties*. Macromolecules, 2003. **36**(17): p. 6281-6285.
13. Meyer, G., et al., *Ex situ hydrolytic degradation of sulfonated polyimide membranes for fuel cells*. Polymer, 2006. **47**(14): p. 5003-5011.
14. Einsla, B.R., et al., *Sulfonated naphthalene dianhydride based polyimide copolymers for proton-exchange-membrane fuel cells. I. Monomer and copolymer synthesis*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2004. **42**(4): p. 862-874.
15. Yasuda, T., et al., *Synthesis and properties of polyimides bearing acid groups on long pendant aliphatic chains*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2006. **44**(13): p. 3995-4005.
16. Teranishi, K., et al., *Degradation Mechanism of PEMFC under Open Circuit Operation*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006. **9**(10): p. A475-A477.
17. Mittal, V.O., H.R. Kunz, and J.M. Fenton, *Is H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Involved in the Membrane Degradation Mechanism in PEMFC?* Electrochemical and Solid-State Letters, 2006. **9**(6): p. A299-A302.
18. Liu, W. and D. Zuckerbrod, *In situ detection of hydrogen peroxide in PEM fuel cells*. Journal of the Electrochemical Society, 2005. **152**(6): p. A1165-A1170.
19. Panchenko, A., et al., *In-situ spin trap electron paramagnetic resonance study of fuel cell processes*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2004. **6**(11): p. 2891-2894.

20. Nosaka, Y., et al., *Detection of OH Radicals Generated in Polymer Electrolyte Membranes of Fuel Cells*. Journal of the Electrochemical Society, 2011. **158**(4): p. B430-B433.
21. Ohguri, N., A.Y. Nosaka, and Y. Nosaka, *Detection of OH Radicals Formed at PEFC Electrodes by Means of a Fluorescence Probe*. Electrochemical and Solid State Letters, 2009. **12**(6): p. B94-B96.
22. Antoine, O. and R. Durand, *RRDE study of oxygen reduction on Pt nanoparticles inside Nafion®: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production in PEMFC cathode conditions*. Journal of Applied Electrochemistry, 2000. **30**(7): p. 839-844.
23. Mittal, V.O., H.R. Kunz, and J.M. Fenton, *Effect of Catalyst Properties on Membrane Degradation Rate and the Underlying Degradation Mechanism in PEMFCs*. Journal of the Electrochemical Society, 2006. **153**(9): p. A1755-A1759.
24. Inaba, M., et al., *Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(26): p. 5746-5753.
25. Inaba, M., et al., *Effect of Agglomeration of Pt/C Catalyst on Hydrogen Peroxide Formation*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2004. **7**(12): p. A474-A476.
26. Liu, H., et al., *Factors Impacting Chemical Degradation Of Perfluorinated Sulfonic Acid Ionomers*. ECS Transactions, 2006. **1**(8): p. 283-293.
27. Zhang, J., et al., *Effect of Hydrogen and Oxygen Partial Pressure on Pt Precipitation within the Membrane of PEMFCs*. Journal of the Electrochemical Society, 2007. **154**(10): p. B1006-B1011.
28. Péron, J., et al., *The effect of dissolution, migration and precipitation of platinum in Nafion®-based membrane electrode assemblies during fuel cell operation at high potential*. Journal of Power Sources, 2008. **185**(2): p. 1209-1217.
29. Ohma, A., et al., *Membrane Degradation Behavior during Open-Circuit Voltage Hold Test*. Journal of the Electrochemical Society, 2007. **154**(8): p. B757-B760.
30. Endoh, E., et al., *Degradation Mechanism of the PFSA Membrane and Influence of Deposited Pt in the Membrane*. ECS Transactions, 2007. **11**(1): p. 1083-1091.
31. Darling, R.M. and J.P. Meyers, *Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs*. Journal of the Electrochemical Society, 2003. **150**(11): p. A1523-A1527.
32. Aoki, M., H. Uchida, and M. Watanabe, *Decomposition mechanism of perfluorosulfonic acid electrolyte in polymer electrolyte fuel cells*. Electrochemistry Communications, 2006. **8**(9): p. 1509-1513.
33. Watanabe, M., Japan Patent 3,271,801, US Patent 5,472,799, EUPatent 589,535
34. Abate, S., et al., *Preparation, performances and reaction mechanism for the synthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> based on palladium membranes*. Catalysis Today, 2005. **104**(2-4): p. 323-328.
35. Tanuma, T. and S. Terazono, *Improving MEA durability by using a catalyst with a small number of functional groups on its surface*. Chemistry Letters, 2006. **35**(12): p. 1422-1423.
36. Pozio, A., et al., *Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination*. Electrochimica Acta, 2003. **48**(11): p. 1543-1549.
37. Kinumoto, T., et al., *Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide*. Journal of Power Sources, 2006. **158**(2): p. 1222-1228.
38. Markovic, N.M., et al., *Oxygen reduction reaction on Pt(111): effects of bromide*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999. **467**(1-2): p. 157-163.
39. Schmidt, T.J., et al., *The oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001. **508**(1-2): p. 41-47.
40. Coms, F.D., *The Chemistry of Fuel Cell Membrane Chemical Degradation*, in *Proton Exchange Membrane Fuel Cells 8, Pts 1 and 2*, T. Fuller, et al., Editors. 2008, Electrochemical Society Inc: Pennington. p. 235-255.

41. Hommura, S., et al., *Development of a method for clarifying the perfluorosulfonated membrane degradation mechanism in a fuel cell environment*. Journal of the Electrochemical Society, 2008. **155**(1): p. A29-A33.
42. Curtin, D.E., et al., *Advanced materials for improved PEMFC performance and life*. Journal of Power Sources, 2004. **131**(1-2): p. 41-48.
43. Qiao, J., et al., *Degradation of Perfluorinated Ionomer Membranes for PEM Fuel Cells during Processing with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. Journal of the Electrochemical Society, 2006. **153**(6): p. A967-A974.
44. Collette, F.M., et al., *Hygrothermal aging of Nafion®*. Journal of Membrane Science, 2009. **330**(1-2): p. 21-29.
45. Perrot, C., et al., *Aging mechanism of Sulfonated poly(aryl ether ketone) (sPAEK) in an hydroperoxide solution and in fuel cell*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(2): p. 493-502.
46. Perrot, C., et al., *Degradation of a sulfonated aryl ether ketone model compound in oxidative media (sPAEK)*. Polymer, 2009. **50**(7): p. 1671-1681.
47. Chen, C. and T.F. Fuller, *Modeling of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation in PEMFCs*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(16): p. 3984-3995.
48. Chen, J.H., et al., *Effect of crosslinkers on the preparation and properties of ETFE-based radiation-grafted polymer electrolyte membranes*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **100**(6): p. 4565-4574.
49. Buchi, F.N., et al., *Performance of Differently Cross-Linked, Partially Fluorinated Proton Exchange Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells*. Journal of the Electrochemical Society, 1995. **142**(9): p. 3044-3048.
50. Clarizia, G., et al. *Zeolite-based composite PEEK-WC membranes: Gas transport and surface properties*. 2008: Elsevier Science Bv.
51. Xing, D. and J. Kerres. *Improved performance of sulfonated polyarylene ethers for proton exchange membrane fuel cells*. 2006: John Wiley & Sons Ltd.
52. Girois, S., *Stabilisation des plastiques - Principes généraux*. Techniques de l'ingénieur, 2004. **AM3232**.
53. Chalk, A.J. and J.F. Smith, *Catalysis of cyclohexene autoxidation by trace metals in non-polar media .2. Metal salts in the presence of chelating agents*. Transactions of the Faraday Society, 1957. **53**(9): p. 1235-1245.
54. Thomas, R., M. Dexter, and R.E. King, *Antioxidants, Polymers*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 2000: John Wiley & Sons, Inc.
55. Breccia, J.D., M.M. Andersson, and R. Hatti-Kaul, *The role of poly(ethyleneimine) in stabilization against metal-catalyzed oxidation of proteins: a case study with lactate dehydrogenase*. Biochimica Et Biophysica Acta-General Subjects, 2002. **1570**(3): p. 165-173.
56. Jouanneau, J., *Polybenzimidazoles conducteurs ioniques*. 2006, Université de Savoie.
57. Contreras, R., et al., *From mono to polydentate azole and benzazole derivatives, versatile ligands for main group and transition metal atoms*. Coordination Chemistry Reviews, 2009. **253**(15-16): p. 1979-1999.
58. Nie, F.-M., et al., *Synthesis, structures and magnetic properties of nicotinato-copper(II) complexes with polybenzimidazole and polyamine ligands*. Inorganica Chimica Acta, 2011. **365**(1): p. 309-317.
59. Rodionov, V.O., et al., *Benzimidazole and related Ligands for Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(42): p. 12696-12704.
60. Nethravathi, B.P., K.N. Mahendra, and K.R.K. Reddy, *Zeolite-encapsulated 2-(o-aminophenyl)benzimidazole complexes: synthesis, characterization and catalytic activity*. Journal of Porous Materials, 2011. **18**(3): p. 389-397.

61. Gensler, R., et al., *Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene at high temperatures: phenolic antioxidants versus HAS*. *Polymer Degradation and Stability*, 2000. **67**(2): p. 195-208.
62. Halliwell, B., et al., *The characterization of antioxidants*. *Food and Chemical Toxicology*, 1995. **33**(7): p. 601-617.
63. Pezo, D., J. Salafranca, and C. Nerin, *Determination of the antioxidant capacity of active food packagings by in situ gas-phase hydroxyl radical generation and high-performance liquid chromatography-fluorescence detection*. *Journal of Chromatography A*, 2008. **1178**(1-2): p. 126-133.
64. Mikhailenko, S.D., F. Celso, and S. Kaliaguine, *Properties of SPEEK based membranes modified with a free radical scavenger*. *Journal of Membrane Science*, 2009. **345**(1-2): p. 315-322.
65. Abou Samra, M., et al., *Antioxidant/prooxidant properties of model phenolic compounds: Part I. Studies on equimolar mixtures by chemiluminescence and cyclic voltammetry*. *Food Chemistry*, 2011. **125**(2): p. 622-629.
66. Simic, A., et al., *Electrochemical Behavior and antioxidant and prooxidant activity of natural phenolics*. *Molecules*, 2007. **12**(10): p. 2327-2340.
67. Kumamoto, M., et al., *Effects of pH and Metal Ions on Antioxidative Activities of Catechins*. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2001. **65**(1): p. 126-132.
68. Torreggiani, A., et al., *Spectroscopic and pulse radiolysis studies of the antioxidant properties of (+)catechin: metal chelation and oxidizing radical scavenging*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2008. **39**(2): p. 265-275.
69. Hanasaki, Y., S. Ogawa, and S. Fukui, *The correlation between active oxygens scavenging and antioxidative effects of flavonoids*. *Free Radical Biology and Medicine*, 1994. **16**(6): p. 845-850.
70. Pospisil, J., J. Pilar, and S. Nespurek. *Exploitation of the complex chemistry of hindered amine stabilizers in effective plastics stabilization*. 2007: John Wiley & Sons Inc.
71. Chmela, S., et al., *Photo-oxidation and stabilization of sPP and iPP/Boehmite-Disperal nanocomposites*. *Journal of Macromolecular Science Part a-Pure and Applied Chemistry*, 2007. **44**(7-9): p. 1027-1034.
72. Kerres, J., et al., *Cross-Linked Polyaryl Blend Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells*. *Fuel Cells*, 2004. **4**(1-2): p. 105-112.
73. Pospisil, J. and S. Nespurek. *CHAIN-BREAKING STABILIZERS IN POLYMERS - THE CURRENT STATUS*. 1995: Elsevier Sci Ltd.
74. Tanuma, T. and S. Terazono, *Improving MEA durability by using surface-treated catalysts*. *Journal of Power Sources*, 2008. **181**(2): p. 287-291.
75. Sen, U., et al., *Anhydrous proton conducting membranes for PEM fuel cells based on Nafion/Azole composites*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. **33**(11): p. 2808-2815.
76. Chang, Z.H., et al., *Chemical oxidative degradation of Polybenzimidazole in simulated environment of fuel cells*. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. **94**(8): p. 1206-1212.
77. Chang, Z., et al., *Effects of adjacent groups of benzimidazole on antioxidation of polybenzimidazoles*. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. **95**(12): p. 2648-2653.
78. Coms, F.D., H. Liu, and J.E. Owejan, *Mitigation of Perfluorosulfonic Acid Membrane Chemical Degradation Using Cerium and Manganese Ions*, in *Proton Exchange Membrane Fuel Cells 8, Pts 1 and 2*, T. Fuller, et al., Editors. 2008, Electrochemical Society Inc: Pennington. p. 1735-1747.
79. Trogadas, P., J. Parrondo, and V. Ramani, *Degradation mitigation in polymer electrolyte membranes using cerium oxide as a regenerative free-radical scavenger*. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2008. **11**(7): p. B113-B116.

80. Zhao, D., et al., *Cesium substituted 12-tungstophosphoric (CsxH3-xPW12O40) loaded on ceria-degradation mitigation in polymer electrolyte membranes*. Journal of Power Sources, 2009. **190**(2): p. 301-306.
81. Zhao, D., et al., *MnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H nanocomposite as hydrogen peroxide scavenger for durability improvement in proton exchange membranes*. Journal of Membrane Science, 2010. **346**(1): p. 143-151.
82. Xiao, S., et al., *Membrane degradation mitigation using zirconia as a hydrogen peroxide decomposition catalyst*. Journal of Power Sources. **195**(24): p. 8000-8005.
83. Trogadas, P. and V. Ramani, *Pt/C/MnO<sub>2</sub> hybrid electrocatalysts for degradation mitigation in polymer electrolyte fuel cells*. Journal of Power Sources, 2007. **174**(1): p. 159-163.
84. Trogadas, P. and V. Ramani, *Pt/C-WO<sub>3</sub> electrocatalysts for degradation mitigation in polymer electrolyte fuel cells*. Journal of the Electrochemical Society, 2008. **155**(7): p. B696-B703.
85. De Tacconi, N.R., et al., *Photocatalytically generated Pt/C-TiO<sub>2</sub> electrocatalysts with enhanced catalyst dispersion for improved membrane durability in polymer electrolyte fuel cells*. Journal of the Electrochemical Society, 2008. **155**(11): p. B1102-B1109.
86. Richaud, E., et al., *Kinetic modelling of stabilization coupled with stabilizer loss by evaporation. Case of dithioester stabilized polyethylene*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(11): p. 2004-2014.
87. Pobedimskii, D.G. and A.L. Buchachenko, *Mechanism of the inhibiting action of phosphites and sulfides*. Russian Chemical Bulletin, 1968. **17**(12): p. 2579-2582.
88. Kudelka, I., et al., *Antioxidants and stabilizers 99. Hydroperoxide deactivation by aliphatic sulfides – A model study*. Polymer Degradation and Stability, 1985. **12**(4): p. 303-313.
89. Dankleff, M.A.P., et al., *The influence of solvent on the oxidation of thioxane by hydrogen peroxide and by tert-butyl hydroperoxide*. Journal of the American Chemical Society, 1968. **90**(12): p. 3209-3218.
90. Kulich, D.M. and J.R. Shelton, *Organosulfur antioxidants - Mechanisms of action*. Polymer Degradation and Stability, 1991. **33**(3): p. 397-410.
91. Koelewij, P. and H. Berger, *Mechanism of antioxidant action of dialkyl sulfoxides*. Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas, 1972. **91**(11): p. 1275-&.
92. Stensaas, K.L., et al., *Competitive oxidations of dibenzyl trisulfide vs. substituted aryl polysulfides*. Journal of Sulfur Chemistry, 2008. **29**(3-4): p. 433-443.
93. Kice, J.L., *Electrophilic and nucleophilic catalysis of scission of sulfur-sulfur bond*. Accounts of Chemical Research, 1968. **1**(2): p. 58-&.
94. Patai, S., *The chemistry of the thiol group*. Saul Patai, ed. Wiley. 1974, London.
95. Sahu, S., et al., *Oxidation of thiourea and substituted thioureas: a review*. Journal of Sulfur Chemistry, 2011. **32**(2): p. 171-197.
96. Curtis, W.E., et al., *N,N'-dimethylthiourea dioxide formation from N,N'-dimethylthiourea reflects hydrogen peroxide concentrations in simple biological systems*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1988. **85**(10): p. 3422-3425.
97. James, J.P., G.B. Quistad, and J.E. Casida, *Ethylenethiourea S-oxidation products – preparation, degradation, and reaction with proteins*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1995. **43**(9): p. 2530-2535.
98. Wang, W.F., et al., *Radical cations in the OH-radical-induced oxidation of thiourea acid tetramethylthiourea in aqueous solution*. Journal of the American Chemical Society, 1999. **121**(1): p. 238-245.
99. Debiemme-Chouvy, C. and T.T.M. Tran, *An insight into the overoxidation of polypyrrole materials*. Electrochemistry Communications, 2008. **10**(6): p. 947-950.
100. Halliwell, B., *Superoxide-dependent formation of hydroxyl radicals in presence of iron chelates – is it a mechanism for hydroxyl radical production in biochemical systems*. Febs Letters, 1978. **92**(2): p. 321-326.

101. Fox, R.B., *Prevention of granulocyte-mediated oxidant lung injury in rats by a hydroxyl radical scavenger, dimethylthiourea*. Journal of Clinical Investigation, 1984. **74**(4): p. 1456-1464.
102. Beehler, C.J., et al., *Effects of dimethylthiourea in hyperoxic injury*. Journal of Laboratory and Clinical Medicine, 1992. **119**(5): p. 508-513.
103. Kelner, M.J., R. Bagnell, and K.J. Welch, *Thioureas react with superoxide radicals to yield a sulfhydryl compound – Explanation for protective effect against paraquat*. Journal of Biological Chemistry, 1990. **265**(3): p. 1306-1311.
104. Anbar, M. and P. Neta, *A compilation of specific bimolecular rate constants for reactions of hydrated electrons hydrogen atoms and hydroxyl radicals with inorganic and organic compounds in aqueous solution*. International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 1967. **18**(7): p. 493-&.
105. Wasil, M., et al., *The specificity of thiourea, dimethylthiourea and dimethylsulfoxide as scavengers of hydroxyl radicals – their protection of alpha1-antiproteinase against inactivation by hypochlorous acid*. Biochemical Journal, 1987. **243**(3): p. 867-870.
106. Cederbaum, A.I., et al., *Effects of thiourea on microsomal oxidation of alcohols and associated microsomal functions*. Biochemistry, 1979. **18**(7): p. 1187-1191.
107. Murugavel, P., et al., *Cadmium induced mitochondrial injury and apoptosis in vero cells: Protective effect of diallyl tetrasulfide from garlic*. The International Journal of Biochemistry & Cell Biology, 2007. **39**(1): p. 161-170.
108. Panina, N.S., et al., *Ligand Properties of Thioamides and Their N- and N,N'-Derivatives*. Russian Journal of General Chemistry, 2001. **71**(7): p. 1102-1108.
109. Pestov, A.V., et al., *Thiocarbamoyl chitosan as a novel sorbent with high sorption capacity and selectivity for the ions of gold(III), platinum(IV), and palladium(II)*. Russian Chemical Bulletin, 2010. **59**(7): p. 1303-1306.
110. Moorhouse, C.P., et al., *Cobalt(II) ion as a promoter of hydroxyl radical and possible crypto-hydroxyl radical formation under physiological conditions – differential-effects of hydroxyl radical scavengers*. Biochimica Et Biophysica Acta, 1985. **843**(3): p. 261-268.
111. Barbier, J., *Effet du soufre sur les propriétés catalytiques des métaux*. Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis, ed. B.I.e. al. 1982, Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company.
112. Verdu, J., J. Rychly, and L. Audouin, *Synergism between polymer antioxidants--kinetic modelling*. Polymer Degradation and Stability, 2003. **79**(3): p. 503-509.
113. Nishiyama, T., et al., *New bifunctional antioxidants--intramolecular synergistic effects between chromanol and thiopropionate groups*. Polymer Degradation and Stability, 2003. **81**(3): p. 409-413.
114. Kikkawa, K., Y. Nakahara, and Y. Ohkatsu, *Antagonism between hindered amine light stabilizers and sulfur-containing-compounds*. Polymer Degradation and Stability, 1987. **18**(3): p. 237-245.



## **Chapitre 2**

*Définition des membranes hybrides et  
préparation des charges stabilisantes*

---



## Chapitre 2 Définition des membranes hybrides et préparation des charges stabilisantes

<b>Introduction.....</b>	<b>79</b>
<b>I Définition des membranes hybrides.....</b>	<b>79</b>
11. La matrice ionomère.....	79
12. Le support d'immobilisation.....	81
13. Les synthons stabilisants A-R-B.....	82
131 Choix du groupement de greffage A.....	82
132 Choix des fonctions chimiques stabilisantes B.....	83
14. Stratégie de mélange des trois éléments.....	84
<b>II Préparation et caractérisation des charges.....</b>	<b>86</b>
II1. Synthèse et caractérisation des synthons.....	86
II11 Synthon THP.....	86
II12 Synthon DSs.....	87
II13 Synthon DS.....	89
II2. Fonctionnalisation des nanoparticules de silice.....	89
II3. Caractérisation des charges.....	91
II31 Préparation des charges pour les analyses.....	92
II32 Analyse du profil de greffage par RMN <sup>29</sup> Si du solide.....	93
II33 Analyse chimique des greffons en surface des charges par RMN <sup>13</sup> C du solide, Raman et DRIFT.....	98

II34 Détermination du taux de fonctionnalisation par ATG et AE.....	110
II35 Mesure de la dispersion des charges en solution par analyse granulométrique laser.....	114
<b>Conclusion.....</b>	<b>115</b>
<i>Références.....</i>	<i>117</i>

## Chapitre 2 DEFINITION DES MEMBRANES HYBRIDES ET PREPARATION DES CHARGES STABILISANTES

### *INTRODUCTION*

Les membranes hybrides développées pour cette étude sont constituées d'une matrice ionomère et de charges inorganiques fonctionnalisées. Par conséquent, la première partie de ce chapitre est consacrée à la définition de chacun des éléments constitutifs du composite final, ainsi qu'à la présentation de la stratégie d'assemblage utilisée. La deuxième partie décrit l'étape de préparation des charges, depuis la mise au point des synthons stabilisants jusqu'à leur greffage en surface des nanoparticules de silice. Bien évidemment, une caractérisation détaillée des charges préparées sera présentée en dernière partie.

### I DEFINITION DES MEMBRANES HYBRIDES

Les membranes hybrides sont constituées de trois éléments : la matrice ionomère, le support d'immobilisation inorganique et les greffons stabilisants.

#### 1.1. LA MATRICE IONOMERE

La matrice ionomère sélectionnée doit répondre aux trois critères suivants :

- Etre particulièrement sensible à l'oxydation, afin de limiter le temps des tests de vieillissement et de faciliter la mise en évidence de l'effet des charges.
- Présenter une bonne solubilité dans les solvants organiques classiques afin de faciliter l'étape de mise en œuvre des membranes ainsi que les analyses physico-chimiques de la membrane nécessitant sa dissolution (chromatographie d'exclusion stérique).
- Présenter une conductivité protonique suffisante pour permettre son utilisation en pile tout en limitant le gonflement des membranes et les risques d'élution des charges.

La matrice ionomère sélectionnée est de type poly(étheréthercétone) sulfoné (sPEEK). Ce polymère est en effet connu pour sa grande sensibilité à l'oxydation (chapitre I). Il a été obtenu par polycondensation du 5,5'-carbonylbis(2-fluorobenzène-sulfonate) de sodium (**1**), de la 4,4'-difluorobenzophénone (**2**) et de l'hexafluoroisopropylidène diphenyl (Bisphénol 6F) (**3**) dans le DMSO en présence de carbonate de potassium (Schéma 1). Le co-monomère bisphénol 6F a été choisi car il permet l'obtention d'un polymère soluble dans des solvants organiques classiques (DMF, DMSO, DMAc, NMP, THF,...).

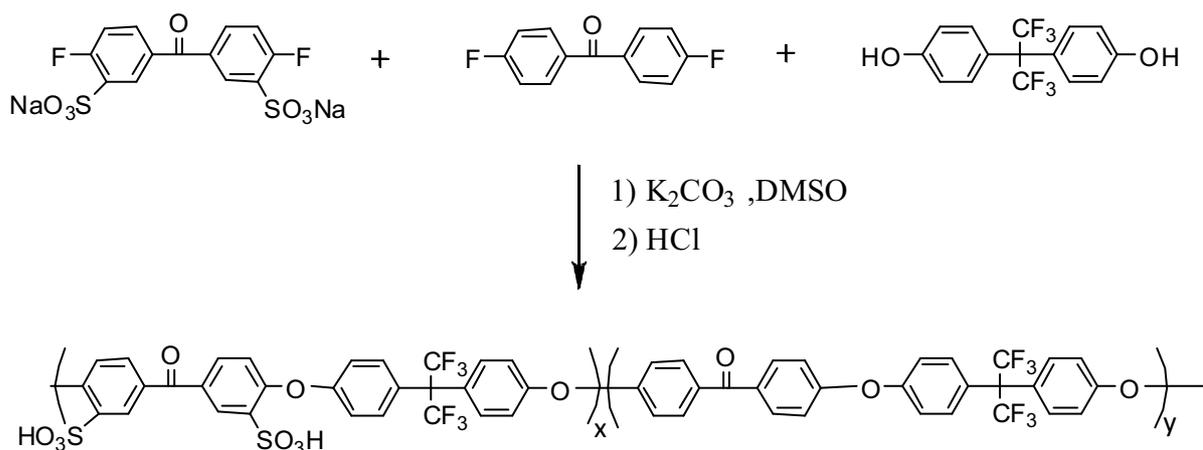


Schéma 1 – Synthèse du polyetherethercétone sulfoné (sPEEK)

La synthèse par polycondensation permet de contrôler directement la valeur de la CEI à partir du rapport molaire des co-monomères sulfonés/non-sulfonés introduits au départ. Le polymère préparé pour cette étude est un copolymère « statistique » et présente une CEI de 1.3 meq.g<sup>-1</sup>. Cette valeur de CEI confère à la membrane une conductivité protonique satisfaisante (>10mS.cm<sup>-2</sup>) et un taux de gonflement limité (de l'ordre de 20%wt entre 50 et 90°C après immersion dans l'eau).

La masse molaire moyenne en nombre (Mn) du polymère mesurée par SEC est de 73000 g.mol<sup>-1</sup> (masse molaire en équivalent polystyrène, comme l'ensemble des masses molaires qui sont présentées dans cette étude).

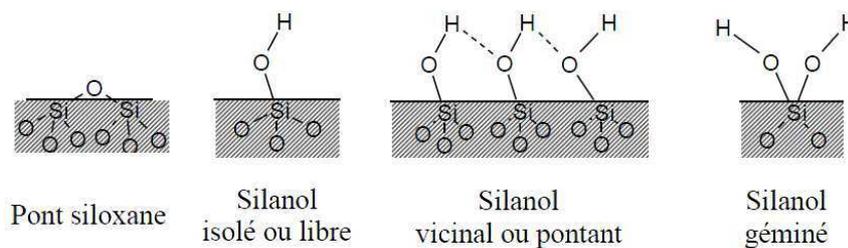
12. LE SUPPORT D'IMMOBILISATION

Le support d'immobilisation des molécules stabilisantes a été choisi pour satisfaire aux trois critères suivants :

- Etre stable chimiquement et neutre vis-à-vis de l'ensemble du système
- Etre fonctionnalisable (donc posséder des fonctions chimiques en surface permettant la création de liaisons covalentes avec les synthons stabilisants)
- Présenter une dimension nanométrique afin d'optimiser la dispersion du stabilisant dans la matrice polymère

La silice répond parfaitement à ce cahier des charges. Ce matériau est en effet connu pour être stable chimiquement et son application dans les membranes pour pile à combustibles a déjà été largement étudiée en raison de ses propriétés hygroscopiques (rétention d'eau à haute température <sup>1</sup>).

De plus, la silice présente une surface particulièrement propice à la fonctionnalisation. On y retrouve deux types de fonctions chimiques: les groupements siloxanes et les groupements silanols (Figure 1). Ces derniers (et plus particulièrement les sites silanols isolés et géminés) permettent la fonctionnalisation de la surface par des réactions de condensation conduisant à la création de liaisons covalentes Si-O-Si. La densité de silanols en surface d'une silice amorphe <sup>2</sup> est d'environ 5 OH.nm<sup>2</sup>.



**Figure 1** – Les différents groupements en surface de la silice <sup>3</sup>

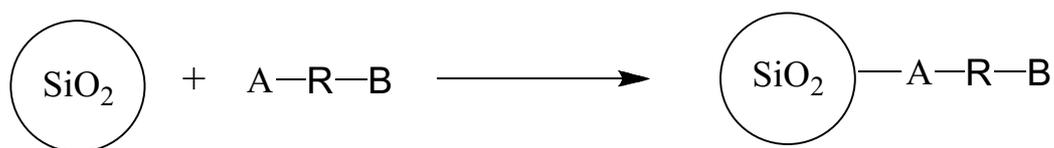
Les nanoparticules de silice commerciales sont disponibles sous forme pulvérulente ou en solution colloïdale. Afin d'atteindre la meilleure dispersion possible des nanocharges dans la matrice polymère (accessibilité optimale des sites réactifs) et de limiter leur impact sur la perméabilité ou la résistance mécanique des membranes, c'est une solution colloïdale de silice qui a été retenue pour

cette étude. La solution sélectionnée est commercialisée sous le nom Ludox® HS-30. La suspension de nanoparticules est stabilisée à l'aide de contre-ions de sodium dans une solution aqueuse à pH=9,8. La surface spécifique annoncée des nanoparticules est de  $\sim 220 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et leur diamètre moyen est d'environ 10nm.

### 13. LES SYNTHONS STABILISANTS

Les synthons doivent nécessairement présenter les deux groupements chimiques suivants:

- Un groupement permettant de greffer chimiquement le synthon à la surface des nanoparticules de silice (**A** – Figure 2)
- Une fonction chimique organosoufrée stabilisante (**B** – Figure 2)



**Figure 2** – Structure des greffons stabilisants et immobilisation sur la silice. A : fonction pontante, B : fonction chimique stabilisante, R : groupement alkyl (ou aryl).

#### 131 CHOIX DU GROUPEMENT DE GREFFAGE A

Les groupements chimiques permettant de fonctionnaliser la surface de la silice sont les *organosilanes*. Leur formule générale est  $\text{R}_n\text{SiX}_{(4-n)}$  (avec  $n=1,2$  ou  $3$ ) où R est un groupement non hydrolysable (porteur de la fonction chimique stabilisante B des synthons dans notre cas) et X est un groupement hydrolysable de type alcoxy, halogénure ou carboxylate. Les fonctions alcoxysilanes étant les plus couramment utilisées, elles ont tout naturellement été choisies pour cette étude et ont pour formule brute  $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{(4-n)}$ .

La fonctionnalisation de la silice s'effectue en plusieurs étapes (Figure 3). Dans un premier temps les fonctions alcoxysilanes sont hydrolysées en fonctions silanols qui vont s'adsorber en surface de la silice (physisorption). Dans un deuxième temps, les fonctions silanols des synthons et de la silice se condensent pour former des liaisons siloxanes liant chimiquement le synthon à la charge.

Sur une surface fonctionnalisée, des espèces simplement physisorbées cohabitent toujours avec les espèces liées par des liaisons covalentes. Ce sont les conditions expérimentales qui favoriseront plus ou moins la condensation totale des groupements alcoxysilane <sup>4</sup>.

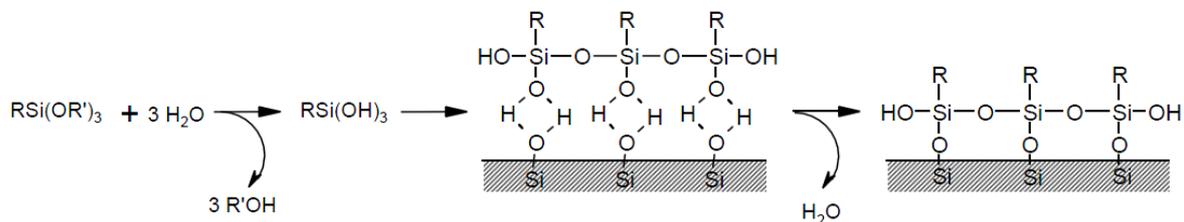


Figure 3 – Principe de la fonctionnalisation de la surface de silice par les alcoxysilanes <sup>3</sup>

Au cours de ce processus, l'alcoxysilane hydrolysé peut éventuellement réagir sur lui-même par auto-condensation pour former un dimère voire un oligomère. Les conditions de fonctionnalisation doivent donc être optimisées de façon à limiter ce phénomène au profit de la condensation en surface de la silice. A noter, dans la suite de ce document, tous les produits issus de l'auto-condensation des alcoxysilanes seront désignés par le terme d'*homopolymère*.

Un silane monofonctionnel  $R_3SiOR$  permet d'obtenir une monocouche sur la surface tandis que les silanes multifonctionnels  $R_nSi(OR')_{(4-n)}$  ( $n= 2$  ou  $3$ ) induisent un recouvrement plus dense et multicouche. C'est la raison pour laquelle les trialcoxysilanes ont été retenus pour cette étude.

## 132 CHOIX DES FONCTIONS CHIMIQUES STABILISANTES B

Les fonctions chimiques stabilisantes identifiées comme prometteuses au travers de l'étude bibliographique sont de type polysulfure et thiourée. Par conséquent les fonctions disulfures, tétrasulfures et thiourées ont été sélectionnées pour cette étude. Par ailleurs, il paraît raisonnable de penser que l'eau oxygénée (responsable de la dégradation chimique en pile) se forme ou diffuse au travers de la membrane par les zones hydrophiles. Dès lors, un stabilisant disulfure hydrophile (porteur d'une fonction acide sulfonique) a également été préparé afin de favoriser l'emplacement de cette charge dans les zones hydrophiles de la membrane et d'augmenter ainsi la probabilité de rencontre entre le stabilisant et l'eau oxygénée. Bien évidemment, parallèlement, ceci devrait également permettre d'accroître la conductivité protonique de la membrane hybride.

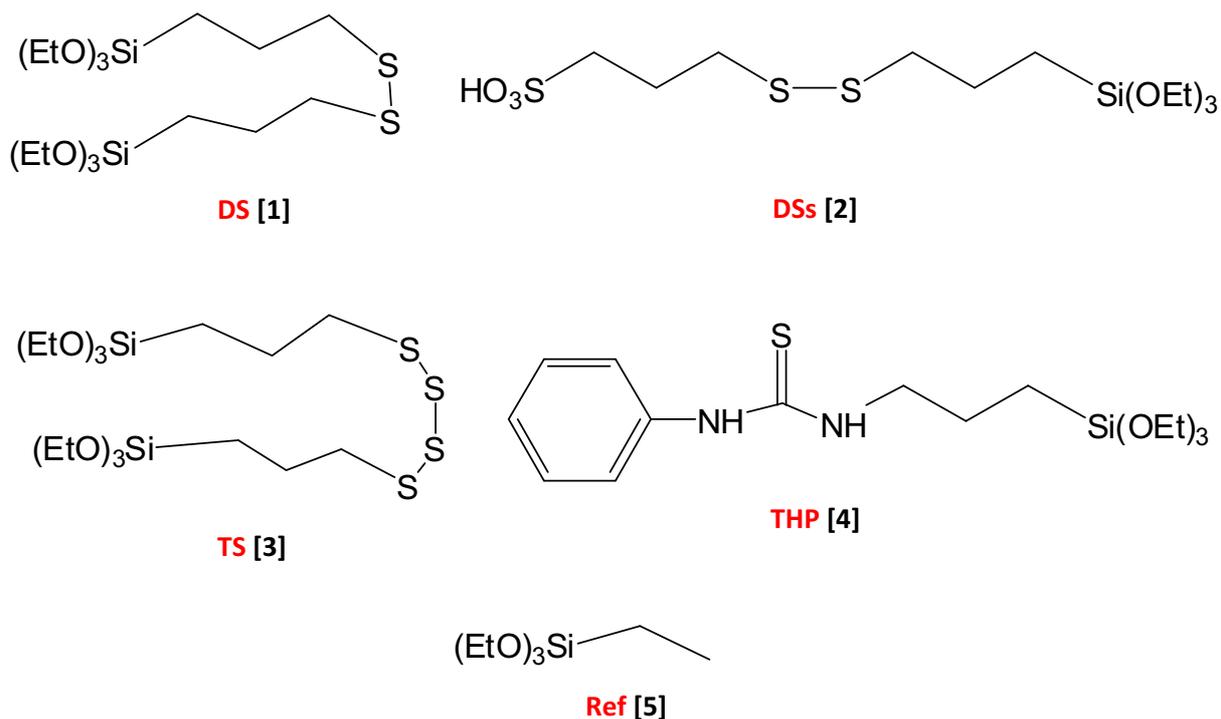


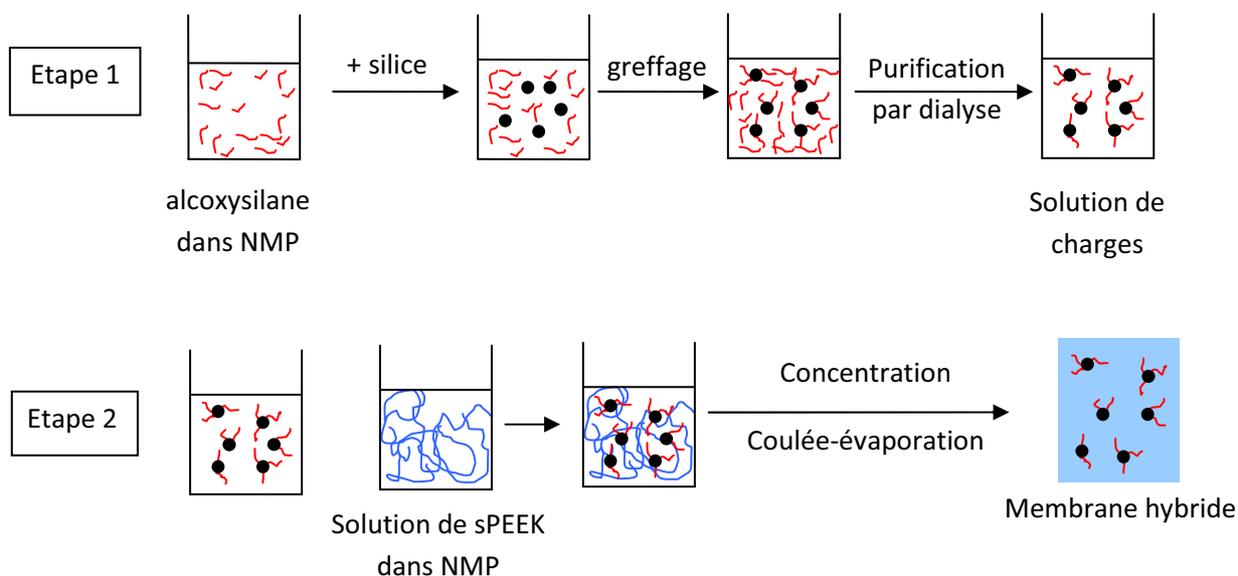
Figure 4 – Synthons DS, TS, DSs, THP et Ref

La Figure 4 rassemble les cinq synthons étudiés dans le cadre de cette étude : le synthon disulfure (DS), tétrasulfure (TS), disulfure sulfoné (DSs), phenylthiourée (THP) et enfin un groupement éthyl (Ref). Ce dernier synthon a été utilisé afin de préparer des charges de référence qui permettront d'évaluer l'effet de l'inclusion de charges (effet de volume) sur le vieillissement de l'ionomère, mais également de caractériser l'influence des groupements alkyles dans la stabilisation de la matrice (effet de surface). Ce dernier point est important car tous les greffons comportent des chaînes alkyles en plus des fonctions sulfurées. L'étude de la charge Ref permettra donc d'attribuer avec certitude l'effet de stabilisation observé aux seules fonctions organosulfurées.

#### 14. STRATEGIE DE MELANGE DES TROIS ELEMENTS

Afin de conserver l'excellente dispersion offerte par la solution colloïdale de silice, il était nécessaire d'éviter toute étape de récupération à sec puis de redispersion des charges durant le procédé de mise en œuvre des membranes hybrides. Cette étape intermédiaire favoriserait inévitablement la formation d'agglomérats dont la redispersion serait incertaine. La difficulté

majeure impliquée par ce protocole fut de trouver un solvant organique miscible à l'eau (solution colloïdale aqueuse), permettant la fonctionnalisation des nanoparticules de silice et permettant également la dissolution du polymère. Suite à de nombreux essais, la N-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP) s'est avérée être le solvant le plus adapté à ce protocole de préparation des membranes hybrides.



**Figure 5** – Protocole de préparation des membranes hybrides. Etape 1 - préparation des solutions de charges et Etape 2 – Préparation des membranes hybrides

La Figure 5 présente les deux étapes du protocole :

- *Préparation des solutions de charges* : L'alcoxy silane est mis en solution dans de la NMP puis la solution colloïdale de silice est ajoutée pour déclencher la réaction de fonctionnalisation. Une fois la réaction terminée, l'excès d'alcoxy silane est éliminé par dialyse dans la NMP.
- *Préparation des membranes hybrides* : La solution de charges obtenue est mélangée à une solution de SPEEK. Ce mélange est alors concentré par évaporation pour atteindre la concentration requise (20%wt) pour mettre en forme des membranes d'environ 50µm d'épaisseur par coulée-évaporation.

## II PREPARATION ET CARACTERISATION DES CHARGES

La préparation des charges est une étape importante car elle va directement influencer sur la nature des greffons accessibles en surface des nanocharges et la qualité de la dispersion des stabilisants dans les membranes hybrides. Cette partie présente les voies de synthèses utilisées pour préparer les synthons non commerciaux, puis la mise au point des conditions de fonctionnalisation de la silice et enfin les résultats de caractérisation des charges préparées. Les protocoles des synthèses présentées par la suite sont disponibles Annexe A.

### II.1. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES SYNTHONS

Parmi les synthons utilisés, seuls TS et Ref sont commerciaux. En revanche THP, DS et DSs ont été préalablement synthétisés.

#### II.1.1 THP

Le synthon préparé est la N-phényl,N'-[3-(triéthoxysilyl)propyl]thiourée (THP) [4], dont la synthèse est rapportée par *Ferrari et al.*<sup>5</sup>. Ce produit est obtenu par réaction entre le 3-aminopropyltriéthoxysilane [6] et la phénylisothiocyanate [7] dans l'éthanol à reflux (Schéma 2).

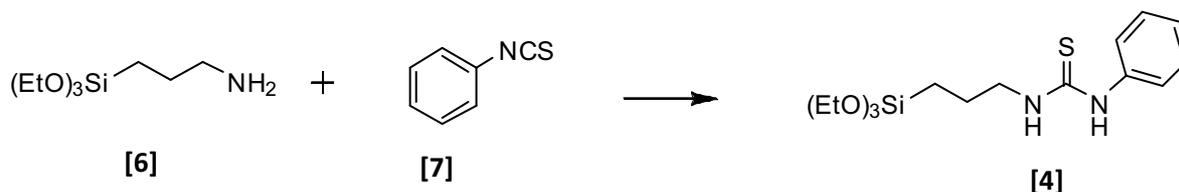
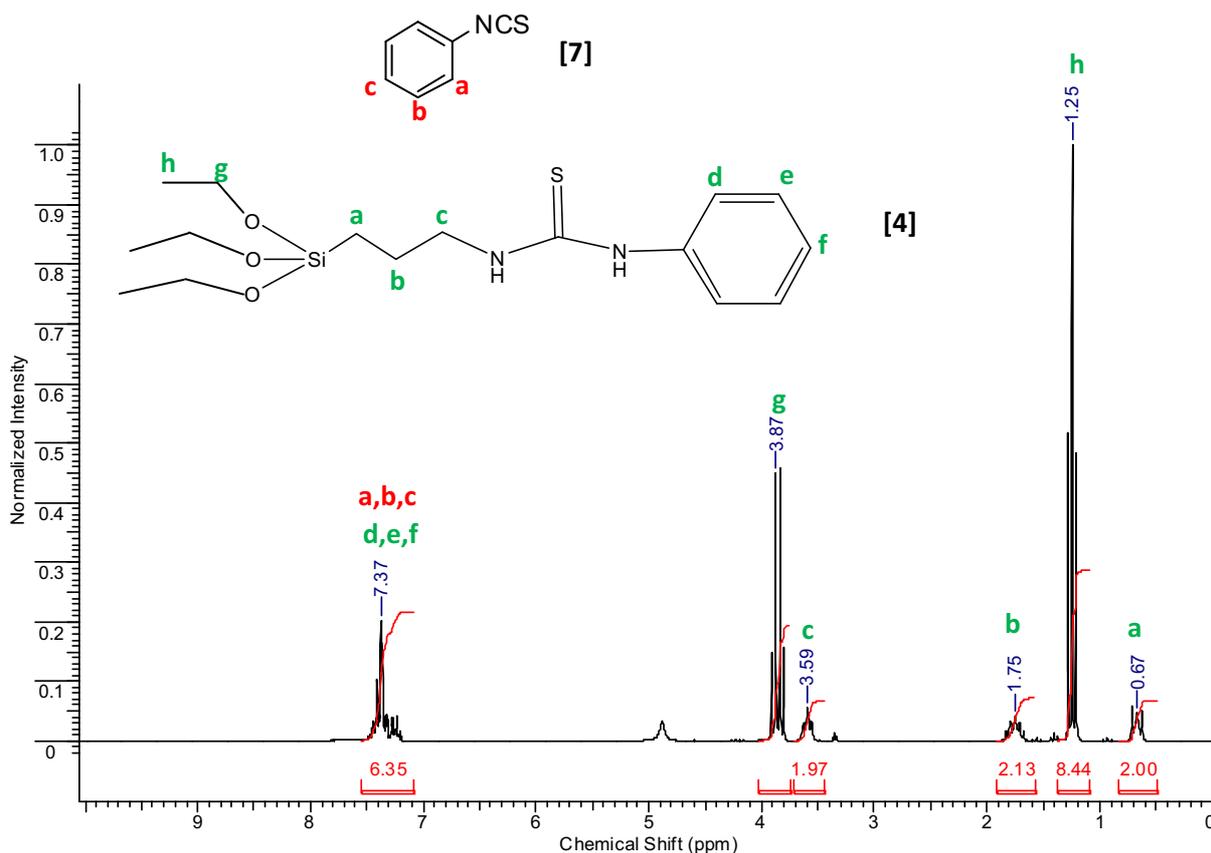


Schéma 2 – Synthèse du synthon THP

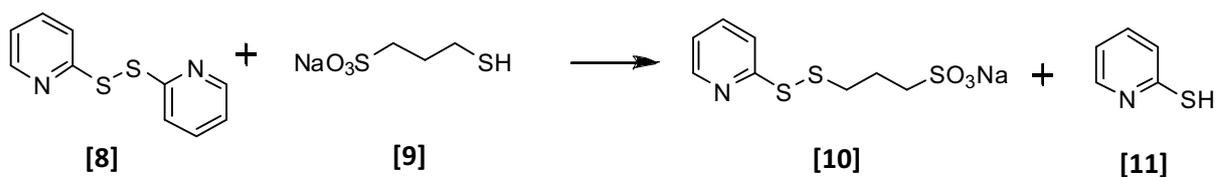
La structure du synthon a été confirmée par RMN <sup>1</sup>H (Figure 6). Cette analyse permet de détecter la présence de traces de phénylisothiocyanate résiduelles dans le produit final.



II12 DSs

Le synthon porteur d'une fonction disulfure et d'une fonction acide sulfonique est le 3-[(triéthoxysilylpropyl)disulfanyl]propane-1-sulfonate de sodium (DSs) [2]. Ce disulfure asymétrique a été obtenu par une synthèse en deux étapes:

- **Etape 1** : réaction d'échange entre la dithiodipyridine [8] et le 3-mercaptopropanesulfonate de sodium [9] dans le DMSO à  $50^\circ\text{C}$ . Cette réaction conduit à la formation d'un produit intermédiaire, le 3-(pyridin-2-yl)disulfanyl)propanesulfonate de sodium [10].



- **Etape 2** : Réaction d'échange entre le 3-(pyridin-2-yl)propanesulfonate **[10]** de sodium et le (3-mercaptopropyl)triéthoxysilane **[12]** dans le DMF à 60°C.

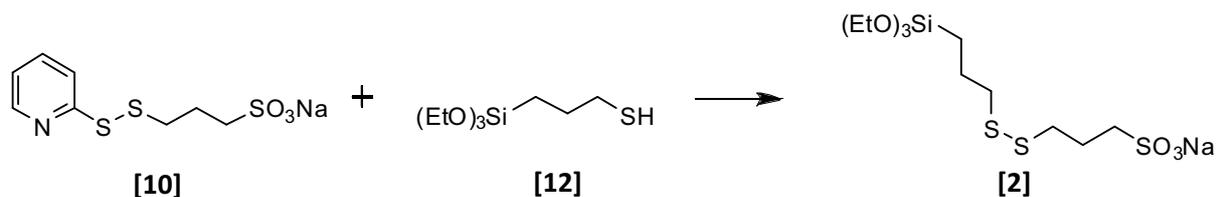


Schéma 4 – Etape 2 de la synthèse de DSs

La structure du synthon DSs **[2]** a été confirmée par RMN <sup>1</sup>H (Figure 7) et il apparaît que le produit final contient également du pyridinethiol **[11]** et du bis-3-sulfopropyl-disulfide (SPS) **[13]**.

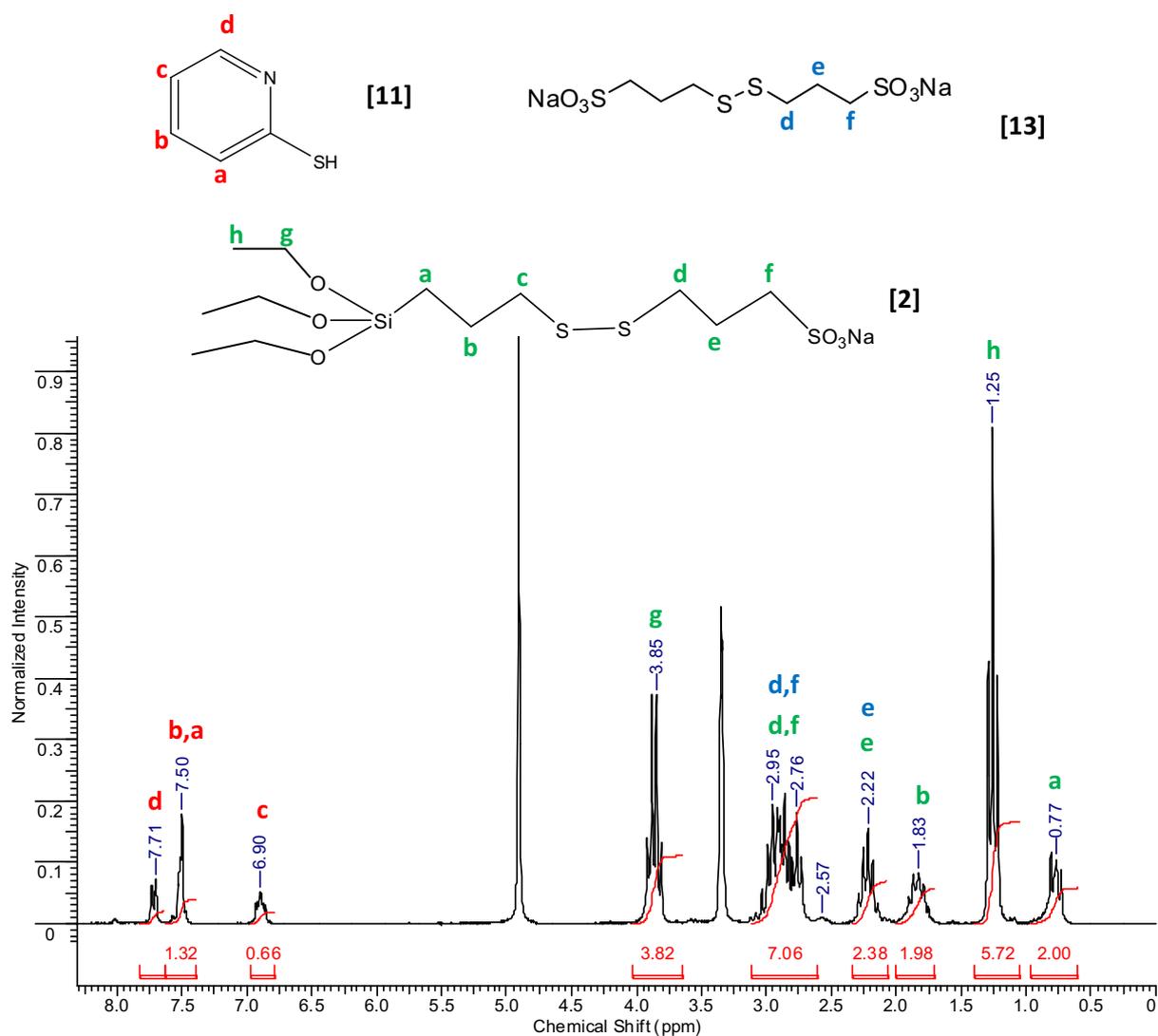


Figure 7 – Spectre RMN <sup>1</sup>H du synthon DSs dans le Méthanol d4 à 25°C

II13 DS

Le synthon DS [1] étant symétrique il a été préparé directement à partir du (3-mercaptopropyl)triéthoxysilane (SH) [12] par oxydation douce en milieu basique des fonctions thiols en disulfures<sup>6</sup>. La NMP présentant un caractère légèrement basique il a été possible d'effectuer la synthèse du synthon et son greffage en surface de la silice en une seule et même étape. Dans ces conditions, il est possible d'envisager les deux voies de formation des ponts disulfures présentées Figure 8.

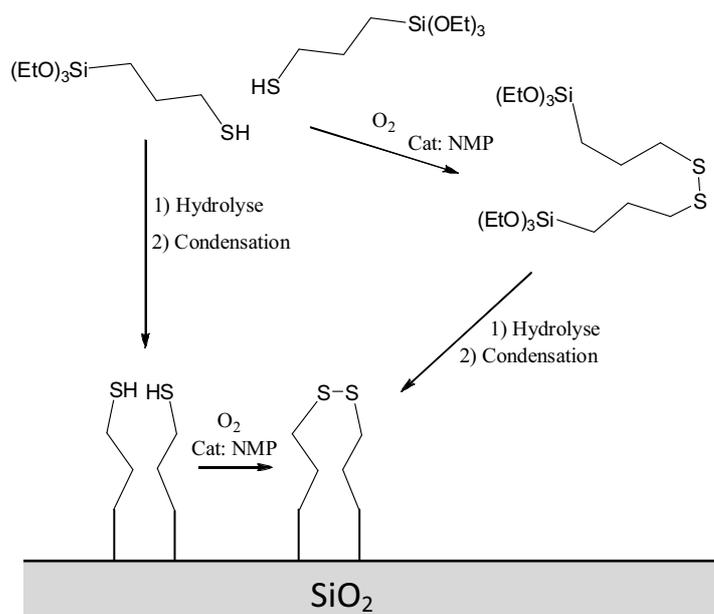


Figure 8 – Voies de formation des ponts disulfures à partir du synthon mercaptopropyltriéthoxysilane (SH)

Du fait du couplage de la synthèse du synthon et de la fonctionnalisation de la silice, le synthon DS n'a pas pu être isolé comme THP et DSs. Par conséquent il n'a pu être caractérisé qu'après greffage en surface des nanoparticules (cf partie II33-b).

## II2. FONCTIONNALISATION DES NANOPARTICULES DE SILICE

Le premier paramètre<sup>3</sup> influençant la réaction de fonctionnalisation des nanoparticules de silice est la *nature du solvant*. Généralement les réactions de fonctionnalisation sont réalisées en milieu organique et très souvent dans le toluène. La raison essentielle expliquant cela est que le

greffage en milieu aqueux favorise l'homopolymérisation des alcoxysilanes, ce qui complique la maîtrise du greffage. Il a également été observé qu'il est possible d'atteindre un fort taux de recouvrement en utilisant des solvants apolaires car l'alcoxysilane, une fois hydrolysé, présente très peu d'affinité avec le solvant apolaire et de ce fait a tendance à se condenser rapidement en surface de la silice. Dans notre cas, le choix du solvant a été imposé par le protocole de mise œuvre. La NMP est un solvant polaire et aura de ce fait plutôt tendance à limiter la condensation des silanes en surface de la silice. De plus, la solution colloïdale de silice utilisée dans cette étude étant une solution aqueuse, la présence d'eau dans le milieu est inévitable. Afin de minimiser le phénomène d'homopolymérisation des alcoxysilanes, la quantité d'eau du milieu a été limitée à un maximum de ~15%vol.

Les trois autres paramètres essentiels au contrôle de la réaction de fonctionnalisation sont *la concentration en alcoxysilane, le temps de réaction et la température*. Plus la concentration est élevée et plus le taux de recouvrement sera grand. Il existe cependant une concentration seuil à partir de laquelle le taux de recouvrement n'augmentera plus. Le *temps de réaction* dépend quant-à-lui essentiellement de la nature de l'alcoxysilane et peut varier de quelques minutes à plusieurs jours. D'une manière générale il semble qu'un temps de réaction plus long favorise les taux de condensation élevés. Cependant, certains auteurs ont déjà noté l'existence d'un temps de fonctionnalisation limite au-delà duquel le taux de recouvrement pouvait diminuer, la réaction étant réversible. Il faut donc trouver le temps de réaction le plus adapté. La *température* quant-à-elle va modifier les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation.

Ces trois derniers paramètres sont ceux qui ont été utilisés pour optimiser la fonctionnalisation des charges. Les conditions optimales de fonctionnalisation des charges TS dans la NMP ont été recherchées puis ajustées pour la préparation des autres charges en jouant sur la concentration, le temps et la température. Pour évaluer si les conditions de synthèses étaient satisfaisantes les critères suivants ont été utilisés: la formation ou non d'un gel pendant la synthèse, l'obtention d'une solution limpide ou trouble et la stabilité de la solution pendant l'étape de purification par dialyse (dépôt ou non de gel au fond du boudin de dialyse). Les conditions de synthèses retenues pour les différentes charges sont reportées Tableau 1.

	TS	SH (DS)	DSs	THP	Ref
T (°C)	80	86	86	86	100
Temps (h)	24	24	96	89	3
Volume de solution Ludox (ml)	1	1	1	1	1
Volume de NMP (ml)	5	10	5	10	10
Concentration en réactif (mol.ml <sup>-1</sup> )	1,65 x10 <sup>-4</sup>	7,51 x10 <sup>-5</sup>	1,20 x10 <sup>-4</sup>	7,64 x10 <sup>-5</sup>	1,02 x10 <sup>-4</sup>

Tableau 1 – Conditions de fonctionnalisation des charges TS, DS, DSs, THP et Ref

Toutes les solutions obtenues sont limpides à l'exception de celle obtenue avec le DSs. La fonctionnalisation avec ce synthon conduit à l'obtention d'une solution légèrement trouble mais tout de même stable durant le temps de la dialyse.

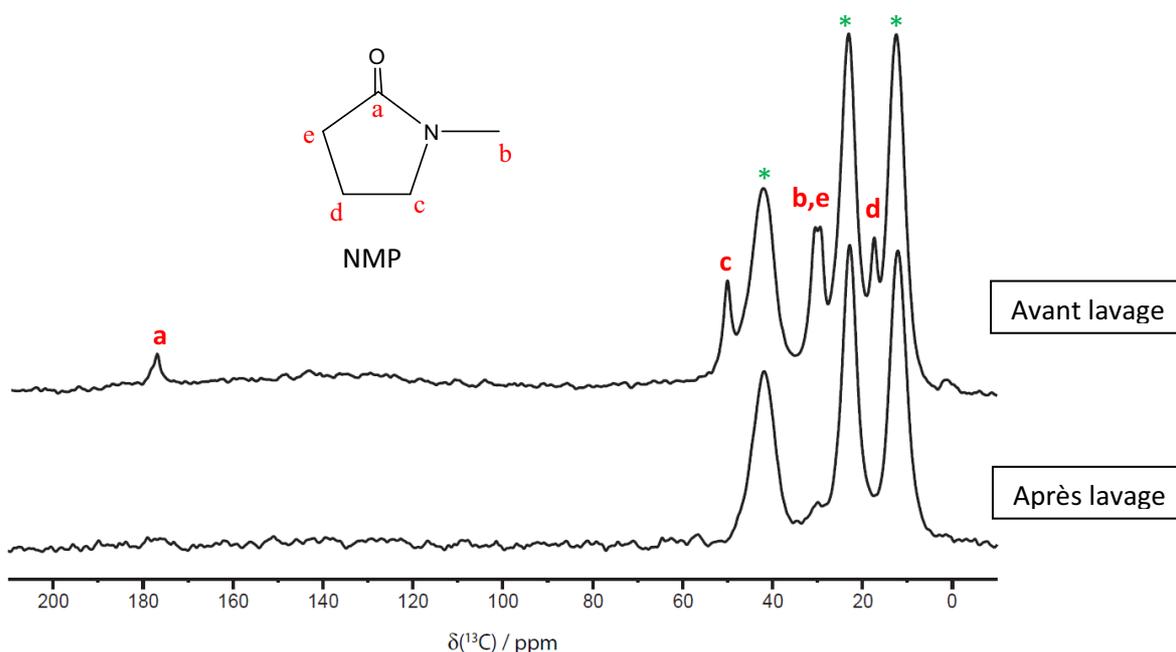
### II.3. CARACTERISATION DES CHARGES

La caractérisation des charges est une étape essentielle pour connaître précisément la nature des stabilisants qui seront introduits dans les membranes hybrides. Le premier objectif est de valider l'étape de fonctionnalisation de la surface de silice par la mise en évidence de la création de liaisons covalentes Si-O-Si entre les synthons et la silice. Cette analyse a été réalisée par RMN du solide <sup>29</sup>Si. Le deuxième objectif est de vérifier la nature chimique des greffons en surface des nanocharges et notamment l'absence de toute trace de dégradation. Compte tenu des conditions de synthèse/greffage appliquées pour les charges DS, cette analyse doit également permettre de vérifier si l'oxydation douce des thiols en disulfure a bien eu lieu. Ces caractérisations chimiques ont été réalisées par RMN du solide <sup>13</sup>C ainsi que par spectroscopie Raman et DRIFT. Le taux de fonctionnalisation de chacune des charges a été déterminé par analyse thermogravimétrique et analyse élémentaire. Enfin, une analyse granulométrique par diffusion de la lumière a été réalisée sur les solutions de charges afin de connaître le degré de dispersion des charges après l'étape de fonctionnalisation. A l'exception de cette dernière analyse, toutes les caractérisations ont été

réalisées sur les charges à l'état sec. Cette partie commence donc par une présentation du protocole de préparation des échantillons analysés.

### II31 PREPARATION DES CHARGES POUR LES ANALYSES

Les charges en solution ont été recueillies à l'état sec par évaporation de la NMP à 90°C sous flux d'Argon.



**Figure 9** – Spectre RMN solide  $^{13}\text{C}$  CPMAS des charges TS avant et après lavage. Signal du greffon TS (\*)

Les traces de NMP résiduelles en surface des charges pouvant induire des erreurs sur l'évaluation du taux de greffage mais également gêner l'analyse des résultats obtenus par RMN  $^{13}\text{C}$ , les charges ont été lavées à quatre reprises pendant une heure dans l'eau à 80°C sous agitation (récupération des charges par centrifugation). Ce protocole de lavage a été validé par un suivi par RMN  $^{13}\text{C}$  de la disparition des bandes caractéristiques de la NMP sur les charges TS (Figure 9) puis appliqué à l'ensemble des charges.

II32 ANALYSE DU PROFIL DE GREFFAGE PAR RMN  $^{29}\text{Si}$  DU SOLIDE

a RAPPELS SUR LES SPECTRES RMN  $^{29}\text{Si}$  DE SILICE FONCTIONNALISEE

L'analyse RMN du silicium est couramment utilisée pour caractériser le greffage de particules de silice. En effet, cette technique permet de différencier les liaisons Si-O-Si en fonction de leur environnement. Les pics à -90ppm, -100ppm et -110ppm sont attribués aux atomes de Silicium de types  $Q_2$ ,  $Q_3$  et  $Q_4$  (Figure 10). Une fonctionnalisation de la surface conduit à l'apparition de sites T attribués aux atomes de silicium des alcoxy-silanes (Figure 11 et Figure 12). Ils se différencient des sites Q par le fait qu'ils comportent une liaison Si-R. Le déplacement chimique des sites T varie suivant le degré de condensation du groupement silane. Ils sont nommés  $T_n$ , n correspondant au nombre de liaison Si-O-Si formées (n=0, 1, 2 ou 3). Ces sites apparaissent généralement entre -80 et -30ppm.

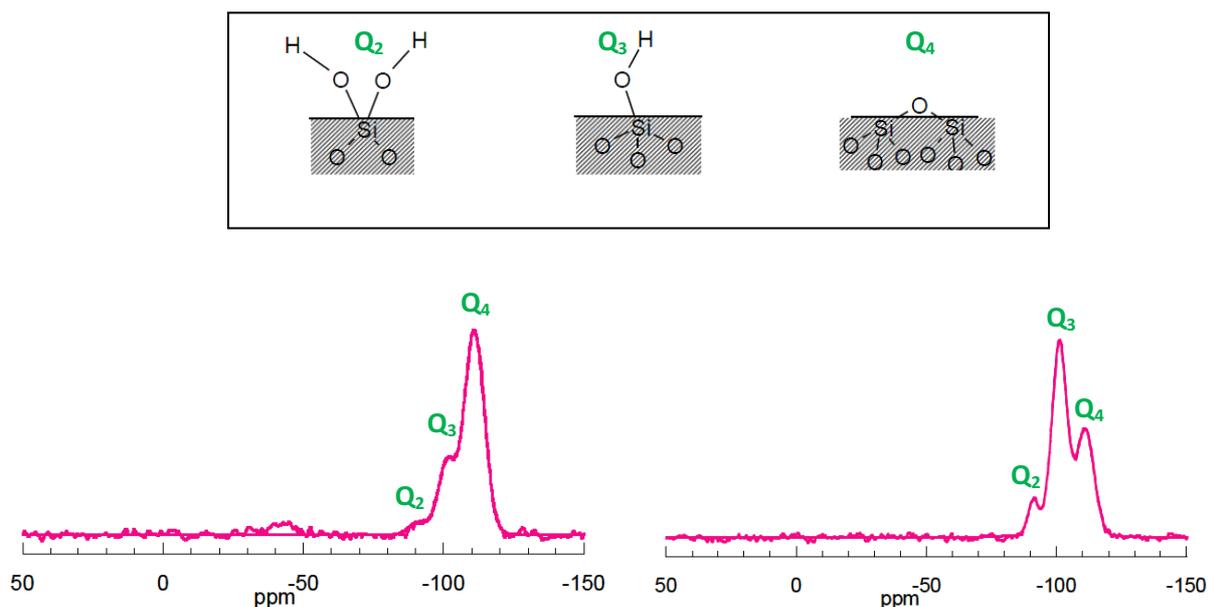


Figure 10 - Spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS (a) et CPMAS (b) de la silice <sup>3</sup>

Les analyses RMN du solide peuvent être effectuées par excitation directe (spectre MAS magic-angle spinning) ou par polarisation croisée (CPMAS cross-polarization magic angle spinning). Ce dernier mode est principalement utilisé car il permet de réduire considérablement le temps d'analyse. Toutefois, le spectre obtenu n'est, en toute rigueur, pas quantitatif. En effet, cette analyse

repose sur un transfert de polarisation entre les protons et l'atome adjacent analysé (Si ou C). De fait, les atomes de Si entourés de protons (groupements silanols de surface) apparaîtront beaucoup plus intensément que les atomes de silicium au cœur des nanoparticules de silice. La Figure 10 illustre ce propos en comparant les spectres MAS et CPMAS de la silice<sup>3</sup>. Par excitation directe (MAS), le signal le plus intense est attribué aux sites Q<sub>4</sub>, plus abondants au cœur de la silice. En revanche, par polarisation croisée (CPMAS), c'est le signal attribué aux sites Q<sub>3</sub> (sites protonés) qui apparaît plus intense. Dans cette étude, l'ensemble des spectres a été obtenu par polarisation croisée.

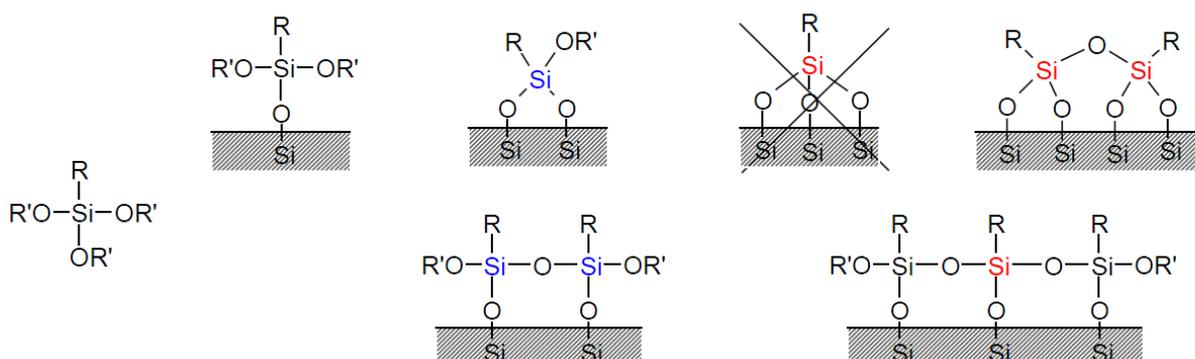
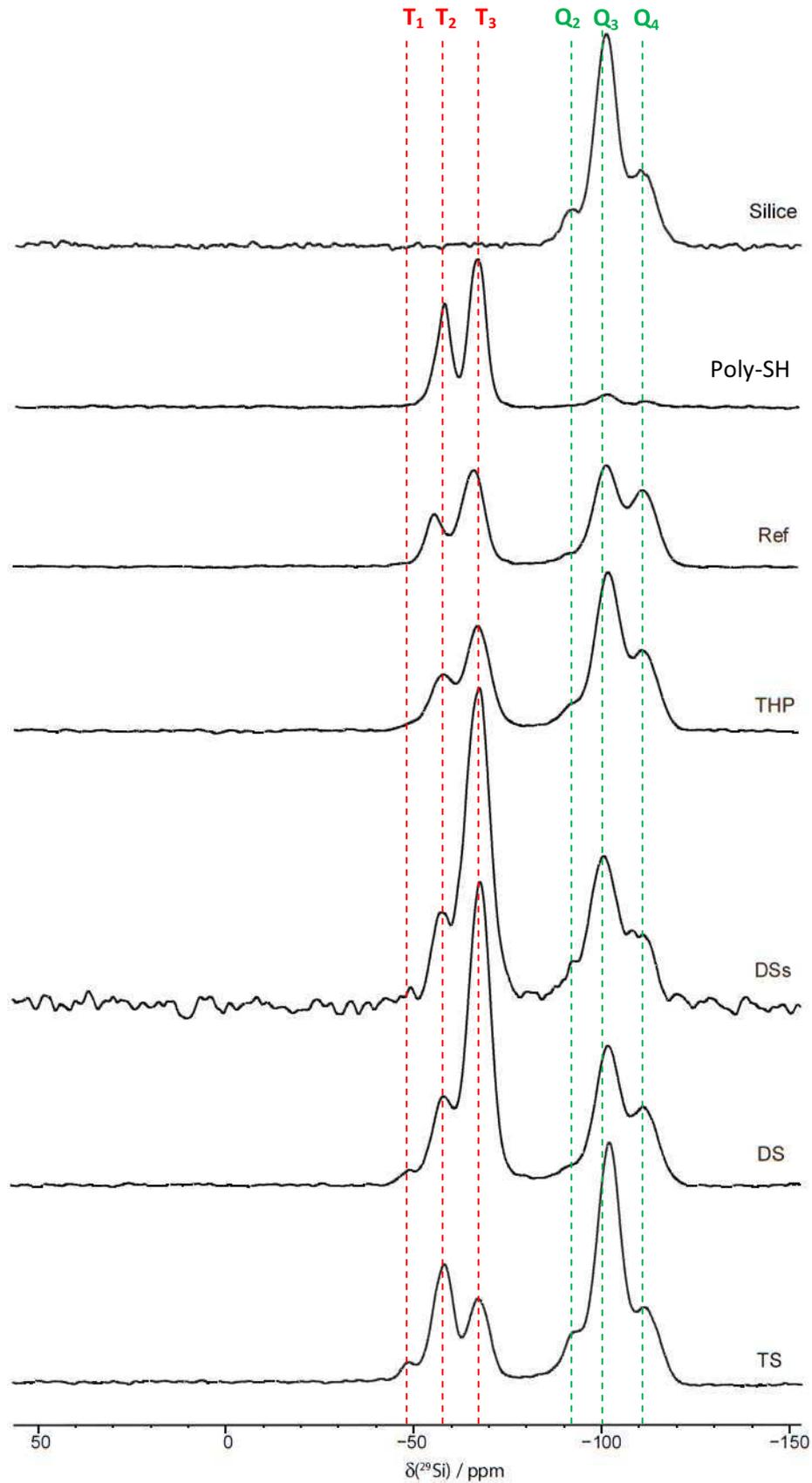


Figure 11 – Sites T caractéristiques de la condensation d'organosilanes

#### b CARACTERISATION DES CHARGES DS, TS, DSS, THP ET REF

La Figure 12 présente les spectres <sup>29</sup>Si CPMAS obtenus pour la silice vierge ainsi que pour chacune des charges fonctionnalisées. De plus le spectre d'un homopolymère poly-SH préparé à partir du mercaptopropyltriéthoxysilane a également été ajouté. Ce synthon est le même que celui utilisé pour préparer DS mais cette fois il a été simplement été auto-condensé dans de l'eau en présence d'une faible quantité de silice (pour catalyser la réaction) afin de pouvoir comparer les signaux T d'un homopolymère avec ceux des charges fonctionnalisées.

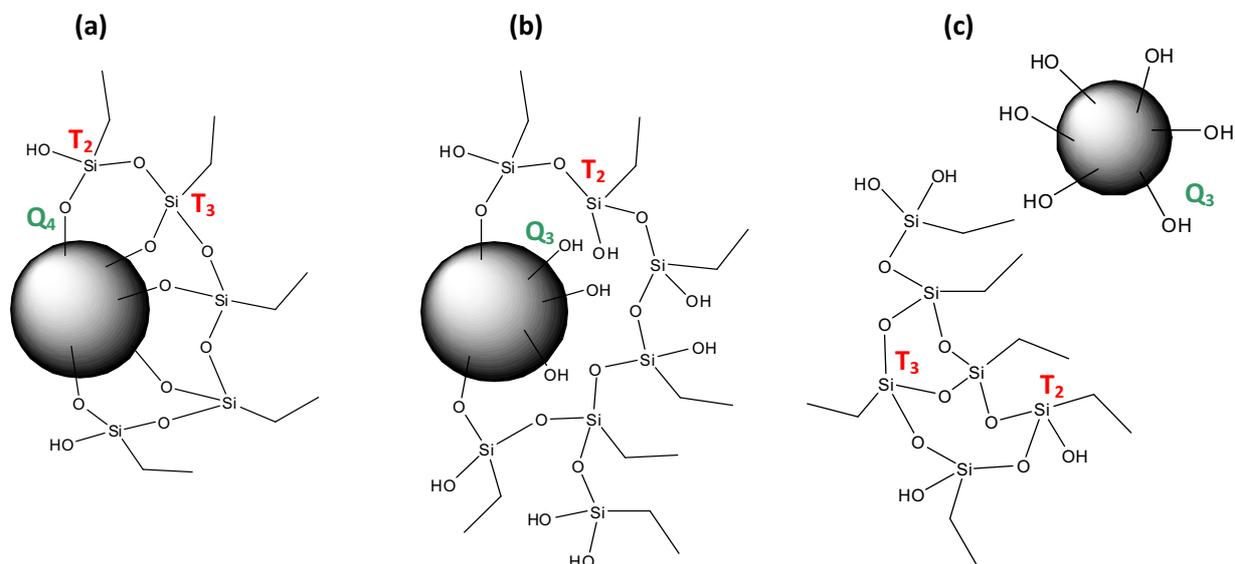
Tous les spectres présentés sur la Figure 12 sont normalisés par rapport à l'intensité des sites Q<sub>4</sub> correspondant aux atomes de silicium impliqués dans quatre liaisons Si-O-Si. Le spectre de DSs présente un rapport signal/bruit plus faible en raison d'un temps d'accumulation plus court que pour les autres charges.



**Figure 12** - Superposition des spectres RMN solide  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS de la silice et des charges TS, DS, DSs, THP et Ref ainsi que d'un polysiloxane de mercaptopropyltriéthoxysilane (Poly-SH). Spectres normalisés par rapport à l'intensité du pic  $Q_4$ .

La première constatation est que des sites de type T sont bien présents sur chacune des charges fonctionnalisées. Ceci est conforme à nos attentes et prouve que les synthons sont bien présents à la surface des charges. L'absence totale de sites  $T_0$  prouve qu'il n'y a pas (ou très peu) de synthons n'ayant pas réagi et étant simplement adsorbés à la surface de la silice. Toutes les fonctions alcoxysilanes se sont hydrolysées et condensées à un degré plus ou moins élevé laissant apparaître majoritairement des sites  $T_2$  et  $T_3$ .

D'une manière générale on observe que les signaux de types T sont très intenses ce qui laisse penser que le taux de fonctionnalisation de ces charges doit être élevé. A l'exception de TS toutes les charges présentent un ratio  $Q_3/Q_4$  (atomes de Si des silanols de surface/atomes de Si au cœur de la silice) inférieur à celui de la silice seule. Cette observation couplée au fait que des sites  $T_n$  ( $n \neq 0$ ) sont observables sur toutes les charges, prouve le greffage par liaison covalente des synthons DS, DSs, TS, THP et Ref à la surface des nanoparticules de silice. Parmi toutes les charges, la référence (Ref) est celle qui présente le rapport  $Q_3/Q_2$  le plus faible ce qui implique un recouvrement particulièrement dense des charges par ce greffon. Ceci s'explique probablement par le faible encombrement stérique des greffons Ref qui permet un recouvrement optimal de la surface de silice. On observe également que toutes les charges à l'exception de TS présentent un profil de fonctionnalisation fortement condensé  $T_3 > T_2 \gg T_1$ . La présence majoritaire de sites  $T_3$  est cohérente avec les conditions de concentrations en alcoxysilanes élevées pendant la synthèse qui sont connues pour favoriser un recouvrement dense de la surface des nanoparticules<sup>3,4</sup>.



**Figure 13** – Différents types de recouvrement de la silice : (a) recouvrement idéal d'une charge de silice par une monocouche de greffon – (b) recouvrement moins dense d'une surface avec formation d'oligomères – (c) mélange de nanoparticules de silice non fonctionnalisées et d'oligomères de l'alcoxysilane

A l'inverse, la charge TS présente un profil  $T_2 > T_3 \gg T_1$ . Pour comprendre les différences observées entre TS et les autres charges il est nécessaire de rappeler que l'on ne peut pas différencier des sites T appartenant à un homopolymère formé à partir des alcoxysilanes, de sites T liés à la surface de la silice. Ceci est parfaitement illustré par l'analyse du polysiloxane SH qui offre un profil de sites T identiques à celui des autres charges malgré l'absence quasi-totale de silice. Seule la diminution simultanée des sites  $Q_3$  et l'apparition des sites T permet de prouver que la surface de la silice est bien greffée. Or dans le cas des charges TS le rapport  $Q_3/Q_4$  est quasiment identique à celui de la silice vierge.

La Figure 13 présente trois types de recouvrement de la silice permettant de comprendre ce qui peut différencier les charges. Le cas (a) correspond au cas idéal d'un recouvrement dense. Dans ce cas le spectre obtenu présente un ratio  $Q_3/Q_4$  minimal et une majorité de sites  $T_3$ . Ce cas est proche de celui des charges DS, DSs, THP et Ref. Bien entendu, cette représentation est idéale et il est probable que dans la réalité des oligomères partiellement condensés soient également présents sans toutefois affecter de manière significative la densité de recouvrement de ces charges.

Le cas (b) est plus complexe et implique un recouvrement de la surface moins dense que le cas précédent ( $T_2 > T_3$ ). Dans ce cas des oligomères sont liés à la surface par des liaisons siloxanes et de nombreux groupements silanols n'ayant pas réagi sont encore présents en surface ( $Q_3/Q_4$  élevé). Ce cas est très probablement celui de la charge TS. Deux facteurs peuvent expliquer la différence de comportement du synthon TS: Son encombrement stérique important qui limite le nombre de greffons immobilisables en surface de la silice et la présence de deux extrémités organosililées favorisant son autocondensation et donc la formation d'oligomères autour de la charge. Il est d'ailleurs intéressant de noter que le profil de DS est différent de celui de TS probablement car dans le cas de DS le synthon de départ ne comporte qu'une seule fonction trialcoxysilane.

Le cas (c) représente un cas limite qu'il est rigoureusement impossible d'exclure. Dans ce cas extrême le synthon TS s'autocondense exclusivement et les nanoparticules de silice ne sont pas du tout fonctionnalisées. Physiquement ceci pourrait correspondre à une encapsulation des nanoparticules de silice dans un homopolymère de TS sans qu'il n'y ait aucune liaison chimique entre la charge et l'homopolymère (sinon ceci serait équivalent au cas b), ou bien simplement à un mélange de nanoparticules de silices avec des nanoparticules d'homo-TS. Cependant, au regard de l'évolution des spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  CPMAS de ces charges au cours du vieillissement (cf chapitre IV) ce mélange physique semble exclu.

Avant de terminer cette partie sur le profil de fonctionnalisation des charges il reste à souligner un point important. Comme cela a été précisé précédemment, les charges ont été analysées après évaporation de la NMP à 90°C sous flux d'Argon pour pouvoir les obtenir à l'état sec. Or, il est connu<sup>3, 7</sup> qu'un traitement thermique entre 80°C et 200°C peut augmenter le taux de condensation des greffons partiellement liés ou simplement physisorbés en surface de la silice. Ainsi le recouvrement des charges analysées peut être plus dense que celui des charges encore en solution qui n'ont pas subi de traitement thermique. Toutefois il n'est pas exclu que cette post-condensation puisse également se produire lors de la mise en forme des membranes hybrides (traitement thermique jusqu'à 180°C - cf chapitre III).

### II33 ANALYSE CHIMIQUE DES GREFFONS EN SURFACE DES CHARGES PAR RMN <sup>13</sup>C DU SOLIDE, RAMAN ET DRIFT

#### a SELECTION DES TECHNIQUES D'ANALYSE

##### ❖ *RMN solide <sup>13</sup>C CP-MAS*

L'analyse RMN <sup>13</sup>C a été sélectionnée afin de contrôler l'intégrité de la structure des greffons. Tout comme pour l'analyse RMN <sup>29</sup>Si RMN les analyses ont été effectuées par polarisation croisée.

##### ❖ *Spectroscopie Raman*

La spectroscopie Raman a été sélectionnée afin de confirmer la présence des fonctions chimiques désirées à la surface des charges. Cette technique est particulièrement adaptée à l'analyse des fonctions thiols et polysulfures car les bandes attribués aux liaisons S-S, C-S et S-H y apparaissent plus intensément que par spectroscopie infrarouge. De plus les liaisons Si-O-Si particulièrement intenses dans la région 1300-1000 cm<sup>-1</sup> en infrarouge rendent quasiment inexploitable cette région du spectre tandis qu'en Raman l'intensité de ces bandes est beaucoup plus modérée.

##### ❖ *Spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (DRIFT)*

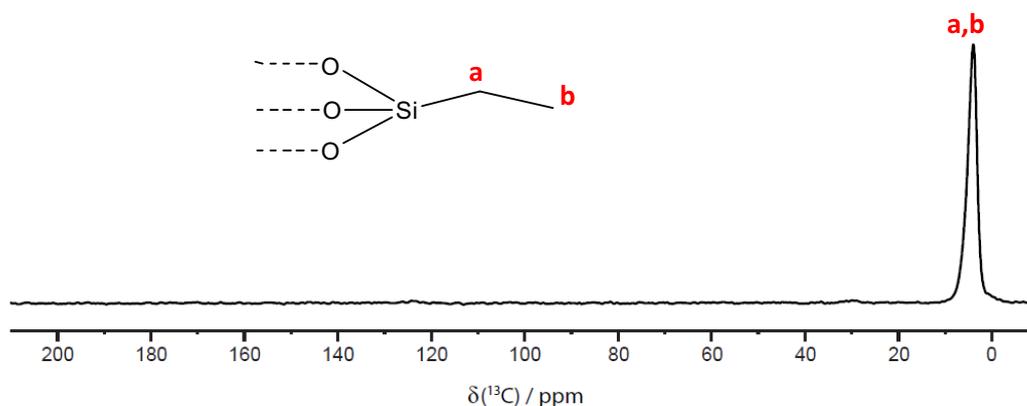
La spectroscopie infrarouge a été utilisée car elle apporte des informations complémentaires à l'analyse Raman notamment grâce à une sensibilité accrue à certaines fonctions chimiques (notamment carbonyles). Afin de minimiser l'absorption du support (silice) les analyses ont été faites par réflexion diffuse.

b ANALYSE CHIMIQUE DES CHARGES

Afin de faciliter l'interprétation des résultats, seuls les signaux caractéristiques des greffons présents en surface des nanoparticules de silice seront décrits. Par ailleurs pour éviter toute redondance entre les analyses Raman et DRIFT, seules les analyses Raman sont présentées sauf si les analyses DRIFT apportent des informations spécifiques. Néanmoins l'ensemble des spectres et des attributions sont reportées Annexe C.

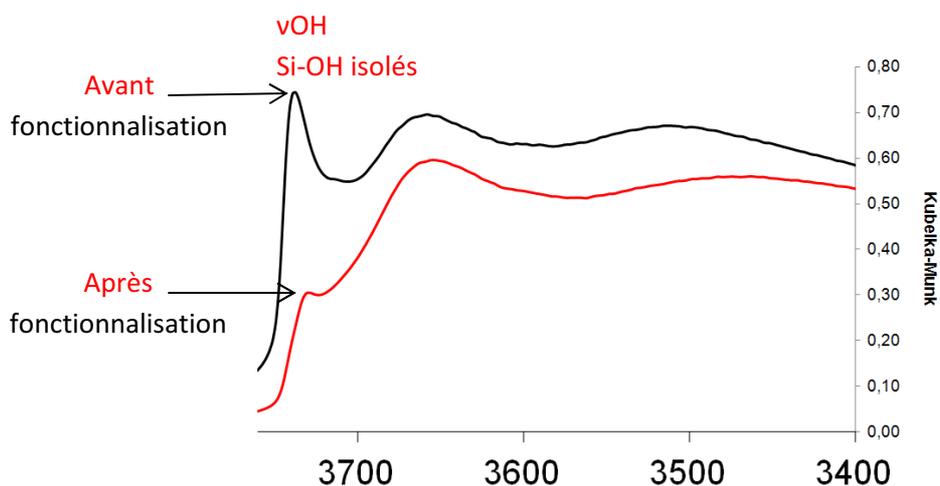
❖ *Ref*

Le groupement éthyl présent en surface de la charge Ref a été clairement mis en évidence par RMN  $^{13}\text{C}$  comme le montre le spectre Figure 14. Le pic large asymétrique à 4 ppm correspond aux signaux rapprochés des deux carbones de la chaîne alkyle (6.5 et 2.4 ppm<sup>8</sup>). En revanche, aucun signal attribuable aux groupements ethoxy n'est observé ( $-\text{CH}_2-$  18 ppm et  $-\text{CH}_3$  58 ppm<sup>8</sup>) démontrant une hydrolyse complète des fonctions alcoxysilanes au cours de la fonctionnalisation.



**Figure 14** – Spectre RMN solide  $^{13}\text{C}$  CPMAS de la charge Ref

La présence et l'intégrité du groupement éthyl en surface de la charge de silice ont également été confirmées par les analyses Raman et DRIFT (Annexe C2). Par ailleurs, l'analyse DRIFT apporte une preuve indirecte de la création de liaisons covalentes entre le greffon et la surface de la silice. En effet comme le montre la Figure 15, en comparant le spectre de la silice non fonctionnalisée avec celui des charges Ref il est possible d'observer que la bande à  $3731\text{cm}^{-1}$  correspondant aux silanols isolés diminue fortement en intensité.



**Figure 15** – Comparaison de la région 3750-3400  $\text{cm}^{-1}$  des spectres DRIFT de la Silice non fonctionnalisée (noir) et de la charge Ref (rouge)

Ceci est parfaitement cohérent avec la réaction de fonctionnalisation qui fait disparaître les sites silanols pour créer des liaisons siloxanes. Cette observation est valable pour toutes les charges préparées.

#### ❖ DS

La caractérisation chimique des charges DS porteuses des fonctions disulfures est particulièrement importante car elle doit permettre de confirmer que l'oxydation douce des fonctions thiol en disulfures a bien eu lieu pendant l'étape de fonctionnalisation. Afin de le vérifier le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  des charges DS a été comparé avec celui de l'échantillon poly-SH (homopolymère du mercaptopropyltriéthoxysilane) (Figure 16). La superposition des deux spectres met en évidence des différences significatives: Le spectre de poly-SH (vert) ne comporte que deux pics à 13 et 28 ppm, le premier étant caractéristique du carbone en  $\alpha$  du Si et le second résultant de la convolution des signaux caractéristiques des carbones en  $\alpha$  et  $\beta$  de la fonction thiol. En revanche, le spectre de la charge DS (noir) présente trois pics à 12, 23 et 42 ppm qui correspondent parfaitement aux signaux attendus. Ceci confirme que le synthon SH utilisé pour la synthèse de DS a bien subi une modification chimique pendant l'étape de fonctionnalisation dans la NMP et très probablement a conduit à la création d'un pont disulfure.

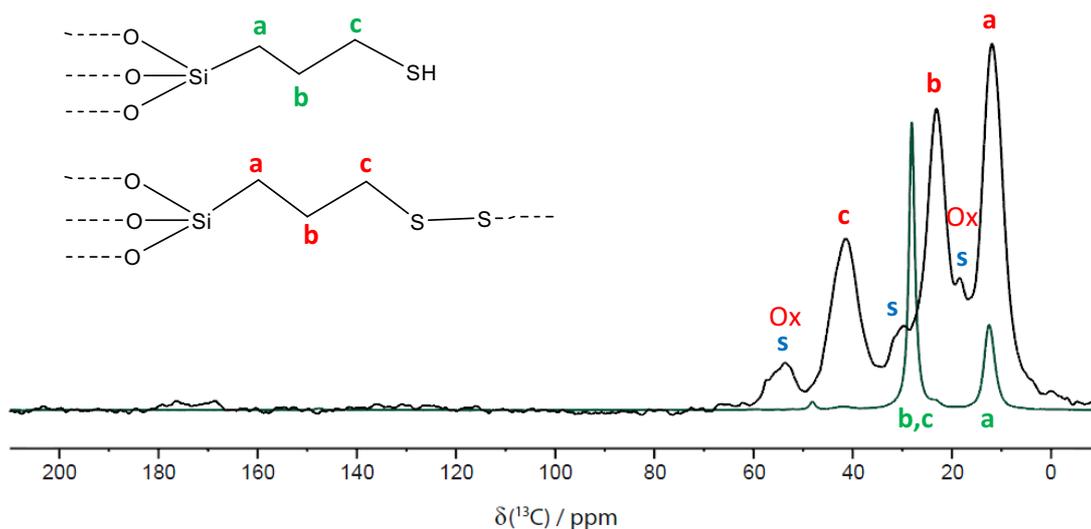


Figure 16 – Spectre RMN solide  $^{13}\text{C}$  CPMAS de la charge DS

L'analyse Raman (Figure 17) a tout d'abord permis de confirmer l'intégrité du greffon grâce aux bandes caractéristiques des groupements  $\text{CH}_2\text{-S}$  et  $\text{CH}_2\text{-Si}$  respectivement à  $1252$  et  $1305\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes à  $512$  et  $524\text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques des liaisons S-S, permettent également de confirmer avec certitude la présence des fonctions disulfures à la surface des charges DS. Il est d'ailleurs intéressant de noter que ces deux bandes correspondent à des conformations particulières des groupements  $\text{-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-}$  et que l'intensité particulièrement élevée de la bande à  $512\text{ cm}^{-1}$  traduit qu'une de ces deux conformations est nettement majoritaire. La Figure 18 rappelle les trois conformations possibles pour ces groupements et il apparaît que la conformation GGG (gauche gauche gauche) est la conformation majoritairement présente en surface de ces charges. Cette observation a déjà été rapportée par *Okabayashi et al.*<sup>9</sup> qui ont étudié par Raman et DRIFT des systèmes très proches des charges DS. Ils expliquent que la simplicité du signal attribué aux vibrations d'élongation des groupements méthylène des chaînes alkyles (un seul pic large à  $2907\text{ cm}^{-1}$ ) est également une conséquence de cette conformation majoritaire.

En comparant nos résultats avec leurs travaux il apparaît que le spectre Raman de la charge DS est très proche de celui d'une charge obtenue en milieu très concentré (recouvrement dense de la surface) et concorde parfaitement avec celui d'un poly-SS (homopolymère de poly-SH oxydé pour former des ponts disulfures). Cette similarité du spectre de la charge DS avec celui d'un homopolymère poly-SS tend à prouver que des oligomères doivent être présents en surface de la charge DS.

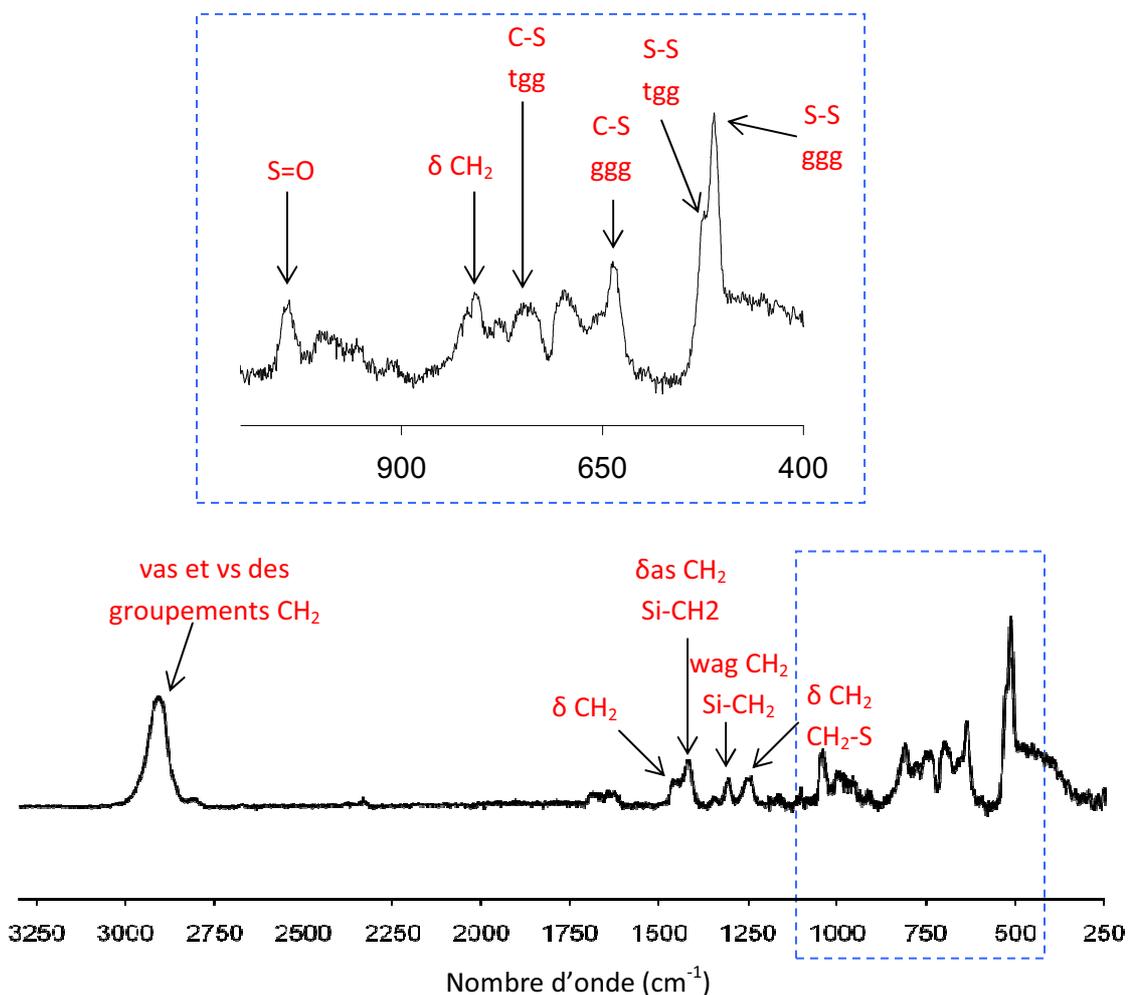


Figure 17 – Spectre Raman de la charge DS. Encart : région 1100-400  $\text{cm}^{-1}$

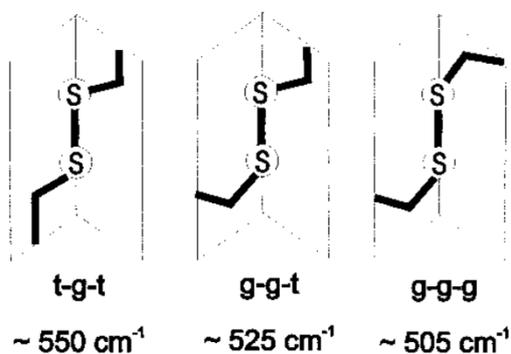
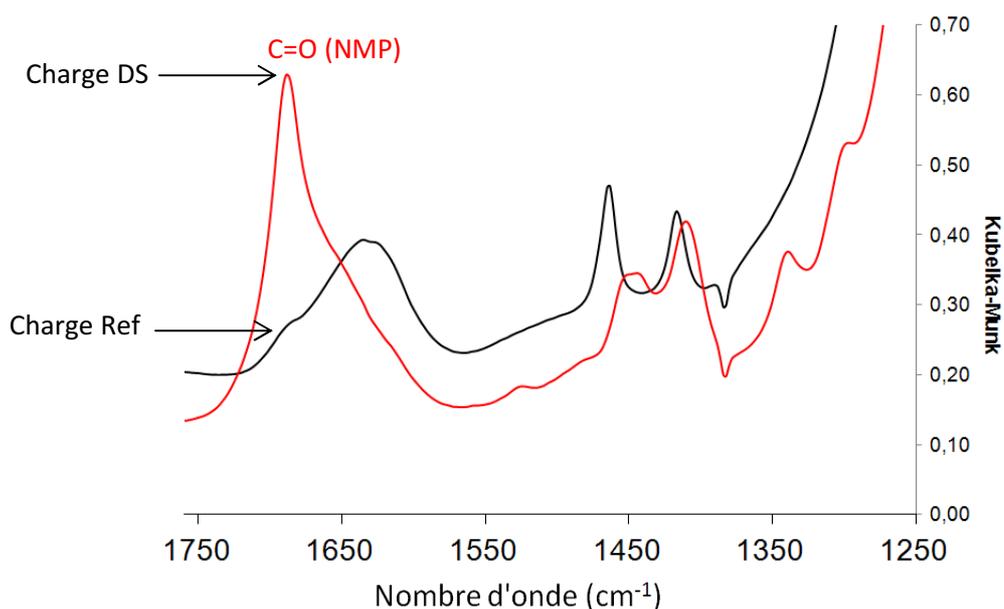


Figure 18 – Conformations TGT, TGG et GGG des groupements  $-\text{CH}_2\text{-SS-CH}_2-$ <sup>10</sup>

### PRESENCE DE NMP ET FONCTIONS THIOL RESIDUELLES :

Bien qu'ayant subi le même protocole de lavage que les autres charges, la charge DS présente à sa surface une plus grande quantité de NMP résiduelle. Ceci est clairement mis en évidence par les spectres DRIFT (fonction carbonyle de la NMP - Figure 19) et RMN  $^{13}\text{C}$  (Figure 16 – « s ») et traduit une affinité particulière entre la NMP et la surface de la charge DS. Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que le signal de la NMP apparaissant sur le spectre RMN de cette charge (Figure 16 – « s ») est différent du spectre habituel de la NMP (Figure 9) : le pic fin à 180 ppm est ici étalé entre 168 et 180 ppm et le pic fin à 50 ppm est ici large et décalé vers 54 ppm. Il est possible que cette déformation du spectre soit la résultante d'une interaction entre le solvant et d'éventuelles fonctions SH résiduelles à la surface de la charge. Malheureusement cette hypothèse ne peut être vérifiée car en présence de NMP les fonctions thiols ne sont pas visibles en Raman. Toutefois leur présence ne peut être que nettement minoritaires par rapport aux fonctions SS (spectre RMN Figure 16) ce qui signifie que la charge DS correspond bien à la charge initialement prévue et que la stratégie de fonctionnalisation simultanée à l'oxydation des fonctions thiols en disulfure est validée.

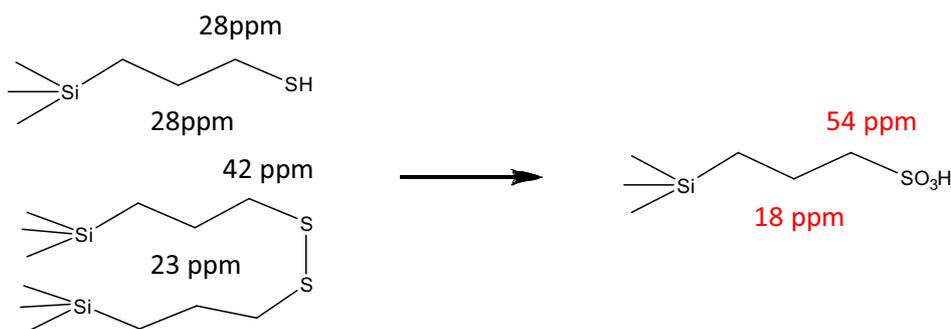


**Figure 19** – Superposition de la région 1750-1250  $\text{cm}^{-1}$  des spectres DRIFT des charges Ref (noir) et DS (rouge)

### MISE EN EVIDENCE D'UNE OXYDATION PARTIELLE DES CHARGES DS :

Le pic à 54 ppm est particulièrement intense au regard de l'intensité des autres pics attribués à la NMP, ce qui conduit à penser qu'il n'est pas dû qu'au seul carbone du solvant. En effet, les pics à

54 et 18 ppm (Figure 16 - « Ox ») correspondent précisément au déplacement chimique des carbones d'une chaîne propyl, respectivement en  $\alpha$  et  $\beta$  d'une fonction  $\text{SO}_3\text{H}$  (Schéma 5) <sup>11-13</sup>. De plus, une bande à  $1040\text{ cm}^{-1}$  caractéristique d'une liaison  $\text{S}=\text{O}$  <sup>14, 15</sup> est observable sur le spectre Raman (Figure 17). Ainsi, il apparaît que le synthon a été partiellement oxydé en acide sulfonique pendant l'étape de fonctionnalisation et/ou pendant l'étape de récupération à sec des charges DS. Cette oxydation partielle de la charge DS témoigne de la grande sensibilité des fonctions disulfure à l'oxydation ce qui est encourageant pour notre étude. Cependant, cela prouve également qu'il existe un risque non négligeable d'oxydation de ces charges durant l'étape de mise en œuvre de la membrane hybride. Si cette pré-oxydation de la charge DS durant la phase de préparation de la charge est heureusement négligeable, ce résultat permet toutefois de conforter la stratégie de stabilisation envisagée. En effet, l'oxydation progressive des fonctions disulfure semble conduire comme prévu progressivement à la formation de fonctions sulfoniques susceptibles d'améliorer les propriétés de conduction de la membrane.



**Schéma 5** – Evolution des déplacements chimiques des carbones des groupements propyls après oxydation des fonctions thiols et/ou disulfure en fonctions acides sulfoniques

❖ TS

Le spectre RMN solide  $^{13}\text{C}$  CPMAS (Figure 20) de la charge TS est conforme à la structure attendue (pics à 12,23 et 42 ppm). Dans ce cas aucune trace de NMP résiduelle ni d'oxydation partielle des greffons n'est visible.

La liaison tétrasulfure a bien été observée par spectroscopie Raman (Figure 21) à 490, 461 et  $442\text{ cm}^{-1}$ , soit dans une gamme de fréquences plus basses que celles des disulfures, conformément à ce qui est rapporté dans la littérature à propos des polysulfures <sup>16</sup>. Pour cette charge, le pic

caractéristique d'une oxydation des ponts tétrasulfures à  $1043\text{ cm}^{-1}$  le semble pas significatif ce qui laisse supposer que cette charge n'est pas ou très peu oxydée. Cette hypothèse est confirmée par l'absence de pic à 54 ppm sur le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  CPMAS.

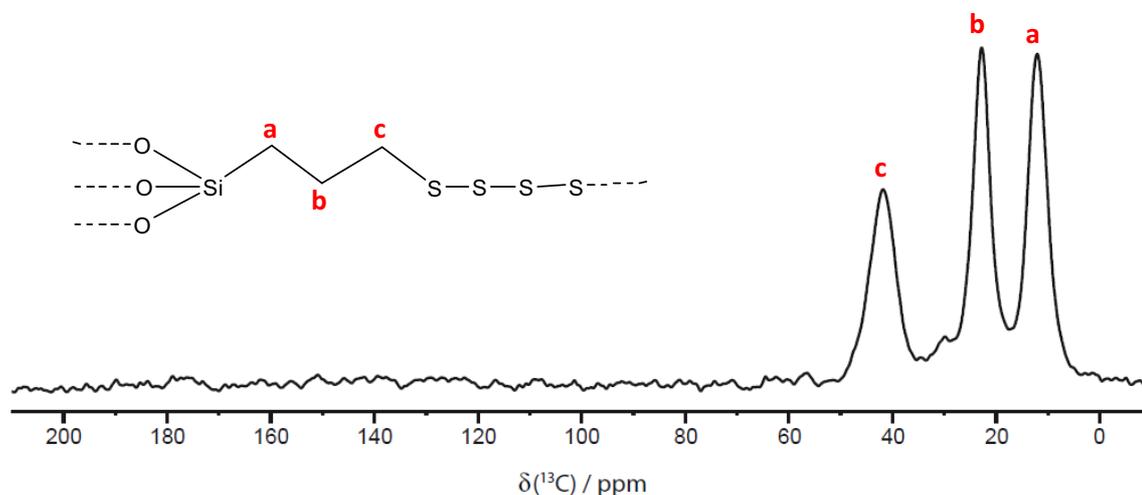


Figure 20 – Spectre RMN solide  $^{13}\text{C}$  CPMAS de la charge TS

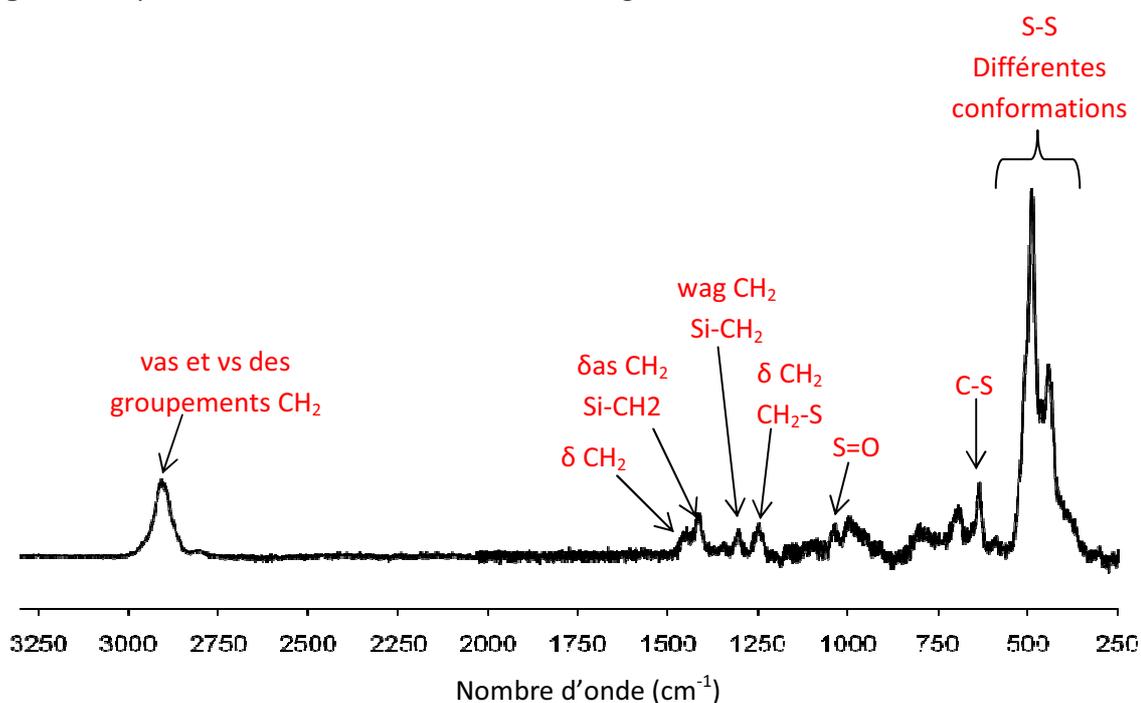


Figure 21 – Spectre Raman de la charge TS

❖ DSs

Contre toute attente, le spectre RMN solide  $^{13}\text{C}$  CPMAS de la charge DSs (Figure 22) présente un spectre parfaitement superposable à celui de TS et DS avec trois pics à 12, 23 et 42 ppm. Ces pics sont attribuables à la première moitié du greffon  $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$  tandis que la seconde moitié S-

$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$  n'apparaît pratiquement pas. D'après les analyses RMN disponibles dans la littérature<sup>17</sup> les trois autres carbones caractéristiques de ces greffons devraient induire la présence de pics à ~36, 24 et 50 ppm. Les pics de faible intensité relative à 50 et 34 ppm correspondent ainsi très probablement à cette deuxième partie du greffon, ce qui laisse supposer que les fins de chaînes des greffons DSs sont présents en très faible quantité. De toute évidence le synthon DSs a subi des modifications chimiques importantes durant la fonctionnalisation. Les pics dans la région 120-160 ppm proviennent de la 2-mercaptopyridine résiduelle de la synthèse du synthon DSs.

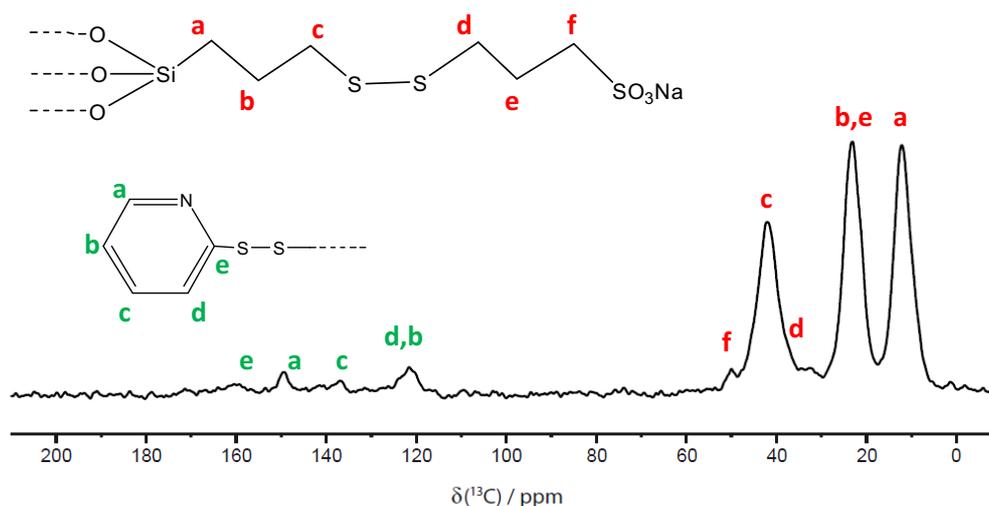
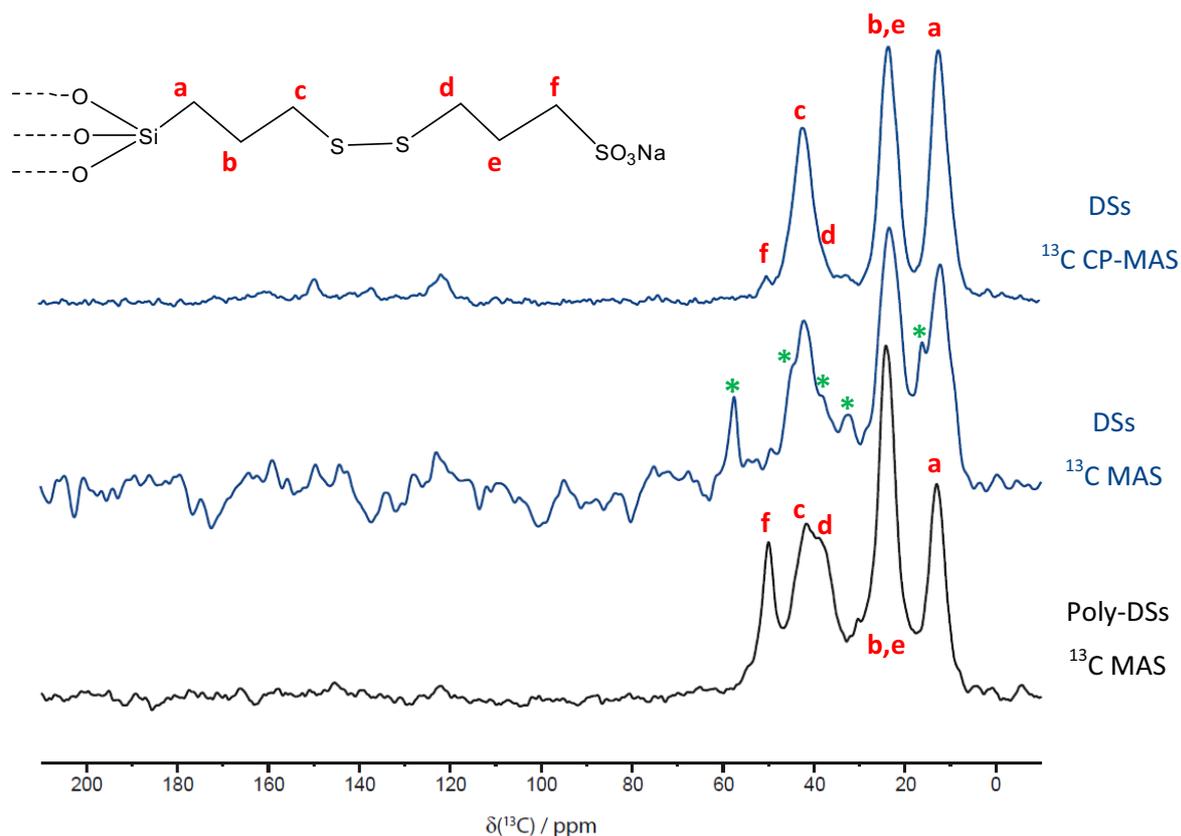


Figure 22 – Spectre RMN solide  $^{13}\text{C}$  CPMAS de la charge DSs

Le transfert de polarisation entre les atomes d'hydrogène et de carbone utilisé par la technique de polarisation croisée (CP) est nettement favorisé dans un système immobile où les moments dipolaires sont fixes. L'analyse par excitation directe est de ce fait beaucoup plus adaptée à l'analyse de molécules très mobiles et permettent dans le cas de DSs d'obtenir des informations précieuses sur la nature de son recouvrement de surface. Cette analyse a été effectuée sur deux échantillons : homopolymère de DSs (poly-DSs) (obtenu par auto-condensation du synthon DSs dans l'eau) et la charge DSs. La Figure 23 présente une superposition des trois spectres afin de faciliter la comparaison des résultats obtenus. L'excitation directe nécessitant un temps d'acquisition plus long le rapport signal/bruit des spectres MAS est inférieur à celui des spectres obtenus par polarisation croisée.



**Figure 23** – Spectres RMN solide  $^{13}\text{C}$  MAS et CPMAS de la charge DSs (Bleu) et spectre  $^{13}\text{C}$  MAS de l'homopolymère de DSs (noir)

L'analyse RMN  $^{13}\text{C}$  par excitation directe de l'échantillon poly-DSs révèle l'apparition de pics à 36 et 50 ppm ainsi qu'un agrandissement du pic à 24 ppm conformément au spectre attendu. Ceci confirme que le synthon DSs synthétisé est conforme et stable durant une homopolymérisation dans l'eau. De plus, cela conforte l'attribution du pic de très faible intensité à 50 ppm sur le spectre de la charge DSs CP-MAS à un reste de greffon DSs.

L'analyse par excitation directe de la charge DSs est très instructive car elle fait apparaître cinq nouveaux pics à 57, 45, 39, 32 et 16 ppm (\*). Ces pics n'étant pas observable par CP-MAS ils appartiennent probablement à des composés très mobiles. De plus, n'étant pas observables sur le poly-DSs ceci implique que les modifications chimiques subies par ces charges sont dues aux conditions de la fonctionnalisation dans la NMP.

Le spectre Raman de la charge DSs est présenté Figure 24. A première vue ce spectre concorde avec celui attendu : Identique à celui de DS mais avec une bande fine et intense à  $1046\text{ cm}^{-1}$  attribuable à des liaisons S=O. Le pic à  $954\text{ cm}^{-1}$  peut également être attribué à la vibration

d'élongation d'un groupement  $\text{SO}_3$ . Etant donné l'absence de pic à 50 ppm (déplacement chimique caractéristique du carbone lié au sulfonate sur le synthon DSs) sur les analyses RMN  $^{13}\text{C}$  il est surprenant de détecter la présence d'un sulfonate par Raman. La seule explication possible à ces observations serait que les groupements  $\text{SO}_3$  soient effectivement toujours présents mais qu'ils aient réagi durant la fonctionnalisation induisant une modification du déplacement chimique du carbone lié à la fonction sulfonate.

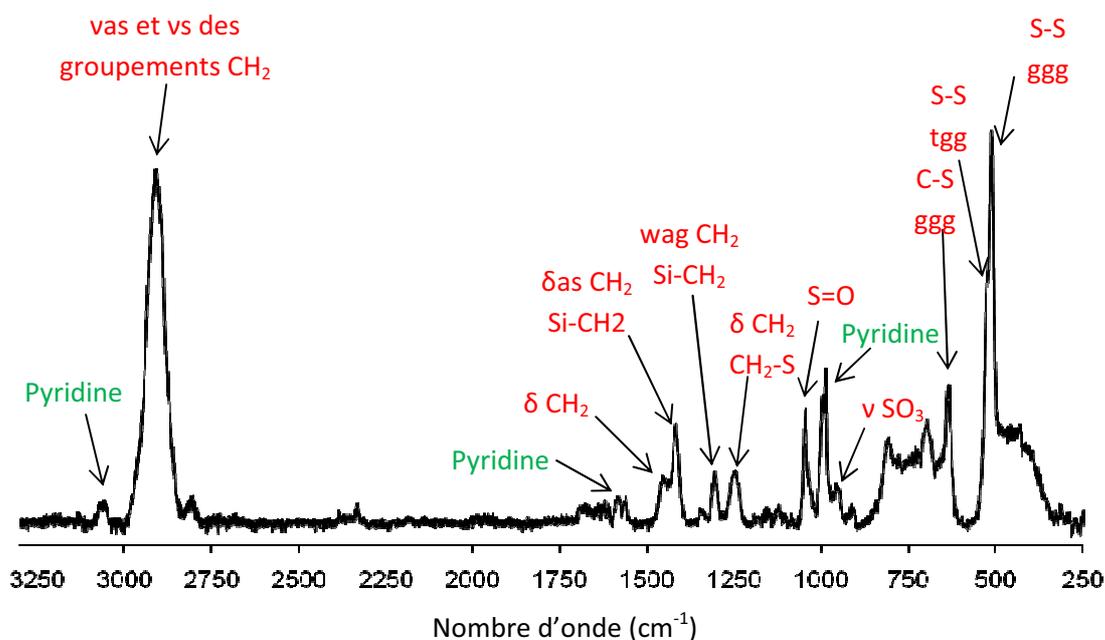


Figure 24 – Spectre Raman de la charge DSs

Deux réactions semblent envisageables :

- Deux acides sulfoniques peuvent se condenser pour former des anhydrides sulfoniques. Dans ce cas-ci cela est *a priori* impossible car les acides sont sous forme de sulfonates de sodium ce qui empêche toute réaction de déshydratation.
- En raison du caractère légèrement nucléophile des groupements  $-\text{SO}_3^-$  il est possible qu'ils aient été impliqués dans des réactions de substitution des liaisons S-S<sup>18</sup> pouvant aboutir à la formation de groupements  $-\text{S}(\text{O})_2\text{OS}-$  par exemple. Ceci est une hypothèse et il est impossible de l'affirmer à partir des seules analyses dont nous disposons. Cependant si cette réaction a bien eu lieu il semblerait qu'elle ait été totale, le pic caractéristique d'un carbone lié à un groupe  $\text{SO}_3$  n'étant pas visible sur le spectre RMN  $^{13}\text{C}$ .

Ainsi la fonctionnalisation de la charge DSs semble avoir entraîné la détérioration du synthon DSs. La charge une fois récupérée à sec est recouverte d'une combinaison de greffons DS peu mobiles et de composés mobiles porteurs de fonctions sulfonates modifiées. Cette charge ne correspond donc malheureusement pas à la charge DSs initialement prévue. Par conséquent son utilisation comme charge stabilisante dans une matrice de sPEEK n'a pas pu être évaluée dans cette étude. De toute évidence il sera indispensable pour l'avenir de mettre au point un nouveau protocole de fonctionnalisation adapté au synthon DSs.

❖ THP

L'analyse RMN  $^{13}\text{C}$  (Figure 25) de cette dernière charge confirme bien la présence du greffon THP à la surface des nanoparticules de silice. Les pics à 9, 22 et 49 ppm appartiennent aux carbones de la chaîne propyle, le carbone de la fonction C=S apparaît lui à 181 ppm.

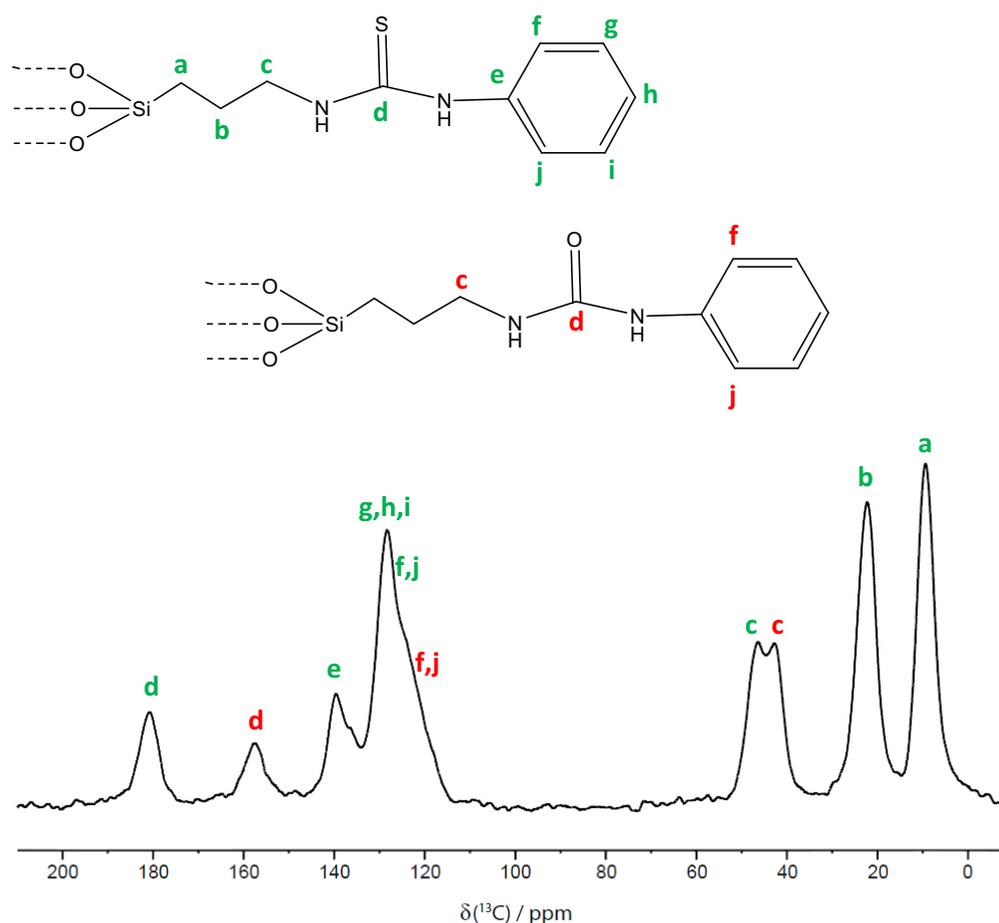


Figure 25 – Spectre RMN solide  $^{13}\text{C}$  CP-MAS de la charge THP

Les pics associés au groupement phényle sont visibles à 140, 129 et  $\sim 125$  ppm. Les valeurs de ces déplacements chimiques sont en totale adéquation avec les données de la littérature<sup>19</sup>.

Toutefois cette analyse révèle une partielle oxydation de la fonction thiourée en urée avec l'apparition d'un pic caractéristique du groupement carbonyle à 158 ppm. Par ailleurs cela entraîne également la modification des déplacements chimiques des carbones notés c, f et j. En comparant les intégrales de pics « c » (mêmes environnements protoniques) à 29 et 42 ppm il apparaît que près de la moitié des greffons THP sont oxydés (après greffage et de récupération à sec des nanoparticules). A noter, les spectres Raman et DRIFT ont également permis de confirmer l'intégrité du greffon THP et l'analyse DRIFT a permis de confirmer la présence de la fonction urée.

### II34 DETERMINATION DU TAUX DE FONCTIONNALISATION PAR ATG ET AE

La détermination du taux de fonctionnalisation est indispensable pour quantifier le nombre de fonctions stabilisantes disponibles par gramme de silice fonctionnalisée, dans le but de pouvoir calculer ultérieurement la quantité de charges à inclure dans les membranes hybrides. Ce taux a été mesuré par analyse thermogravimétrique (ATG) ainsi que par analyse élémentaire (AE). Seuls seront présentés ici les principes des deux analyses et les résultats obtenus. Le détail des calculs est disponible Annexe D.

#### a ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

Cette méthode permet de mesurer la masse de matière organique présente en surface des nanoparticules de silice. L'analyse a été réalisée sous oxygène de 35 à 1000°C. Les thermogrammes enregistrés révèlent plusieurs pertes de masses successives (Schéma 6). Un couplage ATG/IRTF a permis de montrer que dans une première phase (entre 30 et 180°C) seuls des résidus d'eau et de NMP sont éliminés ( $\Delta m_{\text{solvant}} \sim 2\% \text{wt}$ ). La dégradation des greffons organiques intervient à plus hautes températures, typiquement entre 200 et 700°C ( $\Delta m_{\text{matière organique}} \sim 10\% \text{wt}$ ). Ainsi, à l'exception de la charge THP qui présente une perte de masse de phénylisothiocyanate (probablement adsorbé) entre 120°C et 190°C (3,5%wt), on ne note pas de perte de masse significative des charges fonctionnalisées en-dessous de 200°C. Ce résultat assure donc que les charges seront suffisamment stables thermiquement pour pouvoir endurer l'étape de mise en forme des membranes hybrides

(température maximum de 180°C). Le résidu obtenu en fin d'analyse à 1000°C correspond à la silice ( $\Delta m_{\text{silice résiduelle}}$ ).

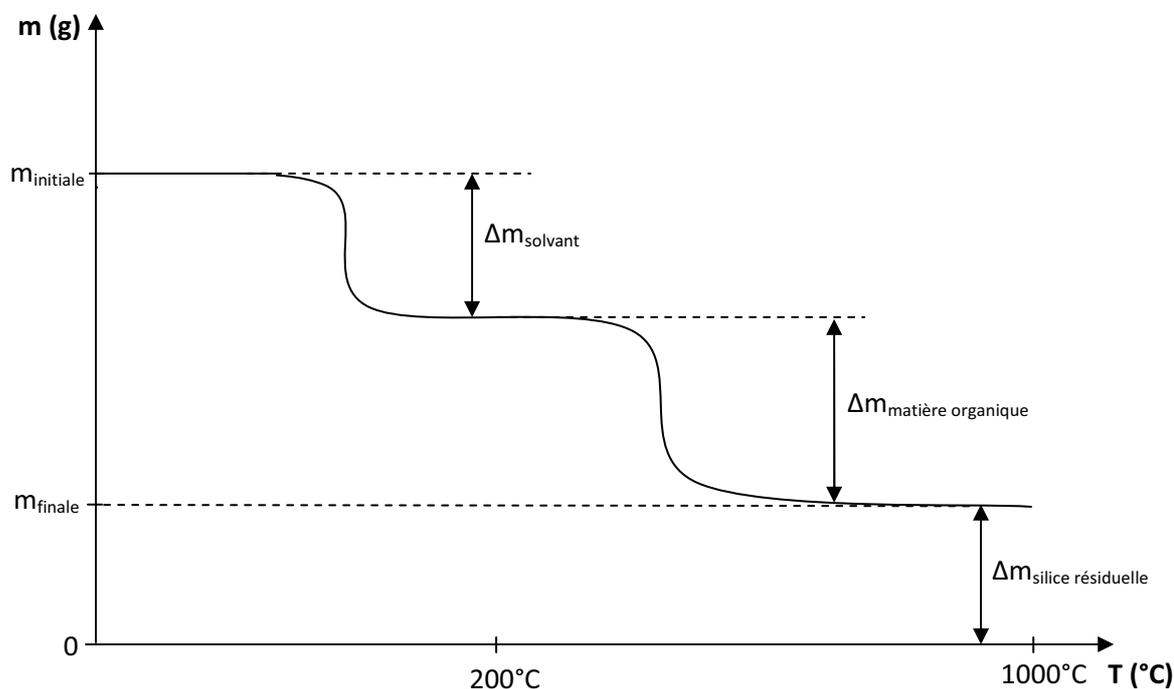


Schéma 6 – Représentation schématique des thermogrammes enregistrés suite à l'analyse thermogravimétrique des charges fonctionnalisées. Analyse sous oxygène, entre 35°C et 1000°C

Taux de fonctionnalisation  
(Fonction stabilisante/nm<sup>2</sup>)

TS	1,5
DS	4,1
THP	1,5
Ref	4,4

Tableau 2 – Taux de fonctionnalisation obtenus par ATG

Le Tableau 2 rassemble les taux de fonctionnalisation calculés pour chacune des charges. Ce calcul nécessitant de connaître la masse molaire du greffon en surface des charges il n'a pas pu être calculé pour la charge DSs (dégradé pendant l'étape de fonctionnalisation). Il apparaît que les taux de

fonctionnalisation sont différents d'une charge à l'autre et que la charge stabilisante la plus fonctionnalisée est la charge DS. Avant d'exploiter ces résultats il faut préciser que la perte de masse enregistrée entre 200 et 700°C est principalement due aux greffons mais également à différents composés tels que la NMP fortement liée aux charges, d'éventuels polluants (résidus de synthèse des synthons par exemple) ou encore l'eau provenant de la déshydroxylation de la silice à 450°C. Ainsi l'inconvénient de cette technique d'analyse est qu'elle conduit inévitablement à une légère surestimation de la quantité de greffons et donc du taux de fonctionnalisation des charges. Par conséquent ces analyses ont été complétées par une analyse élémentaire des charges.

### b ANALYSE ELEMENTAIRE

L'analyse élémentaire permet de mesurer précisément la masse des atomes de soufre, d'azote et de carbone en surface des charges. La mesure est basée sur la combustion totale des échantillons puis la quantification des composés oxydés par catharométrie (mesure de la conductivité thermique du gaz) ou spectroscopie infrarouge. L'atome de soufre étant uniquement présent sur les greffons et non pas sur la NMP, la mesure de la masse de soufre permet d'obtenir une estimation du taux de fonctionnalisation des charges plus proches de la réalité que la mesure ATG. Cependant, dans le cas de THP l'analyse RMN  $^{13}\text{C}$  (Figure 25) a permis d'estimer qu'environ 50%wt des greffons étaient oxydés sous forme urée (atome de soufre remplacé par oxygène). C'est pourquoi le taux de fonctionnalisation de cette charge a été quantifié à partir de sa teneur en azote. Les traces de NMP résiduelle (porteur d'un atome d'azote) en surface de cette nanocharge induisent néanmoins inévitablement une légère surestimation du taux de fonctionnalisation. De même, le taux de fonctionnalisation de la charge Ref étant obligatoirement estimé à partir du taux de carbone à sa surface (pas d'hétéroatomes), la présence de NMP résiduelle peut cette fois encore induire une surestimation. Un bilan des taux de fonctionnalisation obtenus par AE et ATG est présenté

Tableau 3. Les valeurs qui seront utilisées pour la mise en œuvre des membranes sont exprimées en moles de stabilisant/gramme de charge.

	tx de fonc AE (fonc/nm <sup>2</sup> )	tx de fonc ATG (fonc/nm <sup>2</sup> )	Tx de fonc AE en mol de stab/g de charge
<b>DS</b>	3,5	4,1	1,0 x10 <sup>-3</sup>
<b>TS</b>	1,3	1,5	3,9 x10 <sup>-4</sup>
<b>THP</b>	1,6	1,5	5,0 x10 <sup>-4</sup>
<b>Ref</b>	4,4	4,4	1,4 x10 <sup>-3</sup>

**Tableau 3** – Bilan des taux de fonctionnalisation obtenus par AE et ATG. Partie grisée : résultat exprimée en moles de stabilisant/gramme de charge

Il apparaît que les résultats obtenus par ATG et AE sont très proches et que comme prévu les résultats ATG sont légèrement supérieurs à ceux obtenus à l'exception des charges THP et Ref pour les raisons évoquées plus haut.

Outre le fait de fournir la quantité de greffons disponibles sur chacune des charges préparées, ces résultats permettent également de discuter de la présence éventuelle d'oligomères de polysiloxane en surface des charges préparées. En effet, deux facteurs peuvent limiter la quantité de greffons sur une surface : la densité de silanols et l'encombrement stérique des synthons. La densité de silanols sur la silice est d'environ 5 OH/nm<sup>2</sup>, ce n'est donc pas le facteur limitant. A contrario, l'encombrement stérique des synthons restreint de manière beaucoup plus significative la quantité de greffons juxtaposables sur une surface. *Chirachanchai et al.*<sup>4</sup> proposent de considérer qu'un greffon TS occupe environ 1 nm<sup>2</sup>. Ainsi, si l'on considère que les greffons TS et DS ont le même encombrement stérique de 1 nm<sup>2</sup>, le taux de fonctionnalisation des charges étant supérieures à 1 fonc.nm<sup>2</sup> cela implique qu'elles sont nécessairement recouvertes par plus d'une monocouche (donc présence d'oligomères). Enfin si l'on considère que l'encombrement stérique de THP est plus proche de 0,6 nm<sup>2</sup> (encombrement stérique du gamma-méthacrylopropyltriméthoxysilane<sup>4</sup>), le taux de fonctionnalisation correspondant à une monocouche complète est de ~1,7 fonc.nm<sup>2</sup> par conséquent d'après le taux obtenu ici, cette charge n'est probablement recouverte que d'une monocouche incomplète et donc la présence d'oligomères n'est pas obligatoire. L'encombrement des charges Ref est probablement inférieur à 0,6 nm<sup>2</sup>, mais si l'on se base sur le taux de fonctionnalisation de 4,4 fonc.nm<sup>2</sup> il est évident que cette charge est également recouverte par plus d'une monocouche et donc par des oligomères.

II35 MESURE DE LA DISPERSION DES CHARGES EN SOLUTION PAR ANALYSE GRANULOMETRIQUE LASER

Une analyse granulométrique a été réalisée sur les solutions de charges. Cette caractérisation est destinée à estimer l'influence des étapes de fonctionnalisation et de purification par dialyse sur la dispersion des nanoparticules de silice. Ces analyses ont été réalisées par diffusion de la lumière (Annexe B5) après 4 à 9 semaines de stockage des solutions. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 4.

	$t_s$ (semaine)	$d_m$ (nm) [%nombre]	$d_m$ (nm) [%Vol]
<b>DS</b>	9	12,2 ± 0,5 [100%]	14.4 ± 0.1 [85%] 82 ± 3 [2%] 570 ± 30 [3%]
<b>TS</b>	9	36 ± 5 [99,8%] 380 ± 30 [0,2%]	42 ± 7 [10%] 520 ± 60 [30%] 5200 ± 200 [60%]
<b>THP</b>	8	65 [100%]	80 [10%] 420 [40%] 5300 [50%]
<b>Ref</b>	4	55 ± 5 [99,5%] 520 ± 50 [0,5%]	64 ± 5 [10%] 700 ± 100 [80%] 5590 [10%]
<b>Ludox</b>	-	7 [100%]	9 [100%]

**Tableau 4** – Diamètres moyens ( $d_m$ ) en nombre et en volume des nanoparticules dans les solutions de charges. Les pourcentages en nombre et en volume sont indiqués entre crochets.  $t_s$  correspond au temps écoulé entre la fin de la purification des solutions par dialyse et l'analyse granulométrique.

Les diamètres moyens des nanoparticules ont été calculés en nombre et en volume afin de donner une vision plus juste de la réalité. L'analyse des diamètres moyens en nombre permet d'observer que la quasi-totalité (>99,8%) des particules en solution font entre 12 et 65 nm ce qui est très satisfaisant et parfaitement en accord avec notre objectif de préparation de nano-composite. Le diamètre moyen en nombre initial des nanoparticules (Ludox) est de 7nm, ce qui montre que l'étape de fonctionnalisation induit une légère agrégation des charges, plus ou moins importante suivant le traitement de surface appliqué. Cette analyse révèle également la présence d'agglomérats de charges (380-520nm). Pour s'intéresser à ces agglomérats de plus grande taille le calcul des diamètres moyens en volume est plus adapté car cette méthode de calcul met particulièrement en valeur les particules de grande taille (une différence d'un facteur 10 en diamètre équivaut à un facteur 1000 en volume,  $V \propto r^3$ ). Ces résultats prouvent qu'il existe quelques agglomérats entre 320 et 700 nm dans les solutions et explique ainsi l'observation d'un dépôt au cours du temps dans les solutions de charges fonctionnalisées. Il faut tout de même préciser que l'incertitude sur les

particules micrométriques est particulièrement importante (pas toujours détectées suivant la série de mesure – Annexe E) cependant cela veut dire qu'une grande partie de la masse de charge ( $m \propto V$ ) mélangée par la suite à la solution d'ionomère sera composée d'agglomérats d'environ 500 nm.

### *CONCLUSION*

Dans cette première partie de l'étude, cinq types de charges ont été synthétisés et caractérisés. Le Tableau 5 réunit les principales conclusions de ces analyses. La caractérisation du profil de greffage par RMN solide  $^{29}\text{Si}$  a révélé que toutes les charges sont bien fonctionnalisées par création de liaisons covalentes et un recouvrement dense de la surface. La charge TS se démarque cependant des autres charges en présentant un profil très peu condensé en surface de la silice. Les analyses chimiques par RMN du solide  $^{13}\text{C}$ , Raman et DRIFT ont permis de confirmer la présence et l'intégrité de tous les greffons en surface des nanoparticules de silice, à l'exception du greffon DSs. En effet, l'analyse RMN  $^{13}\text{C}$  a révélé que le synthon DSs a subi d'importantes modifications chimiques durant le processus de fonctionnalisation, conduisant à la formation d'une charge DSs non conforme et de ce fait non-utilisable pour la suite de cette étude. D'autre part, une oxydation mineure de la charge DS et plus importante de la charge THP ont été mises en évidence. Même si cette oxydation prématurée n'est pas souhaitable, ce résultat a au moins le mérite de confirmer la grande sensibilité de ces greffons à l'oxydation.

Les charges fonctionnalisées ayant été minutieusement caractérisées ; le chapitre suivant sera consacré à l'élaboration et la caractérisation des membranes hybrides sPEEK/nanoparticules de silice fonctionnalisées.

	Profile de greffage	Caractérisation chimique	Taux de fonctionnalisation AE (mol de stab/g de charge)	Tailles des plus petites particules et des premiers agglomérats en solution (nm)
<b>Ref</b>	Fortement condensé : $T_3 > T_2 \gg T_1$	Conforme	$1,4 \times 10^{-3}$	$64 \pm 5$ et $700 \pm 100$
<b>DS</b>	Fortement condensé : $T_3 > T_2 \gg T_1$	Conforme mais partiellement oxydé en acides sulfoniques	$1,0 \times 10^{-3}$	$14,4 \pm 0,1$ ; $82 \pm 3$ et $570 \pm 30$
<b>TS</b>	Moyennement condensé : $T_2 > T_3 \gg T_1$ et $Q_3/Q_4$ élevé	Conforme	$3,9 \times 10^{-4}$	$42 \pm 7$ et $520 \pm 60$
<b>DSs</b>	Fortement condensé : $T_3 > T_2 \gg T_1$	Non conforme : Identique à DS avec présence de molécules mobiles porteuses de liaisons S=O	-	-
<b>THP</b>	Fortement condensé : $T_3 > T_2 \gg T_1$	Conforme mais oxydé à près de 50% en urée	$5,0 \times 10^{-4}$	80 et 420

**Tableau 5** – Caractéristiques physico-chimiques des nanocharges fonctionnalisées

REFERENCES

1. Adjemian, K.T., et al., *Function and characterization of metal oxide-naflon composite membranes for elevated-temperature H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> PEM fuel cells*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(9): p. 2238-2248.
2. Zhuravlev, L.T., *Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas*. Langmuir, 1987. **3**(3): p. 316-318.
3. De Monredon-Senani, S., *Interaction organosilanes/silice de précipitation, du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux*. 2004, Université Paris VI.
4. Chirachanchai, S., R. Chungchamroenkit, and H. Ishida, *Adsorption of tetrasulfide-functional silane on high surface area silica treated with aqueous and non-aqueous solutions*. Composite Interfaces, 1999. **6**(2): p. 155-167.
5. Ferrari, C., et al., *Anchoring metal species on a thiourea-functionalized silica xerogel. In situ production of colloidal palladium particles*. Chemistry of Materials, 1992. **4**(2): p. 243-245.
6. Capozzi, G. and G. Modena, *Oxidation of thiols*. The Chemistry of the thiol group. Saul Patai. 1974: John Wiley & Sons, Ltd.
7. Etienne, M. and A. Walcarius, *Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium*. Talanta, 2003. **59**(6): p. 1173-1188.
8. *Spectral Database for Organic Compounds (SDBS)*. National institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) [cited 2012; Available from: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>].
9. Okabayashi, H., et al., *Surface structure of silica gel reacted with 3-mercaptopropyltriethoxysilane and 3-aminopropyltriethoxysilane: formation of the S-S bridge structure and its characterization by Raman scattering and diffuse reflectance Fourier transform spectroscopic studies*. Colloid & Polymer Science, 2002. **280**(2): p. 135-145.
10. Tsao, M.-W., et al., *Semifluorinated/Hydrogenated Alkylthiol Thin Films: A Comparison between Disulfides and Thiol Binary Mixtures*. Langmuir, 1999. **16**(4): p. 1734-1743.
11. Freeman, F. and C.N. Angeletakis, *<sup>13</sup>C NMR chemical shifts of thiols, sulfinic acids, sulfinyl chlorides, sulfonic acids and sulfonic anhydrides*. Organic Magnetic Resonance, 1983. **21**(2): p. 86-93.
12. Tsai, H.-H.G., et al., *Synthesis and solid-state NMR characterization of cubic mesoporous silica SBA-1 functionalized with sulfonic acid groups*. Journal of Colloid and Interface Science, 2011. **359**(1): p. 86-94.
13. Wang, X., S. Cheng, and J.C.C. Chan, *Propylsulfonic Acid-Functionalized Mesoporous Silica Synthesized by in Situ Oxidation of Thiol Groups under Template-Free Condition*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(5): p. 2156-2164.
14. Larkin, P., *IR and Raman spectroscopy Principles and spectral interpretation*. 2011.
15. Moller, K., J. Kobler, and T. Bein, *Colloidal suspensions of mercapto-functionalized nanosized mesoporous silica*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(7): p. 624-631.
16. Lin-Vien, D., et al., *The handbook of Infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*. 1991, San Diego: Academic Press.
17. Garcia-Cardona, E., E.H. Wong, and D.P. Barkey, *NMR Spectral Studies of Interactions Between the Accelerants SPS and MPS and Copper Chlorides*. Journal of the Electrochemical Society, 2011. **158**(3): p. D143-D148.
18. Kice, J.L., *Electrophilic and nucleophilic catalysis of scission of sulfur-sulfur bond*. Accounts of Chemical Research, 1968. **1**(2): p. 58-&.
19. Angelova, D., et al., *Sol-gel synthesis of Zn-thiourea-SiO<sub>2</sub> thin films from (EtO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHC(S)NPh as molecular precursor*. Solid State Sciences, 2004. **6**(11): p. 1287-1294.



## **Chapitre 3**

### *Préparation et caractérisation des membranes hybrides*

---



# Chapitre 3 Préparation et caractérisation des membranes hybrides

<b>Introduction.....</b>	<b>121</b>
<b>I Mise en œuvre des membranes des membranes hybrides.....</b>	<b>121</b>
<b>II Caractérisation des membranes hybrides.....</b>	<b>123</b>
II1. Description des composites.....	123
II11 Taux de stabilisant réel.....	123
II12 Analyse morphologique des membranes hybrides.....	124
II13 Etude de l'élution des charges.....	128
II2. Mise en évidence d'une dégradation induite par le procédé de mise en œuvre.....	129
II3. Propriétés physiques des membranes hybrides.....	134
II31 Etude des propriétés mécaniques.....	136
II32 Mesures de conductivité.....	140
<b>Conclusion.....</b>	<b>142</b>
<b>Références.....</b>	<b>144</b>



## Chapitre 3 PREPARATION ET CARACTERISATION DES MEMBRANES HYBRIDES

### *INTRODUCTION*

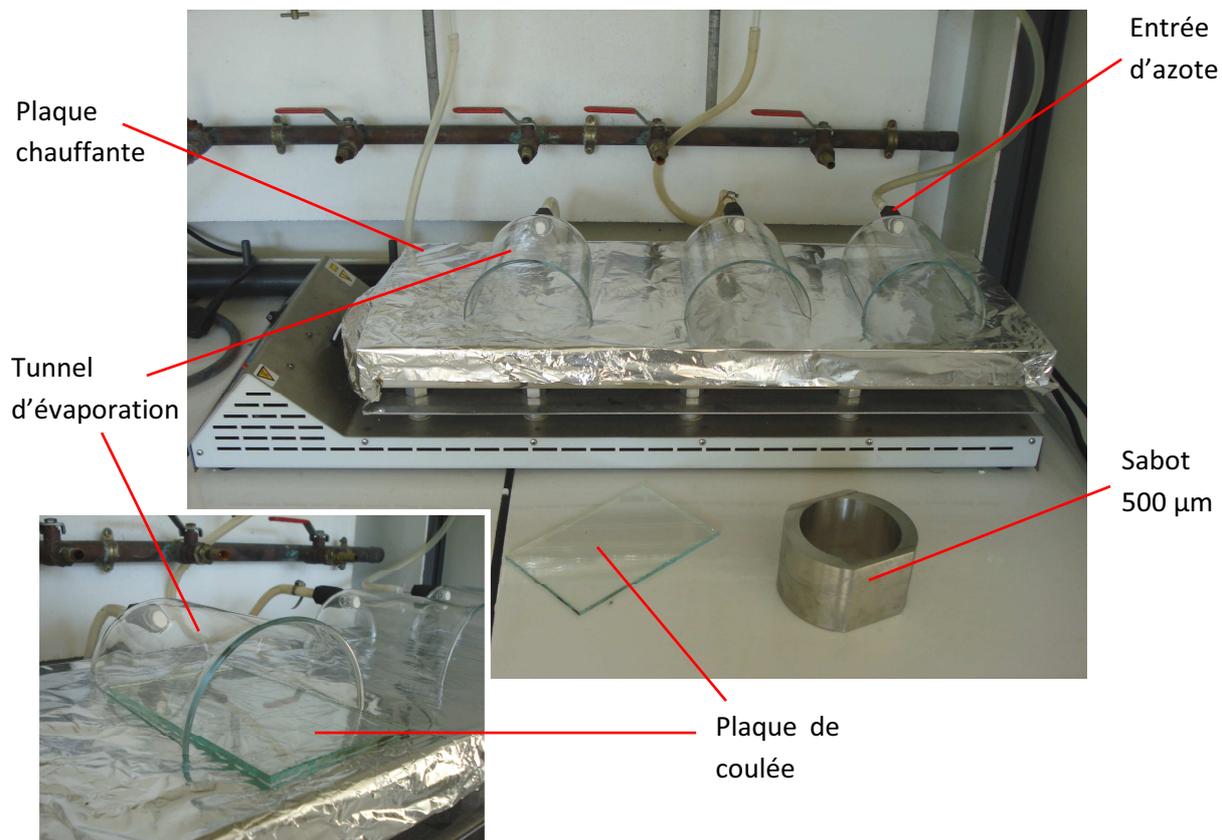
Ce chapitre décrit le procédé de mise en œuvre des membranes hybrides DS, TS, THP et Ref, ainsi que l'ensemble de leurs caractéristiques physico-chimiques. Afin de comprendre au mieux le comportement des matériaux composites préparés, un soin particulier a été apporté à l'analyse de leur composition, leur morphologie, leurs propriétés thermomécaniques dynamiques et leur conductivité.

### I MISE EN ŒUVRE DES MEMBRANES HYBRIDES

L'objectif de l'étude est d'évaluer l'efficacité des greffons en surface des nanoparticules à limiter voire inhiber la dégradation chimique d'une membrane sPEEK. Par conséquent, il est nécessaire de trouver un compromis entre un taux de stabilisant *de préférence élevé* permettant de mettre aisément en évidence leur effet protecteur et un taux de charge *de préférence faible* afin de limiter leur impact sur la conductivité et la résistance mécanique des membranes obtenues. Pour satisfaire ces deux exigences le taux de stabilisant a été fixé à  $1,69 \times 10^{-4}$  mol de stabilisant/g de sPEEK (soit 1 molécule stabilisante pour 10 motifs de répétition du polymère sPEEK).

Les charges présentant des taux de fonctionnalisation différents (cf chapitre II), le taux de charges nécessaire pour atteindre la concentration en stabilisant souhaitée diffère d'une membrane à l'autre. Or, l'ensemble des propriétés physico-chimiques des membranes est fortement dépendant de la fraction volumique de charges. De ce fait, une tentative d'égalisation du taux de charges de la membrane DS avec les autres membranes a été menée en ajoutant des charges Ref (neutres) aux charges DS incluses dans la membrane hybride. Cependant, la sédimentation progressive des charges en solution (cf chapitre II) diffère suivant la nature chimique des greffons et ne permet pas un contrôle parfait du taux de charges des membranes. Par conséquent, il s'est avéré impossible de connaître par ATG la teneur exacte en stabilisant d'une membrane hybride composée d'un mélange de deux types de charges. Dès lors, cette procédure appliquée pour la charge DS n'a pas été reconduite pour les autres formulations.

Les membranes hybrides ont été obtenues de la manière suivante : les solutions de charges ont été mélangées à une solution de sPEEK (NMP), puis le mélange a été concentré à 90°C sous argon pour atteindre la concentration de 20%wt (concentration permettant d'obtenir des membranes de 20 à 60µm d'épaisseur). La solution concentrée est ensuite dégazée sous vide puis les membranes obtenues par coulée évaporation de la solution (Figure 1) sous flux d'azote. Le protocole précis est décrit Annexe A4.



**Figure 1** – Poste de coulée-évaporation des membranes. Encart : introduction de la plaque de coulée dans le tunnel d'évaporation.

Les membranes mises en forme sont initialement sous forme sel  $\text{SO}_3^- \text{Na}^+/\text{K}^+$  (suite à la synthèse – cf chapitre II). Elles sont donc systématiquement échangées sous forme acide  $\text{SO}_3^- \text{H}^+$  en immergeant les membranes quatre heures dans une solution HCl 1M puis rincées trois fois une demi-heure dans de l'eau ultra-pure.

## II CARACTERISATION DES MEMBRANES HYBRIDES

### II.1. DESCRIPTION DES COMPOSITES

#### II.1.1 TAUX DE STABILISANT REEL

Le taux de charges (en pourcentage massique %wt) effectivement introduit dans les membranes hybrides a été mesuré par ATG, en considérant la masse de silice résiduelle après un traitement thermique des membranes à 800°C. Le taux de fonctionnalisation des charges étant connu (chapitre II), le pourcentage massique de charges ainsi que la concentration en stabilisant dans la matrice de sPEEK ont pu être calculés. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

	% wt de charges	mol de greffon stabilisant/g de sPEEK
<b>TS</b>	23	$1,25 \times 10^{-4}$
<b>THP</b>	19	$1,21 \times 10^{-4}$
<b>Ref</b>	14	$2,46 \times 10^{-4}$

**Tableau 1** – Pourcentages massiques de charge (%wt) et concentration de greffons (mol/g de sPEEK) dans les membranes TS, DSs, THP et Ref

	% wt de charges	mol de greffon stabilisant/g de sPEEK
<i>Maximum de DS</i>		
<b>DS</b>	14	$1,69 \times 10^{-4}$
<b>Ref</b>	~0	~0
<i>Minimum de DS</i>		
<b>DS</b>	0	0
<b>Ref</b>	13	$2,19 \times 10^{-4}$

**Tableau 2** – Compositions limites (taux maximum et minimum de charges DS et Ref) possibles pour la membrane DS.

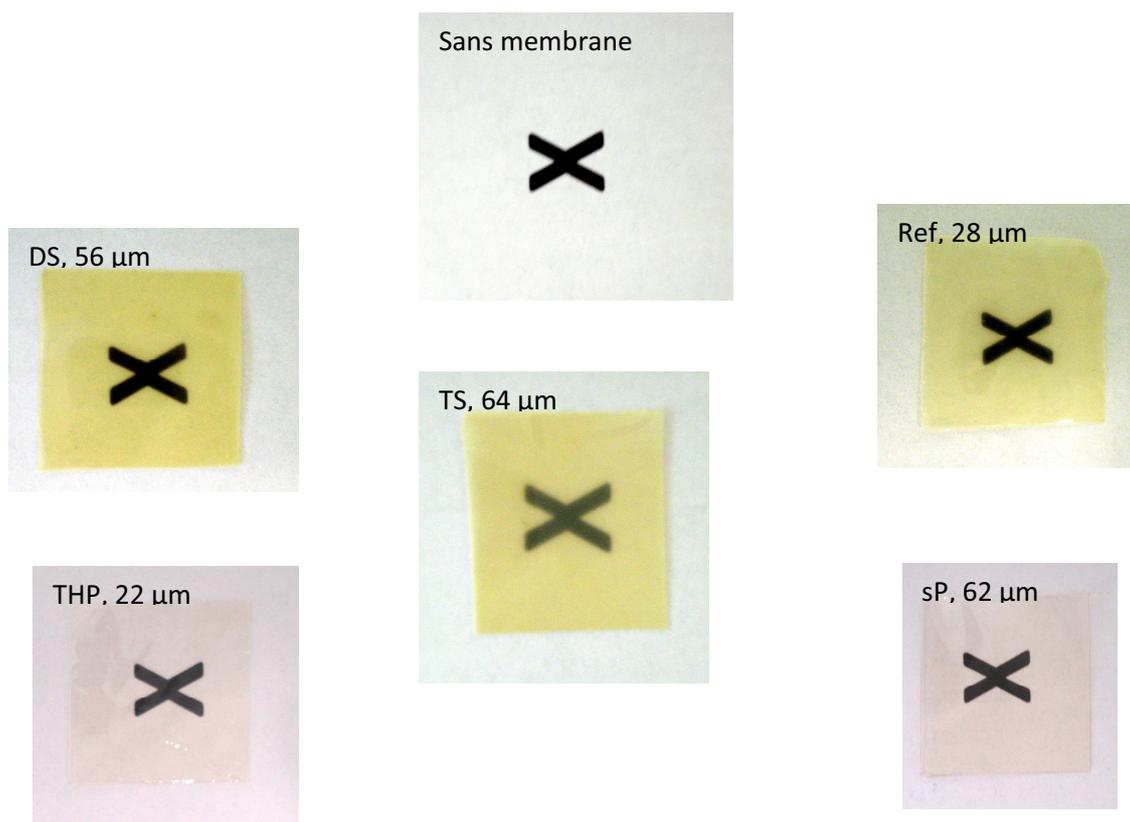
Les membranes DS ayant été préparées à partir d'un mélange de charges Ref et DS il est impossible de donner une valeur précise de la concentration en charge DS dans la membrane. En

effet, l'analyse ATG permet simplement de mesurer la quantité globale de silice qui provient des deux charges. Le Tableau 2 propose donc les deux compositions extrêmes (minimum et maximum de DS) de la membrane hybride DS. D'après ces résultats, la concentration de DS peut se situer entre 0 et  $1,69 \times 10^{-4}$  mol de stab/g de sPEEK.

Ces résultats révèlent que la concentration molaire initialement visée de  $1,69 \times 10^{-4}$  mol de stabilisant/g de sPEEK n'a été atteinte dans aucune des membranes, en raison de l'instabilité des solutions de charges préparées.

#### II12 ANALYSE MORPHOLOGIQUE DES MEMBRANES HYBRIDES

La Figure 2 rassemble les photographies des différentes membranes mises en forme. Leur superposition sur un motif imprimé (croix noire) permet de visualiser la différence de transparence existante entre les membranes, et ainsi de réaliser qu'il doit exister des différences de dispersion de charges importantes, notamment entre la membrane THP et les autres systèmes.



**Figure 2** – Photographie des membranes hybrides DS, TS, DSs, THP, Ref et de la membrane sans charges sP

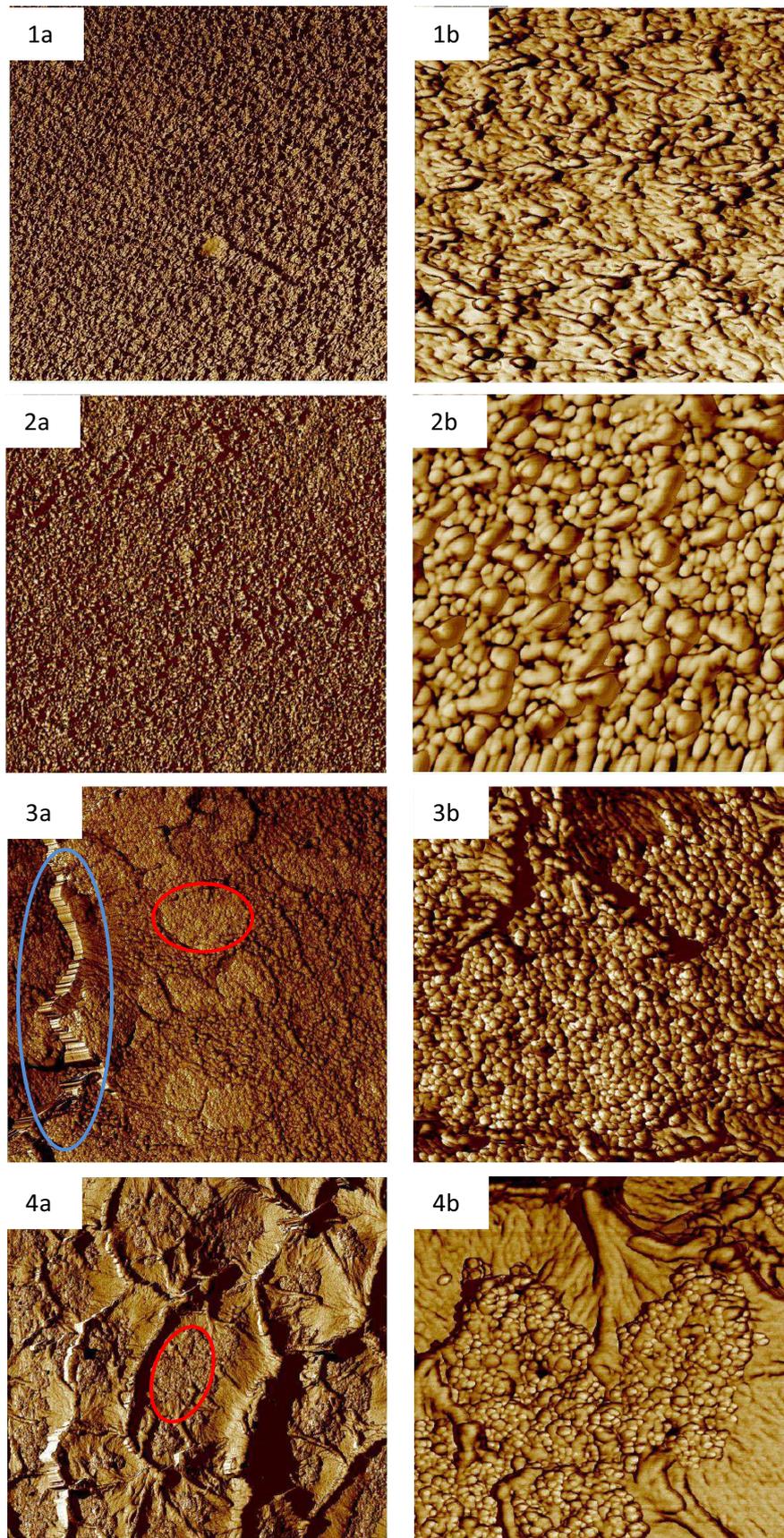
L'analyse morphologique des membranes hybrides est primordiale notamment car elle renseigne sur la qualité de la dispersion des différents stabilisants dans la matrice polymère à protéger. De plus, elle permet de se faire une première idée de l'affinité chimique existante entre les différents greffons des charges et la matrice sPEEK (une mauvaise affinité favorisant la formation d'agglomérats de charges dans le composite).

Les analyses morphologiques réalisées pour cette étude ont été effectuées par AFM (mode « tapping », le plus adapté aux polymères), dans l'épaisseur des membranes, sur des faciès de rupture d'échantillons cryofracturés (pour éviter tout problème de déformation plastique inhérent à une préparation par découpe). L'analyse dans l'épaisseur permet de s'affranchir des effets de surface et d'observer l'organisation des nanoparticules à l'intérieur du composite.

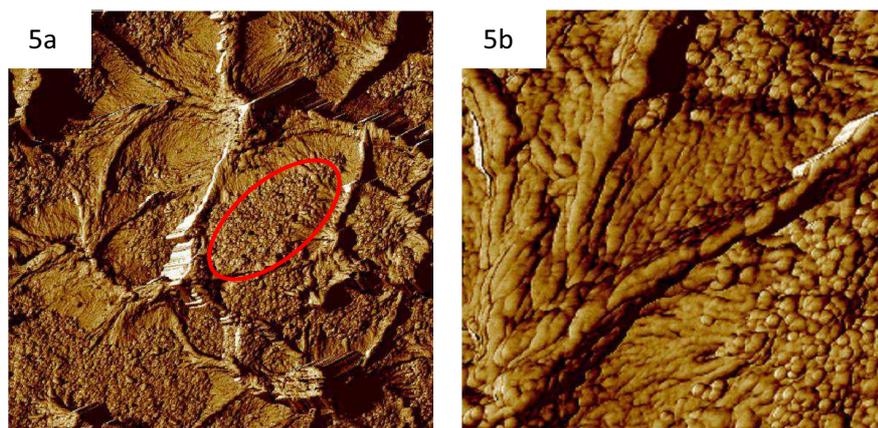
Les images reportées Figure 3 et Figure 4 ont été enregistrées en contraste de phase. Ce type d'analyse permet d'obtenir une cartographie de l'état de surface du faciès analysé (topographie et module d'élasticité).

Le faciès de rupture de la membrane sPEEK sans charge apparaît parfaitement homogène (Figure 3 - 1a). L'analyse 1x1 $\mu$ m (Figure 3 - 1b) met en évidence une structure constituée d'un enchevêtrement de nodules plus ou moins allongés (20 à 40 nm de large) et répartis de façon uniforme. La surface est extrêmement lisse (rugosité de 12nm) ce qui traduit un comportement fragile du matériau. Il est difficile de comparer précisément ces résultats à ceux rencontrés dans la littérature car il est connu que la morphologie de surface des membranes obtenues par coulée-évaporation est étroitement liée à la *nature du solvant* utilisé pour la mise en œuvre (en fonction de la volatilité et des interactions du solvant avec l'ionomère <sup>1-3</sup>, ainsi qu'à la *température de mise en œuvre utilisée* <sup>4</sup>). Ainsi, les morphologies de membranes peuvent varier fortement suivant les protocoles de préparation et, de ce fait, seules seront commentées ici les différences entre les membranes préparées selon le même protocole pour cette étude.

L'introduction de 19%wt de charges THP ne perturbe pas fondamentalement l'aspect du faciès de rupture aux échelles macroscopique (Figure 3 - 2a) et submicrométrique (Figure 3 - 2b) (rugosité de 20 nm). Si la nano-structuration reste homogène, on observe une évolution des dimensions caractéristiques des nano-objets qui deviennent plus sphériques et plus volumineux. Cette analyse suggère une répartition homogène des charges THP au sein de la matrice de sPEEK et est cohérente avec l'obtention de membranes transparentes.



**Figure 3** - Images AFM en contraste de phase  $5 \times 5 \mu\text{m}$  (a) et  $1 \times 1 \mu\text{m}$  (b) de la membrane sPEEK sans charges (1), THP (2), Ref (3) et TS (4). Cercle rouge : les amas de charges ; cercle bleu : fracture.



**Figure 4** – (Suite Fig. 5) Images de phase AFM 5x5μm(a) et 1x1μm(b) de la membrane DS (5)  
Le cercle rouge entoure les amas de charges.

Il est intéressant de noter que les agglomérats de charges initialement détectés dans la solution de charges par granulométrie laser (cf chapitre II) ne se retrouvent pas dans la membrane hybride. Ces observations témoignent d'une excellente dispersion des charges THP dans la matrice polymère et suggèrent que ces charges présentent une très bonne affinité avec les macromolécules de sPEEK.

En revanche, l'ajout de 14%wt de charge Ref induit des modifications plus visibles sur le faciès de rupture. La rupture de cette membrane semble en effet particulièrement fragile comme l'illustre la fracture verticale observable sur l'image 5x5 μm (Cercle bleu Figure 3 - 3a) constituant une marche d'environ 400nm. La surface est moins homogène que la membrane THP et il est possible d'observer des zones composées d'agglomérats (entre 300 nm et 1μm de long – Cercle rouge Figure 3 – 3a) de nano-objets sphériques (Figure 3 – 3b), correspondant très certainement à des agglomérats de charges Ref.

La présence des charges DS (14%wt) et TS (23%wt) induit des changements encore plus significatifs. Le faciès de rupture est très accidenté et composé de larges cratères (diamètre >1μm et hauteur 400-500nm). A l'intérieur de ces cratères, des agglomérats (300nm à 1μm - Cercles rouges Figure 3 – 4a et 5a) de nano-objets sphériques (Figure 3 - 4b et 5b) sont observables et attribuables très probablement à des amas de nanocharges. Tout comme pour la membrane Ref, la présence de ces amas de dimensions supérieures à 400nm dans les membranes DS et TS se traduit à l'échelle macroscopique par une légère opacité des membranes composites. La taille des agglomérats observés par AFM étant comparables à ceux mesurés initialement dans les solutions de charges, ils ne peuvent être attribués à une mauvaise affinité avec la matrice de sPEEK. La seule charge semblant

présenter une interaction vraiment marquée avec la matrice est la charge THP dont la dispersion dans la matrice ionomère est véritablement optimale.

### II13 ETUDE DE L'ÉLUTION DES CHARGES

En pile, l'eau existe à l'état gazeux mais aussi à l'état liquide, notamment en surface de la cathode. Il est donc important d'évaluer le taux d'éluion de ces charges en présence d'eau liquide, une éluion trop importante étant nécessairement compromettante pour une utilisation en pile de cette membrane (consommation du stabilisant non pas par des actes de stabilisation mais par éluion). Des analyses thermogravimétriques réalisées sur des membranes hybrides TS ayant séjournées dans l'eau à température ambiante de 2 à 48heures montrent que l'éluion des charges est relativement faible (Tableau 3).

temps (h)	%wt de charges	Taux de charges résiduelles (%)
0	23	100
2	22	96
4	22	96
24	22	96
48	20	87
96 (90°C)	18	78

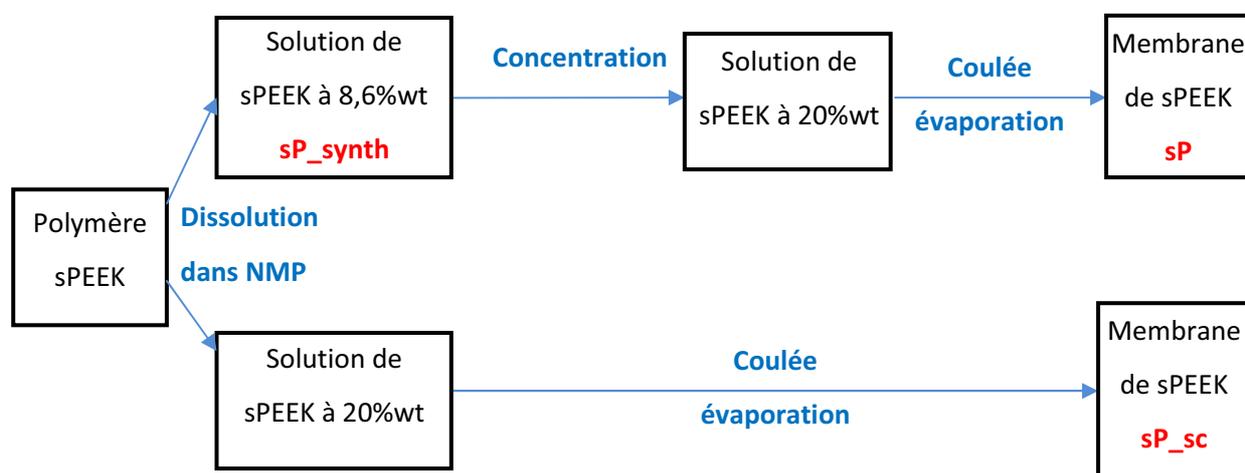
**Tableau 3** – Evolution du taux de charge de la membrane TS suivant le temps d'immersion dans de l'eau à 25°C et après 96h dans de l'eau à 90°C

Un vieillissement plus poussé à 90°C/96h a permis d'évaluer l'effet d'un gonflement important de la membrane sur ce phénomène d'éluion. Le résultat obtenu est satisfaisant dans la mesure où même dans ces conditions environ 80% des charges sont conservées.

II2. MISE EN EVIDENCE D'UNE DEGRADATION INDUITE PAR LE PROCÉDE DE MISE EN ŒUVRE

a EVOLUTION DU SPEEK

Les masses molaires des sPEEK ont été déterminées par analyse SEC dans une phase mobile de DMF et LiBr 0.05M. Ce sel est utilisé afin d'écranter les groupes ioniques des macromolécules du ionomère et d'éviter la formation d'agrégats ioniques. L'ensemble des membranes préparées dans le cadre de cette étude a été réalisé à partir d'un lot unique de polymère. Toutes les masses molaires moyennes présentées par la suite sont exprimées en équivalents polystyrène. L'influence du protocole de mise en œuvre sur la masse molaire du polymère a été étudiée. Pour ce faire trois échantillons de sPEEK ont été préparés et analysés (Schéma 1). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 4 et un chromatogramme type reporté Annexe F.

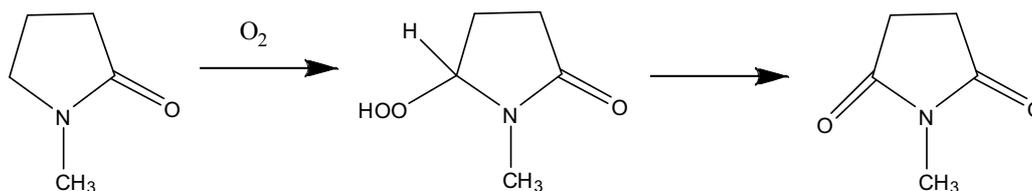


**Schéma 1** – Préparation des échantillons *sP\_synth*, *sP* et *sP\_sc* pour l'étude de l'influence du procédé de mise en œuvre sur la masse molaire du polymère sPEEK

	Nature échantillon	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )
<b>sP_synth</b>	Solution de sPEEK	75000
<b>sP_sc</b>	Membrane coulée à partir d'une solution non concentrée	72000
<b>sP</b>	Membrane coulée à partir d'une solution concentrée	45000

**Tableau 4** – Valeurs de Mn des échantillons *sP\_synth*, *sP\_synth\_F*, *sP\_sc* et *sP* sous forme sel.

Les deux premières analyses suggèrent que le cycle thermique employé pour la mise en forme de la membrane par coulée-évaporation n'a aucun effet sur la masse molaire du polymère (variation de  $M_n$  inférieure à 10%). En revanche, une phase de concentration sous argon d'une solution de sPEEK dans la NMP (3h30 à 90°C) semble impacter fortement la masse molaire moyenne des chaînes macromoléculaires du polymère. Ce résultat est surprenant car il semble indiquer une réduction significative de  $M_n$  lors d'un traitement relativement doux (quasi-absence d'oxygène et température limitée au regard de la stabilité thermique du polymère) et suggère une implication potentielle de la NMP dans cette dégradation. *Strukelj et al.*<sup>5</sup> ont déjà observé des diminutions significatives de masses molaires de polyarylétherbenzyls lors de synthèses réalisées dans la NMP. Ces auteurs ont attribué ce phénomène à une dégradation des chaînes amorcée par des espèces radicalaires. Les travaux de *Drago*<sup>6</sup> et *Berrueco*<sup>7</sup> viennent confirmer cette hypothèse. En effet, *Drago et al.* ont montré que l'oxydation de la NMP commence dès 49°C en présence d'oxygène et conduit à la formation d'hydroperoxydes (Schéma 2).



**Schéma 2** – Formation d'un hydroperoxyde intermédiaire durant l'oxydation de la N-méthyl-pyrrolidinone (NMP) en N-méthyl-succinimide (NMS)

De leur côté *Berrueco et al.* ont également montré que la concentration de solution de NMP (même à 60°C) induit une dégradation du solvant et la formation de composés de masses importantes (oligomères). Ces études laissent penser que lors de l'étape de concentration de la solution de sPEEK la formation d'espèces hydroperoxydes a très probablement pu induire des coupures de chaînes de cet ionomère particulièrement sensible à ces espèces oxydantes<sup>8</sup>. De plus, cette oxydation de la NMP pouvant se produire à température ambiante<sup>9</sup>, des traces résiduelles de solvant post mise en forme sont susceptibles d'accélérer la dégradation de la membrane polymère dans le temps. L'analyse CES d'une membrane devenue fragile après quatre mois de stockage (dont deux mois à plus de 30°C) a en effet révélé une chute considérable de sa masse molaire (de 45000 à 23000  $g.mol^{-1}$ ).

b EFFET SUR LES CHARGES ET LA MATRICE DES MEMBRANES HYBRIDES

Si les produits de dégradation de la NMP peuvent induire des coupures de chaînes sur la matrice de sPEEK, il semble logique qu'ils puissent également dégrader les charges stabilisantes particulièrement sensibles à l'oxydation et excellents décomposeurs d'hydroperoxydes. Ce vieillissement a pu se produire tout d'abord lors de la préparation des nanoparticules fonctionnalisées. Cette hypothèse est totalement en accord avec l'oxydation partielle des charges TS et THP observée précédemment (cf chapitre II). Du fait de la différence de degré d'oxydation d'une charge à l'autre (faible pour DS et plus importante pour THP), il serait tentant de conclure à une différence de réactivité entre les charges. Cependant l'observation des conditions de fonctionnalisation révèle que les charges les plus dégradées sont simplement celles qui ont subi le traitement le plus long dans la NMP (DSs et THP - Tableau 5).

	TS	SH(DS)	DSs	THP	Ref
<b>T (°C)</b>	80	86	86	86	100
<b>temps (h)</b>	24	24	96	89	3
<b>Volume de NMP (ml/ml de ludox)</b>	5	10	5	10	10

**Tableau 5** – Paramètres de temps, température et volume de NMP de la synthèse des charges TS, DS, DSs, THP et Ref

Par ailleurs, l'oxydation partielle des charges et du polymère a pu également se produire lors de la phase de concentration de la solution polymère/charges. Pour vérifier cette hypothèse, la masse molaire de la matrice ionomère des membranes hybrides a été analysée par SEC directement après leur mise en œuvre. Ces analyses ont été réalisées sur les formes acide et sel du ionomère. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 6. Les échantillons analysés sous forme acide ont été obtenus par dissolution directe des membranes. De fait, il est probable que des nanoparticules de silice présentes dans la solution analysée puissent perturber la mesure. En revanche, la préparation des échantillons sous forme sel permet d'éliminer un résidu solide insoluble (correspondant probablement aux nanocharges de silice) avant analyse. Ceci explique que la plus grande différence entre les valeurs sous forme sel et acide soit observée sur la membrane THP dont les charges sont les mieux dispersées (passent au travers du filtre 0,2µm) et probablement les plus en interactions avec les macromolécules de sPEEK. Ainsi, les principales différences observées entre les formes acides et

sels sont attribuées à l'influence des charges et les valeurs de Mn sous forme sel sont considérées dès lors comme plus représentatives de la masse molaire du polymère et l'interprétation des résultats sera faite à partir de ces valeurs.

	Mn H <sup>+</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	Mn Na <sup>+</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )
<b>sP</b>	45000	44000
<b>DS</b>	58000	54000
<b>TS</b>	63000	57000
<b>THP</b>	65000	42000
<b>Ref</b>	52000	44000

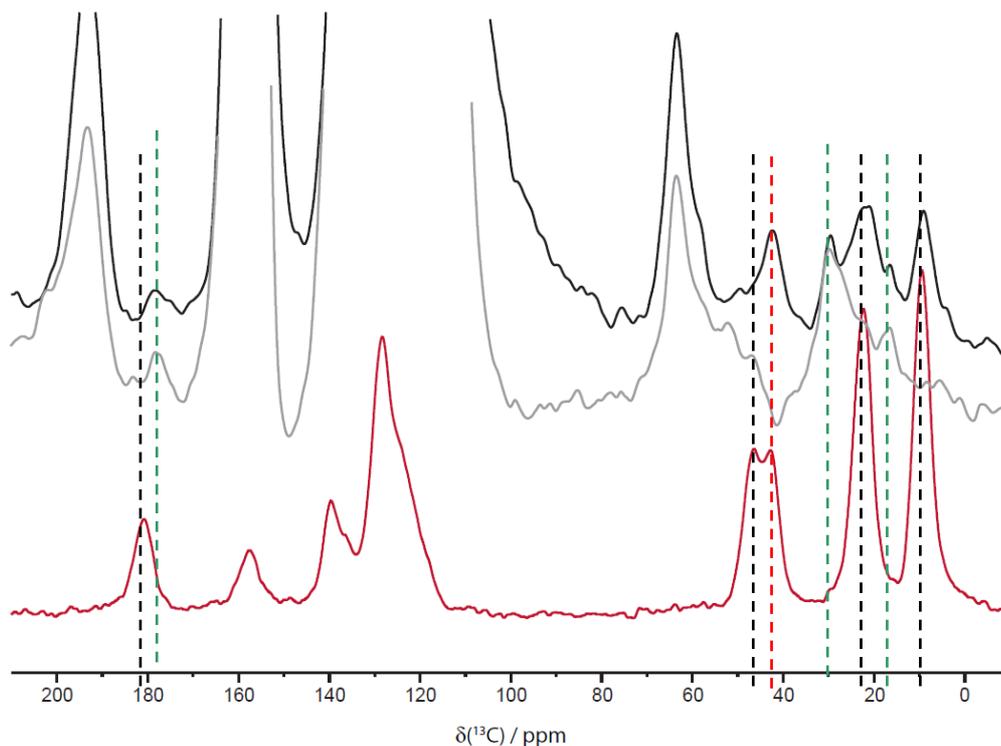
**Tableau 6** – *Masses molaires des membranes hybrides sous forme acide et sel (Na<sup>+</sup>)*

La masse molaire moyenne du sPEEK mis en forme en présence de charges Ref (inertes vis à vis de tout phénomène de stabilisation) est identique à celle du sPEEK sans charges, conformément à nos attentes.

En revanche, les polymères mis en formes en présence des charges DS et TS ont des masses molaires moyennes nettement supérieures, ce qui laisse supposer que les charges ont effectivement joué un rôle de stabilisant pendant la concentration de la solution de polymère/charges. Ce résultat est extrêmement satisfaisant et encourageant pour la suite de l'étude.

La matrice polymère de la membrane hybride THP a, quant-à-elle, une masse molaire inférieure à celle du polymère seul. La préparation des membranes THP a nécessité un volume important de NMP (de l'ordre de 100ml) donc le temps de concentration le plus long parmi toutes les membranes préparées (10h). Ces conditions particulièrement favorables à la formation de composés oxydants permettent de supposer que les fonctions thiourées stabilisatrices ont été totalement oxydées en urée durant cette étape, laissant place ensuite à une dégradation du sPEEK. Dès lors, il est malheureusement impossible de discuter de l'effet de stabilisation des charges THP durant la mise en œuvre.

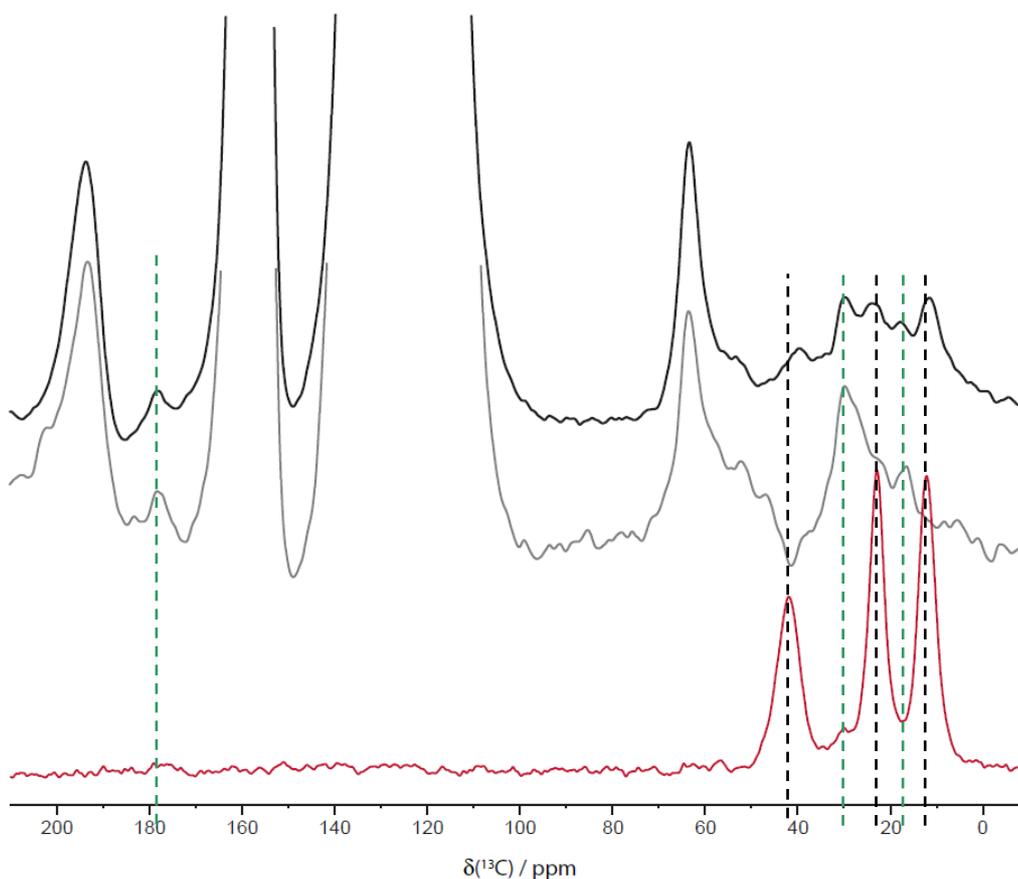
Afin de pouvoir discuter de l'efficacité des charges par la suite il est indispensable d'essayer d'estimer leur état d'oxydation après mise en œuvre de la membrane. Cette analyse a été réalisée par RMN  $^{13}\text{C}$  du solide sur les membranes TS, THP et sP. Pour des raisons d'indisponibilité des équipements, cette analyse n'a pas pu être réalisée sur la membrane DS. Le spectre complet et indexé du polymère sPEEK est disponible Annexe A1.



**Figure 5** – Spectres RMN solide  $^{13}\text{C}$  CPMAS de la charge THP (rouge), spectre RMN  $^{13}\text{C}$  SELTICS des membranes sP (gris) et THP (noir). (-----) pics de THP (-----) pic d'oxydation de THP (-----) pic de NMP

La Figure 5 présente la superposition des spectres de la charge THP ainsi que des membranes sP et THP. Le pic à 42 ppm attribué au carbone lié à la fonction urée du greffon THP oxydé, est observable dans la membrane THP. Cependant aucun pic à 49 ppm (correspondant au carbone lié à la fonction thiourée non oxydée) n'est détecté. Ceci prouve que le greffon THP est *très majoritairement voire totalement* oxydé après la mise en œuvre de la membrane et confirme les hypothèses émises à partir des résultats SEC. Ce résultat est très important et implique malheureusement que les informations que l'on pourra obtenir à partir de l'étude du vieillissement de cette membrane seront très limitées.

La Figure 6 rassemble les spectres de la charge TS et des membranes sP et TS. Cette fois ci les trois pics à 12, 23 et 42 ppm (trait pointillé noir) appartenant aux charges TS sont bien observables dans la membrane. La présence du pic à 42 ppm prouve que des ponts tétrasulfures sont *encore présents* en quantité non négligeable dans la membrane TS (ce pic se déplace à 54ppm suite à l'oxydation – cf oxydation DS chapitres II et IV). Cependant, aucun pic ne se distinguant clairement du signal de la membrane sP à 54 ppm, il est impossible de prouver la présence de charges TS oxydées dans la membrane. Néanmoins, ce résultat est très satisfaisant car il montre que bien qu'ayant ralenti la dégradation de la membrane pendant la mise en œuvre (limitation de la baisse de Mn), le greffon TS devrait encore pouvoir tenir son rôle de stabilisant par la suite.



**Figure 6** - Spectre RMN solide  $^{13}\text{C}$  CPMAS de la charge TS (rouge), spectre RMN  $^{13}\text{C}$  SELTICS des membranes sP (gris) et TS (noir). (-----) pics de TS (-----) pic de NMP

### II.3. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES MEMBRANES HYBRIDES

Comme le rappelle Mnif<sup>10</sup> dans sa thèse, les propriétés physiques des composites à matrice polymère dépendent de la nature de la matrice, des charges, de leur fraction volumique dans le

composite ainsi que de leur organisation spatiale (fine dispersion ou agrégats, percolation des charges ou non). A cela s'ajoutent les phénomènes d'interactions charge/charge dans les agglomérats mais également les interactions charges/matrice. Ces dernières sont particulièrement importantes et déterminent fortement les propriétés physiques du composite, notamment dans le cas de nano-charges dont la taille réduite augmente nécessairement la surface de contact charge/polymère. Les interactions entre les charges et la matrice sont directement liées aux propriétés physico-chimiques surfaciques des charges. Ainsi, l'étude des propriétés physiques des composites peut permettre de comparer l'influence de différents traitements de surface des charges. C'est dans ce but que des analyses sur les propriétés d'amortissement mécanique et de conductivité protonique des membranes hybrides DS, TS, THP et Ref ont été menées.

#### II31 ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES

##### a PRINCIPE DE L'ETUDE DE L'AMORTISSEMENT

Chacune des membranes hybrides a été caractérisée par analyse mécanique dynamique (DMA), technique particulièrement adaptée à l'étude des propriétés d'amortissement d'un composite <sup>11</sup>. Il est possible d'obtenir des informations sur l'amortissement à partir de l'étude des modules de conservation et de dissipation de l'énergie  $E'$  et  $E''$  mais également à partir de l'angle de perte (ou facteur d'amortissement)  $\tan\delta$  qui est égal au rapport  $E''/E'$ . Compte tenu des dimensions des éprouvettes testées (cf Annexe B7) et des incertitudes sur ces mesures, une analyse directe des modules de conservation et de perte ne serait pas judicieuse. C'est pourquoi leurs propriétés d'amortissement ont été étudiées à partir de  $\tan\delta$  (indépendant des dimensions de l'éprouvette).

L'analyse du facteur d'amortissement commence par l'étude de la température de la relaxation principale appelée  $T\alpha$ , de l'intensité du pic de  $\tan\delta$  associé à cette relaxation, et de sa largeur à mi-hauteur. Ces paramètres fournissent des renseignements sur la mobilité et la distribution des températures de relaxation de la matrice polymère. En effet, la diminution de l'intensité du pic de  $\tan\delta$  et l'augmentation de la température de relaxation  $T\alpha$  traduisent directement une diminution de la mobilité des chaînes du polymère (rigidification de la matrice). De plus, une augmentation de la largeur à mi-hauteur reflète une hétérogénéisation de la phase relaxante du polymère qui ne relaxe plus dans une gamme étroite de température mais au contraire

sur une plus large plage de température (par hétérogénéisation on entend diversification des températures de relaxation des chaînes macromoléculaires du polymère et donc de leur environnement). De plus, il a été montré qu'en cas d'interactions fortes entre les charges et la matrice, les macromolécules à proximité des charges peuvent être immobilisées sous forme d'une couche de polymère plus rigide souvent appelée interphase<sup>12-16</sup> (Figure 7). Cette couche de polymère rigidifié induit un élargissement du pic de relaxation, une modification de son amplitude et parfois même l'apparition d'un pic de relaxation à plus haute température<sup>10</sup>.

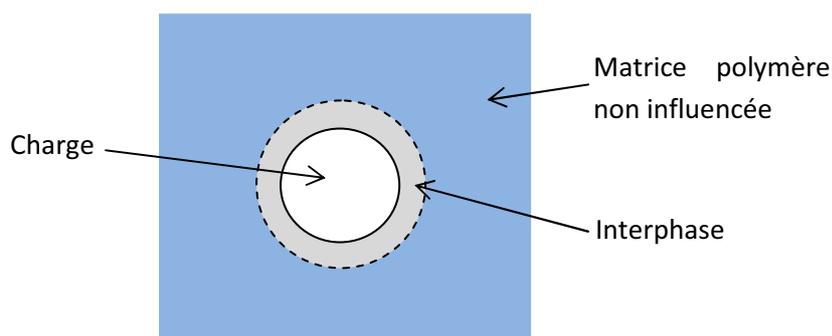


Figure 7 – Localisation de l'interphase entre la charge et la matrice

Une méthode d'exploitation des résultats DMA a été proposée afin de classer les interactions charges/matrice selon trois catégories : faibles, idéales et fortes<sup>13, 17</sup>. Cette méthode repose sur l'utilisation de l'intensité du pic de  $\tan\delta$ , valeur de l'amortissement à proximité de  $T\alpha$ . A cette température, l'amortissement du composite est essentiellement lié à l'amortissement de la matrice polymère (amortissement de l'interphase et amortissement des charges considérés comme nuls). Dans ces conditions il a été proposé d'estimer en premier approche la valeur de l'amortissement du composite « idéal » ( $\tan\delta_c^0$ ) selon la loi des mélanges suivante :

$$\tan \delta_c^0 = (1 - V_c) \cdot \tan \delta_m \quad \{1\}$$

Avec  $V_c$  le taux de charge volumique et  $\tan\delta_m$  l'amortissement de la matrice polymère

Le composite idéal est défini comme un composite dans lequel l'interphase permet simplement le transfert de contrainte entre la charge et la matrice et n'apporte aucune contribution positive ou négative à l'amortissement de la matrice polymère.

Toutefois, l'utilisation directe de cette loi pour analyser les systèmes préparés pour cette étude, à partir des seuls essais effectués semble prématurée. En effet, ce type de traitement des données serait possible à condition de vérifier, notamment, l'allure de l'évolution de  $\tan\delta_c$  en

fonction de différents taux de charges. Une telle étude nécessiterait de préparer des composites de même formulation mais avec des taux de charges différents ce qui n'était pas envisageable dans l'immédiat pour cette étude. Néanmoins cette loi permet de souligner un phénomène important : l'amortissement du composite est inférieur à celui de la matrice polymère seule, du fait du remplacement d'un volume de polymère par des charges rigides. Ceci se comprend en observant la relation  $\tan\delta_c = E''/E'$ . Dans le cas de l'inclusion de charges rigides dans une matrice polymère, le module de conservation  $E'$  du composite (principalement du aux charges) augmente par rapport à celui de la matrice seule tandis que le module de dissipation  $E''$  (principalement du à la matrice) doit être équivalent, ce qui tend bien à diminuer la valeur de  $\tan\delta_c$ . Toutefois, cette diminution sera modulée entre autre par les interactions qui existeront entre les charges et la matrice. Ainsi dans le cas d'interactions faibles (le cas extrême correspondant à un espace vide entre les charges et la matrice) de fortes dissipations d'énergie peuvent avoir lieu sous contrainte au niveau de l'interphase (glissement des charges) et contribuer à augmenter l'amortissement du composite. A contrario de fortes interactions auront tendances à accentuer la diminution du facteur d'amortissement par rigidification de la matrice constituant l'interphase.

#### b RESULTATS

La Figure 8 présente les courbes de  $\tan\delta_c$  en fonction de la température obtenues pour chacune des membranes. Les valeurs caractéristiques des propriétés thermomécaniques de ces membranes ainsi que les valeurs de  $\tan\delta_c^0$  calculées sont rassemblées dans le Tableau 7. Les taux volumiques de charges ( $V_c$ ) ont été estimés à partir des taux massiques en assimilant les charges à de la silice amorphe pure ( $d=2,2$ ).

L'analyse DMA de la membrane SPEEK non chargée est reportée Figure 8. Sur la gamme de températures étudiée (35°C-260°C) une relaxation principale est détectée à 215°C. Cette relaxation est caractéristique du passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Aucune autre relaxation n'est détectée à plus basse température (jusqu'à -196°C) alors qu'une faible relaxation est détectée vers 260°C.

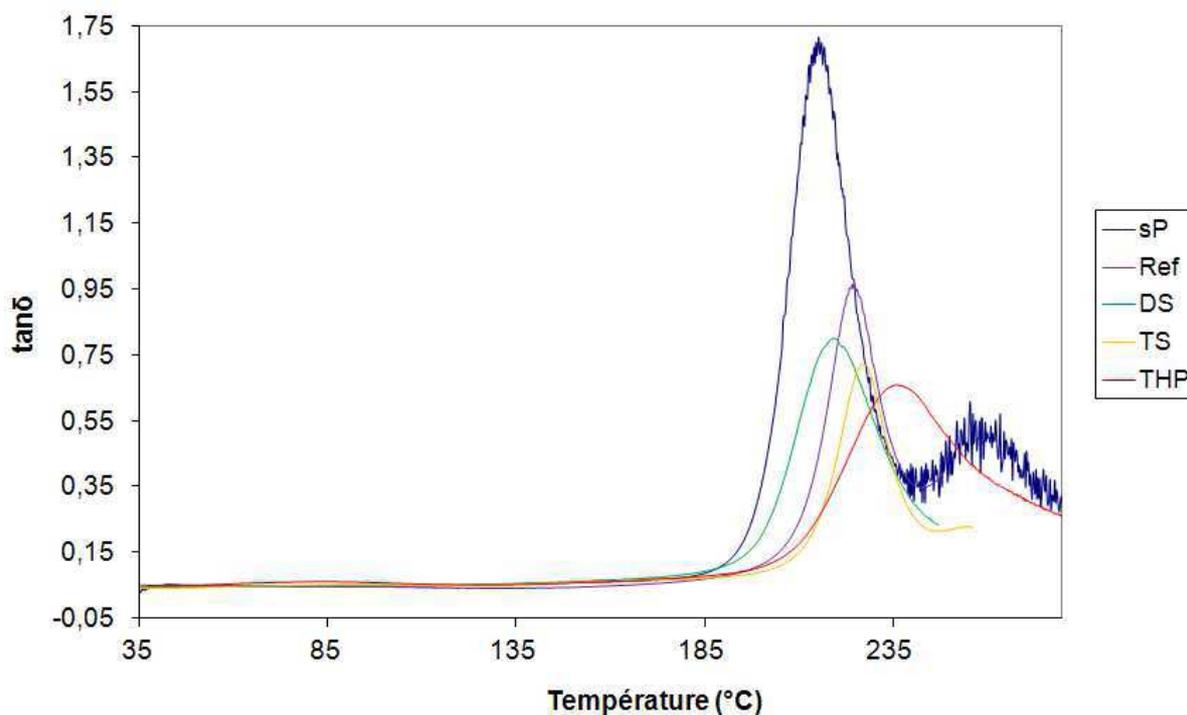


Figure 8 – Superposition des courbes de  $\tan\delta$  des membranes DS, TS, THP, Ref et sP obtenues par DMA

	Vc (%)	T $\alpha$ (°C)	Largeur à mi-hauteur (°C)	$\tan\delta$ max
sP	0	215	17	1,67
DS	9	220	23	0,80
TS	16	227	14	0,72
THP	13	236	33	0,66
Ref	10	224	14	0,95

Tableau 7 – Récapitulatif des propriétés thermomécaniques des membranes DS, TS, THP, Ref et sP

D'une manière générale, l'inclusion de nanocharges se traduit par une diminution de l'intensité du pic de  $\tan\delta$  conformément à ce qui a été présenté plus haut. Le décalage de  $T\alpha$  vers les hautes températures pour l'ensemble des formulations traduit une augmentation de la rigidité de la matrice de sPEEK. Ainsi, les interfaces charges/matrices des membranes DS, TS, THP et Ref sont

probablement des interactions dites « fortes » induisant une rigidification et une diminution de la mobilité des macromolécules du polymère. Ce résultat est cohérent avec les analyses morphologiques (partie II1-2) des faciès de rupture: il n'y a pas de séparation nette entre les agglomérats de charge et le polymère (pas de fissures ou de porosité).

Les charges THP sont celles qui modifient le plus significativement les propriétés mécaniques du composite en induisant une forte augmentation de la valeur de  $T\alpha$  à 236°C et un fort élargissement du pic de  $\tan\delta$ . Cet effet marqué est très probablement la résultante d'un taux de charges élevé, d'une bonne affinité entre cette charge et le polymère et d'une excellente dispersion des charges. L'analyse morphologique de cette membrane faite par AFM a en effet montré que seul ce greffon permet une nanodispersion quasi parfaite des nanocharges dans la matrice polymère. Or Il été montré<sup>18</sup> que pour un même taux de charge la diminution du diamètre des charges a pour effet de diminuer  $\tan\delta$  et d'augmenter la largeur à mi-hauteur ainsi que  $T\alpha$ . La réduction de la mobilité des chaînes se réalisant au niveau de l'interface charge/matrice, plus la taille des charges est réduite, plus la zone d'interphase est grande et plus le phénomène de rigidification est accentué (diminution  $\tan\delta$ , augmentation  $T\alpha$ ). De plus cela entraîne une hétérogénéisation de la valeur de  $T\alpha$  dans le matériau (élargissement du pic) du fait de la coexistence d'une phase de polymère rigide (interphase) et d'une phase encore mobile.

Malgré la similarité de la dispersion et de la nature chimique des charges DS et TS, les membranes du même nom présentent des comportements différents. Le fait que la membrane TS contienne un taux de charges bien plus élevé que la membrane DS (16%vol contre 9%vol) explique probablement la plus forte augmentation de  $T\alpha$  de la membrane TS. Il est intéressant de constater que la largeur à mi-hauteur du pic de TS diminue par rapport à celle de sP (14°C contre 17°C). Ainsi il semblerait que l'inclusion des charges TS ait induit une homogénéisation de la phase relaxante du sPEEK. Cet effet n'est pas observé sur la membrane DS mais il est important de rappeler que cette membrane contient un mélange de charges DS et Ref et que dès lors l'élargissement du pic peut être simplement due à la co-existence de deux types d'interphases (Ref/sPEEK + DS/sPEEK) dans le matériau. Car, en effet, il est intéressant de noter que la charge Ref induit également une rigidification de l'interphase significative ( $T\alpha$  de 224°C). Toutefois l'amortissement de cette membrane est le plus élevé parmi les membranes hybrides ( $\tan\delta_{\max}$  de 0,95 contre 0,80 pour DS qui a un taux et une dispersion de charges comparables) probablement car les groupements éthyls en surface de la charge Ref n'induisent pas d'interactions particulières avec le sPEEK.

II32 MESURES DE CONDUCTIVITE

La conductivité ionique des électrolytes polymère est un paramètre essentiel au bon fonctionnement de la membrane en pile. Cette conductivité est liée au nombre de fonctions acides sulfoniques présentes dans la membrane et à l'organisation micro/nano-structurale de l'ionomère (largeur et interconnexion des canaux d'eaux, distance entre les sites ioniques). Le fait d'inclure une charge dans la matrice polymère a pour conséquence de remplacer un volume conducteur de protons par un volume non conducteur. Ceci a pour effet immédiat de diminuer la conductivité protonique de la membrane hybride et dès lors nous proposons d'estimer (en première approche) la conductivité théorique du composite ( $\sigma_c^0$ ) par une loi des mélanges comme reportée ci-après :

$$\sigma_c^0 = (1 - V_c) \cdot \sigma_m \quad \{2\}$$

Où  $V_m$  est la fraction volumique de matrice ionomère dans le composite et  $\sigma_m$  la conductivité protonique de la matrice de sPEEK pure.

Toutefois, il est possible que les interactions charges/matrice puissent induire une modification de la conductivité de la matrice polymère notamment au niveau de l'interphase (par modification de l'organisation structurale de la matrice et de la séparation de phase hydrophobe/hydrophile ou encore par interactions chimiques avec les groupements  $\text{SO}_3\text{H}$  des chaînes macromoléculaires). Ainsi tout écart avec la loi des mélanges permet d'évaluer l'impact des nanocharges sur les propriétés de conduction intrinsèques de la matrice de sPEEK.

	Vc (%)	$\sigma_c$ (mS.cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_c^0$ (mS.cm <sup>-1</sup> )	Ecart à la théorie (%)
<b>sP</b>	0	24 ± 1	-	-
<b>DS</b>	9	13 ± 1	22	-41
<b>TS</b>	16	20 ± 1	20	0
<b>THP</b>	13	11 ± 1	21	-48
<b>Ref</b>	10	15 ± 1	22	-32

**Tableau 8** – Valeurs de  $\sigma_c$ ,  $\sigma_c^0$  et  $B_{cond}$  des membranes DS, TS, DSs, THP et Ref. Ecart à la théorie =  $(\sigma_c - \sigma_c^0) / \sigma_c^0$ .

Les mesures de conductivité ont été réalisées par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les conditions d'analyse sont précisées Annexe B9 et l'ensemble des données collectées est reporté Tableau 8.

A l'exception des nanoparticules TS, on constate que l'introduction de nanocharges fonctionnalisées dans la matrice polymère conduit à une chute de près de 40% de la conductivité intrinsèque de la matrice polymère. Tout comme l'a révélé l'étude des propriétés d'amortissement, c'est pour la membrane THP que l'effet est le plus important, très probablement suite à une parfaite dispersion des nanocharges au sein de la matrice polymère. Ainsi cette charge présente toutes les caractéristiques d'une charge en forte interaction avec la matrice de sPEEK : très bonne dispersion, forte rigidification de la matrice polymère et enfin forte diminution de la conductivité protonique de la membrane.

Deux facteurs peuvent expliquer selon toute vraisemblance cette interaction spécifique entre le greffon THP et le sPEEK :

- Ce greffon est le seul présentant un groupement aromatique pouvant lui conférer une certaine affinité avec la structure aromatique du polymère.
- La fonction thiourée (ou plus précisément urée car toutes les fonctions thiourée sont oxydées une fois la membrane mise en œuvre) comporte des groupements NH possédant un caractère basique pouvant potentiellement interagir avec les acides sulfoniques du polymère (suivant le même principe que les HAS – cf chapitre I). Ceci pourrait expliquer la forte chute de conductivité observée et reflète peut être une des limites à l'utilisation de la fonction thiourée pour stabiliser des ionomères acides dédiés à l'application pile.

Inversement les mesures de conductivité indiquent que les charges TS n'ont aucun impact sur la conductivité protonique de la matrice ionomère et étonnamment qu'elles ont un comportement très différent de celui des charges DS malgré une dispersion des charges similaire. Des études structurales SAXS devraient permettre d'expliquer les différences de comportement des membranes TS et DS très proches du point de vue de la nature chimique de leurs charges et de leur morphologie (AFM). Ces expériences sont prévues prochainement. Enfin, il apparaît que les charges Ref ne sont pas neutres et induisent une diminution significative de la conductivité de la membrane hybride. Cet effet trouve très probablement son origine dans le caractère hydrophobe de la surface des charges Ref qui a pu perturber la nano-séparation de phase hydrophile/hydrophobe de la

membrane. Ici encore les études structurales SAXS apporteront certainement des éléments de réponse.

#### *CONCLUSION*

Les propriétés physico-chimiques des membranes préparées sont reportées Tableau 9. Les différentes analyses réalisées sur les charges seules, les membranes hybrides et la membrane de sPEEK pure, démontrent le caractère prooxydant de la NMP, solvant utilisé pour la fonctionnalisation des charges et la mise en œuvre des membranes hybrides. Ceci a eu pour effet d'induire une pré-oxxydation des greffons stabilisants et de dégrader partiellement la matrice polymère. Par conséquent, l'état initial des charges et des membranes sera très différent d'une composition à l'autre et l'aptitude des stabilisants à inhiber ou ralentir la dégradation de la matrice polymère ne pourra pas être évaluée par une lecture directe des cinétiques de vieillissement.

Cet incident a toutefois mis en évidence que les charges TS et DS permettent de limiter les coupures de chaînes subies par la matrice de sPEEK pendant l'étape de mise en œuvre ce qui est un résultat très encourageant. Cela montre en effet que ces charges peuvent ralentir la dégradation du sPEEK par des hydroperoxydes, ce qui est précisément le but de ces charges. Elles pourraient donc dans un premier temps être utilisées comme stabilisants de mise en œuvre des membranes et ainsi ralentir la dégradation de l'ionomère pendant la phase de préparation de l'assemblage membrane/électrodes.

A contrario, en raison d'une étape de préparation plus contraignante conduisant à l'oxydation totale de la charge THP en urée, cette charge n'a pas permis de réduire la dégradation de la matrice polymère. Ainsi en toute rigueur, il est impossible d'affirmer ou d'infirmer à partir de ces données l'efficacité de cette charge dans la stabilisation chimique de la matrice de sPEEK et son aptitude à inhiber une dégradation oxydante par  $H_2O_2$  ne pourra être vérifiée. Cependant il est clair que la fonction thiourée est extrêmement sensible à la présence de composés hydroperoxydes ce qui est de très bon augure pour la suite de ce projet. Toutefois ces charges ne devront pas être utilisées en trop grande quantité en raison de leur caractère basique et de l'influence négative que cela a sur la conductivité protonique des membranes.

Enfin, les nanocharges dites de référence n'ont logiquement aucun effet sur la cinétique de vieillissement de l'ionomère.

	Vc (%)	morphologie	Etat des charges	T $\alpha$ (°C)	$\sigma_c$ (mS.cm <sup>-1</sup> )
<b>sP</b>	0	homogène	-	215	24 ± 1
<b>Ref</b>	10	Pas de cratères – agglomérats (300 nm à 1µm)	-	224	15 ± 1
<b>DS</b>	9	Cratères – agglomérats (300 nm à 1µm)	-	220	13 ± 1
<b>TS</b>	16	Cratères – agglomérats (300 nm à 1µm)	Quantité significative (RMN) non-oxydée	227	20 ± 1
<b>THP</b>	13	Dispersion fine, pas d'agglomérats	Totalement oxydées	236	11 ± 1

**Tableau 9** – Caractéristiques physico-chimiques des membranes hybrides DS, TS, THP et Ref

REFERENCES

1. Guan, R., et al., *Effect of casting solvent on the morphology and performance of sulfonated polyethersulfone membranes*. Journal of Membrane Science, 2006. **277**(1–2): p. 148-156.
2. Robertson, G.P., et al., *Casting solvent interactions with sulfonated poly(ether ether ketone) during proton exchange membrane fabrication*. Journal of Membrane Science, 2003. **219**(1–2): p. 113-121.
3. Kaliaguine, S., et al., *Properties of SPEEK based PEMs for fuel cell application*. Catalysis Today, 2003. **82**(1–4): p. 213-222.
4. Do, K.N.T. and D. Kim, *Synthesis and characterization of homogeneously sulfonated poly(ether ether ketone) membranes: Effect of casting solvent*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **110**(3): p. 1763-1770.
5. Strukelj, M., et al., *Solvent Effects on the Preparation of Novel Amorphous Poly(aryl ether benzil)s*. Macromolecules, 1994. **27**(22): p. 6277-6285.
6. Drago, R.S. and R. Riley, *Oxidation of N-alkyl amides to novel hydroperoxides by dioxygen*. Journal of the American Chemical Society, 1990. **112**(1): p. 215-218.
7. Berruoco, C.s., et al., *Sample Contamination with NMP-oxidation Products and Byproduct-free NMP Removal from Sample Solutions*. Energy & Fuels, 2009. **23**(6): p. 3008-3015.
8. Perrot, C., *Mécanismes de dégradation des membranes polyaromatiques sulfonées en pile à combustible*. 2006, Université Joseph Fourier: Grenoble.
9. *NMP, N-Methyl-2-Pyrrolidone Handbook*. Gaf Corporation. 1972, N.Y.
10. Mnif, N., *Elaboration et caractérisation de mélanges complexes à base de polypropylène en vue de son écoconception et de son recyclage dans les véhicules hors d'usage*. 2008, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon: Lyon.
11. Chandra, R., S.P. Singh, and K. Gupta, *Damping studies in fiber-reinforced composites – a review*. Composite Structures, 1999. **46**(1): p. 41-51.
12. Boluk, M.Y. and H.P. Schreiber, *Interfacial interactions and the properties of filled polymers: I. Dynamic-mechanical responses*. Polymer Composites, 1986. **7**(5): p. 295-301.
13. Dong, S. and R. Gauvin, *APPLICATION OF DYNAMIC-MECHANICAL ANALYSIS FOR THE STUDY OF THE INTERFACIAL REGION IN CARBON FIBER/EPOXY COMPOSITE-MATERIALS*. Polymer Composites, 1993. **14**(5): p. 414-420.
14. Ziegel, K.D. and A. Romanov, *MODULUS REINFORCEMENT IN ELASTOMER COMPOSITES .1. INORGANIC FILLERS*. Journal of Applied Polymer Science, 1973. **17**(4): p. 1119-1131.
15. Morales, E., et al., *Dynamic mechanical analysis of polypropylene composites based on surface-treated sepiolite*. Polymer Engineering & Science, 1992. **32**(12): p. 769-772.
16. Gao, N., et al., *The dynamic mechanical properties of EPDM/Al(OH)<sub>3</sub> composites*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. **98**(6): p. 2454-2460.
17. Chandra, R., S.P. Singh, and K. Gupta, *Damping studies in fiber-reinforced composites - a review*. Composite Structures, 1999. **46**(1): p. 41-51.
18. Gao, N.K., et al., *The dynamic mechanical properties of EPDM/Al(OH)<sub>3</sub> composites*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. **98**(6): p. 2454-2460.

## **Chapitre 4**

### *Tests de vieillissement*

---



## Chapitre 4 Tests de vieillissement

<b>Introduction.....</b>	<b>147</b>
<b>I Vieillissement ex-situ.....</b>	<b>147</b>
11. Protocole de vieillissement.....	147
12. Vieillissement des charges.....	148
121 Evolution de la structure chimique des greffons.....	148
122 Evolution du profil de greffage.....	155
13. Conclusion sur le vieillissement des charges.....	157
<b>II Vieillissement des membranes.....</b>	<b>158</b>
111. Suivi de l'évolution des masses molaires par SEC.....	158
112. Evolution des propriétés physiques des membranes hybrides.....	159
1121 Analyse mécanique dynamique (DMA).....	159
1122 Mesure de conductivité.....	166
<b>III Test en pile .....</b>	<b>169</b>
1111. Protocole du test.....	169
1112. Résultats.....	170
11121 Perméabilité de la membrane.....	170
11122 La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	172
11123 Courbes de polarisation.....	174
11124 Mesure de l'OCV.....	176
1113. Bilan du test en pile.....	181
<b>Conclusion.....</b>	<b>181</b>
<b>Références.....</b>	<b>184</b>



## Chapitre 4 TESTS DE VIEILLISSEMENT

### *INTRODUCTION*

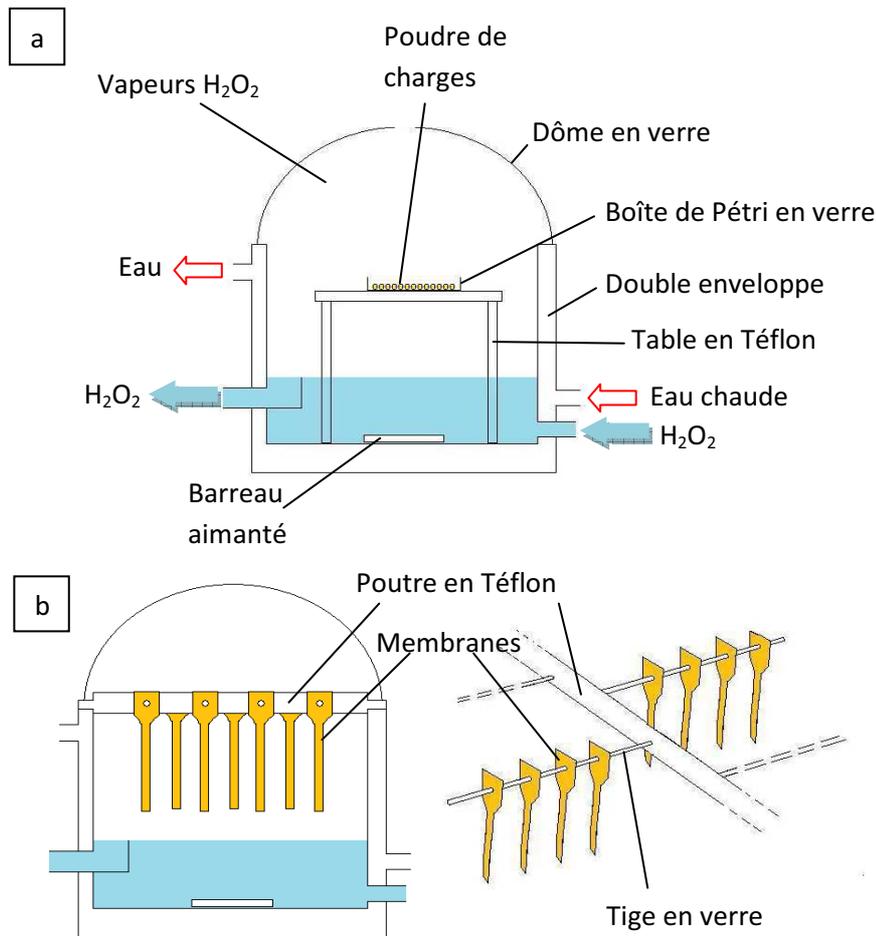
Le vieillissement chimique des électrolytes polymères préparés pour cette étude a été étudié en deux temps : tout d'abord par une étude ex-situ du vieillissement des charges et des membranes hybrides en présence de  $H_2O_2$  à l'état gazeux puis, pour la formulation la plus prometteuse, par un test en pile en conditions OCV connues pour amplifier la dégradation chimique (cf Chapitre I).

### I VIEILLISSEMENT EX-SITU

#### I1. PROTOCOLE DE VIEILLISSEMENT

Les vieillissements chimiques ont été réalisés en *phase vapeur* d'eau oxygénée et thermoactivés par un chauffage à 70°C. Ces conditions de vieillissements sont connues pour être représentatives de celles subies par la membrane en pile notamment lors des tests OCV (cf chapitre I). Le protocole de vieillissement ex-situ conduit toutefois à simuler des vieillissements *accélérés* dont la cinétique peut être modulée par la concentration en eau oxygénée et la température de dégradation. Le vieillissement en phase vapeur offre également l'avantage par rapport aux vieillissements en phase liquide de limiter fortement l'élution des charges stabilisantes et des produits de dégradation durant le test.

Pour ce faire, une cellule de vieillissement a été spécialement conçue pour permettre le vieillissement d'échantillons sous forme de poudres ou de membranes (Figure 1). Un renouvellement continu de la solution d' $H_2O_2$  permet de maintenir une concentration constante en agent oxydant et donc en radicaux pendant toute la durée des tests. Suite à une étude préliminaire sur des membranes de sPEEK vierges, la concentration de la solution d'eau oxygénée a été fixée à 0,25%wt. Le temps de vieillissement des charges est de 30h et celui des membranes est d'environ 80h (un prélèvement toutes les 20h).



**Figure 1** – Schéma de la cellule de vieillissement en phase vapeur + support de la poudre de charges (a), Support des membranes (b)

## 12. VIEILLISSEMENT DES CHARGES

Afin d'étudier l'impact d'un vieillissement oxydatif sur les charges fonctionnalisées, ces dernières ont été soumises au même test de vieillissement que les membranes hybrides. Après 30 heures de vieillissement, les modifications induites au niveau des greffons ont été étudiées par RMN <sup>13</sup>C CPMAS, Raman et DRIFT. Par ailleurs l'évolution du profil de greffage a également été suivie par RMN <sup>29</sup>Si. L'intégralité des spectres DRIFT et Raman est reportée Annexe C.

### I21 EVOLUTION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE DES GREFFONS

#### a REF

Les analyses chimiques de la charge Ref montrent que cette charge est parfaitement stable en milieu oxydant: les spectres RMN <sup>13</sup>C avant (Ref) et après (Ref<sub>v</sub>) vieillissement sont identiques (Figure 2). Ce résultat est confirmé par l'analyse Raman. La bande d'absorption à 1654 cm<sup>-1</sup> observée

par l'analyse DRIFT (Figure 3) sur les charges vieilles a été attribuée à de l'eau résiduelle. Il semble donc que le caractère hydrophobe des charges Ref ait diminué suite au vieillissement.

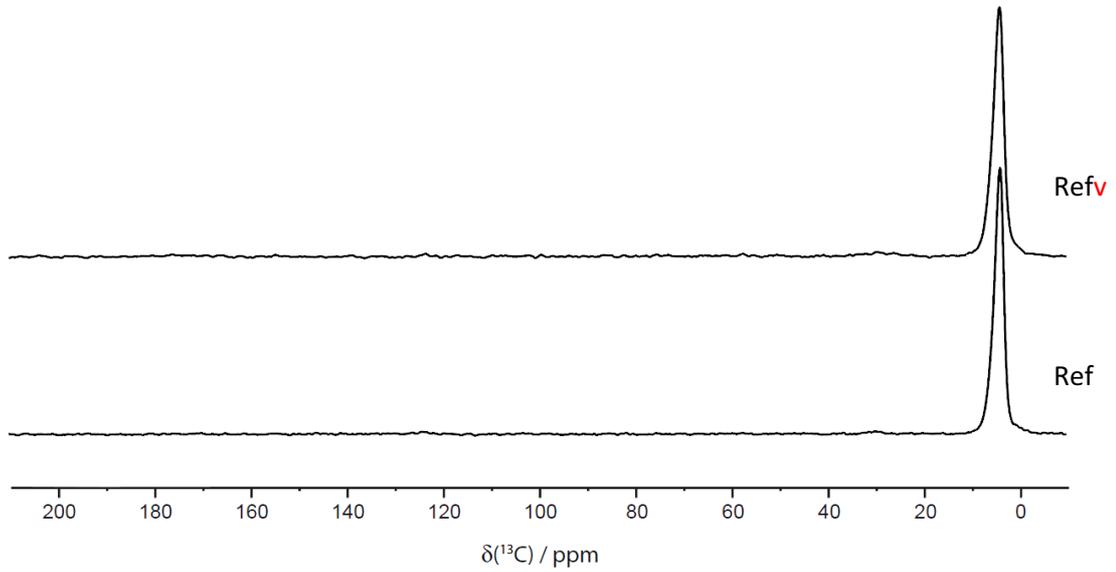


Figure 2 - Spectre RMN solide  $^{13}\text{C}$  CPMAS de la charge Ref avant et après vieillissement

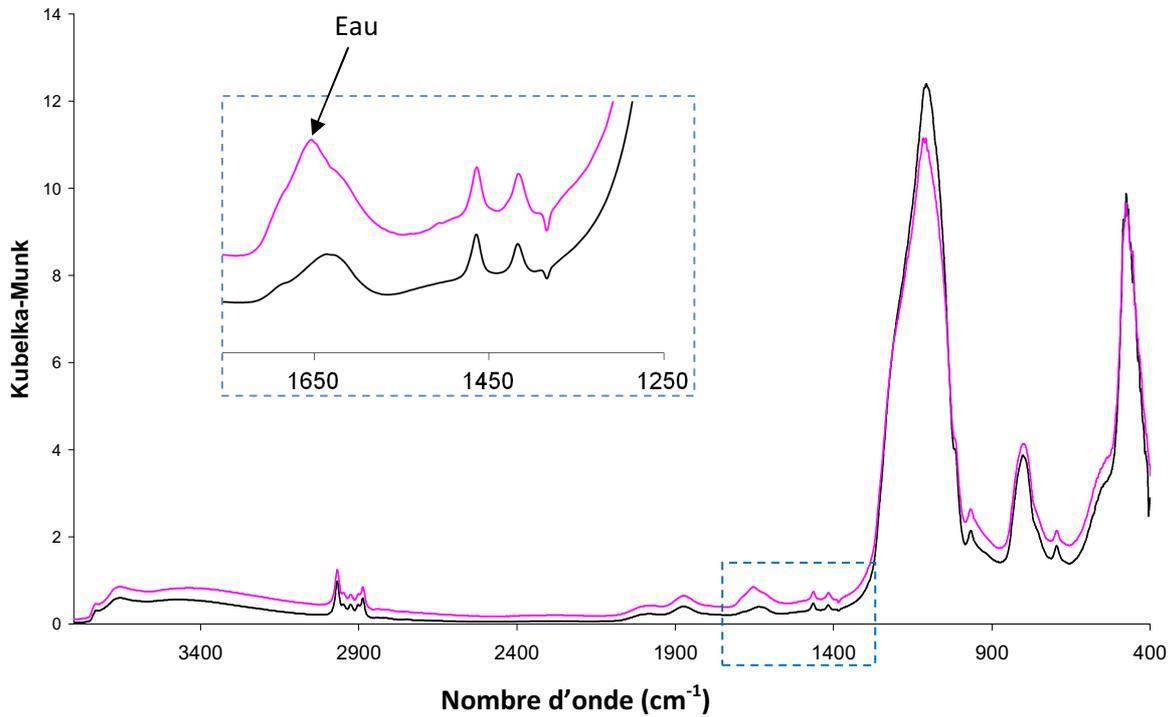
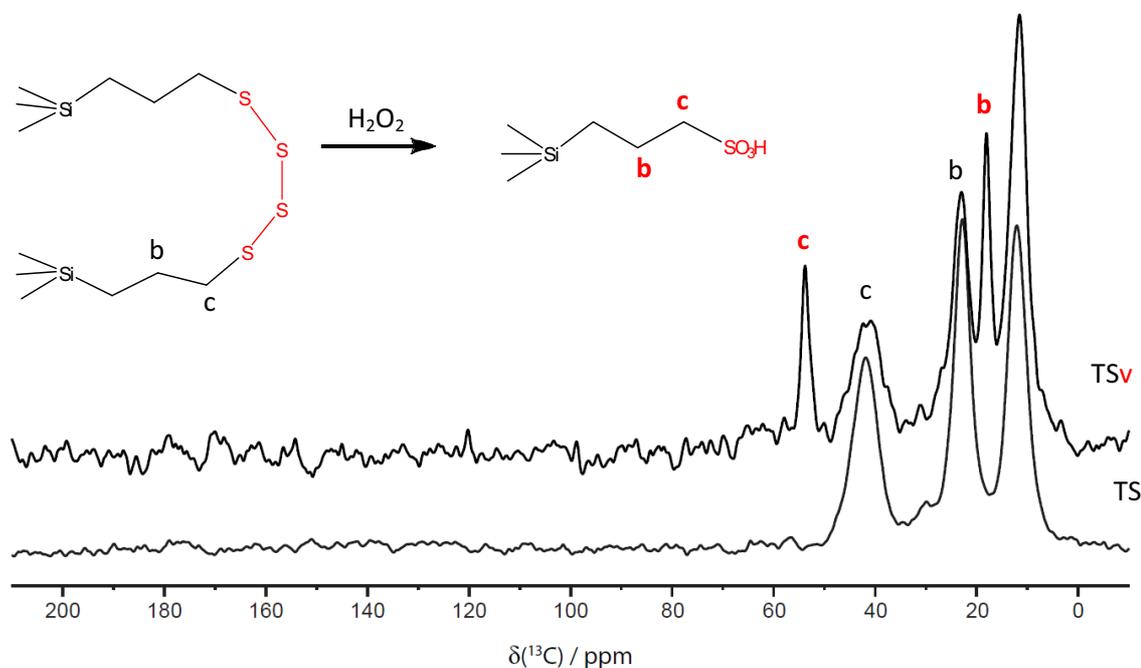


Figure 3 - Spectre DRIFT de la charge Ref avant (noir) et après vieillissement (rose). Encart : région  $1750\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$

## b TS

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  des charges TS avant et après vieillissement est présenté Figure 4. L'intensité des pics à 23 et 42 ppm diminue au cours du vieillissement, au profit de l'apparition de nouveaux pics à 18 et 54 ppm. Ces déplacements chimiques correspondent à ceux d'une chaîne propyle porteuse d'une fonction acide sulfonique.



**Figure 4** – Spectre RMN solide  $^{13}\text{C}$  CPMAS de la charge TS avant et après vieillissement

L'analyse des spectres Raman permet de confirmer cette oxydation. La Figure 5 compare les spectres obtenus pour différents degrés de vieillissement des charges TS (TSv1 et TSv2). Cette superposition permet de constater que le pic attribuable à la liaison S=O croît au cours du vieillissement et que simultanément les signaux des liaisons C-S et S-S disparaissent. Ces observations confirment l'ouverture des ponts tétrasulfure et la formation des acides sulfoniques suite au traitement des charges à 70°C en vapeur d'eau oxygénée. De plus, on observe que le signal attribuable à la chaîne alkyle est fortement atténué sur le spectre TSv2 ce qui traduit une oxydation importante de la surface. Ceci laisse penser qu'une partie des greffons a pu être éliminée au cours du vieillissement. A cela s'ajoute l'apparition d'un pic plus fin à 2931  $\text{cm}^{-1}$  qui traduit une plus grande mobilité des chaînes propyles en surface de la charge <sup>1</sup>. Cette observation est parfaitement cohérente avec la coupure des ponts tétrasulfures et la diminution du nombre de greffons en surface de la charge (moins d'encombrement stérique).

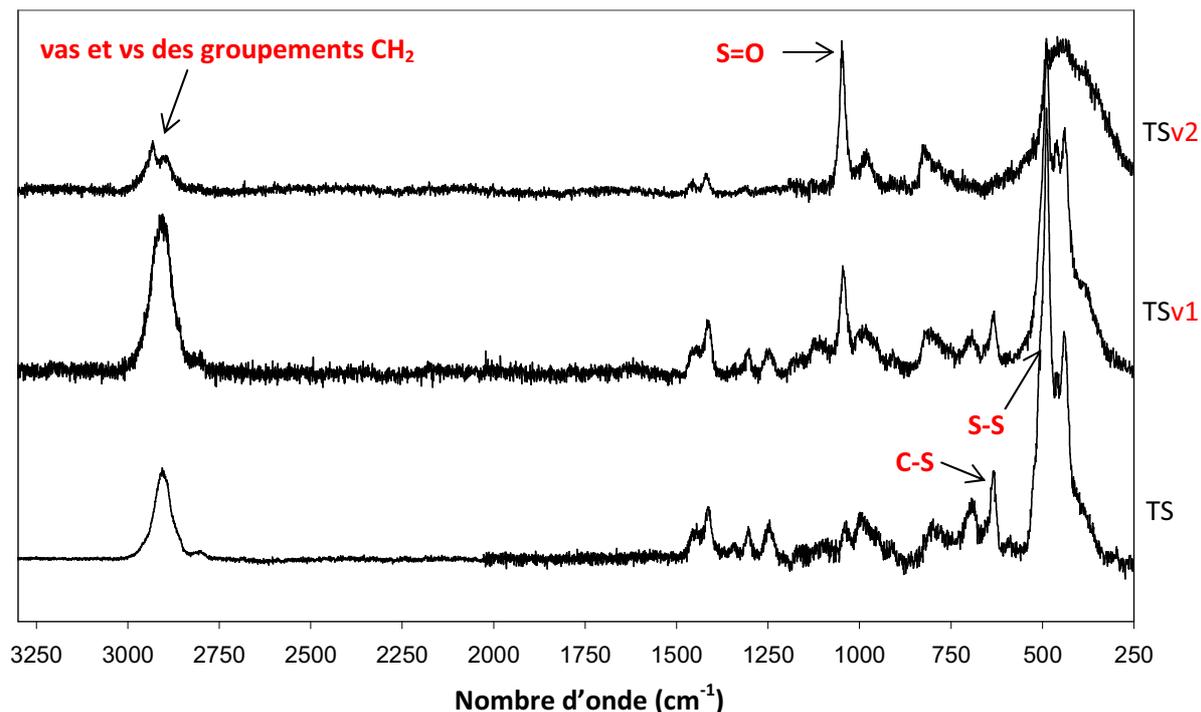


Figure 5 – Spectres Raman de la charge TS avant et après vieillissement

L'analyse DRIFT (Figure 6) a révélé que le pic à  $1689\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la fonction carbonyle de la NMP résiduelle en surface des charges s'intensifie et s'élargit. La NMP étant très sensible à l'eau oxygénée<sup>2</sup>, il est très probable que cette évolution du spectre soit due à l'apparition de NMS (produit de dégradation principal de la NMP porteur de deux fonctions carbonyles). En effet, le pic d'absorption IR le plus intense du spectre de ce composé est constitué de deux pics confondus à  $1697$  et  $1708\text{ cm}^{-1}$ <sup>3</sup> ce qui est cohérent avec ces observations.

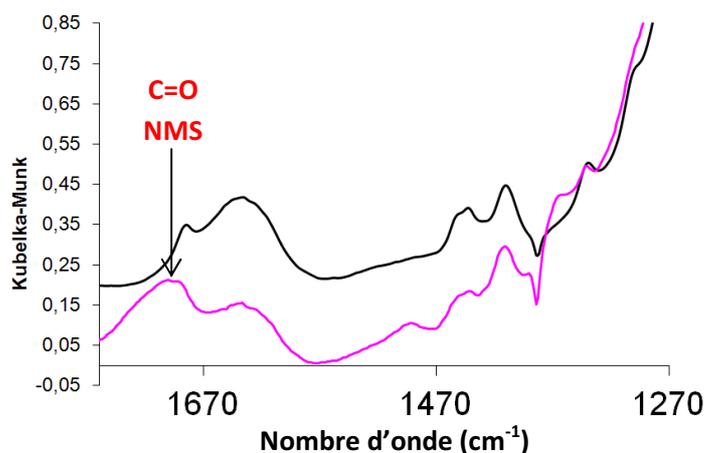
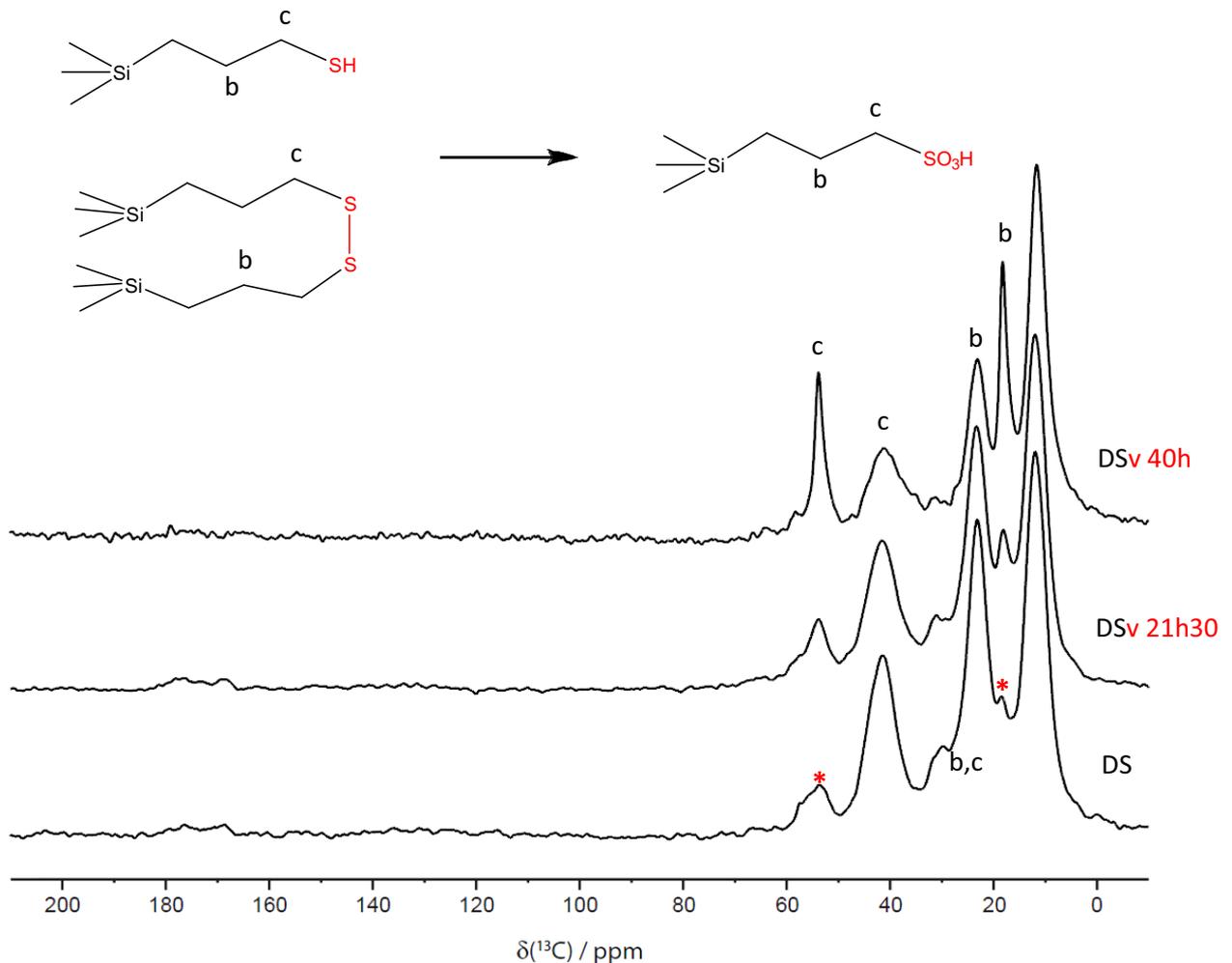


Figure 6 – Région  $1750\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  du spectre DRIFT de la charge TS avant (noir) et après vieillissement (rose). Spectre complet Annexe C4

## c DS

Le temps de vieillissement de 30h appliqué à toutes les autres charges a été défini à partir d'une étude préliminaire sur la charge DS. De ce fait les analyses RMN  $^{13}\text{C}$  présentées ici correspondent à 21h30 et 40h de vieillissement (Figure 7). L'évolution est identique à celle de TS : diminution de l'intensité des pics à 23 et 42 ppm au profit de l'apparition de pics à 18 et 54 ppm correspondant à la formation d'acides sulfoniques. Les produits de dégradation des charges DS et TS dans ces conditions de vieillissement sont donc identiques.

L'analyse Raman de DS et DSv est présentée Figure 8 et permet de confirmer l'oxydation des ponts disulfures. En effet le pic attribuable aux fonctions S=O croît pendant le vieillissement tandis que ceux des liaisons S-S et C-S des fonctions disulfures diminuent.



**Figure 7** – Spectre RMN solide  $^{13}\text{C}$  de DS avant et après 21h30 et 40h de vieillissement. Traces de préoxydation des charges pendant l'étape de synthèse (\*)

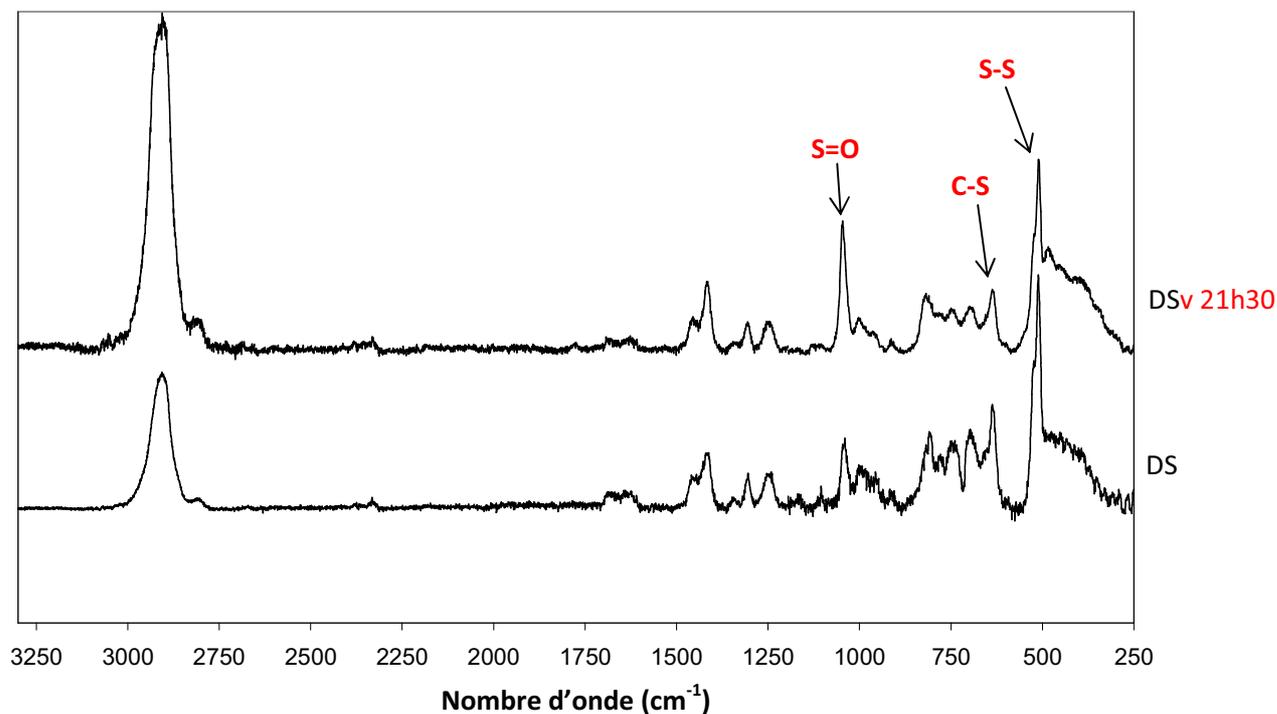


Figure 8 – Spectre Raman de la charge DS avant et après 21h30 de vieillissement

d THP

Les analyses RMN  $^{13}\text{C}$  CPMAS réalisées post-synthèse mettent clairement en évidence une préoxydation de ces charges, 50% des fonctions thiourée étant transformées en urée. La très grande sensibilité de ces fonctions chimiques aux agents oxydants est confirmée par le vieillissement en phase vapeur d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figure 9). En moins de 30h, la totalité des fonctions thiourées sont converties en urées (Croissance du pic à 160ppm caractéristique du carbone de la fonction urée et disparition du signal à 181ppm du carbone de la fonction thiourée). Cette oxydation est confirmée par l'analyse DRIFT des charges (Figure 10) avec une augmentation significative de l'absorbance à  $1650\text{cm}^{-1}$  associée au groupement carbonyle de la fonction urée. L'épaule observé à  $1702\text{cm}^{-1}$  traduit très probablement la présence de produits d'oxydation de la NMP.

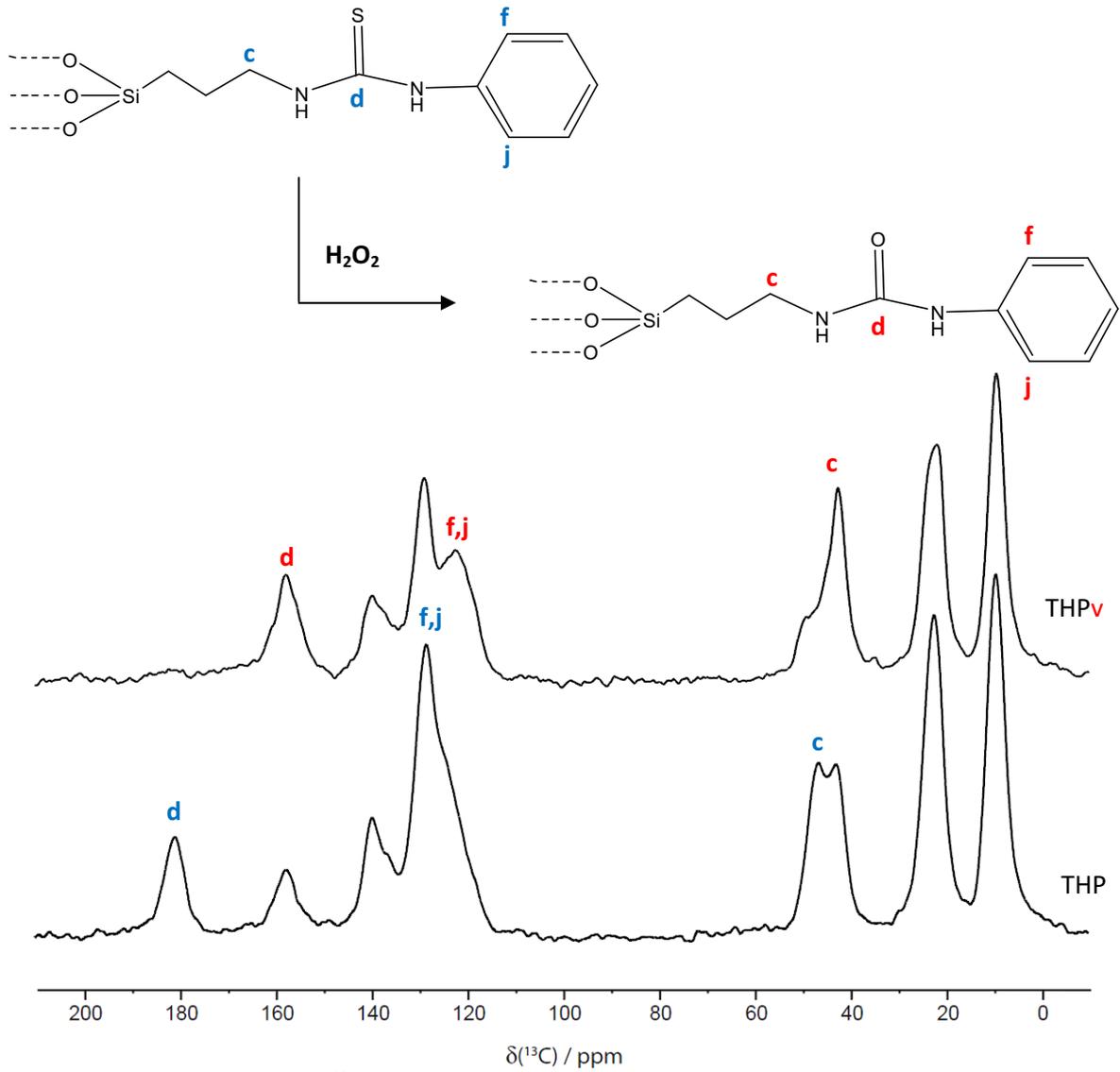


Figure 9 - Spectre RMN solide  $^{13}C$  CP-MAS de la charge THP avant et après vieillissement

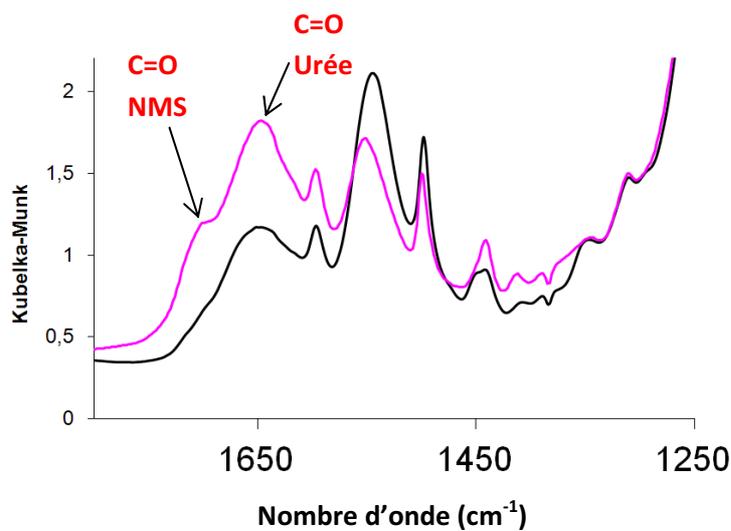
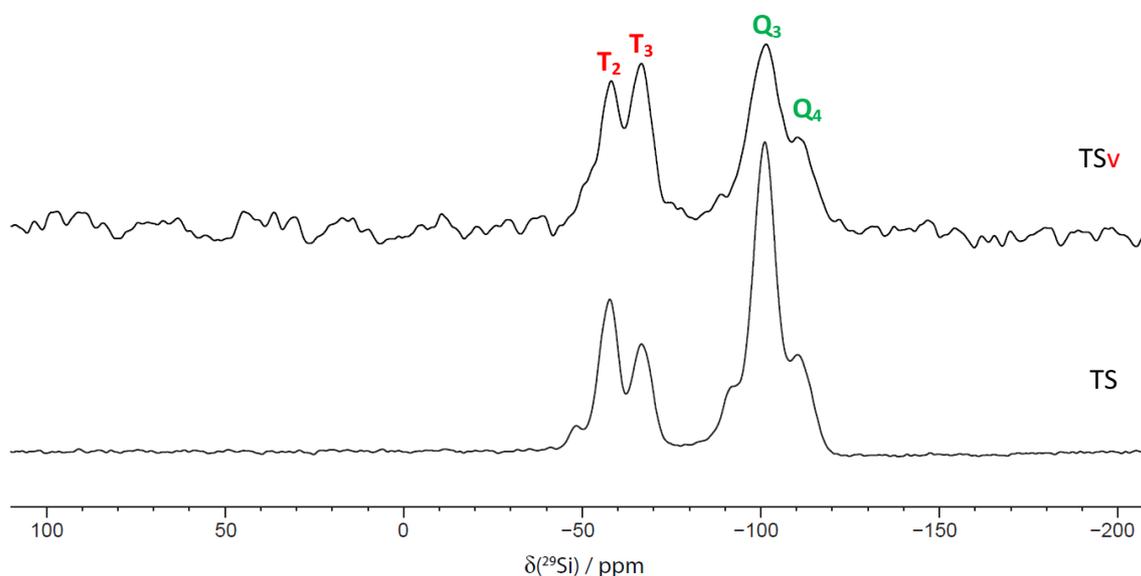


Figure 10 – Région 1750-1250  $cm^{-1}$  du spectre DRIFT de la charge THP avant (noir) et après vieillissement (rose). Spectre complet Annexe C6

## I22 EVOLUTION DU PROFIL DE GREFFAGE

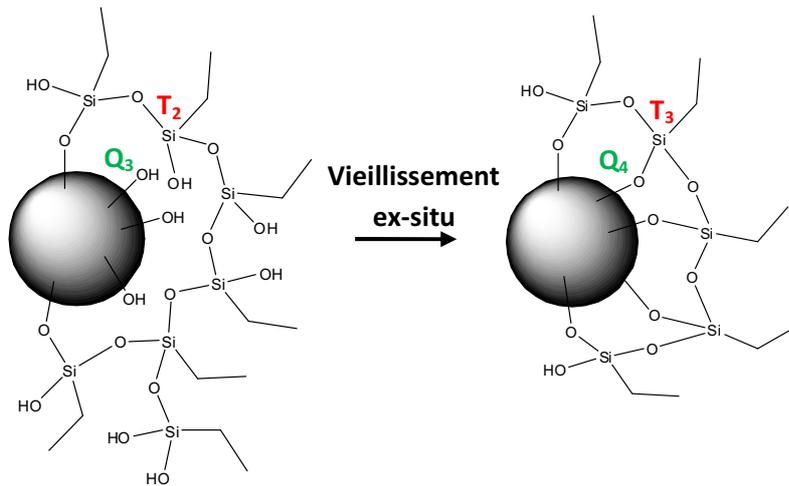
L'évolution du profil de greffage des charges au cours du vieillissement a été suivie par RMN  $^{29}\text{Si}$ . Seule la charge Ref n'a pas été étudiée car ce greffon est simplement destiné à démontrer la stabilité de la chaîne alkyle dans ces conditions de vieillissement.

La Figure 11 présente la superposition des spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  avant et après 30h de vieillissement. Cette superposition permet d'observer une nette diminution du rapport  $Q_3/Q_4$  correspondant à une diminution des silanols en surface de la silice. Simultanément le rapport  $T_2/T_3$  s'inverse au profit des sites les plus condensés. Ceci prouve qu'il y a eut une augmentation de la condensation des greffons en surface de la silice au cours du vieillissement. Cette évolution est cohérente avec la représentation schématique du greffage de la charge TS qui avait été suggérée au chapitre II comme le montre la Figure 12.



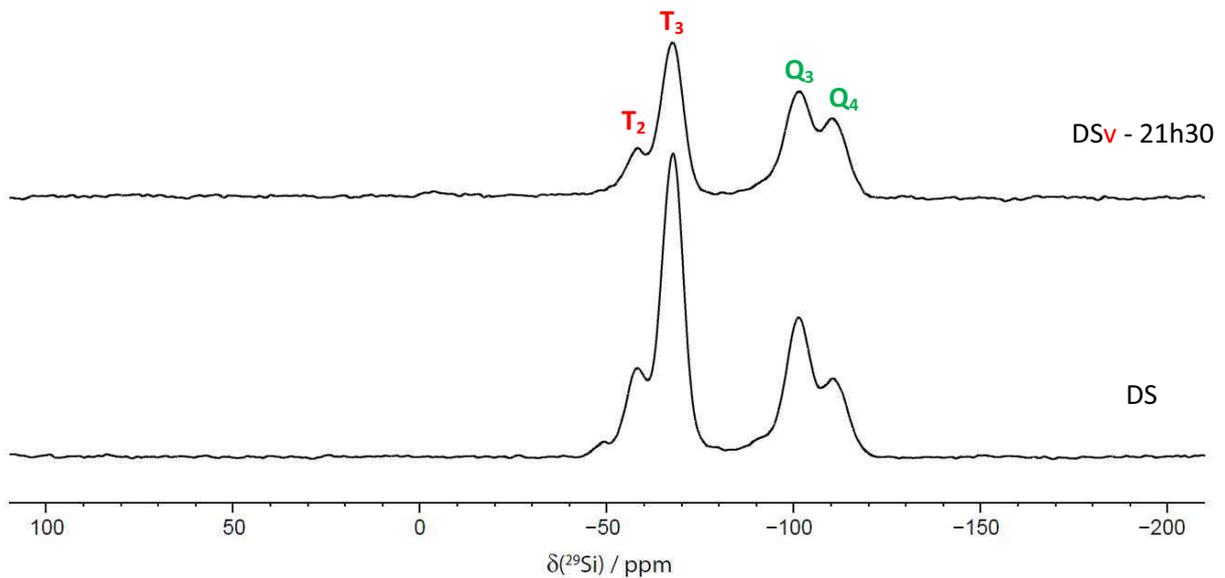
**Figure 11** - Spectre RMN solide  $^{29}\text{Si}$  CPMAS de la charge TS avant et après 30h de vieillissement. Spectres normalisés par rapport à  $Q_4$

Il semble que le séjour à 70°C en vapeur d'eau oxygénée ait joué un rôle similaire à un traitement thermique en augmentant la condensation des greffons en surface de la silice. Habituellement cet effet est observé pour des températures supérieures à 80°C<sup>4</sup> mais le temps de séjour de 30h a sans doute compensé la plus basse température. Par exemple, *Etienne et al.*<sup>5</sup> font subir un recuit de 12h à 120°C à de la silice fonctionnalisée avec du 3-aminopropyl-triéthoxysilane afin d'optimiser le taux de condensation, cependant ils rapportent qu'un temps de 2h est généralement considéré comme suffisant.



**Figure 12** – Densification du greffage sur la charge TS au cours du vieillissement ex-situ

La Figure 13 présente une superposition du spectre  $^{29}\text{Si}$  CPMAS de la charge DS avant et après 21h30 de vieillissement. Cette superposition permet de constater que le rapport d'intensité des sites T par rapport au site  $Q_4$  semble avoir diminué. Ceci pourrait s'expliquer par une perte de greffons pendant le vieillissement. Ce résultat est intéressant car les charges n'ont pas été rincées mais juste séchées sous vide à température ambiante après avoir été vieilles. La seule explication serait que les produits de dégradation soient suffisamment volatiles pour s'être évaporés soit pendant le test de vieillissement à 70°C soit pendant l'étape de séchage sous vide.

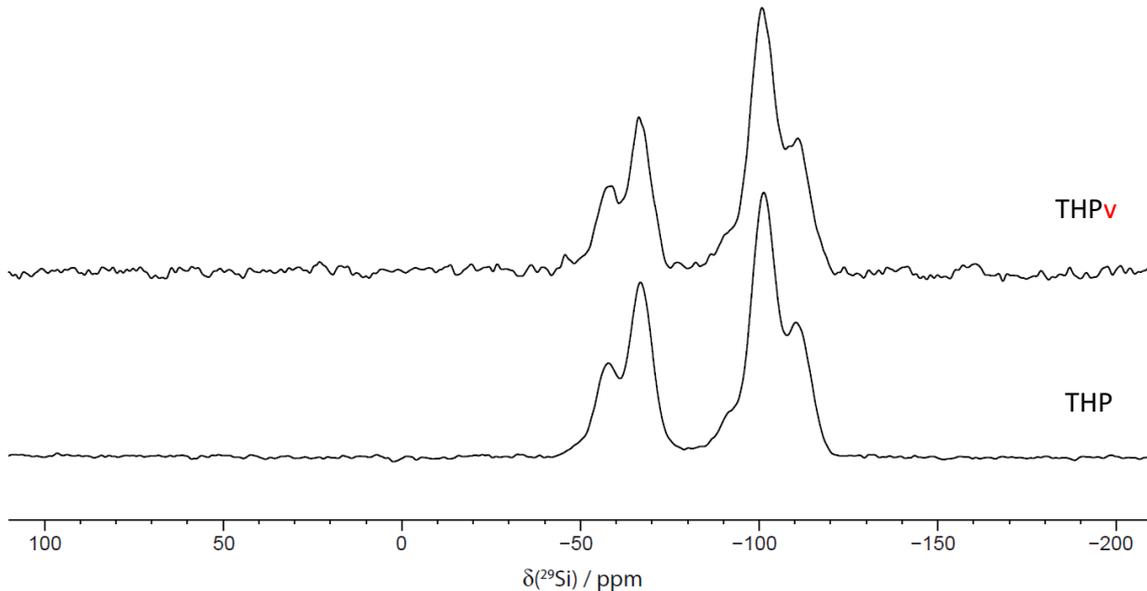


**Figure 13** – Spectre RMN solide  $^{29}\text{Si}$  CPMAS de la charge DS avant et après 21h30 de vieillissement. Spectres normalisés par rapport à  $Q_4$

Une légère diminution du rapport  $Q_3/Q_4$  est également observable. Ceci montre que les greffons ont fini de se condenser en surface de la silice faisant disparaître des sites silanols ( $Q_3$ ). Tout

comme pour les charges TS ce phénomène est probablement la résultante du traitement thermique à 70°C subi par les charges pendant le vieillissement.

La superposition des spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  de la charge THP avant et après vieillissement (Figure 14) révèle qu'aucun changement n'a lieu sur le profil de greffage de cette charge pendant le test de vieillissement ex-situ.



**Figure 14** - Spectre RMN solide  $^{29}\text{Si}$  CPMAS de la charge THP avant et après 30h de vieillissement. Spectres normalisés par rapport à  $Q_4$

### 13. CONCLUSION SUR LE VIEILLISSEMENT DES CHARGES

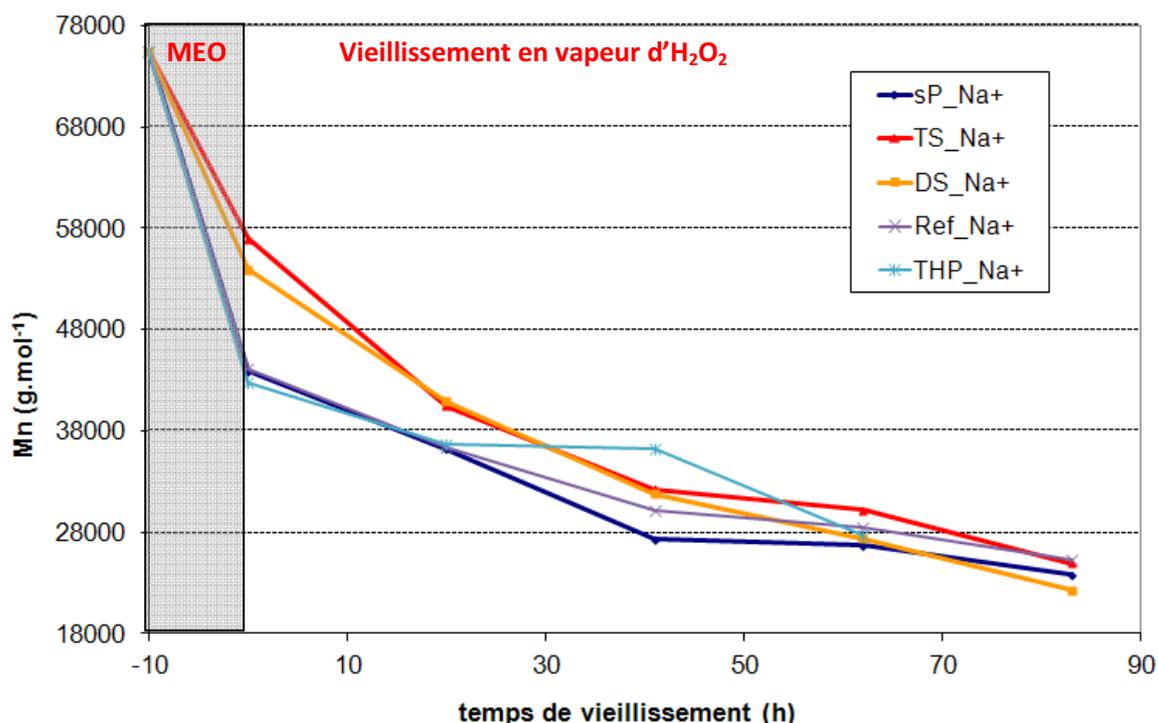
Cette première étape a permis de caractériser précisément les produits de dégradation caractéristiques de l'oxydation des charges dans les conditions de vieillissement qui seront employées pour tester les membranes hybrides. Il apparaît que les charges DS et TS s'oxydent bien comme prévu en acides sulfoniques en présence d'eau oxygénée ce qui valide la stratégie envisagée. La consommation du stabilisant par des actes de stabilisation conduit à la formation de fonctions acides sulfoniques qui pourront favoriser la bonne conduction protonique de la membrane. Si après 30heures de vieillissement le taux de conversion des fonctions TS et DS n'est que partiel, les fonctions THP sont totalement oxydées démontrant ainsi leur très grande sensibilité. Par ailleurs, l'analyse de la charge Ref confirme la stabilité de la chaîne alkyle présente sur tous les greffons est quant à elle totalement inerte. Bien évidemment, en raison de nombreux paramètres tels que la

dispersion des charges, leur environnement chimique dans la matrice polymère ou encore les interactions possibles entre les charges et la matrice de sPEEK, il est probable que la cinétique d'oxydation des charges soit différente une fois incluses dans les membranes hybrides. Cependant cette étude préliminaire constitue une base essentielle pour comprendre le comportement des charges durant les tests de vieillissement des membranes hybrides.

## II VIEILLISSEMENT DES MEMBRANES

### II.1. SUIVI DE L'ÉVOLUTION DES MASSES MOLAIRES PAR SEC

L'analyse SEC a été utilisée afin de suivre l'évolution de la masse molaire moyenne des macromolécules de la matrice polymère au cours du vieillissement et de mettre ainsi en évidence la dégradation de la matrice de sPEEK. Malheureusement, la différence entre les valeurs initiales de Mn de chacune des membranes rend vaine toute tentative de comparaison de la cinétique de décroissance de Mn au cours du vieillissement.



**Figure 15** – Superposition des courbes  $Mn=f(\text{temps de vieillissement})$  des membranes sP, DS, TS, DSs, THP et Ref sous forme sel. Rappel de la diminution de Mn pendant la mise en œuvre (MEO – zone grisée)

La Figure 15 présente la superposition des courbes obtenues pour la membrane sP ainsi que de chacune des membranes hybrides au cours du vieillissement. La valeur de Mn avant l'étape de mise en œuvre est également indiquée.

Pour toutes les membranes, les valeurs de Mn diminuent avec le temps de vieillissement. Ceci confirme que le traitement en vapeur d'eau oxygénée permet d'induire des coupures de chaînes dans la matrice de sPEEK. Les courbes des membranes sP, Ref et THP sont quasi-parfaitement superposables (sauf le point THP à 40h considéré comme aberrant) ce qui est cohérente avec les résultats précédents. Il a en effet été montré que la charge Ref était stable en milieu oxydant et que l'intégralité des charges THP était oxydée après l'étape de mise en œuvre. Dès lors aucun effet stabilisant de ces charges n'était attendu. Par ailleurs, ces données montrent également qu'aucune des charges DS et TS incluses dans les membranes n'a permis d'infléchir de manière très significative la dégradation de la matrice polymère *dans ces conditions de vieillissement*. Deux raisons peuvent être invoquées: soit les conditions de vieillissement sont trop oxydantes et les charges sont immédiatement consommées dans les premières heures du vieillissement. Par conséquent, leur effet ne pourrait pas être mesuré dans ces conditions expérimentales. Soit cela signifie que le ralentissement de la dégradation par les charges est réellement négligeable et que ces charges ne sont pas efficaces pour protéger la matrice de sPEEK en présence de vapeur d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les résultats présentés ci-après confortent la première hypothèse.

## II2. EVOLUTION DES PROPRIETES PHYSIQUES DES MEMBRANES HYBRIDES

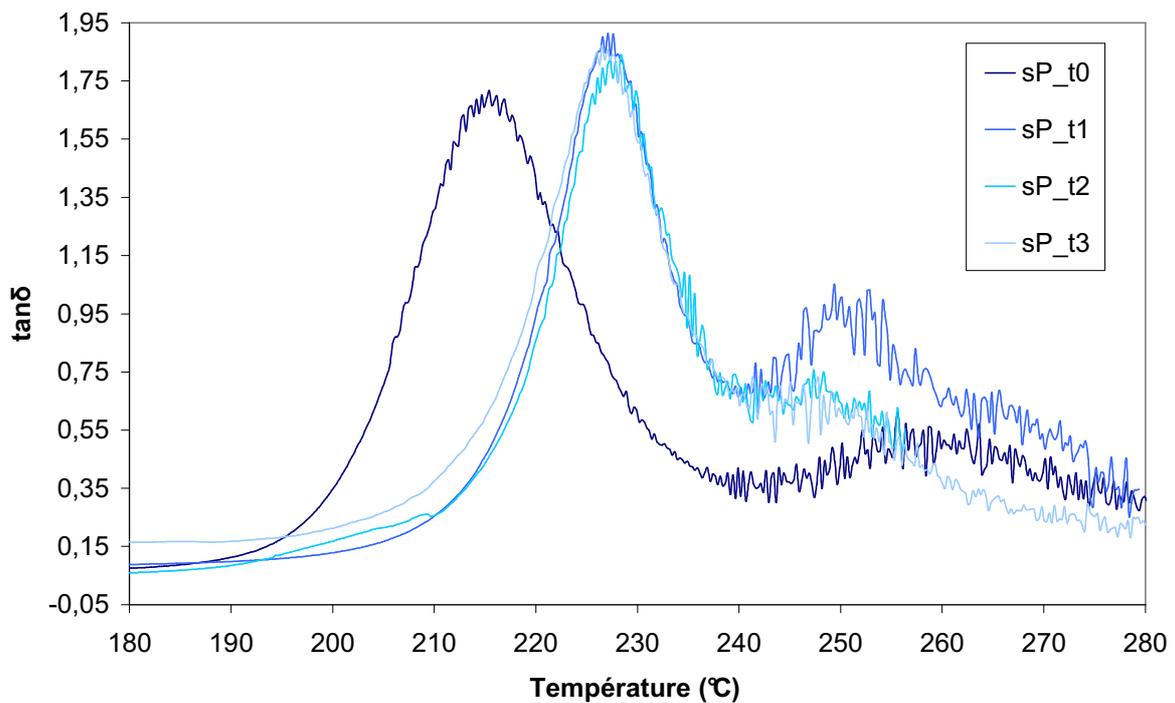
### II21 ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE (DMA)

#### a MEMBRANE SPEEK VIERGE

L'évolution des paramètres  $T\alpha$ , intensité et largeur à mi-hauteur du pic de  $\tan\delta$  au cours du vieillissement de la membrane sPEEK sans charges a été suivie (Tableau 1 et Figure 16). Les échantillons prélevés à différents temps de vieillissement sont nommés sP\_t0, t1, t2 et t3

	$T\alpha$ (°C)	$\text{Tan}\delta$ max	largeur à mi-hauteur (°C)	temps de vieillissement (h)
<b>sP t0</b>	215	1,67	17	0
<b>sP t1</b>	227	1,84	11	17
<b>sP t2</b>	228	1,77	11	38
<b>sP t3</b>	227	1,81	12	59

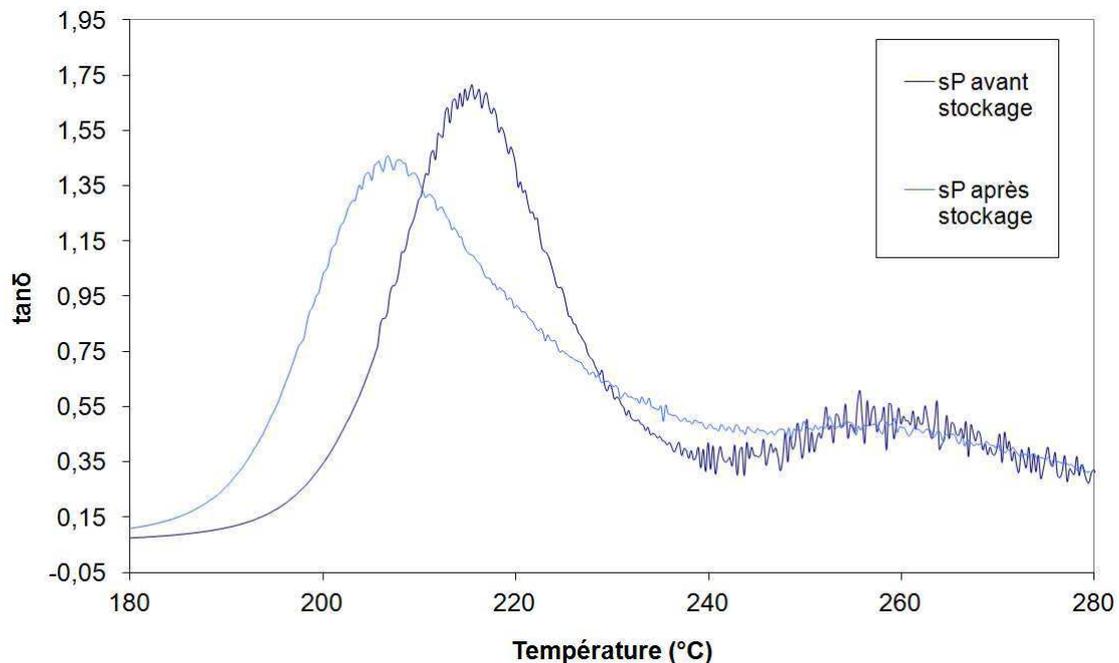
**Tableau 1** – Variation des paramètres  $T\alpha$ ,  $\text{tan}\delta$ , largeur à mi-hauteur et aire sous le pic de la membrane sP au cours du vieillissement



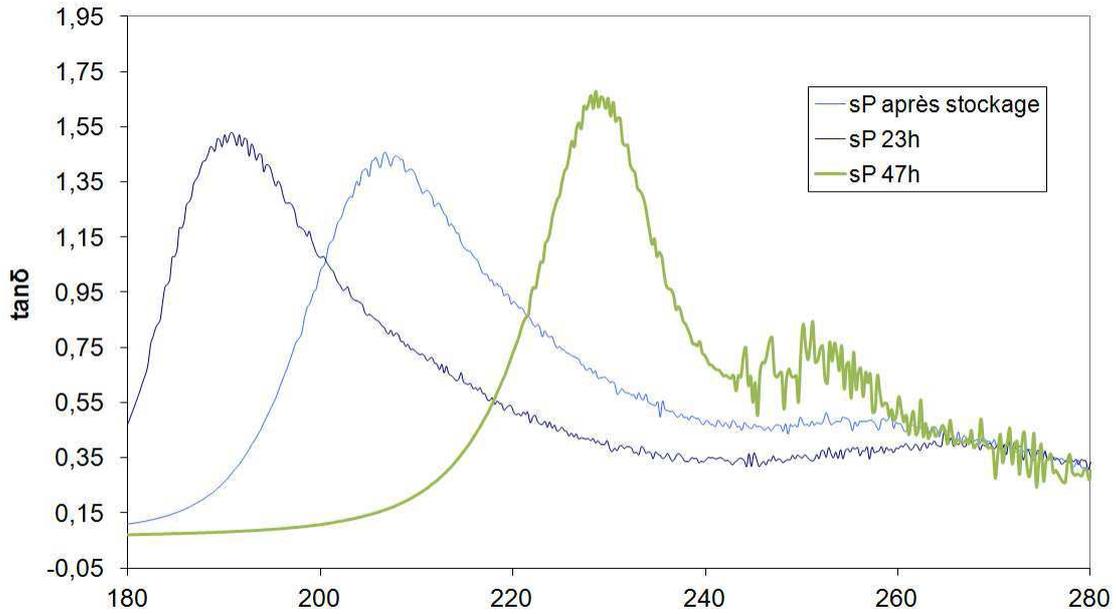
**Figure 16** – Superposition des courbes de  $\text{tan}\delta$ , obtenues par DMA, de la membrane sP à différents temps de vieillissement

Dans les premières heures de vieillissement (de t0 à t1) la valeur de  $T\alpha$  de la membrane sP augmente brutalement pour ensuite rester parfaitement stable pendant toute la durée du vieillissement. Cette brusque augmentation de  $T\alpha$  va à l'encontre de ce que l'on peut attendre dans le cas de coupures de chaînes car habituellement une diminution de  $M_n$  entraîne une augmentation

de la mobilité des macromolécules et de ce fait une diminution de  $T\alpha$ . Le comportement particulier de la membrane sP est en fait très probablement dû à une élimination de la NMP résiduelle de la membrane dans les premières heures du vieillissement. En effet, ce solvant plastifie la matrice de sPEEK et suite à son élimination durant le test de vieillissement (par oxydation de la NMP) la matrice se rigidifie. Il existe très certainement un seuil de solvant en-dessous duquel le pouvoir plastifiant de la NMP disparaît. Une fois ce seuil franchi les interactions entre les macromolécules deviennent telles que la valeur de  $T\alpha$  augmente fortement et ne varie plus par la suite pour des variations de  $M_n$  comprises entre 45000 et 20000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Quelques heures en présence de la vapeur d' $\text{H}_2\text{O}_2$  ont ainsi suffi pour éliminer la NMP et rigidifier la matrice de sPEEK. A contrario, le vieillissement des membranes observées pendant le stockage (passage de 45000 à 23000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) conduit bien à l'abaissement de la valeur de  $T\alpha$  (Figure 17) car dans ce cas la chute de  $M_n$  n'est pas compensée par la dégradation de la NMP, beaucoup plus lente dans ces conditions. Si la membrane après stockage subit un vieillissement hygrothermique ( $70^\circ\text{C}$  en présence de vapeur d'eau – vieillissement doux) elle voit dans un premier temps sa  $T\alpha$  continuer à diminuer pour finalement augmenter brusquement à  $228^\circ\text{C}$  (Figure 16),  $T\alpha$  parfaitement identiques à celle de sP\_t1. Ceci s'explique par le fait que le vieillissement plus doux dégrade moins rapidement la NMP qui peut tenir plus longtemps son rôle de plastifiant.

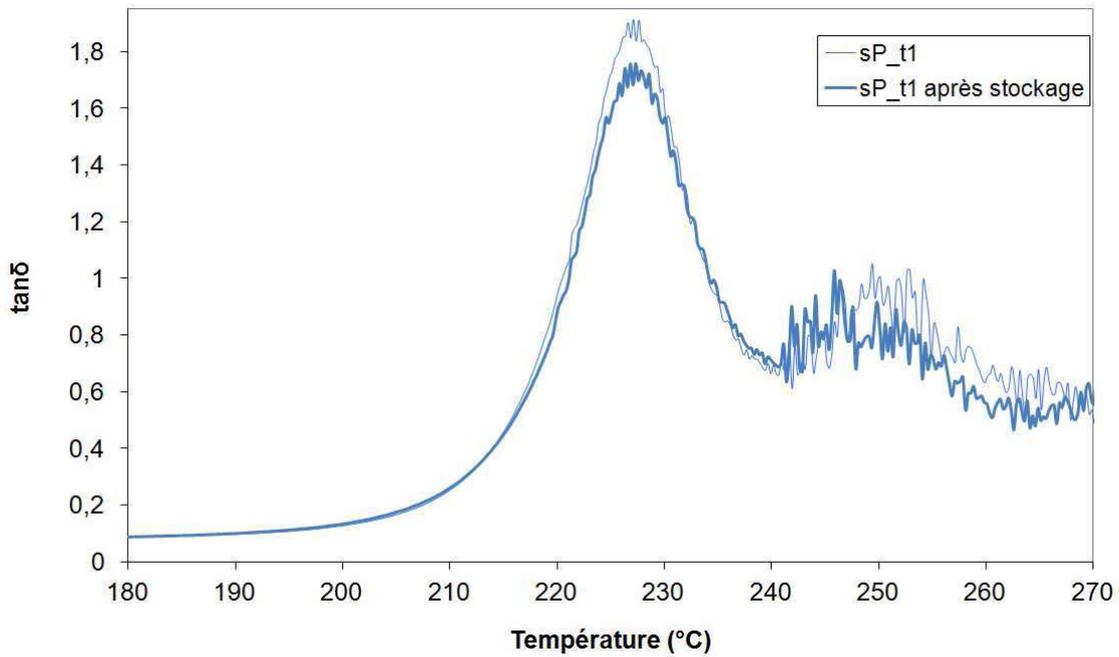


**Figure 17** - Superposition des courbes de  $\tan\delta$  de la membrane sP avant et après stockage



**Figure 18** - Superposition des courbes de  $\tan\delta$  de la membrane sP après stockage et après 23h et 47h de vieillissement hygrothermique

Ainsi c'est logiquement qu'un stockage prolongé d'une membrane pré-vieillie sP-t1 (NMP totalement éliminée) n'a aucun effet sur la position en température du pic de  $\tan\delta$ .



**Figure 19** - Superposition des courbes de  $\tan\delta$  de l'échantillon sP\_t1 avant et après stockage

#### b MEMBRANES HYBRIDES

Les propriétés thermomécaniques des membranes hybrides dépendant du taux de charge, l'évolution des charges au cours du vieillissement a été contrôlée (Tableau 2). Il apparaît qu'à

l'exception de la membrane Ref l'éluion des charges des membranes hybrides durant le test ex-situ est négligeable. Ce comportement particulier de la membrane Ref n'a à ce jour pas pu être expliqué.

	%Vol t0	%Vol t1-4
<b>DS</b>	9	9
<b>TS</b>	16	15
<b>THP</b>	13	12
<b>Ref</b>	10	7

**Tableau 2** – Evolution du taux volumique de charge dans les membranes hybrides au cours du vieillissement

Les propriétés mécaniques de la matrice de sPEEK étant dépendantes de la quantité de NMP résiduelle dans la matrice il était nécessaire d'évaluer la quantité de solvant présente dans les différentes membranes. A priori, seules les traces de solvant pouvant rester dans les membranes au-delà de 200°C peuvent réellement induire une modification de la valeur de  $T\alpha$ . Par conséquent, des mesures de pertes de masses des membranes maintenues pendant une heure à 200°C ont été réalisées par ATG (Tableau 3). Ainsi la quantité de solvant éliminée en dessous de 200°C n'est pas comptabilisée dans ces résultats et seule la quantité de solvant fortement liée à la membrane est mesurée. Les traces de solvant éliminées sont bien évidemment de la NMP mais également de l'eau fortement liée à la matrice de sPEEK et aux charges.

	sP	DS	TS	THP	Ref
<b>t0</b>	0,9	1,0	0,8	0,6	0,9
<b>t1</b>	-	0,8	1,2	0,4	0,6
<b>t2</b>	-	0,6	1,2	0,4	0,4
<b>t3</b>	-	0,8	0,8	0,5	0,4
<b>t4</b>	0,5	0,7	0,9	0,5	-

**Tableau 3** – Taux de solvant (NMP + eau) fortement lié aux membranes rapporté à la masse de matrice de sPEEK (%wt) mesuré par ATG

Il apparaît que l'inclusion des charges THP induit une diminution de la quantité de solvant dans les membranes après mise en œuvre ( $t_0$ ). Le fait que la membrane DS contienne plus de solvant fortement liée que toutes les autres membranes hybrides est cohérent avec le fait que la NMP semble s'adsorber particulièrement sur les charges DS (cf chapitre II).

Le Tableau 4 réuni l'ensemble des caractéristiques thermomécaniques des différentes membranes. Les courbes de  $\tan\delta$  sont disponibles Annexe G.

L'analyse des résultats révèle que la valeur de  $T\alpha$  de la membrane TS diminue au cours du vieillissement. Ainsi la présence des charges semble jouer le rôle de plastifiant et la diminution de la valeur de  $M_n$  induit dès lors bien une diminution de la température de relaxation de la matrice. L'explication est probablement que la charge TS s'oxyde quasi-intégralement dans les premières heures du vieillissement (entre  $t_0$  et  $t_1$ ) en fonctions acides sulfoniques. Dès lors les charges deviennent hydrophiles et maintiennent plus d'eau dans la membrane à plus haute température (Tableau 3) ce qui confère une certaine mobilité à la matrice polymère et permet à la valeur de  $T\alpha$  de diminuer avec  $M_n$ . Le fait que la quantité d'eau fortement liée n'augmente pas entre  $t_1$  et  $t_4$  suggère qu'a priori le caractère hydrophile des charges TS oxydées a atteint son maximum dès  $t_1$ , ce qui conforte l'idée d'une oxydation rapide et totale des charges dès les premières heures du traitement sous  $H_2O_2$ . De plus, l'eau n'étant pas répartie uniformément dans le matériau et étant probablement plus concentrée autour des charges (zones d'interphase), cela induit une hétérogénéisation de la phase relaxante du ionomère confirmée par l'augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic de  $\tan\delta$  entre  $t_0$  et  $t_1$ .

La différence de comportement entre DS et TS semble provenir de la quantité de NMP résiduelle présente au départ dans la matrice polymère. La consommation de la NMP simultanée à l'absorption d'eau supplémentaire suite à l'oxydation des ponts disulfure en acides sulfoniques conduit à l'observation d'une augmentation puis d'une diminution de  $T\alpha$  de la membrane DS au cours du vieillissement.

A contrario aucun changement n'est observé sur les propriétés thermomécaniques des membranes THP. Ceci provient du fait que le taux initial ( $t_0$ ) de NMP dans cette membrane est bas, par conséquent son élimination n'induit aucun changement de plastification de la membrane. De plus les charges THP étant déjà entièrement oxydée à  $t_0$ , la nature chimique de leur recouvrement de surface ne change pas au cours du vieillissement et ne peut donc induire aucune évolution des propriétés mécanique de la membrane à la différence des charges DS et TS.

	temps de vieillissement (h)	$T\alpha$ (°C)	$\tan\delta$ max	largeur mi-hauteur (°C)	
<b>DS</b>	t0	0	220	0,80	23
	t1	21	226	0,82	17
	t2	42	228	0,84	17
	t3	63	224	0,82	19
	t4	84	224	0,78	19
<b>THP</b>	t0	0	236	0,66	33
	t1	21	238	0,66	30
	t2	42	237	0,67	32
	t3	63	237	0,64	33
<b>TS</b>	t0	0	227	0,72	14
	t1	21	225	0,73	17
	t2	42	224	0,70	18
	t3	63	220	0,77	19
<b>Ref</b>	t0	0	224	0,95	14
	t1	21	226	0,95	15
	t2	42	227	0,97	15
	t3	63	228	0,90	17

**Tableau 4** - Variation des paramètres  $T\alpha$ , intensité et largeur à mi-hauteur du pic de  $\tan\delta$  des membranes hybrides DS, TS, DSs et THP au cours du vieillissement

Les membranes Ref suivent le même comportement que les membranes sans charges et leur valeur de  $T\alpha$  augmente suite à l'élimination de la NMP.

Ces résultats montrent donc que les charges DS et TS une fois oxydées induisent une augmentation de la rétention d'eau dans le matériau à haute température ce qui peut se révéler être un véritable avantage pour une application HT-PEMFC (la rétention d'eau vers 130°C permet d'améliorer nettement la conductivité des membranes conductrices protoniques <sup>6</sup>).

II22 MESURE DE CONDUCTIVITE

L'évolution de la conductivité des membranes a été suivie au cours du vieillissement. La Figure 20 présente la superposition des courbes de sP, Ref, TS, THP et DS. La première constatation est que la conductivité de la membrane sP augmente durant les 40 premières heures du vieillissement puis reste stable. Il est difficile d'expliquer avec certitude l'origine de cette amélioration de la conductivité protonique de la membrane sP au cours du vieillissement. En effet plusieurs facteurs peuvent en être responsables: les conditions de vieillissement hygrothermique peuvent avoir induit une réorganisation structurale du ionomère de même que les coupures de chaînes et les modifications chimiques induites sous  $H_2O_2$ . Ces évolutions ont pu modifier l'hydrophilie de la membrane et ainsi de sa conductivité.

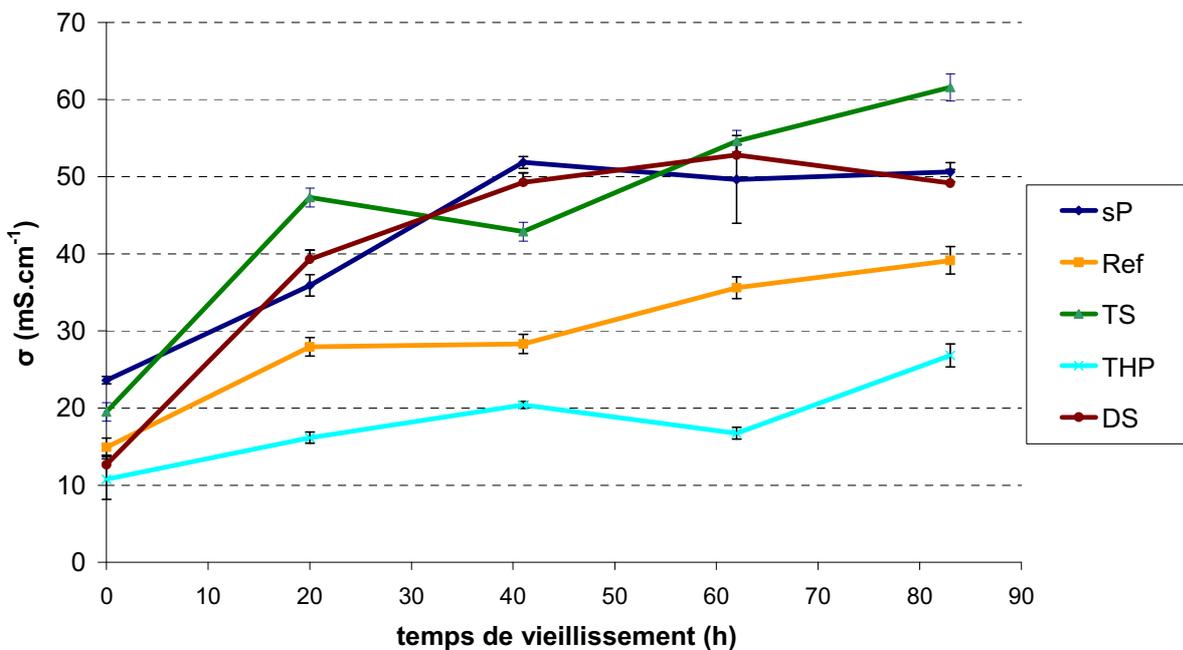


Figure 20 – Evolution de la conductivité des membranes sP, DS, TS, THP et Ref au cours du vieillissement

Dès lors il n'est pas étonnant que les membranes hybrides présentent elles aussi une augmentation de leur conductivité qui peut être en partie attribuée à l'augmentation de la conductivité de la matrice de sPEEK pendant le vieillissement. Néanmoins une lecture approfondie des résultats (Tableau 5) montre que la contribution des charges dans l'évolution des propriétés de conduction protonique de certaines membranes hybrides est indéniable :

### a THP ET REF

La conductivité des membranes THP et Ref reste toujours bien inférieure à celle de la membrane sP. L'augmentation progressive de leur conductivité est uniquement due à l'augmentation de la conductivité de leur matrice de sPEEK et aucun effet particulier des charges dans cette évolution n'a pu être observé (écarts à la théorie stable - Tableau 5). Ce résultat est parfaitement cohérent avec le fait que ni la charge Ref ni la charge THP n'évoluent chimiquement durant le vieillissement (THP déjà totalement oxydé). Ainsi leurs interactions avec l'ionomère restent constantes au cours du vieillissement et aucune variation significative de leur influence vis-à-vis de la conductivité n'est enregistrée.

### b TS ET DS

Les membranes TS et DS présentent quant-à-elles des résultats très satisfaisants. En effet, toutes deux présentent une forte augmentation de la conductivité durant les 20 premières heures du vieillissement et cela suivant exactement la même pente de  $1.3 \text{ mS.cm}^{-1}.\text{h}^{-1}$ . Ceci laisse penser que le mécanisme d'augmentation de la conductivité doit être similaire dans les deux systèmes et est parfaitement cohérent avec ce que l'on attendait suite à la coupure des ponts polysulfures en acides sulfoniques. Ce résultat valide donc la stratégie d'augmentation de la conductivité au cours du vieillissement via l'oxydation des stabilisants. La question qui reste néanmoins en suspend est de savoir si les stabilisants sont véritablement efficaces. Malheureusement, il est très probable que les conditions de vieillissement utilisées pour ces tests aient été trop oxydantes pour que l'on puisse conclure sur ce point. En effet, comme le montrent la Figure 20 et le Tableau 5 le gain en conductivité est maximal au bout des 20 premières heures de vieillissement (+18% pour DS et +52% pour TS). Cela laisse penser que l'intégralité des charges a été rapidement consommée au début du test et explique pourquoi aucune stabilisation significative n'a été constatée par SEC.

	Vc	$\sigma_c$ (mS.cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_c^0$ (mS.cm <sup>-1</sup> )	Ecart à la théorie (%)	
<b>DS</b>	<b>t0</b>	9	13	22	-41
	<b>t1</b>	9	39	33	+18
	<b>t2</b>	9	49	47	4
	<b>t3</b>	9	52	45	+16
	<b>t4</b>	9	49	46	+7
<b>THP</b>	<b>t0</b>	13	11	21	-48
	<b>t1</b>	12	16	32	-50
	<b>t2</b>	12	20	46	-56
	<b>t3</b>	12	17	44	-61
	<b>t4</b>	12	27	45	-40
<b>TS</b>	<b>t0</b>	16	20	20	0
	<b>t1</b>	15	47	31	+52
	<b>t2</b>	15	43	44	-2
	<b>t3</b>	15	55	42	+31
	<b>t4</b>	15	62	43	+44
<b>Ref</b>	<b>t0</b>	10	15	21	-29
	<b>t1</b>	7	28	33	-15
	<b>t2</b>	7	28	48	-42
	<b>t3</b>	7	36	46	-22
	<b>t4</b>	7	39	47	-17

**Tableau 5** – Evolution de la conductivité des membranes hybrides au cours du vieillissement ex-situ en vapeur d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### III TEST EN PILE

Si l'analyse par spectroscopie d'impédance a permis de confirmer que les membranes hybrides préparées offrent une conductivité ionique compatible avec l'application PEMFC ( $> 10 \text{ mS.cm}^{-1}$ ), cela n'est pas suffisant pour garantir qu'elles puissent être utilisées comme électrolyte polymère dans une pile à combustible. En effet, il est possible que l'insertion de charges dans la matrice ionomère induise la formation de pores dans la membrane et par conséquent une perméabilité aux gaz ( $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2$ ) trop importante pour permettre leur utilisation en pile. Il était donc nécessaire de vérifier si au moins une des membranes hybrides préparées était compatible avec cette application. Par ailleurs ce test en pile est un bon moyen de se faire une première idée de la résistance chimique de la membrane en conditions *in-situ*. Les conditions de fonctionnement OCV (Open-Circuit Voltage) ont été sélectionnées car dans ces conditions les gaz réactifs ne sont pas consommés ce qui augmente la concentration locale de gaz réactifs en surface de la membrane et accroît potentiellement le flux de gaz au travers de celle-ci (« cross-over ») ce qui, a priori, favorise la formation d' $\text{H}_2\text{O}_2$  en surface du catalyseur (cf Chapitre I). Ces conditions de fonctionnement sont donc particulièrement oxydantes pour la membrane et sont idéales pour tester des stabilisants chimiques. Ce test a été effectué sur la membrane TS, membrane la plus prometteuse pour deux raisons :

- L'analyse RMN de cette membrane a révélé qu'après l'étape de mise en œuvre toutes les fonctions tétrasulfures des charges TS ne sont pas oxydées, ce qui leur laisse encore la possibilité de pouvoir stabiliser la matrice de sPEEK.
- La charge TS n'affecte pas la conductivité intrinsèque de la matrice de sPEEK après l'étape de mise en œuvre. Ce point la différencie des charges DS qui induisent une baisse significative de la conductivité de la matrice de sPEEK. Cette différence devrait permettre à la membrane TS d'assurer un meilleur fonctionnement de la pile à son démarrage.

#### III.1. PROTOCOLE DU TEST

Le test à l'OCV a été réalisé à  $70^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  purs à pression atmosphérique avec un débit de  $10 \text{ ml.min}^{-1}$  et à 100%HR. La membrane TS a une épaisseur de  $33\mu\text{m}$  et la surface des électrodes

commerciales est de 5 cm<sup>2</sup>. De plus amples informations sur le protocole sont disponible Annexe B10.

L'assemblage membrane-électrode (AME) a été préparé par pressage à chaud des électrodes de part et d'autre de la membrane (1MPa pendant 3min30s puis 6MPa pendant 3min30s à 135°C). Cette étape permet d'améliorer le contact électrode/membrane et par conséquent le transport des protons et de l'eau. Il est important de noter que les résultats d'un test en pile (et des différentes caractérisations) reflètent le fonctionnement de l'AME dans son ensemble et pas seulement celui de la membrane. En effet, les électrodes peuvent également évoluer au cours du test et induire une modification des performances de la pile totalement indépendante de la modification des propriétés de la membrane. Il est difficile de dissocier la contribution de ces deux composants aux performances globales du dispositif. Néanmoins le protocole d'analyse suivant a été établi afin d'y parvenir :

- Mesure du flux d'hydrogène traversant la membrane avant et après le test en OCV.
- Enregistrement d'une courbe de polarisation en mode galvanodynamique après chaque période de 6h d'OCV
- Mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) après chaque enregistrement de courbe de polarisation.

## III2. RESULTATS

Le test en OCV a été arrêté après 1200h de fonctionnement suite à l'observation d'une chute significative des performances de l'AME.

### III21 PERMEABILITE DE LA MEMBRANE

La perméabilité aux gaz des électrolytes polymère est un paramètre essentiel à contrôler pour pouvoir envisager leur application en pile. En effet, si cette perméabilité est trop importante, la bonne séparation des gaz réactifs dans la pile n'est plus assurée ce qui entraîne une diminution des performances et la durée de vie de la pile. La mesure de la perméation à l'hydrogène est réalisée en remplaçant l'oxygène du côté cathodique par un gaz neutre (azote). Le potentiel de la cathode est ensuite ramené à l'aide d'un potentiostat à un potentiel permettant l'oxydation de l'hydrogène ayant

diffusé au travers de la membrane. Cette méthode d'analyse est connue sous le nom de *linear sweep voltammetry* (LSV) car le principe est de faire varier le potentiel de l'électrode balayée par l'azote (dans notre cas de 0,1 à 0,5V) pour mesurer le courant attribué à l'oxydation de l'hydrogène s'y trouvant.

La mesure de ce courant d'oxydation permet directement d'obtenir le flux d'hydrogène diffusant au travers de la membrane (« cross-over » de l'hydrogène) grâce à la loi de Faraday suivante:

$$J_{H_2} = \frac{i}{n \times F}$$

Avec  $J_{H_2}$  le flux de crossover de l'hydrogène ( $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ),  $i$  la densité de courant d'oxydation mesuré,  $n$  le nombre d'électrons impliqués dans la réaction et  $F$  le nombre de Faraday ( $96495 \text{ C.mol}^{-1}$ ).

Les mesures avant et après le test en pile ont permis d'obtenir les résultats suivants :

- Avant le démarrage du test: **25°C** 100% Humidité relative (HR):  $3 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$
- Après 1200h de fonctionnement :
  - o **25°C** 100%HR:  $7 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$
  - o **70°C** 100%HR:  $9 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$

La première constatation est que toutes les valeurs obtenues correspondent à une perméation très faible de la membrane, identique à celle de la membrane sans charge ( $3 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à 25°C et 100%RH) et de l'ordre de grandeur de celle du Nafion® ( $\sim 4 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à 70°C et 85%RH<sup>7</sup>). Ainsi l'utilisation d'un taux de charge TS élevé (16%vol) ne modifie pas la perméabilité à l'hydrogène de la matrice SPEEK. La membrane TS est donc tout à fait compatible avec une application en pile ce qui est déjà un résultat rassurant. Par ailleurs il apparaît qu'après 1200h d'OCV la perméabilité de la membrane a doublé mais reste néanmoins toujours faible ce qui tend à prouver que la porosité de la membrane ne s'est pas amplifiée de manière dramatique et qu'aucune fissure n'est apparue au cours du test (membrane pas percée) ce qui est très satisfaisant au regard de la durée du test en OCV. En effet, *Borup et al.*<sup>8</sup> ont recensé un certain nombre de tests en OCV disponibles dans la littérature et suivant les conditions utilisées (Pression, température, HR, type d'électrode) et les membranes utilisées, les temps de tests varient entre 24 et 720h. Ainsi, s'il est impossible de comparer directement à la littérature les résultats obtenus ici en raison du trop grand nombre de paramètres pouvant différer d'un test à l'autre, il semble tout de même raisonnable de considérer que 1200h est un long temps de fonctionnement pour un test en OCV.

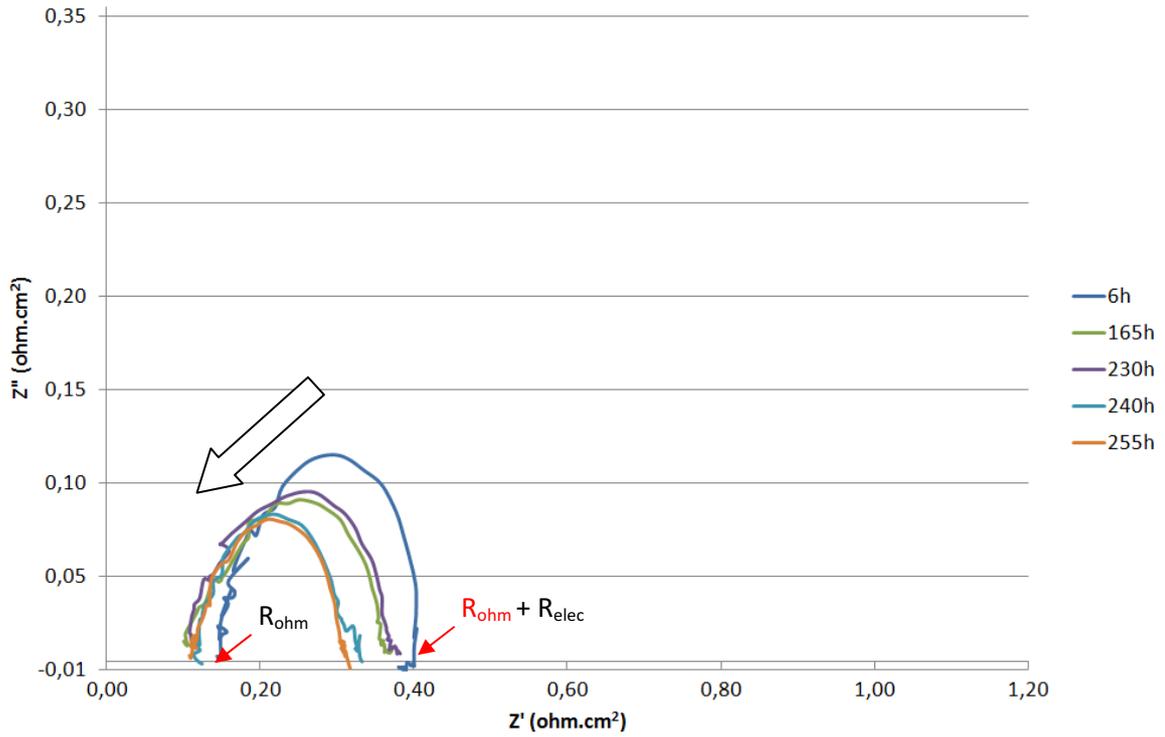
La comparaison entre la valeur de la perméabilité à 25°C et à 70°C en fin de test permet de constater qu'une augmentation de la température de 45°C n'influe quasiment pas la perméabilité de la membrane. Cette variation est cohérente avec celle observée sur du Nafion® : perméabilité de  $\sim 2 \times 10^{-9}$  et  $4 \times 10^{-9}$  mol.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> respectivement à 40 et 70°C<sup>7</sup>.

### III22 LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (EIS)

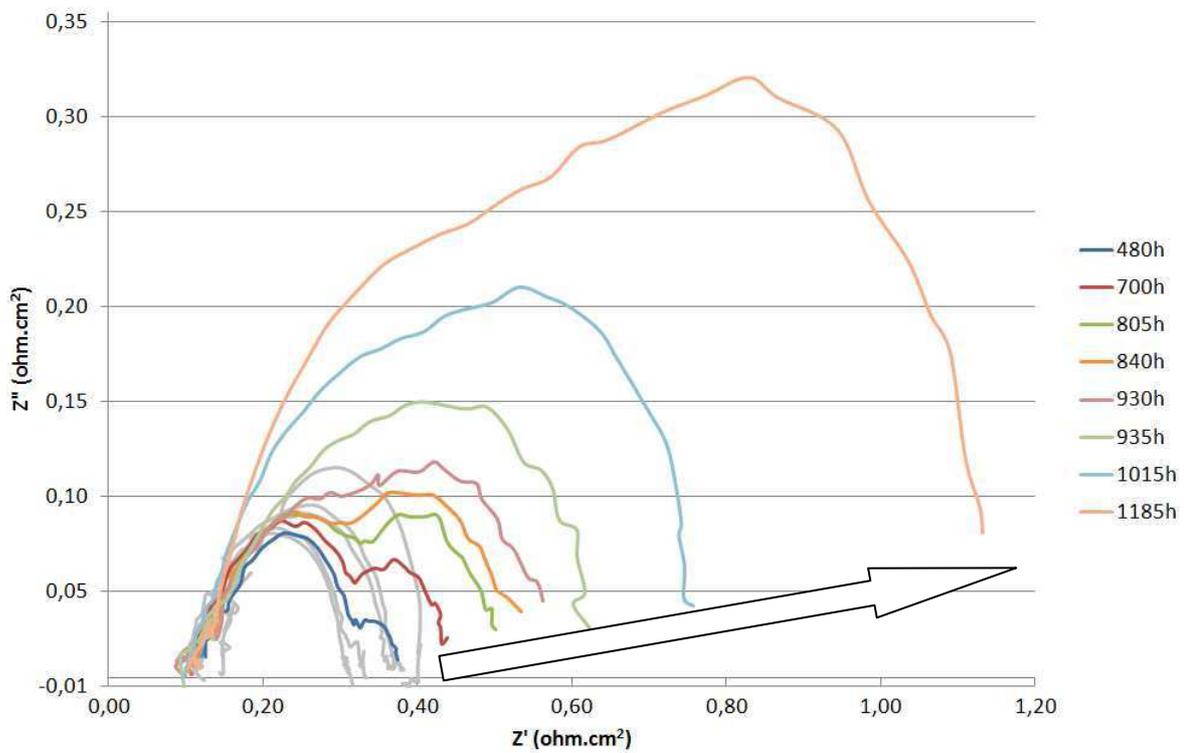
Les diagrammes de Nyquist obtenus par EIS sont conformes à ceux classiquement enregistrés lors de tests en pile. La Figure 21 présente la superposition de différents diagrammes entre le démarrage de la pile et 255h de fonctionnement. Les grandeurs  $Z'$  et  $Z''$  sont respectivement les parties réelles et imaginaires de l'impédance complexe. Tous les diagrammes obtenus n'ont pas été superposé afin de faciliter la lecture du graphique.

La résistance de l'électrolyte correspond à la valeur de l'impédance à haute fréquence ( $R_{ohm}$ )<sup>9</sup>. Cette résistance diminue brusquement après 50h en OCV et reste ensuite stable pendant toute la durée du test. Ce résultat signifie que dans ces conditions de tests, la conductivité de la membrane ne semble pas avoir augmenté progressivement au cours du temps comme l'oxydation des fonctions tétrasulfure en acides sulfoniques aurait pu le faire. La seule diminution de la résistance de l'électrolyte observée durant se test est brusque (et non progressive comme cela devrait être le cas dans le cas d'une oxydation progressive du stabilisant) et intervient en début de test ce qui laisse penser que cette diminution est probablement due à un autre phénomène que l'oxydation du stabilisant.

La résistance à basse fréquence correspondant à la somme de  $R_{ohm} + R_{elec}$  diminue progressivement durant les 250 premières heures. La résistance  $R_{elec}$  rassemble les résistances de transfert de charge et de transport des réactifs<sup>9</sup>. Ainsi cette diminution traduit une amélioration progressive des performances de l'AME au niveau des électrodes. Ce phénomène peut être dû par exemple à une amélioration progressive de l'humidification des électrodes conduisant à une amélioration de leur efficacité dans les premières heures du test. Cette évolution est relativement lente dans notre cas (250h) car la pile ne produit de l'eau que durant les phases de caractérisation du test (durant les phases en OCV la pile ne débite pas de courant et de ce fait ne produit pas d'eau).



**Figure 21** – Superposition des diagrammes de Nyquist obtenus par EIS entre 0h et 255h de fonctionnement de la pile



**Figure 22** - Superposition des diagrammes de Nyquist obtenus par EIS entre 480h et 1185h de fonctionnement de la pile

La Figure 22 révèle que progressivement une deuxième contribution apparaît sur le diagramme sous la forme d'un deuxième demi-cercle. La croissance de ce demi-cercle est observable à partir de 480 heures et augmente progressivement pour aboutir à un recouvrement du premier demi-cercle. Cette évolution est caractéristique d'un appauvrissement progressif de la quantité de gaz pouvant réagir au niveau du catalyseur. La concentration en gaz réactif devient insuffisante et entraîne inévitablement un abaissement des performances de la pile notamment à fort courant comme le confirmeront plus loin les analyses des courbes de polarisation. Ce phénomène peut avoir plusieurs origines :

- *Augmentation du crossover des gaz réactifs ( $O_2$  ou  $H_2$ ):* un des gaz vient à manquer pour la réaction électrochimique car une partie de celui-ci passe au travers de la membrane. Toutefois cette hypothèse peut être exclue, le flux d'hydrogène traversant la membrane n'augmentant pas significativement au cours du test.
- *Noyage des électrodes :* il est possible qu'une forte quantité d'eau stagnante au niveau des électrodes puisse limiter l'accès des gaz au catalyseur. Ce phénomène peut être induit par le « cross-over » qui offre la possibilité aux gaz  $O_2$  et  $H_2$  de se recombiner au niveau de l'électrode pour former de l'eau oxygénée ou de l'eau. Cependant, ce n'est pas le cas ici (pas d'augmentation du flux de « cross-over »). L'autre possibilité est que l'hydrophilicité des électrodes évolue avec le temps et qu'une augmentation de la rétention d'eau conduise progressivement au noyage de la pile.
- *Une fuite* sur les tuyaux de gaz servant à alimenter la pile (au niveau des raccords par exemple) pourrait également avoir cet effet en limitant l'arrivée en gaz réactif dans la pile.

### III23 COURBES DE POLARISATION

Les courbes de polarisation sont obtenues en balayant le courant de 0 à  $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$  puis de  $0,8$  à  $0 \text{ A.cm}^{-2}$ . L'analyse de ces courbes permet de constater que les performances de la pile augmentent pendant les 475 premières heures du test (Figure 23) puis sont stables jusqu'à  $\sim 800\text{h}$  (Figure 24). Par ailleurs, on remarque que l'OCV (potentiel à  $0 \text{ A.cm}^{-2}$ ) augmente également pendant cette période, de même qu'il augmente entre le début et la fin du balayage en courant. Ce dernier point s'explique par le fait que les conditions changent entre le balayage aller et le retour (répartition de l'eau dans la membrane différente, production d'eau importante à fort courant).

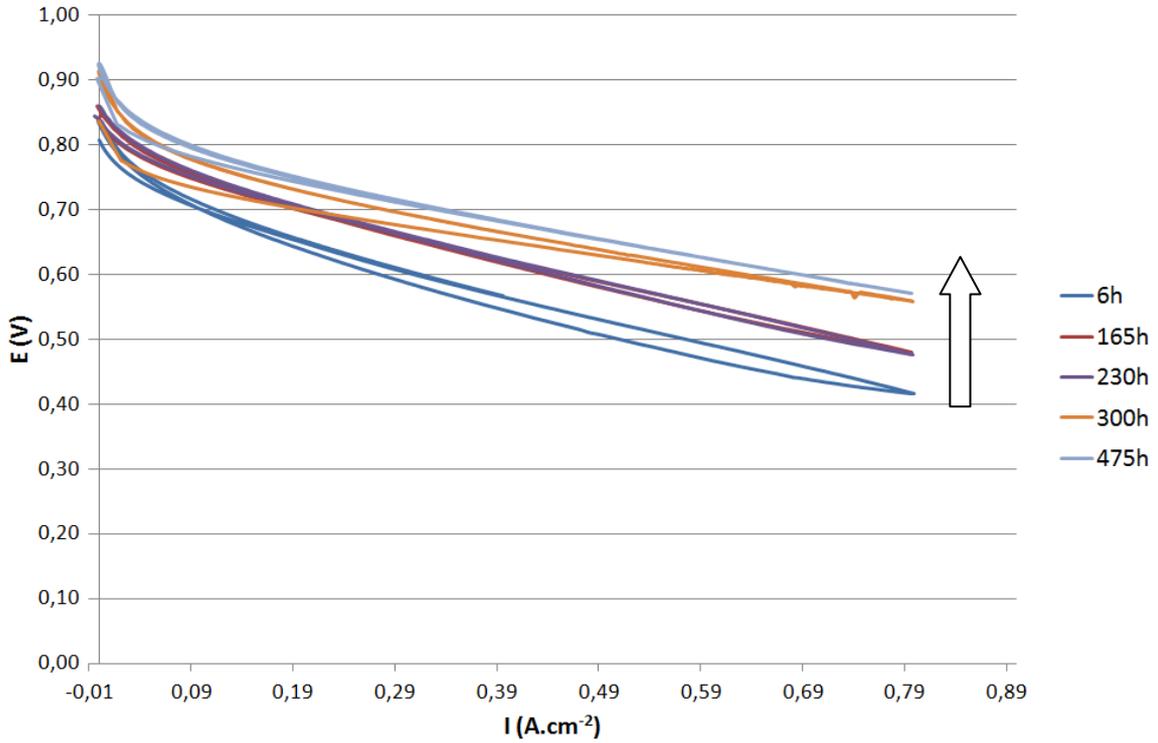


Figure 23 – Courbes de polarisation obtenues entre 0h et 475h de fonctionnement de la pile

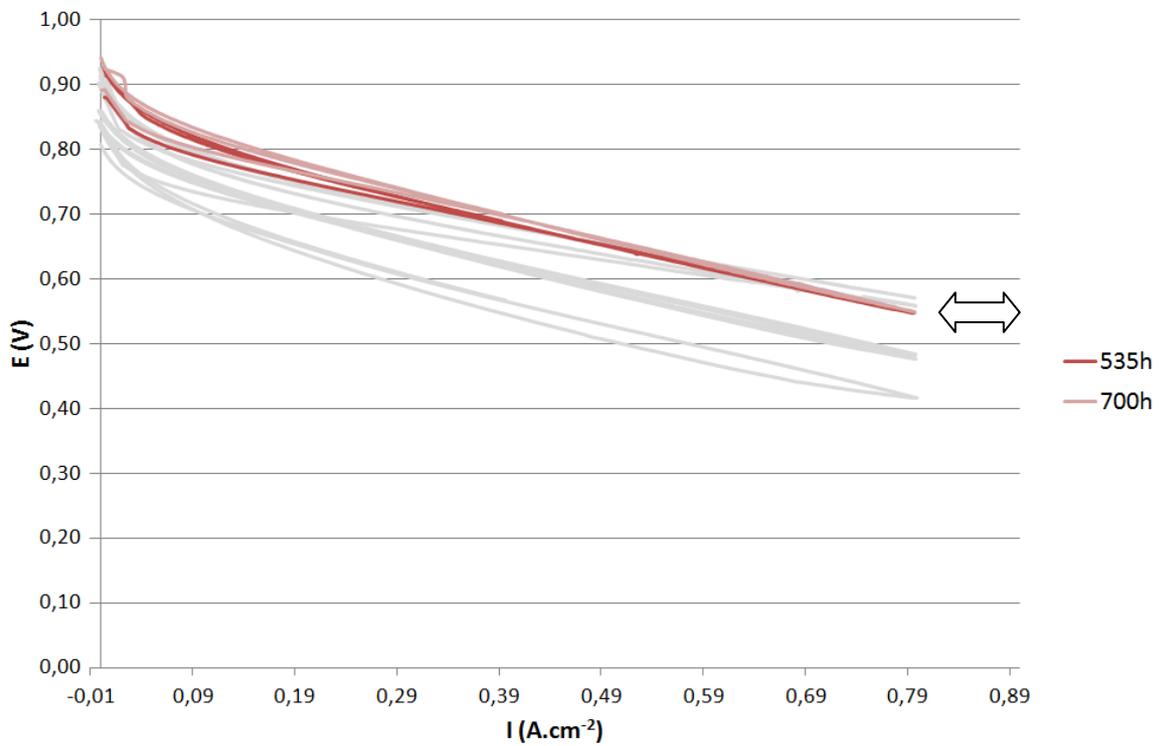


Figure 24 - Courbes de polarisation obtenues entre 535h et 700h de fonctionnement de la pile

Par la suite, la tension à fort courant chute progressivement ce qui est cohérent avec les observations EIS (Figure 25). La chute de tension est due au problème d'insuffisance de gaz réactif au niveau du catalyseur. Le fait que l'analyse CV ne permette de détecter le problème qu'après 800h de test, soit environ 350h après l'analyse EIS, tend à montrer que cette technique d'analyse est moins sensible à ce phénomène que la première.

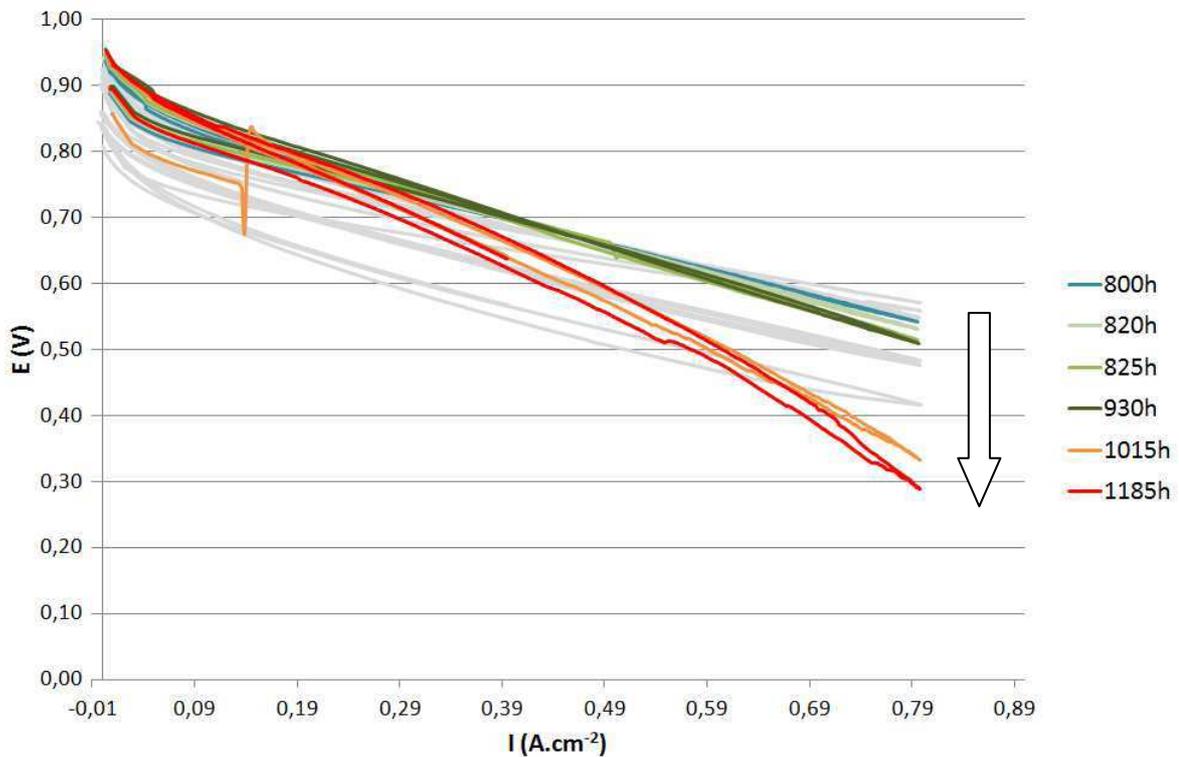


Figure 25 - Courbes de polarisation obtenues entre 800h et 1185h de fonctionnement de la pile

### III24 MESURE DE L'OCV

L'évolution de l'OCV au cours du temps a été enregistrée et est présentée Figure 26. Toutes les séquences de 6 heures d'enregistrement n'ont pas été présentées sur le graphique afin d'en faciliter la lecture. Entre deux séquences d'analyse (EIS et CV) la courbe de l'OCV a toujours la même allure (Figure 27) : une forte chute instantanée de potentiel est enregistrée puis une diminution à pente constante apparaît. La chute instantanée est due au fait que le potentiel enregistré n'est pas un vrai OCV car la résistance utilisée par le banc de test pour effectuer la mesure permet tout de même de laisser passer un très faible courant de 50mA.

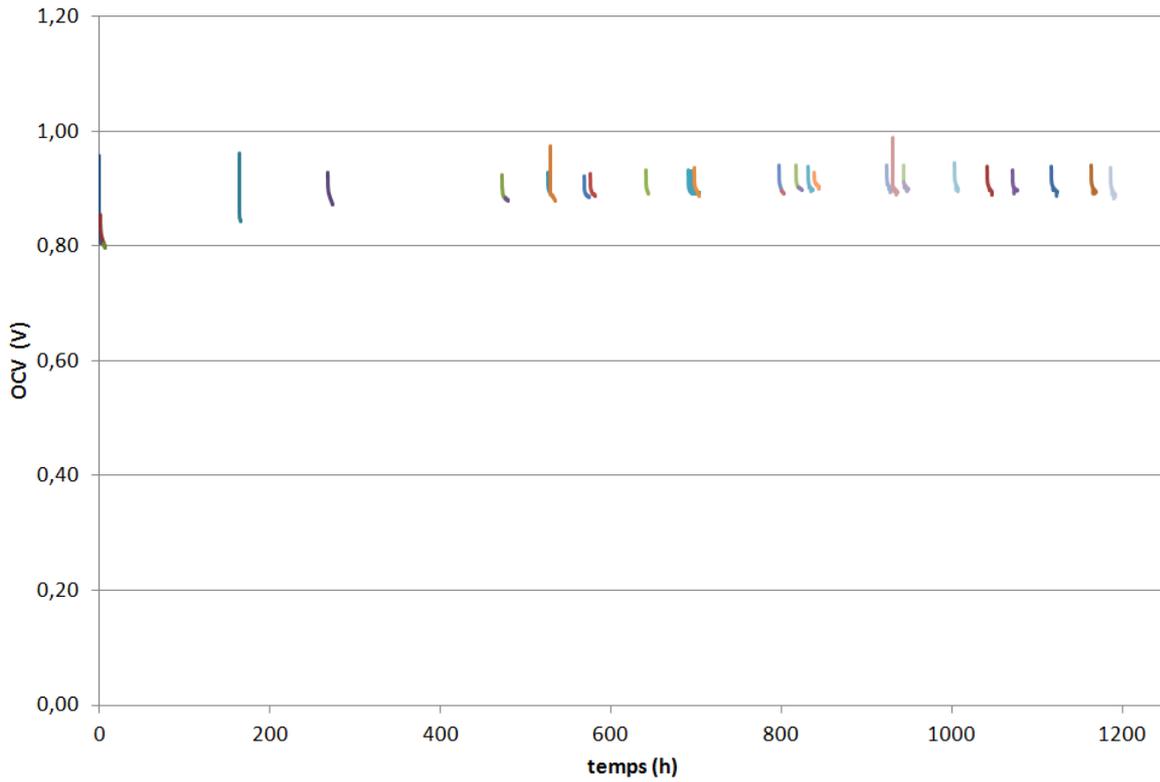


Figure 26 – Evolution de l'OCV en fonction du temps

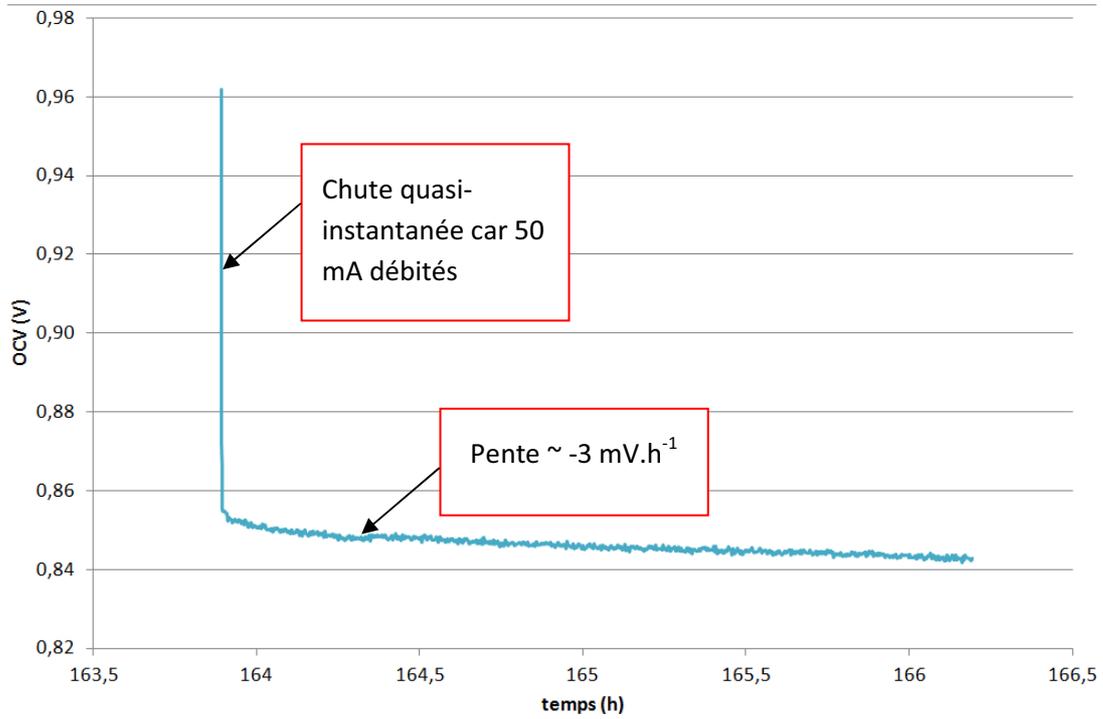


Figure 27 – OCV entre 163h et 167h

Si l'on compare la valeur de l'OCV au début du test (après les 6h d'acquisition) et au bout de 500 h on remarque qu'il passe de 0,8V à environ 0,9V. Il y a donc une première phase d'augmentation du potentiel qui est parfaitement cohérente avec ce qui a été observé sur les courbes de polarisation et confirme que le fonctionnement global de l'AME s'améliore durant les cinq cent premières heures du test. Ensuite la valeur d'OCV reste stable jusqu'à l'arrêt de la pile. On observe que la pente de perte d'OCV est quasi-stable durant tout le test et est en moyenne  $\sim -3\text{mv}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Il est intéressant de constater qu'après chaque séquence de caractérisation EIS - courbe de polarisation, le potentiel est totalement « régénéré » (au-delà des 500h de conditionnement de l'AME). En effet après 1000 heures d'OCV la valeur d'OCV est toujours à  $\sim 0,9\text{V}$ . Une très légère tendance à la diminution de l'OCV semble s'amorcer dans les 200 dernières heures du test (Figure 28), mais cette tendance reste très peu significative. Ainsi la perte de potentiel de  $-3\text{mv}\cdot\text{h}^{-1}$  observée durant le test OCV semble être un phénomène réversible et effacé dès que la pile produit du courant et donc de l'eau (durant les tests de caractérisation).

Il a en effet été montré <sup>10</sup> qu'il est possible de distinguer deux phénomènes au cours d'un test OCV : Une *dégradation réversible* du fonctionnement l'AME conduisant à une diminution elle-même réversible du potentiel OCV et une *dégradation irréversible* qui elle conduit à une diminution plus lente mais définitive du potentiel tout au long du test. Ainsi après 900h d'OCV à 90°C et 100%RH sur une membrane perfluorée l'OCV initialement 0,97V atteint 0,73V malgré des interruptions de l'OCV permettant la régénération du potentiel (Enregistrement des courbes de polarisation, diminution momentanée de la température ou tout simplement des opérations de maintenances). Dans leur cas l'AME subie simultanément une dégradation réversible et irréversible des performances, les premières étant recouvrables par les interruptions d'OCV tandis que la dégradation irréversible conduit inévitablement à long terme à une diminution de l'OCV. Dans notre cas les interruptions de l'OCV ont constamment intégralement régénéré la valeur d'OCV ce qui signifie qu'aucune dégradation irréversible de l'AME ne s'est produite.

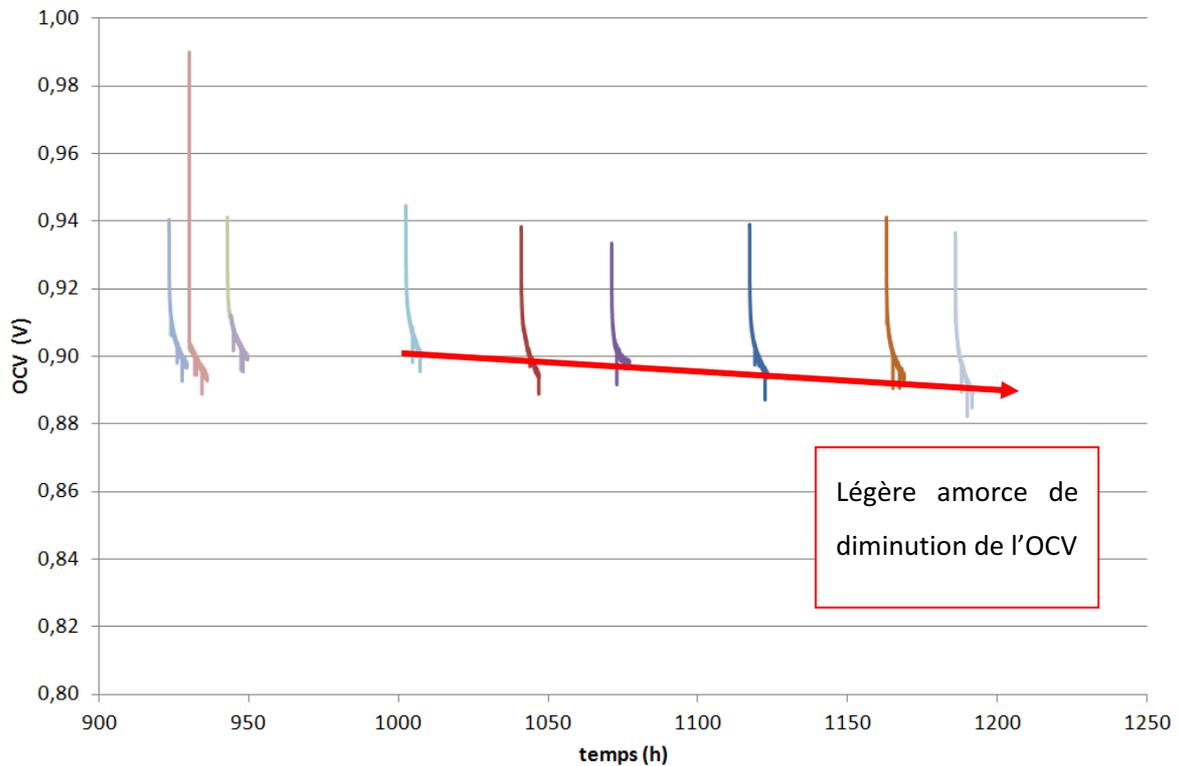


Figure 28 – OCV entre 900 et 1200h

La dégradation réversible du fonctionnement de l'AME semble due à la production d'eau (durant les phases de caractérisation de l'AME) ou à la condensation d'eau (refroidissement de la pile) lors des interruptions. Cela induit un gonflement de la membrane améliorant ainsi momentanément ses performances. La perte d'OCV enregistrée ensuite (dans notre cas  $-3\text{mV}\cdot\text{h}^{-1}$  et dans leur étude  $\sim -5,8\text{mV}\cdot\text{h}^{-1}$ ) serait donc principalement due à un retour à l'équilibre de la membrane, le temps que l'eau soit évacuée et la quantité d'eau dans la membrane rééquilibrée. La dégradation irréversible provient quant-à-elle d'une dégradation de la membrane et/ou des électrodes (perte de catalyseur au cours du test) qui ne peuvent être régénérés. Finalement les auteurs (ref) proposent d'exprimer le potentiel OCV selon l'équation suivante :

$$E_{OCV} = E_{eq} - \eta_x - E_{rev}$$

Avec  $E_{OCV}$  le potentiel OCV,  $E_{eq}$  le potentiel d'équilibre,  $\eta_x$  la surtension due au crossover de  $\text{H}_2$  (conséquence de la dégradation *irréversible*) et enfin  $E_{rev}$  la perte de tension due à des phénomènes *réversibles*. La perte d'OCV est une combinaison d'une perte réversible majoritaire

combinée à une perte irréversible moins intense (dans leur cas estimée à  $-0,14 \text{ mV.h}^{-1}$ ) mais néanmoins permanente.

Ainsi après 1200h d'OCV à 70°C et 100%HR seule la dégradation réversible de l'AME a été constatée lors du test sur la membrane TS (si l'on considère que la légère baisse de l'OCV apparaissant dans les 200 dernières heures n'est pas encore significative). Aucune dégradation irréversible et significative de la membrane ne semble avoir eu lieu. Cependant d'après les analyses des courbes de polarisation et EIS il est clair qu'une évolution marquée et irréversible se produit bien au cours du temps au niveau des électrodes. Pour comprendre ce phénomène il faut revenir sur les deux hypothèses formulées précédemment :

- La première hypothèse est de lier la diminution des performances de la pile à fort courant à un problème de gestion de l'eau au niveau des électrodes. Ce phénomène peut provenir d'une augmentation du caractère hydrophile des électrodes conduisant à leur noyage. A l'OCV la production d'eau est nulle (quasi-nulle à très faible courant) et dès lors si les électrodes ne sont pas totalement saturées en eau cette dégradation n'est pas observable dans ces conditions. Ceci est confirmé par les courbes de polarisation (Figure 25) sur lesquelles seul le potentiel à fort courant diminue (production d'eau maximale) car à courant élevé beaucoup d'eau stagne prêt du catalyseur et inhibe son action diminuant le potentiel de la pile. A très faible courant ou à l'OCV (courant nul) la production d'eau est largement diminuée (ou nulle) ce qui explique que ce phénomène de modification irréversible de l'électrode ne soit pas distinctement observable dans ces conditions
- La deuxième hypothèse est qu'il y ait une fuite au niveau des tuyaux d'arrivée des gaz. Ceci aurait bien pour conséquence de diminuer le potentiel de la pile à fort courant car la quantité de gaz ne serait pas suffisante pour permettre de maintenir les performances de la pile.

### III3. BILAN DU TEST EN PILE

Suite à cette première étude d'un AME constitué à partir de la membrane TS les conclusions suivantes ont pu être tirées:

- Malgré la présence d'agglomérats de charges pouvant atteindre jusqu'à 1 $\mu$ m de large dans la membrane TS, celle-ci présente une perméabilité à l'hydrogène très faible qui lui permet d'être utilisée en PEMFC. De plus, après 1200h de test OCV à 70°C et 100%RH la perméabilité de la membrane n'a que très peu augmentée et de toute évidence elle n'est pas percée.
- La principale évolution de l'AME est reliée à un problème d'accessibilité du gaz au catalyseur quand la pile débite un fort courant. L'hypothèse la plus probable permettant d'expliquer ce phénomène est une évolution du caractère hydrophile des électrodes conduisant à une rétention d'eau au niveau du catalyseur (noyage des électrodes).

Ces résultats sont très encourageants, car de toute évidence après 1200h d'OCV la membrane n'a pas été significativement dégradée, bien que ces conditions de fonctionnement soient connues pour être particulièrement oxydantes. La résistivité de la membrane n'a cependant pas évoluée comme cela était attendu. En effet, il a été montré lors des tests ex-situ que suite à l'oxydation des charges TS la conductivité de la membrane pouvait augmenter très fortement ce qui en toute logique aurait du conduire à une diminution significative de la résistivité de l'électrolyte polymère. Une explication pourrait être que la quantité d'eau oxygénée produite en pile soit beaucoup moins importante que celle utilisée lors des tests ex-situ et que le stabilisant se consomme dès lors beaucoup plus lentement en pile.

## CONCLUSION

L'étude du vieillissement de la membrane sP sans charge en présence de vapeur d'eau oxygénée a permis de montrer que la présence de NMP résiduelle (post mise en œuvre) dans la matrice de sPEEK influence fortement ses propriétés mécaniques en plastifiant la matrice polymère. Par ailleurs l'étude du vieillissement ex-situ des charges seules ainsi que des membranes hybrides DS, TS, THP et Ref a permis de mettre en évidence l'influence des charges dans les composites préparés :

L'oxydation de la charge THP conduit à la formation de fonctions urée peu importe les conditions d'oxydation. En effet le même produit de dégradation a été formé durant la mise en œuvre et durant le vieillissement ex-situ en phase vapeur d'eau oxygénée or d'après la littérature la fonction urée est un produit d'oxydation avancée de la thiourée (généralement formation préalable de sulfoxyde ou acide sulfonique - cf chapitre I). La charge Ref quant-à-elle ne s'oxyde pas pendant le test de vieillissement ce qui confirme que cette charge peut être considérée comme une référence et que les chaînes alkyles présentes sur les autres charges n'interviennent pas dans la stabilisation. La charge THP étant entièrement oxydée après la mise en œuvre (chapitre III) et la charge Ref étant inerte chimiquement, c'est logiquement que ces deux charges n'ont pu empêcher ni même ralentir la dégradation de la matrice de sPEEK au cours du test de vieillissement ex-situ. De même aucune évolution des propriétés mécaniques ou de conductivité pouvant traduire une évolution de la nature des charges n'a été enregistrée.

Les charges DS et TS s'oxydent en acides sulfoniques après coupure des ponts polysulfures en présence de vapeur d'eau oxygénée ce qui conformément à nos attentes induit une forte augmentation de la conductivité des membranes DS et TS. Leur conductivité devient équivalente voir supérieure à la conductivité intrinsèque de la matrice de sPEEK. Les charges ont donc un véritable effet dopant sur la conductivité même de la matrice ionomère ce qui est très encourageant et confirme que l'utilisation de stabilisants polysulfures semble particulièrement adaptée à l'application dans les membranes conductrices protoniques. Toutefois, d'après les résultats d'analyses SEC, DMA et le profil d'augmentation de la conductivité, il semble que dans les conditions de vieillissement ex-situ utilisées, ces charges s'oxydent trop rapidement pour pouvoir ralentir significativement la diminution de la masse molaire  $M_n$  de la matrice de sPEEK. Par conséquent l'effet de stabilisation chimique des charges organosoufrées sur la matrice ionomère durant les tests de vieillissement ex-situ n'a pu être mis clairement en évidence.

La membrane TS a été testée en pile dans les conditions OCV connues pour être particulièrement oxydantes. Il est apparu qu'après 1200h en OCV à 70°C et 100%RH la membrane n'est pas percée et que sa perméabilité à l'hydrogène a légèrement augmentée mais reste toujours parfaitement adaptée à l'application PEMFC. Aucun signe de dégradation de la membrane n'a été observé et la seule évolution irréversible constatée de l'assemblage membrane électrode est une difficulté croissante dans le temps à évacuer l'eau. Ceci pourrait provenir d'une augmentation du caractère hydrophile des électrodes au cours du temps. La conductivité de la membrane ne semble pas avoir augmenté bien que la membrane semble stable, ce qui pourrait s'expliquer par une consommation lente du stabilisant du fait d'une faible concentration d' $\text{H}_2\text{O}_2$  en comparaison avec le vieillissement ex-situ. En résumé, ce premier test en pile offre une perspective très encourageante pour la suite de ce projet.

## REFERENCES

1. Okabayashi, H., et al., *Surface structure of silica gel reacted with 3-mercaptopropyltriethoxysilane and 3-aminopropyltriethoxysilane: formation of the S-S bridge structure and its characterization by Raman scattering and diffuse reflectance Fourier transform spectroscopic studies*. Colloid & Polymer Science, 2002. **280**(2): p. 135-145.
2. Poulain, L., A. Monod, and H. Wortham, *Development of a new on-line mass spectrometer to study the reactivity of soluble organic compounds in the aqueous phase under tropospheric conditions: Application to OH-oxidation of N-methylpyrrolidone*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007. **187**(1): p. 10-23.
3. *Spectral Database for Organic Compounds (SDBS)*. National institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) [cited 2012; Available from: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>].
4. De Monredon-Senani, S., *Interaction organosilanes/silice de précipitation, du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux*. 2004, Université Paris VI.
5. Etienne, M. and A. Walcarius, *Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium*. Talanta, 2003. **59**(6): p. 1173-1188.
6. Adjemian, K.T., et al., *Function and characterization of metal oxide-naflon composite membranes for elevated-temperature H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> PEM fuel cells*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(9): p. 2238-2248.
7. Inaba, M., et al., *Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(26): p. 5746-5753.
8. Borup, R., et al., *Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation*. Chemical Reviews, 2007. **107**(10): p. 3904-3951.
9. Sadli, I., *MODELISATION PAR IMPEDANCE D'UNE PILE A COMBUSTIBLE PEM POUR UTILISATION EN ELECTRONIQUE DE PUISSANCE*. 2006, Institut National Polytechnique de Lorraine.
10. Kundu, S., et al., *Reversible and irreversible degradation in fuel cells during Open Circuit Voltage durability testing*. Journal of Power Sources, 2008. **182**(1): p. 254-258.

## ***Conclusion et perspectives***

---



## *CONCLUSION ET PERSPECTIVES*

Le travail présenté dans ce manuscrit décrit une approche innovante de stabilisation chimique des électrolytes polymères utilisés en pile à combustible.

Dans un premier temps une étude bibliographique a permis d'identifier les fonctions organosoufrées (notamment disulfure, tétrasulfure et thiourée) comme particulièrement intéressantes pour ralentir la dégradation des membranes conductrices protoniques. Ces fonctions présentent en effet une grande réactivité vis-à-vis de l'eau oxygénée et des radicaux HO• et HOO• et, de plus, leur oxydation conduit entre autre à la formation de fonctions acides sulfoniques (SO<sub>3</sub>H) bénéfiques à la conduction protonique des membranes.

Une des propriétés des électrolytes polymères est de gonfler fortement en contact avec l'eau. De ce fait, la stratégie classique de mélange direct des molécules stabilisantes dans la matrice polymère n'est pas envisageable (risque d'éluion du stabilisant au cours du temps). La solution adoptée pour pallier ce problème consiste à greffer des synthons porteurs des fonctions chimiques stabilisantes à la surface de nanoparticules de silice. Ceci permet d'augmenter le volume hydrodynamique des stabilisantes et ainsi de limiter, voire supprimer, leur éluion hors de la matrice ionomère. Cette solution adaptée impose néanmoins un travail préliminaire de préparation des stabilisants relativement complexe. En effet, il est nécessaire d'une part, de synthétiser des synthons porteurs à la fois d'une fonction chimique stabilisante et d'une fonction permettant leur greffage à la surface des nanoparticules de silice, et d'autre part, d'effectuer la fonctionnalisation des charges.

Cinq charges différentes ont été développées : quatre charges porteuses de fonctions organosoufrées disulfure (DS et DSs), tétrasulfure (TS) ou thiourée (THP) et une charge de référence fonctionnalisée par des groupements éthyles (Ref). Ces charges ont été caractérisées par RMN <sup>29</sup>Si et <sup>13</sup>C ainsi que par spectroscopie Raman et DRIFT. Leur taux de fonctionnalisation a été déterminé par analyse thermogravimétrique et analyse élémentaire. Cette caractérisation complète a permis de valider la préparation de l'ensemble des charges à l'exception de la charge DSs dont le synthon s'est dégradé durant l'étape de greffage sur les nano-charges. Par ailleurs, une très légère oxydation de la charge DS ainsi qu'une oxydation importante (~50%) de la charge THP ont été mis en évidence. Cette oxydation a été attribuée à la thermodégradation de la NMP dans les conditions expérimentales retenues (formation d'hydroperoxydes).

L'élaboration des membranes hybrides (nanoparticules fonctionnalisées / matrice de PEEK sulfoné) a été réalisée selon un protocole spécifique, destiné à assurer une dispersion optimale des charges stabilisantes dans la matrice ionomère. Cette dispersion a été contrôlée et validée par une étude morphologique des membranes par microscopie à force atomique (AFM). Si les membranes DS, TS et Ref présentent une dispersion de charges satisfaisante (agglomérats de nanocharges compris entre 300nm et 1µm maximum), la nano-dispersion des charges THP est excellente.

Durant l'étape de mise en œuvre des membranes, la thermodégradation de la NMP a entraîné la diminution de la masse molaire des macromolécules de sPEEK. En revanche l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) des membranes hybrides DS et TS a révélé que la présence de ces charges permet de ralentir de manière très significative la dégradation de la matrice polymère. Dès lors l'utilisation de ces charges pour protéger une matrice de sPEEK durant l'étape de préparation des assemblages membrane électrode pour pile à combustible paraît intéressante. De son côté la charge THP s'est intégralement oxydée en urée durant la phase de préparation de la membrane, confirmant ainsi sa grande sensibilité aux hydroperoxydes, mais ne permettant dès lors pas d'évaluer son pouvoir stabilisant.

Le vieillissement accéléré des charges seules et des membranes en phase vapeur d'eau oxygénée à 70°C a été étudié. Dans ces conditions les fonctions disulfures et tétrasulfures s'oxydent en acides sulfoniques (SO<sub>3</sub>H) ce qui permet de doper fortement la conductivité protonique de la matrice polymère. De plus cela a pour effet de rendre ces charges plus hydrophiles et d'améliorer la rétention d'eau dans la membrane à plus haute température ce qui présente un intérêt indéniable pour les applications en HT-PEMFC (fonctionnement à ~130°C). Le synthon THP présente quant-à-lui une excellente affinité avec les macromolécules de sPEEK ce qui induit notamment une diminution significative de la conductivité protonique de la matrice ionomère. Cette diminution provient très probablement d'interactions de type acide/base entre les fonctions amines de la thiourée et les fonctions acides sulfoniques de l'ionomère. Ainsi, si l'utilisation de la fonction thiourée pour stabiliser une matrice ionomère est toujours envisageable, cette fonction chimique devra néanmoins être utilisée à faible concentration dans les membranes conductrices protonique (pour limiter le nombre de groupements SO<sub>3</sub>H en interaction avec la thiourée).

La membrane TS étant la membrane hybride la plus prometteuse (meilleure conductivité initiale et charges seulement partiellement oxydées après mise en œuvre) elle a été sélectionnée pour effectuer un premier test en pile. Après un temps long en OCV (1200h) à 70°C et 100%RH aucune dégradation irréversible de la membrane n'a pu être constatée ce qui est un résultat très

encourageant pour la suite de ce projet. De plus, la conductivité protonique de la membrane n'ayant pas augmenté cela signifie que les charges ne sont a priori pas majoritairement oxydées et peuvent toujours jouer leur rôle de stabilisant après ces 1200h de test.

***Plusieurs perspectives à ce travail sont envisageables :***

A court terme les essais en pile sont à multiplier et différentes conditions de vieillissements en OCV devront être testées. L'augmentation de la température du test ainsi que la diminution de l'humidité relative devraient notamment permettre d'accélérer la dégradation de la membrane.

Parallèlement le procédé de mise en œuvre des membranes hybrides devra être amélioré, notamment en remplaçant le solvant utilisé (NMP). Par la même occasion cela permettra d'évaluer l'efficacité des synthons DSs développés dans cette étude mais incompatibles avec l'utilisation de NMP. Par ailleurs, les charges pourront être incluses dans d'autres types de membranes afin de vérifier leur compatibilité.

L'étude de la littérature (cf chapitre I) permet d'envisager le développement d'autres synthons :

- *Par amélioration des structures testées dans cette étude :* Il est notamment possible d'accélérer la décomposition des polysulfures ce qui est favorable à la stabilisation. A titre d'exemple la structure  $(t\text{-butyl})_2\text{S}$  est connue pour faciliter la décomposition thermique du sulfoxyde ou encore la présence de groupements carbonyles en  $\gamma$  du pont soufré permet de catalyser son oxydation.
- *L'utilisation d'antioxydants phénoliques :* Les essais menés sur l'utilisation de catéchine dans les membranes conductrices protoniques ont conduit à un bilan très négatif : Une formation de ponts  $\text{SO}_2\text{-O-C}$  entre les chaînes polymère et l'additif diminue la conductivité des membranes et la catéchine a eut contre toute attente un effet pro-oxydant. En dépit de ces premiers résultats décevants, il serait nécessaire de vérifier si l'utilisation de phénols encombrés ne permet pas d'éviter les problèmes rencontrés avec la catéchine.

L'utilisation combinée d'inhibiteurs de radicaux avec des décomposeurs d'hydroperoxydes (cf chapitre I) permet d'obtenir une synergie de performance. Si l'utilisation des phénols encombrés s'avère possible, il sera donc imaginable de les utiliser avec des fonctions polysulfures augmentant ainsi leur efficacité.

A plus long terme *d'autres moyens d'intégration* des stabilisants dans la matrice ionomère seront à explorer :

- Développement de matériaux hybrides de classe II dans lesquels les charges sont liées par liaisons covalentes à la matrice ionomère. Ce développement passera nécessairement par l'élaboration de nouveaux monomères et synthons stabilisants présentant des fonctions chimiques permettant le pontage.
- Au lieu d'augmenter le volume des stabilisants par greffage en surface de nanoparticules de silice, il est possible d'envisager de synthétiser des oligomères porteurs des fonctions organosoufrées en vue de les mélanger directement à une matrice ionomère. Il est également envisageable à partir de plus longues chaînes de stabilisant de développer des réseaux interpénétrés type homopolymère organosoufré/SPEEK.
- Enfin des monomères porteurs de groupements latéraux sacrificiels pourraient également être développés afin de stabiliser les macromolécules.

Il est toutefois important de réaliser que toute modification de la structure chimique du ionomère, ou son mélange en grande quantité avec un autre polymère, induit nécessairement une incertitude importante au niveau de la mise en œuvre des membranes (polymère filmogène ou non) et de leurs propriétés de conductivité protonique et de perméabilité aux gaz ( $H_2/O_2$ ).

## ***Annexes***

---



## Liste des annexes

<b>Annexe A : Protocoles de synthèses et de mise en œuvre des membranes.....</b>	<b>191</b>
A1. Synthèse du sPEEK (CEI 1,3).....	191
A2. Synthèse des synthons.....	192
A3. Fonctionnalisation de la silice.....	192
A4. Mise en œuvre des membranes.....	193
<b>Annexe B : Techniques et appareillages.....</b>	<b>195</b>
B1. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	195
B2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	195
B3. Spectroscopie Raman et DRIFT.....	195
B4. Analyse élémentaire.....	196
B5. Analyse granulométrique.....	196
B6. Microscopie à force atomique (AFM) .....	196
B7. Analyse Mécanique Dynamique (DMA) .....	196
B8. Chromatographie d'exclusion stérique.....	197
B9. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) .....	197
B10. Test en pile.....	198
<b>Annexe C : Spectres DRIFT et Raman des charges fonctionnalisées.....</b>	<b>199</b>
C1. Silice.....	199
C2. Ref.....	201

C3. DS.....	203
C4. TS.....	205
C5. DSs.....	207
C6. THP.....	209
<b>Annexe D : Calcul du taux de fonctionnalisation.....</b>	<b>211</b>
D1. Par analyse thermogravimétrique (ATG) .....	211
D2. Par analyse élémentaire (AE) .....	212
<b>Annexe E : Incertitude analyse granulométrique.....</b>	<b>212</b>
<b>Annexe F : Chromatogrammes SEC.....</b>	<b>213</b>
<b>Annexe G : Analyses DMA.....</b>	<b>216</b>
<i>Références.....</i>	<i>218</i>

## ANNEXE A : PROTOCOLES DE SYNTHÈSES ET DE MISE EN ŒUVRE DES MEMBRANES

### A1. SYNTHÈSE DU SPEEK (CEI 1,3)

Introduire 2,704 g ( $6,4 \times 10^{-3}$  mol) de 5,5'-carbonylbis(2-fluorobenzène-sulfonate) de sodium, 2,1715 g ( $1 \times 10^{-2}$  mol) de 4,4'-difluorobenzophénone, 5,3366 g ( $1,59 \times 10^{-2}$  mol) d'hexafluoroisopropylidène diphenyl (Bisphénol 6F) et 5,26g de carbonate de potassium dans un tricol. Agiter mécaniquement le mélange des réactifs puis ajouter 30ml de DMSO ainsi que 25 ml de Toluène. Installer un montage de Dean-Stark afin d'éliminer l'eau du mélange. Remplir le Dean-Stark avec du Toluène et chauffer le ballon à 140°C. Laisser le toluène à reflux pendant 4h. Une fois l'eau éliminée, vider le Dean-Stark, laisser le reste de Toluène s'évaporer du mélange réactionnel puis chauffer à 160°C pendant environ 14h. Extraire le polymère par précipitation dans de l'eau. Broyer, rincer plusieurs fois dans l'eau afin d'éliminer le maximum de DMSO possible puis sécher 15h sous vide à 80°C. Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du solide de la membrane SPEEK est présenté Figure 1.

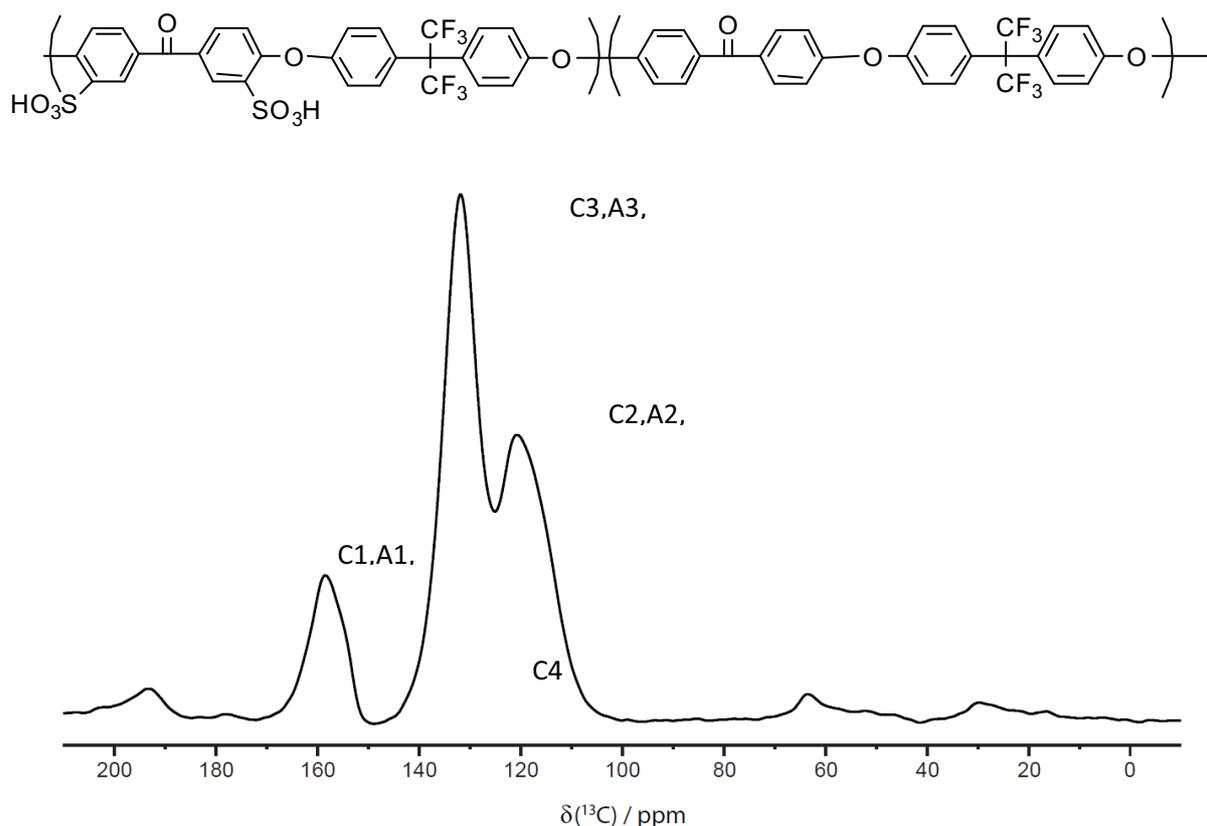


Figure 1 – Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  SELTICS de la membrane sP

## A2. SYNTHÈSE DES SYNTHONS

**THP :** Introduire 50 ml d'éthanol dans un ballon. Ajouter 3,8 ml ( $1,6 \times 10^{-2}$  mol) d'aminopropyltriéthoxysilane puis 3,1 ml ( $2,6 \times 10^{-2}$  mol) de phénylthiocyanate. Maintenir sous agitation magnétique et sous flux d'azote. Chauffer à reflux pendant une heure puis récupérer le produit en évaporant le solvant sous vide à 30°C. Le produit est un liquide jaune clair légèrement visqueux.

**DSs : Etape 1** - Introduire 1,26g ( $5,7 \times 10^{-3}$  mol) de dithiodipyridine, 1,25g ( $6,3 \times 10^{-3}$  mol) de mercaptopropane sulfonate et 1,06g ( $8,7 \times 10^{-3}$  mol) de diméthylaminopyridine dans un bicol. Ajouter 30 ml de DMSO. Chauffer le mélange à 50°C sous agitation magnétique et sous atmosphère d'azote durant 15 heures. Éliminer l'excès de mercaptopropanesulfonate par précipitation du mélange dans l'acétone. Filtrer la solution, récupérer le filtrat et éliminer le DMSO par évaporation sous vide à une température de 45°C maximum (produit instable thermiquement). Laver le produit obtenu dans l'acétone puis filtrer et récupérer le solide. **Etape 2** - Introduire 300 mg ( $1,1 \times 10^{-3}$  mol) de 3-(pyridin-2-yl)disulfanyl)propanesulfonate de sodium (produit de l'étape 1) et 315  $\mu$ l ( $1,3 \times 10^{-3}$  mol) de 3-mercaptopropyl triéthoxysilane dans un bicol. Ajouter 5ml de DMF. Chauffer le mélange à 60°C sous agitation magnétique et sous atmosphère d'azote durant 8 heures. Éliminer le solvant par évaporation puis laver le solide récupéré dans de l'éther de pétrole (laisser diffuser ~15-30 min). Récupérer le solide par filtration puis le sécher sous vide à température ambiante.

## A3. FONCTIONNALISATION DE LA SILICE

**Protocole commun aux différentes charges** (*les quantités spécifiques de réactifs et solvant sont données dans le Tableau 1*) : Introduire la NMP dans un ballon. Ajouter l'alcoxysilane et laisser sous agitation magnétique au moins 15 min. Ajouter ensuite goutte à goutte la solution de Ludox au mélange sous agitation. Chauffer le ballon durant le temps adéquat. Refroidir rapidement (bain d'eau froide) le mélange pour arrêter la fonctionnalisation et verser le contenu du ballon dans un boudin de dialyse (membrane Membra-Cell, MD44-14, MWCO 14000). Plonger le boudin refermé dans un bain de NMP et laisser diffuser 2 semaines en renouvelant le bain de NMP tous les deux jours.

	TS	SH (DS)	DSs	THP	Ref
<b>T (°C)</b>	80	86	86	86	100
<b>Temps (h)</b>	24	24	96	89	3
<b>Volume de solution Ludox (ml)</b>	1	1	1	1	1
<b>Volume de NMP (ml)</b>	5	10	5	10	10
<b>Concentration en réactif (mol.ml<sup>-1</sup>)</b>	1,65 x10 <sup>-4</sup>	7,51 x10 <sup>-5</sup>	1,20 x10 <sup>-4</sup>	7,64 x10 <sup>-5</sup>	1,02 x10 <sup>-4</sup>

**Tableau 1** - Conditions de fonctionnalisation des charges TS,DS, DSs, THP et Ref

#### A4. MISE EN ŒUVRE DES MEMBRANES

La concentration massique des solutions de charge est déterminée par évaporation d'un volume de solution connue (25 ml) et pesée du résidu solide. Les concentrations varient entre 2,3 et 3%wt.

La solution de sPEEK à 8.6%wt dans la NMP ainsi que des solutions de charges sont filtrées sur un filtre Téflon (10µm).

Une fois filtrée la solution de sPEEK et la solution de charge sont mélangées dans un ballon dans les proportions indiquées Tableau 2. Le mélange est ensuite concentré par évaporation de la NMP sous flux d'argon à 90°C. La vitesse d'évaporation est d'environ 10 ml.min<sup>-1</sup>, et l'opération peut durer jusqu'à 10 heures pour les solutions les plus diluées. La concentration est arrêtée quand le pourcentage massique charge+polymère dans la NMP est de 20%wt.

La solution visqueuse est ensuite dégazée sous vide. Cette étape dure environ 30 minutes. Enfin, la membrane est mise en œuvre par coulée-évaporation (Figure 1 du chapitre III) :

La solution visqueuse est coulée sur une plaque en verre à l'aide d'un sabot permettant d'étaler un film de 500µm d'épaisseur. La plaque en verre est ensuite introduite dans le tunnel permettant d'éviter le dépôt d'éventuelles impuretés (poussière) sur la membrane pendant la mise en œuvre. Un balayage continu d'Azote est maintenu au dessus du film afin de faciliter l'évaporation de la NMP et de limiter la condensation du solvant sur les parois du tunnel. La plaque en verre repose sur une plaque chauffante. Le programme thermique utilisé est le suivant : une nuit à 50°C, 1h à 80°C, 1h à 120°C, 1h à 150°C et enfin 1h à 180°C. Le dernier palier de température est une étape indispensable de recuit qui permet d'obtenir une membrane bien cohésive.

	Membrane DS	Membrane TS	Membrane THP	Membrane Ref
<b>Concentration solution sPEEK (%)</b>	8,6	8,6	8,6	8,6
<b>Masse de solution sPEEK (g)</b>	58,6	58,6	58,6	58,6
<b>Concentration solution de charge (%wt)</b>	2,7	3	2,3	2,8
<b>Masse de solution de charges fonctionnalisées (g)</b>	31,8	73	74	61
<b>Concentration solution charge Ref complémentaire (%wt)</b>	2,8	-	-	-
<b>Masse de solution de charge Ref complémentaire (g)</b>	30,2	-	-	-

**Tableau 2** – Quantités des solutions de sPEEK et de charges utilisées pour couler environ 6 membranes de 80 cm<sup>2</sup> chacune

## ANNEXE B : TECHNIQUES ET APPAREILLAGES

### B1. RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)

**RMN du liquide  $^1\text{H}$**  (*caractérisation des synthons synthétisés*): Bruker 200MHz sonde 5mm. Température d'analyse 25°C et solvant Methanol d4.

**RMN du solide  $^{29}\text{Si}$  et  $^{13}\text{C}$**  (*caractérisation des charges fonctionnalisées*): Spectromètre Bruker 400MHz équipé d'une sonde 4mm. Analyse par polarisation croisée et rotation à l'angle magique (CP-MAS) à 12 kHz. Le temps entre deux scans était de 1 s, conduisant à un temps expérimental total d'environ 14h. Pour l'analyse par excitation directe le temps entre deux scans est de 5s.

**RMN du solide  $^{13}\text{C}$**  (*Caractérisation des membranes*): Bruker 200MHz équipé d'une sonde 7mm. Analyse "Sideband Elimination by Temporary Interruption of the Chemical Shift" (SELTICS).

### B2. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

**Caractérisation des charges** : Analyses effectuées au Service centrale d'Analyse (SCA) - **Instrument** : Q50 (TA instrument). L'Analyse a été effectuée sous air.

*Programmation thermique* : Rampe 10°C.min<sup>-1</sup> de 35 à 120°C puis 5°C.min<sup>-1</sup> de 120 à 170°C. Isotherme de 15min à 170°C (2h pour THP) puis rampe 5°C.min<sup>-1</sup> de 170 à 1000°C.

*Couplage IR* : Nicolet Nexus, détecteur MCT/A refroidi azote liquide, résolution 4 cm<sup>-1</sup>, accumulation 16 scans/spectre, ligne de transfert et cellule IR chauffés à 245°C.

**Caractérisation des membranes (perte de solvant)** : Setaram 92. Analyse réalisée sous Oxygène.

*Programmation thermique* : Rampe 10°C.min<sup>-1</sup> de 35 à 120°C puis 5°C.min<sup>-1</sup> de 120 à 200°C. Isotherme d'une heure à 200°C puis rampe à 5°C.min<sup>-1</sup> de 200°C à 1000°C.

### B3. SPECTROSCOPIE RAMAN ET DRIFT

**Raman** : spectromètre Jobin-Yvon/Horiba LabRam équipé d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. Analyses micro-Raman en rétrodiffusion. La résolution est de  $2.8 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ . Le laser

d'excitation (He/Ne) : 632,8nm. Focalisation sur un point de  $1 \mu\text{m}^2$  à l'aide d'un objectif x100. Les spectres ont été obtenus après un temps d'accumulation de 2x180s. Les spectres ont été calibrés à l'aide du spectre du silicium à température ambiante.

**Spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse (DRIFT):** Nicolet Nexus, détecteur DTGS, résolution  $4 \text{ cm}^{-1}$ , accumulation 256 scans/spectre. Background enregistré sur KBr et échantillons de poudre de charges dilués entre 3 et 7%wt dans le KBr. Traitement des spectres : Kubelka-Munk.

#### B4. ANALYSE ELEMENTAIRE

Analyses effectuée au SCA. Combustion totale jusqu'à  $1050^\circ\text{C}$  (pour déterminer la quantité de C et N) ou  $1350^\circ\text{C}$  (pour S) sous oxygène. Les composés oxydés sont détectés et quantifié par catharométrie ou spectroscopie infrarouge.

#### B5. ANALYSE GRANULOMETRIQUE

**Instrument :** Zetasizer Nano-ZS ZEN 3600 (Malvern Instrument). Analyses effectuées à  $20^\circ\text{C}$  dans la NMP (indice de réfraction 1,47 et viscosité 1,7cp) sur des nanoparticules de silice (indice de réfraction 1,46 et absorption 0,1). Concentration des solutions analysées : ~1%wt de nanoparticules. Solution Ludox analysée dans l'eau.

#### B6. MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)

**Instrument :** Dimension 3100 (Digital Instruments). Nanoscope Dimension 3100 controller et Naoscope iV scanning porbe microscope controller ; Pointe : Tip300Al-G (Nanoandmore), résonance 300kHz ; Mode d'analyse : tapping ; Logiciel de traitement d'image : nanoscope analysis v1.40r1sr3.

#### B7. ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE (DMA)

**Instrument :** DMA Q800 V20.9 Build 27 (TA instrument). Mode DMA multifrequency strain (oscillation de déformation): 0.05mm ; Force statique de 0.01N ; Programmation thermique : rampe  $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $35^\circ\text{C}$  à  $250^\circ\text{C}$  (ou  $280^\circ\text{C}$ ). Dimension de la zone utile des éprouvettes: 5\*4 mm (échantillons de ~0.05 mm d'épaisseur)

## B8. CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE

**Appareillage:** Precol35 + PLgel Mixed-D 36 + PLgel Mixed-D 37 thermostatées à 70°C. *Débit solvant:* 0.7ml/min, *Volume injecté :* 50µl, *Concentration de l'échantillon :* 1%wt, *Préfiltre de l'échantillon :* PTFE de 0.45µm, *Etalon de la calibration conventionnelle :* polystyrène. Toutes les masses molaires présentées dans cette étude sont des équivalents polystyrène.

*Détecteur à réfractométrie :* WYATT Optilab rEX à 25°C et 658nm

*Détecteur à diffusion de lumière :* WYATT Minidawn TREOS à 658nm (45.7°-90°-134.3°)

*Solvant :* DMF + 0.05M LiBr

## B9. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (EIS)

**Instrument :** Materials Mates 7260 Impedance Analyser. *Paramètres:* oscillation du potentiel de 0.1V et balayage en fréquence de 5MHz à 100Hz ; *Dimension des échantillons :* 25\*5 mm<sup>2</sup>. *Préparation des échantillons :* immersion 15 min dans l'eau.

La cellule de mesure d'impédance a été conçue afin de pouvoir mesurer des valeurs de conductivités dans l'épaisseur de la membrane, ainsi que dans le plan. Les diagrammes de Nyquist obtenus permettent de mesurer la valeur de la résistance qui d'après l'expression suivante, nous donne la valeur de la conductivité.

$$\sigma = \frac{l}{S.R}$$

Où  $\sigma$  est la conductivité (S.m<sup>-1</sup>),  $l$  l'épaisseur ou longueur suivant le mode d'utilisation (m),  $S$  la section (m<sup>2</sup>) et  $R$  la résistance ( $\Omega$ ).

Pour des raisons de précision, les mesures ont été effectuées dans la longueur de la membrane et non dans l'épaisseur. En effet, l'incertitude sur la valeur de l'épaisseur étant nettement supérieure à celle sur la longueur, il est difficile d'obtenir des valeurs reproductibles en mesurant la conductivité sur l'épaisseur de la membrane. Pour plus de précision dans les résultats, les mesures ont été effectuées sur différentes longueurs (de 0,5 à 1,25 cm) de membrane. Ainsi les incertitudes données dans les tableaux de résultats (cf chapitre II et IV) sont des incertitudes de dispersion des résultats pour différentes longueurs testées.

---

## B10. TEST EN PILE

**Préparation de l'assemblage membrane électrode (AME):** L'AME est préparé par pressage à chaud de la membrane entre deux électrodes type "E-TEK ELAT® GDE LT120EW" (Pt loading 0.5mgcm<sup>-2</sup>). Le pressage à chaud est effectué en deux étapes : 1MPa durant 3min30 puis 6MPa durant 3min30 à 135°C.

**Montage de la pile:** L'AME est placé dans une monocellule de 5cm<sup>2</sup>. L'étanchéité du système est assurée par des joints Viton de 270µm. La monocellule est constituée de deux plaques monopolaires en graphite dans lesquels sont gravées un canal en serpentin servant à l'acheminement des gaz. Le canal à une largeur et une profondeur identique de 1,4mm et l'écart entre canaux est de 0.8 mm.

**Banc de test en pile:** Bio-Logic FCT 150-S (banc de test en pile commercial). Ce banc permet de contrôler les débits de gaz, la pression, l'humidité relative du côté anodique et cathodique.

**Conditions de test:** Le test est effectué en condition OCV (open circuit voltage) à 70°C sous H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> purs à pression atmosphérique avec un débit de 10 ml.min<sup>-1</sup> et à 100%HR.

### Caractérisations :

*linear sweep voltammetry (LSV):* Mesures effectuées à l'aide d'un galvanostat Biologic VSP avec un VMP2B booster 20A/2V permettant de faire varier le potentiel de l'électrode de 0,1 à 0,5V.

*Courbes de polarisation :* Balayage en courant de 0 à 0.8 A.cm<sup>-2</sup> puis de 0.8 A.cm<sup>-2</sup> à 0 A.cm<sup>-2</sup> et enfin de 0 à 0.4 A.cm<sup>-2</sup> pour pouvoir effectuer l'analyse EIS.

*Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) :* EIS effectuée à 0.4 A.cm<sup>-2</sup> avec une amplitude d'oscillation de 10 mA.cm<sup>-2</sup> dans une gamme de fréquence de 10kHz à 0.1Hz.

**ANNEXE C : SPECTRES DRIFT ET RAMAN DES CHARGES FONCTIONNALISEE**

## C1. SILICE

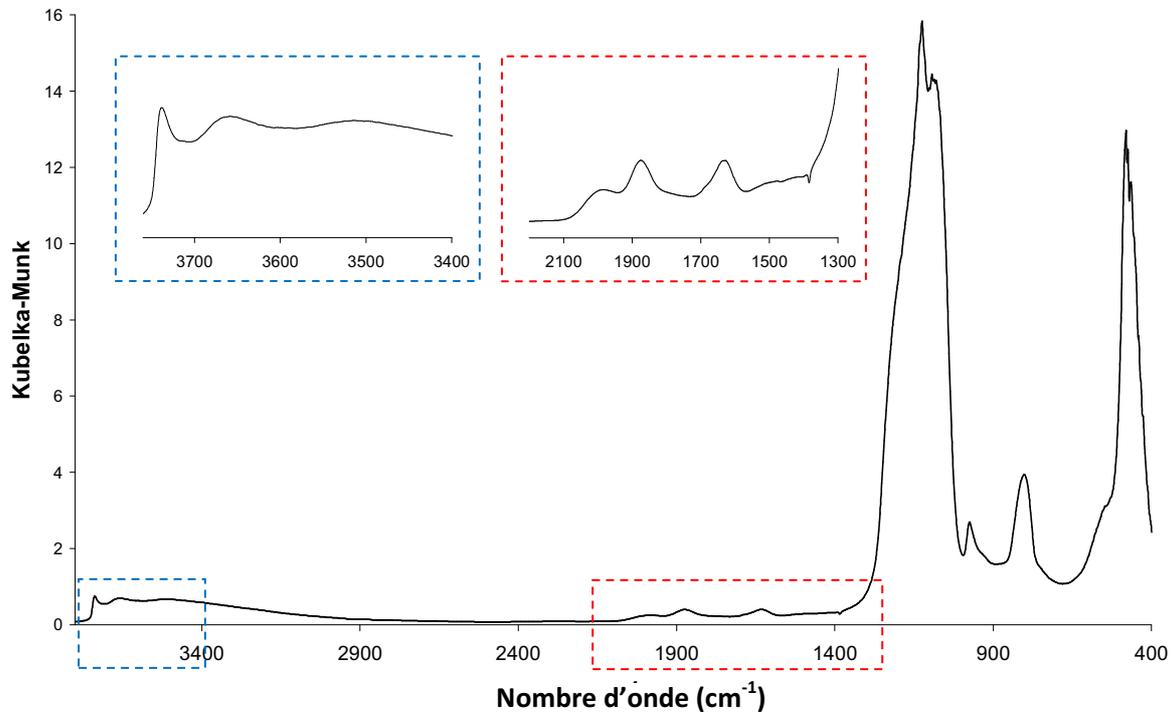


Figure 2 – Spectre DRIFT de la silice

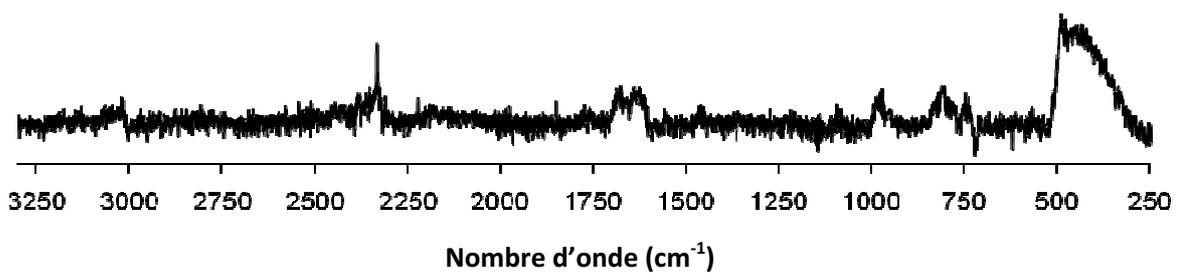
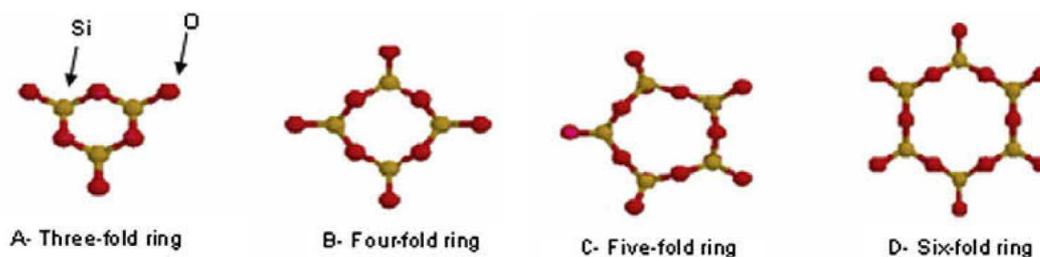


Figure 3 – Spectre Raman de la silice

Observations		Références		Attribution
IR (cm <sup>-1</sup> )	Raman (cm <sup>-1</sup> )	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Ref	
<i>Liaisons Si-OH</i>				
3738	-	3750	<sup>1</sup>	vO-H des Si-OH isolés
3657	-	3660	<sup>1</sup>	vO-H des Si-OH liés (vicinaux ou géminaux)
3510	-	3540	<sup>1</sup>	vO-H des Si-OH lié par liaison H à de l'eau
974	982	980	<sup>1</sup>	vs Si-OH
<i>Eau</i>				
3510	-	3500-3500	<sup>1,2</sup>	vH <sub>2</sub> O
-	1679	1674	<sup>2</sup>	δH <sub>2</sub> O
1631	1627	1640-1620	<sup>1</sup>	δH <sub>2</sub> O
-	2329	2350 ±30	<sup>2</sup>	Lié à la présence d'eau dans les oxydes
<i>Liaisons Si-O-Si</i>				
1990	-	1980	<sup>2</sup>	Si-O-Si combinaisons ou harmoniques
1875	-	1860	<sup>2</sup>	Si-O-Si combinaisons ou harmoniques
1125	-	1300-1000	<sup>1</sup>	vas Si-O-Si
1094	-	1300-1000	<sup>1</sup>	vas Si-O-Si
802	806	850-760	<sup>1</sup>	δ Si-O-Si
-	489	490	<sup>1</sup>	D1 cycle à 4 motifs
481	-	460	<sup>1</sup>	rocking Si-O-Si
-	430	430	<sup>1</sup>	w1 cycle à >=5 motifs

**Tableau 3 – Récapitulatif des bandes de vibration IR et Raman de la silice**

La spectroscopie Raman permet de mettre en évidence des structures cycliques dans ce réseau vitreux de la silice. Ainsi on observe une bande à 490 cm<sup>-1</sup> (nommée *D1*) caractéristique des « 4 fold rings » mais aussi le pic large et intense autour de 430 cm<sup>-1</sup> (nommé *w1*) associé au « ≥5-fold ring »<sup>1,3</sup>.



**Figure 4 – Structures cycliques de la silice vitreuse**<sup>1</sup>

## C2. REF

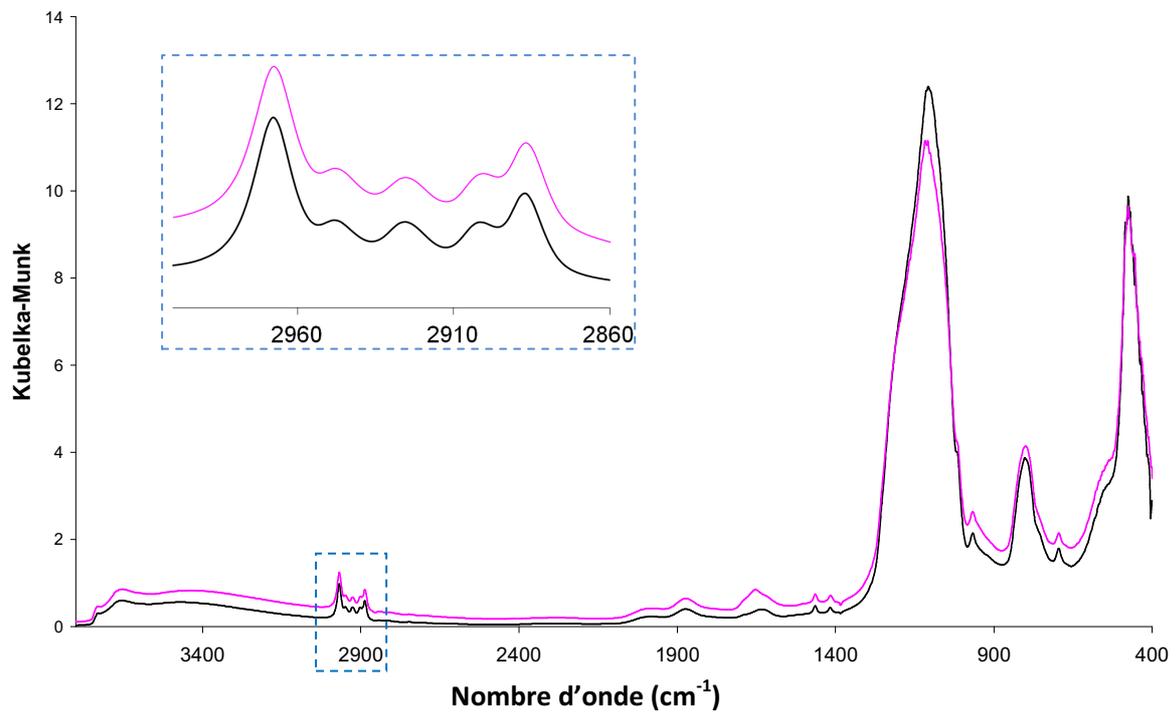


Figure 5 - Spectres DRIFT de la charge Ref avant (noir) et après vieillissement (rose)

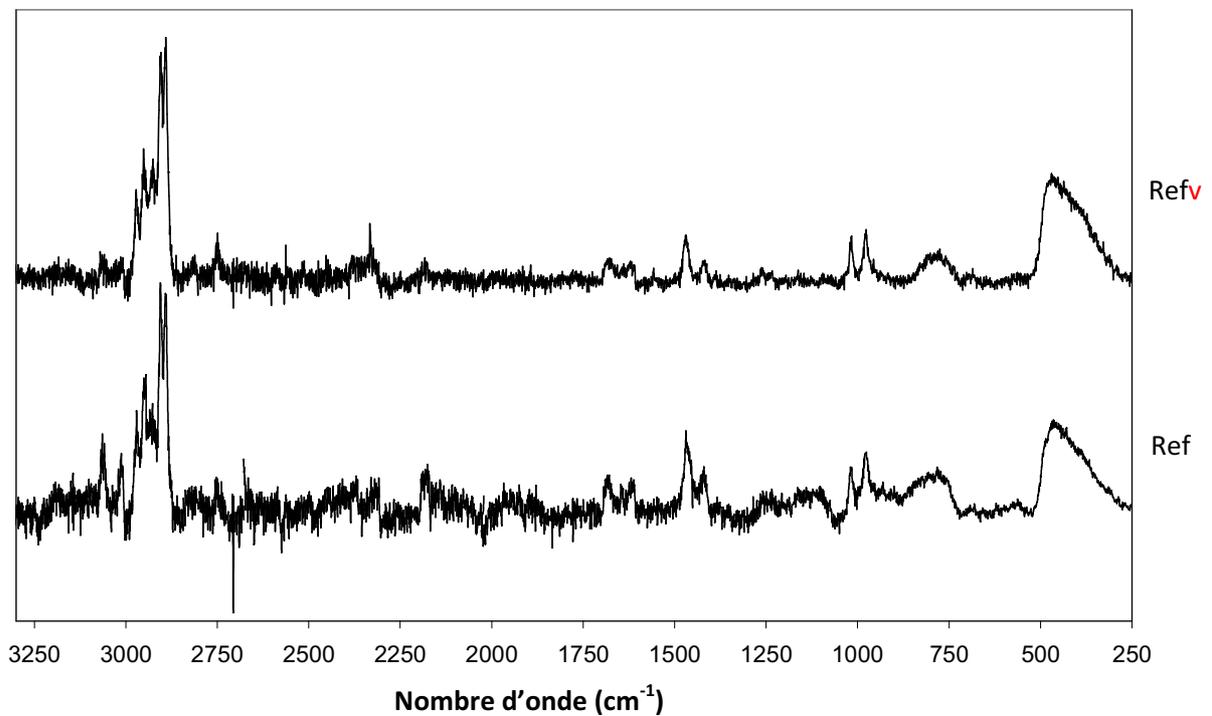


Figure 6 – Spectres Raman de la charge Ref avant et après vieillissement

Observations		Références		Attribution
IR (cm <sup>-1</sup> )	Raman (cm <sup>-1</sup> )	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Ref	
<i>Chaîne alkyle</i>				
-	3067 et 3058			vas -CH <sub>3</sub>
-	3012			vas -CH <sub>3</sub>
2968	2970	2970	4	vs -CH <sub>3</sub>
2949	2951 +2945	2946	4	vas -CH <sub>2</sub> -
2926	-	2924	4	vas -CH <sub>2</sub> -
2902	2905			vas -CH <sub>2</sub> -
2887	2891	2885	4	vas -CH <sub>3</sub>
1464	1469	1464	4	δas -CH <sub>3</sub> ou δs CH <sub>2</sub> -
1416	1421	1418	4	δas CH <sub>2</sub> du groupement Si-CH <sub>2</sub> -
<i>NMP et eau</i>				
1689	-	1689	2,5	>C=O de la NMP
-	1684	1674	2	δH <sub>2</sub> O
<i>Liaison avec Si</i>				
1100-1000	1019	1100-1000	4,6	v Si-O-Si Si-O-Si siloxane
966	976	966	4	vas Si-OH Si-OH
750	780	~800	4,6	v Si-C Si-CH <sub>2</sub>
696	-	691 ou 743-734	4,6	vs Si-O-Si ou rocking CH <sub>2</sub>

**Tableau 4 – Récapitulatif des bandes de vibration IR et Raman de la charge Ref**

## C3. DS

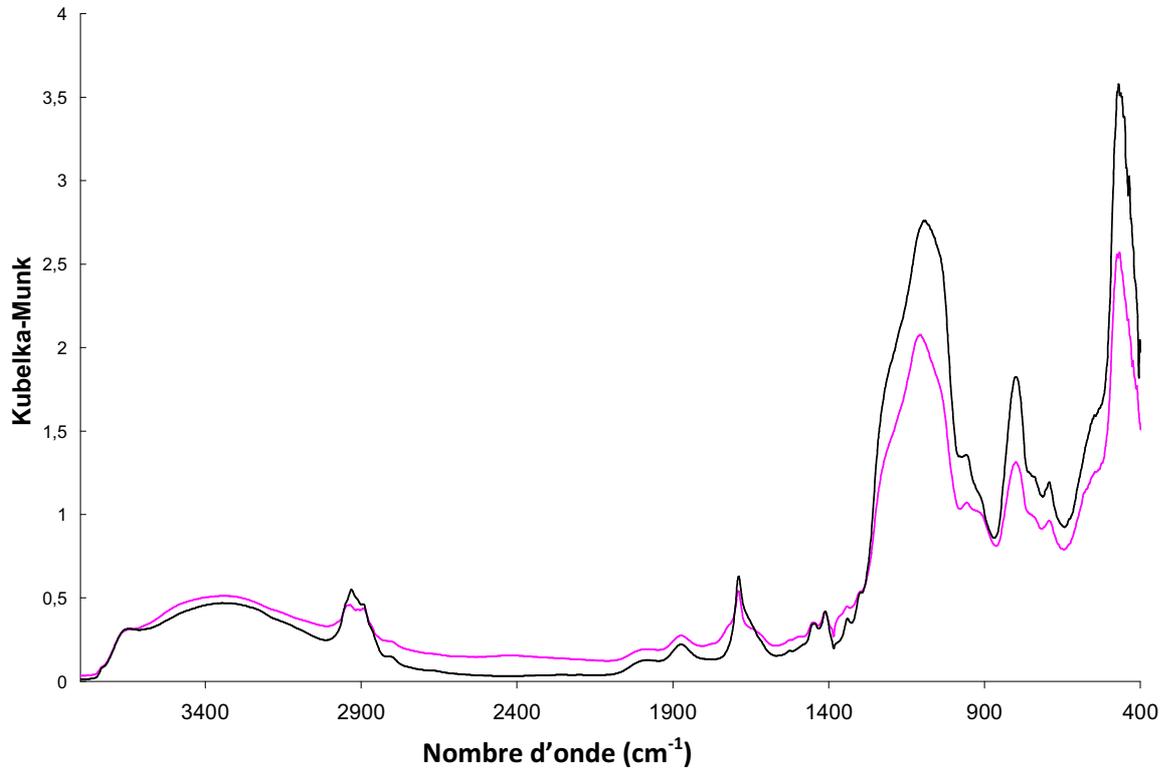


Figure 7 – Spectres DRIFT de la charge DS avant (noir) et après vieillissement (rose)

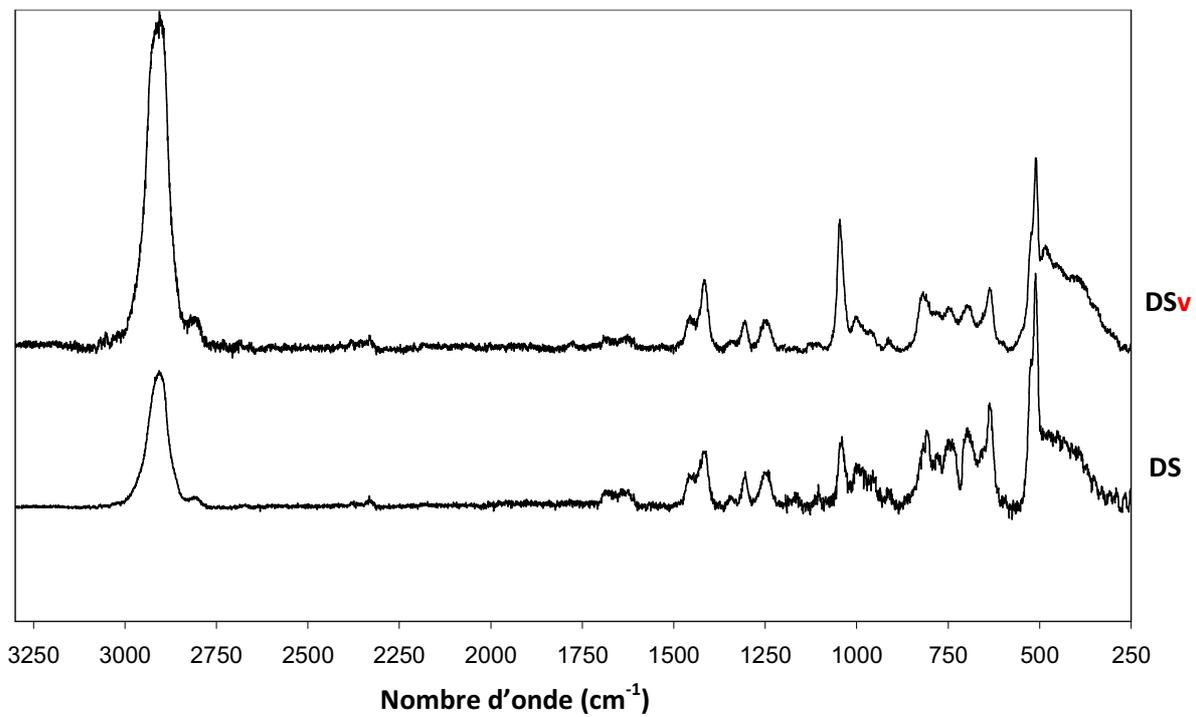


Figure 8 – Spectres Raman de la charge DS avant et après 21h30 de vieillissement

Observations		Références		Attribution
IR (cm <sup>-1</sup> )	Raman (cm <sup>-1</sup> )	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Ref	
<i>Chaîne alkyle</i>				
2949	-	2946	4	vas -CH <sub>2</sub> -
2931	-	2924	4	vas -CH <sub>2</sub> -
-	2907	2908	7	vas -CH <sub>2</sub> -
2893	-	2885	4	vas -CH <sub>2</sub> -
2868	-	2859	7	v -CH <sub>2</sub> -
1444	1458-1447	1450	8	δ -CH <sub>2</sub> -
1410	1415	1411	4,8	δ <sub>as</sub> CH <sub>2</sub> du groupement Si-CH <sub>2</sub>
1340	1343	1342	8	wag CH <sub>2</sub>
1298	1305	1300	8,9	wag CH <sub>2</sub> du groupement CH <sub>2</sub> -Si
-	1252	1265	8,9	wag CH <sub>2</sub> du groupement CH <sub>2</sub> -S
-	996	1008	8	v C-C -CH <sub>2</sub> -
916	913	918	8	T CH <sub>2</sub>
-	809	808/799	8,10	δ CH <sub>2</sub> /C-S et C-S du groupement sulfonate
<i>NMP et eau</i>				
2800	2806	2800 ±170	2	Lié à la présence d'eau dans les oxydes vitreux
1689	-	1689	5	C=O de NMP
-	1685	1674	2	δH <sub>2</sub> O
<i>Liaison avec S</i>				
742	745	745-700	6,7	C-S isomère TGG
-	636	670-630	6,7	C-S isomère GGG
-	524	520	6,7	S-S isomère TGG et/ou C-S sulfonate
-	512	509	6,7	S-S isomère GGG
<i>Fonction SO<sub>3</sub>H</i>				
-	1043	1043	10	vs S=O
-	958	958	10	v SO <sub>3</sub>
<i>Liaison avec Si</i>				
694	697	691	4,6	vs Si-O-Si

**Tableau 5 - Récapitulatif des bandes de vibration IR et Raman de la charge DS**

## C4. TS

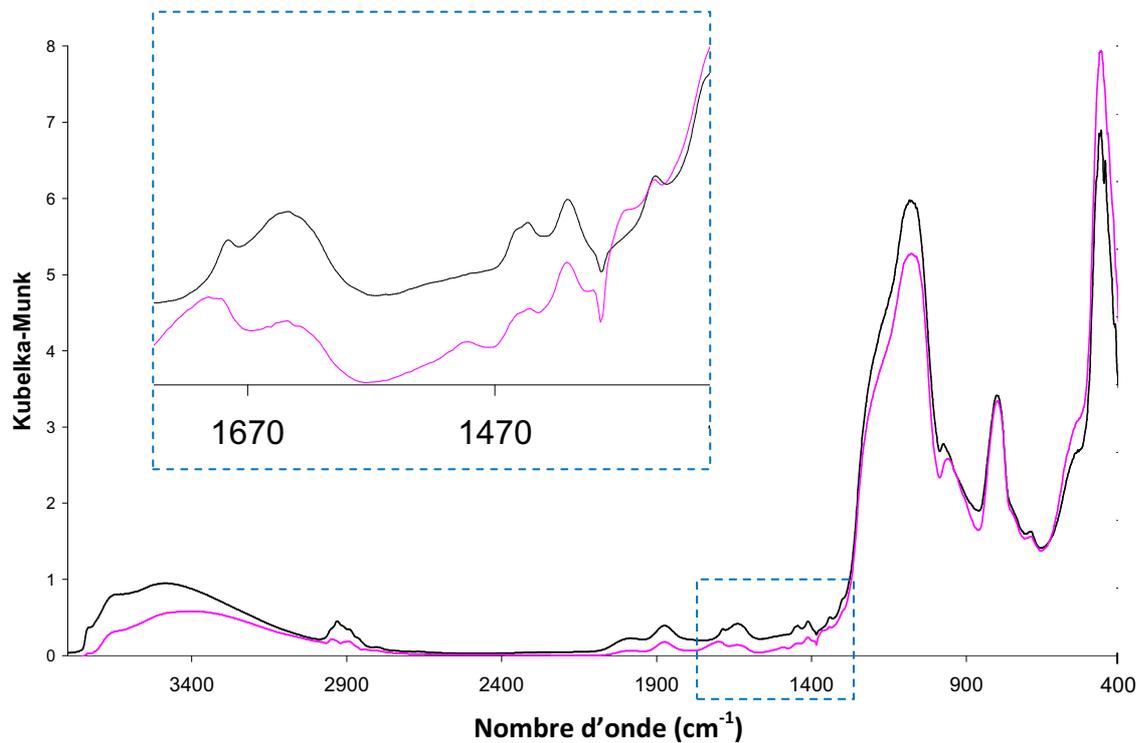


Figure 9 – Spectres DRIFT de la charge TS avant et après vieillissement

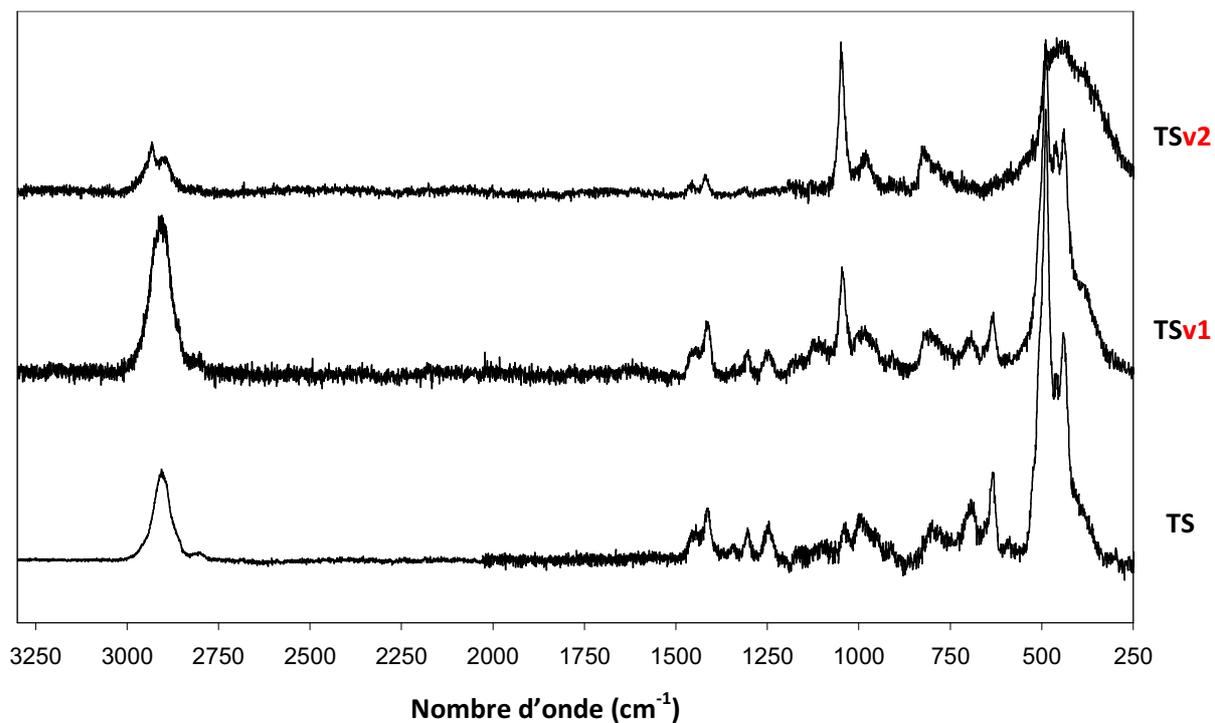


Figure 10 – Spectres Raman de la charge TS avant et après vieillissement

Observations		Références		Attribution
IR (cm <sup>-1</sup> )	Raman (cm <sup>-1</sup> )	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Ref	
<i>Chaîne alkyle</i>				
2949	-	2946	4	vas -CH <sub>2</sub> -
2931	-	2924	4	vas -CH <sub>2</sub> -
2914	-	3000-2840	6	vas -CH <sub>2</sub> -
-	2905	2908	7	vas -CH <sub>2</sub> -
2893	-	2885	4	vas -CH <sub>2</sub> -
2866	-	2859	7	v -CH <sub>2</sub> -
1452+1444	1450	1450	8	δ -CH <sub>2</sub> -
1412	1413	1411	4, 8	δ <sub>as</sub> CH <sub>2</sub> du groupement Si-CH <sub>2</sub>
1340	1344	1342	8	Wag CH <sub>2</sub>
1300	1305	1300	4, 8	wag CH <sub>2</sub> du groupement CH <sub>2</sub> -Si
-	1248	1265	4, 8	wag CH <sub>2</sub> du groupement CH <sub>2</sub> -S
-	997	1008	8	v C-C -CH <sub>2</sub> -
-	803	808	8	δ -CH <sub>2</sub> -
<i>NMP et eau</i>				
2804	2803	2800 ± 170	2	Lié à la présence d'eau dans les oxydes vitreux
1687	-	1689	5	C=O de NMP
<i>Liaisons S</i>				
-	634	670-630	6, 7	C-S isomère re rotation
-	490	510-450	6	S-S isomère de rotation
-	461	510-450	6	S-S isomère de rotation
-	442	510-450	6	S-S isomère de rotation
<i>Oxydation</i>				
-	1040	1070-1035	6	vs S=O
<i>Liaisons Si</i>				
692	693	691	4, 6	vs Si-O-Si

**Tableau 6 – Récapitulatif des bandes de vibration IR et Raman de la charge TS**

## C5. DSs

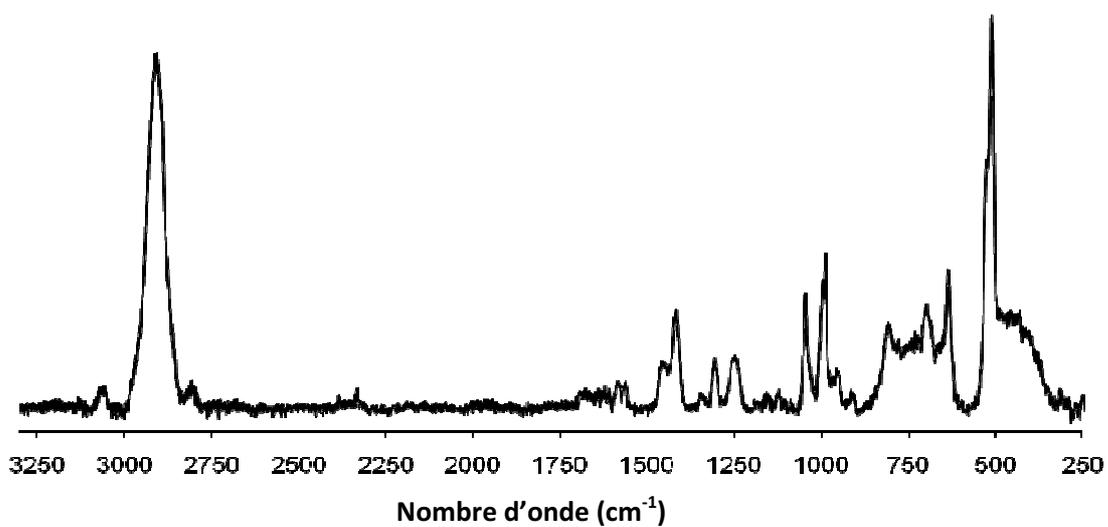


Figure 11 – Spectre Raman de la charge DSs

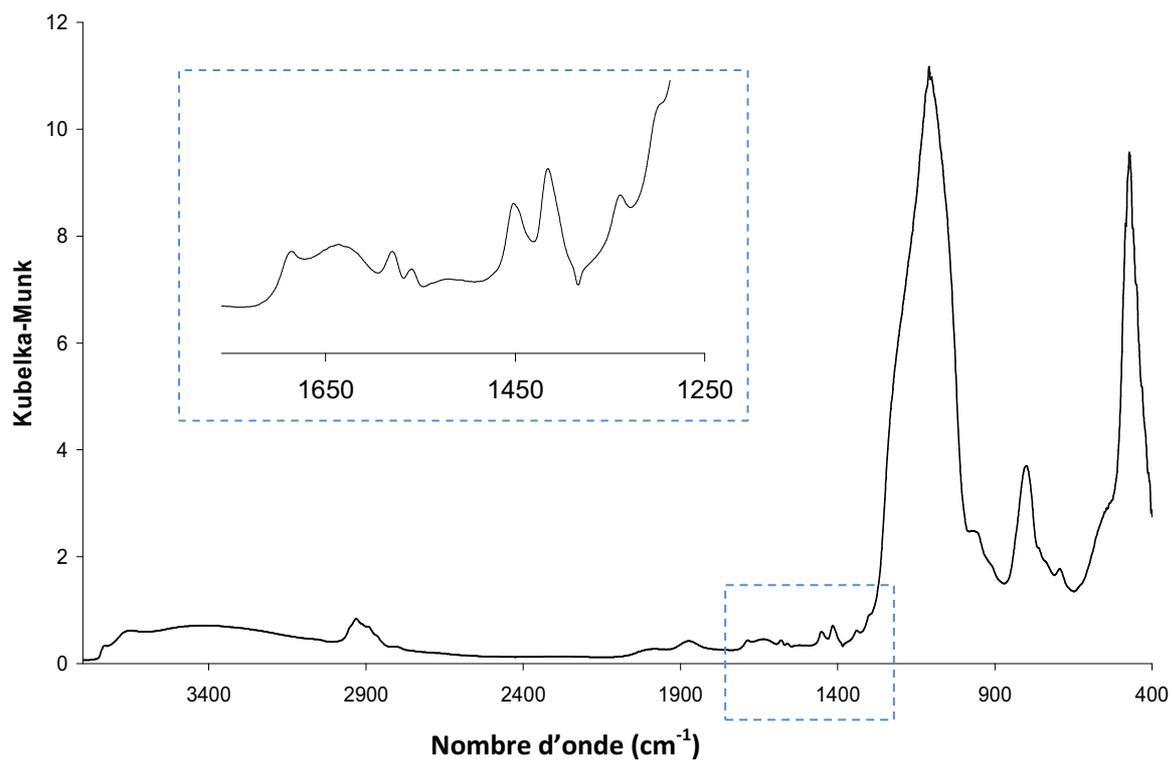


Figure 12 – Spectre DRIFT de la charge DSs

Observations		Références		Attribution
IR (cm <sup>-1</sup> )	Raman (cm <sup>-1</sup> )	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Ref	
<i>Chaîne alkyle</i>				
-	3063	3100-3000	<sup>6</sup>	v C-H dithiodipyridine
2949	-	2946	<sup>4</sup>	vas -CH <sub>2</sub> -
2931	-	2924	<sup>4</sup>	vas -CH <sub>2</sub> -
2914	-	3000-2840	<sup>4</sup>	vas -CH <sub>2</sub> -
-	2908	2908	<sup>7</sup>	vas -CH <sub>2</sub> -
2894	-	2885	<sup>4</sup>	vas -CH <sub>2</sub> -
2868	-	2859	<sup>7</sup>	v -CH <sub>2</sub> -
1452	1453	1450	<sup>4</sup>	δ CH <sub>2</sub>
1416	1416	1411	<sup>4,8</sup>	δ <sub>as</sub> CH <sub>2</sub> du groupement Si-CH <sub>2</sub>
1338	1343	1342	<sup>8</sup>	wag CH <sub>2</sub>
	1306	1300	<sup>8,9</sup>	wag CH <sub>2</sub> du groupement CH <sub>2</sub> -Si
-	1247	1265	<sup>8,9</sup>	wag CH <sub>2</sub> du groupement CH <sub>2</sub> -S
-	910	918	<sup>9</sup>	T CH <sub>2</sub>
-	807	808/799	<sup>9</sup>	δ CH <sub>2</sub> et/ou C-S du groupement sulfonate
<i>NMP et eau</i>				
2805	2808	2800 ± 170	<sup>2</sup>	Lié à la présence d'eau dans les oxydes vitreux
1686	-	1689	<sup>5</sup>	C=O
<i>pyridine</i>				
1579	1582	1620-1570	<sup>6</sup>	<i>Quadrant stretch</i> de la pyridine 2-subsituée
1560	1561	1580-1560	<sup>6</sup>	<i>Quadrant stretch</i> de la pyridine 2-subsituée
-	989+996	1000-995	<sup>6</sup>	<i>Radial</i> de la pyridine 2-subsituée
<i>Liaisons S</i>				
760	-	745-700	<sup>6</sup>	C-S isomère TGG
-	636	670-630	<sup>6</sup>	C-S isomère GGG
-	524	520	<sup>6</sup>	S-S isomère TGG et/ou C-S sulfonate
-	511	509	<sup>6</sup>	S-S isomère GGG
<i>Oxyde de soufre</i>				
-	1046	1043	<sup>10</sup>	vs S=O d'un groupement SO <sub>3</sub>
-	954	958	<sup>10</sup>	v SO <sub>3</sub>
<i>Liaison avec Si</i>				
692	698	691	<sup>4,6</sup>	vs Si-O-Si

Tableau 7 – Récapitulatif des bandes de vibrations IR et Raman de la charge DSs

## C6. THP

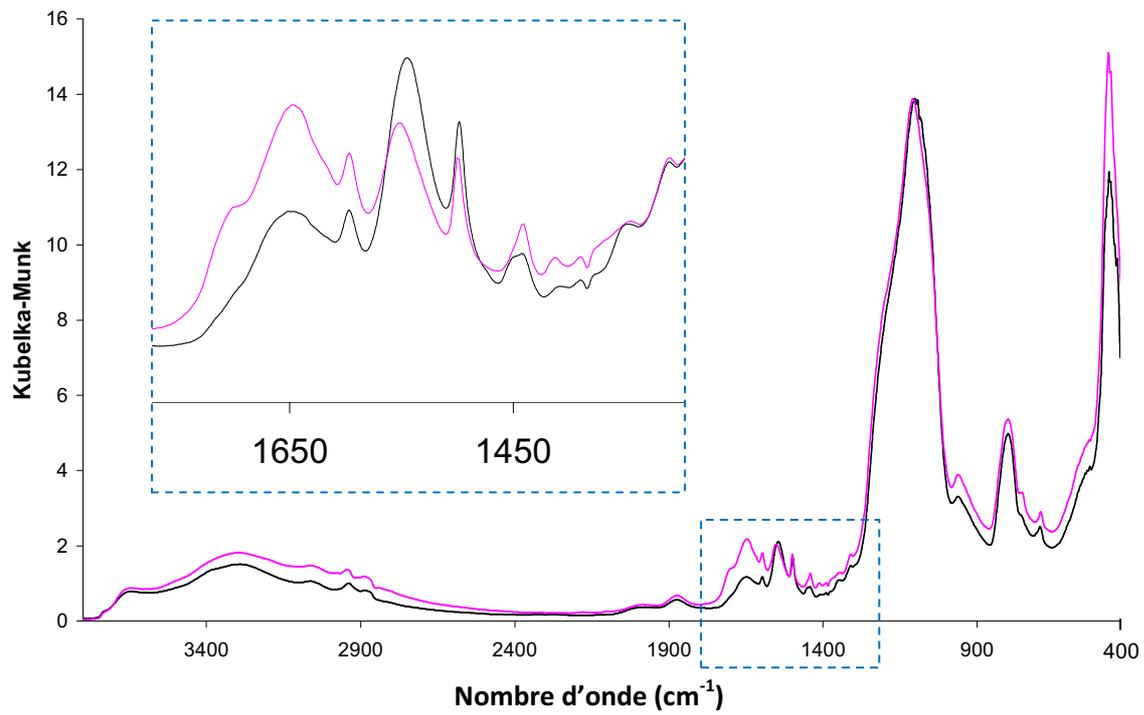


Figure 13 - Spectres DRIFT de la charge THP avant (noir) et après vieillissement (rose)

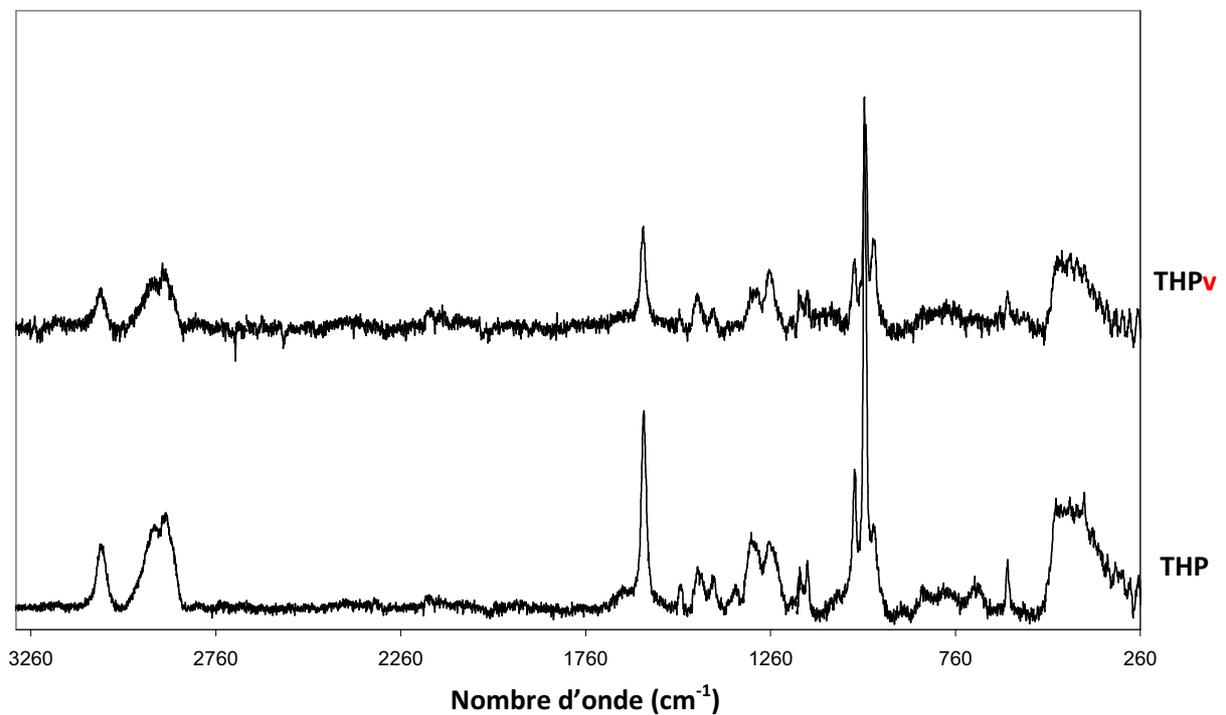


Figure 14 - Spectres Raman de la charge THP avant et après vieillissement

Observations		Références		Attribution
IR (cm <sup>-1</sup> )	Raman (cm <sup>-1</sup> )	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Ref	
<i>Chaîne alkyle</i>				
2939	2927	3000-2840	<sup>6</sup>	vas CH <sub>2</sub>
2887+2875	2897	3000-2840	<sup>6</sup>	vas CH <sub>2</sub>
1450+ 1444	1458	1450	<sup>8</sup>	δ CH <sub>2</sub>
-	1413	1411	<sup>4,8</sup>	δ <sub>as</sub> CH <sub>2</sub> du groupement Si-CH <sub>2</sub>
1310	1313	1300	<sup>4,9</sup>	wag CH <sub>2</sub> du groupement Si-CH <sub>2</sub>
-	1264	1265	<sup>4,9</sup>	wag CH <sub>2</sub>
<i>Groupement phenyl monosubstitué</i>				
3065	3070	3100-2980	<sup>6</sup>	ν C-H
1597	1604	1600-1580	<sup>6</sup>	quadrant stretch
1498	1503	1500-1460	<sup>6</sup>	quadrant stretch
-	1179	1180-1170	<sup>6</sup>	<i>2,4,6 radial carbon in-phase stretch</i>
-	1162	1166-1146	<sup>6</sup>	<i>2,4,6 radial carbon in-phase stretch</i>
-	1034	1040-1016	<sup>6</sup>	<i>2,4,6 radial carbon in-phase stretch</i>
-	1006	1010-990	<sup>6</sup>	<i>2,4,6 radial carbon in-phase stretch</i>
756	784	805-728	<sup>6</sup>	wag C-H
-	621	630-605	<sup>6</sup>	Quadrant bend
<i>Thiourée</i>				
1545	-	1563-1537	<sup>11</sup>	<i>B-band</i> : couplage de vas N-C-N avec vibrations CS et NH
1347	1353	1352	<sup>11</sup>	Combinaison CN, NR et NH
-	708	735-690	<sup>6</sup>	C=S
-	490	487	<sup>6</sup>	C=S
<i>Eau</i>				
1649	-	1695-1630	<sup>6,12</sup>	δ H <sub>2</sub> O avec amine
<i>Liaison Si</i>				
696	-	696	<sup>4,6,11</sup>	vs Si-O-Si

**Tableau 8** - Récapitulatif des bandes de vibrations IR et Raman de la charge THP

## ANNEXE D : CALCUL DU TAUX DE FONCTIONNALISATION

### D1. PAR ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

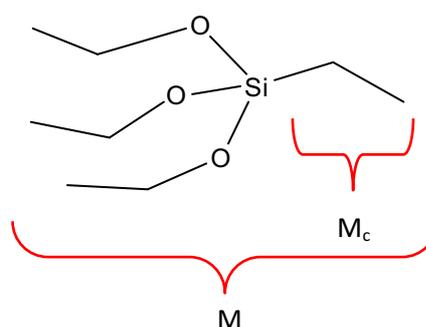
Le calcul du taux de greffage s'effectue en mesurant par ATG la masse de fonctions stabilisantes présentes en surface des charges et en la rapportant la surface initiale de la silice. Le schéma 6 du chapitre II décrit les pertes de masses successives observées durant l'analyse.

$$Tx_{fonc} = \frac{\Delta m_{matière\ organique} \times Na}{M_c \times Si}$$

$$Si = (\Delta m_{silice\ résiduelle} - m_{silicium\ greffons}) \times Sp$$

Avec  $\Delta m_{matière\ organique}$  la perte de masse entre 200 et 675°C,  $Na$  le nombre d'Avogadro,  $Si$  la surface initiale de silice,  $\Delta m_{silice\ résiduelle}$  la masse restante en fin d'analyse (masse de silice),  $m_{silicium\ greffons}$  (masse de silicium apportée par les greffons) et  $Sp$  la surface spécifique de la silice ( $220\ m^2.g^{-1}$ ).  $M_c$  correspond à la masse molaire corrigée du greffon (masse molaire du greffon moins la masse molaire de la fonction trialkoxysilane). La masse molaire est corrigée car tous les groupements alcoxy ont été hydrolysés (cf analyse chimique des charges chapitre II) et l'on estime que l'atome de silicium lié chimiquement à la surface des charges n'est pas éliminé avec la matière carbonée. Le TABLEAU 9 rassemble les valeurs de  $M_c$  des différents greffons.

	M (g.mol <sup>-1</sup> )	M <sub>c</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )
<b>DS</b>	476	148
<b>TS</b>	540	212
<b>THP</b>	357	193
<b>Ref</b>	193	29



**Tableau 9** – Masses molaires ( $M$ ) et masse molaire corrigée ( $M_c$ ) des greffons DS, TS, THP et Ref

### D2. PAR ANALYSE ELEMENTAIRE (AE)

Le calcul par analyse élémentaire suit le même principe que précédemment, à la différence que la masse totale de greffon n'est pas mesurée directement mais déduite de la mesure de la masse d'un des atomes constituant le greffon (C, S ou N).

## ANNEXE E : INCERTITUDE ANALYSE GRANULOMETRIQUE

Les mesures de granulométrie des solutions de charges dans la NMP conduisent à des incertitudes plus élevées que les mesures dans l'eau. Un bon moyen de le réaliser est de comparer les valeurs du paramètre « intercept » qui informe de la reproductibilité des mesures. Généralement les mesures sont considérées comme acceptables à partir de d'une valeur d'intercept de 0,3 et très bonnes entre 0,8 et 1.

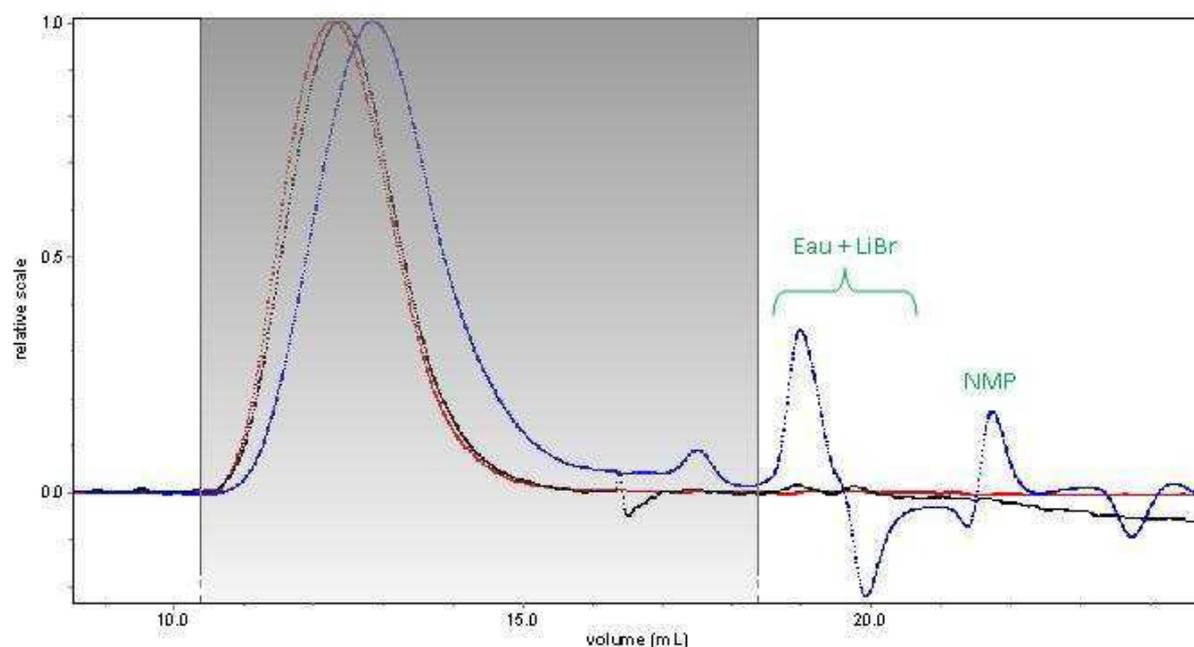
Le Tableau 10 rassemble les indices de polydispersité et le paramètre « intercept » de chacune des mesures réalisées. On remarque que les mesures de dispersion des solutions Ludox et THP et DS sont bonnes et celles de Ref et TS moyennes. Les analyses présentant le plus d'incertitudes ont été réalisées deux fois afin de s'assurer du résultat. Il est apparu que l'incertitude était particulièrement élevée pour les agglomérats de grande taille ( $>1\mu\text{m}$ ), pas toujours détectés. Les incertitudes indiquées dans le tableau 4 du chapitre II correspondent à l'écart à la moyenne entre les résultats des deux mesures.

	Indice de polydispersité (Pdi) et intercept (Int)	
	Mesure 1	Mesure 2
<b>Ludox</b>	<i>Pdi= 0,28</i> <i>Int=0,958</i>	-
<b>THP</b>	<i>Pdi= 0,465</i> <i>Int=0,895</i>	-
<b>Ref</b>	<i>Pdi= 0,628</i> <i>Int=0,517</i>	<i>Pdi= 0,788</i> <i>Int=0,590</i>
<b>DS</b>	<i>Pdi= 0,537</i> <i>Int=0,802</i>	<i>Pdi= 0,549</i> <i>Int=0,783</i>
<b>TS</b>	<i>Pdi= 0,511</i> <i>Int=0,589</i>	<i>Pdi= 0,556</i> <i>Int=0,280</i>

**Tableau 10** – Valeurs des indices de polydispersité et du paramètre « intercept » des mesures de dispersion granulométrique réalisée sur chacune des solutions de charges.

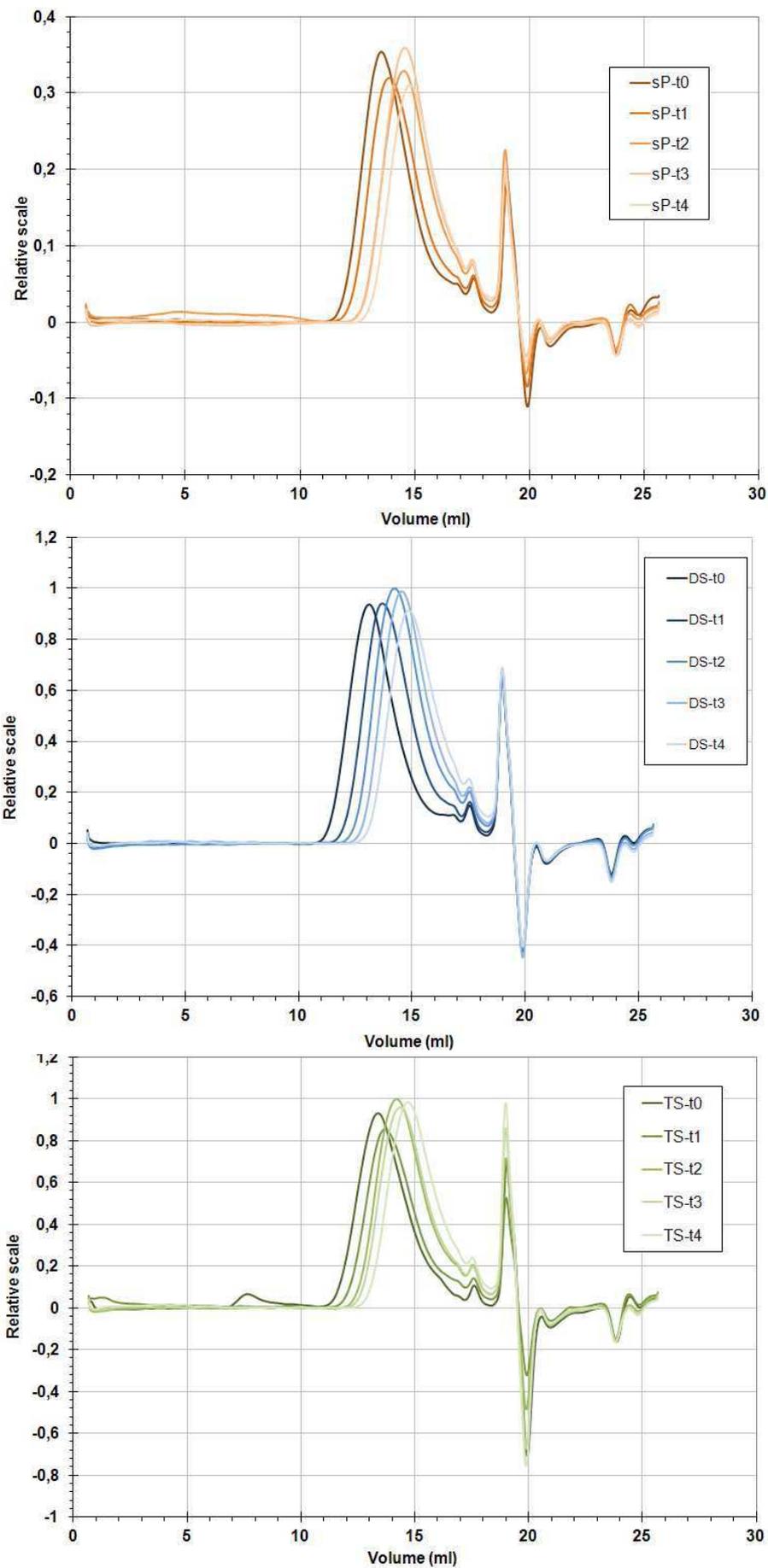
## ANNEXE F : CHROMATOGRAMMES SEC

**Description du chromatogramme :** La Figure 15 présente le chromatogramme de l'échantillon sP\_synth (Polymère récupéré par précipitation de la solution de NMP dans l'eau). Le pic principal est observé entre 10,5 et 16 ml et est suivi d'une trainée avec apparition d'un deuxième pic de faible intensité à 17,5ml. Ensuite un pic positif (19ml) et négatif (20ml) de moyenne intensité apparaît. Le pic faible est sans doute attribuable à des oligomères tandis que les deux derniers pics sont attribués à l'eau et au LiBr présent en solution. Le dernier pic à 22ml correspond à la NMP résiduelle sur l'échantillon analysé. Du fait de la présence du pic de solvant à 19 ml l'intégration du pic principal est arrêtée à environ 18,5ml bien que la courbe obtenue par réfractométrie n'ait pas rejoint la ligne de base. En moyenne cela implique que l'on ne prend pas en compte les masses molaires inférieures à 2500-3000 g.mol<sup>-1</sup>. Ceci veut dire que lors de l'analyse du vieillissement des membranes par SEC (cf chapitre IV) l'erreur commise sur la valeur sera d'autant plus importante que le polymère sera vieilli (temps de vieillissements longs), car le nombre de petites molécules est croissant avec le temps de vieillissement.

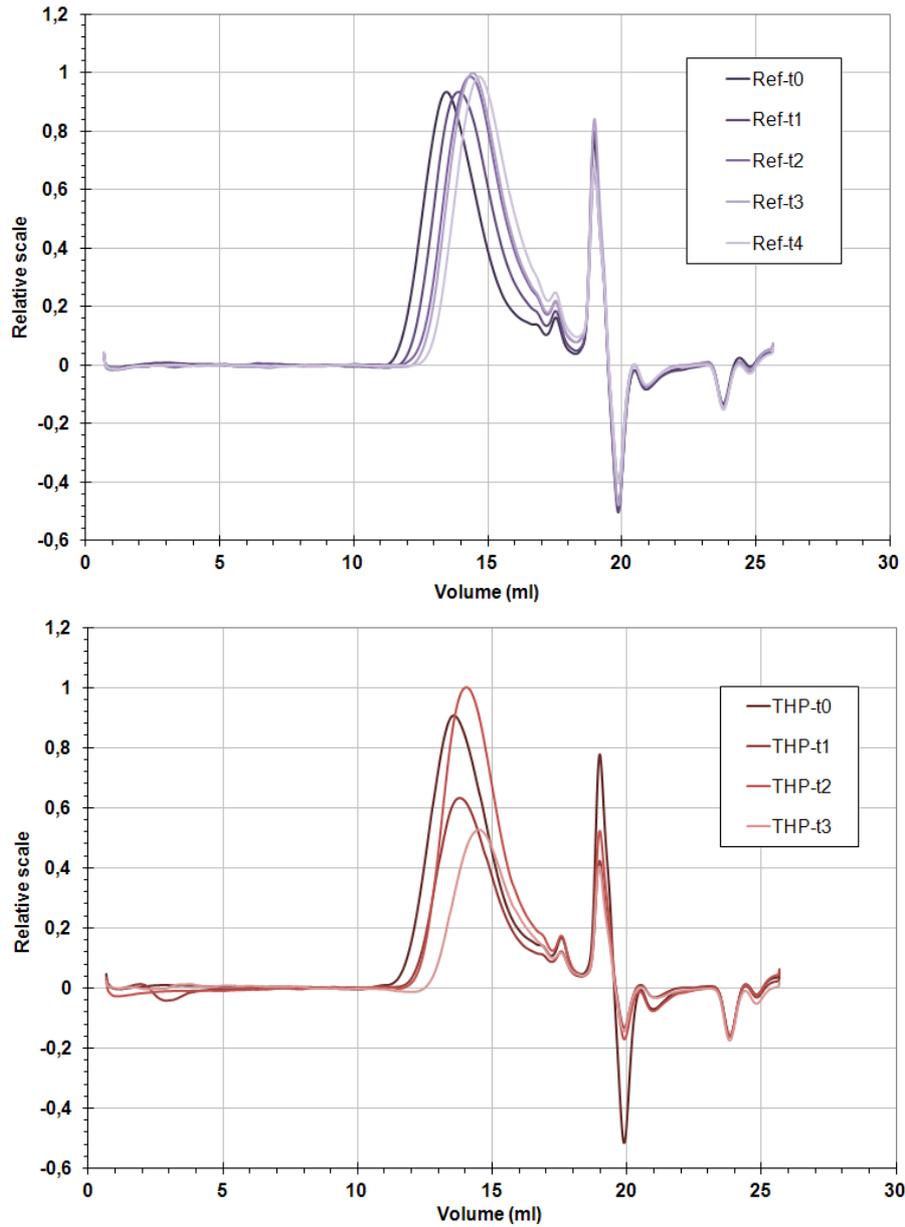


**Figure 15** – Chromatogramme SEC de l'échantillon sP\_Synth. Détecteurs : réfractomètre (courbe bleue), diffusion de la lumière (rouge), viscosimètre (noir). Zone d'intégration : partie grisée

La Figure 16 et la Figure 17 présentent l'évolution des chromatogrammes des membranes sP (sans charges), DS, TS, Ref et THP (échangées sous forme Na<sup>+</sup>) au cours du vieillissement ex-situ en vapeur d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

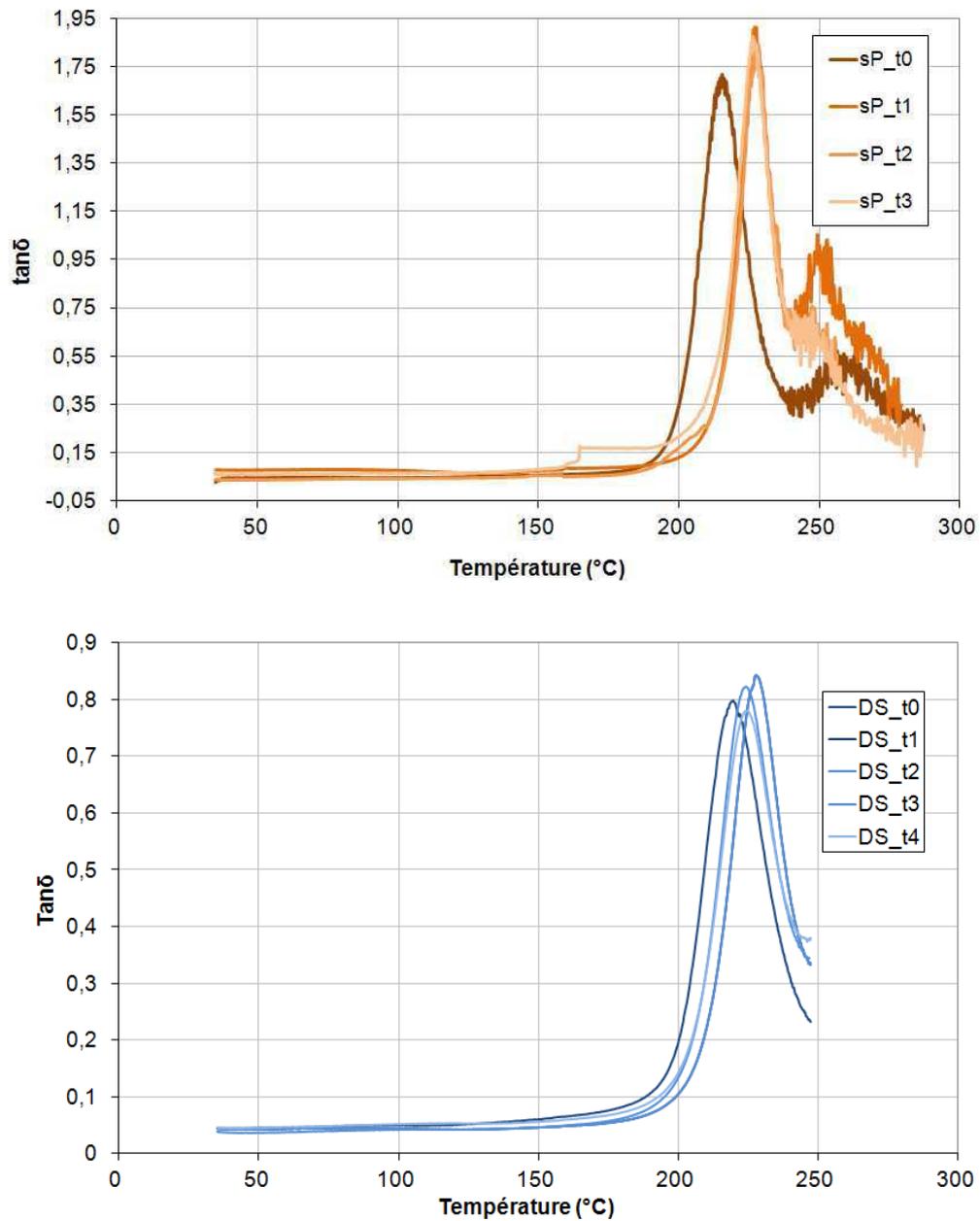


**Figure 16** – Chromatogrammes des membranes sP, DS et TS (échangées  $\text{Na}^+$ ) pour différents temps de vieillissement ex-situ en vapeur d' $\text{H}_2\text{O}_2$

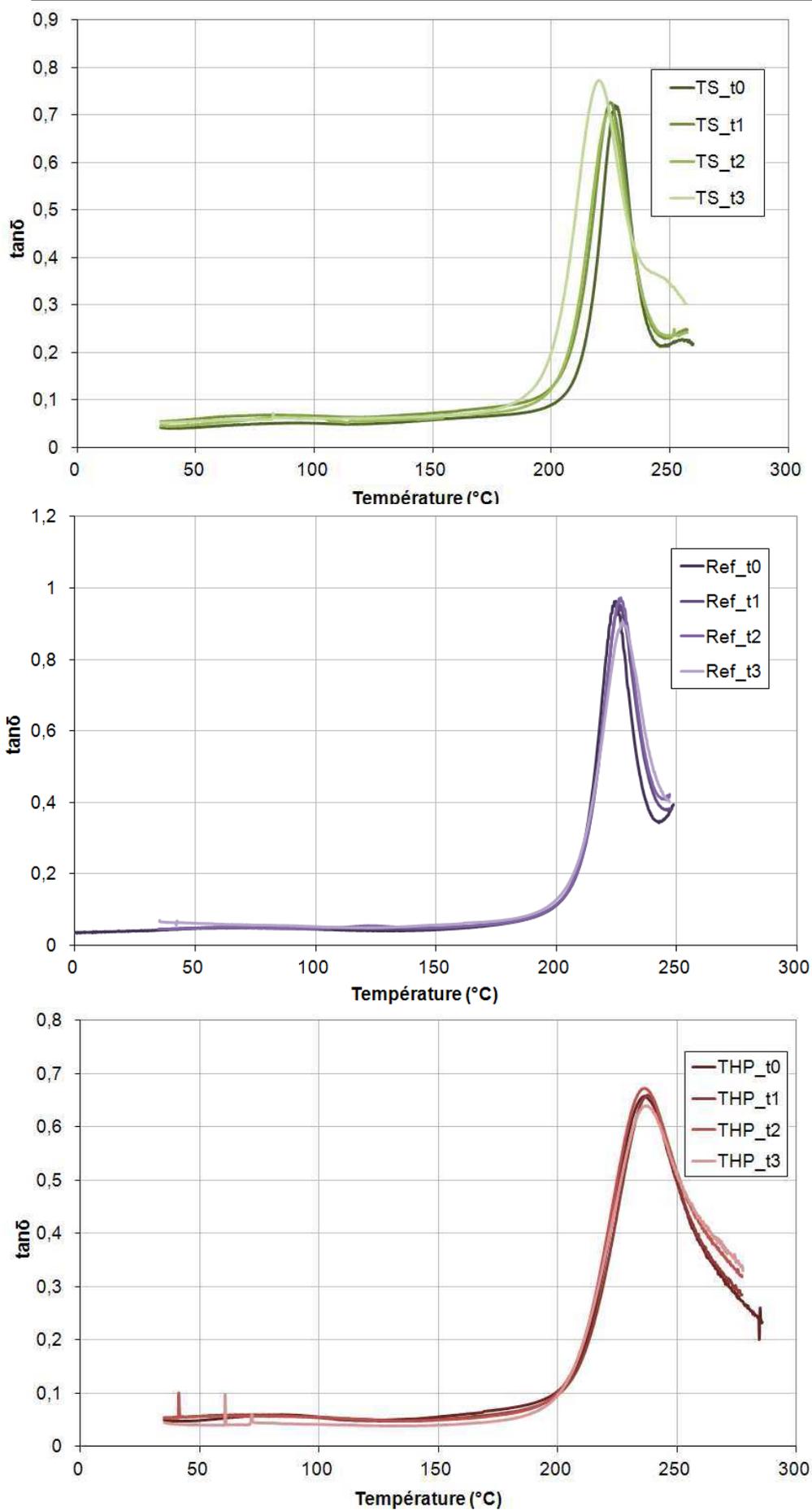


**Figure 17** – Chromatogrammes des membranes Ref et THP (échangées  $\text{Na}^+$ ) pour différents temps de vieillissement ex-situ en vapeur d' $\text{H}_2\text{O}_2$

## ANNEXE G : ANALYSES DMA



**Figure 18** – Courbes  $\tan\delta=f(T)$  obtenues par analyse mécanique dynamique des membranes sP et DS pour différents temps de vieillissement ex-situ en vapeur d' $H_2O_2$



**Figure 19** – Courbes  $\tan\delta=f(T)$  obtenues par analyse mécanique dynamique des membranes TS, Ref et THP pour différents temps de vieillissement ex-situ en vapeur d' $H_2O_2$

---

**REFERENCES**

1. Aguiar, H., et al., *Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009. **355**(8): p. 475-480.
2. Efimov, A.M. and V.G. Pogareva, *IR absorption spectra of vitreous silica and silicate glasses: The nature of bands in the 1300 to 5000 cm<sup>-1</sup> region*. Chemical Geology, 2006. **229**(1-3): p. 198-217.
3. Humbert, B., C. Carteret, and A. Burneau, *Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Study of Silica Surfaces*, in *Colloidal Silica, Fundamentals and applications*, W.O.R. Horacio E. Bergna, Editor. 2006. p. 295-310.
4. Al-Oweini, R. and H. El-Rassy, *Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)<sub>4</sub> and R<sup>n</sup>Si(OR)<sub>3</sub> precursors*. Journal of Molecular Structure, 2009. **919**(1-3): p. 140-145.
5. Young, T.-H., C.-T. Tao, and P.-S. Lai, *Phase behavior of poly(ether imide) in mixtures of N-methyl-2-pyrrolidinone and methylene chloride*. Polymer, 2003. **44**(5): p. 1689-1695.
6. Lin-Vien, D., et al., *The handbook of Infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*. 1991, San Diego: Academic Press.
7. Okabayashi, H., et al., *Surface structure of silica gel reacted with 3-mercaptopropyltriethoxysilane and 3-aminopropyltriethoxysilane: formation of the S-S bridge structure and its characterization by Raman scattering and diffuse reflectance Fourier transform spectroscopic studies*. Colloid & Polymer Science, 2002. **280**(2): p. 135-145.
8. Li, Y.-S., et al., *Vibrational spectroscopic studies of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane sol-gel and its coating*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2005. **61**(13-14): p. 3032-3037.
9. Wilson, K., et al., *Structure and reactivity of sol-gel sulphonic acid silicas*. Applied Catalysis A: General, 2002. **228**(1-2): p. 127-133.
10. Schultz, Z.D., et al., *Vibrational Spectroscopic and Mass Spectrometric Studies of the Interaction of Bis(3-sulfopropyl)-disulfide with Cu Surfaces*. Journal of the Electrochemical Society, 2006. **153**(2): p. C97-C107.
11. Angelova, D., et al., *Sol-gel synthesis of Zn-thiourea-SiO<sub>2</sub> thin films from (EtO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHC(S)NHPH as molecular precursor*. Solid State Sciences, 2004. **6**(11): p. 1287-1294.
12. Larkin, P., *IR and Raman spectroscopy Principles and spectral interpretation*. 2011, Amsterdam ; Boston: Elsevier.