Influence des conditions de fonctionnement de la pile à combustible sur les performances du dispositif et la durabilité de la membrane

Pauline Legrand

▶ **To cite this version:**

Pauline Legrand. Influence des conditions de fonctionnement de la pile à combustible sur les performances du dispositif et la durabilité de la membrane. Sciences agricoles. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENV016 . tel-00767130

HAL Id: tel-00767130
https://theses.hal.science/tel-00767130

Submitted on 19 Dec 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.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Sciences des polymères**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Pauline LEGRAND

Thèse dirigée par **Laurent GONON** et
codirigée par **Vincent MAREAU**

préparée au sein du **Laboratoire Structure et Propriétés d'Architectures Moléculaires / Polymères Conducteurs Ioniques**
dans **l'École Doctorale de Chimie et Sciences du Vivant**

Influence des conditions de fonctionnement de la pile à combustible sur les performances du dispositif et la durabilité de la membrane

Thèse soutenue publiquement le **6 avril 2012**,
devant le jury composé de :

Mme Eliane ESPUCHE
Rapporteur
M Gérald POURCELLY
Rapporteur
M Olivier DIAT
Membre
M Arnaud MORIN
Membre
M Laurent GONON
Directeur de thèse
M Vincent MAREAU
Co-directeur de thèse

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés au laboratoire Structures et Propriétés d'Architectures Moléculaires au sein du groupe Polymères Conducteurs Ioniques. Je tiens tout d'abord à remercier **Jean-Pierre Travers**, directeur du SPrAM, de m'avoir accueillie dans son laboratoire, ainsi que **Gérard Gebel** pour mon intégration au sein de son équipe.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse **Eliane Espuche** et **Gérald Pourcelly** pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.
Merci aussi à **Olivier Diat**, d'avoir accepté d'être président du jury et de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire à Marcoule afin d'effectuer des mesures de structure.

J'adresse mes plus sincères remerciements à **Laurent Gonon** et **Vincent Mareau**, qui ont dirigé cette thèse à la suite de mon stage de fin d'étude. Merci pour votre patience, vos encouragements et pour m'avoir accompagnée dans les divers aspects du sujet. Merci aussi pour votre disponibilité et votre réactivité notamment en fin de thèse, où les relectures du manuscrit ont été particulièrement nombreuses dans un temps imparti très court !
Arnaud Morin a aussi très largement accompagné cette thèse. Merci pour ton aide dans le domaine très obscur des coeurs de pile ! De manière générale, je tiens à remercier les membres du Liten pour leur excellent accueil.

J'ai trouvé au laboratoire PCI une ambiance particulièrement favorable pour mener à bien mes travaux. Je garderai notamment un excellent souvenir des sessions à l'ESRF, pendant lesquelles j'ai beaucoup apprécié le travail en équipe.
J'exprime ma profonde gratitude à **Hakima Mendil-Jakani** pour son expertise sur la structure des membranes (affaire à suivre...). Merci aussi pour ton soutien dans les moments les plus difficiles et le partage de nombreuses tablettes de chocolat !
Je remercie aussi **Armel Guillermo** pour les mesures de coefficient de diffusion.
Un grand merci aussi à **Jean-Jacques Allegraud**, pour qui le laboratoire n'avait aucun secret.
Merci à **Emilie Dubard** et **Virginie Szeflinski** pour leur disponibilité et leur aide quotidienne.
Je tiens à remercier **Philippe Montmayeul**, réparateur et créateur de nombreuses pièces avec une réactivité étonnante. Merci aussi à **Lucien Notin** pour son travail de précision et sa formation en AFM.
Je remercie aussi les autres membres du laboratoire : **Sandrine Lyonnard**, **Manuel Maréchal**, **Stefano Mossa**, avec qui j'ai peu directement collaboré mais qui m'ont toujours encouragée.
Mes pensées vont aussi vers **Catherine Pascal**, qui a résolu de nombreux soucis administratifs en un clin d'oeil.
Enfin, un grand merci (et bonne chance pour la suite) à **Guillaume Monin**, qui a partagé le bureau, mais aussi les rires, les doutes et les défoulements pendant plus de 3 ans. Merci à **Céline Cailleteau** pour les footings, les pauses et le jeu de fléchettes, que nous avons transmis aux suivants, mais chut...

Je remercie aussi vivement **Vincent Martin** pour ses mesures en Chromatographie d'Exclusion Stérique au LMOPS.

Les expériences scientifiques sont un peu comme les blagues d'AnneSo : il faut au moins sept tentatives pour en avoir une de réussie !
Au-delà du laboratoire, merci donc à toutes les personnes qui m'ont si bien entourée (et continuent à le faire !). Je ne citerai pas tous les amis de montagne, fêtes et voyages. Merci pour l'Aventure et l'Amitié. Un grand merci à ceux qui ont contribué à la "coloc' du bonheur": Marie, Gaetan, Brune, puis Elise, Julia, Kristin, Rozenn (et les voisins AnneSo et Loïc!). Merci pour les petits plats, les rêves partagés, le soutien sans faille. Enfin, je ne remercierai jamais assez mon « nouveau coloc' » pour m'avoir soutenue, mais aussi supportée, de loin puis de près, pendant ces 3 ans et plus particulièrement pendant la dernière ligne droite : merci Sylvain !
Je souhaite enfin remercier ma famille, mes parents, ma soeur, qui m'ont toujours fait confiance et encouragée. J'y associe aussi la famille de Sylvain, pour son accueil chaleureux ! Tous ont mis la main à la pâte pour préparer le pot de thèse. Merci, c'était extra !

A Mica,
A Brune.

Abréviations.....1

Introduction

A. Contexte énergétique et environnemental 6

B. Les types de piles à combustible et leurs applications 9

C. La PEMFC 12

C.1. Fonctionnement de la PEMFC..... 12

C.2. Les différents composants d'une cellule élémentaire..... 13

C.2.1. L'apport des gaz par les plaques monopolaires..... 13

C.2.2. Au cœur de la pile : l'assemblage membrane-électrodes 14

C.2.2.1. Les électrodes..... 14

C.2.2.2. La membrane 15

D. Les membranes Nafion® et poly-aromatiques.....17

E. Problématique et objectifs de la thèse 20

Références 23

Chapitre I
Influence de la stoechiométrie des gaz sur les performances en pile et leur évolution. Etudes de membranes poly-aromatiques et du Nafion®.

A. La gestion de l'eau en pile – Bibliographie.....31

A.1. Méthodes de caractérisations in situ des PEMFC.....31

A.1.1. Courbe de polarisation d'une PEMFC.....32

A.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....33

A.1.2.1. Principe de la SIE.....34

A.1.2.2. Interprétation des spectres.....35

A.2. Problématique de la gestion de l'eau.....39

A.3. Le transport des protons et de l'eau dans l'AME.....40

A.3.1. Le transport des protons dans la membrane.....40

A.3.2. Les flux d'eau dans l'AME.....42

A.3.2.1. L'électro-osmose.....43

A.3.2.2. La rétro-diffusion.....45

A.4. Influence des conditions opératoires sur les flux d'eau.....46

A.4.1. Influence de la température.....46

A.4.2. Influence de l'hygrométrie des gaz.....48

A.4.3. Influence de la stœchiométrie des gaz.....50

B. Influence de la stœchiométrie des gaz sur les flux d'eau et les performances en pile d'une membrane sPEEK.....55

B.1. Impact of gas stoichiometry on water management and fuel cell performance of a sPEEK membrane.....55

B.1.1. Introduction.....55

B.1.2. Experimental Section.....58

B.1.2.1. Membranes and MEAs.....58

B.1.2.2. Fuel cell tests.....58

B.1.2.3. Polarization curves.....60

B.1.2.4. Impedance spectroscopy.....61

B.1.2.5. Water collection.....63

B.1.3. Results and discussion 65
B.1.3.1. Influence of gas stoichiometry on fuel cell performances: characterizations at the beginning of the test 65
B.1.3.2. Impact of gas stoichiometry on the fuel cell performance: lifespan evolution 71
B.1.4. Conclusion 77
B.2. Mise en évidence de l'impact de l'hétérogénéité de fonctionnement de l'AME sur les performances de la membrane sPEEK en pile 79
B.2.1. Essai en stœchiométrie 4/1,5 79
B.2.2. Redémarrage de la pile 81
B.2.3. Essai en contre-flux 83
B.3. Analyse des membranes sPEEK en fin de test 85

C. Cas du poly(sulfure sulfone) sulfoné ($sPSSO_2$) 87
C.1. Caractéristiques de la membrane 87
C.2. Méthodes expérimentales 87
C.3. Caractérisations en début de test 89
C.4. Evolution en cours de test 93
C.5. Conclusion des tests sur le $sPSSO_2$ 94

D. Conclusion 96

Références 98

Chapitre II
Etude de l'effet du vieillissement chimique sur les propriétés et les performances en pile de la membrane sPEEK. Comparaison en pile d'une membrane sPEEK vieillie et du Nafion®.

A. Etat de l'art 111

A.1. Morphologie du Nafion® et des poly-aromatiques 111

A.2. Gonflement et conductivité 117

A.2.1. Eau liquide et vapeur d'eau en pile 118

A.2.2. Effet de l'état de l'eau 119

A.2.3. Effet du prétraitement 121

A.2.4. Effets de la température et du degré de sulfonation 123

A.3. Dégradation chimique oxydante : formation d'H_2O_2 dans la pile 127

A.3.1. Mécanisme et localisation 127

A.3.2. Concentration 130

A.4. Mécanismes de vieillissement de la membrane 131

A.4.1. Nafion® 131

A.4.2. sPEEK 132

B. Analyse structurale de la membrane sPEEK 135

B.1. L'analyse structurale par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) 135

B.2. Etat de l'art des spectres de diffusion du sPEEK 137

B.3. Nouvelle interprétation du spectre de diffusion 139

B.3.1. Analyses SAXS des membranes conditionnées en phases liquide et vapeur 139

B.3.2. Attribution des pics de diffusion 142

C. Stabilité à l'oxydation de la membrane sPEEK 145

C.1. Présentation des méthodes de vieillissement « ex situ » 145

C.2. Vieillissements en phase liquide 147

C.2.1. Caractérisations témoignant du vieillissement 147

C.2.1.1. Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IR-TF) 147

C.2.1.2. Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) 150

C.2.1.3. Propriétés mécaniques : contrainte et déformation à rupture 153
C.2.2. Gonflement (variation de l'épaisseur) et conductivité 155
C.2.3. Bilan 156
C.3. Comparaison avec les vieillissements en phase vapeur 157
C.3.1. Mise en évidence du vieillissement chimique 158
C.3.1.1. Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier 158
C.3.1.2. Chromatographie d'Exclusion Stérique 160
C.3.2. Conséquences de la dégradation sur les propriétés physiques du polymère 162
C.3.2.1. Analyse Mécanique Dynamique 162
C.3.2.2. Gonflement dans l'épaisseur 164
C.3.2.3. Conductivité 165
C.4. Conclusion sur le vieillissement des membranes sPEEK 167

D. Caractérisation en pile de membranes traitées dans des conditions contrôlées 169
D.1. Caractérisations au démarrage 171
D.1.1. Suivi de la tension de sortie 171
D.1.2. Courbes de polarisation 173
D.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) 174
D.2. Evolution au cours du temps – comparaison avec le Nafion® 176
D.2.1. Performances 176
D.2.2. Bilan d'eau 178
D.3. Bilan 179

E. Conclusion 181

Références 184

Conclusion et perspectives 193

Annexes

Annexe 1 : Calcul de l'humidité relative de l'hydrogène en sortie de cellule, en fonction de sa stœchiométrie **.....206**

Annexe 2 : Caractéristiques et pré-conditionnement des membranes sPEEK, $sPSSO_2$ et Nafion® **.....207**

Annexe 3 : Courbes de sorption à 25°C du sPEEK vierge sous formes H^+ et Cs^+ **.....209**

Annexe 4 : Protocole de vieillissement *ex situ* **.....210**

Annexe 5 : Méthodes de caractérisation **.....212**

Annexe 6 : Attribution des bandes de vibration IR de la membrane sPEEK **....217**

Annexe 7 : Non-élution des produits de dégradation lors d'une immersion dans l'eau à l'ambiante **.....218**

Références 220

Résumés

Résumé en français 224

Résumé en anglais.....225

AME **A**ssemblage **M**embrane-**E**lectrodes

CEI **C**apacité d'**E**change **I**onique

CES **C**hromatographie d'**E**xclusion **S**térique

DMA ***D**ynamic **M**echanical **A**nalysis* (Analyse mécanique Dynamique)

DS **D**egré de **S**ulfonation

EDX ***E**nergy-**D**ispersive **X**-ray spectroscopy*

(analyse Dispersive en Energie de fluorescence X)

EEM **E**mpreinte **E**cologique **M**ondiale

HR **H**umidité **R**elative

IP **I**ndice de **P**olymolécularité

IR-TF Spectroscopie **I**nfra**R**ouge à **T**ransformée de **F**ourier

LC-MS ***L**iquid **C**hromatography - **M**ass **S**pectrometry*

(Chromatographie Liquide – Spectrométrie de Masse)

OCV ***O**pen **C**ircuit **V**oltage* (Tension en Circuit Ouvert)

PAC **P**ile **A** **C**ombustible

PEMFC ***P**roton **E**xchange **M**embrane **F**uel **C**ell* (Pile à Membrane Echangeuse de Protons)

PFSA ***P**er**F**luoro**S**ulfonic **A**cid* (Acide PerFluoroSulfoné)

PTFE **P**oly**T**etra**F**luoro**E**thylène

RMN **R**ésonance **M**agnétique **N**ucléaire

SAXS ***S**mall **A**ngle **X**-ray **S**cattering* (Diffusion des rayons X aux Petits Angles)

SIE **S**pectroscopie d'**I**mpédance **E**lectrochimique

sPEEK ***s**ulfonated **P**oly**E**ther **E**ther **K**etone* (PolyEther Ether Cétone sulfoné)

s$PSSO_2$ ***s**ulfonated **P**oly**S**ulfide **S**ulf**o**ne* (PolySulfure Sulfone sulfoné)

TEM ***T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy* (Microscopie Electronique en Transmission)

Introduction

A. Contexte énergétique et environnemental 6

B. Les types de piles à combustible et leurs applications 9

C. La PEMFC 12

C.1. Fonctionnement de la PEMFC..... 12

C.2. Les différents composants d'une cellule élémentaire..... 13

C.2.1. L'apport des gaz par les plaques monopolaires..... 13

C.2.2. Au cœur de la pile : l'assemblage membrane-électrodes 14

C.2.2.1. Les électrodes..... 14

C.2.2.2. La membrane 15

D. Les membranes Nafion® et poly-aromatiques.....17

E. Problématique et objectifs de la thèse 20

Références 23

A. Contexte énergétique et environnemental

Dans les décennies à venir, nous devrons répondre à une demande d'énergie en hausse alors que les réserves en ressources fossiles sont limitées et qu'il est nécessaire de réduire les émissions de gaz à effet de serre, de CO_2 en particulier.

Les réserves de pétrole sont difficiles à évaluer pour des raisons politiques (surévaluation des gouvernements et des grands groupes pétroliers) et d'exploration. Les diverses organisations cherchant à estimer le taux de production de pétrole dans les années à venir ont des opinions divergentes :

- Le département américain de l'énergie estimait en 2003 que la production de pétrole pouvait encore croître de 2%/an jusqu'en 2037 avant une chute de 10%/an [1].
- Des études plus pessimistes faites par l'ASPO (*Association for the Study of Peak Oil and Gaz*) [2] montrent que ce pic de production de pétrole (*Peak Oil* en anglais) a déjà été dépassé en 2007 (Fig.1).

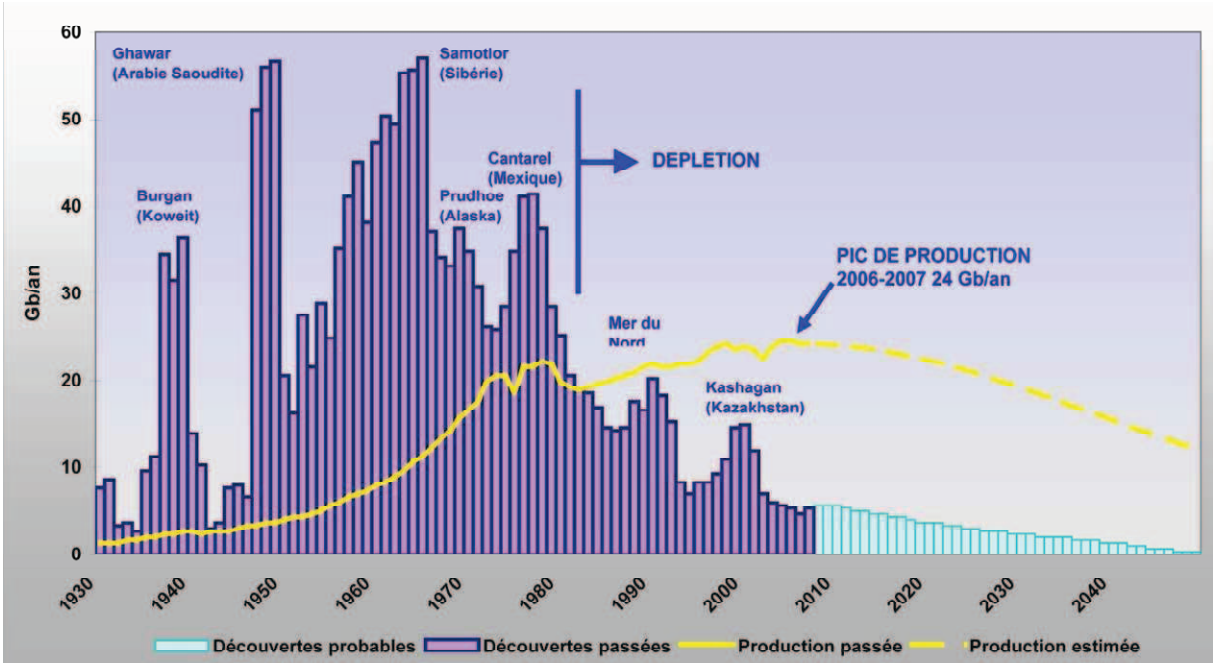


Figure 1 : Découvertes et production du pétrole brut léger depuis 1930 [2]

Au-delà du caractère limité des réserves d'énergie, la prise de conscience planétaire concernant la nécessité de protéger l'écosystème apparaît en 1987 avec le rapport Brundtland (Commission sur l'environnement et le développement de l'ONU) et la notion de développement durable : « Satisfaire les besoins actuels, sans compromettre la capacité des générations futures à satisfaire les leurs ». L'Empreinte Ecologique Mondiale (EEM), proposée par *World Wide Fund for Nature* (WWF) est un moyen de quantifier l'impact des activités humaines sur l'écosystème. Elle représente la surface terrestre exploitée ou consommée pour les différentes activités humaines. Il apparait que sur les 45Gha de la surface du globe, 11.6 sont productifs. La figure suivante (Fig.2) montre l'évolution de l'EEM depuis 1961 : depuis la fin des années 80 nous vivons au-dessus des moyens de notre planète et en 2005 nous l'épuisions déjà avec une intensité de « 1.3 Terres ». Ce graphique montre aussi que l'empreinte carbone a été multipliée par 10 en 45 ans et représentait en 2005 plus de la moitié de l'empreinte écologique mondiale. Ce terme « Empreinte Carbone » est souvent utilisé pour représenter la quantité de CO_2 émise par l'usage des combustibles fossiles. Ici la composante carbone de l'empreinte écologique traduit cette quantité de CO_2 en surface de forêt nécessaire pour séquestrer ces émissions.

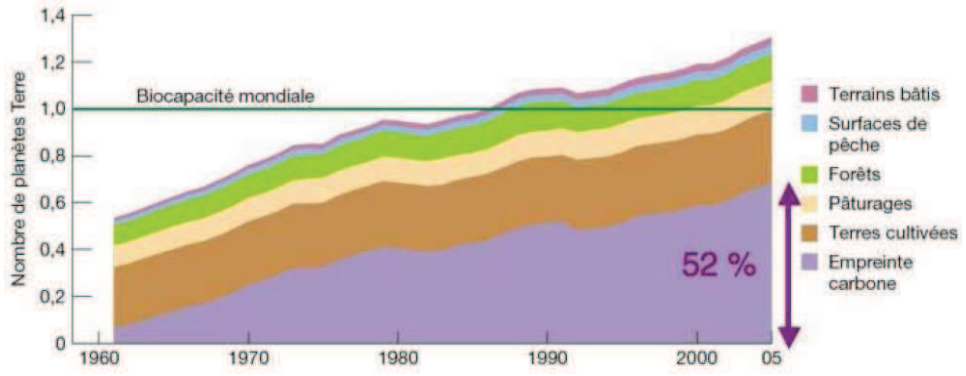


Figure 2: Evolution de l'empreinte écologique mondiale par composante [3]

Si la tendance se poursuit, nous aurons besoin dès 2030 de 2 planètes pour continuer à assurer nos besoins (Fig.3). Le rapport WWF « Vision énergétique pour 2050 » [4] détaille les solutions permettant de subvenir à la demande énergétique globale sans affecter l'écosystème. Parmi elles, on peut citer l'augmentation de l'efficacité énergétique, l'arrêt de la déforestation, le développement des technologies de production d'énergie à basse émission de CO_2, ainsi que les nouveaux combustibles tels que l'hydrogène.

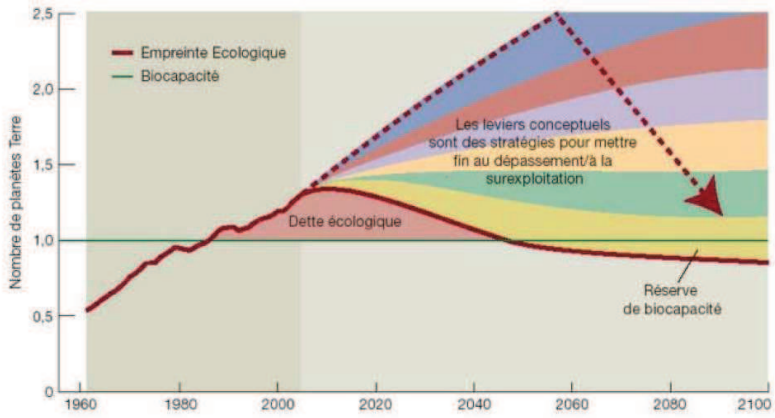


Figure 3: Estimation de l'évolution de l'EEM pour le prochain siècle [3]

L'énergie propre et durable est donc une clé essentielle pour protéger l'écosystème et pallier la diminution sévère des ressources terrestres [5]. L'hydrogène serait alors utilisé comme stockage chimique d'énergie électrique puis comme vecteur d'énergie. N'existant pas à l'état isolé, l'hydrogène doit être produit par différents procédés (électrolyse de l'eau, reformage de composés organiques tel que le méthanol). Pour fournir une énergie propre et durable, cet hydrogène peut être produit grâce aux énergies renouvelables (solaire, éolien…) (Fig.4) puis stocké et transporté. En effet l'utilisation d'électricité obtenue à partir de combustibles fossiles ou du nucléaire pour produire de l'hydrogène ne ferait que délocaliser la pollution. Le développement de technologies utilisant l'hydrogène, telles que les piles à combustible, devrait précipiter la nécessité de l'ouverture de son marché [6, 7].

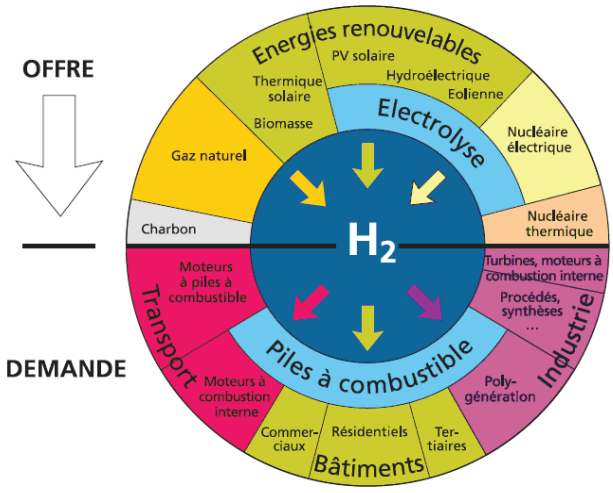


Figure 4 : Production et utilisations de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie. [8]

B. Les types de piles à combustible et leurs applications

L'intérêt porté aux piles à combustible (PAC) est largement motivé par leur faible émission de polluant lors du fonctionnement, un fonctionnement silencieux, un rendement énergétique élevé et une vaste gamme d'utilisation. Les piles à combustible peuvent être employées dans 3 principaux types d'applications : la génération stationnaire d'énergie (centrales électriques, cogénération chaleur-électricité), la propulsion de véhicules (automobile) et l'alimentation d'appareils portables (téléphones, ordinateurs…) [9].

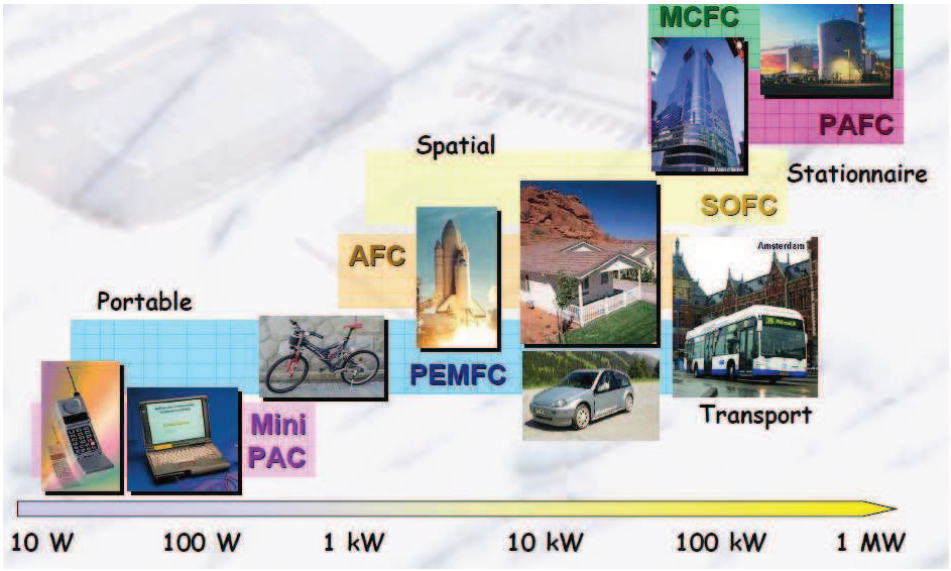


Figure 5 : Gamme d'applications des différents types de pile à combustible [10]

Elles se différencient par l'électrolyte et le combustible utilisés. Ainsi les principaux types de PAC sont :

- Les piles alcalines (*Alkaline Fuel Cell* : AFC)
- **Les piles à membrane échangeuse de protons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell* : PEMFC)**
- Les piles à méthanol direct (*Direct Methanol Fuel Cell* : DMFC)
- Les piles à acide phosphorique (*Phosphorique Acid Fuel Cell* : PAFC)
- Les piles à carbonate fondu (*Molten Carbonate Fuel Cell* : MCFC)
- Les piles à oxyde solide (*Solid Oxide Fuel Cell* : SOFC)

Le tableau 1 présente les principales caractéristiques des différents types de piles utilisées. Les PAC sont classées en deux grandes catégories : les piles à combustible dites à « basse température » (60-250°C) et celles à « haute température » (600-1000°C). Les PAC fonctionnant à basse température ont fait des progrès significatifs dans les applications automobiles et portables grâce à leur temps de démarrage très court, leur faible volume et leur légèreté. Les PAC basse température les plus communes sont les AFC, PEMFC, DMFC, PAFC. Les PAC haute température sont plus particulièrement adaptées pour la cogénération centralisée d'électricité et d'énergie thermique, leur haute température de fonctionnement ainsi que leur temps de démarrage trop long (>10 heures) les rendant peu utilisables dans le cadre d'applications automobiles. Les MCFC et SOFC font partie des PAC haute température.

Tableau 1: Les différents types de pile à combustible [6, 11, 12]

Type	Electrolyte	Température de fonctionnement	Rendement électrique	Temps de démarrage	Gamme d'application
AFC *Alkaline Fuel Cell*	Solution de KOH	<100°C	60-65%	secondes	Portable, mobile et stationnaire
PEMFC *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*	Polymère solide	60-120°C	35-50%	secondes	
DMFC *Direct Methanol Fuel Cell*	Polymère solide	60-120°C	20-30%	secondes	
PAFC *Phosphoric Acid Fuel Cell*	Acide phosphorique	160-220°C	35-40%	2-4 heures	Stationnaire, cogénération
MCFC *Molten Carbonate Fuel Cell*	Carbonate fondu	600-800°C	50-60%	>10 heures	Stationnaire, cogénération
SOFC *Solid Oxide Fuel Cell*	Electrolyte solide	800-1000°C	50-65%	>10 heures	

Les PEMFC sont compactes et relativement légères, ce qui en fait de bonnes candidates pour une vaste gamme d'applications (propulsion de véhicules, alimentation d'appareils portables…). Dans ce type de PAC, l'électrolyte étant un solide et non un liquide, la séparation des gaz entre l'anode et la cathode est souvent plus efficace. Un électrolyte solide offre aussi une durée de vie plus longue à la pile car il est moins corrosif que l'acide phosphorique utilisé dans les PAFC par exemple. Cependant, les inconvénients de la PEMFC sont l'obligation d'humidifier les gaz pour permettre un bon fonctionnement dans les applications automobiles [11] et une température d'utilisation encore trop basse. Les raisons suivantes justifient un fonctionnement à des températures plus élevées [12-14] :

- Les cinétiques électrochimiques aux électrodes sont améliorées
- L'évacuation de l'eau est plus aisée

- La chaleur produite peut être récupérée et utilisée comme moyen de chauffage ou de mise sous pression d'un appareil supplémentaire (systèmes de co-génération)
- La tolérance du platine au monoxyde de carbone (CO = poison du catalyseur) est améliorée, permettant d'utiliser de l'hydrogène reformé de moins bonne qualité.

Les travaux présentés dans cette thèse se concentrent sur les PEMFC, et plus précisément sur l'influence des conditions de fonctionnement sur les performances de la pile et la durabilité de l'électrolyte.

C. La PEMFC

C.1. Fonctionnement de la PEMFC

La production d'électricité par une PEMFC est basée sur l'inverse du principe de l'électrolyse. L'oxydation d'H_2 et la réduction d'O_2 (pur ou présent dans l'air) conduit à la formation d'eau, de chaleur, et d'un courant électrique.

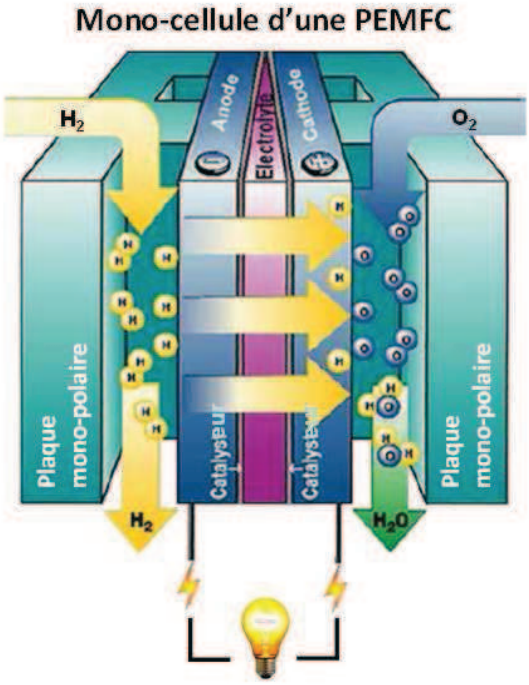


Figure 6: Principe d'une PEMFC

Le centre de la cellule (cœur de pile) est constitué de l'assemblage d'une **membrane conductrice de protons** et de **deux électrodes**. Il est appelé « Assemblage Membrane-Electrodes » ou AME. A l'anode, l'hydrogène est oxydé pour produire des protons et électrons.

$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

Ces protons migrent de l'anode à la cathode à travers la membrane, et les électrons rejoignent quant à eux la cathode par un circuit électrique externe. A la cathode la réduction de l'oxygène consomme protons et électrons pour produire de l'eau et de la chaleur.

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Finalement la réaction globale s'écrit :

$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ + Chaleur + Electricité

La force électromotrice théorique d'une mono-cellule utilisant des gaz purs à une pression de 1atm est de 1,18V à 80°C (température usuelle d'utilisation des PEMFC actuelles). Une cellule identique à celle utilisée dans le cadre de cette étude est décrite par la suite. Il s'agit d'un système élémentaire. Afin d'obtenir la tension indispensable pour bon nombre d'applications, l'association de plusieurs cellules en série est nécessaire.

C.2. Les différents composants d'une cellule élémentaire

C.2.1. L'apport des gaz par les plaques monopolaires

Le rôle principal des plaques monopolaires est l'approvisionnement en gaz de part et d'autre du cœur de pile. Elles doivent aussi être un bon conducteur électronique et faciliter la gestion de l'eau et de la chaleur produites dans le cœur de pile. Les plaques monopolaires doivent résister aux contraintes mécaniques imposées par l'assemblage (force de serrage) mais aussi à un milieu chimique particulièrement agressif (oxydoréducteur O_2/H_2, pH acide, température). Le matériau le plus adapté semble être le graphite haute densité en raison de sa bonne conductivité électrique et thermique, mais aussi du fait de sa bonne résistance chimique et électrochimique et de son faible poids [15]. La fabrication des plaques en graphite reste cependant coûteuse et laborieuse du fait de la grande résistance mécanique du matériau qui rend son usinage difficile [16]. Ainsi on cherche à le remplacer par des matériaux composites ou métalliques [17].

De nombreuses études ont été faites sur la géométrie des canaux afin d'assurer une répartition la plus uniforme possible des gaz en surface des couches catalytiques. La configuration en « serpentin » est actuellement la plus utilisée (Fig.7). L'apport des gaz peut être effectué en co-flux (les gaz balayent l'électrode dans la même direction de part et d'autre de l'AME) ou en contre-flux (les gaz balayent l'électrode dans des directions opposées).

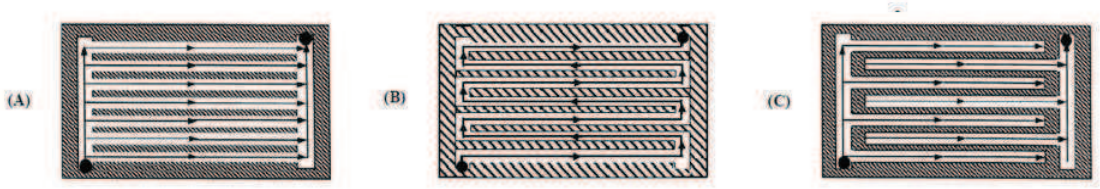


Figure 7 : Configurations utilisées pour l'apport des gaz
(A) canaux parallèles, (B) serpentin, (C) inter-pénétrée [18]

C.2.2. Au cœur de la pile : l'assemblage membrane-électrodes

L'assemblage membrane-électrodes constitue le cœur de la PAC. Il est composé d'une membrane polymère prise en sandwich entre deux électrodes (anode et cathode).

C.2.2.1. Les électrodes

Les électrodes sont constituées d'une couche catalytique, qui correspond à la partie active à la surface de laquelle les réactions électrochimiques ont lieu, et d'une couche de diffusion dont le rôle est d'assurer une répartition uniforme des gaz au niveau des couches catalytiques.

La **couche catalytique** est composée d'un liant polymère et de carbone platiné. A l'anode comme à la cathode, son rôle est de catalyser les demies réactions d'oxydoréduction (le catalyseur est souvent du platine déposé sur des nanoparticules de carbone), mais aussi d'assurer la bonne conduction des protons entre la membrane et le site catalytique (par le biais d'un électrolyte) et des électrons vers le circuit externe (particules de carbone).

La **couche de diffusion** est une couche poreuse classiquement en carbone dans laquelle sont introduites des particules hydrophobes de polytétrafluoroéthylène (PTFE) [19]. Elle doit quant à elle assurer la répartition uniforme des gaz mais aussi permettre la conduction électrique ainsi que l'évacuation de l'eau produite.

Les deux couches constituant la cathode sont représentées Fig.8. Le principe est le même à l'anode, à la différence près que la quantité de platine y est plus réduite (dans les applications industrielles), la cinétique d'oxydation y étant plus rapide.

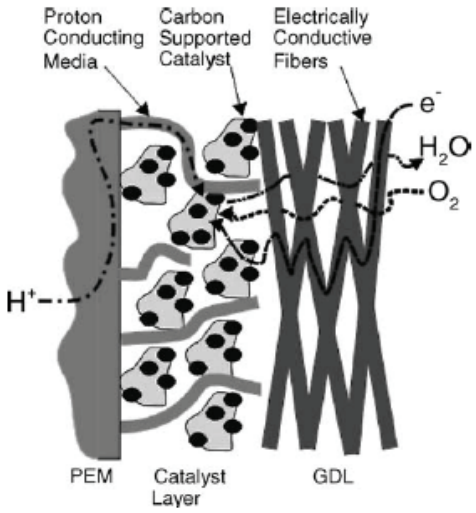


Figure 8 : Couche catalytique et couche de diffusion constituant la cathode et permettant le transport des gaz, protons et électrons ainsi que la diffusion de l'eau [20]

C.2.2.2. La membrane

Le rôle principal de la membrane est d'assurer le transport des protons de l'anode vers la cathode, tout en offrant une isolation électrique et une bonne séparation des gaz. Elle est généralement constituée d'un squelette polymère hydrophobe auquel sont rattachés (directement ou via des chaînes pendantes) des groupements acides sulfoniques qui sont hydrophiles. Ils permettent l'hydratation de la membrane (gonflement) et la conduction des protons. Ainsi la conductivité de la membrane dépend principalement de la concentration en groupes acides [21] mais aussi de sa teneur en eau [22].

Dans la suite, la concentration de groupes acides dans la membrane est déterminée soit par la Capacité d'Echange Ionique (ou CEI), représentant la quantité molaire de groupements sulfoniques par gramme de polymère sec ; soit par le degré de sulfonation (ou DS) représentant le nombre de groupement sulfonique par motif de répétition.

Au-delà d'une bonne conduction protonique, la membrane doit aussi présenter d'autres propriétés essentielles pour son application en pile :

- **Stabilité mécanique** : Les agressions mécaniques pouvant dégrader la membrane sont nombreuses. La membrane est soumise à des contraintes mécaniques de compression et de cisaillement importantes, dues notamment aux dents et canaux des plaques mono-polaires. Pour une application dans l'automobile, la pile à combustible doit aussi pouvoir faire face à

un effet de cyclage dû aux arrêts et redémarrages fréquents du système. Ce cyclage implique des phases de gonflement/dégonflement de la membrane (contraintes mécaniques supplémentaires) ainsi que des variations de température [23]. Enfin la membrane doit pouvoir résister à une éventuelle différence de pression entre les gaz côté anode et cathode.

- **Stabilité thermique** : L'utilisation des PEMFC étant envisagée au-delà de 80°C [13], la membrane doit garder de bonnes propriétés thermo-mécaniques et de conduction des protons même à haute température (>80°C).
- **Séparation des gaz** : Quand la membrane n'est pas totalement imperméable aux gaz, il peut y avoir migration de l'hydrogène vers la cathode, et de l'oxygène vers l'anode. Des deux côtés, le mélange H_2/O_2 peut réagir avec le platine présent dans les électrodes pour produire de l'eau et de la chaleur. Une chaleur excessive peut alors percer la membrane et conduire à un arrêt du système.

Une mauvaise séparation des gaz peut aussi favoriser la formation d'H_2O_2 qui, comme indiqué ci-dessous, est à l'origine de la dégradation chimique de la membrane en pile [24, 25].

- **Stabilité chimique** : On suppose que des radicaux hydroxyles ou hydroperoxyles générés par la décomposition chimique d'H_2O_2 sont responsables de la dégradation chimique du polymère conducteur ionique [26]. Ce point sera particulièrement détaillé dans le chapitre II.

D. Les membranes Nafion® et poly-aromatiques

De nombreux types de membranes offrent des propriétés adéquates pour l'utilisation en pile. Elles ont été classées en 5 familles selon Smitha *et al.* [27] : les membranes perfluorées, partiellement fluorées, non fluorées ainsi que les mélanges acide-base et les composites. La figure suivante (Fig.9) donne une liste non exhaustive des polymères qui peuvent être utilisés en pile.

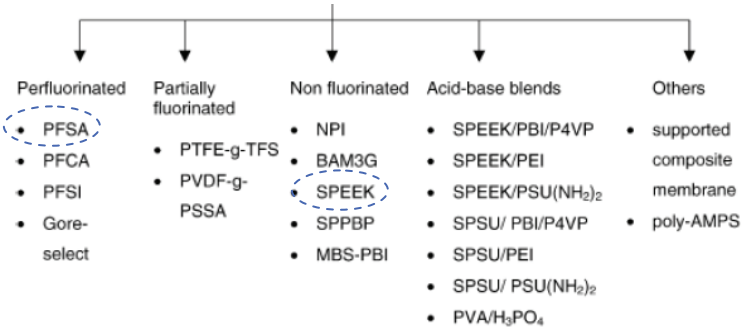


Figure 9: Classification des familles de membranes utilisées comme électrolyte [27]

Les membranes perfluorosulfonées (PFSA) de type **Nafion®** sont actuellement les membranes les plus utilisées dans les PEMFC.

Le Nafion® est produit par la société Dupont de Nemours depuis la fin des années 60. Il possède un squelette perfluorocarboné et des chaînes pendantes terminées par un groupement acide sulfonique (Fig.10). En faisant varier les paramètres x, y et z décrits sur la figure 10, on modifie la masse équivalente du polymère (masse de polymère contenant 1 équivalent de groupe SO_3H). Les différents types de Nafion® sont appelés « Nafion® AAB » où AAx100 correspond à la masse équivalente du polymère et où B désigne l'épaisseur de la membrane en milli-inches (1mil=25,4µm). Ainsi par exemple le Nafion® 112 a une masse équivalente de 1100g.éq^{-1} et une épaisseur d'environ 50µm.

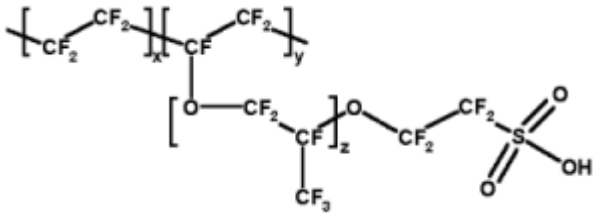


Figure 10: Structure chimique du Nafion®

Le Nafion® possède une bonne stabilité chimique ainsi qu'une bonne conductivité ionique à haut taux d'hydratation.

Cependant, ces membranes ne sont pas adaptées à un fonctionnement dit à haute température (>80°C) [13, 28, 29]. La première raison qui interdit de travailler à haute température avec le Nafion® est la difficulté à maintenir un taux d'hydratation de la membrane suffisant au-delà de 90°C [14]. Cela a pour conséquence une diminution de la conductivité de la membrane et donc une baisse de performances de la pile. De plus, en séchant, ces membranes perdent leurs propriétés mécaniques, se contractent et craquent, permettant la diffusion d'H_2 et O_2 ce qui provoque l'arrêt de la pile. A plus haute température, la stabilité mécanique de la membrane peut aussi être perdue, suite à l'apparition d'une mobilité moléculaire à grande distance au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g) du polymère. La T_g de la membrane doit donc être largement supérieure à la température de fonctionnement de la pile. La T_g dépend de la structure chimique du polymère mais aussi de son état d'hydratation, l'eau ayant un effet plastifiant. Ainsi, Bauer observe que la transition mécanique principale du Nafion®, appelée T_α du Nafion®, et souvent associée à la transition vitreuse (cette attribution est encore aujourd'hui objet de nombreuses controverses), a lieu au-delà de 120°C à l'état sec mais seulement au-delà de ~90°C pour une membrane hydratée [30].

De nombreux travaux ont été menés pour développer des membranes polymères capables de dépasser ces deux limitations : bonne conductivité même à faible taux d'humidité relative et bonne tenue mécanique à haute température. Ces développements comprennent principalement (1) les membranes PFSA renforcées [31, 32], (2) les polymères aromatiques sulfonés [33-35] et (3) les mélanges de polymères acide-base [36, 37]. Dans la suite nous nous concentrerons sur les propriétés des polymères aromatiques sulfonés et plus particulièrement du Poly(Ether Ether Cétone)s sulfoné (sPEEK) qui sera comparé au Nafion®, membrane de référence pour les piles à combustible.

Le **sPEEK** (Fig.11) possède un squelette aromatique non fluoré dans lequel des groupements phényles disubstitués et trisubstitués sont séparés par des fonctions éther et cétone.

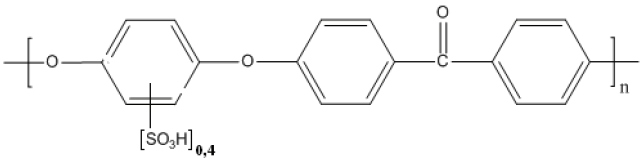


Figure 11: Exemple de structure chimique du sPEEK

Au-delà de ses excellentes propriétés thermomécaniques (transition mécanique principale à plus de 200°C), le sPEEK est d'abord remarqué pour sa faible perméabilité au méthanol et de nombreuses études sont donc faites pour son application dans les DMFC dès les années 2000. Son application dans les PEMFC ne fait l'objet de recherches qu'un peu plus tard, un intérêt qui depuis 2005 ne s'est pas démenti (Fig.12).

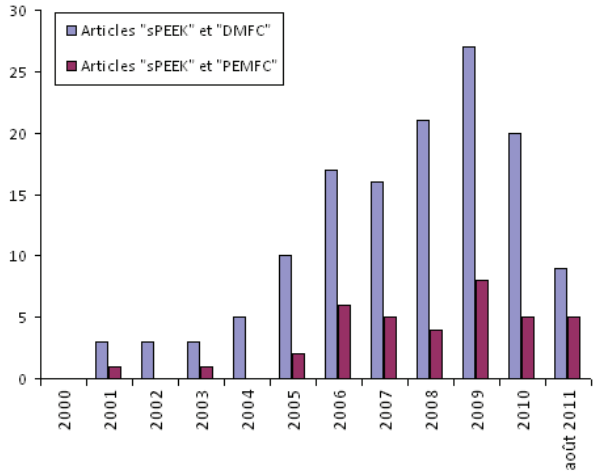


Figure 12 : Nombre d'articles contenant les mots clés ["sPEEK" et "DMFC"] et ["sPEEK" et "PEMFC"] publiés depuis 2000 (recherche effectuée sur *Web Of Knowledge* le 2/09/11)

L'étude du comportement des poly-aromatiques en pile sera élargie au cas du Poly(Sulfure Sulfone) sulfoné (**sPSSO$_2$**). Ce polymère, fortement sulfoné, présente des propriétés de conduction ionique comparables à celles du Nafion® tout en conservant une structure poly-aromatique.

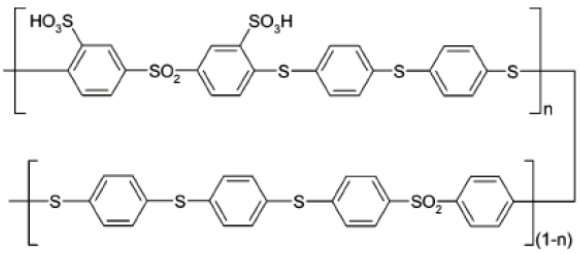


Figure 13 : Structure chimique du sPSSO$_2$

E. Problématique et objectifs de la thèse

Comme nous avons pu le voir, les membranes sPEEK présentent de nombreux avantages par rapport au Nafion®. Elles possèdent de meilleures propriétés thermomécaniques, une perméabilité plus basse, tout en ayant une conductivité comparable à haute humidité relative. Cependant, le Nafion® reste la membrane de référence dans le domaine des PEMFC grâce à une durabilité encore largement supérieure à celle du sPEEK : des durées supérieures à 20000h de fonctionnement pour le Nafion® [38], contre 5000h pour le sPEEK [39, 40].

Cette différence de durabilité est souvent attribuée à la stabilité chimique médiocre des poly-aromatiques. En effet de manière générale, les tests à l'oxydation des poly-aromatiques aboutissent à des **temps de dégradation beaucoup plus courts** que pour les Nafion® (pour avoir une dissolution complète du polymère, quelques heures pour les poly-aromatiques contre quelques jours pour le Nafion®). On peut citer par exemple Sethuraman *et al.* [41] qui montrent que le biphenyl sulfone (BPSH) se décompose complètement en 24h, alors que le Nafion® 112 ne perd qu'à peine 20% de sa masse dans les mêmes conditions après 4j de vieillissement (les membranes sont échangées Fe^{2+} puis placées dans une solution d'H_2O_2 3% à 80°C, qui est renouvelée toutes les 24h). Zhang *et al.* [42] comparent le sPEEK et le Nafion® 1135 et montrent que le sPEEK noircit et se désagrège en de nombreux fragments après une heure, alors que le Nafion® est encore intact après 24h du même traitement.

Pourtant, **l'impact de la dégradation chimique du sPEEK sur sa durabilité et ses performances en pile** n'a jamais vraiment été étudié.

Cette étude comporte en effet un certain nombre de verrous :

- **Difficulté de diagnostic *in situ*** (pendant le fonctionnement) : pour le Nafion®, la dégradation chimique est quantifiable en mesurant dans les eaux en sortie de pile le taux de fluorures provenant de la dégradation des chaînes perfluorées. Une telle méthode de mesure n'est pas possible pour le sPEEK qui ne contient pas de fluor. Même s'il est possible d'analyser les eaux en sortie de pile par infrarouge ou spectrométrie de masse, cette mesure est encore très ponctuelle et peu concluante (problème de pollution) [43].
- **Complexité du système** : L'hétérogénéité de fonctionnement de la pile rend l'analyse de la membrane difficile, car il faut distinguer :

  - Différence Anode/Cathode : La membrane doit faire face à un milieu oxydant à l'anode et réducteur à la cathode. Suivant les conditions d'utilisation, il peut aussi y avoir une différence de pression et d'hydratation entre les deux électrodes conduisant à une sollicitation mécanique et un gonflement hétérogènes.
  - A la surface de la membrane, une distinction doit être faite entre la surface située sous une dent (sollicitation mécanique) ou un canal (concentration plus importante des réactifs) qui ne seront pas soumis à la même humidité relative et degré de gonflement.
  - Dans un canal (ou sous une dent), le fonctionnement est aussi hétérogène entre l'entrée et la sortie des gaz, car la consommation des réactifs et la production d'eau ont lieu progressivement le long du canal (de l'entrée vers la sortie).
- **Multiplication des paramètres** : Les conditions de test des membranes *in situ* sont particulièrement variées. Il est par exemple possible d'ajuster la pression, le débit, l'hydratation et la nature des gaz ainsi que la température de cellule. Chacun de ces paramètres a de nombreux effets sur les propriétés de la membrane (gonflement, conductivité, perméabilité aux gaz, tenue mécanique…) et plus généralement sur le fonctionnement de l'AME. Il est donc difficile de faire varier un seul de ces paramètres sans modifier complètement la nature du système étudié.

Le premier chapitre a donc pour but de mieux comprendre le fonctionnement global de la pile, et plus particulièrement du cœur de pile. En étudiant l'effet de différentes conditions d'utilisation, il apparaît que le transport de l'eau dans l'AME est un point déterminant des performances et de la durabilité de la pile. L'accent est mis sur l'impact de la stœchiométrie des gaz (ajustement du débit) sur la durabilité et les performances de la membrane en pile. Cette étude est faite en utilisant des outils de diagnostic variés qui permettent de mettre en évidence l'hétérogénéité de fonctionnement de la pile. La comparaison entre les membranes poly-aromatiques et le Nafion® permet de mieux comprendre le fonctionnement du cœur de pile et de proposer des pistes, tant au niveau des conditions d'utilisation que de la conception de la membrane, pour améliorer les performances.

Ces premiers travaux ne permettent pas de mettre en évidence l'effet d'une éventuelle dégradation chimique de la membrane pour les raisons citées plus haut. Une approche originale est donc adoptée dans le second chapitre. Afin de simplifier le système, la

membrane est traitée en conditions de laboratoire (traitement dit *ex situ,* dans H_2O_2 sous forme vapeur et liquide) et les propriétés de tenue mécanique, gonflement et conduction des protons sont analysées. Afin de connaître l'effet d'un tel traitement sur les performances et la durabilité en pile, des membranes traitées sont testées *in situ*.

Références

[1] Transfer.net, http://www.transfert.net/Quand-le-declin-de-la-production. 2003-consulté le 19/05/11.

[2] ASPO, http://www.peakoil.net. consulté le 2/01/2012.

[3] WWF-France, Newsletter Empreinte Ecologique 4. 2009.

[4] WWF-International, Climate solutions, WWF's vision for 2050. 2007.

[5] M.F. Strong, Energy, environment and development. Energy Policy, 1992. 20(6): p. 490-494.

[6] I. Dincer and M.A. Rosen, Sustainability aspects of hydrogen and fuel cell systems. Energy for Sustainable Development, 2011. In Press, Corrected Proof.

[7] M. Granovskii, I. Dincer, and M.A. Rosen, Environmental and economic aspects of hydrogen production and utilization in fuel cell vehicles. Journal of Power Sources, 2006. 157(1): p. 411-421.

[8] RDT-Info, Pile à combustible - La fée hydrogène : l'énergie de demain ? 2005.

[9] R. Galley and C. Gatignol, Rapport sur les perspectives offertes par la technologie de la pile à combustible. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 2001. n°3216.

[10] L. Antoni, Cours : Les piles à combustible. Ecole Energies et Recherches, 2006.

[11] G. Crawley, Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells. Fuel Cell Today, 2006.

[12] Q. Li, et al., Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100°C. Chemistry of Materials, 2003. 15(26): p. 4896-4915.

[13] J. Zhang, et al., High temperature PEM fuel cells. J. Power Sources, 2006. 160(2): p. 872-891.

[14] S. Bose, et al., Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. Progress in Polymer Science, 2011. 36(6): p. 813-843.

[15] A. Hermann, T. Chaudhuri, and P. Spagnol, Bipolar plates for PEM fuel cells: A review. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. 30(12): p. 1297-1302.

[16] X.Z. Yuan, et al., Bipolar plates for PEM fuel cells - From materials to processing. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2005. 8(4): p. 257-267.

[17] J. Andre, Optimisation des propriétés de conduction électrique et de passivité d'acierd inoxydables pour la réalisation de plaques bipolaires de pile à combustible de type PEMFC Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2007.

[18] M. Ji and Z. Wei, A Review of Water Management in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. Energies, 2009. 2(4): p. 1057-1106.

[19] S. Shimpalee, U. Beuscher, and J.W. Van Zee, Analysis of GDL flooding effects on PEMFC performance. Electrochimica Acta, 2007. 52(24): p. 6748-6754.

[20] S. Litster and G. McLean, PEM fuel cell electrodes. Journal of Power Sources, 2004. 130(1-2): p. 61-76.

[21] Y. Paik, et al., Influence of water and degree of sulfonation on the structure and dynamics of SPEEK studied by solid-state 13C and 1H NMR. Polymer, 2009. 50(12): p. 2664-2673.

[22] G. Alberti, et al., Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110-160 degrees C). J. Membr. Sci., 2001. 185(1): p. 73-81.

[23] M. Marrony, et al., Durability study and lifetime prediction of baseline proton exchange membrane fuel cell under severe operating conditions. Journal of Power Sources, 2008. 182(2): p. 469-475.

[24] T. Madden, et al., Degradation of Polymer-Electrolyte Membranes in Fuel Cells I. Experimental. Journal of The Electrochemical Society, 2009. 156(5): p. B657-B662.

[25] M. Aoki, H. Uchida, and M. Watanabe, Novel evaluation method for degradation rate of polymer electrolytes in fuel cells. Electrochem. Commun., 2005. 7(12): p. 1434-1438.

[26] J. Healy, et al., *Aspects of the Chemical Degradation of PFSA Ionomers used in PEM Fuel Cells*. 2005, WILEY-VCH Verlag. p. 302-308.

[27] B. Smitha, S. Sridhar, and A.A. Khan, Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications--a review. Journal of Membrane Science, 2005. 259(1-2): p. 10-26.

[28] M. Casciola, et al., On the decay of Nafion proton conductivity at high temperature and relative humidity. Journal of Power Sources, 2006. 162(1): p. 141-145.

[29] J.A. Kerres, Development of ionomer membranes for fuel cells. Journal of Membrane Science, 2001. 185(1): p. 3-27.

[30] F. Bauer, S. Denneler, and M. Willert-Porada, Influence of temperature and humidity on the mechanical properties of Nafion® 117 polymer electrolyte membrane. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005. 43(7): p. 786-795.

[31] H.T. Wang, et al., Nafion-bifunctional silica composite proton conductive membranes. Journal of Materials Chemistry, 2002. 12(4): p. 834-837.

[32] P.L. Antonucci, et al., Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion®-silica electrolyte for high temperature operation. Solid State Ionics, 1999. 125(1-4): p. 431-437.

[33] B. Bauer, et al., Electrochemical characterisation of sulfonated polyetherketone membranes. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2000. 3(2): p. 93-98.

[34] M. Schuster, et al., Sulfonated poly(phenylene sulfone) polymers as hydrolytically and thermooxidatively stable proton conducting ionomers. Macromolecules, 2007. 40(3): p. 598-607.

[35] T. Kobayashi, et al., Proton-conducting polymers derived from poly(ether-etherketone) and poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene). Solid State Ionics, 1998. 106(3-4): p. 219-225.

[36] J.T. Wang, et al., A H_2/O_2 fuel cell using acid doped polybenzimidazole as polymer electrolyte. Electrochimica Acta, 1996. 41(2): p. 193-197.

[37] V. Deimede, et al., Miscibility Behavior of Polybenzimidazole/Sulfonated Polysulfone Blends for Use in Fuel Cell Applications. Macromolecules, 2000. 33(20): p. 7609-7617.

[38] S. Stucki, et al., PEM water electrolysers: evidence for membrane failure in 100kW demonstration plants. Journal of Applied Electrochemistry, 1998. 28(10): p. 1041-1049.

[39] J. Roziere and D.J. Jones, Non-fluorinated polymer materials for proton exchange membrane fuel cells. Annual Review of Materials Research, 2003. 33: p. 503-555.

[40] M. Aoki, et al., Durability of novel sulfonated poly(arylene ether) membrane in PEFC operation. Electrochem. Commun., 2006. 8(9): p. 1412-1416.

[41] V.A. Sethuraman, et al., Durability of Perfluorosulfonic Acid and Hydrocarbon Membranes: Effect of Humidity and Temperature. Journal of The Electrochemical Society, 2008. 155(2): p. B119-B124.

[42] L. Zhang and S. Mukerjee, Investigation of Durability Issues of Selected Nonfluorinated Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Application. Journal of The Electrochemical Society, 2006. 153(6): p. A1062-A1072.

[43] C. Perrot, Mécanismes de dégradation des membranes polyaromatiques sulfonées en pile à combustible. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2006.

Chapitre I

Influence de la stoechiométrie des gaz sur les performances en pile et leur évolution.

Etudes de membranes poly-aromatiques et du Nafion®

A. La gestion de l'eau en pile – Bibliographie.....31

A.1. Méthodes de caractérisations in situ des PEMFC.....31

A.1.1. Courbe de polarisation d'une PEMFC.....32

A.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....33

A.1.2.1. Principe de la SIE.....34

A.1.2.2. Interprétation des spectres.....35

A.2. Problématique de la gestion de l'eau.....39

A.3. Le transport des protons et de l'eau dans l'AME.....40

A.3.1. Le transport des protons dans la membrane.....40

A.3.2. Les flux d'eau dans l'AME.....42

A.3.2.1. L'électro-osmose.....43

A.3.2.2. La rétro-diffusion.....45

A.4. Influence des conditions opératoires sur les flux d'eau.....46

A.4.1. Influence de la température.....46

A.4.2. Influence de l'hygrométrie des gaz.....48

A.4.3. Influence de la stœchiométrie des gaz.....50

B. Influence de la stœchiométrie des gaz sur les flux d'eau et les performances en pile d'une membrane sPEEK.....55

B.1. Impact of gas stoichiometry on water management and fuel cell performance of a sPEEK membrane.....55

B.1.1. Introduction.....55

B.1.2. Experimental Section.....58

B.1.2.1. Membranes and MEAs.....58

B.1.2.2. Fuel cell tests.....58

B.1.2.3. Polarization curves.....60

B.1.2.4. Impedance spectroscopy.....61

B.1.2.5. Water collection.....63

B.1.3. Results and discussion.....65

B.1.3.1. Influence of gas stoichiometry on fuel cell performances: characterizations at the beginning of the test.....65

B.1.3.2. Impact of gas stoichiometry on the fuel cell performance: lifespan evolution.....71

B.1.4. Conclusion 77

B.2. Mise en évidence de l'impact de l'hétérogénéité de fonctionnement de l'AME sur les performances de la membrane sPEEK en pile 79

B.2.1. Essai en stœchiométrie 4/1,5 79

B.2.2. Redémarrage de la pile 81

B.2.3. Essai en contre-flux 83

B.3. Analyse des membranes sPEEK en fin de test 85

C. Cas du poly(sulfure sulfone) sulfoné ($sPSSO_2$) 87

C.1. Caractéristiques de la membrane 87

C.2. Méthodes expérimentales 87

C.3. Caractérisations en début de test 89

C.4. Evolution en cours de test 93

C.5. Conclusion des tests sur le $sPSSO_2$ 94

D. Conclusion 96

Références 98

Le but de ce chapitre est de mettre en évidence l'impact des conditions opératoires et de la nature chimique de la membrane sur les performances et la durabilité de la pile. Un transport de l'eau optimum dans l'AME est un point essentiel pour le bon fonctionnement de la pile. La première partie est donc une bibliographie sur la gestion de l'eau en pile. Elle permet d'introduire des méthodes de caractérisation classiques de l'état de la pile en fonctionnement et de détailler l'impact des conditions opératoires sur les différents flux d'eau dans l'AME. La seconde partie est consacrée à l'étude de l'impact d'un changement de stœchiométrie des gaz sur des cellules élémentaires (appelées piles dans le reste du texte) fonctionnant avec une membrane poly-aromatique de type sPEEK ou Poly(Sulfure Sulfone) sulfoné ($sPSSO_2$), ou perfluorée comme le Nafion®. La comparaison entre les différents types de membranes permet de mettre en évidence le fait qu'un mauvais transport de l'eau dans les membranes poly-aromatiques entraîne de moins bonnes performances en pile pour ces dernières.

A. La gestion de l'eau en pile – Bibliographie

A.1. Méthodes de caractérisations in situ des PEMFC

Comme déjà présenté précédemment, le fonctionnement de la PEMFC est basé sur l'oxydation de l'hydrogène à l'anode alors qu'à la cathode la réduction de l'oxygène consomme protons et électrons pour produire de l'eau. La réaction globale est
$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ + Chaleur + Electricité.

Quand la pile débite un courant, le potentiel théorique E_{Th} (1,18V à 80°C) n'est jamais atteint en raison de plusieurs phénomènes dissipant de l'énergie (chutes de tension) appelés « surtensions » [1]:
- surtensions d'activation η_a dues au transfert de charges (caractère plus ou moins lent des réactions à l'interface électrode-électrolyte),
- surtension ohmique η_{ohm} correspondant au transfert des ions dans l'électrolyte et au transfert des électrons dans divers matériaux tels que les plaques monopolaires ou aux interfaces

- surtension de concentration η_{conc} due à la diminution de concentration des réactifs au niveau des sites catalytiques.

Le potentiel réel E_{PAC} aux bornes de la pile s'écrit alors $E_{PAC} = E_{Th} - \eta_a - \eta_{ohm} - \eta_{conc}$. (I.1)

Ces surtensions ont théoriquement lieu à l'anode comme à la cathode mais elles sont prépondérantes à la cathode où les cinétiques de réaction sont plus lentes [2].

A.1.1. Courbe de polarisation d'une PEMFC

En pratique, le fonctionnement de la pile à combustible est régulé par le courant délivré, qui détermine alors la tension correspondante entre chaque électrode ainsi que la quantité de réactifs nécessaire. Un balayage en courant et la mesure de la réponse en tension correspondante permettent de tracer la courbe de polarisation dont l'allure caractéristique est présentée en Fig.I.1. La tension mesurée en chaque point de la courbe correspond à E_{PAC} et dépend donc de l'ensemble des surtensions décrites précédemment.

Une courbe de polarisation comporte 3 régions principales. Dans la zone des plus faibles densités de courant (< 200mA.cm^{-2} sur la figure), une augmentation de la densité de courant a pour effet une forte diminution de la tension. La plupart de ces pertes sont dues aux surtensions d'activation, c'est-à-dire à la cinétique très lente de la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode. Pour des densités de courant intermédiaires (200 à 1200mA.cm^{-2} sur la figure), il est communément admis que la chute de potentiel est due à la résistance ohmique de l'AME qui à partir de ces densités de courant devient significative et provient principalement de la résistance de l'électrolyte au flux d'ions H^+ et de la résistance des électrodes au flux d'électrons (surtensions ohmiques). A haute densité de courant (>1200mA.cm^{-2}), les effets de transport de masse sont prépondérants. Ils sont dus aux limitations de transport des gaz réactifs dans la structure poreuse des couches de diffusion et catalytiques (surtensions de concentration). Les performances de la pile chutent alors de nouveau rapidement [3, 4].

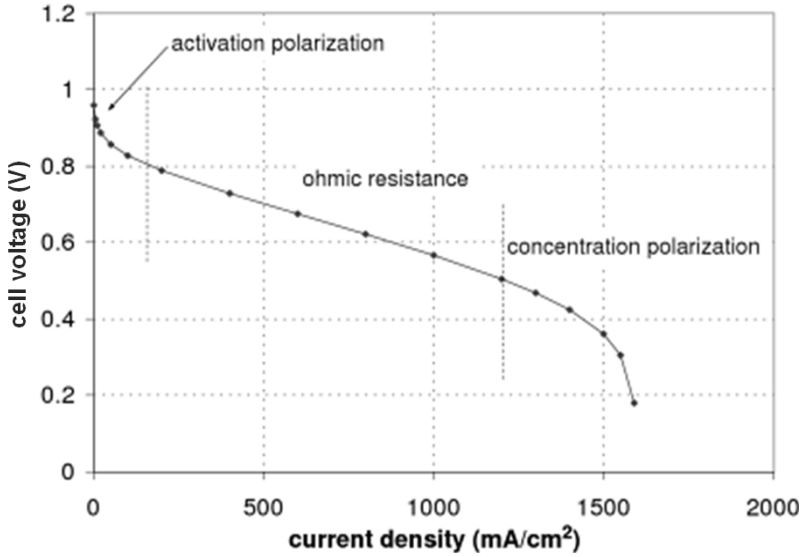


Figure I.1 : Exemple d'une courbe de polarisation en PEMFC [5]

Les courbes de polarisation procurent donc une information qui correspond à une réponse globale moyenne combinant l'ensemble des paramètres qui régissent les performances de la pile. Elles ne peuvent renseigner sur la performance d'un élément de la pile en particulier (membrane, électrodes), d'autant plus que le fonctionnement est hétérogène dans le plan et dans l'épaisseur. On n'a donc qu'une vision globale de la contribution de l'ensemble des surtensions, qu'il est plus aisé de caractériser par spectroscopie d'impédance électrochimique [1].

A.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance est une technique de caractérisation usuelle pour comprendre le comportement des piles à combustible. Elle permet théoriquement de séparer les phénomènes physiques et électrochimiques qui ont des constantes de temps caractéristiques distinctes. La SIE donne accès à des paramètres électrochimiques inaccessibles sur les courbes de polarisation, tels que les résistances de l'ionomère de l'AME, du transfert de charges (échange des électrons entre le réactif adsorbé à la surface du catalyseur, et le catalyseur) ou encore du transport de masse (diffusion des réactifs vers les sites catalytiques).

A.1.2.1. Principe de la SIE

La SIE peut être réalisée en mode galvano-dynamique (variation du courant) ou en potentio-dynamique (variation de la tension). Le principe de la SIE en mode galvano-dynamique (mode retenu dans le cadre de ces travaux) est plus précisément décrit ci-après. Si l'on applique une perturbation sinusoïdale (de fréquence ω) sur la composante continue de l'intensité, l'expression de celle-ci devient :

$I(\omega t) = I_0 + \Delta I.\sin(\omega t)$. (I.2)

La tension mesurée est alors déphasée de φ et son expression est :

$V(\omega t) = V_0 + \Delta V.\sin(\omega t-\varphi)$. (I.3)

L'impédance du système s'écrit donc :

$Z(\omega) = (\Delta V/\Delta I).e^{j\varphi}$ (I.4) , qui peut s'exprimer sous la forme d'un nombre complexe :

$Z(\omega) = Re[Z(\omega)] + j.Im[Z(\omega)]$. (I.5)

Cette impédance peut être enregistrée en chaque point de fonctionnement et obtenue via un diagramme de Nyquist en faisant varier ω (représentation de la partie imaginaire de l'impédance $Z(\omega)$ en fonction de la partie réelle).

Le spectre d'impédance électrochimique caractéristique d'une pile en fonctionnement est présenté en Fig.I.2. Il est constitué de deux arcs de cercles (un arc de cercle pouvant inclure les contributions de plusieurs phénomènes électrochimiques ayant des constantes de temps proches). L'attribution des phénomènes ayant lieu à haute fréquence (de 10kHz à 1Hz - à gauche de la figure) ou à basse fréquence (<1Hz - à droite de la figure) est développée dans la partie suivante.

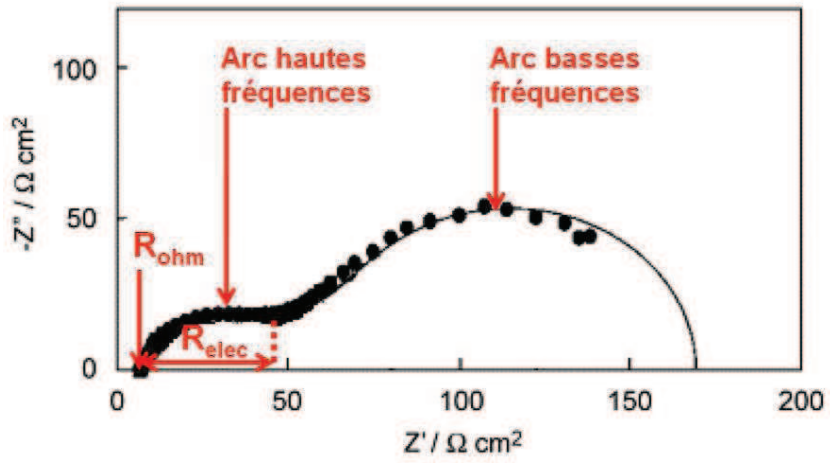


Figure I.2 : Exemple de spectre d'impédance électrochimique enregistré sur une PEMFC en un point de fonctionnement [6]

Dans la suite du document, les notations suivantes seront retenues : R_{ohm} représente la valeur de la partie réelle de l'impédance Z quand la partie imaginaire est nulle à haute fréquence, et R_{elec} la valeur du diamètre de l'arc des hautes fréquences.

A.1.2.2. Interprétation des spectres

R_{ohm}

R_{ohm} est attribuée à la somme des résistances ioniques de la membrane, et électronique des électrodes, plaques bipolaires, et contacts (contact électronique entre collecteur de courant et couche de diffusion mais aussi entre couche de diffusion et couche active). Ces trois dernières contributions étant souvent négligeables [4], R_{ohm} peut être considérée comme une grandeur caractéristique de la résistivité (et donc de la conductivité) de l'ionomère utilisé dans la pile [7, 8]. Neyerlin *et al.* [8] montrent en effet que le degré d'hydratation de l'ionomère est bien corrélé à la valeur de R_{ohm}. La figure I.3 illustre bien ce phénomène : R_{ohm} diminue quand l'humidité relative des gaz augmente. En effectuant un suivi du fonctionnement de la pile via les spectres d'impédance, il est possible de contrôler le degré moyen d'hydratation de l'ionomère (en hydratant plus ou moins les gaz) et donc d'optimiser la conductivité de la membrane (et in fine les performances de la pile).

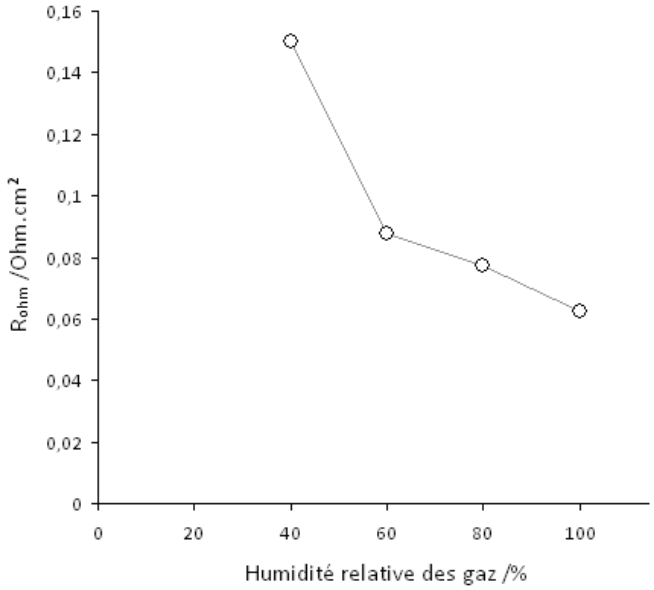


Figure I.3 : Evolution de R_{ohm} en fonction de l'humidité relative des gaz (valeurs extraites des travaux de Lee [9])

R_{elec}

La valeur du diamètre de l'arc à haute fréquence (R_{elec}) est quant à elle généralement attribuée aux réactions ayant lieu aux électrodes, plus particulièrement aux transferts de charges au niveau des sites catalytiques du catalyseur [7]. R_{elec} diminue quand la densité de courant augmente, et est d'autant plus faible que la surface développée d'électro-catalyseur est grande et que les catalyseurs sont efficaces.

Arc à basses fréquences

L'attribution de l'arc à basses fréquences (à droite sur le diagramme de Nyquist) est encore très discutée. Cette zone serait plutôt caractéristique du déplacement de matière (gaz) dans les électrodes, appelé « transport de masse ». Selon Bautista et Mueller [10, 11] l'arc à basse fréquence existe dans une pile H_2/Air mais disparaît quand la pile est utilisée en H_2/O_2. Dans ces études, cet arc à basses fréquences est donc attribué à une limitation de la diffusion de l'oxygène dans la couche de diffusion des électrodes en raison de la présence de molécules d'azote.

Si certains travaux semblent confirmer cette hypothèse [12], l'observation de la contribution à basses fréquences a aussi été observée en présence d'O_2 pur [13, 14]. Dans les deux cas

cet arc à basses fréquences est attribué à un problème de diffusion d'O_2. Il est dans le deuxième cas plutôt dû à une accumulation d'eau dans la couche de diffusion de la cathode. Ce noyage empêche l'accès de l'oxygène aux sites catalytiques et est responsable d'une chute des performances [14] (Fig.I.4).

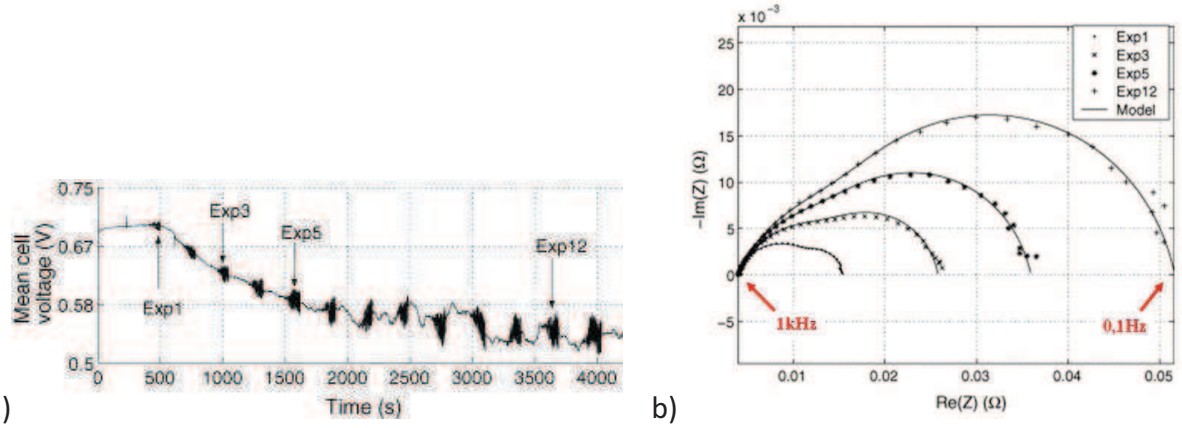


Figure I.4 : Détection d'un phénomène de noyage (a) par l'examen des performances du système et (b) par spectroscopie d'impédance à i=470mA.cm^{-2} [14]

Il semblerait pourtant que cet arc à basses fréquences ne soit pas seulement l'effet d'un mauvais transport de masse mais la combinaison de plusieurs contributions comprenant aussi une limitation due au transfert de charges [15]. En effet, on observe deux tendances sur cet arc à basses fréquences en augmentant l'intensité de la pile (Fig.I.5) [16]. A haute intensité (0,39 à 0,75A.cm^{-2}) (Fig.I.5b), l'arc de cercle augmente avec le courant en raison du noyage de la cathode [12, 17], et donc de l'abaissement de la concentration d'oxygène dans les couches catalytiques. Cette observation (problème de transport de masse des réactifs nécessaires au fonctionnement de la pile) est donc en accord avec les études citées plus haut. Par contre à faible intensité (de 0,04 à 0,32A.cm^{-2} dans le cas des mesures de Yuan *et al.* [16] – Fig.I.5a), l'augmentation de l'intensité a pour effet de diminuer le diamètre de l'arc à basses fréquences. Cette tendance est attribuée à la diminution de la résistance de transfert de charge de la réaction de réduction de l'oxygène [15, 18], dont la dépendance avec le potentiel de l'électrode est donnée par l'équation de Tafel [15, 19]. Ainsi à faible intensité, le transfert de charges est l'élément contrôlant le diamètre de l'arc à basses fréquences.

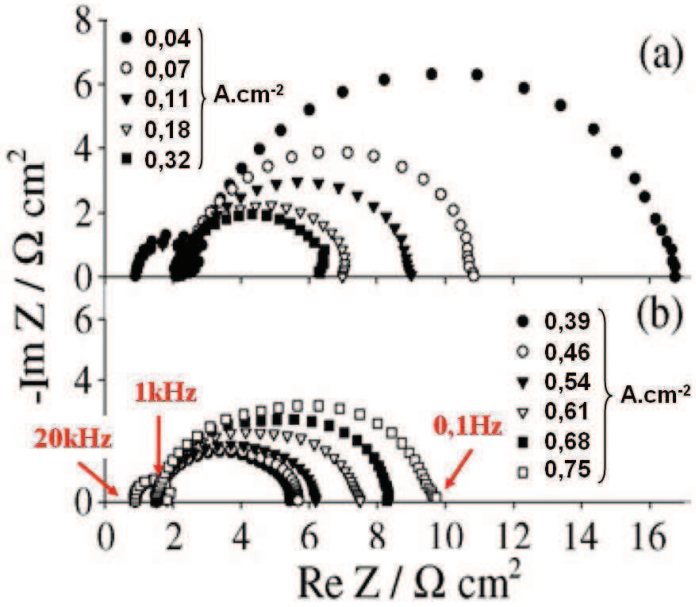


Figure I.5 : Evolution des spectres d'impédance en fonction du courant imposé à 50°C [16]

L'effet du transfert de charge sur l'aspect du spectre d'impédance de la pile est confirmé par les travaux de Liu *et al.* [20]. Il comparent des spectres d'impédance effectués en gaz secs et en gaz humides (Fig.I.6) et observent un arc à basses fréquences beaucoup plus important avec l'utilisation de gaz secs. Leur interprétation est que l'électrolyte présent dans la couche catalytique se contracte en s'asséchant. Il en résulte une diminution de la surface de l'électrolyte polymère entourant les sites catalytiques et donc de la surface active où la réaction peut avoir lieu. Le transfert de charge est donc perturbé et la résistance ohmique correspondante augmente.

Au-delà des considérations sur la surface d'électrolyte entourant le catalyseur, un mauvais transport des protons vers le catalyseur dans l'ionomère asséché peut aussi être responsable de la présence de l'arc à basses fréquences [14].

Un arc de cercle supplémentaire est également observé à très basses fréquences (~1mHz) en présence de gaz humides. Celui-ci est attribué par les auteurs au noyage de la cathode.

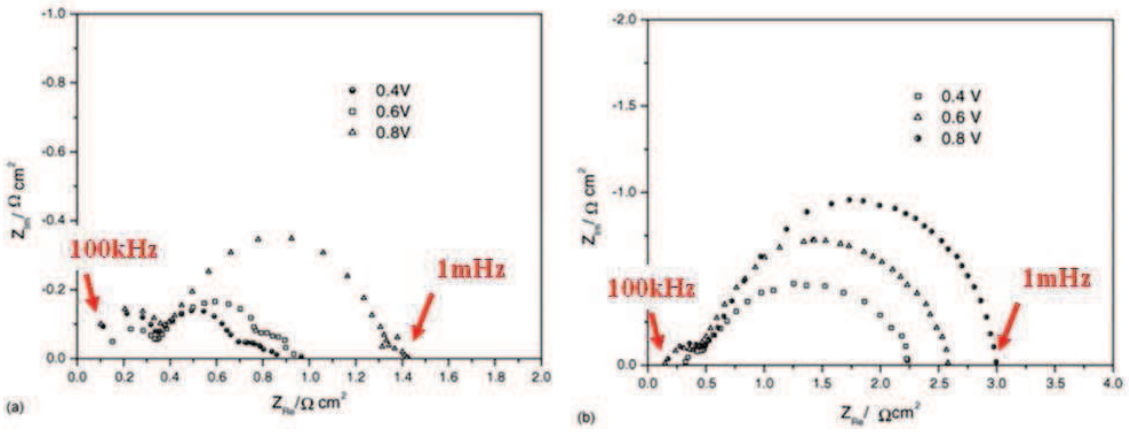


Figure I.6 : Spectres d'impédances effectués
(a) dans des conditions hydratées, (b) dans des conditions sèches [20]

En conclusion l'interprétation des phénomènes induits à basses fréquences diffère d'une publication à l'autre car ils peuvent être la combinaison de deux facteurs : transport de masse et transfert de charge. Par ailleurs, Andreaus *et al.* [17] remarquent qu'un noyage à la cathode peut coexister avec un assèchement à l'anode.

Généralement l'analyse des spectres d'impédance ne donne pas d'information sur les phénomènes impliqués à l'anode car la réaction d'oxydation de l'hydrogène est considérée comme très rapide, et n'est donc pas un facteur limitant observable [2].

A.2. Problématique de la gestion de l'eau

L'eau présente dans la pile provient de sa production par réduction de l'oxygène à la cathode, de l'éventuelle recombinaison des gaz suite à leur perméation à travers la membrane, ou encore de l'humidité véhiculée par les gaz qui l'alimentent. La gestion de l'eau dans le cœur de pile, c'est-à-dire le contrôle de sa répartition, est particulièrement importante car l'eau peut avoir des effets antagonistes sur les performances :

- L'électrolyte polymère possède une conductivité ionique d'autant plus élevée que sa teneur en eau est importante [21]. Une bonne hydratation de la membrane est donc nécessaire pour minimiser les pertes ohmiques et obtenir de bonnes performances.
- A l'inverse, la présence d'eau liquide en trop grande quantité dans les électrodes [22] ou dans les canaux des plaques bipolaires [23] peut gêner la diffusion des gaz vers les sites

catalytiques. Ces zones noyées ne produisent plus d'électricité et il s'en suit une hétérogénéité locale de gonflement et de fonctionnement et, comme on l'a vu en Fig.I.4.a), une chute brutale des performances [24]. Le noyage ainsi observé peut avoir plusieurs causes : des gaz en entrée déjà saturés en eau ne pouvant évacuer l'eau produite ; une mauvaise gestion des flux d'eau due au fonctionnement de la pile entraînant une accumulation d'eau (et/ou un assèchement local de l'ionomère) ; la création d'un gradient de température (la température est plus élevée du côté de l'électrode que des canaux) entraînant une condensation de l'eau et donc amplifiant le phénomène de noyage.

En termes de gestion de l'eau, une chute de performances de la pile, peut donc être attribuée à un noyage de la cathode (où l'eau est produite) ou à l'inverse à un assèchement de l'anode résultant en une résistance ionique excessive de la membrane (ou de l'électrode) côté anodique. Cette mauvaise répartition de l'eau peut avoir lieu de part et d'autre de la membrane, mais aussi entre l'entrée et la sortie des gaz d'un même côté de la membrane (entrée sèche et sortie hydratée par exemple). Comme de l'eau liquide est souvent observée à la surface de la cathode, son noyage est considéré comme étant la cause principale de la chute des performances de la pile [25-28]. Pourtant, quelques études prennent en considération le rôle de l'anode dans la gestion de l'eau et considèrent qu'un assèchement de l'anode et un noyage de la cathode peuvent avoir lieu simultanément en différents points de l'AME [29-32].
La gestion des flux d'eau dans la pile est donc un point capital pour obtenir de bonnes performances. Les différents flux et l'impact des conditions opératoires sur leur importance relative sont décrits dans les parties suivantes.

A.3. Le transport des protons et de l'eau dans l'AME

A.3.1. Le transport des protons dans la membrane

Les deux phénomènes transport des protons/transport de l'eau sont intimement liés : le transport des protons, responsable de la conductivité de la membrane, influence aussi le

transport de l'eau à travers l'AME. Le transport des protons dans la membrane est donc d'abord décrit dans cette partie pour guider les discussions à venir sur le transport de l'eau dans la pile.

Les mécanismes de transport des protons décrits dans cette partie ont été établis pour des membranes de type Nafion®, les recherches sur le transport de l'eau dans les membranes poly-aromatiques alternatives étant beaucoup plus rares.

Pour expliquer le transport des protons dans la membrane, plusieurs mécanismes sont proposés :

- La **diffusion surfacique** : Le proton est directement transféré d'un groupe sulfonique à un autre. Les sites sulfoniques étant situés à l'extrémité de chaînes pendantes mobiles, le mouvement des chaînes pendantes permet le rapprochement des sites sulfoniques et donc le transfert de protons [33]. Si la CEI du polymère est plus élevée, c'est-à-dire une plus grande densité de sites SO_3H, la distance entre sites sulfoniques est plus faible et le transport des protons amélioré. Le transport peut se faire le long d'une chaîne comme illustré en Fig.I.7 mais aussi d'une chaîne polymère à une autre.

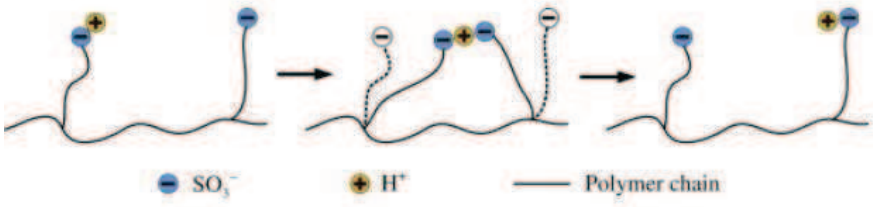


Figure I.7 : Principe de la diffusion surfacique d'un proton dans un ionomère [33]

- Le « **transport véhiculaire** » [34] : Le proton peut être transporté dans l'ionomère en se combinant à une molécule d'eau pour former des « ions eau-hydrogène » comme H_3O^+, $H_5O_2^+$ etc.
- Le « **transport dit de Grotthuss** » ou « diffusion de structure » [35, 36] : le proton saute directement d'une molécule d'eau à une autre par réarrangement des liaisons hydrogène, sans nécessiter de transport d'eau.

Figure I.8 : Principe des transports de type Grotthuss (a) et véhiculaire (b) [34]

La conductivité protonique résulte donc de la coexistence de ces 3 mécanismes de transport des protons, et il a été montré que leur importance relative varie avec l'hydratation de la membrane.

A très faible hydratation, l'eau dans la membrane est très liée aux groupes SO_3H [37] : il s'agit de l'eau de surface. Jiao *et al.* [33] expliquent que le transport des protons se fait donc via le processus de diffusion surfacique : ces derniers doivent « sauter » d'un site à l'autre pour migrer à travers la membrane. La dynamique est très lente et la conductivité associée est donc très faible.

Avec l'augmentation de la teneur en eau, le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane augmente et le transport véhiculaire apparaît. Les deux mécanismes véhiculaire et de Grotthuss sont prédominants même si la diffusion surfacique existe toujours. Il est difficile de faire la distinction entre ces deux mécanismes (véhiculaire et Grotthuss) mais Kreuer *et al.* [38] montrent que pour les plus hautes concentrations en eau, le coefficient de diffusion du proton dépasse celui de l'eau. A forte hydratation le transport des protons se fait donc préférentiellement via le mécanisme de Grotthuss, qui a lieu principalement dans l'eau située au cœur des zones hydrophiles (dont les caractéristiques sont très proches de l'eau pure) [38-40].

A.3.2. Les flux d'eau dans l'AME

L'eau est transportée par les canaux d'alimentation en gaz mais aussi à travers la membrane et les électrodes. L'eau ainsi disponible se trouve répartie au sein de la membrane via deux flux principaux qui sont détaillés dans les parties suivantes : l'électro-osmose et la rétro-diffusion (Fig.I.9).

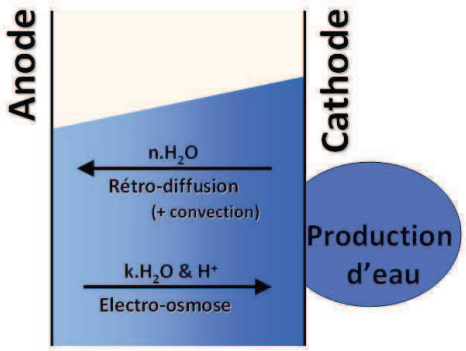


Figure I.9 : Représentation schématique des flux d'eau à travers la membrane [41]

A.3.2.1. L'électro-osmose

Le phénomène d'électro-osmose est directement lié au mécanisme de transport des protons : pendant le fonctionnement de la pile, les protons diffusent de l'anode vers la cathode, emmenant avec eux des molécules d'eau par association directe protons-eau [42] lors du transport véhiculaire. Le nombre moyen de molécules d'eau associées à un proton est appelé coefficient d'électro-osmose (noté K). Le flux d'eau J_{EO} (en $mol.m^{-2}.s^{-1}$), de l'anode vers la cathode, qui lui est associé, s'exprime ainsi :

$J_{EO}=K.i/F$ (I.6)

où i est la densité de courant et F la constante de Faraday ($9,6487.10^{7}C.kmol^{-1}$).

Les valeurs du coefficient d'électro-osmose rapportées dans la littérature semblent, pour un même matériau, dépendantes de la méthode de mesure utilisée [42-45]. Néanmoins ces travaux tendent à montrer que K augmente avec la teneur en eau (Fig.I.10). De nombreux travaux de modélisation [46-49] reprennent d'ailleurs l'expression de Springer *et al.* [50] validée pour le Nafion® : $K=2,5.\lambda/22$ où λ est le nombre de molécules d'eau par groupe sulfonique.

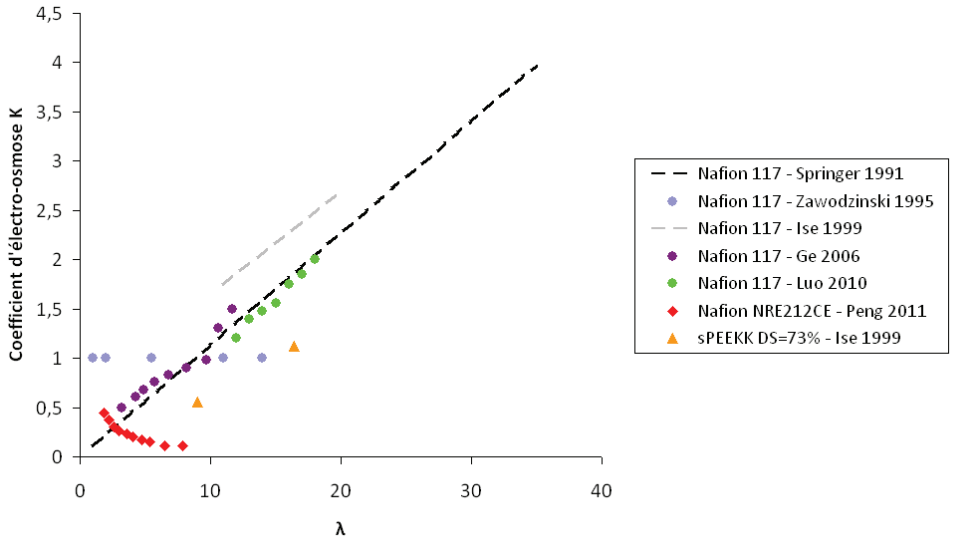


Figure I.10 : Synthèse des coefficients d'électro-osmose en fonction de leur teneur en eau rapportés dans la littérature pour différentes membranes (T≈25°C) [43, 50-55]

L'augmentation du coefficient d'électro-osmose avec la teneur en eau de la membrane est ici attribuée à une mobilité accrue des molécules d'eau, due en moyenne à une diminution des interactions eau-polymère dans des canaux gonflés par l'eau.

Les travaux de Peng *et al.* (données en rouge, Fig.I.10) [55] viennent mettre en question ces résultats. En effet, ils rappellent que le mécanisme de conduction de la membrane et donc le mode de transport des protons dans l'électrolyte varie en fonction de la teneur en eau. Ainsi, quand λ augmente, le transport des protons se fait préférentiellement via le mécanisme de Grotthuss au détriment du mécanisme véhiculaire. Peng propose une nouvelle méthode d'évaluation du coefficient d'électro-osmose permettant de s'affranchir des gradients de concentration d'eau à travers la membrane qui biaisent les mesures. Il mesure alors uniquement la contribution véhiculaire des protons, qui est seule responsable du transport de l'eau de l'anode vers la cathode. Ainsi, il met en évidence une diminution de K qui passe de 0,45 à 0,1 quand λ est multiplié par 4 (précisément de 1,8 à 7,9) dans une membrane Nafion®212 à 25°C.

Sachant que la gestion de l'eau au sein de la pile est un point clé de ses bonnes performances, une mesure précise des différents flux d'eau traversant la membrane est d'une importance capitale en vue d'une optimisation du dispositif. Alors que de nombreuses études s'accordent sur l'augmentation du coefficient d'électro-osmose avec la teneur en eau

de la membrane, Peng *et al* apportent ici une nouvelle idée et montrent que la compréhension du phénomène d'électro-osmose est encore controversée. La description du flux d'eau ayant lieu de la cathode vers l'anode, la rétro-diffusion, fait l'objet de la partie suivante.

A.3.2.2. La rétro-diffusion

L'eau dans la pile est produite à la cathode qui est donc souvent plus hydratée que l'anode. La formation d'un gradient de concentration d'eau entre la cathode et l'anode est à l'origine de la diffusion de l'eau à travers la membrane vers l'anode. Ce flux d'eau de la cathode vers l'anode, J_{RD}, est appelé flux de « rétro-diffusion » et s'exprime en $mol.m^{-2}.s^{-1}$ par :

$J_{RD}=- D_{H2O} .\nabla c_{H2O}$ (I.7) [33]

où D_{H2O} est le coefficient de diffusion de l'eau et ∇c_{H2O} le gradient de concentration molaire de l'eau dans la membrane. Le signe négatif dans l'équation (I.7) représente le fait que le flux de rétro-diffusion se fait toujours de la région la plus hydratée vers celle qui l'est moins.

Le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane dépend de son taux d'hydratation [56] et de la température de cellule [57]. Le flux de rétro-diffusion est inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane, car le gradient de concentration en eau est plus marqué quand la membrane est fine. Les paramètres à ajuster étant nombreux, les valeurs de rétro-diffusion rapportées dans la littérature varient beaucoup, parfois d'un facteur 10, pour une même membrane, [50, 58, 59].

Dans de nombreux travaux sur l'étude du transport de l'eau à travers la membrane, seul le phénomène de diffusion précédemment décrit est pris en compte lorsqu'il est question de rétro-diffusion. Cependant un autre phénomène, appelé convection (ou souvent en anglais « *hydraulic permeation* »), participe aussi à la rétro-diffusion [60].

La membrane étant hydratée de façon hétérogène (par exemple très hydratée à la cathode où l'eau est produite, et plus sèche à l'anode), son gonflement l'est tout autant. Ainsi, en se basant sur le modèle structural de Gierke [61], il y a à l'anode des clusters hydrophiles de petite taille (forte concentration de groupes ioniques), alors qu'ils sont plus gonflés à la cathode (groupes ioniques plus dilués). Le gonflement résulte de l'équilibre entre la pression

osmotique des espèces ioniques et la force élastique de la matrice qui a tendance à en limiter l'expansion. Eikerking et Meier [52] expliquent qu'il se forme alors un gradient de forces élastiques dans le squelette polymère qui est responsable d'une partie du flux d'eau de la cathode vers l'anode. Ce phénomène de convection dépend de la technique de mise en forme de la membrane et de sa teneur en eau [62]. Les deux phénomènes sont fréquemment inclus sous le terme de rétro-diffusion [60].

A.4. Influence des conditions opératoires sur les flux d'eau

Le flux net d'eau en un point de l'écoulement de l'AME dépend des conditions opératoires appliquées à la PEMFC, telles que la température de la cellule, l'humidité relative des gaz, leur stœchiométrie (rapport entre les débits de gaz envoyés et les débits de gaz nécessaires à la réaction électrochimique) et leur pression. La partie suivante s'attache à décrire l'influence des conditions opératoires sur les flux d'eau et l'impact sur les performances de la pile. L'influence de la pression des gaz ne sera pas étudiée car même si une différence de pression entre anode et cathode peut endommager la membrane, Yan *et al.* [63] ont montré qu'elle n'a pas d'effet significatif sur les flux d'eau.

A.4.1. Influence de la température

L'influence de la température sur l'électro-osmose et la rétro-diffusion a été modélisée à plusieurs reprises.

Hamel et Fréchette [31] proposent une modélisation basée sur la prépondérance de l'électro-osmose à basse température (<70°C), et de la rétro-diffusion à plus haute température. Ils suggèrent que pour une teneur en eau constante, la rétro-diffusion augmente avec la température pour devenir prépondérante face à l'électro-osmose qui elle reste constante (il se base sur le coefficient d'électro-osmose égal à 1 proposé par Zawodzinski, en bleu Fig.I.10) [51]. A basse température, le gonflement de la membrane est probablement trop faible et le coefficient de diffusion trop limité (<0,5cm².s^{-1}) pour permettre un flux de rétro-diffusion important. Ainsi à basse température, l'électro-osmose l'emporte sur la rétro-diffusion. Dans ces conditions, on observe un fort gradient d'eau entre

l'anode et la cathode, mais qui ne peut être diminué par le flux de rétro-diffusion. Il s'en suit un assèchement à l'anode, ce qui a un impact significatif sur les performances de la pile même avec une cathode saturée en eau. Au contraire, à température plus élevée, la rétro-diffusion l'emporte sur l'électro-osmose et la répartition d'eau dans la membrane est plus homogène. La membrane (et notamment l'anode) est alors mieux hydratée, la conductivité est améliorée et les performances augmentent (Fig.I.11).

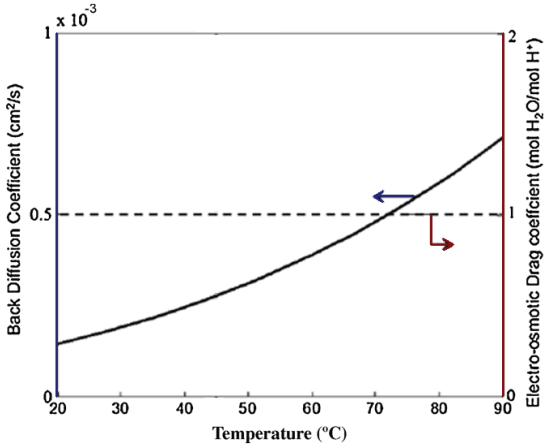


Figure I.11 : Coefficients de rétrodiffusion et d'électro-osmose en fonction de la température pour une membrane Nafion® totalement hydratée (λ=14) [31]

Contrairement à une des hypothèses d'Hamel, de nombreux travaux mettent en évidence une augmentation du coefficient d'électro-osmose avec la température [43, 54, 64-66] (Fig.I.12).

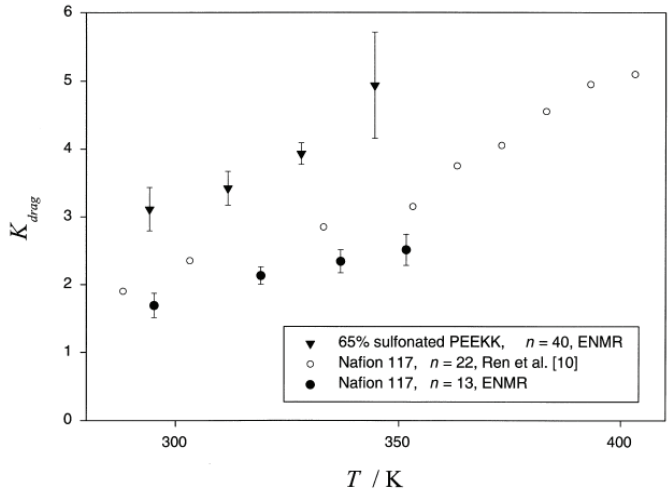


Figure I.12 : Coefficients d'électro-osmose en fonction de la température pour différentes membranes [43]

Néanmoins, la théorie d'Hamel (prépondérance de l'électro-osmose à basse température et de la rétro-diffusion à haute température) reste pertinente car même si l'électro-osmose est dépendante de la température, plusieurs études expérimentales [67-70] montrent malgré tout que le phénomène de rétro-diffusion s'amplifie et devient prépondérant à haute température. Pour preuve, la fraction d'eau collectée à l'anode augmente avec la température de cellule. Par exemple, Büchi *et al.* [67] observent sur du Nafion® 115 que la fraction d'eau collectée à l'anode passe de 5 à 30% par une élévation de la température de fonctionnement de la cellule de 40 à 75°C (Fig.I.13)

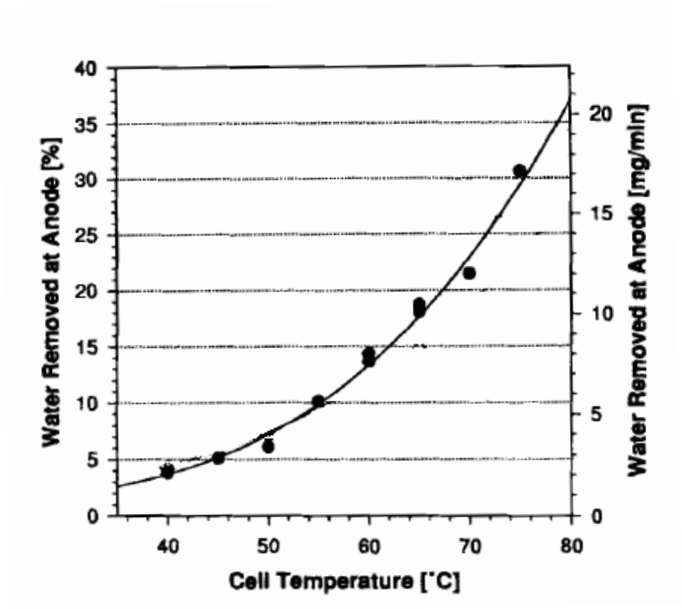


Figure I.13 : Fraction d'eau produite collectée à l'anode en fonction de la température de cellule (Nafion®115, fonctionnement en H_2/air, st=1,6/1,7, i=200mA.cm^{-2}, P=1,0/1,7atm) [67]

Il en résulte donc une modification significative du profil de l'eau dans la membrane. Sachant que l'évacuation de l'eau dans les électrodes est facilitée si la température augmente (diminution de la tension de surface et de la viscosité de l'eau), le noyage de la cathode est plus facilement évité à haute température [25].

A.4.2. Influence de l'hygrométrie des gaz

Afin de mieux contrôler la répartition de l'eau dans la pile, une solution est d'optimiser l'hygrométrie des gaz qui alimentent la cellule. Une augmentation de l'humidité relative en entrée d'une électrode peut être profitable au système en améliorant l'hydratation de la

membrane et de l'autre électrode par diffusion d'eau dans la membrane. Cependant, une augmentation excessive de l'humidité relative en entrée d'une électrode peut aussi noyer cette électrode. L'hygrométrie des deux gaz ayant une influence sur la répartition de l'eau dans la pile (gradient) et donc sur ses performances, cette hygrométrie doit être optimisée pour les deux gaz en parallèle.

Yan *et al.* [63] proposent plusieurs combinaisons d'hydratation des gaz présentées en Fig.I.14.

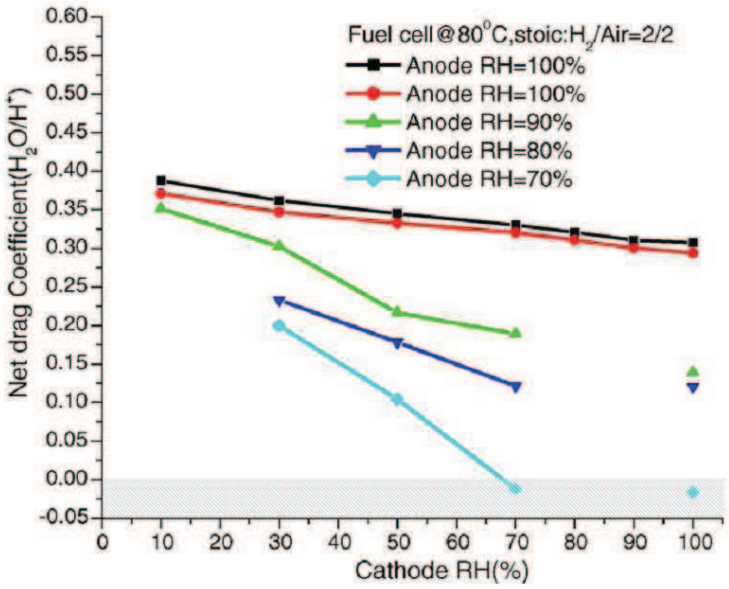


Figure I.14 : Flux net d'eau de l'anode vers la cathode (intégrant les phénomènes de diffusion et d'électro-osmose) exprimé en nombre de molécules d'eau par proton en fonction de l'HR des gaz (i=500mA.cm^{-2}) [63]

Par exemple, si l'hydrogène est saturé en eau à l'anode (100%HR), et que l'humidité relative de l'air est augmentée à la cathode, le gradient n'est alors que très peu modifié car la cathode est toujours hydratée par la production d'eau provenant de la réduction de l'oxygène, quelles que soient les conditions opératoires. Le flux d'eau de l'anode vers la cathode reste donc presque inchangé et relativement élevé, pouvant éventuellement provoquer le noyage de la cathode.

Par contre, si on se place à 70%HR en entrée à l'anode, l'augmentation de l'humidité relative à la cathode affecte le gradient de manière plus significative jusqu'à aboutir à une inversion

du flux net d'eau qui s'opère alors de la cathode vers l'anode (valeurs négatives sur le graphique I.14). Des effets similaires sont observés par de nombreux auteurs [69, 71-73]. On peut alors collecter jusqu'à 55% de l'eau à l'anode dans les conditions extrêmes 0/90%HR [71]. La rétro-diffusion est alors suffisante pour hydrater l'anode et permettre à la pile de bien fonctionner.

A.4.3. Influence de la stœchiométrie des gaz

Le terme de stœchiométrie des gaz correspond au rapport entre les débits de gaz envoyés et les débits de gaz nécessaires à la réaction électrochimique. Un fonctionnement en stœchiométrie égale à 1 signifie que l'on fournit la quantité de gaz strictement nécessaire pour la réaction. Un fonctionnement en stœchiométrie 2 signifie que l'on fournit deux fois plus de réactifs que nécessaire. Si la stœchiométrie est inférieure à 1, on parle de sous-stœchiométrie et la quantité de gaz fournie n'est pas suffisante pour le bon fonctionnement de la pile. En pratique, on se place généralement à une stœchiométrie d'au moins 1,2 afin qu'il reste assez de gaz non consommé en sortie de pile pour évacuer l'eau produite qui se condense dans les canaux de distribution des gaz.

Plusieurs études [63, 67-69, 72] montrent que le flux net d'eau dans la membrane est particulièrement affecté par un changement de stœchiométrie à l'anode en travaillant avec du dihydrogène sec. La fraction d'eau collectée à l'anode par rapport à l'ensemble de l'eau collectée peut d'ailleurs être représentée comme une fonction linéaire croissante de la stœchiométrie de l'hydrogène (pour une même membrane et dans les mêmes conditions opératoires) (Fig.I.15). On peut noter de façon complémentaire sur cette figure l'augmentation de la quantité d'eau collectée à l'anode lorsque la température de la cellule augmente, telle que décrite précédemment.

L'effet de l'augmentation de la stœchiométrie de l'hydrogène peut être interprété comme un assèchement prononcé de la membrane côté anode [68] dû au fort débit de gaz secs, assèchement qui amplifie le gradient de concentration d'eau à travers la membrane. Le flux de rétro-diffusion est alors augmenté [67], ce qui explique la plus grande fraction d'eau collectée à l'anode.

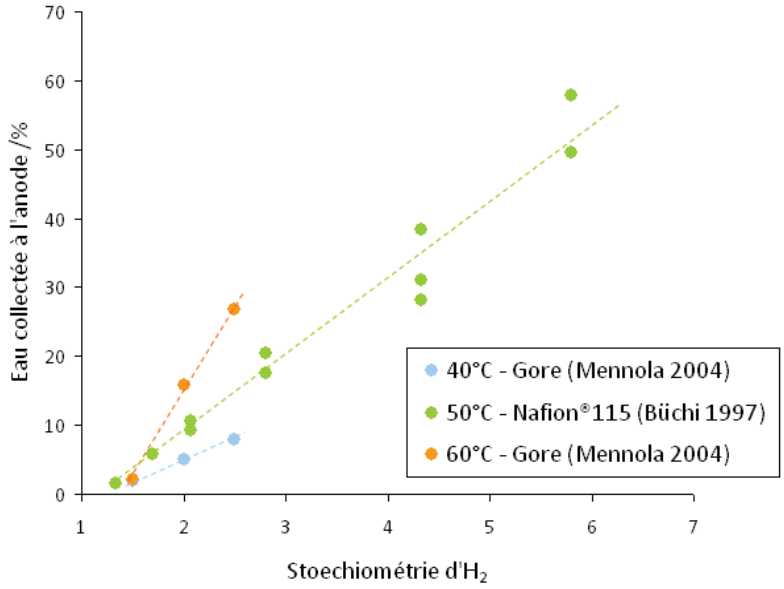


Figure I.15 : Pourcentage d'eau collectée à l'anode (i=200mA.cm^{-2}, H_2/Air secs, stœchiométrie de l'air non contrôlée, tests effectués sur une membrane Gore® -membrane de type PFSA- à 40 et 60°C, sur une membrane Nafion® 115 à 50°C) [67, 68]

L'augmentation de la stœchiométrie à l'anode semble donc avoir deux effets intimement liés :

- assèchement de la membrane à l'anode dû à l'augmentation du débit de gaz sec
- création d'un gradient plus marqué et donc flux de rétro-diffusion plus important, qui ne parvient cependant pas à réhydrater la membrane côté anode, (sans quoi le gradient disparaît par définition) car l'eau provenant de la rétro-diffusion est rapidement évacuée par le fort débit de gaz sec.

On peut supposer que l'eau évacuée par le fort débit de gaz augmente progressivement l'hydratation de ce gaz arrivé sec à l'entrée de la cellule. Cette hydratation du gaz lors de son passage dans la cellule implique alors fatalement une hétérogénéité d'hydratation de la membrane entre l'entrée et la sortie du gaz.

Pour mettre en lumière ce comportement, il est possible en reprenant les données de Büchi présentées dans la figure I.15, de calculer et tracer l'humidité relative de l'hydrogène en sortie de cellule en fonction de la stœchiométrie (Fig.I.16). Les calculs sont détaillés en annexe 1.

On remarque que rapidement l'humidité relative atteint un seuil (~80%HR) qui évolue peu au-delà de S_{H_2}≈3. Dans la limite des stœchiométries explorées par ces travaux (maximum 6)

un équilibre semble donc s'établir pour l'humidité relative du gaz en sortie de cellule, correspondant alors à un gaz qui ne peut assécher l'AME dans la zone de sortie du gaz. Attention, ce seuil de 80%HR est probablement sous estimé, car on considère que le gaz est sec en tous points à la cathode et que les pressions sont égales de part et d'autre de la membrane pour simplifier le système. Il s'agit ici d'un calcul sur l'ensemble de la membrane. Pourtant, l'air s'humidifie le long des canaux à la cathode (formation de l'eau), et la pression de l'air est supérieure à celle de l'hydrogène. La combinaison de ces deux paramètres peut favoriser la diffusion de l'eau vers l'anode à la sortie des gaz, pour que l'HR de l'hydrogène en sortie se rapproche de 100% (Büchi précise d'ailleurs que la quantité d'eau collectée à l'anode est très proche de la quantité d'eau théorique contenue dans le gaz 100% hydraté).

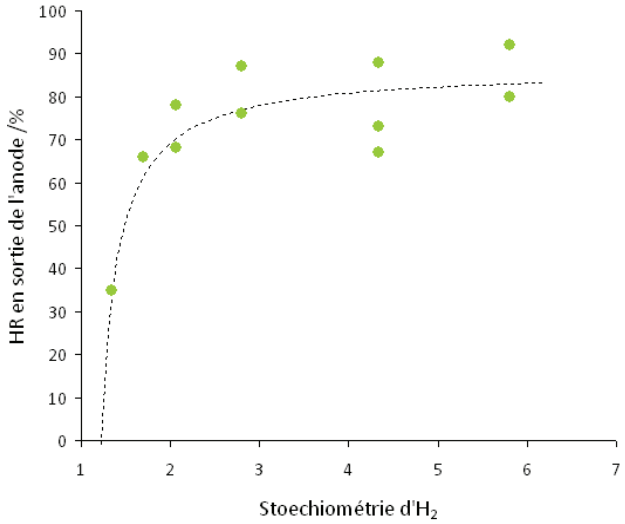


Figure I.16 : Humidité relative de l'hydrogène en sortie de cellule en fonction de sa stœchiométrie – valeurs calculées à partir des travaux de Büchi (T=50°C, gaz secs, S_{air}=1,7) [67]

Ainsi, même si l'hydrogène est sec en entrée de l'anode, il peut en ressortir très hydraté et ce même pour une stœchiométrie de 6. L'effet de cette forte augmentation de stœchiométrie sur les performances n'est pas précisé. On imagine cependant que l'augmentation du débit de gaz sec diminue l'humidité relative moyenne de l'AME (effet plus marqué à l'anode) et donc la conductivité de l'ionomère et les performances de la pile. En gaz secs il y a aussi création d'une très forte hétérogénéité d'hydratation de l'AME entre entrée (asséchée) et sortie (hydratée) du gaz. On imagine que cette très forte hétérogénéité

d'hydratation peut être responsable d'un mauvais transport des protons (zones sèches) ou d'un noyage (zones très hydratées) qui diminuent les performances de la pile.

Büchi *et al.* [67] montrent aussi que la fraction d'eau collectée à l'anode évolue peu avec l'augmentation de la stœchiométrie de l'air (quelques pourcents) et ce quelle que soit la stœchiométrie en hydrogène (mesures faites pour S_{H_2} = 1,7 et 4,4) (Fig.I.17). Les deux gaz sont secs et délivrés en contre-flux (les flux de gaz vont dans des directions opposées). Cela montre que la répartition de l'eau dans la membrane n'est pas affectée par une augmentation de la stœchiométrie de l'air de S_{O_2}=1,2 à 4,5.

Les calculs précédents montrent que même pour les conditions supposées assécher au maximum la cathode (S_{H_2}=4,4 et S_{O_2}=2, soit α=40%), les gaz restent saturés en eau en sortie de cellule. Ainsi, même si l'air est sec et délivré avec une stœchiométrie élevée (en contre-flux), la gestion de l'eau dans la pile est telle que la membrane reste hydratée (gaz saturés en eau en sortie de cellule) et la pile fonctionne suffisamment bien pour permettre les mesures. La tension de cellule pour l'utilisation de ces hautes stœchiométries n'est malheureusement pas précisée.

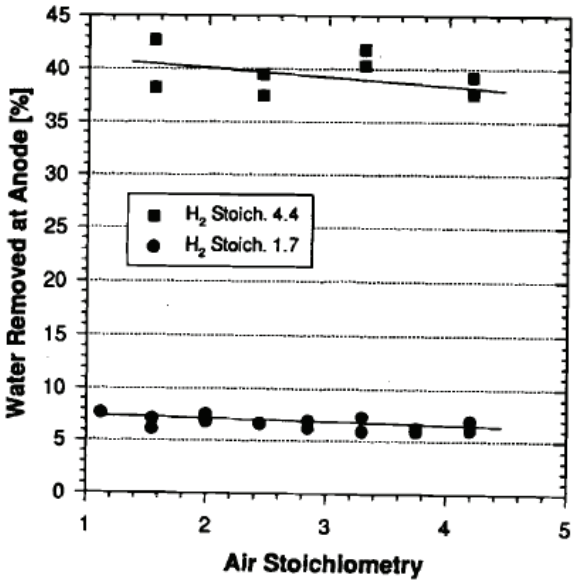


Figure I.17 : Fraction d'eau collectée à l'anode en fonction des stœchiométries de l'air et de l'hydrogène (T=50°C, i=200mA.cm^{-2}, $P_{H_2/Air}$=1/1,7atm) [67]

A.5. Conclusion

Le transport de l'eau dans la pile à combustible est un phénomène macroscopique résultant de mécanismes ayant lieu dans la membrane et les électrodes au niveau microscopique. Deux phénomènes principaux régissent l'état d'hydratation du cœur de pile. De l'anode vers la cathode, l'électro-osmose est due à la migration des protons entraînant avec eux des molécules d'eau. De la cathode vers l'anode, en présence d'un gradient de concentration en eau, des phénomènes de diffusion et de convection regroupés sous le même terme de rétro-diffusion sont responsables de la migration de l'eau. Un équilibre entre ces deux flux est nécessaire pour permettre une bonne hydratation de la membrane et un fonctionnement optimal de la pile.

Cet équilibre est particulièrement difficile à atteindre car il dépend des nombreuses conditions opératoires. Par exemple, l'augmentation de la température favorise le phénomène de rétro-diffusion. Le gradient d'eau dans l'AME peut aussi être ajusté en optimisant en parallèle l'hygrométrie et la stœchiométrie des gaz. Ce dernier point a permis de mettre en évidence l'hétérogénéité d'hydratation de l'AME entre l'entrée et la sortie des gaz pouvant apparaître avec l'utilisation de gaz secs et de fortes stœchiométries. Le transport de l'eau dans l'AME se faisant de manière très hétérogène, son étude s'avère particulièrement complexe car l'analyse ne se fait que de manière moyennée sur l'ensemble de la pile.

La suite de ce chapitre va donc s'attacher à trouver un lien clair entre les propriétés de transport de l'eau dans la membrane et les performances électrochimiques de la pile.

B. Influence de la stœchiométrie des gaz sur les flux d'eau et les performances en pile d'une membrane sPEEK

Les contributions de la thèse à la compréhension du fonctionnement de la pile à combustible par le biais de l'étude de l'influence de la stœchiométrie des gaz ont fait l'objet d'une publication dans « *Journal of Power Sources* ». [74]

B.1. Impact of gas stoichiometry on water management and fuel cell performance of a sPEEK membrane

B.1.1. Introduction

In the next decades fuel cells will play a major role in clean power production as a secure and sustainable energy [75]. Researches on various fuel cell technologies using different electrolytes, like alkaline fuel cells (AFC), solid oxide fuel cells (SOFC), proton exchange membrane fuel cells (PEMFC), have reached a high level of development. This diversification offers numerous applications in non polluting systems, from automotive to stationary and portable applications. Their advantages are their high efficiency, the absence of noise pollution and first of all their "zero emission" potential. However, fuel cells as clean energy delivery systems still have to deal with durability and cost issues [76, 77].

For PEMFC, the membrane electrode assembly (MEA) is the active core of the fuel cell in which the electrochemical reactions take place. It consists of a polymer membrane sandwiched between two electrodes (anode and cathode). Hydrogen is supplied at the anode where it is oxidised and oxygen is supplied at the cathode side where it is reduced. The main role of the membrane is to carry protons from the anode to the cathode (where water is produced). It must be at the same time an electrical insulator and a gas separator. State of the art membranes usually consist of a hydrophobic polymer backbone with acid groups (for proton conductivity) distributed either directly on the backbone, or on side chains. As the proton conductivity strongly depends on the water content of the polymer [38], water management is essential for the enhancement of fuel cell performance. During fuel cell operation a lot of water being produced at the cathode side, a high water concentration gradient appears across the membrane and water diffuses from cathode to anode due to

capillary forces. This is called back-diffusion [44]. On the other hand, water is dragged by the moving protons from anode to cathode, the so-called electro osmosis drag [45]. These phenomena are illustrated on Fig.I.18. Water management is a key point for PEMFC when trying to improve both its performance and durability. For a given membrane a better water management can be achieved by choosing the proper operating parameters.

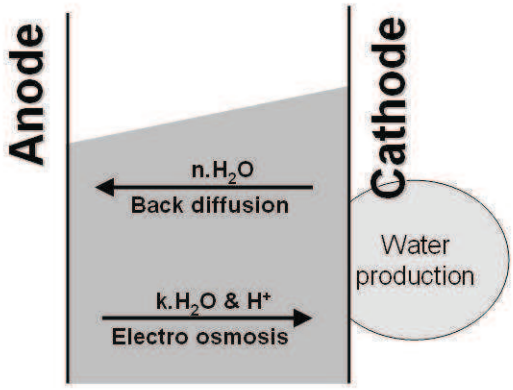


Figure I.18 : Schematic representation of water flows across membrane in a PEMFC

For PEMFC, the reference membrane is Nafion®, a perfluorosulfonic polymer. However, despite its good properties up to 80°C, a loss of its mechanical properties at higher temperatures prevents future development aiming to increase fuel cell efficiency through a working temperature increase. To overcome this issue, researches have been focused on sulfonated aromatic polymers. Despite a lower conductivity at low relative humidity (RH) [78, 79] and a limited lifetime attributed to a chemical degradation [80, 81], sulfonated aromatic polymers are particularly promising. They offer better thermo-mechanical [82] and permeation [83, 84] properties in addition to a lower cost [85, 86].

In order to improve both performance and durability, it is possible to adjust many parameters like operating temperature, gas relative humidity, pressure and flow (generally referred as gas stoichiometry). Many studies about operating conditions impact on fuel cell efficiency have been already performed for Nafion® [87-89] but this type of information is still very scarce for aromatic polymers. Alberti *et al*. [78] showed that both Nafion® 117 and sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) (sPEEK) membranes can exhibit good proton conductivity (up to 50mScm^{-1}) at high temperature (150°C) and RH (75%). Jiang *et al*. [90] studied for sPEEK membrane the impact of current density, temperature and relative humidity on water management and thus fuel cell performance. They showed that at high current density, back-

diffusion effect is not sufficient to counter electro osmosis drag, leading to a drying of the anode side, and therefore a higher membrane resistance and a loss of the fuel cell performance. This phenomenon decreases when the temperature is increased, as water diffusion coefficient increases with temperature. They also found that fuel cell performance decreases for low gas RH as the ionomer membrane dries out.

Our study is focused on the impact of gas stoichiometry on water management and hence fuel cell performance of sPEEK membrane when using dry gases. Water management is studied by collecting water on anode and cathode sides. Performance is evaluated through polarisation curves recording. Their evolution at a fixed current density is analysed thanks to Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) which gives information about hydration homogeneity on the whole active surface area. sPEEK results are then compared to those obtained for Nafion® for two operating conditions i.e. for the best and the worst conditions found for sPEEK.

B.1.2. Experimental Section

B.1.2.1. Membranes and MEAs.

We studied sPEEK E-750 from Fumatech and Nafion® NRE 212 from DuPont. The thickness of both membranes was about 50µm and their ionic exchange capacity (IEC) was respectively of 1.35 and 0.9meqg^{-1}. Membranes were pretreated before use: sPEEK was immersed at room temperature in H_2SO_4 1M for 4h and then washed 3 times in ultrapure water at room temperature; Nafion® NRE 212 was immersed at 70°C in HCl 1M for 2h and then washed 3 times in ultrapure water at 70°C.

MEAs were assembled by hot pressing the membrane between two electrodes "E-TEK ELAT® GDE LT120EW" (Pt loading 0.5mgcm^{-2}) in two steps: 1MPa for 3min30s then 6MPa for 3min30s at 135°C. After being hot-pressed, the MEA was placed into 5cm² single cell fixtures. Airtightness was insured using 270µm thick Viton gaskets. The single cell was made of two graphite monopolar plates with a single machined serpentine channel. Both channels width and depth are 1.4mm whereas ribs width is 0.8mm.

B.1.2.2. Fuel cell tests.

In situ tests were carried out on a Bio-Logic FCT 150-S commercial bench. Cell temperature, current density as well as gas flow, pressure and relative humidity both at the cathode and anode sides were controlled. Two types of tests were performed: "ageing tests" where fuel cell performance of sPEEK and Nafion® membranes (and associated MEAs) were studied; and "hydration tests" where drying was simulated at one or both electrode sides on sPEEK.

"Ageing tests"

In situ ageing tests were performed at 80°C. Dry hydrogen and oxygen, absolute pressure of 2 bars, were applied in co-flow configuration (with H_2 and O_2 inlets both at the bottom of the fuel cell). Usually use of dry gases in fuel cells is motivated by the increased simplicity and efficiency of the system. In this study dry gases are provided to the fuel cell mainly to amplify the impact of operating conditions on the MEA hydration, enhancing the difference of gas hydration between the inlet and outlet. MEA is therefore drier near the gas inlet, whereas it is more hydrated near the outlet due to water production. The co-flow configuration also amplifies this phenomenon. Current density was constant and set to 0.4Acm^{-2}.

To study their impact on performance, gas flows were controlled to keep a constant stoichiometry of either 1.5 or 3. In the following, a stoichiometry of 1.5 or 3 will mean that an excess of 50% or 200% of gases is provided to the fuel cell, compared to what needed to produce the collected current. Indeed, a stoichiometry set to 1 leads to flooding as all gases are consumed and therefore can't push away produced water. It would be more correct to speak of gas flows instead of stoichiometry, but this misuse of language is convenient considering the overall reaction of the fuel cell $H_2 + ½O_2 \rightarrow H_2O$ and is commonly used in the literature [89, 91, 92].

Correspondences between applied stoichiometries and gas flow rates at $0.4Acm^{-2}$ are indicated in Table I.1:

Table I.1: Gas flow rates corresponding to the chosen stoichiometry at $0.4Acm^{-2}$

Stoichiometry Anode/Cathode	**H_2 flow rate ($Nmlmin^{-1}$)***	**O_2 flow rate ($Nmlmin^{-1}$)**
1.5/1.5	21	11
1.5/3	21	22
3/1.5	42	11
3/3	42	22

* $Nmlmin^{-1}$ stands for normalized flow rate to standard conditions of pressure and temperature

"Hydration tests"

"Hydration tests" were performed at 80°C. Hydrogen and oxygen, absolute pressure of 2 bars, were applied in co-flow configuration with H_2 and O_2 inlets both at the bottom of the fuel cell. Current density was varied from 0.1 to $1.0Acm^{-2}$ in order to vary both the amount of produced water and the electro-osmosis dragging force. Gas flow rates and RH were chosen in order to induce drying at one or both electrode sides. For all configurations, gas flow rates are set to $666Nmlmin^{-1}$, corresponding to the maximum value of the hydrogen flow authorized by the bench. Gas flows were fixed and were the same at both sides in order to obtain the same pressure drop between gas inlet and outlet in each compartment of the symmetric cell. Our objective was to obtain as homogeneous water distribution within the cell as possible. H_2/O_2 resulting stoichiometries were 189/377 at $0.1Acm^{-2}$, 94/189 at $0.2Acm^{-2}$, 47/94 at $0.4Acm^{-2}$, etc.

Dry gases were directly provided to the fuel cell. For hydrated gases we used a bubbler chamber filled with water. RH of gases were controlled between 9 and 100% by adjusting

temperature of the bubble chamber (between 30 and 85°C). In the latter case, bubble chamber temperature was set higher than fuel cell temperature in order to be sure to have 100%RH (presence of liquid water in the fuel cell).

Impact of drying was studied by decreasing RH value from 100% to 0% on one electrode side. For symmetric drying (both electrode sides), RH values were decreased down to 9%RH. It was impossible to work at 0%RH on both sides with this high gas flow rate, as it would have totally dried the MEA.

At the inlet, oxygen partial pressure was adjusted in order to have a total pressure of 2 bars. P_{O2}=1.53bar at 100%RH, 1.96bar at 9%RH and 2bar at 0%RH.

For 100% RH, gases that went through a bubble chamber filled with hot water (85°C) were then carried to the cell through high temperature (120°C) lines. It is difficult to tell if water was or not condensed between the bubble chamber and the cell. It is however known that cold points can be found inside the bench. Therefore we know for sure that liquid water existed inside the cell and gases were at 100%RH. As gas flow rates were very high, liquid water was easily removed and flooding was avoided.

In the 9/9%RH configuration (drying both electrode sides), calculations show that RH at the gas outlets at 0.4Acm^{-2} can not exceed 22% even with a water net flow from an electrode side to another. Calculations confirm that flooding is naturally avoided in this case.

For both “ageing” and “hydration” tests, the cell was started the same way. The cell was first heated up to 60°C and in parallel the current density was increased until 0.2Acm^{-2}. After about 12h (needed to reach performance stabilisation), temperature and current density were increased respectively up to 80°C and 0.4Acm^{-2}. Then the voltage output was recorded as well as polarisation curves followed by impedance spectroscopy every 48 hours. Collected water was quantified for each electrode side at regular time interval (about 48h) during fuel cell operation. The fuel cell was automatically stopped when the voltage dropped under 0.1V (fuel cell breakdown).

B.1.2.3. Polarization curves

Fuel cell systems were characterized through the response of voltage to current impulse. Polarization curves were recorded with a current scan ranging from Open Circuit Voltage (OCV) to 0.6Acm^{-2}. The scanning rate was 2mAcm^{-2}s^{-1} between 0 and 0.2Acm^{-2}, and 8mAcm^{-2}s^{-1} between 0.2 and 0.6Acm^{-2}.

B.1.2.4. Impedance spectroscopy.

The Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) technique in the galvanodynamic mode consists in applying a small sinusoidal current perturbation (of known amplitude and frequency) to the cell while measuring the amplitude and phase of the resulting voltage as a function of frequency. On one hand, the ratio between voltage/current amplitudes defines the impedance modulus |Z| and on the other hand the phase difference between voltage and current gives access to real and imaginary parts of complex impedance Z.

During fuel cell "ageing tests", data was recorded using "FC Lab" software. EIS was conducted at $0.4Acm^{-2}$ and by applying a $10mAcm^{-2}$ amplitude current density with a frequency range from 10KHz to 1Hz. During "hydration tests", EIS measurements were carried out using a *Biologic* VSP galvanostat with a 20A/2V *VMP2B* booster and the "EC Lab" software. EIS measurements were performed at different current densities (from 0.1 to $1.0mAcm^{-2}$) by applying a $10mAcm^{-2}$ amplitude current density with a frequency range from 100kHz to 0.1Hz.

In each case, real and imaginary parts of the complex impedance (Z) were obtained for different frequencies and plotted in a Nyquist diagram. Impedance spectra were analysed by considering mainly two contributions (Fig.I.19) that are ascribed to the ohmic resistance R_{ohm} and electrode losses R_{elec}.

The ohmic resistance (R_{ohm}) corresponds to the real part of the impedance value at high frequency for which the imaginary part of impedance is equal to zero. It represents the proton resistance in the ionomer (membrane) and the various resistances such as electronic resistance for each electrode (about $10m\Omega cm^2$ [93]) and contact resistance between monopolar plates and electrodes (about $5m\Omega cm^2$ [94]). So, the non ionic contribution of the total ohmic specific resistance is around 30 $m\Omega.cm^2$ which represents a resistance of 6 mΩ with our cell design. These latter contributions are sometimes negligible compared to the ionic resistivity [4] but are significant in our study, in particular with the use of Nafion® membrane.

Assuming a homogeneous hydration of the ionomer, membrane conductivity can be estimated:

$$\sigma = \frac{l}{R_{mem}.S} \quad (1)$$

where σ is the conductivity, l the distance between electrodes, $R_{mem} = R_{ohm}$–6 (mΩ) is the membrane resistance and S the active surface.

In some cases the Nyquist plot does not cross the real axis even at 10kHz and in the same time the spectra is noisy. In that case, the value of R_{ohm} is extrapolated by fitting the Nyquist diagram for high frequencies.

At low frequency values, the polarization resistance other than ohmic is ascribed to the phenomena occurring within the electrodes (R_{elec}) and more precisely to:

- charge transfer which refers to the exchange of electrons from the reactant adsorbed onto the surface of the catalyst to the catalyst itself [2, 95].
- mass transport which corresponds to the diffusion of reactants towards the catalytic sites [2, 95].
- protons migration towards the catalytic sites [18]

R_{elec} is deduced from the total polarisation resistance (R_{ohm} + R_{elec}) which is read at the intersection with the x-axis at low frequencies. It has to be noticed that the lower limit of the frequency range for EIS was set to 1Hz for "ageing tests" which can be a quite high value compared to transport phenomenon time constant which have been later observed as being as high as a few seconds or a few tenth of second. This means that R_{ohm} + R_{elec} may not always correspond to the total polarisation resistance which then may be under-estimated.

A third contribution at low frequency (0.6Hz) which is often ascribed to mass transport phenomenon at the cathode side appears in some cases [96]. This contribution will be called "low frequency arc" and discussed more deeply below.

It is important to keep in mind that these analyses are based on a macroscopic measurement corresponding to an overall behaviour, therefore giving a response averaged over the whole fuel cell. From this point of view the cell seems to operate in a homogeneous way. However, fuel cell operation is very heterogeneous by nature, due to the strong influence of MEA hydration extent on the transport properties and electrochemical phenomena. Water concentration variations can be found both between anode and cathode sides (through the membrane thickness) and between gas inlets and outlets (on the membrane plane). The last point is especially true for our setup where dry gases are supplied in a co-flow configuration.

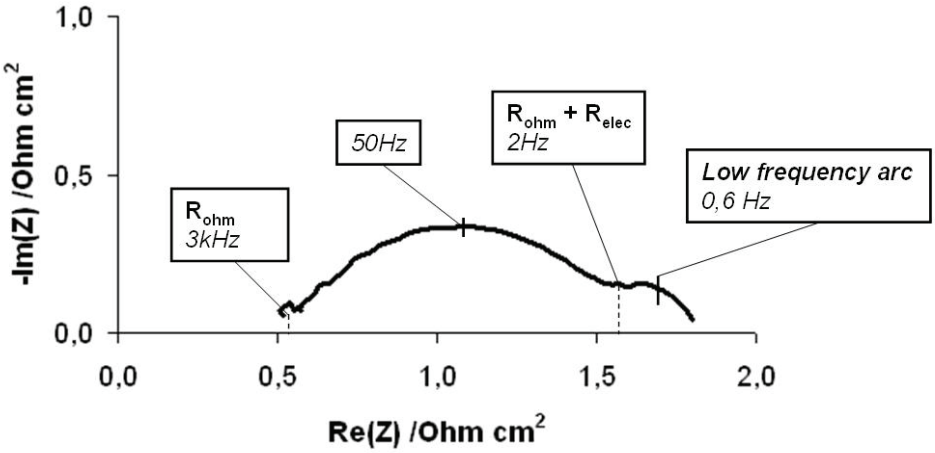


Figure I.19 : Measurement of R_{ohm} and R_{elec} on a Nyquist diagram obtained during fuel cell operation

B.1.2.5. Water collection

During fuel cell operation water was regularly collected at both electrode sides.

As the fuel cell was operated at a constant current, identical for all the tests, the total quantity of produced water has to be the same whatever the stoichiometry. The Faradaic efficiency of the electrochemical reactions (especially the four electrons reduction of oxygen into water) was supposed to be the same in each case and equal to one. The theoretical amount of produced water per hour was therefore calculated as follow:

The quantity (mol) of electrons n_e flowing through the external circuit at an intensity I in the fuel cell during Δt is : $n_e = \frac{I.\Delta t}{N_a.e}$ (2)

Considering the reaction at cathode side $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$, the corresponding molar quantity of H_2O is $n_{H2O} = n_e/2$ (3)

So the quantity of water produced by the fuel cell over time is given by

$$\frac{m_{H_2O}}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot \frac{I}{N_a \cdot e} \cdot M_{H_2O} \quad (4)$$

with I=2A, $N_a = 6{,}02\text{x}10^{23}\text{mol}^{-1}$; $e = 1.602\text{x}10^{-19}$C; $M_{H2O} = 18\text{gmol}^{-1}$ giving $m_{H2O}/\Delta t = 0.67\text{gh}^{-1}$.

At the exit of the fuel cell, water was condensed at room temperature and weighed. In general the quantity of water collected in the condensers was underestimated. Indeed, water was condensed at room temperature, which means that some water still in vapour phase was not

collected. We can calculate this quantity of water for each gas stoichiometry condition as explained below.

In the phase separator, H_2O partial pressure is equal to H_2O saturation vapour pressure at room temperature:

$$P_{H_2O} = P_{satvap}(T_{amb}) = \frac{n_{H_2O}}{n_{gas} + n_{H_2O}} \cdot P_{tot} \quad (5)$$

Where $P_{satvap}(T_{amb})$=31.7mbar and P_{tot}=2bar (total pressure in the phase separator). n_{H2O} is the molar flow of H_2O and n_{gas} is the molar flow of gas at the exit of the bench (difference between flow of gas at the inlet and consumed gas by the reactions).

Therefore, for both cathode and anode sides at the two tested stoichiometries, the quantity of uncondensed water vapor is summarized in the following table:

Table I.2 : Uncondensed water flows at both bench outlets

Gas	**Stoichiometry**	**Flow of non condensed water (mgh^{-1})**
H_2	1.5	5,4
H_2	3	22
O_2	1.5	2,7
O_2	3	11

All the below reported collected water will include this calculated amount of uncondensed water.

As we measured the amount of collected water, we calculated the molar flow of water at both electrode sides. Knowing P_{H2O} from equation (5), relative humidity at the outlet of gases was calculated with

$$RH(\%) = \frac{100.P_{H_2O}}{P_{vapsat}(80°C)} \quad (6)$$ where P_{vapsat}(80°C)=450mbar.

B.1.3. Results and discussion

B.1.3.1. Influence of gas stoichiometry on fuel cell performances: characterizations at the beginning of the test

The polarization curves have been drawn after 10h of test for the different operating conditions (Fig.I.20). Values at OCV and 0.4Acm^{-2} are summarized in the Table I.3.

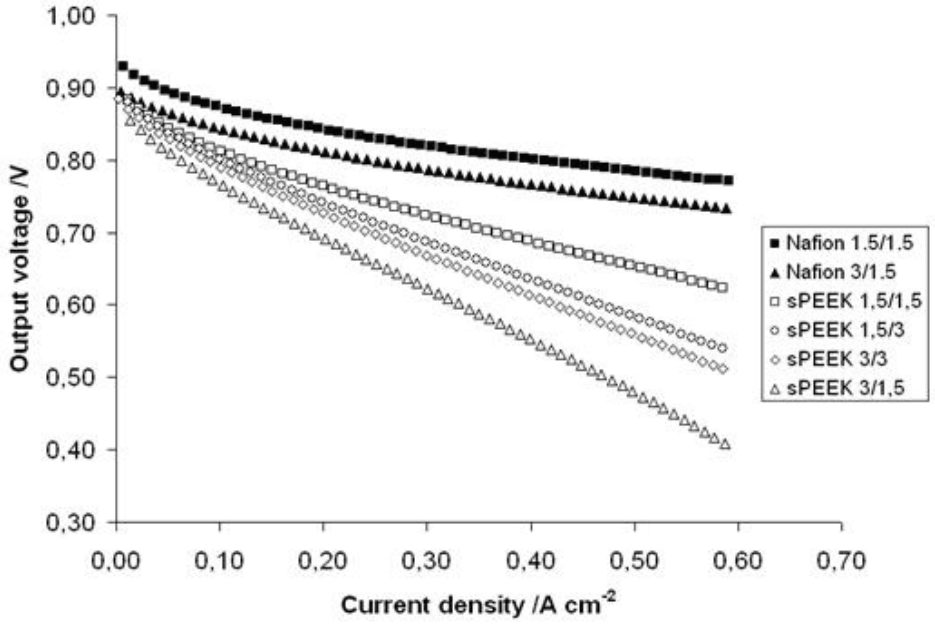


Figure I.20 : Polarization curves after 10h of operation for different stoichiometric coefficients

Table I.3 : OCV values and cell voltage at 0.4Acm^{-2} depending on gas stoichiometry for both sPEEK and Nafion® membranes

	sPEEK				Nafion®	
Stoichiometry Anode/Cathode	**1.5/1.5**	**1.5/3**	**3/3**	**3/1.5**	**1.5/1.5**	**3/1.5**
OCV (mV)	904	900	886	882	940	902
Cell voltage at 0.4Acm^{-2} (mV)	690	640	610	550	800	770

A slight decrease of the OCV value from 904 to 882mV is observed for sPEEK respectively for 1.5/1.5 and 3/1.5 stoichiometries. For Nafion®, a larger OCV decrease from 940mV (1.5/1.5) to 902mV (3/1.5) is observed. This decrease of OCV can be attributed to H_2 permeation. At OCV, gases are not consumed and a small amount of hydrogen crosses the membrane and is oxidized at the cathode, resulting in a parasitic reaction which lowers the

potential measured at the cathode [97-99]. This effect is not observed with O_2 stoichiometry, as O_2 permeation in Nafion® is three times lower than H_2 permeation according to Takaichi *et al*. [100].

Stoichiometry impact on initial performance (after 12h of equilibrium and 10h of operation) appears when comparing the cell voltage at 0.4Acm^{-2} after 10 hours of test. For sPEEK, the cell voltage decreases from 690 to 550mV at 0.4Acm^{-2} for 1.5/1.5 and 3/1.5 respectively (Table I.3). This loss is usually correlated to the increase of the ionomer resistivity both in the membrane and the electrodes [7]. Such an increase of the ionomer resistivity can be observed when the ionomer is drying. Therefore, the drier the ionomer is, the lower the performance. Indeed, since we used dry gases, the higher the stoichiometry (meaning the higher the gas flows), the drier ionomer. However, the fact that we observe better performance with 3/3 compared to 3/1.5 stoichiometry requires a deeper analysis than just simple considerations on the average hydration of the ionomer. In the case of Nafion® the cell voltage is 800 and 770mV at 0.4Acm^{-2} for 1.5/1.5 and 3/1.5 respectively. This can be attributed to ionomer drying but also to H_2 permeation which is already responsible for a loss of OCV values (-38mV). EIS have been recorded to have a deeper analysis. (Fig.I.21)

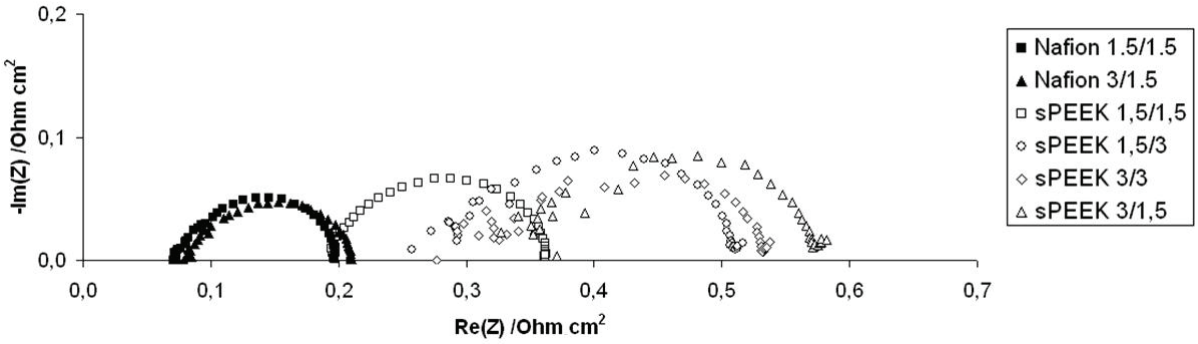


Figure I.21 : EIS after 10h of operation for different gas stoichiometries both for Nafion® and sPEEK membranes.

EIS have been analysed by considering that R_{ohm} is mainly ascribed to proton transport within the membrane. R_{elec} is ascribed to physical phenomenon like charge/mass transfer or proton migration occurring within the electrodes (cf. experimental part).

The lower the performance the noisier the spectra are at high frequency. This may be ascribed to the amplitude of the current perturbation during EIS analysis, which is too high. The response of the system is too slow compared to the applied perturbation and is then non linear.

However, the ohmic losses are confirmed by EIS measurements which show a significant shift of the spectra to higher values when gas stoichiometry is increased. R_{ohm} and R_{elec} values for both sPEEK and Nafion® membranes are reported in Table I.4. For sPEEK, the shift of R_{ohm} between 1.5/1.5 and 3/1.5 configurations corresponds to a decrease of the ionomer averaged conductivity from 31 to 16mScm^{-1}. With Nafion®, R_{ohm} is shifted from 0.07 (1.5/1.5) to 0.08 Ωcm^2 (3/1.5) which corresponds to a conductivity shift from 125 to 100mScm^{-1}, respectively. Gas stoichiometry has no clear impact on R_{elec}, but R_{elec} increases when moving from Nafion® to sPEEK membrane. This can have two different origins:

- The electrode-membrane interface is of poor quality (assembly of a nonperfluorinated membrane with a Nafion® coated electrode) [101].
- The membrane water transport properties have an impact on the electrodes behavior as they result into dry or more hydrated areas.

From these values a direct correlation between operating conditions and R_{ohm} for sPEEK membranes is clearly observed. An increase of R_{ohm} can be attributed to a lower global hydration of the membrane, even if this hydration can be very heterogeneous. To evaluate the overall ionomer hydration, water was collected on both electrode sides (reminder : we used dry gases, and water is produced only at the cathode, but some water was collected at the anode side, due to the back-diffusion effect). The amount of collected water was used to calculate the RH at the gas outlet of both electrodes using equations (5) and (6) as already stated in the experimental part.

Table I.4 presents the amount of water collected at the anode (the rest being collected at the cathode), the total flow of produced water, the corresponding RH on both sides and R_{ohm} and R_{elec} values, and this for different gas stoichiometries. It first appears that, contrary to what is often thought, a higher quantity of collected water at an electrode side does reflect a better hydration of this electrode. Indeed for sPEEK 1.5/1.5 stoichiometry, 19% of produced water (0.70gh^{-1}) is collected at the anode, giving 100% RH at the gas outlet, whereas for 3/3 configuration, 43% of produced water (0.77gh^{-1}) is collected at the anode but RH at the outlet of this electrode is only 79%.

Table I.4 : Collected water, calculated RH at both sides and R_{ohm} and R_{elec}, for different gas stoichiometry, both for Nafion® and sPEEK membranes.

	sPEEK				Nafion®		Theory
Gas stoichiometry Anode/Cathode	1.5/1.5	1.5/3	3/3	3/1.5	1.5/1.5	3/1.5	All
Fraction of total water amount collected at the anode	19%	16%	43%	34%	39%	60%	-
Flow of collected water (gh^{-1})	0.70	0.65	0.77	0.69	0.69	0.77	0.67
Calculated %RH at the outlet of Anode/Cathode	sat/sat	sat/sat	79/sat	65/sat	sat/sat	sat/sat	-
R_{ohm} (Ωcm^2)	0.19	0.26	0.32	0.35	0.07	0.08	-
R_{elec} (Ωcm^2)	0.17	0.25	0.21	0.23	0.12	0.12	-

"sat" means the gas is saturated with presence of liquid water

sPEEK results:

First, for all the studied stoichiometries a higher amount of water is collected at the cathode than at the anode side. Calculations show that MEA is more hydrated at the cathode side than at the anode side. As water is produced at the cathode, no matter the operating conditions, this electrode will be the most hydrated one. Variations of the collected water distribution between anode and cathode are probably due to an evolution of water concentration gradients across the membrane and along the flow field channels (gases are dry at the inlet but they become hydrated or even saturated at the outlet) depending on operating conditions. This variation of water distribution has a direct impact on fuel cell performance:

- *Increase of stoichiometry at the cathode side*

When stoichiometry is increased only at the cathode side (i.e. from 1.5/1.5 to 1.5/3), a slight decrease of collected water at the anode is measured, going from 19 to 16% of the total amount of water (respectively 0.70 and $0.65 gh^{-1}$ for 1.5/1.5 and 1.5/3 configurations). According to calculations, gases become totally saturated at the outlet at both electrode sides. However, as relative humidity at gas outlets depends on both quantities of collected water and

gas flow rates, we assume that the average humidity on both sides is decreased in the 1.5/3 configuration. This local drying can participate to the loss of performance observed in table I.3: output voltage is decreased from 690 to 640mV at 0.4Acm^{-2}.

- *Increase of stoichiometry at the anode side*

When stoichiometry is increased only at the anode side (i.e. from 1.5/1.5 to 3/1.5), impact on water management is more pronounced than at the cathode side as water collected at the anode increases from 19% (of 0.70gh^{-1}) to 34% (of 0.69gh^{-1}). As the flow of dry gas is doubled at the anode, a local but huge drying (relative humidity drops from saturation to 65% at the anode when stoichiometry is increased from 1.5 to 3) can be responsible for the observed loss of performance (from 690 to 550mV at 0.4Acm^{-2}).

- *Increase of stoichiometry at both electrode sides*

The highest amount of water collected at the anode is reached for the stoichiometry 3/3 with 43% of the total water amount (0.77gh^{-1}). Additional information is given by the total amount of collected water (anode + cathode) per hour. In 1.5/1.5, 1.5/3, 3/1.5 configurations, collected water is close to theory. The little gap can be due to the bad precision of the bench for controlling the current. However, there is a huge difference between the 3/3 test and theory with a total amount of collected water per hour of 0.77gh^{-1}, about 15% more than theoretically expected. This implies a water production without any electron involved, as a constant current was generated. Therefore only gas crossover can explain such an observation, and we know that crossover of both gases to form H_2O can happen if they are in sufficient stoichiometry [102, 103]. This excess of produced water for 3/3 stoichiometries results into better hydration of the membrane and thus better performance (610mV vs. 550mV for 3/1.5).

Nafion® results :

As a comparison, tests with Nafion® for 1.5/1.5 and 3/1.5 stoichiometries have been performed. These stoichiometries correspond to the best and the worst performing situations, respectively, for sPEEK. Whatever the stoichiometry studied, Nafion® performs better than sPEEK. This can be explained by both lower R_{ohm} and R_{elec} with Nafion® (around 0.07 and 0.12Ωcm^2 respectively vs 0.19 and 0.17Ωcm^2 for sPEEK in 1.5/1.5). The lower R_{ohm} for Nafion® comes from its better proton conductivity; however the lower R_{elec} appears at first sight somehow surprising as electrodes are the same for both Nafion® and sPEEK MEAs. As seen before in literature [101], this difference between Nafion® and other kind of membrane can be ascribed to the quality of the membrane-electrode interface which is expected to be

lower with hydrocarbon membrane. However, an additional explanation of the lower R_{elec} measured for Nafion® can be a better water distribution within the MEA for Nafion® than for sPEEK, along with a better hydration and therefore performance of both electrodes.

Collected water amounts at 3/1.5 stoichiometries for sPEEK and Nafion® highlight the very different behaviour of the two membranes. For Nafion®, 60% of the water is collected at the anode side, whereas for sPEEK only 36% of the water is collected at this side. Therefore, with Nafion®, back-diffusion process is more efficient than electro-osmosis, and a lot of water is going from cathode to anode. As shown by Kreuer [104], water transport properties are totally different between Nafion® and poly-aromatic membranes. He studied sPEEKK, which structure is close to sPEEK in terms of chemical and mechanical properties, and showed that in sPEEKK the hydrophilic network is composed of narrow and dead-end channels, whereas this network is larger and more defined for Nafion®. Water is thus much more bounded to the polymer in sPEEKK membranes than it is in Nafion®, which results into a water diffusion coefficient 10 times lower for sPEEKK than Nafion®.

Collected water results for 3/1.5 stoichiometry show that more water is collected for Nafion® ($0.77 gh^{-1}$) than what expected in theory ($0.67 gh^{-1}$), or for sPEEK in 3/1.5 ($0.69 gh^{-1}$). This can be ascribed to H_2 crossover that leads to water production without redox reactions. Comparisons of permeability between Nafion® and poly-aromatics are very rare and quite complex as measurement techniques and parameters are numerous. However, H_2 crossover in Nafion® is found to be 10 times higher than in sPEEK/PVDF(PolyVinyliDene Fluoride) blends [105] or twice higher than in Bi Phenyl Sulfone H-form (BPSH) [84]. Also, many studies [100, 106] have shown that in general ionomer membranes are more subject to gas permeation when hydrated. This can explain the difference of collected water in 3/1.5 between Nafion® ($0.77 gh^{-1}$) and sPEEK ($0.69 gh^{-1}$). Indeed, as Nafion® is more hydrated, gas permeability is increased, leading to more water production and better performance.

All these results show that an increase of stoichiometry can impact water distribution through the membrane and along the gas channels, and therefore fuel cell performance which hence depends on both operating conditions and membrane intrinsic properties. The evolution of this water distribution during membrane lifespan is studied in the next part.

B.1.3.2. Impact of gas stoichiometry on the fuel cell performance: lifespan evolution

The performance for each test is presented in Fig.I.22 as the evolution of the output voltage as a function of time, with a current density set to 0.4Acm^{-2}.

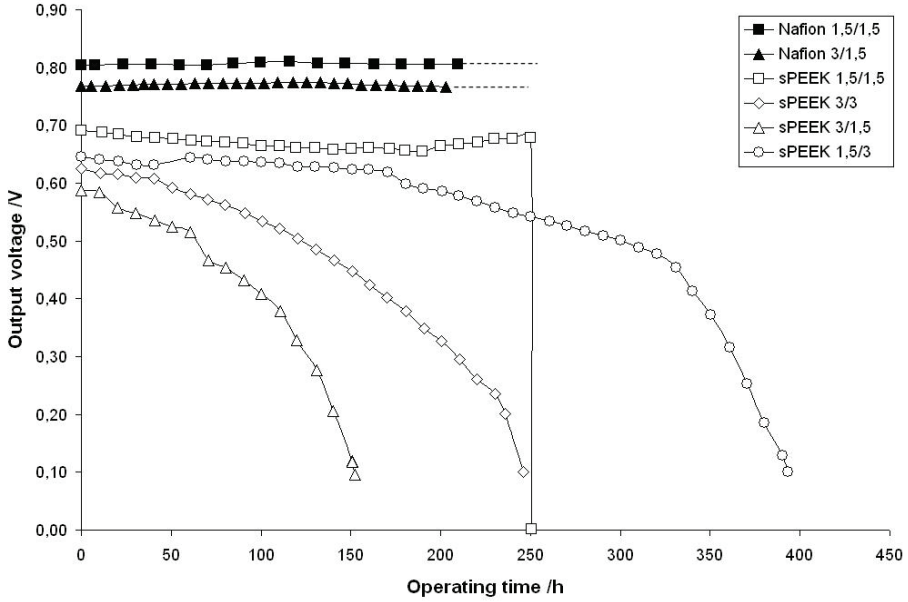


Figure I.22 : Evolution of output voltage for different gas stoichiometry configurations

Whatever the stoichiometry, output voltage for sPEEK membrane is found to be lower than for Nafion®. Interestingly, for sPEEK the lower the initial performance the faster it decreases. sPEEK, 1.5/1.5 test showed a quite stable output voltage (around 0.69V) until the sudden shutdown of the cell after 250h. For this specific case we assume that a sudden defect in gas supply could be responsible for the early crash of the cell. A progressive drop of performance is observed for sPEEK for the other gas stoichiometries. The sharper drop of performance is observed for the stoichiometry 3/1.5, which lasted only 150h; then comes the 3/3 stoichiometry which lasted 250h and finally the 1.5/3 stoichiometry which lasted almost 400h with a very slow drop of performance for the first 200h. All cells were disassembled after shutdown, to check for membrane perforation. However no such damage was observed even for 1.5/1.5 (cell abrupt failure). Concerning Nafion®, gas stoichiometry was not observed to have any strong effect on the performance evolution.

In order to understand more accurately the behaviour of the cells over time, EIS measurements were done regularly.

EIS measurements evolution with time is presented in Fig.I.23 for the four stoichiometries tested with sPEEK membrane. Evolution of R_{ohm} and R_{elec} as a function of time for both sPEEK and Nafion® is presented in Fig.I.24.

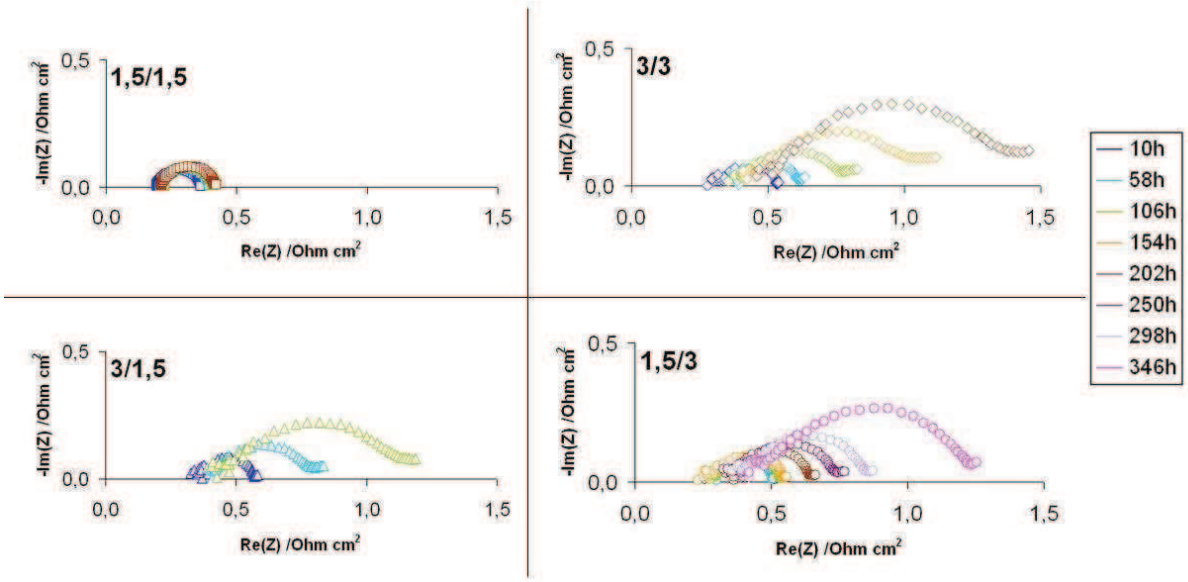


Figure I.23 : Evolution of the EIS at 0.4Acm^{-2} in dry gases for different gas stoichiometries for sPEEK

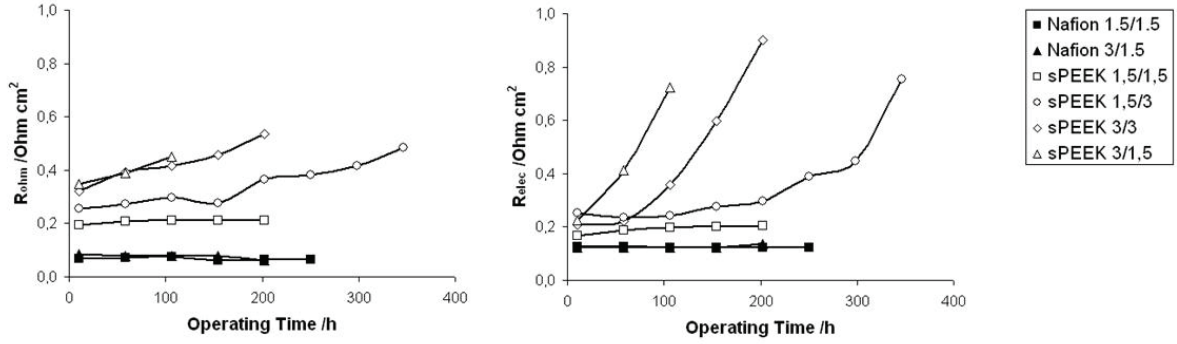


Figure I.24 : Evolution of R_{ohm} and R_{elec} at 0.4Acm^{-2} in dry gases for different gas stoichiometries for both sPEEK and Nafion®

From these data we can observe a general trend for sPEEK with an increase of both R_{ohm} and R_{elec} through operating time, however very limited for the 1.5/1.5 stoichiometry. These phenomena can be correlated to each other and are largely enhanced as stoichiometry is

increased whatever the electrode side. The increase of R_{ohm} values can be associated with an average drying of the ionomer with time. As R_{elec} values increase even more than R_{ohm} ones, this suggests changes at the electrodes that impact the performance. For Nafion®, R_{ohm} and R_{elec} are constant through time, which correlates with the constant performance observed.

It should be noticed that water was always collected at a constant rate at the exit of the cell (Fig.I.25). Therefore, even though at the beginning of the test, performance depends on water distribution between anode and cathode, the decrease of performance over time seems to depend on other phenomena.

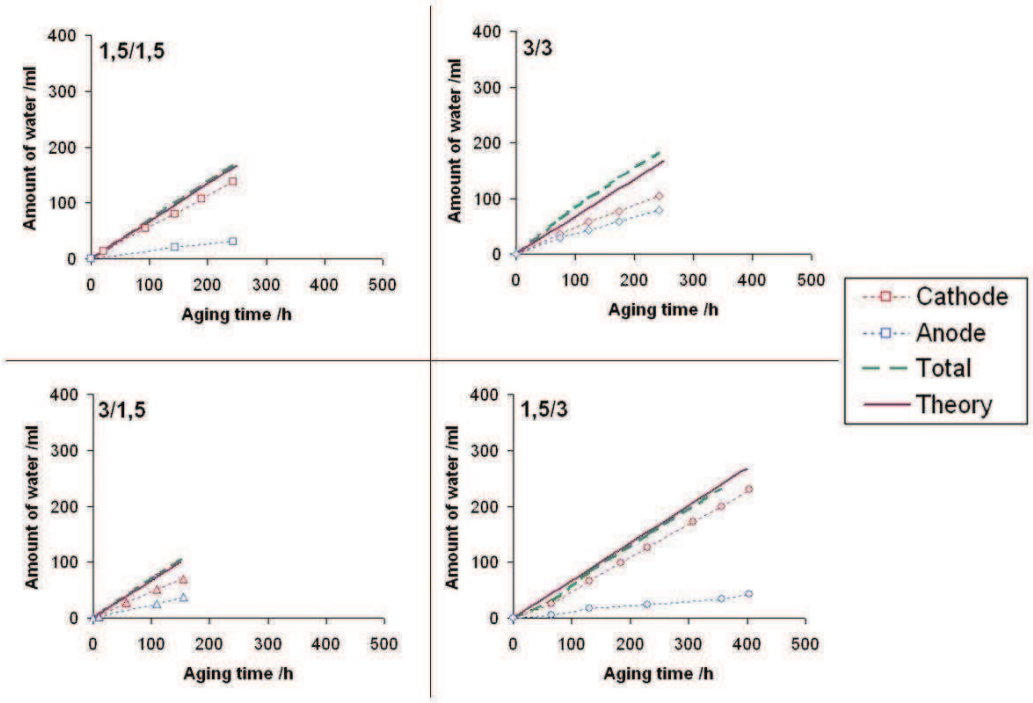
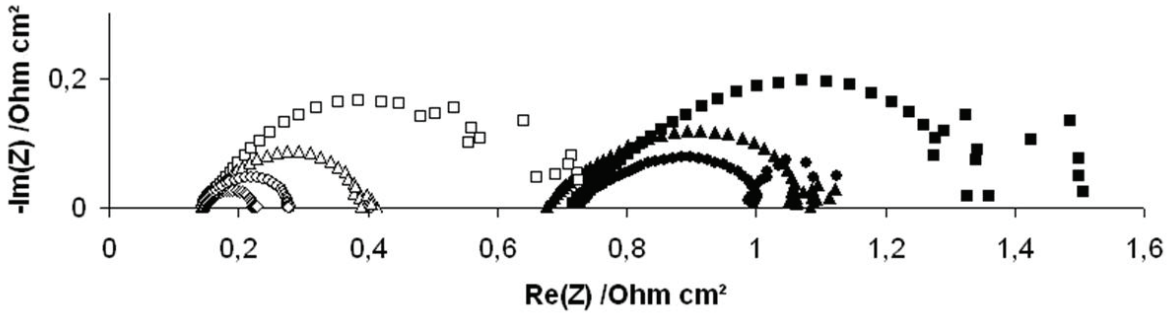


Figure I.25 : Amount of collected water at the anode side (blue), cathode side (red), total (green) and theoretical (purple) amount of water for different stoichiometries

We assume that the observed decrease of performance over time is mainly related to the evolution of water distribution in the flow field (not between anode and cathode but between gas inlet and outlet). Even if hydration of the flow field channels is already clearly heterogeneous at the beginning of the tests, the large increase of R_{elec} observed over time suggests that this heterogeneity gets stronger with time leading to an important drying of the inlets (more pronounced at the anode). To correlate more accurately the behaviour of R_{elec} to

the dryness of an electrode, short tests have been performed on sPEEK at two different RH (9 and 100 %), at very high gas flow rate (to homogenize working conditions at inlet and outlet).

Impact of drying electrodes on EIS was observed by comparing two extreme conditions: 100%RH at both anode and cathode (wet gases) and 9%RH on both electrodes (dry gases). The evolution of EIS at 100/100%RH and 9/9%RH for different current densities is presented in Fig.I.26.



100/100%RH				
Current density (A cm^{-2})	□ 0.1	△ 0.2	◇ 0.4	◇ 0.8
R_{ohm} (Ω cm²)	0.14	0.14	0.14	0.15
R_{elec} (Ω cm²)	0.61	0.26	0.14	0.08
Additional contribution (<0.5Hz) ?	N	N	N	N

9/9%RH			
Current density (A cm^{-2})	■ 0.1	▲ 0.2	● 0.4
R_{ohm} (Ω cm²)	0.72	0.68	0.73
R_{elec} (Ω cm²)	0.72	0.39	0.27
Additional contribution (<0.5Hz) ?	N	N	Y

Figure I.26 : EIS for two operating conditions: 100/100%RH (white) and 9/9%RH (black) and for different current density

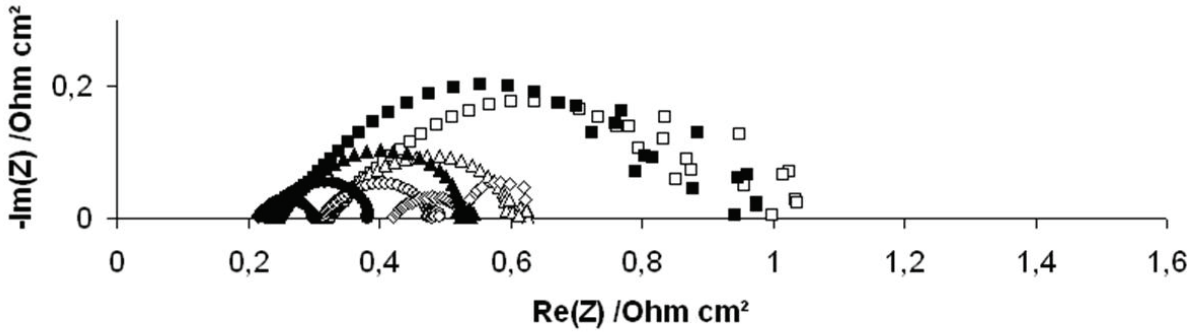
In both cases, spectra are noisy at low frequencies (<10Hz). This can be due to inductive phenomena associated with mass and/or charge transfer at the cathode side [107]. This noise decreases when current density is increased.

If RH is set to 100% on both electrode sides, R_{ohm} remains stable with a value of 0.14Ωcm² which corresponds to a conductivity of 45mScm^{-1}. This indicates a homogeneous water repartition which does not evolve with current density. However, R_{elec} decreases from 0.61 to 0.08Ωcm² for 0.1Acm^{-2} and 0.8Acm^{-2} respectively. As mentioned in literature, this is due to a faster charge transfer as the current density increases.

If RH is set to 9% on both sides, R_{ohm} decreases from 0.72 to 0.68Ωcm² when current density is increased from 0.1 to 0.2Acm^{-2}. This is due to the increase of average RH and better hydration of the ionomer as the cell produces more water (higher current densities). If current density is increased to 0.4Acm^{-2}, R_{ohm} increases while the low frequency arc (0.6Hz) appears. The increase of R_{ohm} and the appearance of the low frequency arc seem to be correlated and

could be due to the drying of ionomer in the active layer. Indeed, an increase of current density emphasizes electro-osmosis and dries the anode side [18].

The effect of drying anode or cathode side is studied by comparing the EIS obtained at 100/0%RH and 0/100%RH (Fig.I.27).



100/0%RH				
Current density (A cm^{-2})	■ 0.1	▲ 0.2	● 0.4	◆ 0.8
R_{ohm} (Ω cm²)	0.25	0.24	0.23	0.22
R_{elec} (Ω cm²)	0.75	0.30	0.15	0.08
Additional contribution (<0.5Hz) ?	N	N	N	N

0/100%RH				
Current density (A cm^{-2})	□ 0.1	△ 0.2	○ 0.4	◇ 0.8
R_{ohm} (Ω cm²)	0.32	0.31	0.31	0.42
R_{elec} (Ω cm²)	0.72	0.29	0.17	0.11
Additional contribution (<0.5Hz) ?	N	N	N	Y

Figure I.27 : EIS for two operating conditions: 100/0%RH (black) and 0/100%RH (white) and varying current density

In the 100/0%RH configuration, R_{ohm} slightly decreases (from 0.25 to 0.22Ωcm²) if current density is increased, which is due to better hydration with higher water production. R_{elec} continuously strongly decreases when current density increases, a behaviour similar to what was found for the 100/100%RH case. However at 0.1Acm^{-2}, R_{elec} is higher for 100/0%RH (0.75Ωcm²) than for 100/100%RH (0.61Ωcm²). This shows that ionomer hydration at the cathodic active layer has an influence on electrode behaviour (cathode) that could be due to migration of protons within the active layer.

The 0/100%RH configuration is similar to the 100/0%RH one at low current densities (from 0.1 to 0.4Acm^{-2}). R_{ohm} remains stable around 0.31Ωcm² and is higher than R_{ohm} values obtained for 100/0%RH. This shows a higher impact of dry gas at the inlet of anode side (where no water is produced) than at the cathode side. For higher current density (0.8Acm^{-2}) R_{ohm} is shifted to higher values (0.42Ωcm²) and a low frequency arc (0.6Hz) appears, similar to what observed for the 9/9%RH case. Thus this contribution is ascribed to ionomer drying at

the anode. If current density is increased to 1.0Acm^{-2} (Fig.I.28), R_{ohm} values keep on increasing and R_{elec} starts to increase while the low frequency arc becomes stronger. This shows that there is an important drying of the ionomer that can be due to a low back-diffusion. At high current density, electro-osmosis can induce an important flow from anode to cathode, not compensated by back-diffusion. The extreme case would be a net flow from anode to cathode which totally dries out the ionomer at the anode.

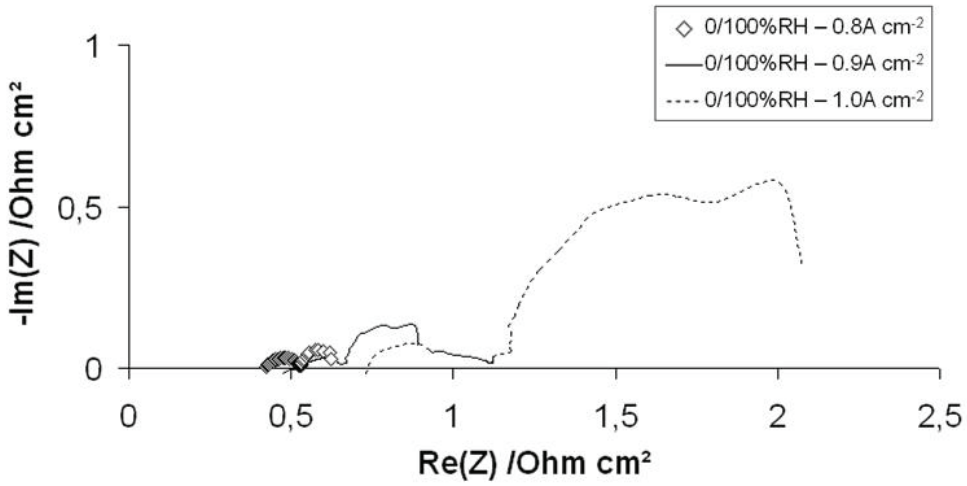


Figure I.28 : Impact of high current densities on EIS at 0/100%RH

All these "hydration tests" show that using dry gases at high flow rate leads to

- an increase of R_{ohm} due to the drying of the ionomer, but also
- an increase of R_{elec} which is generally ascribed to bad charge or mass transfer. However, we propose here to associate the R_{elec} increase to the drying of the ionomer especially at the anode, which limits protons migration within the active layer, and leads to the appearance of the low frequency arc.

This last EIS behaviour is often explained by a flooding at the cathode [12, 108, 109] but this is rather unlikely because of the high values of P_{O2} and flow rate used here. Moreover if gas flows are reduced to 50Nmlmin^{-1} in order to favour flooding, no change is observed on EIS.

These experiments clarify the EIS evolution which was observed during sPEEK "ageing tests". As shown before, the increase of stoichiometry from 1.5 to 3 whatever the electrode side was followed by a little increase of R_{ohm} and a large increase of R_{elec}, as well as the appearance of a low frequency arc. These MEAs behaved like dehydrated MEAs on which the current density was increased with time. However, during "ageing tests" current density was constant. We then assume that some areas are getting dryer while others are getting more

hydrated with time. It has already been shown that on both electrode sides current density, temperature [110, 111] and hydration [112] can vary along the channels going from the inlet to the outlet of the gases, which leads to a very heterogeneous system. Hence this evolution of R_{ohm}, R_{elec} and low frequency arc (0.6Hz) can be interpreted on the basis of an increase of the inlet-outlet hydration heterogeneity, with a part of the MEA close to the inlet becoming dryer, whereas MEA close to the outlet becomes better hydrated. This phenomenon amplifies with time, as the local current density decreases at the dry inlet, making it even drier (no water being produced in this area, a phenomenon enhanced by the co-flow configuration). Since the total current density is constant, the local current density has to increase at the outlet, producing more and more water and amplifying this hydration heterogeneity in a vicious circle.

This evolution of R_{ohm} and R_{elec} during sPEEK "ageing tests" was not observed with Nafion®. As mentioned before, this can be due to its better diffusion properties [104] which are responsible for better performances but also faster hydration kinetics which makes the membrane hydration much more homogeneous both through the membrane and along the flow field channels. Therefore the impact of stoichiometry on the initial and lifelong performance is very limited for this type of membrane.

B.1.4. Conclusion

Fuel cell tests have been performed on sPEEK and Nafion® membranes using dry gases. To explain the impact of gas stoichiometry on water management and its effect on both initial and long term performance, global characterizations have been performed during fuel cell tests like polarization curves, EIS measurements, output voltage monitoring and water collection at both sides.

First, we found that a lot of water collected at an electrode side does not necessarily means that this electrode is well hydrated, as it also depends on the applied gas flow rate and pressure.

Second, whatever the configuration, sPEEK performance was lower than Nafion®'s one. It is partly due to the lower conductivity of sPEEK which in conjunction with the use of dry gases gives a higher ohmic resistance. However it has been shown by EIS that sPEEK and Nafion® different performance can be related to polarisation resistances other than ohmic. We

understood that these performance differences come from the heterogeneous repartition of water in the channels and through the MEA, a phenomenon particularly pronounced for sPEEK membrane due to its lower water diffusion coefficient.

It has been shown that water distribution within the MEA can evolve during fuel cell operation, which in the case of sPEEK leads to a decrease of performance. This phenomenon is amplified by the use of dry gases and is observed through the increase of R_{ohm} and R_{elec}, and the appearance of low frequency arc on EIS, which were attributed to ionomer drying in the electrodes. This water distribution issue is amplified at the anode side and increases with time resulting into a drying phenomenon at the inlet and a higher hydration at the outlet. This drop of performance is not observed for Nafion®, thanks to the faster hydration/dehydration kinetics of this polymer.

Therefore, to get better performance with alternative membrane, a good protonic conductivity is of course necessary, but, as demonstrated here, not enough. Intrinsic properties of the membranes and more particularly good water diffusion coefficient and hydration kinetics are also important to insure homogeneous water distribution in the MEA to get good electrode performances.

In this study MEA hydration distribution has been deduced from techniques giving only general information about water management. It would be challenging but certainly rewarding to get detailed hydration map of the MEA using local characterization techniques like direct optical visualization [113-115], X-ray [116] or neutron scattering [117].

B.2. Mise en évidence de l'impact de l'hétérogénéité de fonctionnement de l'AME sur les performances de la membrane sPEEK en pile

B.2.1. Essai en stœchiométrie 4/1,5

Afin de confirmer les observations précédentes faites en stœchiométrie 3/1,5 et d'accentuer l'hétérogénéité de fonctionnement, un essai complémentaire est fait sur une membrane sPEEK en stœchiométrie 4/1,5 à une température de 80°C. Comme dans les essais précédents, le montage est fait en co-flux (entrées vers le bas, pour éviter l'évacuation de l'eau par simple gravité), les gaz sont secs et à une pression de $2bar_{abs}$. La procédure de démarrage appliquée pour les essais précédents est reconduite pour ce test et la densité de courant est fixée à $0,4A.cm^{-2}$.
Pendant le fonctionnement, la tension est relevée au cours du temps et des spectroscopies d'impédance électrochimique sont faites régulièrement (balayage de 10kHz à 0,2Hz). Compte tenu de la durée de ces tests (1,2h), les quantités d'eau recueillies à l'anode et la cathode se sont avérées trop faibles pour permettre des mesures fiables et reproductibles.

La tension de sortie en fonction du temps de vieillissement est représentée figure I.29. En début de vieillissement, elle est légèrement inférieure à 0,6V, ce qui est comparable à la tension relevée en début de vieillissement en stœchiométrie 3/1,5 mais sensiblement plus faible qu'en 1,5/1,5. Cependant cette tension chute rapidement ($-0,43V.h^{-1}$) jusqu'à l'arrêt de la pile après seulement 1,2h de fonctionnement. L'augmentation de la stœchiométrie à l'anode a donc bien pour effet de diminuer rapidement les performances de la pile. En effet, alors que pour une stœchiométrie 1,5/1,5, la tension au point de fonctionnement est restée stable pendant 250h, pour une stœchiométrie 3/1,5 les performances ont commencé à chuter après 10h de fonctionnement et quasiment instantanément en 4/1,5.

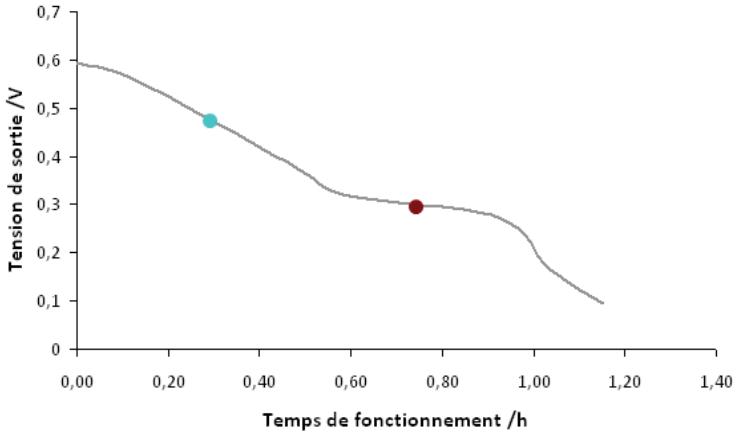


Figure I.29 : Evolution des performances au cours du temps d'une membrane sPEEK en stœchiométrie 4/1,5 pour une densité de courant imposée de 0,4A.cm^{-2}

Pendant ce temps très court de fonctionnement, les deux spectres d'impédance enregistrés respectivement à 0,3h (point bleu) et 0,75h (point marron) sont reportés Fig.I.30.

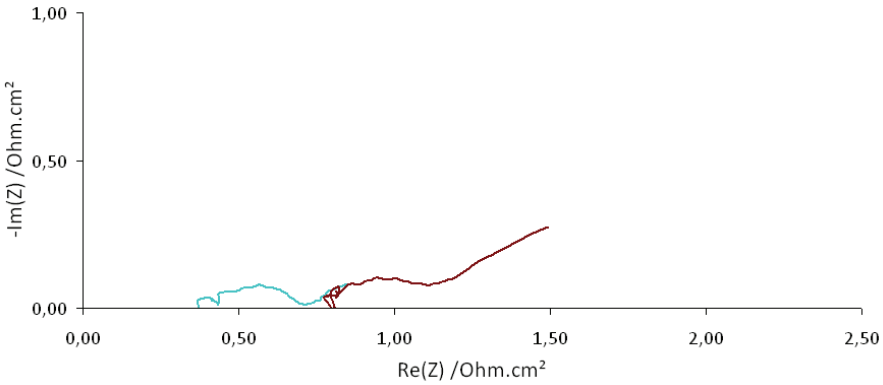


Figure I.30 : Evolution des spectres d'impédances au cours du fonctionnement de la pile avec une membrane sPEEK en stœchiométrie 4/1,5 à 0,4A.cm^{-2}

On voit qu'en moins de 30min de fonctionnement, le spectre d'impédance caractéristique des performances de l'AME s'est décalé vers les plus hautes valeurs de Re(Z) avec une contribution à basses fréquences plus marquée.

R_{ohm} et R_{elec} augmentent avec le temps conformément aux tests précédents : R_{ohm} passe de 0,37 à 0,78Ω.cm² en 4/1,5 (0,35 à 0,45Ω.cm²en 3/1,5) ; R_{elec} passe de 0,35 à 0,48Ω.cm² en 4/1,5 (0,25 à 0,75Ω.cm²en 3/1,5). Si l'effet est moins marqué sur R_{elec}, c'est très probablement en raison de la durée du test trop courte pour que le débit d'H_2 ait un impact

significatif sur le fonctionnement des électrodes. Comme précédemment, l'augmentation rapide de R_{ohm} et R_{elec} peut être attribuée à en moyenne un assèchement de l'ionomère mais aussi à l'hétérogénéité d'hydratation (et donc de fonctionnement) de l'AME. La détection d'une contribution à basse fréquence dont l'amplitude augmente rapidement au cours du fonctionnement de la pile est d'ailleurs très probablement caractéristique des limitations de transfert de charge au niveau de la couche catalytique suite à l'assèchement de l'ionomère.

B.2.2. Redémarrage de la pile

Après son arrêt automatique (tension inférieure à 0,1V), la pile est laissée en purge lente (débit de N_2 sec à 10ml.min^{-1}) pendant 30h à température ambiante (temps nécessaire pour une purge complète des gaz). L'idée est de montrer qu'ici la chute des performances de la pile est bien due à une mauvaise gestion de l'eau (hétérogénéité de fonctionnement) et non à une dégradation de la membrane. Après ce « repos », le démarrage de la pile est difficile en raison d'un assèchement de la membrane. Une réhydratation progressive de la membrane est obtenue par une hydratation des gaz (100%HR) jusqu'au démarrage de la pile. Elle est ensuite de nouveau alimentée en gaz sec et rapidement stabilisée à son point de fonctionnement (0,4A.cm^{-2}). L'évolution des ses performances est présentée en Fig.I.31.

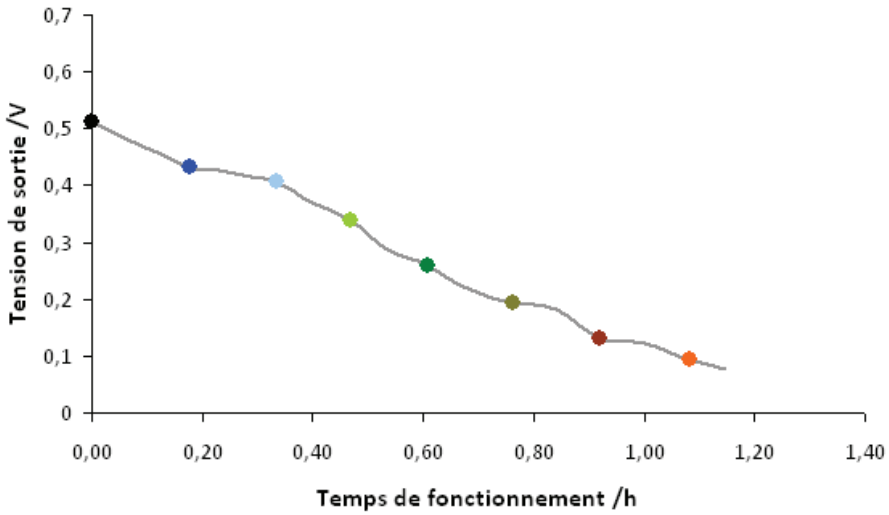


Figure I.31 : Evolution des performances au cours du temps d'une membrane sPEEK en stœchiométrie 4/1,5

La tension au début de l'essai est de 0,52V, ce qui est inférieur à l'essai précédent. Cette légère différence peut être due à un assèchement global de l'AME lors du balayage en N_2 sec qui n'est pas rattrapé pendant le démarrage de la pile (les gaz hydratés n'ont été utilisés que quelques minutes). Une légère dégradation irréversible de la membrane n'est pas exclue, mais peu probable sur cette échelle de temps. La chute des performances est ensuite très rapide comme dans l'essai précédent (-0,36V.h^{-1}) et le test s'arrête après 1,15h de fonctionnement.

Les spectres d'impédance sont relevés plus régulièrement (points de couleur sur la courbe) et sont représentés en Fig.I.32.

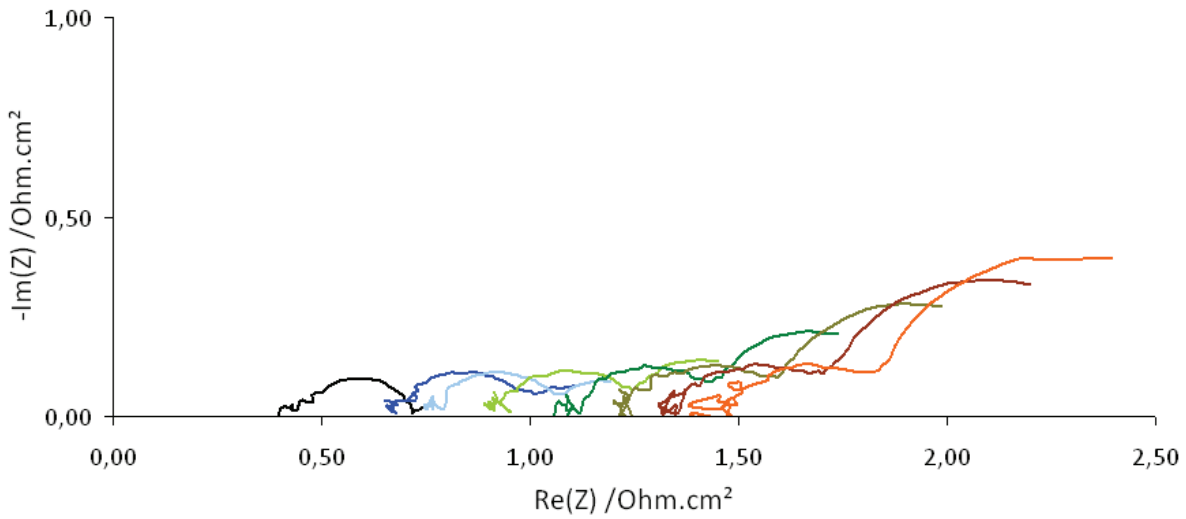


Figure I.32 : Evolution des spectres d'impédance au cours du fonctionnement de la pile avec une membrane sPEEK en stœchiométrie 4/1,5 à 0,4A.cm^{-2}

Pendant la durée de l'essai (1,2h), R_{ohm} augmente de 0,43 à 1,47Ω.cm² (ce qui correspond à une diminution de la conductivité de 13 à 3mS.cm^{-1}) et R_{elec} augmente comme précédemment de 0,30 à 0,49Ω.cm².

Cette bonne reproductibilité entre les deux essais montre bien que, même si elle ne peut être totalement exclue, il n'y a pas eu de dégradation irréversible significative de la membrane, puisque des performances proches et une évolution identique sont retrouvées après un redémarrage de la pile. Pendant l'arrêt, la répartition de l'eau dans la pile peut à nouveau s'homogénéiser (ici, assèchement général de l'AME puis réhydratation avec les gaz

humides) pour permettre un redémarrage, ce qui ne serait pas possible si la membrane s'était significativement dégradée.

B.2.3. Essai en contre-flux

Afin de limiter l'hétérogénéité de fonctionnement observée précédemment (distribution hétérogène de la densité de courant due à la mauvaise répartition de l'eau), le même AME a aussi été testé en contre-flux en 4/1,5 (entrée en bas à la cathode, en haut à l'anode) après un balayage par N_2 identique au précédent.

En effet, il a déjà été montré que de meilleures performances sont obtenues en contre-flux [67, 117] car la répartition de l'eau est alors plus homogène qu'en co-flux. En co-flux, la membrane est asséchée en entrée à l'anode et à la cathode par les gaz secs, alors qu'elle est hydratée de part et d'autre en sortie. En contre-flux, la répartition de l'eau est plus homogène car si la membrane est asséchée d'un côté (entrée en gaz sec), elle hydratée de l'autre (sortie en gaz humide) (Fig.I.33). Il y a donc tout naturellement une hydratation plus homogène de la membrane grâce aux gradients d'eau entre anode et cathode en entrée et sortie des gaz.

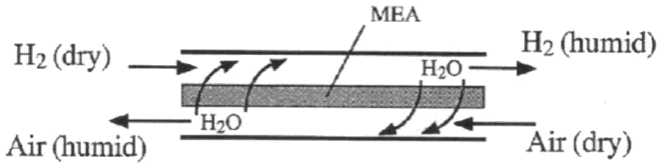


Figure I.33 : Flux d'eau à travers l'AME en configuration contre-flux pour une PEMFC fonctionnant en H_2/Air secs [67]

Le test dure beaucoup plus longtemps qu'en co-flux car les performances restent stables pendant 50h, temps au bout duquel la pile est arrêtée volontairement (Fig.I.34). Les performances sont par contre assez basses avec une tension autour de 0,4V. Cette valeur assez basse peut témoigner d'une dégradation progressive de l'AME mais aussi d'un assèchement global de l'AME par le flux de gaz secs, même si la répartition de l'eau y est particulièrement homogène.

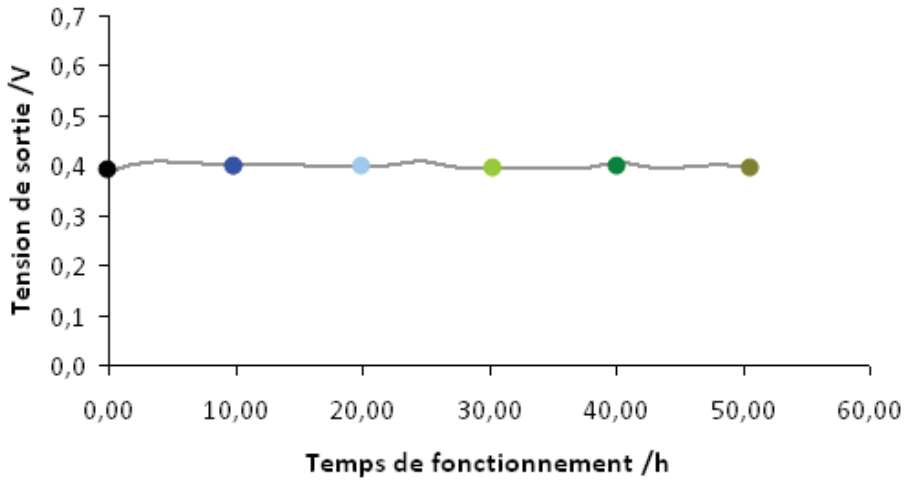


Figure I.34 : Evolution des performances au cours du temps d'une membrane sPEEK, en stœchiométrie 4/1,5, i=0,4A.cm^{-2}, en utilisant un montage en contre-flux

Des spectres d'impédance sont effectués toutes les 10h et sont présentés en Fig.I.35. On voit peu d'évolution des spectres d'impédance au cours du temps. R_{ohm} est assez élevée et passe en une vingtaine d'heures de 0,65 à 0,82Ω.cm² (ce qui correspond à une diminution de la conductivité de 8 à 6mS.cm^{-1}) alors que R_{elec} diminue de 0,48 à 0,32Ω.cm². La deuxième contribution est visible à basses fréquences (on fait un balayage jusqu'à 0,2Hz) mais n'évolue pas au cours du temps.

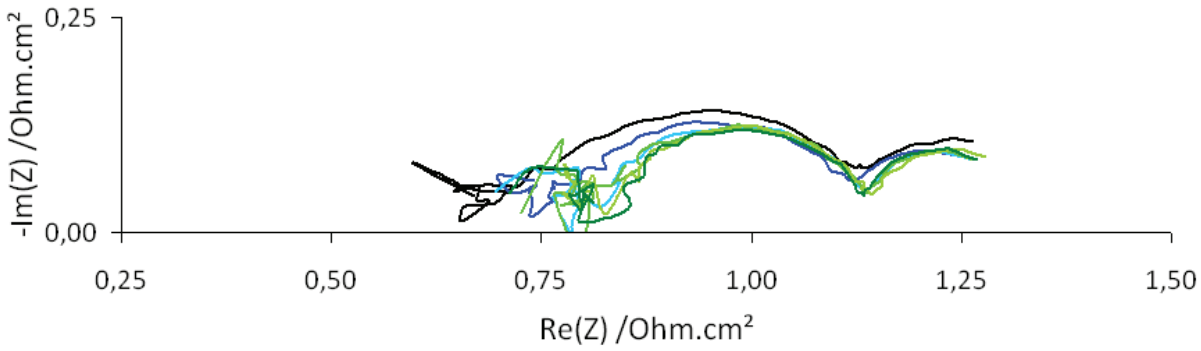


Figure I.35 : Evolution des spectres d'impédance pendant le fonctionnement d'une pile utilisant une membrane sPEEK à 0,4A.cm^{-2} en stœchiométrie 4/1,5 ; montage en contre-flux

La valeur assez élevée de R_{ohm} suggère un assèchement global de la membrane important, pouvant être en partie responsable des faibles performances de la pile (E=0,40V). On ne

peut cependant exclure la possible contribution d'une dégradation non réversible de la membrane, provoquant une moins hydratation de cette dernière et donc l'augmentation de R_{ohm}. Afin de lever ce doute, le test dans les mêmes conditions d'un AME vierge est nécessaire.

La diminution de R_{elec} et l'absence d'évolution de la contribution à basses fréquences sont des phénomènes inverses à ceux observés précédemment pour la membrane sPEEK en 4/1,5 co-flux. On peut donc en déduire que les performances constantes de la pile sont dues au fait que les flux de gaz dans cette configuration permettent d'hydrater de manière plus homogène l'ensemble de l'AME, y compris l'ionomère des électrodes en contact avec le catalyseur. Cette répartition de l'eau évolue peu avec le temps.

B.3. Analyse des membranes sPEEK en fin de test

A l'issue des tests en stœchiométrie 1,5/1,5, 1,5/3, 3/3 et 3/1,5 (partie B.1) les membranes sPEEK vieillies sont séparées des électrodes (par simple gonflement à humidité et température ambiantes) et analysées par chromatographie d'exclusion stérique (CES). La membrane testée en stœchiométrie 4/1,5 n'a pu être analysée par manque de temps. Les masses moléculaires moyennes en nombre $\bar{M}_n$ (équivalent PS) de chaque membrane sont reportées dans le Tableau I.5.

Tableau I.5 : Masses moléculaires moyennes en nombre (eqPS) de la membrane sPEEK vierge et des membranes testées en pile pour différentes stœchiométries. Incertitude de 15%.

sPEEK :	**Vierge**	**1,5/1,5**	**1,5/3**	**3/3**	**3/1,5**
$\bar{M}_n$ (g.mol^{-1})	68000	68000	66000	71000	58000

Les valeurs de $\bar{M}_n$ mesurées sur les membranes vieillies en pile s'écartent très peu de la valeur de la membrane vierge. La membrane semblant avoir le plus vieilli est celle testée en stœchiométrie 3/1,5. Ce test est celui présentant les moins bonnes performances. Cependant la quantité d'H_2O ou H_2O_2 produite par la possible recombinaison des gaz est très faible en 3/1,5 (0,02g.h^{-1} contre 0,10g.h^{-1} en 3/3) (tableau I.4) donc une dégradation significative de la membrane dans ces conditions de fonctionnement est peu probable. De plus la diminution de $\bar{M}_n$ pour la membrane testée en 3/1,5 n'est que de 15% par rapport à

la membrane vierge, diminution trop faible pour que la perte des performances ne soit attribuée qu'à la seule dégradation chimique de la membrane.

B.4. Bilan

Ces essais complémentaires sur le sPEEK viennent appuyer les conclusions tirées dans la partie précédente (article *J. Power Sources*). Le co-flux et l'augmentation de la stœchiométrie à l'anode (stœchiométrie 4) amplifient l'hétérogénéité de répartition de l'eau dans l'AME, qui se répercute immédiatement sur les performances et la durabilité de la pile. Le simple changement de configuration de l'approvisionnement en gaz minimise (voire supprime) cette hétérogénéité de fonctionnement et permet à la pile de fonctionner plus longtemps, même si les performances restent médiocres (assèchement moyen de la membrane, dégradation de la membrane induite par les tests précédents). Enfin, l'arrêt-redémarrage de la pile est une bonne méthode pour homogénéiser à nouveau la répartition de l'eau dans l'AME (ici assèchement global) afin de retrouver des performances proches des performances initiales. La répétabilité des tests montre aussi que, même si une dégradation chimique de la membrane peut avoir lieu (faible diminution de M_n), elle n'est, dans ces conditions de tests, pas suffisamment importante pour être la cause principale de la diminution des performances en cours de test.

C. Cas du poly(sulfure sulfone) sulfoné ($sPSSO_2$)

Dans cette partie, les résultats précédents obtenus pour du sPEEK vont être comparés aux performances en pile d'une membrane de poly(sulfure sulfone) sulfoné. Cette membrane présente des propriétés de conduction ionique comparables à celles du Nafion® mais une morphologie proche de celle du sPEEK de par sa structure poly-aromatique [118]. Son étude en pile devrait permettre de souligner l'impact de la structure chimique de la membrane sur ses performances en pile.

C.1. Caractéristiques de la membrane

La membrane de poly(sulfure sulfone) sulfoné est fournie par *Fumatech* sous la référence « Fumapem ST-530 ». La dénomination $sPSSO_2$ sera retenue dans la suite du document.

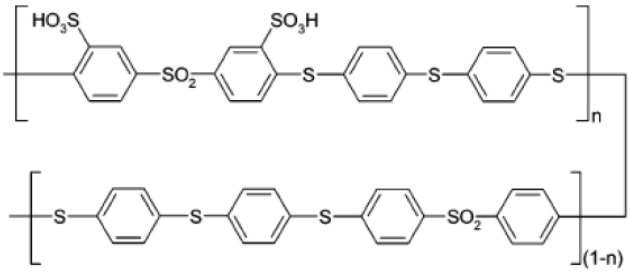


Figure I.36 : Structure chimique du poly(sulfure sulfone) sulfoné ($sPSSO_2$)

Ce copolymère statistique est obtenu par polycondensation [118]. Sa CEI est de 1,84meq.g^{-1}. Les données techniques fournies par *Fumatech* ainsi que la méthode de pré-conditionnement de la membrane sont rappelées en Annexe 2.

C.2. Méthodes expérimentales

Les tests en pile décrits pour la membrane sPEEK (Partie B.1.) sont reconduits pour cette membrane dans les configurations 1,5/1,5 et 3/3. Néanmoins, la phase de conditionnement

de la membrane et la température des tests sont ajustées au regard des propriétés intrinsèques de ce matériau. Seuls la température de vieillissement et donc le protocole de conditionnement de la pile changent. En effet, la température de vieillissement doit être la plus élevée possible pour limiter la durée des tests (amplification de l'hétérogénéité d'hydratation) [119] mais en dessous de la température limite à partir de laquelle il y a sur-gonflement de la membrane. Pour cela la membrane est plongée pendant 30h (temps suffisant pour un gonflement stabilisé) dans l'eau à différentes températures avant de mesurer le gonflement volumique résultant. Les résultats sont présentés en figure I.37 et sont comparables aux valeurs publiées pour ces matériaux [120]. Le gonflement volumique reste stable (~1,20) jusqu'à 60°C, température à partir de laquelle il augmente considérablement. Les tests en pile avec le $sPSSO_2$ sont donc effectués à 60°C, afin d'éviter qu'un léger écart de température de fonctionnement de la pile n'affecte de manière significative le gonflement de la membrane et donc ses propriétés physiques (conductivité et propriétés mécaniques).

Le protocole de démarrage de la pile est donc adapté en conséquence : l'intensité est dans un premier temps augmentée jusqu'à 1,2A (0,24A.cm^{-2}) simultanément à une augmentation progressive de la température jusqu'à 45°C. Après une nuit de stabilisation, l'intensité est augmentée jusqu'à 2A (0,4A.cm^{-2}) et la température jusqu'à 60°C.

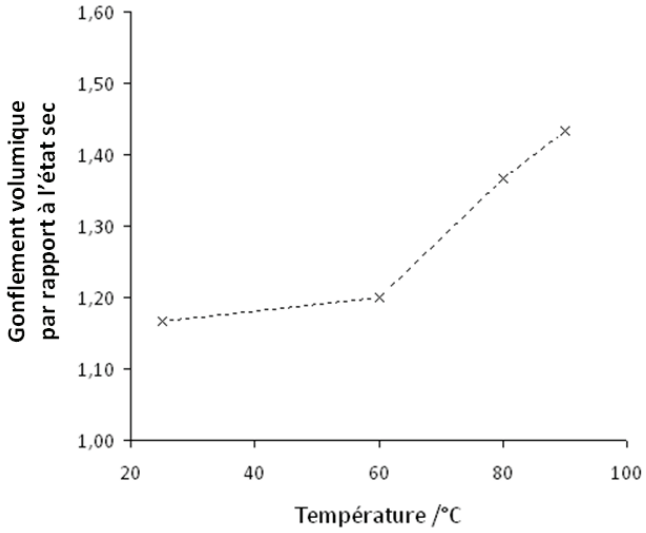


Figure I.37 : Taux de gonflement volumique dans l'eau de la membrane $sPSSO_2$ par rapport à son état sec, en fonction de la température

Les méthodes de caractérisation (spectroscopie d'impédance électrochimique et courbe de polarisation) ainsi que la collecte de l'eau sont effectuées dans les mêmes conditions que pour les tests effectués avec la membrane sPEEK. Pour une question de gain de temps, les tests sont volontairement arrêtés après 150h de vieillissement. Les résultats obtenus sont comparés à ceux d'une membrane Nafion® testée en 1,5/1,5 à 60°C.

C.3. Caractérisations en début de test

Les courbes de polarisation en début de test sont enregistrés après la phase de conditionnement de la pile (performances stables) et sont présentées en Fig.I.38.

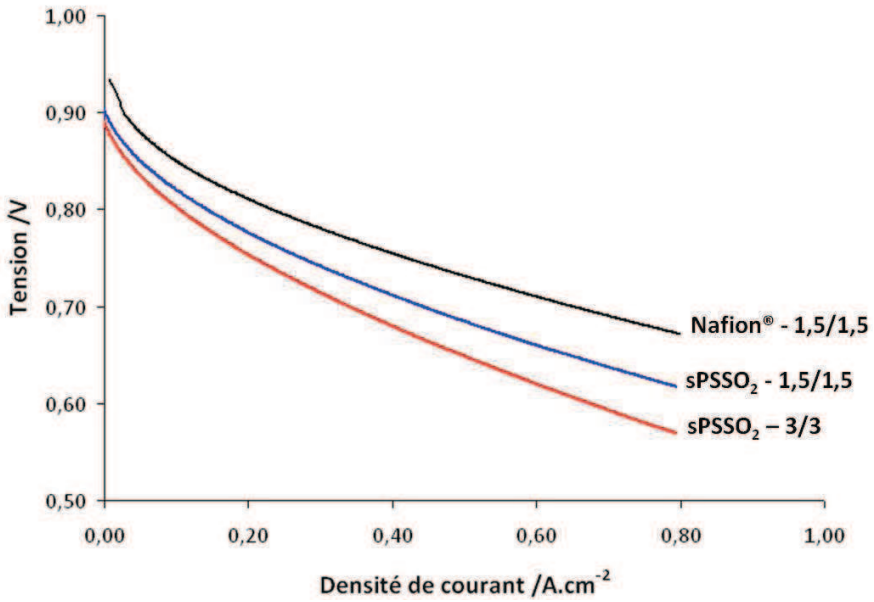


Figure I.38 : Courbes de polarisation enregistrées sur la membrane $sPSSO_2$ en début de tests dans les configurations 1,5/1,5 et 3/3 à 60°C – comparaison avec le Nafion® en 1,5/1,5 à 60°C

Pour les membranes de $sPSSO_2$ on observe une légère diminution de la tension à courant nul avec l'augmentation de la stœchiométrie : elle passe de 905mV en 1,5/1,5 à 890mV en 3/3. Comme ce fut le cas pour le sPEEK ou le Nafion®, cette baisse de tension à courant nul peut être attribuée à une augmentation de la quantité de gaz traversant la membrane lorsque la stœchiométrie est augmentée.

Cependant sur ces courbes de polarisation, la charge du banc est toujours connectée et délivre donc une intensité très faible, mais non négligeable (10mA.cm^{-2}) alors que la densité de courant est théoriquement de 0A.cm^{-2}. De plus, la tension à courant nul mesurée ici ne correspond pas à la tension réelle en circuit ouvert (OCV). On doit notamment prendre en compte la résistance de la membrane et les surtensions d'activation de la réduction de l'oxygène. Par exemple, on observe dans les tests sur le sPEEK (partie B.1.3.1.) que la tension à courant nul du sPEEK est inférieure à celle du Nafion®. Une interprétation trop directe pourrait conclure à une plus grande perméabilité de la membrane sPEEK aux gaz. Pourtant ce résultat est contraire à ce qui est reporté dans la littérature avec un sPEEK reconnu comme étant moins perméable aux gaz que ne l'est le Nafion® [84, 105, 121]. Pour comprendre ce résultat, il faut ici prendre en compte la résistance ionique du sPEEK qui est largement supérieure à celle du Nafion®, et abaisse donc la tension à courant nul du sPEEK sous celle du Nafion® lorsque la charge du banc est connectée.
Pour une comparaison plus pertinente de ces différentes membranes, il est donc plus judicieux de comparer leur OCV lorsque la charge du banc n'est pas encore branchée, c'est-à-dire au début de son démarrage. Ainsi l'OCV a été mesurée sur l'ensemble des tests à une pression des gaz de 2bar$_{(abs)}$ et pour un même état d'hydratation de l'AME. L'OCV est de 1,02V pour le sPEEK, 0,90V pour le Nafion® 212 et 0,99 pour le sPSSO$_2$. Ces valeurs sont cohérentes avec une perméabilité du sPEEK plus faible que celle du Nafion®. On suppose donc aussi que la perméabilité du sPSSO$_2$ est aussi plus faible que celle du Nafion® d'autant plus que l'épaisseur de la membrane sPSSO$_2$ utilisée est seulement de 30µm, contre 50µm pour celle Nafion®.

En étudiant plus avant les résultats obtenus pour le sPSSO$_2$, on observe sur la figure I.38 une légère diminution de la **tension à 0,4A.cm^{-2}** (densité de courant utilisée pour les tests de fonctionnement) quand la stœchiométrie est augmentée de 1,5/1,5 (710mV) à 3/3 (680mV). Comme dans le cas du sPEEK (mais à 80°C) (Partie B.1.3.1.), pour lequel la tension à 0,4A.cm^{-2} passait de 690 à 610mV pour ce même changement de stœchiométrie, ceci peut être dû à l'augmentation de la résistance ohmique de la membrane suite à son assèchement par les gaz secs circulant à plus haut débit. Cet assèchement est par contre peu marqué par rapport

aux observations faites sur le sPEEK, probablement car la température de fonctionnement de la pile est ici moins élevée.

Le léger assèchement de la membrane avec l'augmentation de la stœchiométrie est confirmé par les mesures de $\mathbf{R_{ohm}}$ par EIS (Fig.I.40). La valeur de R_{ohm} pour le $sPSSO_2$ varie faiblement avec la stœchiométrie : elle passe de 0,10Ω.cm² en 1,5/1,5 à 0,12Ω.cm² en 3/3 (pour rappel elle passe de 0,19 à 0,32Ω.cm² pour le sPEEK aux mêmes stœchiométries). L'influence de l'assèchement par l'arrivée de gaz secs à débit plus élevé est donc très faiblement visible sur le $sPSSO_2$.

D'autre part, la valeur de $\mathbf{R_{elec}}$ est comparable à celle du sPEEK et ne varie pas de façon significative avec la stœchiométrie (comme nous l'avons observé pour le sPEEK et le Nafion®). Le fait que R_{elec} de $sPSSO_2$ soit supérieure à R_{elec} du Nafion® peut être dû à l'influence de l'interface membrane poly-aromatique/électrode, ou à l'influence des propriétés de transport de l'eau de la membrane ces deux contributions ayant un impact direct sur le fonctionnement de l'électrode, comme cela a déjà été suggéré pour le sPEEK.

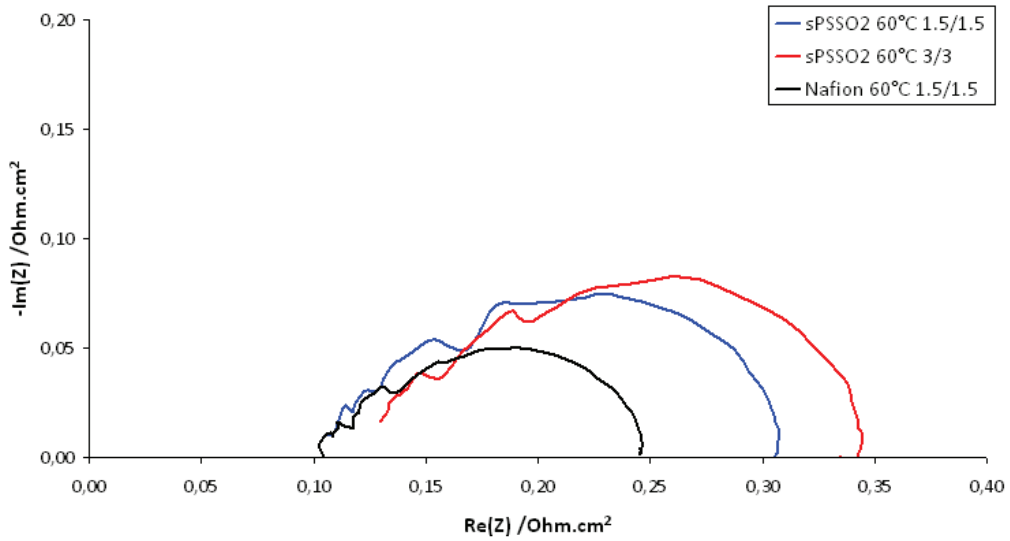


Figure I.39 : Spectres d'impédance électrochimique enregistrés sur la membrane $sPSSO_2$ en début de test dans les configurations 1,5/1,5 et 3/3 – Comparaison avec le Nafion® en 1,5/1,5 à 60°C

Les quantités d'eau collectées au cours des tests ainsi que les calculs d'humidité relative en sortie des gaz sont résumés dans le tableau suivant. Les valeurs mesurées pour les tests avec du sPEEK et du Nafion® sont rappelées pour comparaison.

Tableau I.6 : Comparaison des performances, quantités d'eau collectées et résistances du $sPSSO_2$, sPEEK et Nafion® pour différentes stœchiométries

	$sPSSO_2$ (60°C)		sPEEK (80°C)		Nafion® (60°C)	Nafion® (80°C)
Stœchiométrie Anode/Cathode	**1,5/1,5**	**3/3**	**1,5/1,5**	**3/3**	**1,5/1,5**	**1,5/1,5**
Tension à 0,4A.cm^{-2} (mV)	710	680	690	610	750	800
Débit d'eau collectée (g.h^{-1})	0,76	0,78	0,70	0,77	-	0,69
Fraction de l'eau produite collectée à l'anode (%)	18	29	19	43	-	39
HR calculée à la sortie Anode/Cathode (%)	sat/sat	sat/sat	sat/sat	79/sat	-	sat/sat
R_{ohm} (Ω.cm²)	0,10	0,12	0,19	0,32	0,10	0,07
R_{elec} (Ω.cm²)	0,21	0,22	0,17	0,21	0,14	0,12

L'effet de la stœchiométrie sur la quantité totale d'eau collectée pour le $sPSSO_2$ n'est pas significatif (0,76g.h^{-1} en 1,5/1,5 contre 0,78g.h^{-1} en 3/3), contrairement à ce qui fut observé pour le sPEEK. Par contre, dans les deux cas 1,5/1,5 et 3/3 la valeur est supérieure à la valeur théorique (eau produite par la réaction électrochimique) : 0,76g.h^{-1} en 1,5/1,5 et 0,78g.h^{-1} en 3/3 contre une quantité d'eau produite théorique de 0,67g.h^{-1} compte tenu de la densité de courant délivrée (l'eau non condensée est aussi prise en compte dans ces calculs). Cette observation est généralement associée à la production d'eau par recombinaison directe des gaz sans production de courant. Ce résultat est cependant en contradiction avec les valeurs d'OCV qui avaient permis de conclure à une faible perméabilité du $sPSSO_2$ aux gaz. On peut éventuellement attribuer cet écart avec la valeur théorique à une température de condensation (température ambiante, non contrôlée) plus haute que pour les essais avec le sPEEK ou le Nafion®, ou à une mauvaise régulation de la densité de courant par le banc.

Comme pour les autres membranes, la fraction d'eau produite collectée à l'anode augmente avec le passage de la stœchiométrie 1,5/1,5 à 3/3. La fraction d'eau produite collectée à l'anode est de 18% en 1,5/1,5 et passe à 29% en 3/3. Même dans ce dernier cas, l'anode reste saturée en eau à la sortie (alors que pour le sPEEK, même en récupérant 43% de l'eau

produite l'humidité relative à la sortie de l'anode n'est que de 79%). Attention, cette saturation des gaz même à fort débit est due à la température de cellule qui n'est que de 60°C pour le $sPSSO_2$ contre 80°C pour le sPEEK. Elle peut justifier la faible évolution de R_{ohm} avec le changement de stœchiométrie.

C.4. Evolution en cours de test

L'évolution des performances du $sPSSO_2$ pour les deux stœchiométries 1,5/1,5 et 3/3 est présentée en figure I.41. Comme déjà mentionné, pour un gain de temps, les tests ont volontairement été arrêtés après 150h de fonctionnement continu à densité de courant fixée à $0,4A.cm^{-2}$.

Les performances restent relativement stables en stœchiométrie 1,5/,15 et sont proches de celles du Nafion® à 60°C mais diminuent progressivement en stœchiométrie 3/3 ($-0,16mV.h^{-1}$). Pour rappel la chute des performances en stœchiométrie 3/3 avec le sPEEK était 7 fois plus rapide dans les 150 premières heures ($-1,13mV.h^{-1}$) mais la comparaison est difficile car le test est effectué à 80°C pour le sPEEK.

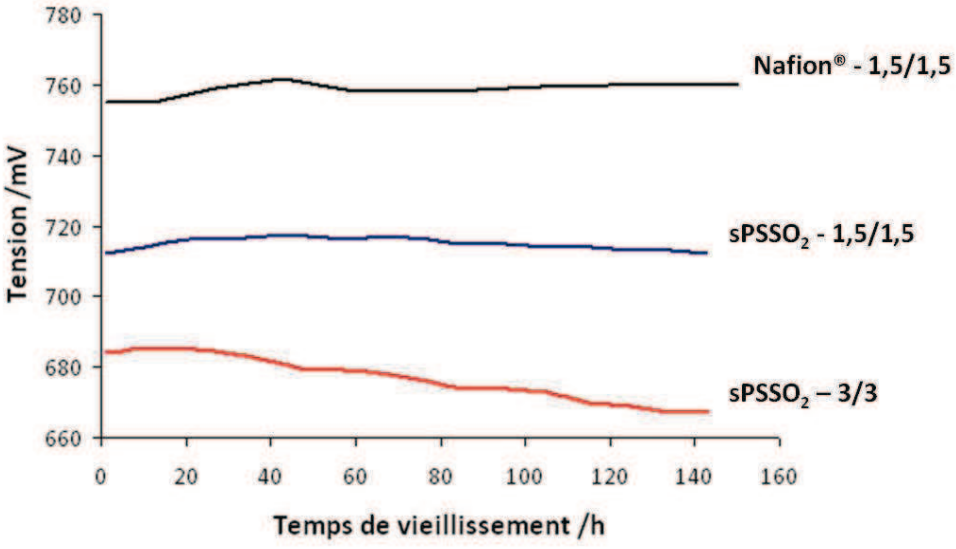


Figure I.40 : Evolution de la tension au cours du temps en stœchiométries 1,5/1,5 et 3/3 à 60°C

L'évolution des spectres d'impédance au cours du temps est tracée en figure I.42. On voit que pour les deux stœchiométries, la valeur de R_{ohm} reste inchangée avec le temps alors que R_{elec} augmente en stœchiométrie 3/3. On retrouve pour R_{elec} la tendance observée pour le sPEEK, mais il faut cependant noter que l'augmentation de R_{elec} est 3 fois plus faible dans le cas du $sPSSO_2$ que dans le cas du sPEEK et que contrairement au test avec un sPEEK aucune contribution à basses fréquences n'est détectée. Il semble donc que l'augmentation de l'hétérogénéité d'hydratation observée dans le cas du sPEEK soit ici beaucoup moins rapide, sans doute à cause de la température (60 contre 80°C).

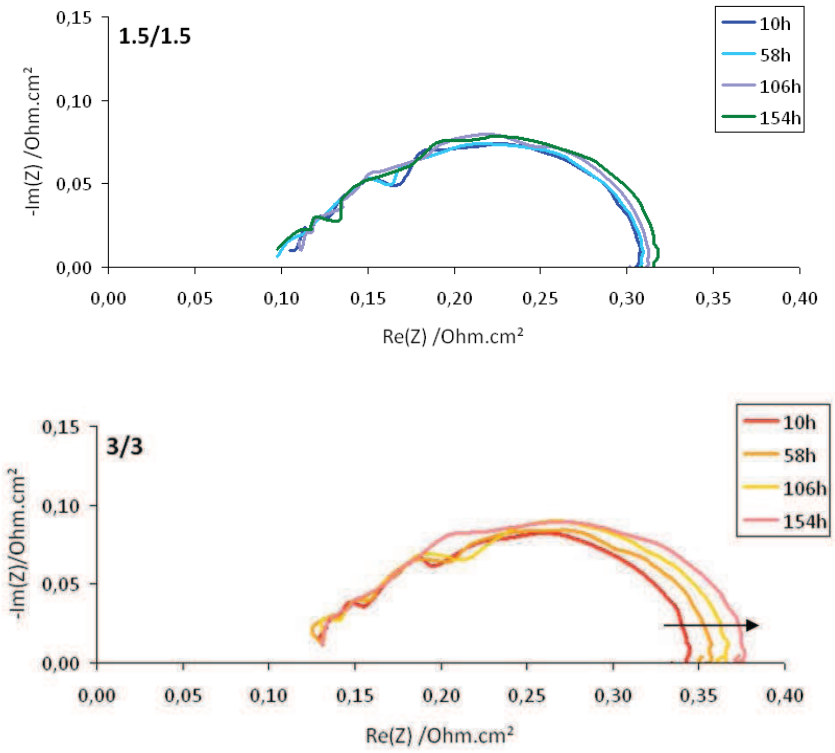


Figure I.41 : Evolution des spectres d'impédance du $sPSSO_2$ au cours du temps en stœchiométries 1,5/1,5 et 3/3

C.5. Conclusion des tests sur le $sPSSO_2$

La membrane $sPSSO_2$ a été testée à 60°C en stœchiométries 1,5/1,5 et 3/3 et comparée au Nafion® testé dans la même configuration.

Des valeurs similaires de R_{ohm} pour le Nafion® et le $sPSSO_2$ laissent entrevoir de bonnes performances en pile pour ce dernier. Pourtant, même si les performances du $sPSSO_2$ sont plus satisfaisantes que celles du sPEEK (testé à 80°C), elles n'égalent pas celles du Nafion® même en début de vieillissement, et ce quelle que soit la stœchiométrie. Une membrane offrant une bonne conductivité n'est donc pas la garantie absolue d'obtenir de bonnes performances en pile. Comme dans le cas du sPEEK développé précédemment, on soupçonne une hétérogénéité d'hydratation de l'AME liée aux propriétés de transport de l'eau dans la membrane, affectant le fonctionnement des électrodes.

La valeur de R_{elec}, comparable à celle du sPEEK, semble effectivement indiquer que ces deux membranes ont une influence similaire sur le fonctionnement des électrodes. Cependant, l'hétérogénéité d'hydratation en fonctionnement mise en évidence avec le sPEEK par l'apparition d'une contribution à basse fréquence n'apparaît pas ici. L'hétérogénéité d'hydratation est donc sans doute trop faible à 60°C pour être observée ici. Des vieillissements à plus haute température (80°C) ou en stœchiométrie 3/1,5 pourraient probablement l'amplifier.

Il est donc difficile de conclure sur la cause des moins bonnes performances du $sPSSO_2$ par rapport au Nafion®, même en stœchiométrie 1,5/1,5. Même si un moins bon transport de l'eau dans la membrane est soupçonné (effet de la stœchiométrie sur R_{ohm}, valeur de R_{elec} plus élevée qu'avec l'utilisation d'une membrane Nafion®), il n'est pas mis en évidence ici. Des mesures de diffusion de l'eau par RMN et de perméabilité pourraient par exemple apporter des informations supplémentaires.

D. Conclusion

Dans ce chapitre, l'attention a été portée sur l'effet de la stœchiométrie des gaz sur la gestion de l'eau en pile et donc sur les performances et la durabilité du dispositif. Les tests ont été effectués dans des conditions permettant d'amplifier les mécanismes ayant lieu en pile (assèchement, noyage) tout en simplifiant leur interprétation (travail à température élevée, gaz secs, co-flux). La comparaison entre la membrane de référence (Nafion®) et deux poly-aromatiques sulfonés (sPEEK et $sPSSO_2$) permet de mettre en évidence l'effet des propriétés de transport de l'eau de la membrane sur la répartition de l'eau dans l'AME et donc sur les performances de la pile. Quelle que soit la stœchiométrie des gaz, le Nafion® apparaît plus performant que les poly-aromatiques. Même si ces derniers sont plus sensibles à l'oxydation que le Nafion® [120], leur très faible perméabilité aux gaz [121] permet d'écarter dans un premier temps la formation d'H_2O_2 par migration des gaz à travers ces membranes et leur dégradation chimique. Ce point est d'ailleurs mis en évidence par la très faible évolution de la masse molaire des sPEEK testés en pile. L'ionomère présent dans les électrodes étant du Nafion®, un mauvais contact à l'interface membrane-électrode est souvent considéré comme étant responsable des mauvaises performances des AMEs obtenus avec une membrane poly-aromatique [101]. Une nouvelle explication est apportée ici en montrant que le mauvais transport de l'eau dans la membrane peut être responsable d'une répartition hétérogène de cette eau, ce qui entraîne localement un mauvais transport de charge dans les électrodes et donc de mauvaises performances. Ces mauvaises performances amplifient l'hétérogénéité d'hydratation avec le temps, et le cercle vicieux ainsi mis en place entraîne une durabilité du dispositif réduite. Ces résultats viennent d'ailleurs appuyer de manière originale ceux de Von Kraemer *et al.* [122] qui testent par SIE des électrodes composées de polysulfone sulfoné et de Nafion® sur une membrane de type polysulfone sulfoné. Von Kraemer *et al.* observent un mauvais transport de masse dans les électrodes (quelque soit l'ionomère y étant utilisé) provoqué par l'utilisation de la membrane de type polysulfone sulfoné. Ils montrent donc que les moins bonnes performances de l'AME ne sont pas dues à une mauvaise interface membrane-électrode, mais bien à un effet de la nature de la membrane sur le fonctionnement des électrodes.

Ainsi pour améliorer les performances des membranes poly-aromatiques en pile, une bonne conductivité est bien sur nécessaire mais non suffisante. Il s'agit aussi d'assurer une bonne hydratation de la membrane qui doit rester homogène au cours du temps (en optimisant les conditions d'utilisation telles qu'une stœchiométrie modérée, l'hydratation des gaz ou leur mode de distribution par exemple).

Si un vieillissement chimique de la membrane ne peut être totalement exclu, les différentes analyses effectuées tendent à démontrer que ce vieillissement peut être considéré comme négligeable et sans effet significatif sur les performances en pile (dans les conditions explorées au cours de ces tests). Cette première étude ne permettant pas de mettre en évidence l'effet de la formation d'H_2O_2 en pile sur les propriétés et les performances de la membrane, cette problématique fait l'objet du second chapitre.

Références

[1] A.J. Bar and L.R. Faulkner, Electrochemical methods, fundamental and applications. John Wiley and Sons, 2001. Second Edition.

[2] T.E. Springer, et al., Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy. J. Electrochem. Soc., 1996. 143(2): p. 587-599.

[3] H. Ju and C.-Y. Wang, Experimental Validation of a PEM Fuel Cell Model by Current Distribution Data. Journal of The Electrochemical Society, 2004. 151(11): p. A1954-A1960.

[4] J. Wu, et al., Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques. Int. J. Hydrogen Energy, 2008. 33(6): p. 1735-1746.

[5] F. Barbir, PEM fuel cells : theory and practice. New York: Elsevier/Academic Press, 2005.

[6] X. Yuan, et al., AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis--A review. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. 32(17): p. 4365-4380.

[7] P. Kurzweil and H.J. Fischle, A new monitoring method for electrochemical aggregates by impedance spectroscopy. J. Power Sources, 2004. 127(1-2): p. 331-340.

[8] K.C. Neyerlin, et al., Effect of Relative Humidity on Oxygen Reduction Kinetics in a PEMFC. Journal of The Electrochemical Society, 2005. 152(6): p. A1073-A1080.

[9] Y. Lee, B. Kim, and Y. Kim, Effects of self-humidification on the dynamic behavior of polymer electrolyte fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. 34(4): p. 1999-2007.

[10] M. Bautista, Y. Bultel, and P. Ozil, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Modelling: d.c. and a.c. Solutions. Chemical Engineering Research and Design, 2004. 82(7): p. 907-917.

[11] J.T. Mueller and P.M. Urban, Characterization of direct methanol fuel cells by ac impedance spectroscopy. Journal of Power Sources, 1998. 75(1): p. 139-143.

[12] T.J.P. Freire and E.R. Gonzalez, Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells. J. Electroanal. Chem., 2001. 503(1-2): p. 57-68.

[13] M. Ciureanu and R. Roberge, Electrochemical Impedance Study of PEM Fuel Cells. Experimental Diagnostics and Modeling of Air Cathodes. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. 105(17): p. 3531-3539.

[14] N. Fouquet, et al., Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements. Journal of Power Sources, 2006. 159(2): p. 905-913.

[15] A. Parthasarathy, et al., The Platinum Microelectrode/Nafion Interface: An Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Oxygen Reduction Kinetics and Nafion Characteristics. Journal of The Electrochemical Society, 1992. 139(6): p. 1634-1641.

[16] X. Yuan, et al., AC impedance diagnosis of a 500 W PEM fuel cell stack: Part I: Stack impedance. J. Power Sources, 2006. 161(2): p. 920-928.

[17] B. Andreaus, A.J. McEvoy, and G.G. Scherer, Analysis of performance losses in polymer electrolyte fuel cells at high current densities by impedance spectroscopy. Electrochimica Acta, 2002. 47(13-14): p. 2223-2229.

[18] V.A. Paganin, et al., Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell. Electrochimica Acta, 1998. 43(24): p. 3761-3766.

[19] F. Jaouen, G. Lindbergh, and G. Sundholm, Investigation of Mass-Transport Limitations in the Solid Polymer Fuel Cell Cathode. Journal of The Electrochemical Society, 2002. 149(4): p. A437-A447.

[20] F. Liu, et al., Development of novel self-humidifying composite membranes for fuel cells. Journal of Power Sources, 2003. 124(1): p. 81-89.

[21] L. Carrette, K.A. Friedrich, and U. Stimming, Fuel Cells – Fundamentals and Applications. Fuel Cells, 2001. 1(1): p. 5-39.

[22] J.H. Nam, et al., Microporous layer for water morphology control in PEMFC. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2009. 52(11-12): p. 2779-2791.

[23] G. Maranzana, et al., A multi-instrumented polymer exchange membrane fuel cell: Observation of the in-plane non-homogeneities. Journal of Power Sources, 2008. 180(2): p. 748-754.

[24] M. Ji and Z. Wei, A Review of Water Management in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. Energies, 2009. 2(4): p. 1057-1106.

[25] W. He, G. Lin, and T. Van Nguyen, Diagnostic tool to detect electrode flooding in proton-exchange-membrane fuel cells. Aiche Journal, 2003. 49(12): p. 3221-3228.

[26] H. Li, et al., A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. Journal of Power Sources, 2008. 178(1): p. 103-117.

[27] K. Nishida, et al., Measurement of liquid water content in cathode gas diffusion electrode of polymer electrolyte fuel cell. Journal of Power Sources, 2009. 195(11): p. 3365-3373.

[28] S. Shimpalee, U. Beuscher, and J.W. Van Zee, Analysis of GDL flooding effects on PEMFC performance. Electrochimica Acta, 2007. 52(24): p. 6748-6754.

[29] D. Chu and R. Jiang, Performance of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) stacks: Part I. Evaluation and simulation of an air-breathing PEMFC stack. Journal of Power Sources, 1999. 83(1-2): p. 128-133.

[30] U. Ho Jung, et al., Improvement of water management in air-breathing and air-blowing PEMFC at low temperature using hydrophilic silica nano-particles. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. 32(17): p. 4459-4465.

[31] S. Hamel and L.G. Fréchette, Critical importance of humidification of the anode in miniature air-breathing polymer electrolyte membrane fuel cells. Journal of Power Sources, 2011. 196(15): p. 6242-6248.

[32] T. Berning, M. Odgaard, and S.K. Kær, Water balance simulations of a polymer-electrolyte membrane fuel cell using a two-fluid model. Journal of Power Sources, 2011. 196(15): p. 6305-6317.

[33] K. Jiao and X. Li, Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. Progress in Energy and Combustion Science, 2010. 37(3): p. 221-291.

[34] K.D. Kreuer, A. Rabenau, and W. Weppner, Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors. Angewandte Chemie-International Edition in English, 1982. 21(3): p. 208-209.

[35] N. Agmon, The Grotthuss mechanism. Chemical Physics Letters, 1995. 244(5-6): p. 456-462.

[36] D. Marx, et al., The nature of the hydrated excess proton in water. Nature, 1999. 397(6720): p. 601-604.

[37] Y.S. Kim, 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.

[38] K.D. Kreuer, et al., Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology. Chem. Rev., 2004. 104(10): p. 4637-4678.

[39] S.J. Paddison and R. Paul, The nature of proton transport in fully hydrated Nafion[registered sign]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2002. 4(7): p. 1158-1163.

[40] T.A. Zawodzinski, et al., Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications. Solid State Ionics, 1993. 60(1-3): p. 199-211.

[41] G.r. Gebel, et al., Water profile determination in a running PEMFC by small-angle neutron scattering. Journal of Power Sources, 2008. 179(1): p. 132-139.

[42] B.S. Pivovar, An overview of electro-osmosis in fuel cell polymer electrolytes. Polymer, 2006. 47(11): p. 4194-4202.

[43] M. Ise, K.D. Kreuer, and J. Maier, Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes: an electrophoretic NMR study. Solid State Ionics, 1999. 125(1-4): p. 213-223.

[44] T.A. Zawodzinski, et al., Water uptake by and transport through Nafion 117 membranes. J. Electrochem. Soc., 1993. 140(4): p. 1041-1047.

[45] T.F. Fuller and J. Newman, Experimental determination of the transport number of water in Nafion 117 membrane. J. Electrochem. Soc., 1992. 139(5): p. 1332-1337.

[46] S.-H. Ge and B.-L. Yi, A mathematical model for PEMFC in different flow modes. Journal of Power Sources, 2003. 124(1): p. 1-11.

[47] C. Bao, M. Ouyang, and B. Yi, Analysis of Water Management in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Tsinghua Science & Technology, 2006. 11(1): p. 54-64.

[48] L. You and H. Liu, A two-phase flow and transport model for PEM fuel cells. Journal of Power Sources, 2006. 155(2): p. 219-230.

[49] H. Sun, H. Liu, and L.-J. Guo, PEM fuel cell performance and its two-phase mass transport. Journal of Power Sources, 2005. 143(1-2): p. 125-135.

[50] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, Polymer Electrolyte Fuel Cell Model. Journal of The Electrochemical Society, 1991. 138(8): p. 2334-2342.

[51] T.A. Zawodzinski, et al., The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes. Electrochimica Acta, 1995. 40(3): p. 297-302.

[52] F. Meier and G. Eigenberger, Transport parameters for the modelling of water transport in ionomer membranes for PEM-fuel cells. Electrochimica Acta, 2004. 49(11): p. 1731-1742.

[53] S. Ge, B. Yi, and P. Ming, Experimental Determination of Electro-Osmotic Drag Coefficient in Nafion Membrane for Fuel Cells. Journal of The Electrochemical Society, 2006. 153(8): p. A1443-A1450.

[54] Z. Luo, et al., Electro-osmotic drag coefficient and proton conductivity in Nafion® membrane for PEMFC. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. 35(7): p. 3120-3124.

[55] Z. Peng, et al., In-Situ Measurement of Electroosmotic Drag Coefficient in Nafion Membrane for the PEMFC. Journal of Physical Chemistry B, 2011. 115(44): p. 12835-12844.

[56] T.A. Zawodzinski, et al., Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes. Journal of Physical Chemistry, 1991. 95(15): p. 6040-6044.

[57] M.W. Verbrugge, et al., The Effect of Temperature on the Equilibrium and Transport Properties of Saturated Poly(perfluorosulfonic acid) Membranes. Journal of The Electrochemical Society, 1992. 139(12): p. 3421-3428.

[58] T.V. Nguyen and R.E. White, A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells. Journal of The Electrochemical Society, 1993. 140(8): p. 2178-2186.

[59] T.F. Fuller and J. Newman, Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells. Journal of The Electrochemical Society, 1993. 140(5): p. 1218-1225.

[60] M. Adachi, et al., Correlation of In Situ and Ex Situ Measurements of Water Permeation Through Nafion NRE211 Proton Exchange Membranes. Journal of The Electrochemical Society, 2009. 156(6): p. B782-B790.

[61] T.D. Gierke and W.Y. Hsu, The cluster-network model of ion clustering in perfluorosulfonated membranes. Acs Symposium Series, 1982. 180: p. 283-307.

[62] C.E. Evans, et al., Role of conditioning on water uptake and hydraulic permeability of Nafion® membranes. Journal of Membrane Science, 2006. 279(1-2): p. 521-528.

[63] Q. Yan, H. Toghiani, and J. Wu, Investigation of water transport through membrane in a PEM fuel cell by water balance experiments. J. Power Sources, 2006. 158(1): p. 316-325.

[64] X. Ren and S. Gottesfeld, Electro-osmotic Drag of Water in Poly(perfluorosulfonic acid) Membranes. Journal of The Electrochemical Society, 2001. 148(1): p. A87-A93.

[65] A. Husar, A. Higier, and H. Liu, In situ measurements of water transfer due to different mechanisms in a proton exchange membrane fuel cell. Journal of Power Sources, 2008. 183(1): p. 240-246.

[66] Z. Peng, et al., In situ measurement of electroosmotic drag coefficient in Nafion membrane for the PEMFC. 2012.

[67] F.N. Buchi and S. Srinivasan, Operating Proton Exchange Membrane Fuel Cells Without External Humidification of the Reactant Gases. Journal of The Electrochemical Society, 1997. 144(8): p. 2767-2772.

[68] T. Mennola, et al., Water balance in a free-breathing polymer electrolyte membrane fuel cell. Journal of Applied Electrochemistry, 2004. 34(1): p. 31-36.

[69] S.U. Jeong, et al., A study on cathode structure and water transport in air-breathing PEM fuel cells. Journal of Power Sources, 2006. 159(2): p. 1089-1094.

[70] T. Colinart, Gestion de l'eau et performances électriques d'une pile à combustible : des pores de la membrane à la cellule. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.

[71] T. Colinart, et al., Experimental study on water transport coefficient in Proton Exchange Membrane Fuel Cell. Journal of Power Sources, 2009. 190(2): p. 230-240.

[72] G.J.M. Janssen and M.L.J. Overvelde, Water transport in the proton-exchange-membrane fuel cell: measurements of the effective drag coefficient. Journal of Power Sources, 2001. 101(1): p. 117-125.

[73] T. Murahashi, M. Naiki, and E. Nishiyama, Water transport in the proton exchange-membrane fuel cell: Comparison of model computation and measurements of effective drag. Journal of Power Sources, 2006. 162(2): p. 1130-1136.

[74] P.M. Legrand, et al., Impact of gas stoichiometry on water management and fuel cell performance of a sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) membrane. Journal of Power Sources, 2012. In Press, Corrected Proof.

[75] M. Reijalt, Hydrogen and fuel cell education in Europe: from when? And where? To here! And now! J. Clean. Prod., 2010. 18(Supplement 1): p. S112-S117.

[76] F.A. de Bruijn, V.A.T. Dam, and G.J.M. Janssen, Durability and degradation issues of PEM fuel cell components. Fuel Cells, 2008. 8(1): p. 3-22.

[77] S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. Int. J. Hydrogen Energy, 2010. 35(17): p. 9349-9384.

[78] G. Alberti, et al., Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110-160 degrees C). J. Membr. Sci., 2001. 185(1): p. 73-81.

[79] Y. Paik, et al., Influence of water and degree of sulfonation on the structure and dynamics of SPEEK studied by solid-state 13C and 1H NMR. Polymer, 2009. 50(12): p. 2664-2673.

[80] C. Perrot, et al., Degradation of a sulfonated aryl ether ketone model compound in oxidative media (sPAEK). Polymer, 2009. 50(7): p. 1671-1681.

[81] C. Perrot, et al., Aging mechanism of Sulfonated poly(aryl ether ketone) (sPAEK) in an hydroperoxide solution and in fuel cell. J. Power Sources, 2010. 195(2): p. 493-502.

[82] G.M. Shashidhara and K.N. Kumar, Proton Conductivity of SPEEK Membranes. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2010. 49(8): p. 796-806.

[83] F. Piroux, E. Espuche, and R. Mercier, The effects of humidity on gas transport properties of sulfonated copolyimides. J. Membr. Sci., 2004. 232(1-2): p. 115-122.

[84] C.W. James Jr, et al., Determination of the effect of temperature and humidity on the O2 sorption in sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes. J. Membr. Sci., 2008. 309(1-2): p. 141-145.

[85] C. Zhao, et al., Sulfonated poly(arylene ether ketone)s prepared by direct copolymerization as proton exchange membranes: Synthesis and comparative investigation on transport properties. J. Appl. Polym. Sci., 2008. 108(1): p. 671-680.

[86] P. Xing, et al., Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes. J. Membr. Sci., 2004. 229(1-2): p. 95-106.

[87] Q. Yan, H. Toghiani, and H. Causey, Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes. J. Power Sources, 2006. 161(1): p. 492-502.

[88] A. Kazim, Effect of higher operating pressure on the net change in voltage of a proton exchange membrane fuel cell under various operating conditions. J. Power Sources, 2005. 143(1-2): p. 9-16.

[89] B. Wahdame, et al., Comparison between two PEM fuel cell durability tests performed at constant current and under solicitations linked to transport mission profile. Int. J. Hydrogen Energy, 2007. 32(17): p. 4523-4536.

[90] R. Jiang, H.R. Kunz, and J.M. Fenton, Investigation of membrane property and fuel cell behavior with sulfonated poly(ether ether ketone) electrolyte: Temperature and relative humidity effects. J. Power Sources, 2005. 150: p. 120-128.

[91] A. Turhan, et al., Quantification of liquid water accumulation and distribution in a polymer electrolyte fuel cell using neutron imaging. J. Power Sources, 2006. 160(2): p. 1195-1203.

[92] S. Qu, et al., The effect of air stoichiometry change on the dynamic behavior of a proton exchange membrane fuel cell. J. Power Sources, 2008. 185(1): p. 302-310.

[93] S. Escribano, et al., Characterization of PEMFCs gas diffusion layers properties. J. Power Sources, 2006. 156(1): p. 8-13.

[94] I. Nitta, et al., Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer: Part I. Experimental. J. Power Sources, 2007. 171(1): p. 26-36.

[95] M. Eikerling and A.A. Kornyshev, Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999. 475(2): p. 107-123.

[96] N.H. Jalani, et al., Performance analysis and impedance spectral signatures of high temperature PBI-phosphoric acid gel membrane fuel cells. J. Power Sources, 2006. 160(2): p. 1096-1103.

[97] C. Francia, et al., Estimation of hydrogen crossover through Nafion® membranes in PEMFCs. J. Power Sources, 2010. 196(4): p. 1833-1839.

[98] S.A. Vilekar and R. Datta, The effect of hydrogen crossover on open-circuit voltage in polymer electrolyte membrane fuel cells. J. Power Sources, 2009. 195(8): p. 2241-2247.

[99] J. Zhang, et al., PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23 °C to 120 °C. J. Power Sources, 2006. 163(1): p. 532-537.

[100] S. Takaichi, H. Uchida, and M. Watanabe, Distribution profile of hydrogen and oxygen permeating in polymer electrolyte membrane measured by mixed potential. Electrochem. Commun., 2007. 9(8): p. 1975-1979.

[101] F. Lufrano, et al., Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells. J. Appl. Polym. Sci., 2000. 77(6): p. 1250-1256.

[102] M. Gummalla, et al., Degradation of Polymer-Electrolyte Membranes in Fuel Cells II. Theoretical model. J. Electrochem. Soc., 2010. 157(11): p. B1542-B1548.

[103] J. Nam, et al., Numerical analysis of gas crossover effects in polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). Applied Energy, 2010. 87(12): p. 3699-3709.

[104] K.D. Kreuer, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. J. Membr. Sci., 2001. 185(1): p. 29-39.

[105] T.Y. Inan, et al., Sulfonated PEEK and fluorinated polymer based blends for fuel cell applications: Investigation of the effect of type and molecular weight of the fluorinated polymers on the membrane's properties. Int. J. Hydrogen Energy, 2010. 35(21): p. 12038-12053.

[106] K. Broka and P. Ekdunge, Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion® 117 membrane and recast film for PEM fuel cell. Journal of Applied Electrochemistry, 1997. 27(2): p. 117-123.

[107] B.E. Conway, et al., *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, in *Modern Aspects of Electrochemistry*. 2002, Springer US. p. 143-248.

[108] S. Rodat, et al., EIS measurements in the diagnosis of the environment within a PEMFC stack. J. Appl. Electrochem., 2010. 40(5): p. 911-920.

[109] J.-M.L. Canut, R.M. Abouatallah, and D.A. Harrington, Detection of Membrane Drying, Fuel Cell Flooding, and Anode Catalyst Poisoning on PEMFC Stacks by Electrochemical Impedance Spectroscopy. J. Electrochem. Soc., 2006. 153(5): p. A857-A864.

[110] K.-S. Choi, H.-M. Kim, and S.-M. Moon, Numerical studies on the geometrical characterization of serpentine flow-field for efficient PEMFC. Int. J. Hydrogen Energy, 2010. 36(2): p. 1613-1627.

[111] I. Alaefour, et al., Experimental study on the effect of reactant flow arrangements on the current distribution in proton exchange membrane fuel cells. Electrochim. Acta, 2010. 56(5): p. 2591-2598.

[112] J.M. Sierra, J. Moreira, and P.J. Sebastian, Numerical analysis of the effect of different gas feeding modes in a proton exchange membrane fuel cell with serpentine flow-field. J. Power Sources, 2011. 196(11): p. 5070-5076.

[113] K. Tüber, D. Pócza, and C. Hebling, Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell. J. Power Sources, 2003. 124(2): p. 403-414.

[114] S. Ge and C.-Y. Wang, Liquid Water Formation and Transport in the PEFC Anode. J. Electrochem. Soc., 2007. 154(10): p. B998-B1005.

[115] X.G. Yang, et al., Visualization of Liquid Water Transport in a PEFC. Electrochem. Solid-State Lett., 2004. 7(11): p. A408-A411.

[116] T. Mukaide, et al., In situ observation of water distribution and behaviour in a polymer electrolyte fuel cell by synchrotron X-ray imaging. J. Synchrotron Radiat., 2008. 15(4): p. 329-334.

[117] A. Morin, et al., Influence of PEMFC gas flow configuration on performance and water distribution studied by SANS: Evidence of the effect of gravity. Int. J. Hydrogen Energy, 2011. 36(4): p. 3096-3109.

[118] M. Schuster, et al., Sulfonated poly(phenylene sulfone) polymers as hydrolytically and thermooxidatively stable proton conducting ionomers. Macromolecules, 2007. 40(3): p. 598-607.

[119] G. Meyer, et al., Ex situ hydrolytic degradation of sulfonated polyimide membranes for fuel cells. Polymer, 2006. 47(14): p. 5003-5011.

[120] H. Dai, et al., Properties and fuel cell performance of proton exchange membranes prepared from disulfonated poly(sulfide sulfone). Journal of Power Sources, 2008. 185(1): p. 19-25.

[121] A. Brunetti, et al., New approach for the evaluation of membranes transport properties for PEMFC. Journal of Power Sources, (0).

[122] S. von Kraemer, et al., Substitution of Nafion with Sulfonated Polysulfone in Membrane-Electrode Assembly Components for 60-120°C PEMFC Operation. Journal of The Electrochemical Society, 2008. 155(10): p. B1001-B1007.

Chapitre II

Etude de l'effet du vieillissement chimique sur les propriétés de la membrane sPEEK.

Comparaison en pile d'une membrane sPEEK vieillie et du Nafion®.

A. Etat de l'art 111
A.1. Morphologie du Nafion® et des poly-aromatiques 111
A.2. Gonflement et conductivité 117
A.2.1. Eau liquide et vapeur d'eau en pile 118
A.2.2. Effet de l'état de l'eau 119
A.2.3. Effet du prétraitement 121
A.2.4. Effets de la température et du degré de sulfonation 122
A.3. Dégradation chimique oxydante : formation d'H_2O_2 dans la pile 127
A.3.1. Mécanisme et localisation 127
A.3.2. Concentration 130
A.4. Mécanismes de vieillissement de la membrane 131
A.4.1. Nafion® 131
A.4.2. sPEEK 132

B. Analyse structurale de la membrane sPEEK 135
B.1. L'analyse structurale par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) 135
B.2. Etat de l'art des spectres de diffusion du sPEEK 137
B.3. Nouvelle interprétation du spectre de diffusion 139
B.3.1. Analyses SAXS des membranes conditionnées en phases liquide et vapeur 139
B.3.2. Attribution des pics de diffusion 142

C. Stabilité à l'oxydation de la membrane sPEEK 145
C.1. Présentation des méthodes de vieillissement « ex situ » 145
C.2. Vieillissements en phase liquide 147
C.2.1. Caractérisations témoignant du vieillissement 147
C.2.1.1. Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IR-TF) 147
C.2.1.2. Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) 150
C.2.1.3. Propriétés mécaniques : contrainte et déformation à rupture 153
C.2.2. Gonflement (variation de l'épaisseur) et conductivité 155
C.2.3. Bilan 156
C.3. Comparaison avec les vieillissements en phase vapeur 157

C.3.1. Mise en évidence du vieillissement chimique 158
C.3.1.1. Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier 158
C.3.1.2. Chromatographie d'Exclusion Stérique 160
C.3.2. Conséquences de la dégradation sur les propriétés physiques du polymère 162
C.3.2.1. Analyse Mécanique Dynamique 162
C.3.2.2. Gonflement dans l'épaisseur 164
C.3.2.3. Conductivité 165
C.4. Conclusion sur le vieillissement des membranes sPEEK 167

D. Caractérisation en pile de membranes traitées dans des conditions contrôlées 169
D.1. Caractérisations au démarrage 171
D.1.1. Suivi de la tension de sortie 171
D.1.2. Courbes de polarisation 173
D.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) 174
D.2. Evolution au cours du temps – comparaison avec le Nafion® 176
D.2.1. Performances 176
D.2.2. Bilan d'eau 178
D.3. Bilan 179

E. Conclusion 181

Références 184

Le chapitre I a permis de mettre en évidence le lien entre la répartition de l'eau dans l'AME et les performances initiales et en fonction du temps de la pile. Si la chute des performances peut résulter d'une dégradation chimique de la membrane, l'ensemble des données semble indiquer que ce phénomène n'est pas prépondérant. Cependant, une étude plus approfondie de l'aspect dégradation parait nécessaire au regard des données de la littérature qui font état d'un vieillissement chimique trop rapide des membranes poly-aromatiques en pile. Une dégradation chimique oxydante est souvent invoquée comme rédhibitoire. Le but de ce chapitre est d'évaluer l'effet du vieillissement chimique sur la conductivité, le transport de l'eau et la tenue mécanique de la membrane, propriétés fonctionnelles essentielles des membranes conductrices protoniques pour l'application en PEMFC.

La première partie est consacrée à un état de l'art des propriétés de gonflement et de conduction des membranes en fonction de leur morphologie. Vient ensuite une revue de la littérature sur la formation d'H_2O_2 dans la pile (lieu, concentration). Ce dernier point permet notamment de déterminer des conditions de vieillissement pertinentes permettant de simuler l'attaque oxydante induite en pile. En effet afin de simplifier l'étude, le vieillissement chimique est effectué *ex situ* (par opposition à *in situ* : en pile), c'est-à-dire en conditions de laboratoire où tous les paramètres sont contrôlés. Les modifications chimiques induites sur la membrane sont caractérisées et quantifiées par diverses techniques physico-chimiques. Enfin des tests en pile ciblés ont permis de d'évaluer l'impacts des modifications chimiques sur les performances et la durabilité en pile.

A. Etat de l'art

A.1. Morphologie du Nafion® et des poly-aromatiques

Comme détaillé dans l'introduction, le Nafion® possède un squelette perfluoré sur lequel sont greffées des chaînes pendantes terminées par un groupement acide sulfonique. Le sPEEK possède un squelette aromatique non fluoré constitué de groupements phényles disubstitués et trisubstitués séparés par des fonctions éther et cétone. Contrairement au

Nafion®, le sPEEK présente des sites sulfoniques directement greffés sur les noyaux aromatiques du squelette polymère.

Cette différence de nature et de structure chimique a un impact sur la morphologie des polymères et donc naturellement sur leur gonflement en présence d'eau, ainsi que sur leur conduction protonique.

La morphologie du Nafion® est étudiée depuis de nombreuses années alors que celle des poly-aromatiques ne l'a été que très récemment. Les techniques d'analyse utilisées sont principalement la diffusion de rayons X ou de neutrons aux petits angles (respectivement SAXS et SANS) [1], mais aussi la microscopie électronique à transmission (MET) [2], la résonance magnétique nucléaire (RMN) [3] ou la microscopie à force atomique (AFM) [4].

Les recherches sur la morphologie du Nafion® ont débuté dans les années 80, mais aucun modèle ne fait encore l'unanimité. Un modèle souvent utilisé est celui de Gierke [5-7]. Pour ce modèle, des clusters ioniques (d'environ 4nm de diamètre) sont dispersés dans une zone hydrophobe semi-cristalline. Ils sont reliés entre eux par des canaux d'environ 1nm de diamètre, ce qui permet d'expliquer la conduction des protons à travers la membrane (Fig.II.1).

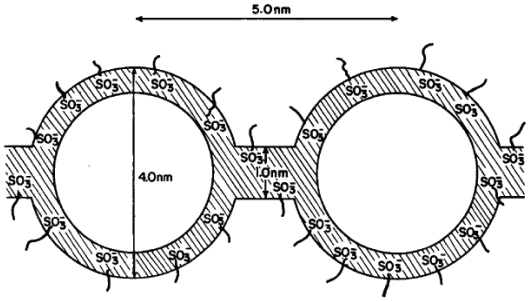


Figure II.1 : Modèle de clusters ioniques dans la membrane Nafion® [8]

Cependant, ce modèle ne permet pas d'expliquer les conductivités protoniques élevées observées à faibles teneurs en eau sur le Nafion®.

Plus récemment, Rubatat [1, 9] décrit l'organisation des zones hydrophiles et hydrophobes dans ce type de membrane par des agrégats polymériques hydrophobes de type rubans

allongés (2nm d'épaisseur, 8nm de large et 100nm de long) plongés dans un milieu ionique continu et assemblés en faisceaux (Fig.II.2). Ce modèle permet d'expliquer les excellentes propriétés de transport et de gonflement du Nafion.

Figure II.2: Structure du Nafion® selon Rubatat [9]

La modélisation de la morphologie du Nafion® évolue encore avec l'amélioration et l'élargissement des outils d'analyse. Ainsi, Schmidt-Rohr [10] utilise un nouveau modèle pour proposer en 2008 un système plus complexe de longs canaux parallèles à « micelles inverses ». Il s'agit d'une structure tubulaire : des canaux d'eau cylindriques sont formés par le regroupement des sites sulfoniques et sont alignés et entourés par la matrice polymère composée du squelette hydrophobe comme illustré en Fig.II.3.

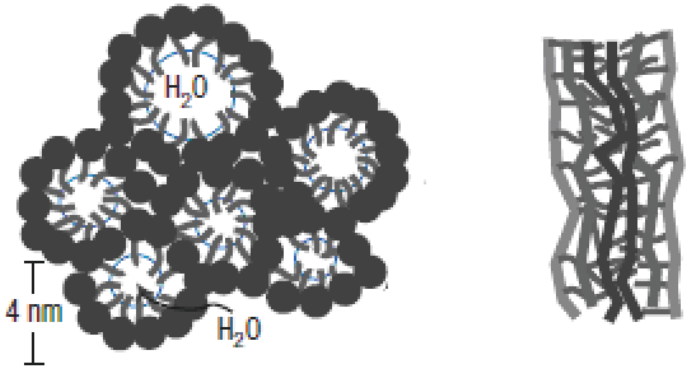


Figure II.3: Structure du Nafion proposée par Schmidt-Rohr [10] (cylindres à micelles inverses)

De manière générale, on peut considérer que le Nafion® est constitué d'une structure poreuse (les pores étant délimitées par les groupes ioniques localisés à leur surface) présentant des canaux interconnectés et dont le diamètre est de l'ordre de quelques nanomètres. La taille des pores augmente avec l'hydratation, ce qui provoque un gonflement macroscopique et permet la conductivité des protons.

L'utilisation en pile de poly-aromatiques étant récente, peu d'études ont été menées sur la structure de ces matériaux et notamment du sPEEK, objet de la présente étude.
En 2001, Kreuer [11] compare pour la première fois la structure du Nafion® et celle d'un poly-aromatique proche du sPEEK : le poly(EtherEtherCétoneCétone) sulfoné (sPEEKK). Le modèle structural utilisé est de type milieu poreux : il se compose d'une matrice polymère hydrophobe et d'une phase fluide constituée d'un réseau périodique de canaux cylindriques hydrophiles, remplis d'eau et de protons.
La distribution des domaines ioniques dans les deux polymères est représentée schématiquement en Fig.II.4. Kreuer [11] propose une séparation de phase moins marquée dans le cas du sPEEKK. Les canaux hydrophiles sont plus étroits et de nombreux canaux ne percolent pas entre eux (« culs de sac »). Cette morphologie serait due à la forte rigidité des chaînes aromatiques sur lesquelles les sites sulfoniques sont directement greffés (contrairement au Nafion® où les groupes sulfoniques sont situés en bouts de chaînes pendantes) ainsi qu'à la plus faible acidité des groupes sulfoniques du sPEEKK. En effet cette acidité dépend de caractère électro-donneur ou accepteur de la structure chimique sur laquelle la fonction sulfonique est greffée : le pKa du groupe SO_3H dans le Nafion® est estimé à -6 alors qu'il n'est que de -1 dans le sPEEKK.

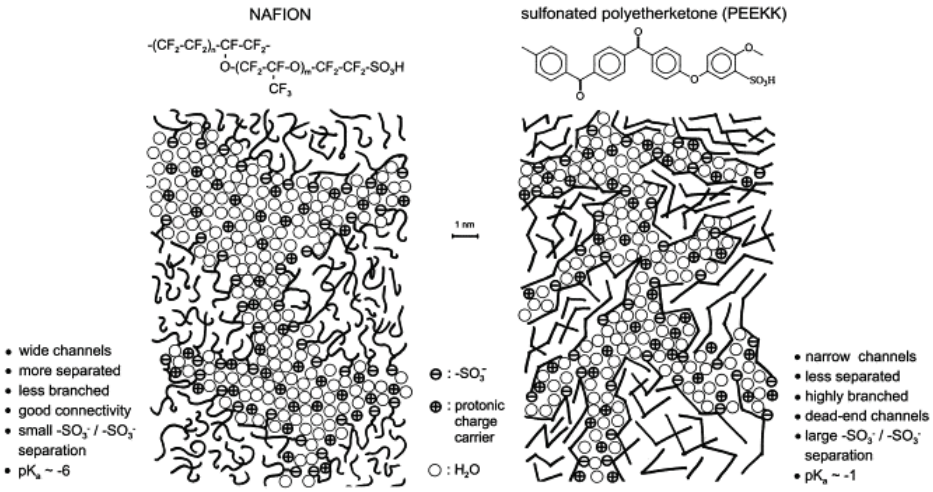


Figure II.4: Structures du Nafion® et du sPEEKK [11]

Des études menées par RMN par Ye *et al.* [3] montrent que la rigidité des chaînes du polymère a un impact sur ses capacités de sorption et sur la formation des réseaux hydrophiles (larges et interconnectés dans le cas du Nafion, étroits et avec de nombreux culs de sac dans le cas du sPEEK). Le schéma suivant (Fig.II.5) illustre le mécanisme de solvatation des domaines ioniques pouvant conduire à la formation de canaux interconnectés en fonction de la quantité d'eau par groupe sulfonique pour les deux types de polymères Nafion® et sPEEK.

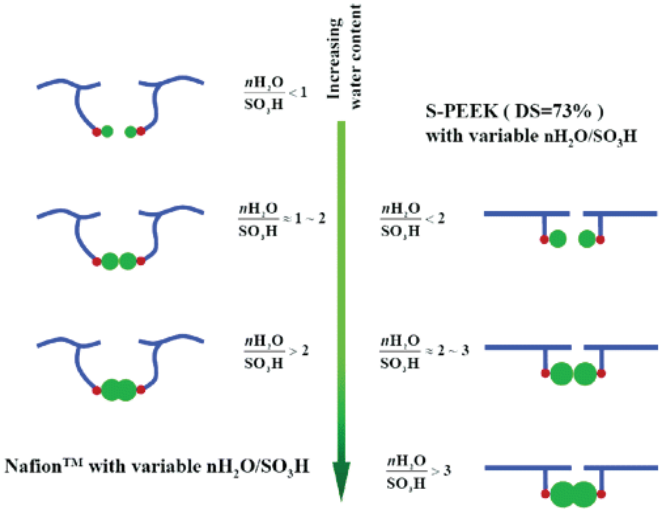


Figure II.5 : Formation des canaux dans le sPEEK et le Nafion® en fonction de la quantité d'eau par fonction SO_3H [3]

Le Nafion® possède des chaînes très flexibles (en bleu), ce qui permet aux groupes SO_3H (rouge) d'être plus proches les uns des autres. Il y a donc possibilité de former un réseau de sites ioniques interconnectés avec 1 ou 2 molécules d'eau (vert) par groupe sulfonique dans le cas du Nafion®, alors que pour le sPEEK, la quantité d'eau nécessaire est plus grande (>3 molécule d'eau par groupe sulfonique). En effet, dans le sPEEK, les groupes sulfoniques sont plus éloignés les uns des autres car ils sont directement greffés sur des noyaux aromatiques et non à des chaînes pendantes alkyls très mobiles comme dans le Nafion®. De plus, la rigidité de la chaîne poly-aromatique est sans commune mesure par rapport à celle d'une membrane perfluorée comme en témoigne leur température de relaxation mécanique principale (apparition d'une mobilité à grande distance autour de 200°C pour sPEEK et 100°C pour Nafion).

On peut aussi citer Hickner *et al.* [2] qui comparent la morphologie du Nafion® et du polyphénylène sulfoné par microscopie électronique à transmission (MET). Le polyphénylène sulfoné (Fig.II.6) est un poly-aromatique dont le squelette est très rigide, et qui ne possède pas de chaîne pendante. Sa structure se rapproche donc de celle du sPEEK, même si le sPEEK est plus flexible de par la présence de liaisons éther [12]. Hickner *et al.* montrent (Fig.II.6) que les domaines ioniques sont larges dans le Nafion® alors qu'ils sont plus diffus, étroits et moins marqués dans le polyphénylène sulfoné. Les domaines ioniques ont été marqués en échangeant les protons par des cations Pb^{2+} dont la densité électronique est plus importante que celle d'un proton et qui offrent plus de contraste en imagerie MET.

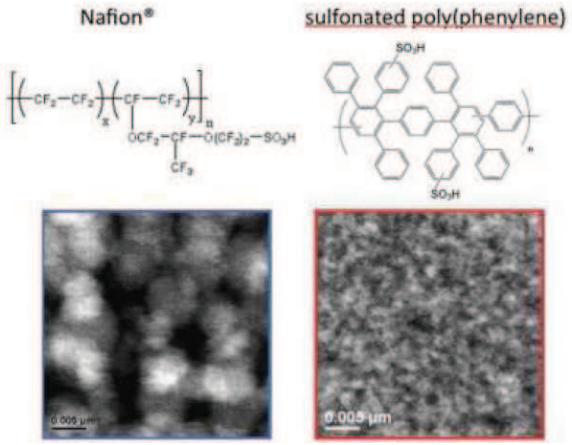


Figure II.6: Imagerie MET du Nafion® et du poly(phénylène) sulfoné. Les domaines ioniques sont en blanc et les zones hydrophobes en noir. [2]

Les membranes Nafion® et poly-aromatiques de type sPEEK présentent donc des structures très différentes. Si la nature chimique et l'architecture moléculaire du polymère sont des facteurs déterminants pour la morphologie de la membrane, ils conditionnent donc naturellement les propriétés telles que le gonflement en présence d'eau et donc la conductivité protonique, qui sont détaillés dans la partie suivante.

A.2. Gonflement et conductivité

Les groupes sulfoniques s'entourent de molécules d'eau, permettant la dissociation de leur proton labile, rendant possible la conductivité ionique recherchée pour une utilisation en pile à combustible. La conductivité de la membrane est donc très dépendante de sa teneur en eau, comme illustré en Fig.II.7 [13].

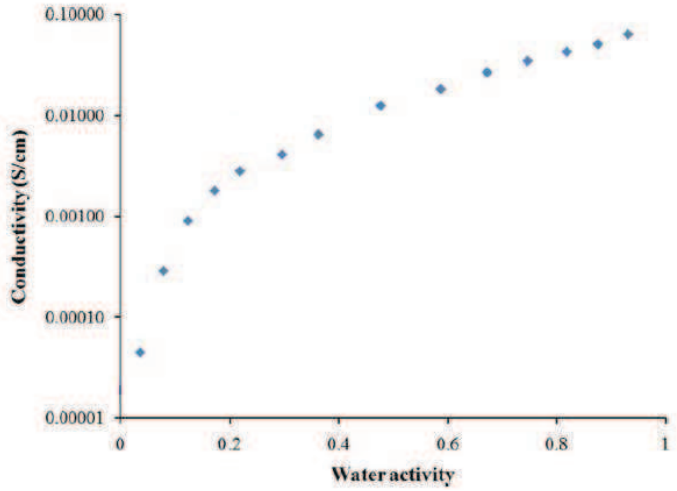


Figure II.7: Influence de l'activité de l'eau sur la conductivité du Nafion®115 à 80°C [14]

Comme vu au chapitre précédent, la conduction protonique résulte d'un ensemble de mécanismes : diffusion surfacique, véhiculaire, ou bien de type Grotthuss. Il va donc de soi que les propriétés de conduction étant fortement dépendantes du taux de gonflement des membranes sulfonées, ce dernier est déterminant pour les performances en pile.

Un réseau hydrophile se développe lors du gonflement et le processus de conduction des protons en est amélioré. Cependant, un gonflement excessif peut aussi mener à une perte

de la stabilité mécanique, voir une dissolution de la membrane dans l'eau. Il existe donc un gonflement optimum pour les applications en pile.

A une humidité relative (HR) donnée, le gonflement dépend de la morphologie du polymère (rigidité des chaînes, taille des canaux…), de sa teneur en groupes sulfoniques (appelée degré de sulfonation, ou DS) et de leur degré de dissociation [15]. Ce gonflement dépend aussi de plusieurs paramètres supplémentaires tels que (1) l'état de l'eau (phase vapeur ou liquide) [16], (2) le prétraitement de la membrane (cycles de gonflement précédant son utilisation) [17], (3) la température [17], (4) et finalement une éventuelle pollution par des contre-ions (ils diminuent l'hydrophilie, et les cations bivalents peuvent aller jusqu'à une réticulation de la membrane, limitant fortement le gonflement) [18]. Une approche approfondie des effets de l'état de l'eau, du prétraitement de la membrane ou encore de paramètres tels que le degré de sulfonation et la température sur le gonflement et la conductivité de la membrane est proposée ensuite.

A.2.1. Eau liquide et vapeur d'eau en pile

Cette sous-partie est un préambule à la discussion suivante sur l'effet de l'état de l'eau sur le gonflement et la conductivité de la membrane.

L'état de l'eau en pile est encore sujet à discussions et dépend des conditions opératoires utilisées. De manière générale, il faut considérer 3 zones distinctes dans lesquelles l'état de l'eau est discuté [19, 20] : la zone catalytique où l'eau est formée, la zone de diffusion et enfin les canaux permettant l'apport en gaz.

Plusieurs scénarios concernant l'état et le déplacement de l'eau dans ces 3 zones sont envisagés. Par exemple, Nam et Kaviany [21] proposent que l'eau soit produite à la cathode sous forme de vapeur dans la couche active pour ensuite migrer vers la plaque bipolaire via la couche de diffusion. Les réactions électrochimiques exothermiques ayant lieu à l'interface membrane-électrode, cette zone est plus chaude que la couche de diffusion ainsi que les plaques mono-polaires. Lors de sa migration vers la plaque bipolaire, l'eau se condense donc, d'abord dans la couche de diffusion puis dans les canaux [22]. Des microgouttes se forment donc puis percolent pour en constituer de plus grosses.

Au contraire dans un autre scénario, l'eau est produite sous forme liquide dans la couche active ou arrive par diffusion d'eau liquide via la membrane [23]. Elle se déplace ensuite par capillarité en formant des chemins liquides [24]. Suivant les conditions opératoires utilisées (basse HR, haute température par exemple), l'eau peut être vaporisée dans la couche de diffusion et dans les canaux.

L'observation directe de la formation de l'eau dans la zone catalytique est assez rare et difficile (utilisation d'une cellule transparente à la lumière blanche, et d'une couche de diffusion percée en plusieurs points) [25, 26]. Par contre, de nouvelles techniques de visualisation permettent d'observer l'accumulation de l'eau et son évacuation dans la couche de diffusion et dans les canaux : la visualisation optique (plaques mono-polaires transparentes à la lumière blanche) [22, 27-30], l'utilisation des neutrons [31-35] ou rayons X [36]. L'utilisation de rayons X a par exemple permis de mettre en évidence que l'accumulation de l'eau liquide se fait en premier lieu sous les dents des plaques monopolaires, car l'eau est évaporée plus facilement par la circulation des gaz dans les canaux [37]. A cause de sa complexité, l'étude de l'état de l'eau en pile fait donc aussi beaucoup appel à des méthodes de modélisation [23, 24, 38].

A.2.2. Effet de l'état de l'eau

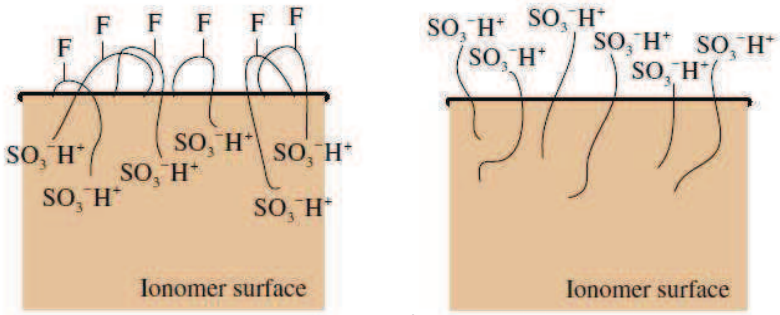
Dans cette partie la discussion porte sur l'état (liquide ou vapeur) de l'eau utilisée pour gonfler la membrane puis de son effet sur la conductivité, hors pile.

Il a été montré que la quantité maximale d'eau pouvant pénétrer dans la membrane peut dépendre des conditions opératoires et de l'histoire vécue par la membrane. Zawodzinski *et al.* [13] ont par exemple montré qu'une membrane Nafion® 117 équilibrée dans l'eau bouillante a une teneur en eau (λ) de 22 molécules d'eau par site sulfonique alors que λ n'est que de 14 en phase vapeur à 100°C. Ce phénomène est appelé paradoxe de Shroeder. Même s'il est connu depuis plus d'un siècle, les explications de ce paradoxe sont encore très controversées [39].

En faisant des mesures d'énergie de surface par la technique de l'angle de contact [40], Zawodzinski *et al.* montrent que la surface de la membrane Nafion® est recouverte d'une peau qui présente un caractère plutôt hydrophobe au contact de la vapeur d'eau, mais

devient hydrophile en présence d'eau liquide. Ils en déduisent donc que la sorption d'eau en phase vapeur dans le Nafion® est moins efficace qu'en phase liquide car elle requiert, dans le premier cas, la condensation de l'eau sur une surface très hydrophobe [41].

L'équipe de Freger [16, 42] reprend cette idée et montre que des transformations structurales de la membrane sont nécessaires en surface pour permettre le gonflement de la membrane. Ces transformations impliquent une orientation des micelles de polymère dans l'eau, menant à une hydrophilisation de la surface du polymère comme illustré en Fig.II.8.



a) b)

Figure II.8: Représentation schématique de l'organisation des chaînes du Nafion® au contact de la vapeur d'eau (a) et au contact de l'eau liquide (b) [43]

D'autres explications [44, 45] se basent sur une structure poreuse de la matrice polymère avec une large distribution de la taille des pores (typiquement de quelques nanomètres). Ces auteurs proposent qu'en dessous d'une certaine taille critique un pore est inaccessible à l'eau sous forme de vapeur et ne peut être rempli que d'eau à l'état liquide. Finalement Weber et Newman [46, 47] utilisent le modèle des clusters ioniques reliés par des canaux de Gierke et expliquent qu'en présence d'eau liquide, ces canaux peuvent gonfler et se remplir d'eau, alors qu'en phase vapeur, l'eau ne peut pas s'y condenser.

Cependant, plusieurs études [39, 48-50] mettent en doute l'existence même de ce paradoxe. Des mesures ont montré qu'il est possible d'observer des sorptions similaires en phase liquide et en phase vapeur. Il a été suggéré que les différences de prise en eau précédemment observées étaient en fait dues aux différentes morphologies du polymère qui résultent de la préparation (pré-séchage) des échantillons avant les mesures de sorption. Par exemple, les résultats de Cornet *et al.* [51] confirment que l'observation du paradoxe dépend du prétraitement de la membrane et notamment de sa température de séchage.

Onishi *et al.* [39] montrent quant à eux qu'une membrane Nafion® préalablement passée dans l'eau bouillante puis séchée à 105°C ne présente plus ce paradoxe de Schroeder.
Le paragraphe suivant illustre l'effet du prétraitement sur le gonflement de la membrane.

A.2.3. Effet du prétraitement

Afin d'échanger les ions H^+ ou d'évacuer les impuretés, les membranes subissent fréquemment un prétraitement (immersion dans une solution acide, dans H_2O_2, en température ou non, rinçage dans l'eau dé-ionisée et parfois séchage). Comme vu ci-dessus, le prétraitement de la membrane semble conditionner son gonflement.
Cornet *et al.* [51] montrent par exemple que le Nafion® a une mémoire de gonflement. Si la membrane est d'abord gonflée dans l'eau à 100°C, cela induit une déformation plastique et la formation d'un réseau de larges clusters ioniques [17, 52, 53]. Si la membrane est ensuite séchée à température ambiante, puis remise en présence d'eau liquide, elle retrouve son gonflement maximum quelle que soit la température d'immersion (sans pré-traitement, le gonflement augmente avec la température d'immersion). Par contre, si elle est séchée dans une zone de température où apparaît la relaxation mécanique principale (autour de 100°C), la membrane revient à son état initial et l'effet de mémoire est supprimé.
Le tableau suivant, tiré des travaux de Hinatsu *et al.*[17], illustre aussi l'effet du prétraitement des membranes sur leur taux de gonflement. Chaque membrane (Nafion®117) est conditionnée dans l'eau bouillante (gonflement obtenu de 0,37g H_2O/g membrane) puis séchée pendant 100h à différentes températures. La membrane est ensuite plongée dans l'eau à 25°C et son gonflement mesuré.

Tableau II.1 : Evolution de la teneur en eau du Nafion®117 après conditionnement dans l'eau bouillante (gonflement de 0,37g H2O/g membrane), puis séchage sous vide à différentes températures et enfin immersion dans l'eau à 25°C [17]

Température de séchage (°C) (pendant 100h)	25°C	80°C	105°C
Gonflement de la membrane après ré-immersion à 25°C (g H_2O/g membrane)	0,37	0,24	0,18

Les échantillons qui ont été séchés à 25°C retrouvent leur taux de gonflement mesuré après gonflement à 100°C alors qu'ils sont réhydratés à 25°C (0,37g H_2O/g membrane). Cependant le gonflement des échantillons séchés à plus haute température est d'autant plus faible que la température de séchage est élevée (dans la gamme des températures étudiées par les auteurs).

Une explication proposée lors de ces deux études est que pendant le séchage à haute température, les domaines ioniques obtenus lors du gonflement se rétractent et éventuellement se ferment (Fig.II.9) pour retrouver leur morphologie initiale. En effet à cette température le mouvement des chaînes est facilité, ce qui permet un rétrécissement des pores [51]. Une ré-immersion dans l'eau à 25°C ne permet alors plus de retrouver un gonflement identique à celui obtenu à 100°C. Dans la gamme de temps et de températures étudiées, plus le séchage se fait à haute température, plus le polymère a ensuite un gonflement faible.

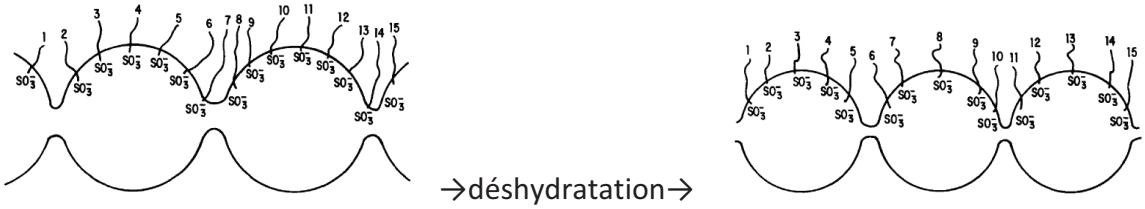


Figure II.9 : Effet de la déshydratation sur la morphologie des clusters proposés par Gierke [8]

Ces travaux montrent la nécessité d'avoir un protocole de prétraitement extrêmement précis avant la caractérisation de la membrane, ou tout test de vieillissement. Cette remarque est aussi valable pour la méthode de préparation de l'AME avant son montage en pile, la membrane et les électrodes étant fréquemment pressées à haute température (>100°C) pour former l'AME.

A.2.4. Effets de la température et du degré de sulfonation

Pour un même type de membrane, la conductivité rapportée dans la littérature, et son évolution avec la température, sont assez variables. Ces données sont difficilement

comparables d'une publication à l'autre car elles dépendent du système de mesure, de l'environnement de la membrane (humidité relative contrôlée ?) et comme vu précédemment, du prétraitement de la membrane.

Deux études mettent en évidence la difficulté d'obtenir des mesures fiables si l'humidité relative n'est pas contrôlée. Ghil *et al.* [54] conditionnent le Nafion® 112 à 100%HR avant de mesurer sa conductivité en fonction de la température, dans une cellule ouverte. Bien évidemment, au-delà de 100°C dans la cellule ouverte, la déshydratation du polymère est importante et la conductivité mesurée chute.

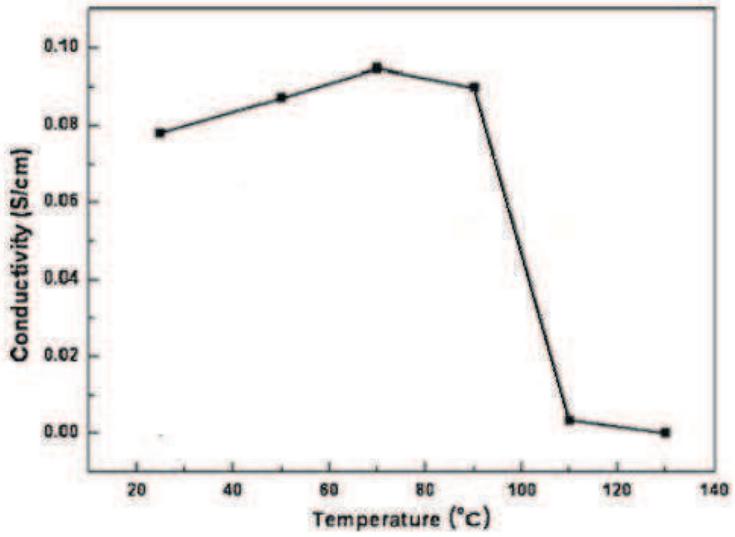


Figure II.10: Conductivité du Nafion® 112 en fonction de la température (HR ambiante) [54]

Une étude similaire a été faite sur des sPEEK ayant différents degrés de sulfonation (DS) par Zaidi *et al.* [55] (Fig.II.11). La membrane est plongée dans l'eau avant la mesure pour l'hydrater (le temps et la température ne sont pas précisés). La membrane sulfonée à 40% voit sa conductivité déjà assez basse (0,01mS.cm^{-1}) diminuer avec l'augmentation de la température lors de la mesure, hors de l'eau. A DS=40%, le polymère ne s'hydrate pas suffisamment, et la moindre augmentation de température lui fait perdre son eau résiduelle, ce qui a un impact direct sur sa conductivité. Pour les DS supérieurs, la déshydratation commence à plus haute température (>90°C) et est d'autant moins marquée que le DS est élevé (pour un DS=80%, l'augmentation de la conductivité avec la température est moins rapide au-delà de 100°C, mais se poursuit). Cela montre que les capacités d'une membrane à

absorber l'eau, mais aussi à la retenir à haute température dépendent de son DS et sont deux paramètres nécessaires pour que la membrane conserve une bonne conductivité à haute température. Il serait ici utile de connaître l'évolution du taux de gonflement de ces membranes au cours de ces mesures, mais l'information n'est pas disponible.

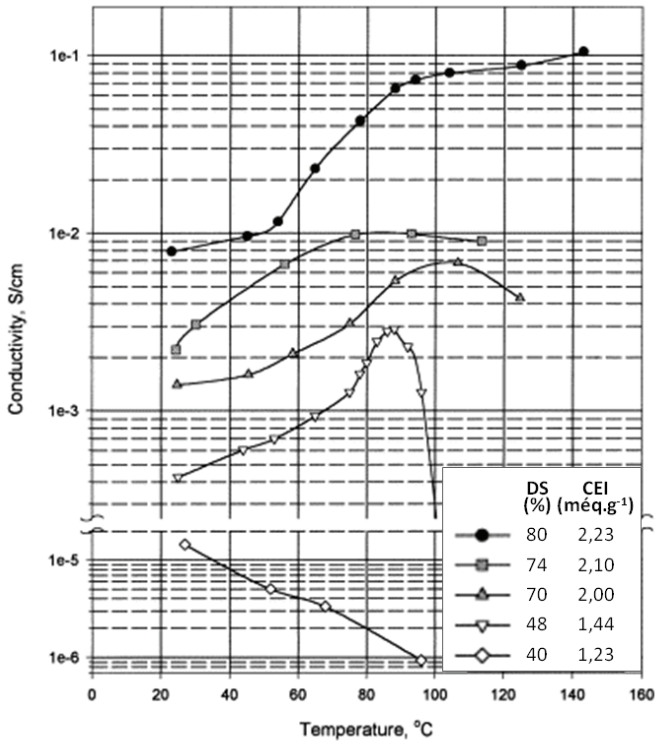


Figure II.11: Conductivité du sPEEK ayant différents taux de sulfonation en fonction de la température, HR ambiante [55]

Les mesures suivantes sont faites en humidité relative contrôlée, permettant d'obtenir des valeurs de conductivité plus justes.

Erce *et al.* [56] mesurent la conductivité du Nafion®112 (CEI=0,9meq.g^{-1}) et du sPEEK (1,95meq.g^{-1}, soit un DS de 68%) à 100%RH sur une gamme de température allant de l'ambiante à 60° pour le sPEEK et jusqu'à 100°C pour le Nafion® (Fig.II.12). La conductivité du Nafion® augmente linéairement avec la température pour atteindre 100mS.cm^{-1} autour de 100°C. Les valeurs de conductivité du sPEEK restent inférieures à celles du Nafion® pour les plus basses températures, mais les dépassent au-delà de 50°C.

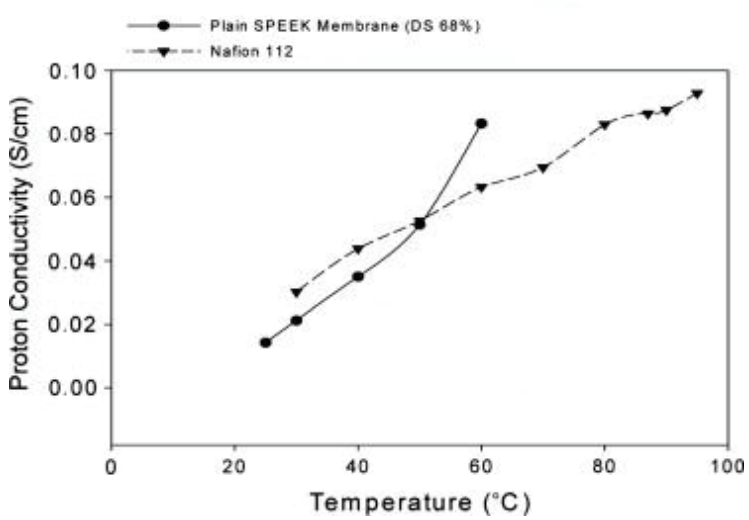


Figure II.12: Conductivité du sPEEK et du Nafion® 112 en fonction de la température à 100%HR [56]

Alberti *et al.* proposent d'observer l'effet des hautes températures (>80°C) sur la conductivité du Nafion® 117 (CEI=0,9meq.g^{-1}) et du sPEEK de différentes CEI (1,60 et 2,48meq.g^{-1}, ce qui équivaut à des DS de 54 et 90%) à 75%HR [57] (Fig.II.13). La conductivité du Nafion® reste constante autour de 60mS.cm^{-1} alors que celle du sPEEK augmente avec la température. La conductivité est inférieure à celle rapportée par Erce *et al.* car l'humidité relative n'est que de 75% (contre 100%HR pour les mesures faites par Erce *et al.*). La gamme de température étudiée correspond à la transition du Nafion® (autour de 100°C) mais est largement inférieure à celle du sPEEK (~200°C). Ainsi Alberti *et al.* suggèrent que l'augmentation de la conductivité du sPEEK au-delà de 80°C soit attribuée à la diminution des forces d'interaction des chaînes polymères avec l'augmentation de la température, favorisant l'hydratation du polymère pour une HR donnée.

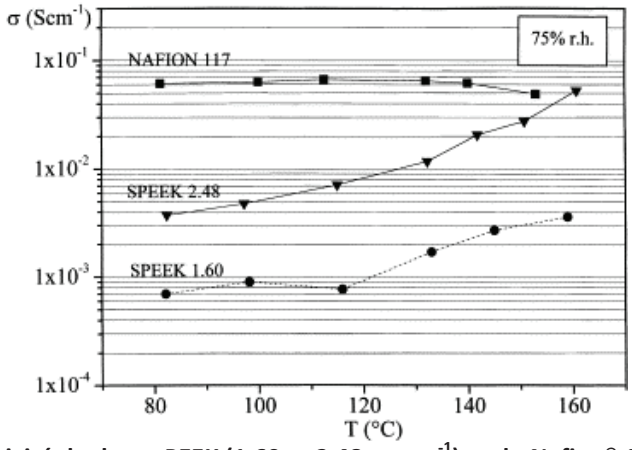


Figure II.13: Conductivité de deux sPEEK (1,60 et 2,48 meq.g^{-1}) et du Nafion® 117 en fonction de la température. Les mesures sont faites sous pression pour maintenir 75%HR à haute température. [57]

Ces dernières études montrent aussi l'influence du degré de sulfonation sur la conductivité. Plusieurs études sur le sPEEK s'accordent d'ailleurs pour dire que la conductivité augmente linéairement avec le degré de sulfonation du polymère [33]. Paik *et al.* [58] précisent que cette augmentation n'a lieu qu'au-delà de DS=55% mais aucune explication ni valeurs de gonflement de sont fournies. L'augmentation de la conductivité avec le DS n'est pas surprenante, car pour une HR donné, la fraction volumique d'eau dans le polymère augmente avec le DS.

Gierke [5] déduit de ses analyses SAXS que la taille des clusters ioniques, et donc le gonflement du Nafion®, augmentent avec le degré de sulfonation du polymère. Cet effet est transposable au sPEEK et est attribué, entre autres, à la diminution de la cristallinité du polymère avec l'augmentation du DS. L'hydratation de la membrane et l'agrégation des charges ioniques en clusters demandent alors une énergie plus basse et le gonflement est facilité.

Les différentes études faites sur l'évolution de la conductivité avec la température sont difficilement comparables entre elles, compte tenu de l'impact de l'humidité relative et du conditionnement des membranes sur leur conductivité. De manière générale, on remarque malgré tout que la conductivité augmente avec la température pour une HR donnée, ce qui est principalement attribué à la diminution des forces d'interactions entre les chaînes polymères avec la température, favorisant l'hydratation. Une température limite à laquelle la conductivité chute est souvent atteinte, phénomène qui est principalement dû aux conditions opératoires (HR trop basse, assèchement du polymère…).

Après avoir étudié l'action de l'eau sur les propriétés de la membrane, la partie suivante est consacrée au rôle d'H_2O_2 dans les processus de dégradation de la membrane.

A.3. Dégradation chimique oxydante : formation d'H_2O_2 dans la pile

A.3.1. Mécanisme et localisation

Selon de nombreuses études, un problème important rencontré en pile est la dégradation mécanique et chimique de l'ionomère contenu dans l'AME [59, 60]. La dégradation chimique est particulièrement importante pour les poly-aromatiques. Elle est le résultat d'une série de réactions :

(1) Une réaction parasite entre H_2 et O_2 formant du peroxyde d'hydrogène H_2O_2. La formation d'H_2O_2 en pile nécessite de l'oxygène, un catalyseur et un environnement réducteur (bas potentiel) tel que rencontré à l'anode.

$O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$ $\quad E_0 = 0{,}695$ V [61, 62]

(2) La décomposition d'H_2O_2 en radicaux hydroxyle et hydroperoxyle [63, 64].

(3) L'attaque des liaisons faibles du polymère par ces radicaux [65].

La dégradation chimique de la membrane se matérialise par des coupures de chaînes qui entraînent une perte de sa cohésion mécanique. Cela conduit à la formation de trous ou fissures (augmentation de la perméabilité aux gaz). Les gaz traversent alors la membrane de plus en plus facilement et la dégradation s'amplifie (production d'H_2O_2 accentuée), entraînant une perte des performances et l'arrêt de la pile.

Plusieurs facteurs peuvent influencer la cinétique de la série de réactions présentée plus haut, et donc la vitesse et la localisation de la dégradation du polymère. Ces facteurs incluent la présence éventuelle de contaminants, les conditions opératoires, la nature de la membrane et des catalyseurs dans les zones actives.

Par exemple, la présence d'impuretés comme les ions Fe^{2+} et Cu^{2+} (provenant des différents matériaux constituant la pile, comme les plaques de serrage qui permettent de maintenir

l'ensemble) peuvent accélérer la dégradation de la membrane par H_2O_2 [66, 67]. Le mécanisme de production de radicaux mettant en jeu les cations (réaction dite de Fenton [68] est :

$H_2O_2 + M^{2+} \rightarrow M^{3+} + \bullet OH + OH^-$

$\bullet OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + \bullet OOH$

Comme déjà indiqué plus haut, il est souvent considéré que la formation d'H_2O_2 a lieu côté anodique, où le potentiel est favorable à la réduction d'O_2 qui a migré à travers la membrane [62, 67, 69, 70].

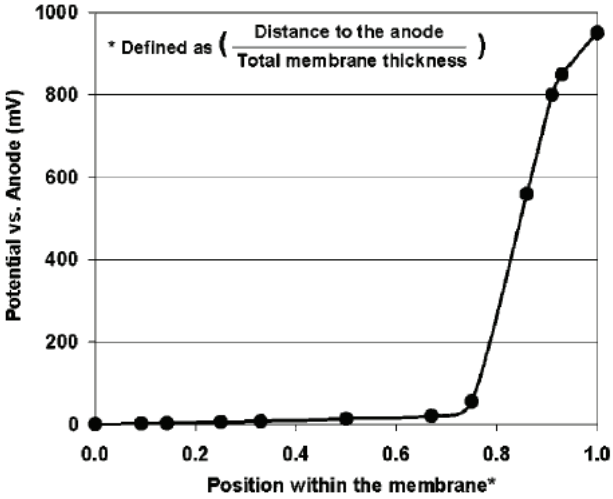


Figure II.14 : Potentiels électrochimiques à travers la membrane (en OCV hydrogène/air) [61]

Sethuraman *et al.* [62] montrent ainsi qu'indépendamment de la température et de l'HR utilisées, la formation d'H_2O_2 est 10^3 fois plus importante à l'anode qu'à la cathode. La modélisation mise au point par Chen et Fuller [70] illustre bien la forte concentration d'H_2O_2 à l'interface membrane-électrode à l'anode, qui diminue en allant vers la cathode (même si la différence de concentration d'H_2O_2 entre anode et cathode est moins marquée que dans les mesures de Sethuraman *et al.*) (Fig.II.15). A noter que ce profil est probablement une vision très simplifiée de la réalité : il s'agit ici d'une concentration moyenne d'H_2O_2 à travers l'ensemble de la membrane, l'hétérogénéité de fonctionnement de la pile devant mener à des modifications de ce profil selon le point de la membrane considéré.

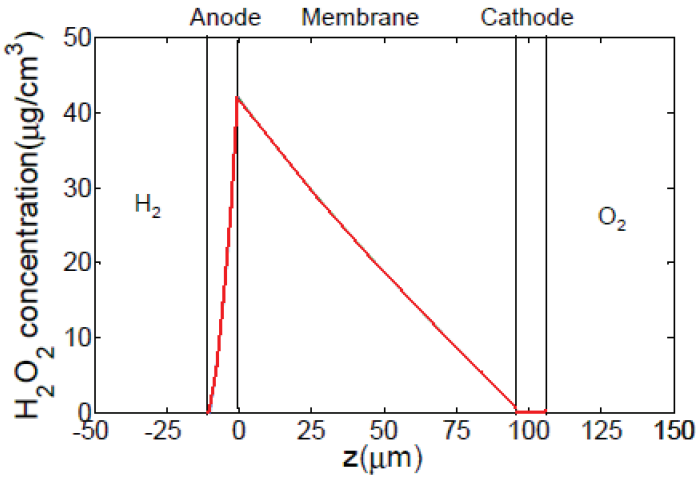


Figure II.15 : Concentration d'H_2O_2 à travers l'AME (T=65°C, HR=100%, P_{atm}, OCV H_2/O_2, Nafion® 112) [70]

L'H_2O_2 formé dans la couche catalytique peut ensuite être évacué avec l'eau où il est détecté en sortie de pile à l'anode [67, 71]. Il peut aussi se décomposer à la surface du Pt dans la zone catalytique de l'anode et y attaquer l'ionomère constitutif de l'électrode, ou diffuser à travers la membrane pour s'y décomposer progressivement jusqu'à atteindre la cathode (gradient de concentration).

Cette diffusion d'H_2O_2 vers la cathode est confirmée par plusieurs études [63, 72]. Une analyse directe par Micro-Raman [73, 74] ou EDX (mesure de la concentration en Soufre) [75] de la membrane vieillie montre d'ailleurs une dégradation plus importante à la cathode qu'à l'anode. Certaines études mentionnent aussi la possible production d'H_2O_2 à la cathode même si le potentiel y est peu favorable [76-78]. La molécule de hydrogène étant beaucoup plus petite que le oxygène, il est très probable qu'elle migre facilement de l'anode vers la cathode.

Enfin un autre phénomène est aussi à prendre en compte : le fort potentiel à la cathode peut provoquer la dissolution du platine qui peut re-précipiter dans la membrane sous forme d'une bande [79-83]. La localisation de cette bande de Pt peut dépendre de plusieurs paramètres tels que l'humidité relative [84], la pression des gaz [79], etc. Ainsi la localisation de la décomposition d'H_2O_2 en radicaux au contact du Pt et, donc, de la dégradation de la membrane, peut varier en fonction des conditions de fonctionnement de la pile.

Même si H_2O_2 a été trouvé dans les gaz résiduels en sortie de pile [71], dans l'eau produite par la pile et évacuée [67] et dans la membrane [61], sa concentration instantanée précise reste difficilement mesurable [85].

Afin de mieux comprendre le mécanisme de dégradation chimique de la membrane *in situ* (par l'action d'H_2O_2), plusieurs études ont été menées pour déterminer la concentration d'H_2O_2 en pile en fonction de différents paramètres tels que la membrane utilisée ou les conditions opératoires.

A.3.2. Concentration

La formation d'H_2O_2 étant due en partie au transport des gaz à travers la membrane [85], sa concentration dépend de l'épaisseur de la membrane et de sa perméabilité. Ainsi Liu *et al.* [61] montrent que quel que soit le type d'ionomère utilisé, sa masse équivalente et sa technique de synthèse, une augmentation de l'épaisseur de l'ionomère de l'AME se traduit instantanément par une diminution de la concentration en H_2O_2 (mesure par voltammétrie cyclique de part et d'autre de la membrane) (Fig.II.16).

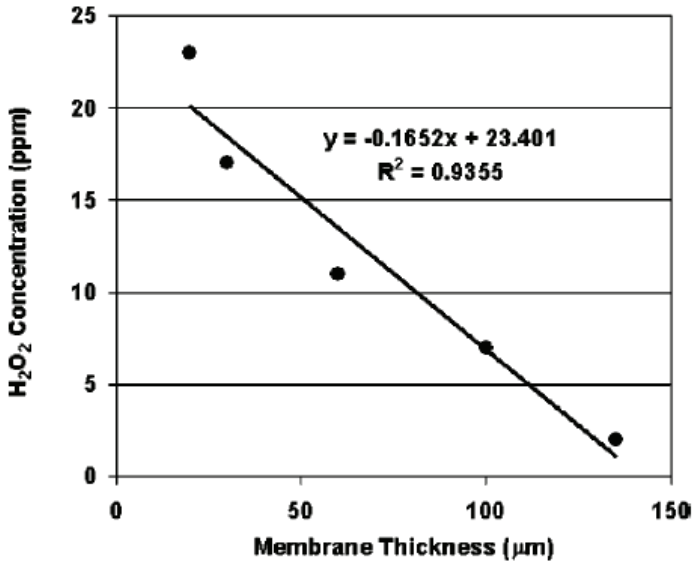


Figure II.16 : Concentration d'H_2O_2 mesurée par voltammétrie cyclique en fonction de l'épaisseur de la membrane (Nafion®) de l'AME [61]

Des comparaisons entre vieillissement *in situ* et *ex situ* [86] sur des membranes de PolyImide sulfoné (sPI) de 40µm d'épaisseur ont permis d'évaluer la concentration moyenne d'H_2O_2 en pile. Elle est estimée autour de 0,05%$_{wt}$ à 80°C.

L'étude très complète de Chen et Fuller [70] porte sur l'effet de trois types de paramètres sur la concentration d'H_2O_2 en pile : (1) les conditions opératoires telles que HR, température, pression partielles d'hydrogène et oxygène, densité de courant ; (2) les propriétés de la membrane telles que son épaisseur, sa perméabilité aux gaz ; (3) les propriétés des électrodes telle que la surface active de catalyseur.

Pour une utilisation dans un véhicule électrique, il est possible de changer l'humidité relative et/ou la température pour limiter la formation d'H_2O_2. Sethuraman *et al.* [62] montrent par exemple qu'il est préférable de travailler à basse température et haute humidité relative pour limiter la formation d'H_2O_2. Or l'objectif est de travailler à haute température et basse HR pour améliorer le rendement du système [87]. Il est donc difficile de limiter la formation d'H_2O_2 en jouant seulement sur les conditions opératoires. Augmenter l'épaisseur de la membrane est une possibilité mais elle se fait au détriment des performances électrochimiques du système : le gradient de concentration en eau entre la cathode et l'anode est moins marqué donc la rétro-diffusion moins efficace et l'hydratation de la membrane moins homogène (et augmentation de la résistance ohmique). Une autre solution est le développement de membranes alternatives dont la perméabilité à l'oxygène est diminuée. C'est le cas des membranes hydrocarbonées [88], telles que le sPEEK.

A.4. Mécanismes de vieillissement de la membrane

A.4.1. Nafion®

Un premier mécanisme de dégradation amorcé par les fins de chaînes telles que -CF_2COOH, -CF_2H or -$CF{=}CF_2$ (groupements généralement différents des unités constitutives des macromolécules) est proposé. Ces groupements possédant un proton labile sont attaqués par les radicaux OH• et conduisent, en s'oxydant, à une dépolymérisation [60, 89]). Par

exemple Curtin *et al.* [60] proposent le mécanisme suivant pour expliquer une dégradation amorcée par les groupements -CF_2COOH terminaux du Nafion :

(i) $R–CF_2COOH + OH\bullet \rightarrow R–CF_2\bullet + CO_2 + H_2O$

(ii) $R–CF_2\bullet + OH\bullet \rightarrow R–CF_2OH \rightarrow R–COF + HF$

(iii) $R–COF + H_2O \rightarrow R–COOH + HF$

Pendant la dégradation, il y a régénération de groupes COOH, ce qui induit un processus en chaîne de la réaction radicalaire, dès que la dégradation est amorcée, et conduit à une consommation progressive du polymère par les fins de chaînes.

Depuis 2004, *DuPont* [60] propose un nouveau Nafion® dénommé NRE212-CS dont les fins de chaînes sont modifiées (CS pour *Chemically Stabilized*) afin d'éviter cette dégradation.

Même si le Nafion® présente une très bonne stabilité à l'oxydation, d'autres études montrent que les liaisons éther contenues dans les chaînes pendantes sont des sites très vulnérables à une attaque radicalaire [90-92].

L'étude *in situ* de la cinétique du vieillissement chimique de la membrane Nafion® peut être faite par le biais de l'analyse de l'eau collectée en sortie de pile. Typiquement, il est possible de doser les ions fluorure, ou plus rarement les ions sulfates et les oligomères formés qui sont progressivement élués hors de la membrane (chaînes de bas poids moléculaire) [85]. Ce type d'analyse est plus difficile si la membrane est de type poly-aromatiques de par l'absence d'ions caractéristiques élués tels que les fluorures (qui sont pour le Nafion® facilement quantifiables dans l'eau collectée en sortie de pile).

A.4.2. sPEEK

Les recherches sur la dégradation chimique du sPEEK ou plus généralement des poly-aromatiques sulfonés sont plus récentes et peu nombreuses.

OH• étant un agent électrophile, il attaque les sites à haute densité d'électrons et provoque facilement des réactions d'addition électrophiles au niveau des liaisons π comme les alcènes, alcynes et composés aromatiques [93].

Plusieurs équipes [75, 93] montrent que la réaction d'addition radicalaire sur les groupes aromatiques provoque une dégradation rapide de la membrane et une perte des groupes SO_3H qui s'accompagne d'une diminution de la conductivité.

Panchenko [94] propose un mécanisme de dégradation des polymères aromatiques non fluorés sPEEK et PSU basé sur les propriétés thermodynamiques des radicaux formés dans la membrane dans un environnement aqueux et à température ambiante. Le processus démarre par l'addition d'un radical OH• sur les noyaux aromatiques. Le radical OH• est l'agent de dégradation le plus actif dans un environnement dont le pH est assez bas (<5), comme c'est le cas dans les PEMFC [93]. Cette réaction d'addition d'un radical HO• Sur le noyau aromatique conduit à la formation d'un radical cyclohexadiényle (produit a) de la Fig.II.17). Ensuite à la cathode, une molécule d'oxygène peut réagir avec ce radical pour conduire à des radicaux peroxyles (produit b Fig.II.17). Ces composés ouvrent la voie à plusieurs dégradations possibles menant à des radicaux de type bicyclique ou époxy [94, 95]. De plus, l'addition de l'oxygène sur l'atome de carbone portant la fonction $–SO_3H$ active la liaison C-S, qui peut se rompre en relâchant le groupe acide sulfonique sous la forme d'un radical $•SO_3H$.

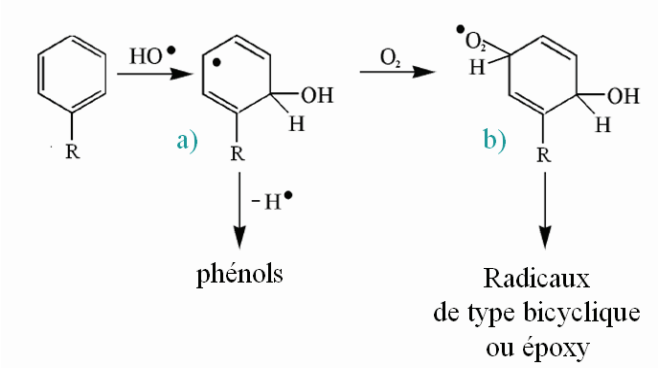


Figure II.17 : Transformation des composés aromatiques en présence de radicaux hydroxyl et d'oxygène

La thèse de Perrot [96] porte sur le mécanisme de dégradation d'une membrane sPEEK et d'une molécule modèle représentative de l'unité de répétition du polymère. Au cours du vieillissement dans H_2O_2, elle observe mesure une diminution du degré de polymérisation du polymère et montre qu'un vieillissement oxydant conduit principalement à une attaque amorcée par les noyaux aromatiques terminaux (addition d'un radical HO•) conduisant à la

formation de structures phénoliques. Ces produits primaires de dégradation sont très sensibles à un environnement oxydant et conduisent donc à une dégradation progressive de la chaîne polymère, par les fins de chaînes. Les coupures de chaînes aléatoires ne sont toutefois pas exclues. Pendant le vieillissement, il y a perte des chaînes les plus courtes et les plus hydrophiles (contenant les groupes SO_3H), qui sont principalement constituées de structures de type acide carboxylique et phénoliques. En revanche, la perte directe de groupes SO_3H n'a pas été mise en évidence.

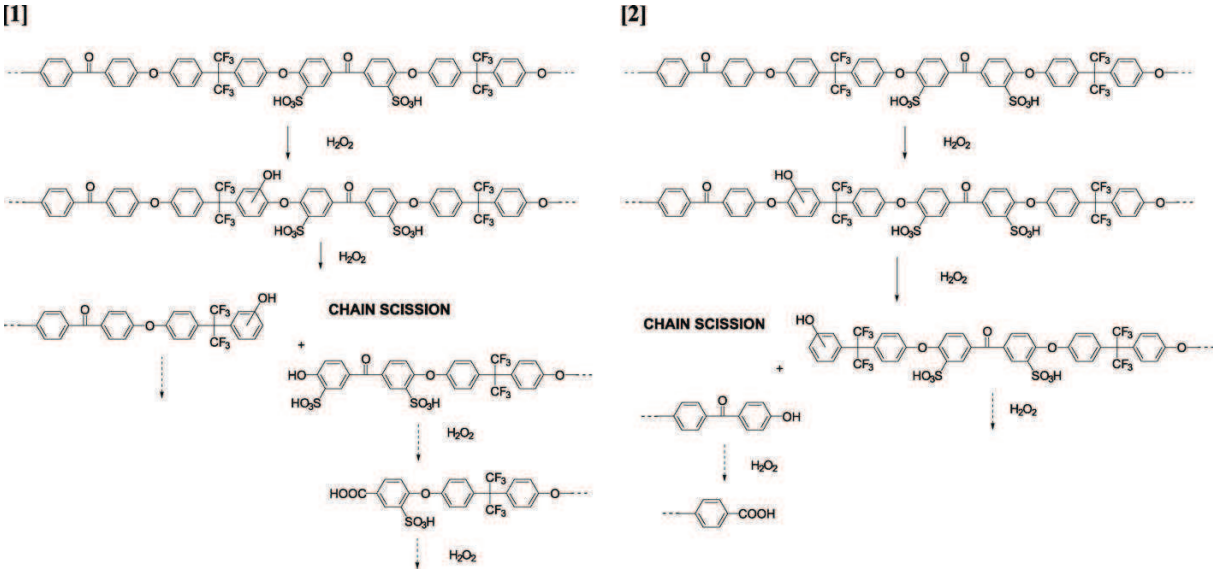


Figure II.18 : Mécanismes de dégradation des unités [1] hydrophiles et [2] hydrophobes d'une membrane sPEEK [72]

Le vieillissement oxydant de la membrane sPEEK se traduit donc par une perte de groupes SO_3H (directe par coupure des liaisons C-SO_3H [94] ou par élution d'oligomères sulfonés [72] et une diminution du degré de polymérisation des chaînes et donc de la résistance mécanique de la membrane. Perrot montre aussi par des analyses de structure (SAXS) que le vieillissement chimique induit un gonflement accéléré de la membrane. Dans la suite de ce chapitre, les effets de la dégradation oxydante sur les propriétés de la membrane (gonflement et conductivité, tenue mécanique) et sur ses performances en pile sont étudiés. Au préalable, une analyse de la structure du sPEEK vierge est détaillée.

B. Analyse structurale de la membrane sPEEK

Comme on a vu dans l'état de l'art, les données sur la structure des poly-aromatiques sulfonés et plus particulièrement des membranes sPEEK sont peu abondantes. Pourtant, la morphologie de ces membranes conditionne leurs propriétés de gonflement et de conductivité. Avant d'étudier l'effet du vieillissement oxydant sur les propriétés de la membrane sPEEK, une étude de sa structure est proposée ici. Le principe de l'analyse structurale par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) est explicité dans un premier temps. Vient ensuite un état de l'art des quelques analyses structurales du sPEEK, puis une nouvelle interprétation de son spectre de diffusion est proposée.

B.1. L'analyse structurale par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)

La diffusion des rayons X aux petits angles est une technique particulièrement adaptée à la caractérisation des nanostructures. Elle consiste à étudier l'interaction des photons d'une onde plane monochromatique de longueur d'onde λ avec les électrons présents dans l'échantillon. L'onde est ensuite diffusée dans toutes les directions de l'espace (onde sphérique).

Une représentation schématique de cette expérience est donnée en Fig.II.19. Sur cette figure, $\vec{k}_i$ et $\vec{k}_f$ représentent respectivement les vecteurs de diffusion de l'onde incidente et de l'onde diffusée. L'intensité diffusée par l'échantillon dans la direction 2θ est obtenue en fonction du vecteur de diffusion $\vec{q}$ qui s'exprime par :

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad \text{(II.1)}$$

La diffusion étant élastique (conservation de l'énergie cinétique), la norme des vecteurs $\vec{k}_f$ et $\vec{k}_i$ est identique et égale à $\frac{2\pi}{\lambda}$. La norme du vecteur $\vec{q}$ est donc :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta \quad \text{(II.2)}$$

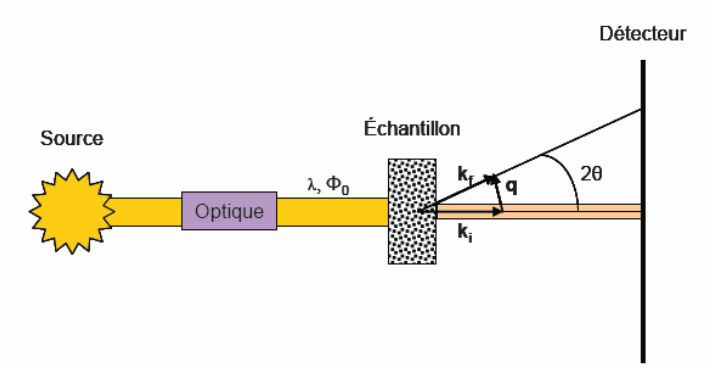


Figure II.19 : Vue schématique d'une expérience de diffusion de rayons X aux petites angles

La diffusion de rayons X n'est observée que s'il existe une variation de densité électronique dans l'échantillon étudié. C'est le cas dans les polymères sulfonés faisant l'objet de cette étude de par la séparation de phase entre domaines ioniques hydrophiles et la matrice polymère hydrophobe. Afin d'augmenter le contraste de densité électronique entre ces deux zones hydrophile/hydrophobe, la membrane est fréquemment échangée par un cation (typiquement le Césium).

L'interaction entre les rayons X et la matière donne donc lieu à des maxima d'intensité diffusée qui varient avec le vecteur de diffusion q. La représentation graphique de la variation d'intensité en fonction de q constitue le spectre de diffusion d'un échantillon. A titre d'exemple, des spectres de diffusion des membranes Nafion® et sPEEKK sont présentés Fig.II.20.

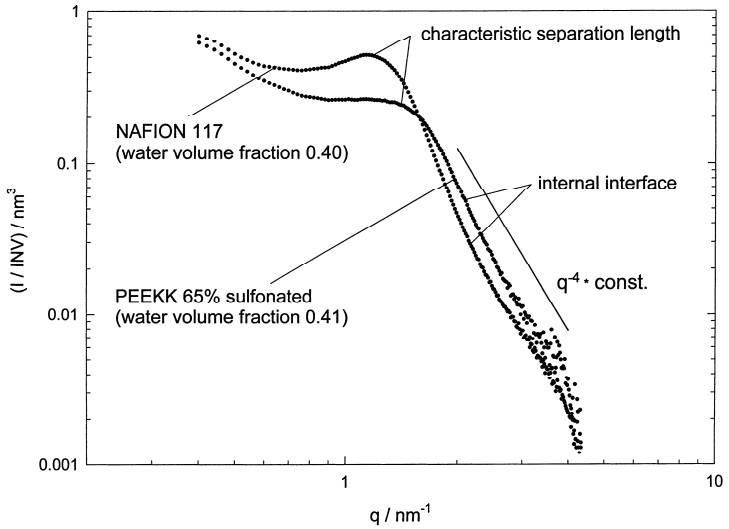


Figure II.20 : Spectres SAXS du Nafion® 117 et du sPEEKK dans l'eau liquide (contre-ion nont pas précisé) [11]

Sur chaque spectre on observe un pic de diffusion. La projection de son maximum sur l'axe des abscisses q correspond à une distance caractéristique d entre zones de même densité électronique, qui peut être calculée par la formule suivante :

$d=2\pi/q$ (II.3)

Une interprétation plus détaillée de la position et la largeur de ces pics ainsi qu'une comparaison avec d'autres spectres de diffusion de la littérature fait l'objet de la partie suivante.

B.2. Etat de l'art des spectres de diffusion du sPEEK

Nous avons vu précédemment que la structure chimique du polymère détermine sa morphologie. Les structures type Nafion® possèdent sur une même chaîne polymère l'extrême hydrophobie de leur squelette et la très haute hydrophilie des groupes sulfoniques attachés à ses chaînes pendantes. En présence d'eau, cela mène à une nano-séparation entre les zones hydrophiles et hydrophobes qui donne naissance à des chemins de conduction protonique. Le comportement des polymères de type sPEEK est similaire, mais de par une structure chimique des chaînes polymères différente, la morphologie obtenue est modifiée, tout comme les propriétés de transport des protons. Une interface moins nette entre les zones hydrophobes et hydrophiles (le squelette hydrocarboné est moins hydrophobe et les groupes sulfoniques sont moins acides donc moins hydrophiles) ainsi qu'une moins grande flexibilité du squelette polymère sont responsables d'une séparation des domaines hydrophiles/hydrophobes moins prononcée.

La superposition de spectres SAXS du Nafion® et du sPEEKK (DS=65%) présentée plus haut illustre bien cette différence morphologique (Fig.II.20). Le pic de diffusion observé sur chaque spectre est appelé « pic ionomère ». Il est relatif au gonflement de la membrane et est la signature d'une séparation de phase à l'échelle nanométrique. Sa position q_{iono} (1-2nm^{-1}) correspond à une distance caractéristique entre domaines ioniques de 5,7nm pour le Nafion® 117 et de 4,5nm pour le sPEEKK 65%. Le pic ionomère du sPEEKK est plus large que celui du Nafion® et décalé vers les plus grands angles de diffusion. Les domaines ioniques du

sPEEKK sont donc plus proches les uns des autres, et il y a une plus grande distribution de distances entre domaines ioniques (ce qui peut impliquer aussi une plus grande distribution de tailles de domaines ioniques).

On trouve quelques rares spectres du sPEEK dans la littérature. On peut citer l'étude de Prado *et al.* sur du sPEEK sulfoné à 40% [97] qui n'observent pas de pic ionomère. Ils l'expliquent par le fait que les groupes sulfoniques sont distribués aléatoirement dans le matériau (le sPEEK décrit est obtenu par post-sulfonation) et que la matrice polymère trop rigide empêche la formation domaines ioniques définis et une séparation de phase marquée.

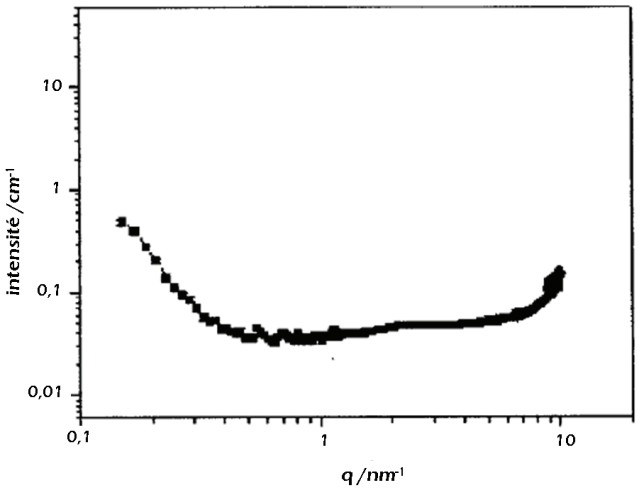


Figure II.21 : Spectre SAXS du sPEEK (DS=40%) [97]

Prado *et al.* n'apportent cependant pas d'information sur l'état de la membrane pendant son analyse (état de gonflement en eau liquide ou humidité relative, échange avec des cations), ce qui rend difficile une interprétation plus poussée de leur spectre.

Plus récemment, Min *et al.* [98] analysent un sPEEK sulfoné à 75% (CEI=2,12meq.g^{-1}) obtenu lui aussi par post-sulfonation. Afin d'augmenter le contraste de densité électronique entre les domaines ioniques et la matrice polymère, la membrane est échangée au Césium et analysée en présence de la solution de CsCl. On observe un pic très décalé vers les grands angles de diffusion (q_{iono}=2,22nm^{-1}) attribué par Min *et al.* au pic ionomère. La distance

caractéristique entre domaines ioniques d_{iono} est de 2,8nm. Pour comparaison cette distance caractéristique est de 4,5nm pour le sPEEKK 65% dont le spectre est présenté en Fig.II.22.

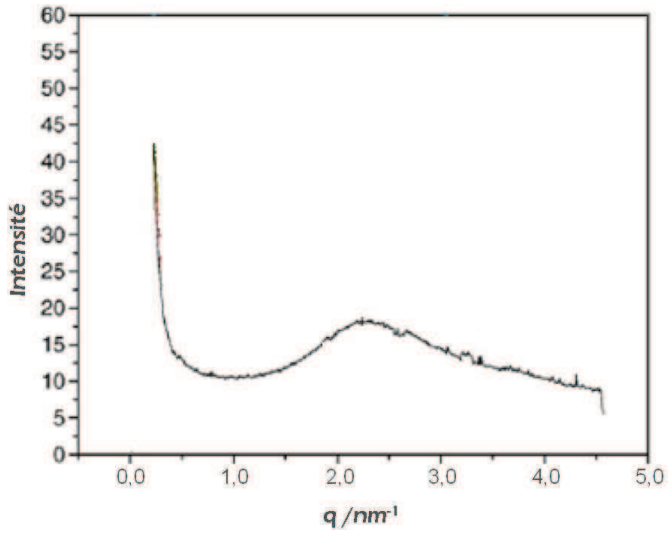


Figure II.22 : Spectre SAXS d'une membrane sPEEK (DS=75%, analyse dans une solution de CsCl) [98]

Les différents spectres obtenus pour un même type de membrane résultent d'une variation importante des conditions expérimentales utilisées d'une étude à l'autre (échange ou non de la membrane, taux de sulfonation, gonflement, qui ne sont pas toujours précisés). Le pic de diffusion (systématiquement associé au pic ionomère) n'est pas toujours observé et la distance caractéristique correspondante peut varier du simple au double.

La partie A a montré l'importance de l'état de l'eau (vapeur, liquide) de laquelle la membrane immergée sur son gonflement et sa conductivité. Une analyse de la structure de la membrane sPEEK en fonction de l'état de l'eau et à différentes humidités relatives est proposée par la suite.

B.3. Nouvelle interprétation du spectre de diffusion

B.3.1. Analyses SAXS des membranes conditionnées en phases liquide et vapeur

Comme il a été montré que les propriétés physiques de la membrane dépendent de son histoire thermo-hydrolytique, l'analyse structurale de la membrane sPEEK a été effectuée après un prétraitement de 96h dans l'eau liquide à différentes températures (20 à 100°C). Cette analyse est complétée en effectuant une comparaison avec des spectres de diffusion de membranes sPEEK conditionnées en phase vapeur (48h à température ambiante) à différentes humidités relatives (gamme d'humidité relative de 17 à 63%). Afin de mieux marquer les domaines ioniques, tous les échantillons sont échangés Cs^+ (après gonflement pour les membranes immergées dans l'eau liquide, avant gonflement en vapeur d'eau pour les membranes stabilisées en humidité relative).

Les graphiques suivants présentent donc les spectres SAXS du sPEEK vierge conditionné dans l'eau liquide à température ambiante après 96h de pré-conditionnement à différentes températures (Fig.II.23) et pendant 24h à différentes humidités relatives (température ambiante) (Fig.II.24).

La teneur en eau $\lambda=[H_2O]/[SO_3H]$ a été calculée à partir de la formule

$\lambda=\%_m/(CEIxM_{H2O})$ (II.4)

où $\%_m$ est le pourcentage massique d'eau dans le polymère, CEI=1,35meq.g^{-1}, M_{H2O}=18g.mol^{-1}.

Le pourcentage massique d'eau est obtenu :

- pour le sPEEK gonflé dans l'eau : à partir de la valeur du gonflement volumique mesuré pendant l'analyse SAXS et de la densité du sPEEK qui est de ~1,25 (donnée technique du producteur *Fumatech*)
- pour le sPEEK équilibré en HR : à partir d'une courbe de sorption (Annexe 3) d'un sPEEK échangé Cs^+ (cet échange préalable limite le gonflement, d'où les valeurs de λ très faibles)

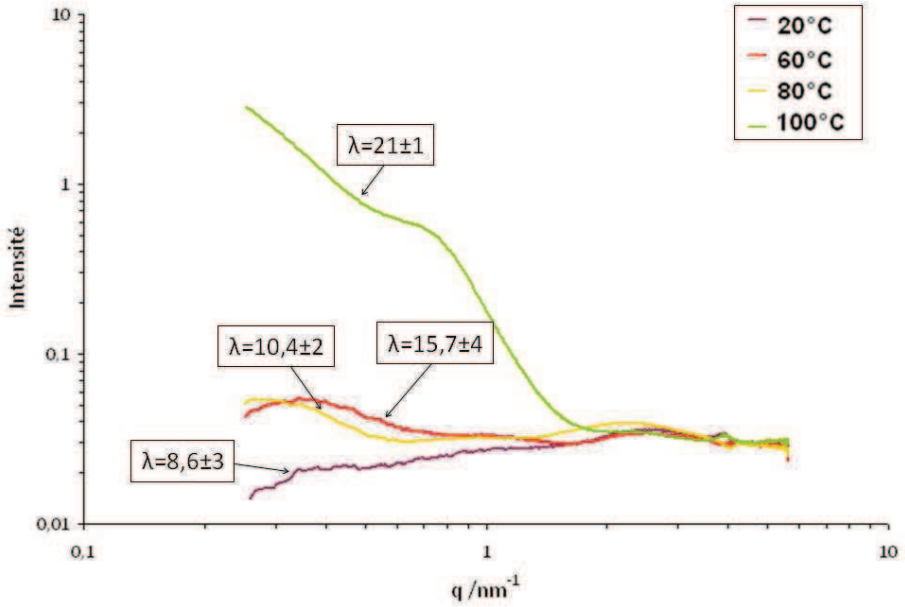


Figure II.23 : Spectres SAXS d'un sPEEK vierge après différents traitements thermo-hydrolytiques (membranes étudiées sous leur forme échangée Cs^+ à température ambiante)

Suivant la teneur en eau de la membrane, on observe plusieurs pics de diffusion : des grands aux petits angles de diffusion, un pic très large autour de 2-3nm^{-1}, puis un pic plus marqué pour la membrane gonflée autour de 0,8nm^{-1} et enfin une augmentation de l'intensité vers les plus petits angles.

On observe d'importantes variations des spectres du sPEEK gonflé dans l'eau liquide en fonction de la température de gonflement. A 20°C, le signal ne sort pas du bruit de fond pour $q<2nm^{-1}$ mais à partir de 60°C, l'intensité du signal augmente avec la température. De manière générale, l'intensité du pic à 2nm^{-1} reste très faible alors que celle du pic à 0,8nm^{-1} augmente avec la température de gonflement. L'intensité du pic à 0,8nm^{-1} augmente sensiblement pour la membrane gonflée à 100°C. Cette augmentation brutale de l'intensité du pic situé à 0,8nm^{-1} peut être liée à un développement de la séparation de phases hydrophile/hydrophobe qui résulte en une forte augmentation du contraste.

Le profil de ces spectres est comparé à ceux des membranes conditionnées à différentes HR (Fig.II.24).

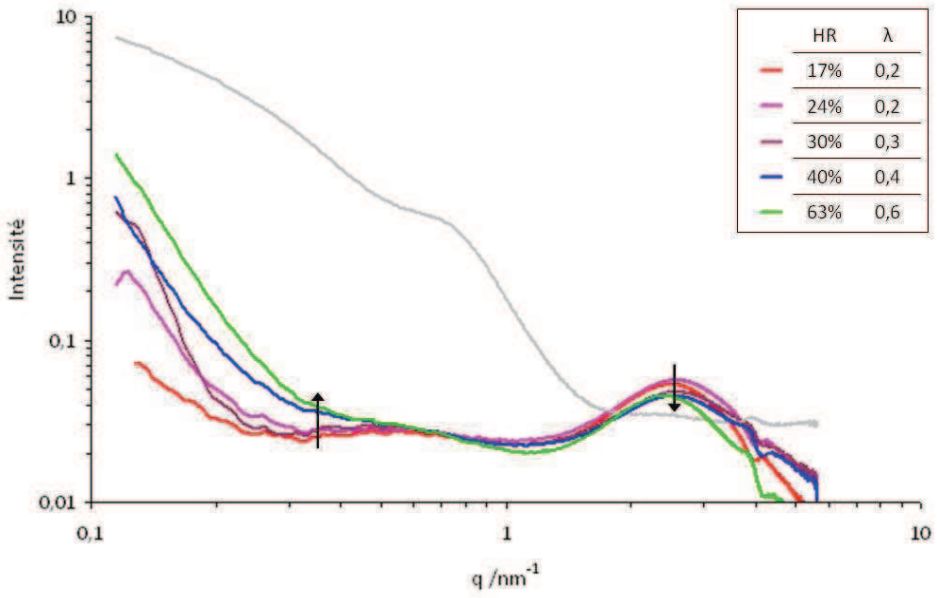


Figure II.24 : Spectres SAXS d'un sPEEK vierge échangé Cs^+ stabilisé à humidités relatives contrôlées. Le spectre de la membrane gonflée dans l'eau liquide 100°C est rappelé en gris.

Le sPEEK gonflé en phase vapeur présente des spectres de diffusion très différents du sPEEK gonflé dans l'eau liquide. On observe un pic à $2nm^{-1}$ marqué, dont l'intensité est largement supérieure à celle observée pour un sPEEK gonflé dans l'eau liquide. Par contre, le pic à $0,8nm^{-1}$ sort tout juste du bruit de fond. Une augmentation du degré d'humidité relative se traduit par une légère diminution du pic à $2nm^{-1}$ et une légère augmentation de l'intensité du pic à $0,8nm^{-1}$. Compte tenu de la procédure de traitement des spectres (Annexe 5) ces variations peuvent être considérées dans un premier temps comme peu significatives.

L'attribution de ces deux pics de diffusion et l'explication de leurs variations avec la teneur en eau de la membrane font l'objet de la partie suivante.

B.3.2. Attribution des pics de diffusion

Dans cette étude, les membranes sPEEK ont été échangées Cs^+ puis rincés à l'eau dé-ionisée à température ambiante avant d'être analysées par SAXS (contrairement à Min qui fait

l'analyse dans la solution de CsCl). Ainsi seuls les Cs liés par liaison ionique avec les SO_3^- sont encore présents dans la membrane.

Sur les spectres du sPEEK faisant l'objet de cette étude, on a observé un premier pic de diffusion à 0,8nm^{-1} et un second plus large autour de 2nm^{-1} (Fig.II.24). Le pic à 0,8nm^{-1} est comparable au spectre rapporté par Kreuer (Fig.II.20). Celui autour de 2nm^{-1} est quant à lui plutôt comparable à celui observée par Min *et al.* (Fig.II.22).

Ces deux pics sont chaque fois attribués au pic ionomère par chacun des auteurs.

Dans le cas étudié ici, le pic autour de 0,8nm^{-1} est le seul pic évoluant vers les plus petits angles lorsque la membrane gonfle. Il est donc attribué au pic ionomère. Il correspond à une distance de répétition des domaines ioniques d'environ 10nm. En ce qui concerne la bosse de corrélation à 2-3nm^{-1}, la distance caractéristique correspondante est d'environ 2,5nm. On choisit donc de l'attribuer à la distance caractéristique entre deux sites SO_3H et de l'appeler « pic SO_3H » pour deux raisons :

- la position et l'intensité du pic sont très peu sensibles à l'humidité relative croissante
- la distance caractéristique est du même ordre de grandeur que la distance moyenne estimée entre deux sites sulfoniques compte tenu du taux de sulfonation du polymère étudié (44,5%). Par ailleurs, la répartition des groupes SO_3H n'est pas nécessairement constante du fait du processus de post-sulfonation. La distance caractéristique correspond donc à une distance moyenne entre deux sites SO_3H comme en témoigne la largeur du pic.

Cette interprétation du pic à 2nm^{-1} fait écho à l'étude structurale des PolyImides sulfonés (sPI) de Blachot *et al.* [99]. Ces sPI possèdent une structure anisotrope sous forme de feuillets ou lamelles empilés selon l'épaisseur de la membrane. Blachot *et al.* observent bien un épaulement attribué au pic ionomère autour de q=0,5nm^{-1}, mais aussi un autre pic à q=4nm^{-1} correspondant à une distance de 1,5nm attribuée à la fluctuation de densité électronique le long des chaînes de polymère, c'est-à-dire à la distance moyenne entre groupes sulfoniques.

La différence d'allure entre les spectres de la membrane stabilisée en HR et la membrane gonflée dans l'eau liquide peut s'expliquer de la façon suivante. Pour les membranes stabilisées en HR il n'y a pas assez d'eau pour qu'un contraste zones hydrophiles/zones hydrophobes apparaisse, alors que le contraste qui existe entre les groupements sulfonates ($SO_3^-Cs^+$) et le squelette polymère est lui très fort. A l'inverse lorsque la membrane est gonflée dans l'eau liquide, il y a beaucoup d'eau dans le système (10 fois plus qu'en vapeur) et le développement de la séparation de phases hydrophile/hydrophobe se traduit par l'augmentation du contraste et permet donc l'émergence du pic ionomère. On observe aussi à l'inverse une chute du signal du pic des $SO_3^-Cs^+$ sans doute car la plupart des ions Cs^+ sont en échange permanent avec les H^+ de l'eau environnante, ce qui tend à créer un contraste moyen qui s'atténue. Dans ces conditions, le contraste entre les zones hydrophobes et hydrophiles devient plus marqué et d'autant plus facilement détectable que le gonflement volumique de la membrane est prononcé.

La comparaison des spectres de diffusion pour deux types de gonflement très différents (phase liquide et phase vapeur) permet donc de proposer une nouvelle attribution des pics du spectre de diffusion du sPEEK. Cependant, des expériences complémentaires sont nécessaires afin de confirmer ces attributions. En particulier une étude en phase vapeur de la position du pic SO_3H en faisant varier le DS de la membrane. Plus le DS est élevé, plus les groupes sulfoniques sont proches les uns des autres donc le pic SO_3H doit se décaler vers les plus grandes valeurs de q. La détection de ce pic lors d'une analyse en phase liquide pourrait se révéler difficile suite à une augmentation du gonflement de la membrane et donc de l'intensité du pic ionomère (effet similaire au traitement thermique de la membrane figure II.23).

Comme précisé dans la partie A.4.2., le vieillissement oxydant en pile de la membrane peut conduire à la perte des groupes sulfoniques et à une diminution du degré de polymérisation des chaines. Cette analyse structurale des membranes devra donc se poursuivre notamment après des vieillissements contrôlés *ex situ*, ces traitements ayant un impact très important sur les propriétés physiques des membranes et leurs performances en pile comme détaillé dans la partie suivante.

C. Stabilité à l'oxydation de la membrane sPEEK

C.1. Présentation des méthodes de vieillissement *ex situ*

Un test de vieillissement *ex situ* doit permettre de simuler le vieillissement du matériau dans les conditions normales d'utilisation en pile. L'intérêt d'un test *ex situ* est de pouvoir s'affranchir de contraintes externes difficilement contrôlables, telles que dans le cas présent, des fluctuations de la pression des gaz, coupures de courant ou de température, etc. qui peuvent avoir un impact direct sur la durée de vie du dispositif, et rendent toute identification précise des paramètres à l'origine du vieillissement de la membrane très difficile. Toutefois comme tout test *ex situ* la prise en compte de l'ensemble des paramètres pouvant affecter la durée de vie du dispositif est impossible et seuls les paramètres les plus importants sont retenus. Ici, seule l'action d'H_2O_2 en température (80°C) sous forme liquide et vapeur sur les propriétés de la membrane est étudiée. Ce test reste une représentation très simplifiée du vieillissement en pile car il ne prend pas en compte les réactions électrochimiques et les contraintes mécaniques subies par la membrane. Il permet cependant d'observer l'action d'H_2O_2 sur la membrane et plus particulièrement l'effet de l'attaque chimique par les radicaux hydroperoxyle (HOO•) et hydroxyle (HO•).

La méthode la plus utilisée pour tester la stabilité chimique des membranes pour PEMFC est le test de Fenton. Le réactif de Fenton consiste en une solution de péroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à forte concentration à laquelle sont ajoutés des cations Fe^{2+}. Une variante du test de Fenton a été développée par Kundu [100] et consiste à échanger la membrane (Fe^{2+}) avant de la plonger dans la solution d'H_2O_2. Pour ces deux tests, l'addition de cations métalliques permet une accélération de la décomposition de l'eau oxygénée via de nombreuses réactions chimiques listées dans les travaux de Mittal *et al.* [68] conduisant à la génération de radicaux hydroxyle et hydroperoxyle responsables du vieillissement chimique de l'électrolyte. Deux de ces réactions sont rappelées ci-après :

$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO\bullet + OH^-$

$HO\bullet + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HOO\bullet$

Le pouvoir dégradant de ces solutions peut être modulé par la température, la concentration de l'eau oxygénée, la nature et la concentration du cation métallique. Généralement ces tests sont essentiellement utilisés pour estimer la durée de vie d'une membrane, et des concentrations en eau oxygénée élevées sont utilisées (typiquement 1 à 3% voire 30% pour les membranes les plus stables [91]). Ces conditions de vieillissement sont beaucoup plus sévères que les conditions rencontrées en pile et aboutissent à une dégradation accélérée du polymère, peu représentative des processus ayant lieu en pile. Il s'agit d'un test rapide permettant d'obtenir une membrane dégradée chimiquement, mais des tests de durabilité en pile sont nécessaires pour évaluer la réelle stabilité chimique des membranes. Par exemple la même membrane PolyBenzimIdazole (PBI) peut fonctionner en pile pendant plus de 5000h alors que le temps de dégradation dans le test de Fenton (H_2O_2 3% à 68°C avec 4ppm Fe^{2+}) est de seulement 30min [101].

Toutefois on peut s'interroger sur la pertinence de ces tests sachant qu'en présence de cations métalliques la membrane est sous sa forme échangée, ce qui a un impact direct sur son gonflement et sur la mobilité moléculaire [102]. Par ailleurs, d'après les travaux de Meyer *et al.* [86] les concentrations en H_2O_2 utilisées sont largement plus élevées que celles rencontrées en pile et généralement variables au cours du temps (la concentration en eau oxygénée des tests de Fenton n'est pas maintenue constante). C'est pourquoi un nouveau protocole de vieillissement dont le principe a déjà été imaginé [78], a été utilisé ici. La génération de radicaux à partir d'H_2O_2 y est thermiquement activée et le pouvoir oxydant de la solution contrôlé par un ajustement de la concentration en H_2O_2. Par ailleurs, la concentration de la solution d'H_2O_2 est maintenue constante pendant toute la durée de vieillissement, autorisant ainsi une approche cinétique. Les travaux ont aussi été effectués à faible degré d'avancement de la dégradation, car un changement significatif des propriétés physiques de la membrane a lieu dès les premières coupures de chaînes. Le protocole de vieillissement et de conditionnement des membranes est décrit en annexe 4.

L'eau et H_2O_2 pouvant être à l'état vapeur et/ou gazeux dans la pile, les deux types de vieillissement (phase liquide et en phase vapeur) sont étudiés ici. Après vieillissement, les membranes subissent une série de caractérisations afin de déterminer leurs propriétés de

gonflement et conduction ainsi que leur tenue mécanique. Les protocoles expérimentaux sont réunis en Annexe 5.

C.2. Vieillissements en phase liquide

Cinq membranes subissent un vieillissement oxydant pendant 1 à 5 jours dans $H_2O_{2\ liq}$ 0,05%$_{wt}$ à 80°C. En parallèle, les « blancs » correspondant sont immergés dans l'eau liquide à 80°C pour vérifier l'éventuel effet d'un traitement thermo-hydrolytique. Le protocole de vieillissement est détaillé en Annexe 4. En sortie de cellule de vieillissement, les membranes sont dans un état gonflé et les plus vieillies d'entre elles se déchirent (à sec ces membranes très dégradées sont particulièrement cassantes). Ainsi, les membranes vieillies au-delà de 4 jours ne sont plus manipulables.

C.2.1. Caractérisations témoignant du vieillissement

C.2.1.1. Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Suite à ces vieillissements, l'extrême surface des membranes (1 à 2µm) est tout d'abord analysée par IR-ATR (Fig.II.25). L'attribution complète des bandes d'absorption caractéristiques du sPEEK est donnée en Annexe 6.
Conformément aux travaux de Perrot *et al.* [72] le vieillissement chimique de la membrane ne se traduit pas par une évolution significative du spectre IR de la membrane.

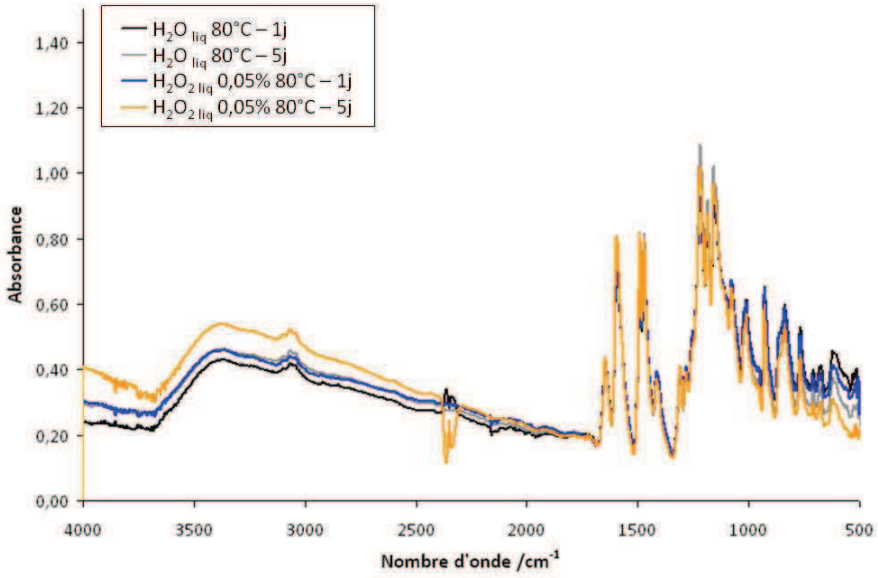


Figure II.25 : Spectres InfraRouge (ATR) de membranes préalablement vieillies dans H_2O_2 liquide à 80°C pendant 1 et 5 jours et des blancs correspondants

Si la détection des produits d'oxydation est délicate, la technique ATR permet de quantifier le taux de fonctions sulfoniques perdues au cours du vieillissement. Do *et al.* [103] mesurent la CEI de membranes sPEEK plus ou moins sulfonées (mais non vieillies) en calculant le rapport entre l'aire de la bande correspondant aux liaisons O=S=O des groupes SO_3H (1078cm^{-1}) et celle des liaisons C-O des groupements éther (1157cm^{-1}). Cependant cette bande d'absorption ne peut pas être retenue pour cette étude car les liaisons éther sont progressivement consommées au cours du vieillissement [72]. La bande d'absorption choisie ici comme référence est la bande à 1650cm^{-1} correspondant aux liaisons carbonyles (C=O) de la fonction cétone qui est dans un premier temps (faible degré d'avancement) moins sujette au vieillissement [72]. Les valeurs de CEI calculées par cette méthode pour les membranes vieillies 1 et 5 jours dans une solution de H_2O_2 concentrée à 0,05%$_{wt}$, et pour les blancs correspondants sont résumés dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 : CEI des membranes vieillies dans H_2O_2 liquide à 80°C pendant 1 et 5 jours et des blancs correspondants (Précision de ±0,05meq.g^{-1})

	Vierge	1 jour	5 jours
H_2O_{liq} 80°C	1,35	1,3	1,4
$H_2O_{2\,liq}$ 0,05%$_{wt}$ 80°C		1,1	1,1

On voit que la CEI de la membrane plongée dans l'eau liquide à 80°C reste constante autour de la valeur de la membrane vierge (1,35meq.g^{-1}), alors que la CEI de la membrane vieillie est abaissée autour de 1,1meq.g^{-1}. La CEI semble donc diminuer dès le premier jour de vieillissement pour rester ensuite relativement constante. Il s'agit ici d'une analyse de surface. On peut donc imaginer que l'élution des oligomères formés en surface est très rapide, et que la dégradation peut se poursuivre dans le cœur de la membrane sans que son effet sur la CEI ne soit visible ici.

Afin de détecter plus facilement la présence de produits oxydés présents en faible quantité ces analyses ont été réalisées à nouveau, cette fois-ci en mode transmission (analyse de la membrane sur toute son épaisseur (Fig.II.26)). La plupart des bandes sont saturées car l'épaisseur de membrane traversée est trop importante (50µm) mais cette technique permet de mettre en évidence des bandes qui auraient été de trop faible intensité pour pouvoir être étudiées en réflexion. On observe l'apparition d'une large bande d'absorption dans le domaine des C=O (1700cm^{-1}), ce qui témoigne de la formation de divers produits d'oxydation carbonylés. Cette bande de faible intensité est difficilement détectable probablement en raison d'une faible quantité de produits d'oxydation, les conditions de dégradation appliquées devant permettre de rester à un faible degré d'avancement de la dégradation. Il est a noter que dans les travaux de Perrot *et al.* cités plus haut [72], cette bande n'était pas détectée sur la membrane vieillie mais sur les produits de dégradation élués hors de la membrane. Elle est associée à l'apparition de groupes carboxyles avec le vieillissement. Le fait qu'on l'observe sur le spectre de la membrane vieillie montre que tous les produits de dégradation n'ont pas été élués. Ainsi l'élution des produits de dégradation semble être rapide en surface (chute de la CEI dès les premiers jours de vieillissement), mais plus lente dans le cœur de la membrane. Malheureusement, la présence d'une bande d'absorption caractéristique des groupes cétone de la structure sPEEK (1646cm^{-1}) ne permet pas une étude plus précise de cette région.

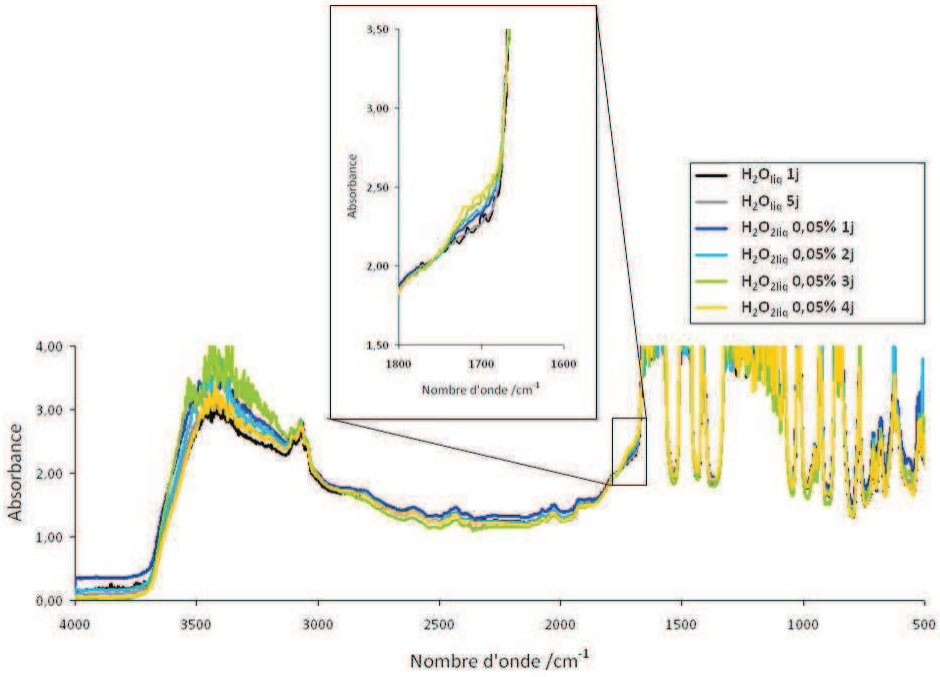


Figure II.26 : Spectres InfraRouge (transmission) de membranes vieillies dans H_2O_2 liquide à 80°C et de membranes plongées dans l'eau à 80°C

La variation du nombre de coupure de chaînes au cours du vieillissement est mesurée dans la partie suivante.

C.2.1.2. Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)

L'échantillon est dissous dans le solvant DMF+LiBr en chauffant à haute température et filtré avant injection (filtres 0,45µm). La dissolution de la membrane pas ou peu vieillie est souvent incomplète avec formation de microgels.

Les chromatogrammes obtenus avec un réfractomètre pour chaque échantillon vieilli sont présentés en Fig.II.27.

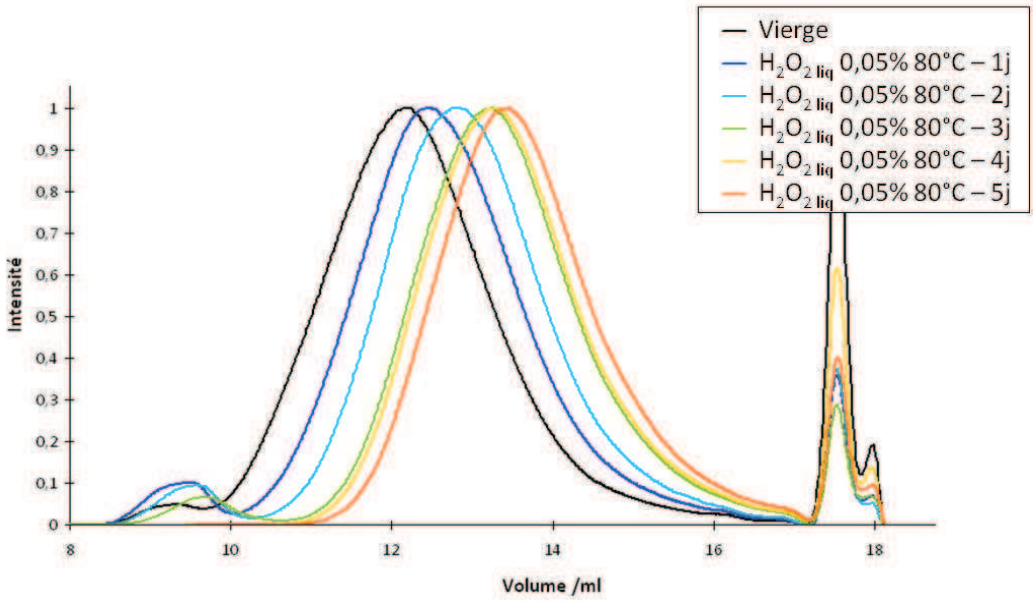


Figure II.27 : Chromatogrammes des membranes sPEEK vieillies dans $H_2O_{2\ liq}$ 0,05 80°C

La zone à analyser commence autour d'un volume de 8ml, et se termine vers 17ml (le protocole expérimental est détaillé en Annexe 5).

La membrane vierge ainsi que les membranes vieillies présentent deux pics d'élution : un premier de faible intensité, caractéristique des chaînes de grande masse molaire autour de 9ml; puis un second plus important entre 10 et 17ml. Au cours du vieillissement, le premier pic d'élution diminue en intensité pour disparaître complètement pour les membranes les plus vieillies, alors que le second pic se décale vers des plus faibles valeurs de masse molaire. Il semble donc qu'il y ait deux populations de chaînes pour une membrane non vieillie, pour n'en retrouver qu'une seule pour les membranes les plus vieillies.

Les masses molaires en nombre $\bar{M}_n$ (exprimées en équivalents PS) ainsi obtenues sont présentées en Fig.II.28. $\bar{M}_n$ est certainement sous-estimée pour les membranes pas ou peu vieillies car comme indiqué plus haut, le passage du préfiltre est difficile pour ces membranes (élimination de microgels ou agglomérats de grandes dimensions sur le filtre).

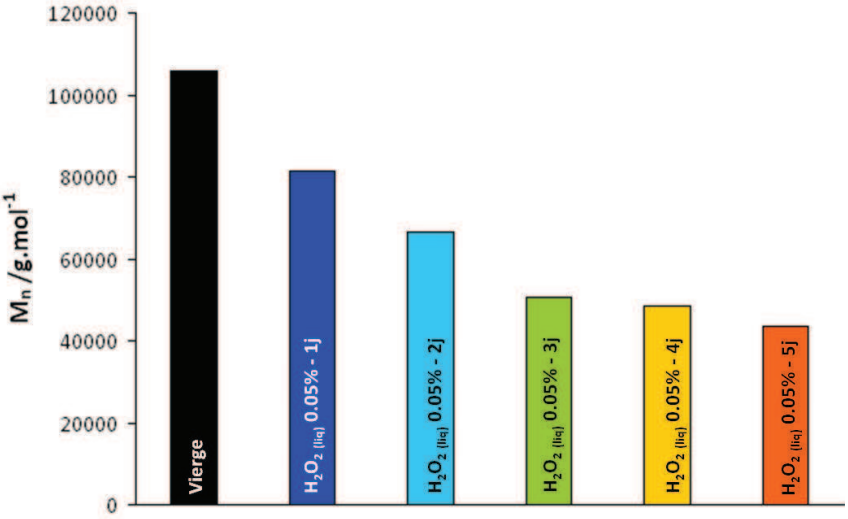


Figure II.28 : Valeurs de $\bar{M}_n$ mesurées pour les membranes vieillies dans $H_2O_{2\ liq}$ 0,05%$_{wt}$ 80°C. (L'incertitude sur $\bar{M}_n$ est de 15%).

Le vieillissement en milieu oxydant se traduit donc par une diminution significative de la masse molaire moyenne des chaînes. Compte-tenu des valeurs de $\bar{M}_n$ sous-estimées pour les membranes peu vieillies, la diminution de $\bar{M}_n$ est rapide au début du vieillissement (deux premiers jours), pour ensuite se faire plus lente. Il semblerait donc que le vieillissement est particulièrement rapide dans les 2 premiers jours, pour évoluer beaucoup plus lentement ensuite. Perrot *et al.* [72] ont montré que la dégradation du sPEEK conduit à la formation de structures phénoliques. Or les phénols sont particulièrement stables et sont d'ailleurs utilisés pour lutter contre la dégradation chimique du polymère [104, 105]. Cette meilleure stabilité à l'oxydation peut expliquer la plus lente diminution de $\bar{M}_n$ après quelques jours de vieillissement.

La valeur de l'Indice de Polymolécularité (IP) n'est pas calculée car les chaînes de très haut poids moléculaire ne passant pas le préfiltre, et une autre partie étant éluées avant l'analyse, elles ne sont pas prises en compte dans le calcul et la valeur de l'IP n'a donc aucun sens.

L'effet de la chute de la masse molaire sur les propriétés mécaniques de la membrane est développé ci-dessous.

C.2.1.3. Propriétés mécaniques : contrainte et déformation à rupture

Des tests de traction ont été effectués sur une membrane vierge et des membranes vieillies 1 et 2 jours. Au-delà de ce temps de vieillissement, l'extrême fragilité de la membrane ne permet pas l'étude de leur résistance mécanique. Le vieillissement de la membrane augmente donc bien au cours du temps, ce qui confirme les analyses par CES.

Les courbes de traction, qui représentent la contrainte en fonction de la déformation, sont présentées dans la figure II.29. Pour chaque éprouvette les valeurs moyennes des modules d'élasticité E et de plasticité H, et des contraintes σ_e, σ_r et élongations ε_e, ε_r respectivement aux points d'écoulement et de rupture sont résumées dans le tableau II.3.

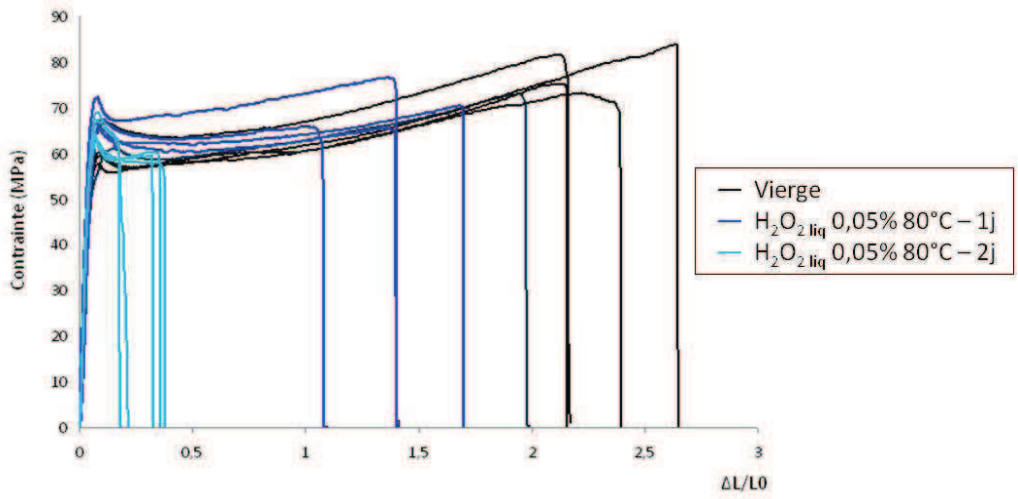


Figure II.29 : Courbes contrainte-déformation de membranes sPEEK vieillies dans $H_2O_{2\ liq}$ 0,05%$_{wt}$ 80°C

Tableau II.3 : Valeurs caractéristiques moyennes des essais de traction

	E (GPa)	H (MPa)	σ_e (MPa)	ε_e	σ_r (MPa)	ε_r
Vierges	1,1 ±0,1	8 ±1	61 ±3	0,10 ±0,03	77 ±4	2,2 ±0,2
$H_2O_{2\ liq}$ 0,05%$_{wt}$ 80°C 1j	1,3 ±0,1	6 ±1	68 ±3	0,10 ±0,03	69 ±4	1,4 ±0,2
$H_2O_{2\ liq}$ 0,05%$_{wt}$ 80°C 2j	1,4 ±0,1	9 ±3	65 ±2	0,10 ±0,01	61 ±2	0,3 ±0,1

On voit très clairement que l'élongation à la rupture ε_r diminue fortement avec le vieillissement : elle passe de 2,2 pour une membrane non vieillie à 0,3 pour une membrane plongée dans H_2O_2 pendant 2 jours. Dans des proportions moindres, on peut noter la diminution de la contrainte à la rupture σ_r et une augmentation du module d'élasticité E.

La diminution de la contrainte et de la déformation à la rupture résulte principalement des coupures de chaînes [106, 107]. L'abaissement de la masse moléculaire diminue l'enchevêtrement des chaînes et le polymère devient de moins en moins ductile. Cette chute très rapide de ε_r explique l'extrême fragilité des membranes vieillies.

Cette diminution de ε_r et σ_r peut aussi être attribuée dans une moindre mesure à la diminution de la CEI (Fig.II.30) [108]. D'après Reyna-Valencia *et al.*, la quantité plus faible de groupes sulfoniques entraîne un encombrement moins important des chaînes, ce qui permet la formation d'enchevêtrements. Ainsi les chaînes s'orientent moins facilement quand le DS est bas, résultant en des contrainte et déformation à la rupture plus faibles. De plus, une faible quantité de groupes SO_3H implique une faible prise en eau de la membrane, ce qui diminue la plastification de la matrice. Ce phénomène associé à la formation de nœuds physiques rendue possible par les coupures de chaînes peut être responsable de l'augmentation de E. Cela témoigne d'une membrane devenant plus rigide avec le vieillissement.

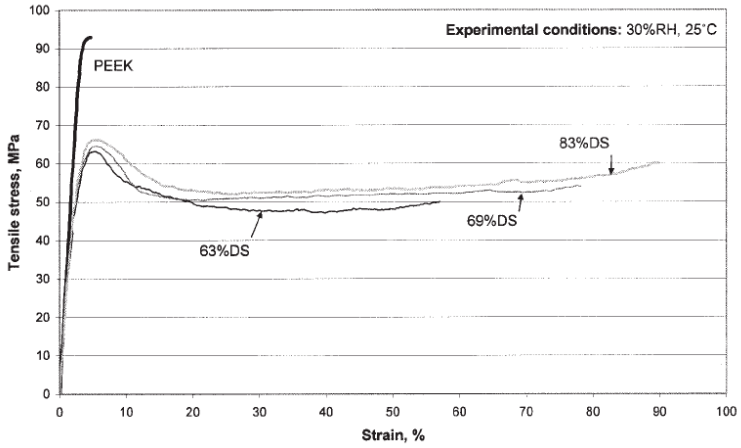


Figure II.30 : Courbes contrainte-déformation de membranes PEEK et sPEEK de différents DS [108]

Ces membranes vieillies ont aussi été caractérisées par Analyse Mécanique Dynamique (DMA). Les résultats sont difficilement exploitables (donc non présentés ici) car les membranes ont été localement polluées par des cations pendant ou probablement après le vieillissement. Cette pollution, même minime, fausse les résultats des caractérisations par DMA, car la technique est particulièrement sensible au type de contre-ion utilisé dans la membrane.

La perte des propriétés mécaniques est donc en accord avec la baisse de la masse moléculaire de la membrane vieillie observée par CES. L'effet des coupures de chaînes et l'élution des produits de dégradation sur le gonflement et la conductivité de la membrane est ensuite détaillé.

C.2.2. Gonflement (variation de l'épaisseur) et conductivité

Le gonflement G (variation de l'épaisseur) au cours du temps de la membrane vieillie et des blancs correspondants est présenté en Fig.II.31. Le gonflement dans l'eau évolue au cours du temps : en 3 jours, le gonflement passe de 1,15 à 1,30, valeur à laquelle il semble ensuite stabilisé. Un traitement oxydatif dans H_2O_2 amplifie la cinétique et le degré de gonflement (dès 1 jour d'immersion, le gonflement est de 1,6 dans H_2O_2 et de seulement 1,2 dans H_2O). Au-delà d'un gonflement de 1,9 mesuré après 4 jours de vieillissement, la résistance mécanique de la membrane n'est plus suffisante pour pouvoir obtenir des mesures fiables.

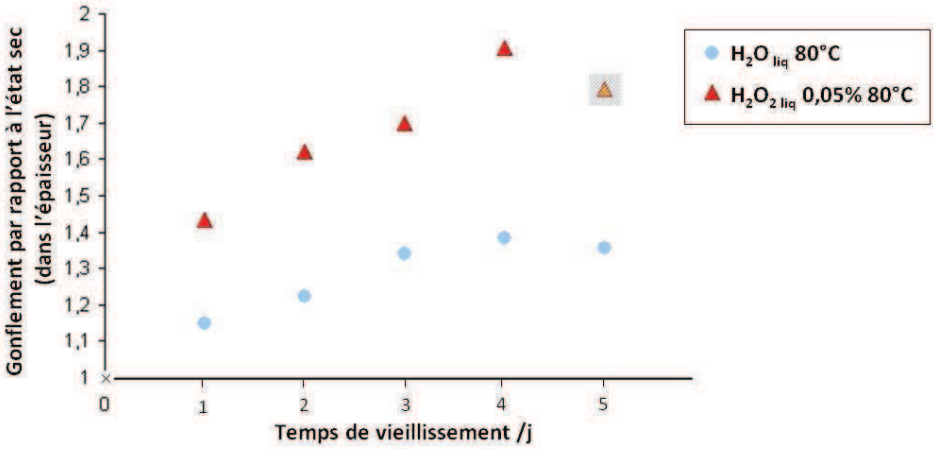


Figure II.31 : Gonflement des membranes sPEEK vieillies dans $H_2O_{2\ liq}$ 0,05%$_{wt}$ 80°C et des blancs correspondants. La marge d'erreur est de ±0,05.

La conductivité de ces mêmes membranes est présentée en Fig.II.32. On peut voir que le gonflement de la membrane entraîne une forte augmentation de la conductivité : les membranes plongées dans l'eau à 80°C voient leur conductivité se stabiliser autour de 60mS.cm^{-1}, contre 18mS.cm^{-1} pour la membrane vierge. La conductivité des membranes plongées dans H_2O_2 augmente rapidement pour atteindre un plateau dès 1 jour de

vieillissement autour de 75mS.cm^{-1}, alors que le gonflement continue d'augmenter avec le temps de vieillissement.

Ainsi, même si la CEI chute de 1,3 à 1,1meq.g^{-1} lors de la première journée de vieillissement dans H_2O_2, nous en déduisons donc que l'élution des premiers produits de dégradation contenant des groupes sulfoniques n'a pas d'impact sur la conductivité de la membrane. L'important gonflement induit par le vieillissement (supérieur à 1,4) doit mener à une augmentation de la conductivité [109], il compense donc cette chute de CEI. Il semblerait cependant qu'un seuil de conductivité autour de 75mS.cm^{-1} ne peut être dépassé, malgré un gonflement qui augmente jusqu'à 1,9.

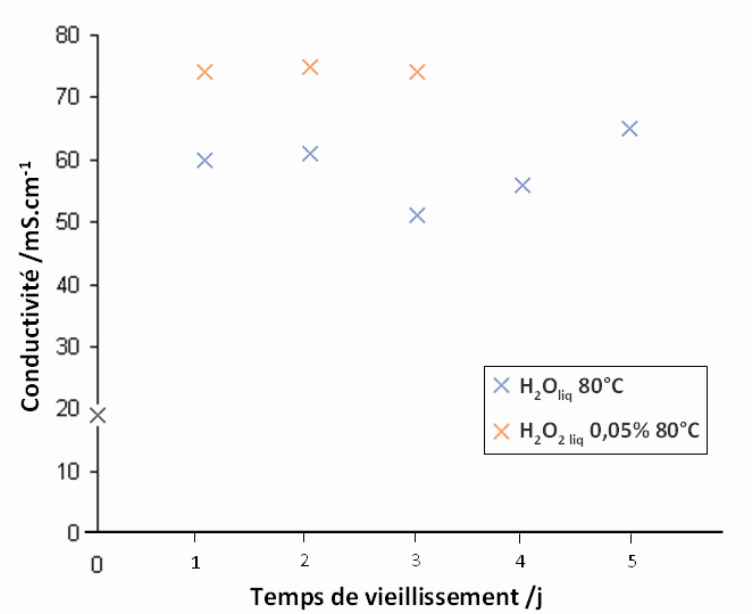


Figure II.32 : Conductivité des membranes sPEEK vieillies dans $H_2O_{2\ liq}$ 0,05%$_{wt}$ 80°C et des blancs correspondants

C.2.3. Bilan

Les vieillissements dans H_2O_2 en phase liquide induisent des coupures de chaînes et une augmentation de la mobilité moléculaire autorisant un gonflement plus important de la membrane. Par ailleurs, ces coupures de chaînes entraînent une diminution rapide de la tenue mécanique de la membrane à l'état gonflé aussi bien qu'à l'état sec. Les produits de dégradation formés en surface lors de la première journée de vieillissement sont facilement

élués, ce qui mène à une diminution locale de la CEI. La répercussion de cette baisse de CEI sur la conductivité (constante et élevée) des membranes reste cependant peu visible, car probablement compensée par le gonflement plus important de la membrane qui permet un meilleur transport des protons.

Pour confirmer ces observations et afin de s'affranchir d'un gonflement trop important qui est responsable de la perte de tenue mécanique et de l'élution des produits de dégradation, des vieillissements similaires ont été effectués en phase vapeur. En effet, nous pouvons espérer obtenir une meilleure conductivité si ces produits de dégradation ne sont pas élués.

C.3. Comparaison avec les vieillissements en phase vapeur

Les membranes ont été vieillies en vapeur d'H_2O_2 pendant 1 à 3 jours à 80°C à deux concentrations d'H_2O_2: 0,2 et 1,0%$_{wt}$. Un blanc correspondant a été effectué dans la vapeur d'eau à 80°C pendant 3 jours.

En sortie de cellule, les membranes ont bruni et sont de plus en plus cassantes avec lorsque augmentent le temps de vieillissement et la concentration en eau oxygénée (Fig.II.33).

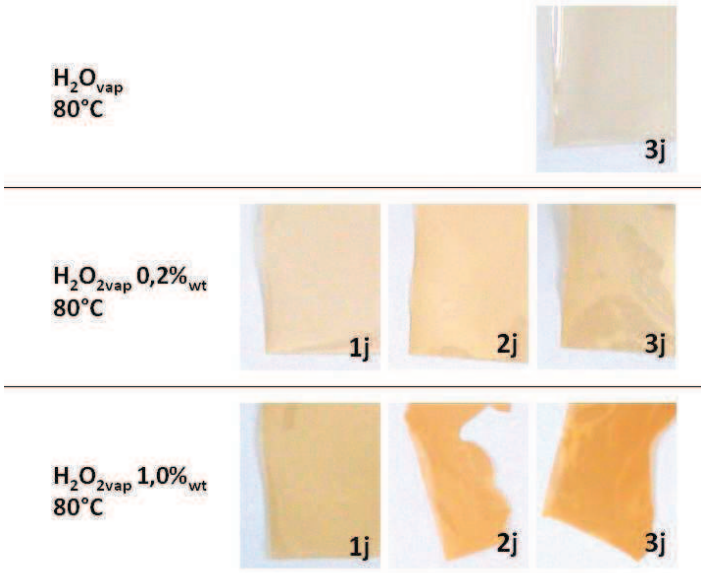


Figure II.33 : Aspect des membranes après vieillissement en vapeur d'H_2O_2 100%HR

C.3.1. Mise en évidence du vieillissement chimique

C.3.1.1. Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier

En sortie de cellule, les échantillons sont séchés (une nuit sous vide à température ambiante) puis analysés par IR-ATR. Contrairement aux vieillissements en phase liquide, on observe l'apparition d'une bande bien visible autour de 1700cm^{-1} (caractéristique des liaisons C=O) pour la membrane la plus vieillie en phase vapeur (fig.II.34). La détection de cette bande témoigne de l'absence d'élution en phase vapeur des produits de dégradation porteurs du groupement carbonyle. De plus, le gonflement étant très limité en phase vapeur, la dégradation peut avoir préférentiellement lieu à la surface de la membrane, zone qui est analysée ici en IR-ATR.

Comme précédemment, on peut aussi calculer la CEI des membranes analysées à partir des spectres IR-ATR en faisant le rapport des aires des bandes d'absorption à 1075cm^{-1} (groupes sulfoniques) et à 1650cm^{-1} (fonctions cétone). La CEI de la membrane la plus vieillie est de 1,30meq.g^{-1}, ce qui est très proche de la membrane vierge (1,35meq.g^{-1}), compte-tenu de la marge d'erreur de cette technique (évaluée à ±0,05meq.g^{-1}). On confirme ici que les produits de dégradation contenant les groupes sulfoniques n'ont pas été élués, contrairement à ce qui avait été observé pour les vieillissements en phase liquide. De plus, on estime que la CEI en surface de la membrane (supposée plus dégradée) est représentative de la membrane au complet. L'objectif est donc atteint.

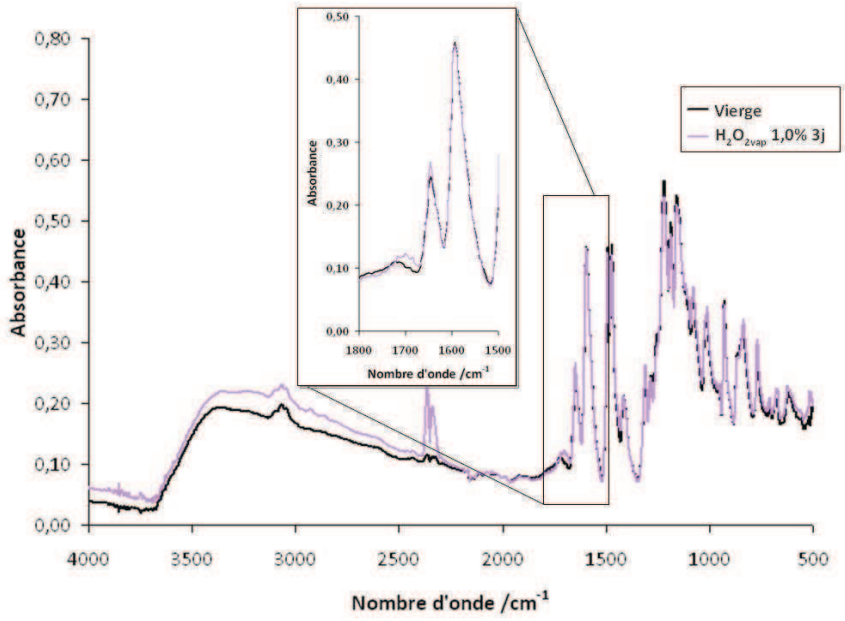


Figure II.34 : Spectres IR-ATR d'une membrane vierge et de la membrane la plus vieillie en vapeur d'H_2O_2 100%HR

L'analyse en transmission permet de visualiser la bande à 1700cm^{-1} même pour les membranes les moins vieillies (Fig.II.35). L'intensité de cette bande augmente au cours du vieillissement, témoignant de la dégradation progressive du polymère (maximum mal défini suite à des problèmes de saturation). Ici aussi l'intensité de cette bande est plus importante qu'en phase liquide, suite à l'absence d'élution des produits de dégradation.

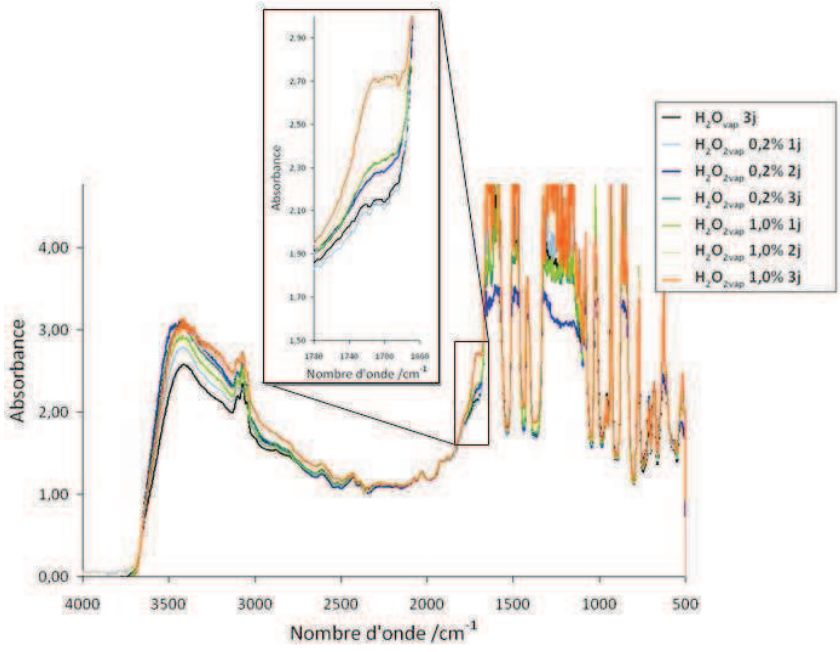


Figure II.35 : Spectres IR (transmission) des membranes vieillies en vapeur d'H_2O_2 100%HR

L'impact du vieillissement en phase vapeur sur le nombre de coupures de chaînes est ensuite visualisé par CES.

C.3.1.2. Chromatographie d'Exclusion Stérique

L'analyse par CES est faite dans les mêmes conditions que précédemment. Les chromatogrammes obtenus pour chaque échantillon sont présentés en Fig.II.36.

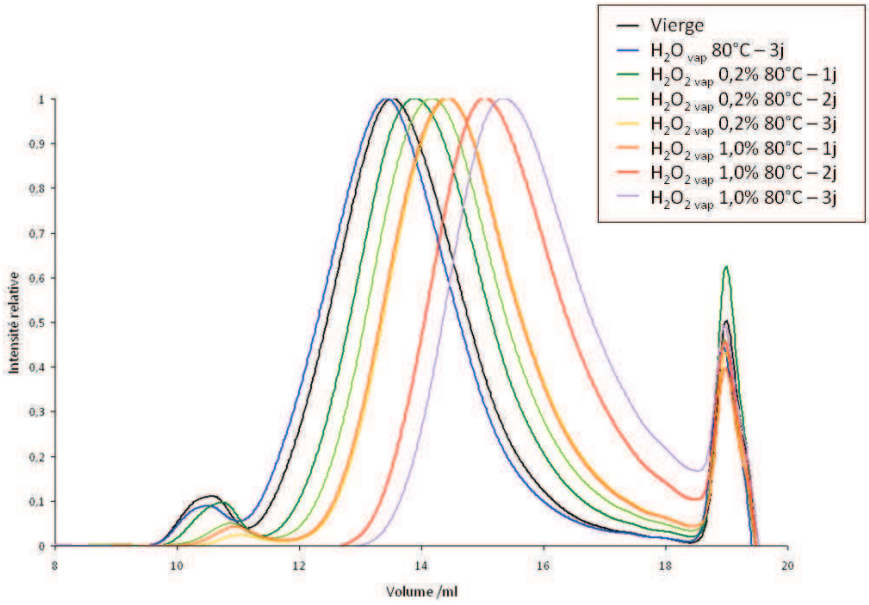


Figure II.36 : Chromatogrammes des membranes vieillies en vapeur d'H_2O_2

De la même façon que pour les vieillissements en phase liquide, la présence de deux pics d'élution montre qu'il y a deux populations de chaînes en début de vieillissement, puis une seule population pour les membranes les plus vieillies. Ces pics sont décalés en abscisse par rapport aux vieillissements liquides car les deux séries de mesures ont eu lieu avec un appareillage différent. Les deux pics sont donc autour de 11ml pour le premier et entre 13 et 16ml pour le second.

Très rapidement le pic caractéristique des très hauts poids moléculaires n'est plus visible. Le décalage du second pic vers les temps d'élution plus longs, donc caractéristiques d'une baisse de la masse moléculaire, s'accompagne d'un élargissement du pic. Cet élargissement du pic (non visible en phase liquide) est une autre preuve que les produits de dégradation de bas poids moléculaire ne sont pas élués en phase vapeur. Les chaînes dont la masse molaire

est inférieure à 2500g.mol^{-1} ne peuvent être analysées à cause de l'élution du solvant qui masque la fin du pic. Néanmoins, un rapport entre l'aire du chromatogramme correspondant à la membrane vierge et celle de la membrane la plus vieillie ($H_2O_{2\ vap}$ 1,0% 3j) montre que plus de 99% du polymère est détecté sur la zone analysée du chromatogramme pour la membrane la plus vieillie. Ainsi les résultats que nous présentons concernent 99% de notre polymère.

L'évolution de la masse molaire en nombre $\bar{M}_n$ (exprimée en équivalent PS) en fonction du temps de vieillissement est présentée en Fig.II.37. Comme précédemment, pour les membranes les moins vieillies, certaines chaînes de grande masse moléculaire (ou agglomérats ?) ne sont pas analysées car ne passent pas le préfiltre. $\bar{M}_n$ est donc sous-estimée pour ces membranes. Par contre, $\bar{M}_n$ est légèrement surestimée pour les membranes les plus vieillies (masses inférieures à 2500g.mol^{-1} non prises en compte).

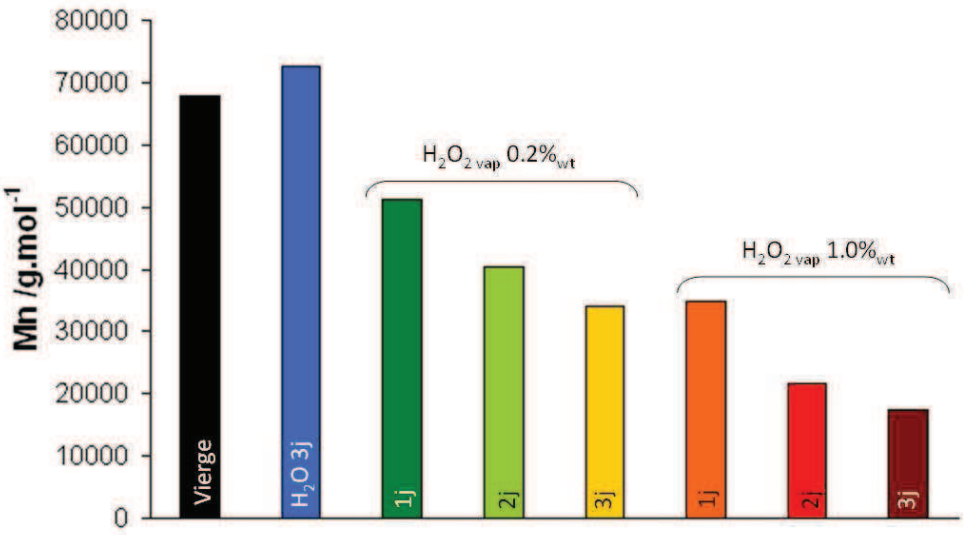


Figure II.37 : Valeurs de $\bar{M}_n$ des membranes vieillies en vapeur d'H_2O_2.

Comme précédemment, l'évolution de l'IP n'est pas discutée ici car il est difficile d'en obtenir une valeur précise. En effet, les chaînes de très haut poids moléculaire ne passent pas le préfiltre et les chaînes de bas poids moléculaire (<2500g.mol^{-1}) ne sont prises en compte dans le calcul.

De manière générale, le vieillissement en phase vapeur entraîne comme en phase liquide une diminution des masses molaires. Il est par contre difficile de comparer quantitativement les deux types de vieillissement, l'incertitude liée au mauvais passage de préfiltre étant trop élevée.

Le vieillissement dans H_2O_2 en phase vapeur a aussi permis d'éviter une pollution cationique locale. Une analyse des propriétés mécaniques résultantes par DMA est donc possible. Cette étude fait l'objet de la partie suivante.

C.3.2. Conséquences de la dégradation sur les propriétés physiques du polymère

C.3.2.1. Analyse Mécanique Dynamique

Les membranes sont analysées en tension à une fréquence de 1Hz, pour une déformation égale à 0,05%$_{wt}$ de la longueur de l'échantillon entre mors (typiquement 5mm, donc déformation autour de 2,5µm) et subissent une rampe en température de 50 à 220°C à 3°C.min^{-1}. Les modules de conservation (E') et de perte (E'') sont enregistrés et permettent de calculer le facteur de perte (tanδ) avec tanδ=E''/E' qui est représenté en Fig.II.38. En effet, dans notre cas nous avons préféré travailler sur ce dernier paramètre, en raison d'une incertitude trop grande sur les valeurs de E' et E'' obtenues. Ainsi, le calcul de ces deux modules nécessite de connaître précisément les dimensions des éprouvettes testées. Or, nous avons travaillé sur des éprouvettes de petites dimensions (20x5mm et environ 50µm d'épaisseur) ce qui accroît les probabilités d'erreur lors de la mesure de celles-ci. C'est pourquoi nous avons préféré baser nos calculs sur la mesure de tanδ qui est indépendante des dimensions de l'éprouvette utilisée. Les membranes les plus vieillies n'ont pu être analysées car trop cassantes.

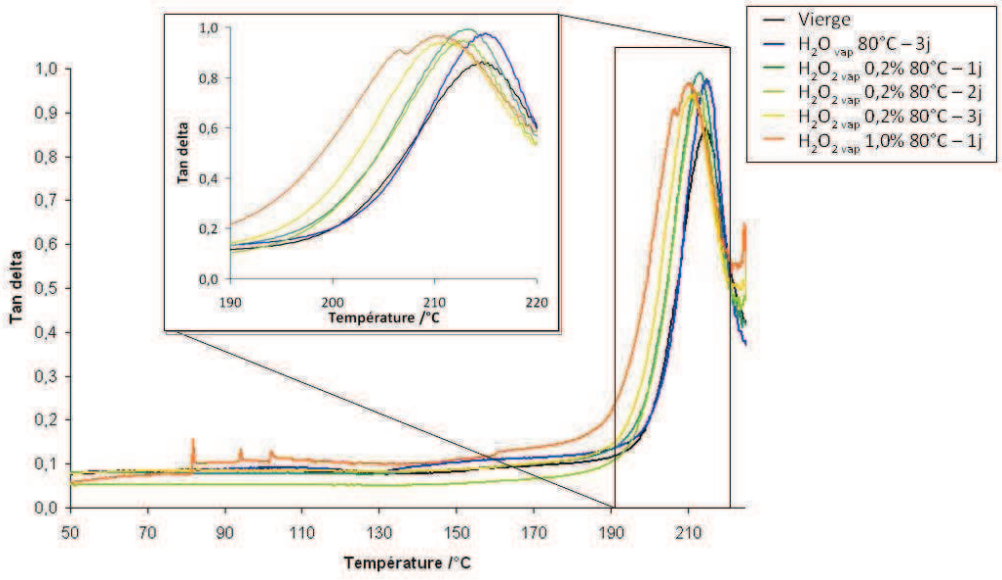


Figure II.38 : Variation de tanδ lors d'une rampe en température pour les membranes sPEEK vieillies en vapeur d'H_2O_2

Avec le vieillissement, nous observons le pic de tanδ se décaler vers les basses températures pendant que sa largeur à mi-hauteur augmente. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau II.4. La température à laquelle tanδ atteint son maximum est appelée température de relaxation principale et est par la suite notée T_α .

Tableau II.4 : Valeurs de T_α et de la largeur à mi-hauteur mesurés sur les courbes DMA du sPEEK vieilli en phase vapeur

	T_α /°C	Largeur à mi-hauteur /°C
Vierge	214,6	16,2
H_2O_{vap} 3j	214,9	12,9
$H_2O_{2\ vap}$ 0,2%$_{wt}$ 1j	213,3	15,0
$H_2O_{2\ vap}$ 0,2%$_{wt}$ 2j	212,8	16,3
$H_2O_{2\ vap}$ 0,2%$_{wt}$ 3j	211,0	17,9
$H_2O_{2\ vap}$ 1,0%$_{wt}$ 1j	210,4	21,1

La diminution de T_α peut être attribuée à la diminution de la masse moléculaire du polymère. En effet Fox et Flory [110] proposent une loi basée sur le concept du volume libre induit par les fins de chaînes. Tout phénomène conduisant à des coupures de chaîne se traduit par une

augmentation du volume libre, permettant une meilleure mobilité des chaînes et donc la diminution de T_α. Ainsi ces résultats sont en adéquation avec les observations faites en CES.
La largeur à mi-hauteur du pic de tanδ augmente quant à elle avec le vieillissement. La largeur à mi-hauteur mesurée pour la membrane vierge ne peut être comparée à celle des autres membranes, car le pic étant moins haut, sa largeur à mi-hauteur est naturellement plus grande. Le fait que ce pic ait moins d'amplitude renseigne sur la mobilité moléculaire réduite et montre que la membrane vierge est plus rigide que les membranes vieillies. L'augmentation de la largeur du pic avec le vieillissement des membranes traduit une distribution des temps de relaxation des chaînes plus large et donc une hétérogénéité grandissante du temps de relaxation des chaînes du polymère avec le vieillissement [111-113].

L'effet de ces coupures de chaînes sur le gonflement de la membrane puis sur sa conductivité est détaillé dans les parties suivantes.

C.3.2.2. Gonflement dans l'épaisseur

En fin de vieillissement, l'épaisseur de la membrane est mesurée pour calculer leur gonflement G dans l'épaisseur au cours du vieillissement.

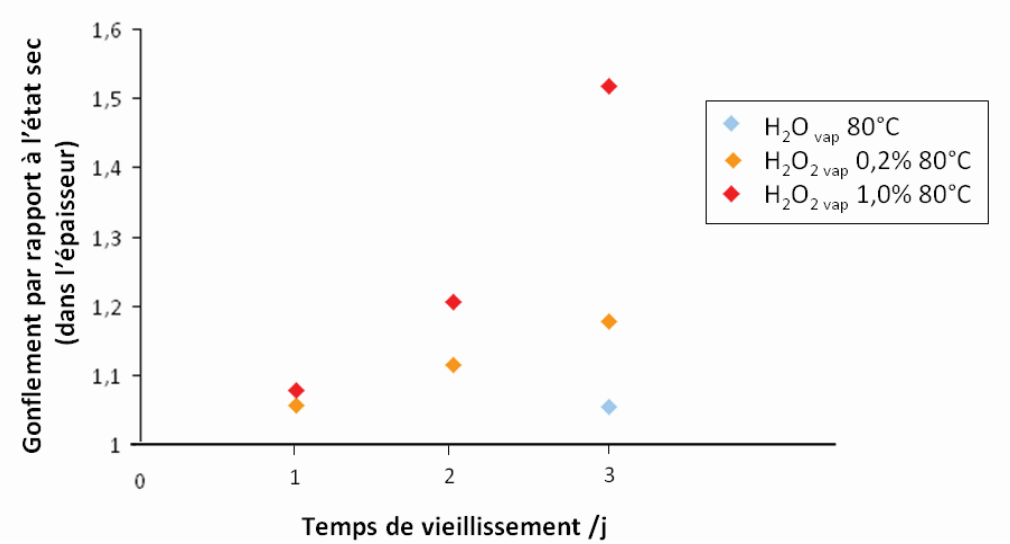


Figure II.39 : Variation d'épaisseur des membranes sPEEK vieillies en vapeur d'H_2O_2 et du blanc en vapeur d'eau 100% HR

On voit que la membrane n'ayant été exposée qu'à la vapeur d'eau ne gonfle que très faiblement (facteur 1,05). Par contre, l'action d'H_2O_2 est visible même pour la concentration la plus faible et le gonflement est de 1,18 pour une membrane vieillie 3 jours à 0,2%$_{wt}$, et supérieur à 1,5 pour une membrane vieillie 3 jours à 1,0%$_{wt}$. Nous attribuons ce gonflement important suite à un vieillissement par H_2O_2 en phase vapeur, à l'augmentation de mobilité des chaînes due à leurs coupure (chute de T_α observée par DMA et diminution de M_n observée par CES).

Ces valeurs de gonflement sont cependant inférieures à celles observées pour les vieillissements en phase liquide. Cela ne signifie pas automatiquement que les membranes sont moins vieillies, car conformément au paradoxe de Schroeder décrit dans la partie A.2.2., la membrane gonfle moins en présence de vapeur d'eau (même à 100%HR) que dans l'eau liquide.

C.3.2.3. Conductivité

Avant toute mesure de conductivité, les membranes sont au préalable immergées dans l'eau à température ambiante. Le gonflement de la membrane dans l'eau à cette température est très rapide : il faut généralement quelques minutes pour que la membrane gagne environ 10% de gonflement supplémentaire en épaisseur.

Il a été vérifié (Annexe 7) que les produits de dégradation ne sont pas élués pendant cette phase d'immersion dans l'eau liquide (une élution des produits de dégradation porteurs des groupements SO_3H pouvant diminuer fortement la conductivité de la membrane). Les mesures de conductivité présentées ici sont réalisées ici après 1h de gonflement. La Fig.II.40 montre l'évolution de la conductivité des membranes en fonction de leur temps de vieillissement dans la vapeur d'H_2O_2 0,2%$_{wt}$ et dans la vapeur d'eau à 80°C. La conductivité des membranes plus vieillies (dans H_2O_2 1,0%$_{wt}$) n'a malheureusement pas pu être mesurée car ces membranes sont devenues trop cassantes. Leur important taux de gonflement en vapeur d'H_2O_2 (jusqu'à 1,5) et leur CEI conservée suite à l'absence de tout phénomène d'élution (1,3meq.g^{-1}), laissent présager d'une bonne conductivité, se rapprochant de ce qui a été observé en phase liquide (typiquement 75mS.cm^{-1}).

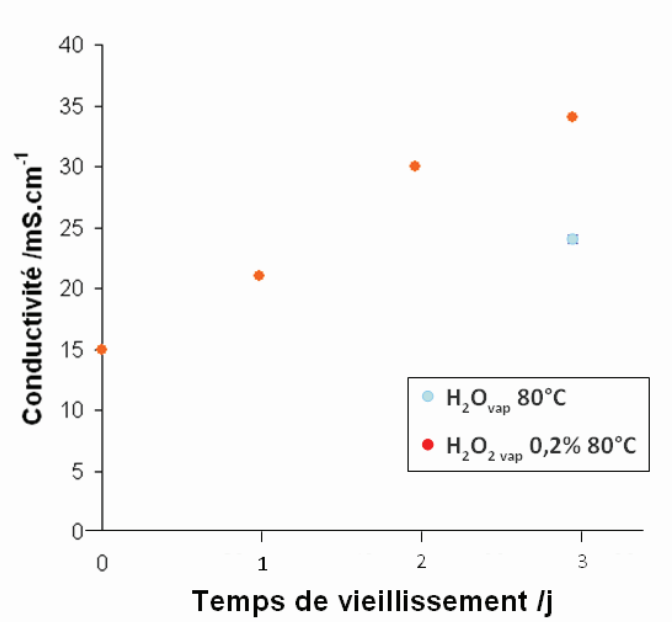


Figure II.40 : Conductivité des membranes sPEEK vieillies en vapeur d'H_2O_2 0,2%$_{wt}$ et du blanc (les membranes sont immergées pendant 1h dans l'eau liquide à T_{amb} pour la mesure)

Comme pour les vieillissements en phase liquide, les membranes vieillies au contact d'H_2O_2 conduisent mieux que celles qui sont vieillies au contact de vapeur d'eau pour un même temps d'exposition. Par contre ici la conductivité augmente avec le vieillissement dans H_2O_2 de la membrane. Elle semble être exclusivement due à l'augmentation du gonflement de la membrane avec le vieillissement.

Pour chaque type de vieillissement, la conductivité a été reportée en fonction du gonflement de la membrane en Fig.II.41. A titre de comparaison, le gonflement et la conductivité de membranes immergées dans l'eau liquide à différentes températures ont été reportés sur le même graphique (croix).

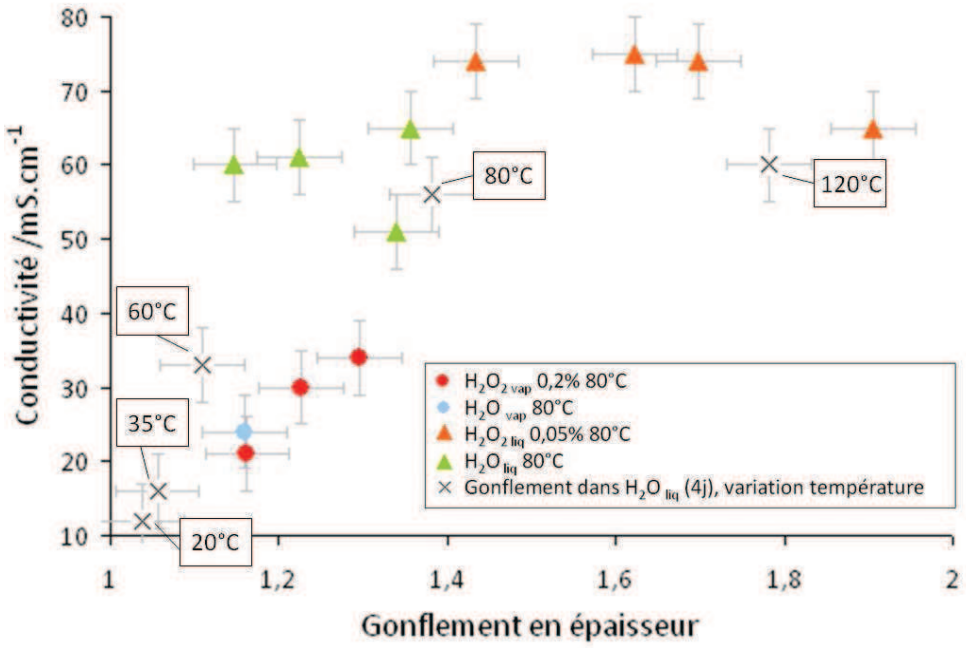


Figure II.41 : Conductivité de membranes sPEEK en fonction du gonflement dans l'épaisseur (mesuré en phase liquide après gonflement stable de la membrane lors de la mesure de conductivité)

Quelque soit le type de gonflement (H_2O ou H_2O_2, température), on observe que la conductivité augmente linéairement avec le gonflement jusqu'à une valeur de gonflement en épaisseur de 1,4. Au-delà de cette valeur, une conductivité maximale autour de 70mS.cm^{-1} semble être atteinte : la conductivité n'évolue plus malgré l'augmentation du gonflement.
Les coupures de chaînes induites par H_2O_2 en phase liquide permettent simplement un gonflement plus important qui permet d'atteindre rapidement la conductivité maximale.

C.4. Conclusion sur le vieillissement des membranes sPEEK

Les membranes sPEEK ont subi une attaque oxydante par H_2O_2 en phase liquide et vapeur.
Les vieillissements en phase liquide ont provoqué des coupures de chaîne autorisant un sur-gonflement de la membrane, ce qui confirme les observations de Perrot faites par analyse de structure. Ces coupures de chaînes ont lieu dès les premiers temps de vieillissement. Par conséquence, la tenue mécanique de la membrane diminue rapidement et le sur-gonflement permet une élution rapide des produits de dégradation. Ces produits de

dégradation contiennent une partie des groupes SO_3H responsables de la conductivité de la membrane. Pourtant, aucune diminution de la conductivité n'est observée au cours du vieillissement car nous estimons que la diminution de CEI est compensée par le surgonflement de la membrane.

Afin d'obtenir une membrane vieillie tout en évitant l'élution des groupes SO_3H, les membranes ont aussi été vieillies en phase vapeur. Les analyses par IRTF et CES montrent que ce vieillissement est tout aussi efficace que le vieillissement en phase liquide (présence de produits d'oxydation carbonylés, même ordre de grandeur du nombre de coupures de chaînes). Ces analyses permettent aussi de montrer que les produits de dégradation ne sont pas tous élués. Ainsi la conductivité augmente avec le vieillissement : les groupes SO_3H sont conservés dans la membrane et la conductivité augmente donc avec le gonflement provoqué par les coupures de chaînes. Pourtant la conductivité mesurée sur ces membranes vieillies en phase vapeur reste inférieure à celle mesurée pour les membranes vieillies en phase liquide. Cela peut s'expliquer par leur différence de gonflement, qui est mesuré après immersion dans l'eau à température ambiante, conditions retenues pour les mesures de conductivité. Cette immersion dans l'eau liquide est sans effet sur le gonflement de la membrane vieillie en phase liquide, et ne conduit qu'à un léger gonflement supplémentaire de la membrane vieillie en phase vapeur. Ce gonflement reste moindre que celui atteint en phase liquide et explique donc en partie les valeurs de conductivité plus basses.

Un test complémentaire pourrait être effectué en rajoutant une étape d'immersion dans l'eau à 80°C des membranes vieillies en phase vapeur, dans le but d'obtenir un gonflement et une conductivité plus importants, comparables à ceux des membranes vieillies en phase liquide.

Même si ces membranes vieillies en phase vapeur présentent une conductivité inférieure à celle des membranes vieillies en phase liquide, les membranes vieillies dans H_2O_{2vap} concentrée à 0,2%$_{wt}$ sont choisies pour être testées en pile. Elles présentent en effet un bon compromis entre bonne conductivité et bonne tenue mécanique et laissent donc espérer une amélioration de leurs performances en pile, par rapport à une membrane sPEEK vierge.

D. Caractérisation en pile de membranes traitées dans des conditions contrôlées

Afin d'évaluer l'influence de la dégradation chimique sur les performances de la pile, des membranes vieillies *ex situ* ont été testées en pile. Pour ces tests, des membranes traitées en phase vapeur (0,2%$_{wt}$) ont été retenues pour plusieurs raisons :

- le gonflement limité évite l'élution d'oligomères donc la chute de la CEI
- un gonflement supplémentaire de la membrane est attendu au contact de l'eau à 80°C (fonctionnement en pile), pouvant mener à une amélioration de la conductivité
- leur bonne tenue mécanique permet de résister aux contraintes mécaniques imposées par les plaques et à d'éventuelles fluctuations de pression des gaz

De plus l'état de gonflement de ces membranes est au plus proche de celui rencontré en pile : la phase de l'eau (vapeur, liquide) est variable en surface et dans l'épaisseur de la membrane ; le gonflement de la membrane, et donc les phénomènes d'élution, sont limités par l'action mécanique des plaques mono-polaires. L'absence d'élution des produits de dégradation pendant le fonctionnement en pile (au cours des tests présentés dans le chapitre I. partie B) a d'ailleurs été vérifié en dosant par couplage Chromatographie Liquide – Spectrométrie de Masse (LC-MS) les produits dans l'eau collectée en sortie de pile. Malgré une phase de concentration de la solution pour tenter d'augmenter la concentration des éventuels produits élués, le signal ne sort pas du bruit de fond même pour les plus longs temps de fonctionnement de la pile (≥150h).

Des tests de performance tels que des courbes de polarisation et de spectroscopie d'impédance ont été effectués dans deux configurations extrêmes identifiées au chapitre I : stœchiométries 1,5/1,5 assurant un fonctionnement assez stable du dispositif et 3/1,5 qui se sont révélées très dégradantes pour les performances de la pile).

Pour un gain de temps, la procédure de démarrage a été modifiée par rapport au chapitre I. Après une montée en pression aux deux électrodes jusqu'à 2bar, la densité de courant est directement augmentée jusqu'à 0,4A.cm^{-2} et la température à 80°C (contrairement au chapitre I, pas de stabilisation intermédiaire à 0,2A.cm^{-2} à 60°C). La pile fonctionne ensuite

pendant 24h (phase de conditionnement pendant 12h puis fonctionnement stable de la pile à nouveau pendant 12h) en stœchiométrie 1,5/1,5, temps au bout duquel sont effectués les mesures de spectroscopie d'impédance et la courbe de polarisation. Après ces caractérisations, la charge est stoppée pendant 1min afin de mesurer l'OCV et la stœchiométrie est ensuite réglée en 3/1,5 pour un fonctionnement pendant 12h (une nouvelle phase de conditionnement n'est pas nécessaire). Après ces 12h de fonctionnement, les caractérisations sont renouvelées puis la pile est arrêtée (sauf pour la membrane sPEEK présentant les meilleures performances, qui est testée plus longtemps en 3/1,5 afin de pouvoir comparer ses performances à celles obtenues avec du Nafion® pour de longs temps de fonctionnement en pile).

Les membranes testées sont une membrane vierge ainsi qu'une membrane exposée à la vapeur d'eau à 80°C pendant 3 jours, et deux membranes traitées dans la vapeur d'H_2O_2 0,2%$_{wt}$, pendant 1 et 3 jours (Tableau II.5). Cependant cette dernière membrane s'étant fendue pendant le test en 1,5/1,5, nous avons peu de résultats en pile la concernant. Les membranes traitées dans la vapeur d'H_2O_2 1,0%$_{wt}$ étaient trop cassantes pour être montées en pile, et ce quel que soit le temps de traitement.

Tableau II.5 : Rappel du gonflement et de la conductivité mesurés *ex situ* des membranes traitées dans H_2O et H_2O_2 puis testées en pile

	Vierge	H_2O_{vap} 80°C – 3j	$H_2O_{2\,vap}$ 0,2%$_{wt}$ 80°C – 1j	$H_2O_{2\,vap}$ 0,2%$_{wt}$ 80°C – 3j
Gonflement dans l'eau à T_{amb} (épaisseur)	1,04	1,16	1,16	1,30
Conductivité en mS.cm^{-1}	15	24	21	34

D.1. Caractérisations au démarrage

D.1.1. Suivi de la tension de sortie

La tension de sortie de la pile dans les premières heures du test est présentée pour chaque membrane en stœchiométries 1,5/1,5 et 3/1,5 en Fig.II.42. En 1,5/1,5, il faut environ 12h pour que la membrane se stabilise après le démarrage. Après ce temps, la tension reste stable (variation <20mV) pour chaque membrane à 0,66V, 0,69V et 0,74V respectivement pour la membrane vierge, la membrane traitée en vapeur d'H_2O (3 jours) et la membrane traitée dans la vapeur d'H_2O_2 (1 jour). En stœchiométrie 3/1,5, la tension reste stable pendant 12h à 0,62, 0,69, 0,75V respectivement pour la membrane vierge, la membrane traitée en vapeur d'eau et la membrane traitée en vapeur d'H_2O_2.

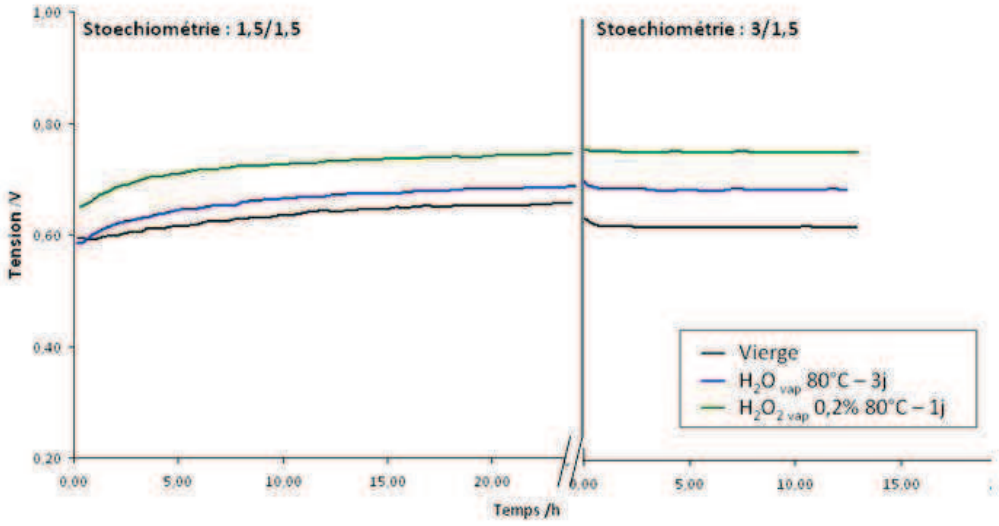


Figure II.42 : Tension de sortie à 0,4A.cm^{-2} d'une cellule fonctionnant avec une membrane sPEEK vierge, une membrane sPEEK traitée en vapeur d'eau et une membrane traitée en vapeur d'H_2O_2. Stœchiométries 1,5/1,5 et 3/1,5.

Quelle que soit la stœchiométrie utilisée, on voit qu'un traitement dans H_2O ou H_2O_2 permet d'obtenir de meilleures performances. L'augmentation des performances avec le traitement en vapeur d'eau à 80°C peut être attribué à un léger gonflement de la membrane (variation d'épaisseur x1,16 après stabilisation ultérieure pendant 1h dans l'eau liquide à l'ambiante)

conduisant à une amélioration de la conductivité de la membrane. De façon intéressante, les performances sont encore meilleures avec la membrane traitée en vapeur d'H_2O_2, alors que la conductivité *ex situ* de cette membrane (après 1 jour en vapeur d'H_2O_2 0,2%$_{wt}$) est comparable à celle de la membrane traitée en vapeur d'eau (~20mS.cm^{-1}). Les valeurs de conductivité après un traitement ex-situ ne permettent pas de justifier les meilleures performances de la membrane traitée dans $H_2O_{2\ vap}$. Les mesures de conductivité réalisées à l'ambiante ne permettent peut-être pas de révéler des différences de comportement qui ne s'observent qu'à plus haute température telle que celle de fonctionnement de la pile (80°C).
De plus, le passage de la stœchiométrie 1,5/1,5 à 3/1,5 est particulièrement visible sur la perte de tension de la membrane vierge (-0,04V). D'après les travaux présentés dans le chapitre I, cette chute de tension est peut être attribuée à une augmentation de la résistivité de l'ionomère associée à une diminution de l'humidité relative moyenne. Les membranes traitées en vapeur d'eau ou H_2O_2 ne semblent pas sensibles à ce changement de stœchiométrie.

La membrane traitée dans $H_2O_{2\ vap}$ 0,2%$_{wt}$ 80°C pendant 3 jours a aussi été testée en pile mais n'a pas fonctionné pendant toute la durée du test car elle s'est rapidement fendue. Cependant, le test a pu durer une vingtaine d'heures en stœchiométrie 1,5/1,5, avec une tension stable mesurée à 0,75V, avant un arrêt soudain de la pile. Cette tension est comparable à celle de la membrane traitée dans $H_2O_{2\ vap}$ 0,2%$_{wt}$ 80°C pendant 1 jour (0,74V), alors qu'on aurait pu s'attendre à de meilleures performances car la conductivité mesurée dans la partie C.3.2.3. est supérieure (35 contre 20mS.cm^{-1}). Par contre, son OCV avant le branchement de la charge n'est que de 0,967V, contre 1,015V pour la membrane vierge et 1,013V pour la membrane traitée dans H_2O_2 pendant 1 jour. Nous pouvons donc supposer que la membrane traitée 3 jours dans H_2O_2 a une perméabilité aux gaz augmentée [114]. Ces données montrent que même si une membrane traitée dans H_2O_2 présente une meilleure conductivité à température ambiante et une tenue mécanique encore acceptable (la membrane est encore aisément manipulable), sa perméabilité aux gaz peut déjà être trop grande pour permettre un fonctionnement en pile durable.

D.1.2. Courbes de polarisation

Comme précisé précédemment, les courbes de polarisation ont été effectuées à la fin du test (après 12h de fonctionnement stable) pour chaque stœchiométrie (Fig.II.43).

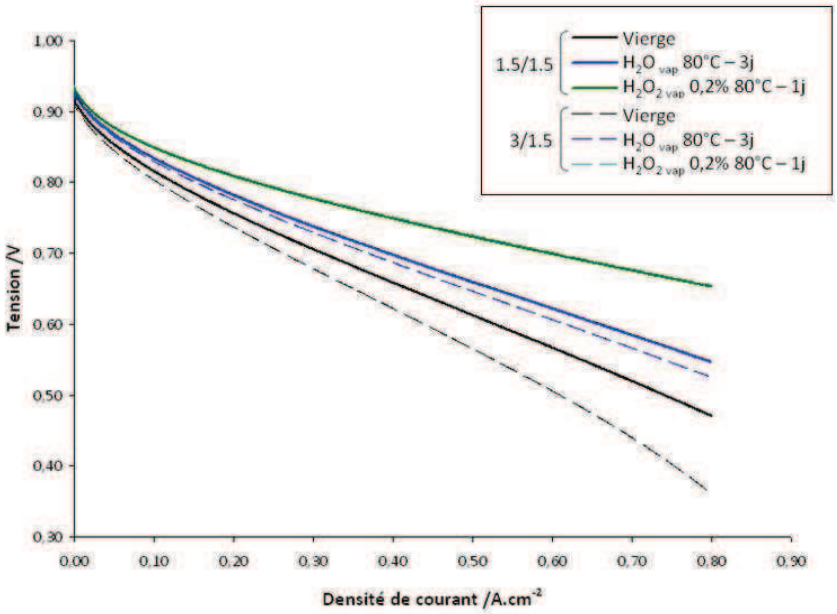


Figure II.43 : Courbes de polarisation de membranes sPEEK vierge, et traitées en vapeur d'eau et d'H_2O_2. Comparaison des stœchiométries 1,5/1,5 et 3/1,5. Les deux courbes de la membrane vieillie en vapeur d'H_2O_2 sont superposées.

Comme précédemment, on voit que les meilleures performances sont obtenues pour la membrane traitée dans H_2O_2, quelle que soit la stœchiométrie. Ces courbes montrent aussi que la membrane vierge est la plus affectée par un changement de stœchiométrie, alors que l'allure de la courbe de la membrane traitée dans H_2O_2 est identique pour les deux stœchiométries testées (les courbes se superposent parfaitement). Il semblerait donc que les membranes traitées affichent une sensibilité à l'assèchement produit par le fort débit de gaz à l'anode moins marquée que celle observée pour la membrane vierge dans le chapitre I Les résultats du chapitre I laissent supposer que les membranes traitées (H_2O et plus particulièrement H_2O_2) ont de meilleures propriétés de transport de l'eau que celles de la membrane vierge, permettant une hydratation plus homogène de la membrane même dans des conditions défavorables (stœchiométrie 3/1,5).

D.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (Fig.II.44) est effectuée à la suite des courbes de polarisation à une densité de courant de 0,4A.cm^{-2}. Les valeurs de R_{ohm} et R_{elec} sont résumées dans le Tableau II.6.

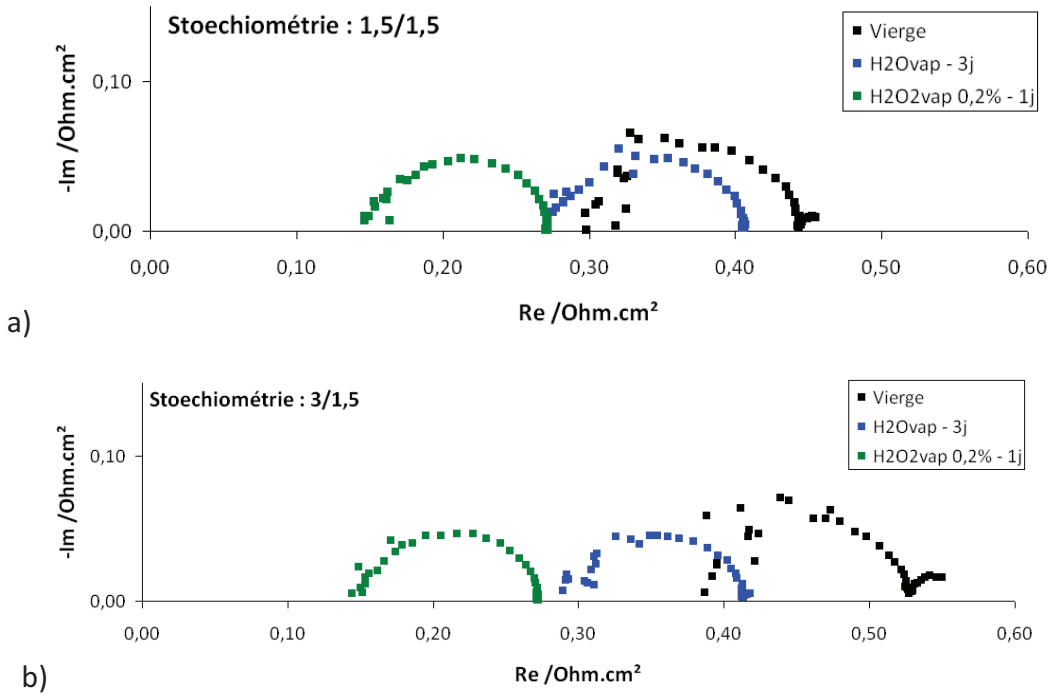


Figure II.44 : Spectres d'impédance électrochimique de membranes sPEEK vierge, et traitées en vapeur d'eau et d'H_2O_2 100%HR. Stœchiométries 1,5/1,5 (a) et 3/1,5 (b)

Quelle que soit la stœchiométrie, la valeur de R_{ohm} est maximale pour la membrane vierge, et diminue si la membrane est traitée en vapeur d'eau et encore plus si la membrane est traitée en vapeur d'H_2O_2. Ainsi la résistance ohmique est d'autant plus faible que le prétraitement de la membrane est poussé. L'amélioration des performances du dispositif (tension à 04A.cm^{-2}) est donc directement attribuable à la bonne répartition de l'eau dans l'AME et à l'amélioration de la conductivité protonique de la membrane.

Le passage de 1,5/1,5 à 3/1,5 se traduit par ailleurs par une augmentation de R_{ohm} clairement visible pour la membrane vierge (+ ~90mΩ.cm²). Comme vu dans le chapitre I, cette augmentation de R_{ohm} peut être attribuée à un assèchement de la membrane, notamment côté anodique. Ici l'augmentation de la valeur de R_{ohm} est aussi particulièrement

représentative de l'hétérogénéité d'hydratation de l'AME. Ainsi on voit que l'augmentation de R_{ohm} est réduite pour la membrane traitée en vapeur d'eau (+ ~30mΩ.cm²) et quasiment inexistante pour la membrane traitée en vapeur d'H_2O_2 (<5mΩ.cm²). La membrane traitée en vapeur d'H_2O_2 est très peu affectée par le changement de stœchiométrie côté anodique, elle a donc une hydratation beaucoup plus homogène et certainement plus élevée que celle la membrane vierge.

La conductivité a aussi été calculée à partir des valeurs de R_{ohm} et rapportée dans le Tableau II.6. Si la conductivité de la membrane traitée en vapeur d'eau est cohérente avec la valeur mesurée à l'issue des vieillissements *ex situ* (partie C.3.2.3.), ce n'est pas le cas de la membrane traitée dans H_2O_2. On voit effectivement que sa conductivité est largement supérieure en pile (42mS.cm^{-1}) à celle mesurée *ex situ* (21mS.cm^{-1}). Ses capacités de gonflement, d'hydratation et donc de conduction sont révélées à 80°C (gonflement homogène dans l'eau vapeur ou liquide à 80°C).

Les valeurs de R_{elec} sont plus faibles pour les membranes traitées. Elles rejoignent ainsi celles du Nafion®. Après le traitement, l'hydratation plus homogène de la membrane en pile permet donc aussi une amélioration du fonctionnement des électrodes et donc de meilleures performances.

Tableau II.6 : Résumé des valeurs de R_{ohm}, R_{elec} et de la conductivité des différentes membranes pour les deux stœchiométries 1,5/1,5 et 3/1,5. Comparaison avec le Nafion®

	sPEEK : Vierge		**sPEEK : H_2O_{vap} 80°C – 3j**		**sPEEK : $H_2O_{2\,vap}$ 0,2%$_{wt}$ 80°C - 1j**		**Nafion®**	
Stœchiométrie	**1,5/1,5**	**3/1,5**	**1,5/1,5**	**3/1,5**	**1,5/1,5**	**3/1,5**	**1,5/1,5**	**3/1,5**
R_{ohm} /Ω.cm²	0,30	0,39	0,28	0,31	0,15	0,15	0,07	0,07
Conductivité /mS.cm^{-1}	19	14	20	18	42	42	125	125
R_{elec} /Ω.cm²	0,15	0,14	0,13	0,11	0,12	0,12	0,12	0,12

Enfin, on observe clairement sur la membrane vierge une contribution à basses fréquences s'amplifiant avec le changement de stœchiométrie, alors qu'elle est à peine visible sur la membrane traitée dans H_2O et inexistante sur la membrane traitée dans H_2O_2. Dans le chapitre I il a été montré que cette contribution supplémentaire à basses fréquences est imputable au mauvais transport de l'eau dans la membrane qui impacte le fonctionnement

des électrodes. Ce phénomène est diminué si la membrane est traitée dans H_2O car son gonflement plus important permet une répartition de l'eau plus homogène dans l'AME. La contribution à basses fréquences n'apparaît plus si la membrane est traitée dans H_2O_2 car le gonflement provoqué par les coupures de chaînes améliore encore l'homogénéité d'hydratation de l'AME.

D.2. Evolution au cours du temps – comparaison avec le Nafion®

Seule la membrane traitée en vapeur d'H_2O_2 ($H_2O_{2\ vap}$ 0,2%$_{wt}$ 1j) a été testée au-delà de 12h en stœchiométrie 3/1,5 (conditions les plus dégradantes sur la membrane vierge, qui permettent de visualiser rapidement l'effet du traitement dans H_2O_2), afin de comparer ses performances et la gestion de l'eau aux membranes sPEEK et Nafion® décrites dans le chapitre I.

D.2.1. Performances

La membrane sPEEK traitée dans H_2O_2 a pu être testée en pile en stœchiométrie 3/1,5 à 80°C pendant 120h, temps au bout duquel le banc de test a été volontairement arrêté (au cours des 120h les performances d'une membrane non traitée ont déjà largement chuté). Les performances sont comparées aux membranes sPEEK vierge et au Nafion® dans les mêmes conditions de test (Fig.II.45).

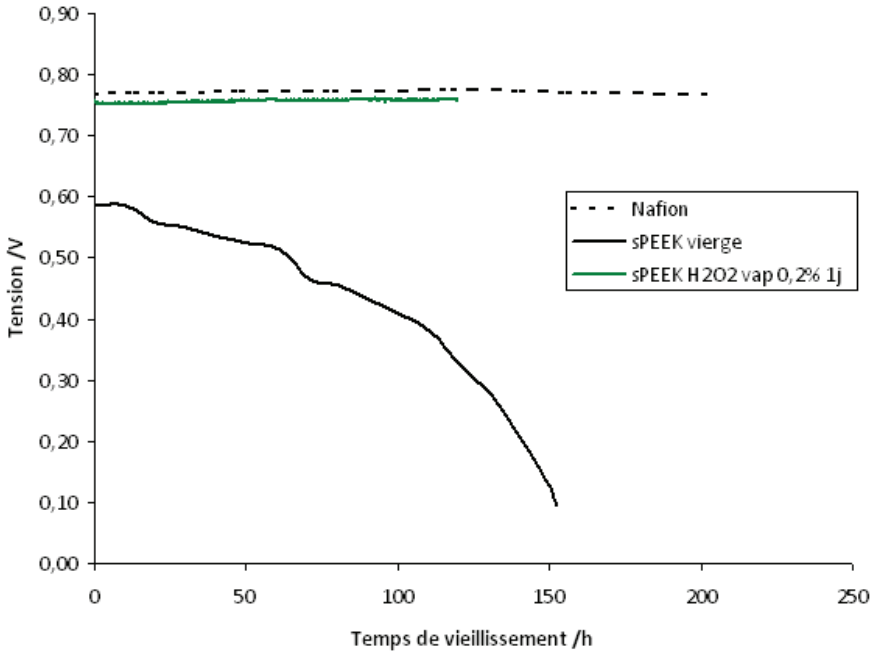


Figure II.45 : Comparaison de l'évolution de performances entre le Nafion® et le sPEEK vierge et traité en vapeur d'H_2O_2. Stoechiométrie 3/1,5.

Comme montré dans le chapitre I (et rappelé en Fig.II.45), en stœchiométrie 3/1,5 les performances du sPEEK vierge chutent rapidement alors que celles du Nafion® restent stables autour de 0,77V. Nous voyons figure II.45 que la membrane sPEEK traitée en vapeur d'H_2O_2 a des performances comparables à celles du Nafion®, puisque la tension reste stable autour de 0,75V.

La bonne conductivité d'une membrane traitée par rapport à une membrane vierge ne peut être seule responsable des bonnes performances observées ici. En effet, le Nafion® qui présente des performances voisines (tension similaire) à une membrane traitée dans H_2O_2 présente une conductivité protonique en pile 3 fois supérieure (125mS.cm^{-1}) à celle du sPEEK traité en vapeur d'H_2O_2 (42mS.cm^{-1}). Par contre, des valeurs de R_{elec} identiques ont été mesurées pour les 2 membranes (0,12Ω.cm²), ce qui sous-entend que le fonctionnement des électrodes n'est pas affecté par le changement de membrane.

C'est donc la première fois qu'il est observé une membrane sPEEK qui n'impacte pas le fonctionnement des électrodes pourtant constituées en partie de Nafion®. Ces résultats démontrent également que si la conductivité de la membrane conditionne fortement les

performances de la pile, l'homogénéisation de la répartition de l'eau dans la membrane est un second critère à prendre en compte.

Afin de comparer la répartition de l'eau dans le sPEEK vierge, traité et le Nafion®, le bilan d'eau collectée a été réalisé pendant le fonctionnement de ces 3 membranes.

D.2.2. Bilan d'eau

La fraction d'eau produite collectée à l'anode ainsi que le débit total d'eau produite sont rapportés dans le Tableau II.7. Ces valeurs sont comparées aux membranes sPEEK vierge et Nafion® qui ont été analysées dans le chapitre précédent.

On voit que la fraction d'eau collectée à l'anode pour la membrane sPEEK traitée (54%) est largement supérieure à celle du sPEEK vierge (34%). Cette valeur se rapproche d'ailleurs de la fraction d'eau collectée à l'anode pour du Nafion® (60%). Cela signifie que la rétro-diffusion est beaucoup plus efficace pour le sPEEK traité en vapeur d' H_2O_2 que pour le sPEEK vierge. Le sPEEK traité permet un bien meilleur transport de l'eau de la cathode vers l'anode ce qui explique le bien meilleur fonctionnement de l'AME sur toute sa surface.

Tableau II.7 : Fraction d'eau collectée à l'anode et débit total d'eau collectée pour l'utilisation de la membrane Nafion®, sPEEK vierge et vieillie en vapeur d'H_2O_2. Stœchiométrie 3/1,5.

Membrane	sPEEK $H_2O_{2\ vap}$ 0,2%$_{wt}$ 1j	sPEEK Vierge	Nafion®
Fraction d'eau produite collectée à l'anode (%)	54	34	60
Débit d'eau collectée ($g.h^{-1}$)	0,71	0,69	0,77

On voit aussi que la pile utilisant une membrane de sPEEK traité dans H_2O_2 produit très légèrement plus d'eau que celle utilisant du sPEEK vierge. En théorie la quantité d'eau produite dépend du courant qui est identique pour tous les tests ($0,67 g.h^{-1}$). La quantité d'eau collectée supplémentaire peut être imputable à une perméabilité légèrement supérieure pour le sPEEK traité par rapport au sPEEK vierge (tout en restant très en deçà de la quantité d'eau collectée avec une membrane Nafion®), ce qui permet une légère augmentation de la production d'eau sans formation d'électrons, et hydrate donc peut être

un peu mieux la membrane. Cependant cet effet reste très limité, la quantité supplémentaire d'eau produite mesurée étant sans doute proche de l'incertitude qui existe sur cette mesure. Des mesures de perméabilité de la membrane permettront de vérifier ce point. La meilleure hydratation de l'AME par production d'eau supplémentaire ne peut donc à elle seule expliquer l'amélioration des performances en pile de cette membrane traitée en vapeur d'H_2O_2.

D.3. Bilan

Des membranes sPEEK traitées dans H_2O_2 ($H_2O_{2\ vap}$ 0,2%$_{wt}$ 80°C 1j) et dans l'eau ($H_2O_{\ vap}$ 80°C) ayant des taux de gonflement et des conductivités *ex situ* voisins (dans l'eau et à T_{amb}) ont été testées en pile et comparées à une membrane sPEEK vierge. Dès le début du test, on voit que les performances des membranes traitées sont meilleures que celles de la membrane vierge, quelle que soit la stœchiométrie appliquée. De plus les performances sont encore meilleures si la membrane a été traitée dans $H_2O_{2\ vap}$ plutôt qu'en vapeur d'eau.

Les valeurs de conductivité mesurées *in situ* montrent en effet que la conductivité de la membrane traitée dans H_2O_2 est largement supérieure (42mS.cm^{-1}) à celle des deux autres (~20mS.cm^{-1}). Cette valeur est intéressante car ne correspond pas à celle mesurée *ex situ* (21 mS.cm^{-1}). Cependant, en pile la membrane subit un traitement thermique additionnel à 80°C qui sert de révélateur de l'impact positif du traitement dans H_2O_2 sur les propriétés de gonflement et de conductivité de la membrane sPEEK. On voit aussi que le passage de la stœchiométrie 1,5/1,5 à 3/1,5 a un effet négatif très marqué sur le sPEEK vierge (comme déjà observé dans le chapitre I, 3/1,5 étant une condition connue comme étant défavorable pour la pile), moins marqué si la membrane est traitée dans l'eau, et se retrouve sans effet pour une membrane traitée dans $H_2O_{2\ vap}$. Les spectres d'impédance qui montrent une contribution à basse fréquence (~200mHz) plus importante avec l'augmentation de la stœchiométrie sur le sPEEK vierge, sont insensibles au changement de stœchiométrie dans le cas de la membrane traitée dans H_2O_2, ce qui indique que le traitement de la membrane permet d'obtenir un assemblage membrane/électrode offrant de meilleures performances.

La comparaison de la membrane traitée dans H_2O_2 avec le sPEEK vierge et le Nafion® sur des temps plus longs apporte une information supplémentaire. En collectant l'eau produite à

l'anode et la cathode, on remarque que la rétro-diffusion est plus efficace dans la membrane traitée que dans la membrane vierge. Elle vient d'ailleurs presque égaler celle du Nafion®. Au-delà de la conduction protonique, c'est donc aussi la gestion de l'eau dans la membrane qui se trouve améliorée par le traitement en vapeur d'H_2O_2. Cette homogénéisation de la répartition de l'eau dans la membrane traitée permettra donc aussi d'espérer une durabilité accrue de la pile.

Lors d'un tel traitement, un compromis doit cependant être trouvé entre une meilleure conductivité et une meilleur gestion de l'eau de la membrane, d'un côté, et la perte des propriétés physiques (résistance mécanique, perméabilité), de l'autre. Un traitement trop long n'affecte pas les performances, mais rend la membrane plus perméable et sensible aux contraintes mécaniques imposées par le système, donc limite son utilisation en pile. Afin d'évaluer le degré de traitement acceptable pour une utilisation en pile, des mesures de perméabilité devraient être envisagées.

Ce traitement dans H_2O_2 d'une membrane alternative permet donc d'approcher de manière prometteuse les performances en pile du Nafion®. Il a récemment fait l'objet d'un dépôt de brevet. Afin de mieux comprendre l'effet du traitement sur les performances de la membrane en pile, et de l'optimiser, une analyse structurale de membranes vieillies est envisagée. Elle permettrait de mettre en évidence l'évolution morphologique de la membrane avec le vieillissement et de mieux comprendre son impact sur les performances de la pile.

E. Conclusion

Le but de ce chapitre était d'évaluer l'impact du vieillissement chimique sur les propriétés de la membrane essentielles au fonctionnement en PEMFC (gonflement et conductivité, tenue mécanique).
Cette étude a été menée en deux temps. Les membranes ont d'abord subi un vieillissement dans H_2O_2 (liquide et vapeur) en conditions de laboratoire (*ex situ*). L'impact des différents vieillissements sur les propriétés physicochimiques et performances en pile des membranes a ensuite été caractérisé.

Au préalable, une étude de structure par SAXS a été menée sur des membranes sPEEK vierges conditionnées dans l'eau liquide à différentes températures mais aussi en vapeur d'eau à différentes humidités relatives. La comparaison des différents spectres de diffusion a permis d'en proposer une nouvelle interprétation en assignant deux pics de diffusion, l'un au pic ionomère caractéristique de la distance entre domaines ioniques, et l'autre au « pic SO_3H » correspondant à la distance moyenne entre groupes sulfoniques sur la chaîne polymère.

Les membranes sPEEK ont subi une attaque oxydante par H_2O_2 en phase liquide et vapeur. Pour les deux types de vieillissement des coupures de chaînes, mises en évidence par IRTF et CES, sont responsables d'un sur-gonflement de la membrane. En phase liquide, le sur-gonflement est assez important pour permettre l'élution des produits de dégradation hydrophiles, donc contenant des groupes sulfoniques. Il s'en suit donc une diminution de la CEI dès les premiers temps de vieillissement. Ce sur-gonflement associé aux coupures de chaînes provoque aussi une perte rapide de la tenue mécanique de la membrane.
Au contraire en phase vapeur le sur-gonflement au contact d'H_2O_2 n'est pas assez important pour que les produits de dégradation soient élués. Ainsi la CEI ne diminue pas. La conductivité de la membrane augmente donc avec son gonflement. Même si les membranes vieillies en phase vapeur présentent une conductivité inférieure à celle des membranes vieillies en phase liquide (différence de gonflement), elles sont choisies pour être testées en

pile car elles présentent un bon compromis bonne conductivité/tenue mécanique, mais aussi en raison de conditions de vieillissement plus proches de celles rencontrées en pile (gonflement limité).

Une membrane sPEEK vierge, une membrane traitée en vapeur d'H_2O ainsi qu'une membrane traitée en vapeur d'H_2O_2 ont donc été testées en pile en 1,5/1,5 et en conditions plus défavorables, 3/1,5. Quelle que soit la stœchiométrie appliquée, la membrane traitée dans H_2O_2 présente de meilleures performances que la membrane traitée dans H_2O qui elle-même est plus performante que la membrane vierge. De plus, les performances de la membrane traitée dans H_2O_2 ne sont pas affectées par un changement de stœchiométrie, elles ne le sont que très peu pour la membrane traitée dans H_2O.
L'étude de R_{ohm} pour les différentes membranes montre que le gonflement en pile à 80°C permet à la membrane traitée dans H_2O_2 de mieux conduire les protons que la membrane vierge ou celle simplement traitée dans H_2O, ce qui participe aux meilleures performances de la pile. En comparant avec les performances du Nafion®, on observe aussi une hydratation plus homogène de l'AME (pas d'effet de l'augmentation de la stœchiométrie sur R_{ohm}, valeur de R_{elec} proche de celle du Nafion® et aucune contribution à basse fréquence pour l'utilisation de la membrane sPEEK traitée dans H_2O_2 ou du Nafion®). D'ailleurs, la rétro-diffusion dans le sPEEK traité dans H_2O_2 se rapproche de celle du Nafion®. Ainsi, le traitement dans H_2O_2 du sPEEK mène non seulement à une meilleure conductivité, mais aussi à une gestion de l'eau dans la membrane plus homogène, qui permet aux performances de la membrane sPEEK de se rapprocher de celles du Nafion.
Il s'agit pourtant de trouver un compromis entre d'une part une membrane sPEEK traitée présentant une bonne conductivité, et d'autre part un traitement trop important pouvant mener à une perméabilité aux gaz accrue et à une perte de la tenue mécanique.
Les membranes traitées en phase liquide n'ont pas encore été testées en pile, mais leur conductivité mesurée *ex situ* est particulièrement encourageante. Cependant, leur gonflement particulièrement important et l'élution des produits de dégradation peut laisser craindre une mauvaise tenue mécanique et une perméabilité aux gaz accrue. Ici encore il

s'agit de trouver un bon compromis entre bonne conductivité d'une part, et bonne tenue mécanique et faible perméabilité aux gaz, d'autre part.

Ces travaux montrent qu'un traitement de la membrane dans H_2O_2 peut être bénéfique à ses performances en pile. Il est encore certainement possible d'améliorer les performances en pile de ce type de membranes par un traitement optimisé, et aussi de l'appliquer à d'autres poly-aromatiques sulfonés.

La poursuite de l'analyse structurale des membranes sPEEK puis celle des membranes traitées dans H_2O_2 sont indispensables pour mieux comprendre l'effet du traitement sur l'organisation des zones hydrophiles et hydrophobes au sein de la membrane, et donc le meilleur fonctionnement en pile des membranes traitées.

Références

[1] L. Rubatat, Nouveau modele structural des membranes Nafion, polymère de reference pour l'application pile à combustible basse température. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2003.

[2] M.A. Hickner, C.H. Fujimoto, and C.J. Cornelius, Transport in sulfonated poly(phenylene)s: Proton conductivity, permeability, and the state of water. Polymer, 2006. 47(11): p. 4238-4244.

[3] G. Ye, N. Janzen, and G.R. Goward, Solid-State NMR Study of Two Classic Proton Conducting Polymers: Nafion and Sulfonated Poly(ether ether ketone)s. Macromolecules, 2006. 39(9): p. 3283-3290.

[4] R.S. McLean, M. Doyle, and B.B. Sauer, High-Resolution Imaging of Ionic Domains and Crystal Morphology in Ionomers Using AFM Techniques. Macromolecules, 2000. 33(17): p. 6541-6550.

[5] T.D. Gierke, G.E. Munn, and F.C. Wilson, The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1981. 19(11): p. 1687-1704.

[6] W.Y. Hsu and T.D. Gierke, Elastic theory for ionic clustering in perfluorinated ionomers. Macromolecules, 1982. 15(1): p. 101-105.

[7] W.Y. Hsu and T.D. Gierke, Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes. Journal of Membrane Science, 1982. 13(3): p. 307-326.

[8] T.D. Gierke and W.Y. Hsu, The cluster-network model of ion clustering in perfluorosulfonated membranes. Acs Symposium Series, 1982. 180: p. 283-307.

[9] L. Rubatat, et al., Evidence of Elongated Polymeric Aggregates in Nafion. Macromolecules, 2002. 35(10): p. 4050-4055.

[10] K. Schmidt-Rohr and Q. Chen, Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes. Nat Mater, 2008. 7(1): p. 75-83.

[11] K.D. Kreuer, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. J. Membr. Sci., 2001. 185(1): p. 29-39.

[12] J. March, Advanced Organic Chemistry. J. Wiley and Sons, 1992. 4th Ed. .

[13] J.T.A. Zawodzinski, et al., A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes. J. Electrochem. Soc., 1993. 140(7): p. 1981-1985.

[14] X. Wu, et al., Differences in Water Sorption and Proton Conductivity Between Nafion and SPEEK. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011. 49: p. 1437-1445.

[15] P. Choi, N.H. Jalani, and R. Datta, Thermodynamics and proton transport in Nafion - I. Membrane swelling, sorption, and ion-exchange equilibrium. Journal of The Electrochemical Society, 2005. 152(3): p. E84-E89.

[16] M. Bass, et al., Surface Structure of Nafion in Vapor and Liquid. The Journal of Physical Chemistry B, 2010. 114(11): p. 3784-3790.

[17] J.T. Hinatsu, M. Mizuhata, and H. Takenaka, Water Uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes from Liquid Water and Water Vapor. Journal of The Electrochemical Society, 1994. 141(6): p. 1493-1498.

[18] D. Nandan, H. Mohan, and R.M. Iyer, Methanol and water uptake, densities, equivalental volumes and thicknesses of several uni- and divalent ionic perfluorosulphonate exchange membranes (Nafion-117) and their methanol-water fractionation behaviour at 298 K. Journal of Membrane Science, 1992. 71(1-2): p. 69-80.

[19] Z. Lu, et al., Water management studies in PEM fuel cells, Part II: Ex situ investigation of flow maldistribution, pressure drop and two-phase flow pattern in gas channels. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. 34(8): p. 3445-3456.

[20] Y. Wang, S. Basu, and C.-Y. Wang, Modeling two-phase flow in PEM fuel cell channels. Journal of Power Sources, 2008. 179(2): p. 603-617.

[21] J.H. Nam and M. Kaviany, Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2003. 46(24): p. 4595-4611.

[22] X.G. Yang, et al., Visualization of Liquid Water Transport in a PEFC. Electrochem. Solid-State Lett., 2004. 7(11): p. A408-A411.

[23] M. Eikerling, Water Management in Cathode Catalyst Layers of PEM Fuel Cells. Journal of The Electrochemical Society, 2006. 153(3): p. E58-E70.

[24] L. Ceballos and M. Prat, Invasion percolation with inlet multiple injections and the water management problem in proton exchange membrane fuel cells. Journal of Power Sources, 2010. 195(3): p. 825-828.

[25] S. Ge and C.-Y. Wang, Characteristics of subzero startup and water/ice formation on the catalyst layer in a polymer electrolyte fuel cell. Electrochimica Acta, 2007. 52(14): p. 4825-4835.

[26] S. Litster, D. Sinton, and N. Djilali, Ex situ visualization of liquid water transport in PEM fuel cell gas diffusion layers. Journal of Power Sources, 2006. 154(1): p. 95-105.

[27] F.Y. Zhang, X.G. Yang, and C.Y. Wang, Liquid Water Removal from a Polymer Electrolyte Fuel Cell. Journal of The Electrochemical Society, 2006. 153(2): p. A225-A232.

[28] F.-B. Weng, et al., Study of water-flooding behaviour in cathode channel of a transparent proton-exchange membrane fuel cell. Journal of Power Sources, 2006. 157(2): p. 674-680.

[29] D. Spernjak, A.K. Prasad, and S.G. Advani, Experimental investigation of liquid water formation and transport in a transparent single-serpentine PEM fuel cell. Journal of Power Sources, 2007. 170(2): p. 334-344.

[30] K. Tüber, D. Pócza, and C. Hebling, Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell. Journal of Power Sources, 2003. 124(2): p. 403-414.

[31] T.A. Trabold, et al., In situ investigation of water transport in an operating PEM fuel cell using neutron radiography: Part 1 - Experimental method and serpentine flow field results. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2006. 49(25-26): p. 4712-4720.

[32] J.P. Owejan, et al., In situ investigation of water transport in an operating PEM fuel cell using neutron radiography: Part 2 - Transient water accumulation in an interdigitated cathode flow field. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2006. 49(25-26): p. 4721-4731.

[33] J. Park, et al., Neutron imaging investigation of liquid water distribution in and the performance of a PEM fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. 33(13): p. 3373-3384.

[34] M.A. Hickner, et al., Understanding Liquid Water Distribution and Removal Phenomena in an Operating PEMFC via Neutron Radiography. Journal of The Electrochemical Society, 2008. 155(3): p. B294-B302.

[35] A. Morin, et al., Influence of PEMFC gas flow configuration on performance and water distribution studied by SANS: Evidence of the effect of gravity. Int. J. Hydrogen Energy, 2010. 36(4): p. 3096-3109.

[36] T. Sasabe, S. Tsushima, and S. Hirai, In-situ visualization of liquid water in an operating PEMFC by soft X-ray radiography. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. 35(20): p. 11119-11128.

[37] T. Sasabe, et al., Investigation on the effect of microstructure of proton exchange membrane fuel cell porous layers on liquid water behavior by soft X-ray radiography. Journal of Power Sources, 2011. 196(20): p. 8197-8206.

[38] F. Chen, M.-H. Chang, and P.-T. Hsieh, Two-phase transport in the cathode gas diffusion layer of PEM fuel cell with a gradient in porosity. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. 33(10): p. 2525-2529.

[39] L.M. Onishi, J.M. Prausnitz, and J. Newman, Water-Nafion Equilibria. Absence of Schroeder's Paradox. The Journal of Physical Chemistry B, 2007. 111(34): p. 10166-10173.

[40] T.A. Zawodzinski, et al., The contact angle between water and the surface of perfluorosulphonic acid membranes. J. Appl. Electrochem., 1993. 23: p. 86.

[41] T.A. Zawodzinski, et al., Water uptake by and transport through Nafion 117 membranes. J. Electrochem. Soc., 1993. 140(4): p. 1041-1047.

[42] V. Freger, Hydration of Ionomers and Schroeder's Paradox in Nafion. The Journal of Physical Chemistry B, 2008. 113(1): p. 24-36.

[43] K. Jiao and X. Li, Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. Progress in Energy and Combustion Science, 2010. 37(3): p. 221-291.

[44] G.S. Hwang, et al., Pore-Water Morphological Transitions in Polymer Electrolyte of a Fuel Cell. Journal of The Electrochemical Society, 2009. 156(10): p. B1192-B1200.

[45] G.J. Elfring and H. Struchtrup, Thermodynamic considerations on the stability of water in Nafion. Journal of Membrane Science, 2007. 297(1-2): p. 190-198.

[46] A.Z. Weber and J. Newman, Transport in Polymer-Electrolyte Membranes I. Physical model. Journal of The Electrochemical Society, 2003. 150(7): p. A1008-A1015.

[47] A.Z. Weber and J. Newman, Transport in Polymer-Electrolyte Membranes II. Mathematical model. Journal of The Electrochemical Society, 2004. 151(2): p. A311-A325.

[48] S. Jeck, P. Scharfer, and M. Kind, Water sorption in physically crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes: An experimental investigation of Schroeder's paradox. Journal of Membrane Science, 2009. 337(1-2): p. 291-296.

[49] N.S. Schneider and D. Rivin, Steady state analysis of water vapor transport in ionomers. Polymer, 2010. 51(3): p. 671-678.

[50] S. Jeck, P. Scharfer, and M. Kind, Absence of Schroeder's paradox: Experimental evidence for water-swollen Nafion® membranes. Journal of Membrane Science, 2011. 373(1-2): p. 74-79.

[51] N. Cornet, G. Gebel, and A. de Geyer, Existence d'un paradoxe de Schroeder avec la membrane Nafion ? Etude par diffusion de rayons X aux petits angles. J. Phys. IV France, 1998. 08(PR5): p. Pr5-63-Pr5-68.

[52] T.A. Zawodzinski, et al., Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes. Journal of Physical Chemistry, 1991. 95(15): p. 6040-6044.

[53] M. Lopez, B. Kipling, and H.L. Yeager, Exchange rates and water content of a cation exchange membrane in aprotic solvents. Analytical Chemistry, 1976. 48(8): p. 1120-1122.

[54] L.-J. Ghil, C.-K. Kim, and H.-W. Rhee, Phosphonic acid functionalized poly(dimethyl siloxane) membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells. Current Applied Physics, 2009. 9(2, Supplement 1): p. e56-e59.

[55] S.M.J. Zaidi, et al., Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications. Journal of Membrane Science, 2000. 173(1): p. 17-34.

[56] S. Erce, et al., Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. 34(10): p. 4645-4652.

[57] G. Alberti, et al., Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110-160 degrees C). J. Membr. Sci., 2001. 185(1): p. 73-81.

[58] Y. Paik, et al., Influence of water and degree of sulfonation on the structure and dynamics of SPEEK studied by solid-state 13C and 1H NMR. Polymer, 2009. 50(12): p. 2664-2673.

[59] A. Pozio, et al., Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination. Electrochimica Acta, 2003. 48(11): p. 1543-1549.

[60] D.E. Curtin, et al., Advanced materials for improved PEMFC performance and life. Journal of Power Sources, 2004. 131(1-2): p. 41-48.

[61] W. Liu and D. Zuckerbrod, In Situ Detection of Hydrogen Peroxide in PEM Fuel Cells. Journal of The Electrochemical Society, 2005. 152(6): p. A1165-A1170.

[62] V.A. Sethuraman, et al., Hydrogen Peroxide Formation Rates in a PEMFC Anode and Cathode. Journal of The Electrochemical Society, 2008. 155(1): p. B50-B57.

[63] A. Panchenko, et al., In-situ spin trap electron paramagnetic resonance study of fuel cell processes. Physical Chemistry Chemical Physics, 2004. 6(11): p. 2891-2894.

[64] M. Danilczuk, F.D. Coms, and S. Schlick, Visualizing Chemical Reactions and Crossover Processes in a Fuel Cell Inserted in the ESR Resonator: Detection by Spin Trapping of Oxygen Radicals, Nafion-Derived Fragments, and Hydrogen and Deuterium Atoms. The Journal of Physical Chemistry B, 2009. 113(23): p. 8031-8042.

[65] E. Endoh, et al., Degradation Study of MEA for PEMFCs under Low Humidity Conditions. Electrochemical and Solid-State Letters, 2004. 7(7): p. A209-A211.

[66] J. Qiao, et al., Degradation of Perfluorinated Ionomer Membranes for PEM Fuel Cells during Processing with H_2O_2. Journal of The Electrochemical Society, 2006. 153(6): p. A967-A974.

[67] M. Inaba, et al., Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. Electrochimica Acta, 2006. 51(26): p. 5746-5753.

[68] V.O. Mittal, H.R. Kunz, and J.M. Fenton, Is H_2O_2 Involved in the Membrane Degradation Mechanism in PEMFC? Electrochemical and Solid-State Letters, 2006. 9(6): p. A299-A302.

[69] C. Chen and T.F. Fuller, H_2O_2 formation under fuel-cell conditions. ECS Transactions, 2007. 11: p. 1127-1137.

[70] C. Chen and T.F. Fuller, Modeling of H_2O_2 formation in PEMFCs. Electrochimica Acta, 2009. 54(16): p. 3984-3995.

[71] K. Teranishi, et al., Degradation Mechanism of PEMFC under Open Circuit Operation. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006. 9(10): p. A475-A477.

[72] C. Perrot, et al., Aging mechanism of Sulfonated poly(aryl ether ketone) (sPAEK) in an hydroperoxide solution and in fuel cell. J. Power Sources, 2010. 195(2): p. 493-502.

[73] P. Gode, et al., Membrane Durability in a PEM Fuel Cell Studied Using PVDF Based Radiation Grafted Membranes. Fuel Cells, 2003. 3(1-2): p. 21-27.

[74] H. Ericson, et al., Confocal Raman Spectroscopic Investigations of Fuel Cell Tested Sulfonated Styrene Grafted Poly(vinylidene fluoride) Membranes. Journal of The Electrochemical Society, 2002. 149(2): p. A206-A211.

[75] J. Yu, et al., Degradation mechanism of polystyrene sulfonic acid membrane and application of its composite membranes in fuel cells. Physical Chemistry Chemical Physics, 2003. 5(3): p. 611-615.

[76] V.O. Mittal, 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.

[77] Q. Guo, et al., Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton-exchange membranes. Journal of Membrane Science, 1999. 154(2): p. 175-181.

[78] S. Hommura, 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.

[79] W. Bi, G.E. Gray, and T.F. Fuller, PEM Fuel Cell Pt/C Dissolution and Deposition in Nafion Electrolyte. Electrochemical and Solid-State Letters, 2007. 10(5): p. B101-B104.

[80] P.J. Ferreira, et al., Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Journal of The Electrochemical Society, 2005. 152(11): p. A2256-A2271.

[81] K. Yasuda, et al., Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006. 8(6): p. 746-752.

[82] A. Ohma, et al., Membrane Degradation Behavior during Open-Circuit Voltage Hold Test. Journal of The Electrochemical Society, 2007. 154(8): p. B757-B760.

[83] J. Zhang, 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.

[84] W. Bi, et al., The effect of humidity and oxygen partial pressure on degradation of Pt/C catalyst in PEM fuel cell. Electrochimica Acta, 2009. 54(6): p. 1826-1833.

[85] R. Borup, et al., Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation. Chemical Reviews, 2007. 107(10): p. 3904-3951.

[86] G. Meyer, et al., Ex situ hydrolytic degradation of sulfonated polyimide membranes for fuel cells. Polymer, 2006. 47(14): p. 5003-5011.

[87] S. Bose, et al., Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. Progress in Polymer Science, 2011. 36(6): p. 813-843.

[88] V.A. Sethuraman, et al., Durability of Perfluorosulfonic Acid and Hydrocarbon Membranes: Effect of Humidity and Temperature. Journal of The Electrochemical Society, 2008. 155(2): p. B119-B124.

[89] A.C. Fernandes and E.A. Ticianelli, A performance and degradation study of Nafion 212 membrane for proton exchange membrane fuel cells. Journal of Power Sources, 2009. 193(2): p. 547-554.

[90] D.A. Schiraldi, Perfluorinated Polymer Electrolyte Membrane Durability. Polymer Reviews, 2006. 46(3): p. 315 - 327.

[91] T. Kinumoto, et al., Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide. Journal of Power Sources, 2006. 158(2): p. 1222-1228.

[92] J. Healy, et al., *Aspects of the Chemical Degradation of PFSA Ionomers used in PEM Fuel Cells*. 2005, WILEY-VCH Verlag. p. 302-308.

[93] G. Hübner and E. Roduner, EPR investigation of HO. radical initiated degradation reactions of sulfonated aromatics as model compounds for fuel cell proton conducting membranes. Journal of Materials Chemistry, 1999. 9: p. 409 - 418.

[94] A. Panchenko, DFT investigation of the polymer electrolyte membrane degradation caused by OH radicals in fuel cells. Journal of Membrane Science, 2006. 278(1-2): p. 269-278.

[95] I. Suh, et al., Oxidation mechanism of aromatic peroxy and bicyclic radicals from OH-toluene reactions. Journal of the American Chemical Society, 2003. 125(41): p. 12655-12665.

[96] C. Perrot, Mécanismes de dégradation des membranes polyaromatiques sulfonées en pile à combustible. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2006.

[97] L.A.S.D.A. Prado, et al., Anomalous small-angle X-ray scattering characterization of composites based on sulfonated poly(ether ether ketone), zirconium phosphates, and zirconium oxide. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004. 42(3): p. 567-575.

[98] S. Min and D. Kim, SAXS cluster structure and properties of sPEEK/PEI composite membranes for DMFC applications. Solid State Ionics, 2010. 180(40): p. 1690-1693.

[99] J.F. Blachot, et al., Anisotropy of structure and transport properties in sulfonated polyimide membranes. Journal of Membrane Science, 2003. 214(1): p. 31-42.

[100] S. Kundu, L.C. Simon, and M.W. Fowler, Comparison of two accelerated Nafion(TM) degradation experiments. Polymer Degradation and Stability, 2008. 93(1): p. 214-224.

[101] L. Zhang and S. Mukerjee, Investigation of Durability Issues of Selected Nonfluorinated Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Application. Journal of The Electrochemical Society, 2006. 153(6): p. A1062-A1072.

[102] C. Bas, et al., *Key counter ion parameters governing polluted nafion membrane properties*. 2009, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company. p. 1381-1392.

[103] K.N.T. Do and D. Kim, Comparison of homogeneously and heterogeneously sulfonated polyetheretherketone membranes in preparation, properties and cell performance. Journal of Power Sources, 2008. 185(1): p. 63-69.

[104] B. Halliwell, et al., The characterization of antioxidants. Food and Chemical Toxicology, 1995. 33(7): p. 601-617.

[105] M. Abou Samra, 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.

[106] S. Bhatt, et al., Influence of molecular weight on the properties of poly(ether ether ketone). Society of Plastics Engineers, 2011.

[107] Y. Li, et al., Synthesis and characterization of controlled molecular weight disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers and their applications to proton exchange membranes. Polymer, 2006. 47(11): p. 4210-4217.

[108] A. Reyna-Valencia, S. Kaliaguine, and M. Bousmina, Tensile mechanical properties of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) and BPO_4/SPEEK membranes. Journal of Applied Polymer Science, 2005. 98(6): p. 2380-2393.

[109] L. Carrette, K.A. Friedrich, and U. Stimming, Fuel Cells – Fundamentals and Applications. Fuel Cells, 2001. 1(1): p. 5-39.

[110] J.T.G. Fox and P.J. Flory, Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight. Journal of Applied Physics, 1950. 21(6): p. 581-591.

[111] C. Paris, et al., Influence de cycles de cuisson rapides sur le préimprégné aéronautique M21/T700 : suivi de polymérisation et propriétés mécaniques. Comptes Rendus des JNC 17, 2011.

[112] J. Adami, Etudes rhéocinétique et diélectrique de systèmes réactifs à base de polyester insaturé (résines UP). Application au suivi en temps réel du processus de polymérisation dans le procédé RTM. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004.

[113] Y.-Q. Wang, et al., A Novel Approach to Prepare a Gradient Polymer with a Wide Damping Temperature Range by In-Situ Chemical Modification of Rubber During Vulcanization. Macromolecular Rapid Communications, 2006. 27(14): p. 1162-1167.

[114] S.A. Vilekar and R. Datta, The effect of hydrogen crossover on open-circuit voltage in polymer electrolyte membrane fuel cells. J. Power Sources, 2009. 195(8): p. 2241-2247.

Conclusion et perspectives

Les piles à combustible à électrolytes polymères commercialisées reposent sur l'utilisation de membranes ionomères perfluorées de type Nafion®. Cependant ce matériau présente des inconvénients majeurs. En particulier, leur stabilité thermomécanique est insuffisante pour autoriser des températures de fonctionnement supérieures à 100°C, températures qu'il serait souhaitable d'atteindre pour assurer un fonctionnement optimum du dispositif (choix et performances du catalyseur, gestion de l'eau produite).

De nombreux matériaux polymères dits « alternatifs » sont actuellement envisagés, notamment des structures poly-aromatiques sulfonées en raison de leurs meilleures propriétés thermomécaniques qui permettent donc un fonctionnement de la pile à plus haute température. Ces membranes offrent aussi d'autres avantages potentiels tels qu'un coût plus faible car leur synthèse est moins compliquée ou la possibilité d'éviter les nuisances environnementales des matériaux fluorés. Cependant ces membranes présentent des performances médiocres (faible densité de puissance, et forte sensibilité aux conditions de fonctionnement de la pile) et une durabilité bien moindre que celle du Nafion®. Les mauvaises performances ont été attribuées à une conductivité protonique très en deçà de celle du Nafion®, alors que la faible durabilité trouve son origine dans la grande sensibilité de ces membranes aux agents dégradants formés en pile (H_2O_2, HO• et HOO•) ainsi qu'à leur vieillissement physique en pile (cycles gonflement/dégonflement et contraintes mécaniques).

L'objectif de cette étude a donc été de comprendre les facteurs qui limitent les performances et la durabilité de dispositifs reposant sur ce type de membrane et plus particulièrement sur la membrane sPEEK de CEI égale à 1,35meq.g^{-1} (comparativement aux AME à base de Nafion® dont la CEI est de 0,90meq.g^{-1}).

Une première phase des travaux, présentée dans le premier chapitre de cette thèse, a permis d'étudier l'impact des conditions opératoires (stœchiométrie des gaz) sur l'évolution des performances (valeur de la tension de sortie à courant fixe) et sur le fonctionnement global de la pile (répartition de l'eau). Pendant les tests, les performances de la pile ont été évaluées par le relevé de la tension de sortie, et le fonctionnement de l'AME par l'enregistrement des spectres d'impédance et courbes de polarisation, mais aussi par la quantification de l'eau produite collectée (anode et cathode). Ces tests ont montré que les

performances de la pile sont très dépendantes des propriétés intrinsèques de la membrane. Ainsi pour la membrane sPEEK on observe :

- De moins bonnes performances (tension plus faible pour une même densité de courant), imputables à la conductivité protonique plus faible de la membrane sPEEK par rapport à celle du Nafion®, en dépit d'une CEI plus importante.
- Une très forte sensibilité à l'augmentation de la stœchiométrie des gaz suite à une cinétique de sorption et de diffusion de l'eau dans la membrane sPEEK plus lente que dans la membrane Nafion®. La chute des performances est attribuée à une hydratation hétérogène en surface et dans l'épaisseur de l'AME, hétérogénéité qui s'amplifie rapidement jusqu'à l'arrêt du dispositif.

Nous avons observé que l'impact de la stœchiométrie appliquée à l'anode sur les performances de la pile est particulièrement marqué. Les tests en pile effectués avec la membrane Nafion® ne présentent pas cette hétérogénéité d'hydratation ni la chute des performances associée. Cette comparaison entre les deux types de membrane souligne donc l'importance d'une bonne conductivité intrinsèque mais aussi d'une répartition homogène de l'eau dans la pile pour obtenir un système durable avec de bonnes performances.

Un test particulièrement agressif (stœchiométrie montée à 4 à l'anode et maintenue à 1,5 à la cathode) a été répété sur la membrane sPEEK. Même si la tension au démarrage diminue légèrement d'un test à l'autre (possible témoin d'une légère dégradation irréversible de la membrane), la répétabilité de ces tests montre que la chute des performances engendrée par la haute stœchiométrie employée est principalement due à l'hétérogénéité d'hydratation de l'AME, et non à l'attaque oxydante de la membrane par des radicaux (même si celle-ci ne peut être exclue). Le fonctionnement de la pile en contre-flux (à la même stœchiométrie 4/1,5) permet d'homogénéiser la répartition de l'eau et d'obtenir des performances stables. Ces performances restent cependant assez basses, peut-être à cause d'une dégradation non réversible de la membrane engendrée par les tests précédents.

Enfin, une étude similaire a été menée sur une autre membrane poly-aromatique sulfonée, le $sPSSO_2$, qui a la particularité de présenter une conductivité comparable à celle du Nafion®, mais une structure proche de celle du sPEEK. Comme précédemment, l'augmentation simultanée de la stœchiométrie à l'anode et la cathode provoque une chute des performances plus marquée sur le $sPSSO_2$ que sur le Nafion®. Cette expérimentation montre

donc qu'une meilleure conductivité, telle que celle observée pour le $sPSSO_2$ ne permet pas à elle seule d'atteindre des performances comparables à celles du Nafion®.

L'effet du vieillissement oxydant de la membrane sur les performances de la pile est donc ici masqué par l'hétérogénéité d'hydratation de l'AME. Alors qu'il est souvent considéré comme le facteur limitant de la durabilité du dispositif, une approche originale a consisté à étudier l'impact d'un vieillissement oxydatif de la membrane sur ses performances en pile. Des membranes ont donc été vieillies dans des conditions de laboratoire considérées comme représentatives des processus chimiques induits en pile, avant d'être testées *in situ*. Les vieillissements sont effectués dans H_2O_2 en phase liquide (0,05%$_{wt}$) et vapeur (0,2 et 1,0%$_{wt}$). On observe dans les deux cas des coupures de chaînes qui sont responsables d'un sur-gonflement de la membrane. En phase liquide ce sur-gonflement associé aux coupures de chaînes entraîne l'élution des produits de dégradation (légère diminution de la CEI mesurée par IR-ATR) ainsi qu'une perte de la tenue mécanique de la membrane. La conductivité reste pourtant assez haute et constante au cours du vieillissement, ce qui est attribué au fort gonflement de la membrane qui en dépit de la chute de CEI permet de maintenir la conductivité. En phase vapeur le gonflement supplémentaire induit par les coupures de chaînes est minimisé. Les produits de dégradation ne sont alors plus élués (même après un gonflement supplémentaire dans l'eau à température ambiante). Conséquemment la conductivité augmente au cours du vieillissement grâce au meilleur gonflement de la membrane permis par les coupures de chaînes. La conductivité des membranes vieillies en phase vapeur n'est pas aussi bonne que celle des membranes vieillies dans H_2O_2 liquide (car le gonflement en phase vapeur est moindre), mais elles apparaissent comme étant les meilleures candidates pour un test en pile pour les raisons suivantes :

- Nous pouvons espérer que lors de leur utilisation en pile à 80°C un gonflement supplémentaire soit atteint. Ce gonflement supplémentaire associé à l'absence d'élution des produits de dégradation (pas de diminution de la CEI) doit mener à une conductivité particulièrement élevée.
- Grâce à ce gonflement raisonnable en sortie de vieillissement en phase vapeur, elles conservent une tenue mécanique suffisante pour être testées en pile, ce qui est un gros avantage.

Deux membranes ($H_2O_{2\ vap}$ 0,2%$_{wt}$ 1j ; blanc $H_2O_{\ vap}$ 3j) ont donc été testées en pile et comparées au test en pile d'une membrane vierge. Il est à rappeler que si les deux membranes traitées dans H_2O et H_2O_2 en phase vapeur n'ont naturellement pas la même histoire, elles présentaient pourtant en sortie de vieillissement des valeurs de gonflement et conductivité *ex situ* similaires. En pile, la membrane ayant subi le vieillissement oxydant est celle qui a montré les meilleures performances. Ces meilleures performances sont attribuées à un gonflement supplémentaire lors du fonctionnement en pile (membrane au contact de l'eau à 80°C), qui est rendu possible par les coupures de chaînes résultant du vieillissement oxydant. Ce meilleur gonflement entraîne une augmentation de la conductivité mais aussi un meilleur transport de l'eau dans la membrane, et donc une hydratation plus homogène de l'AME. Ce traitement, qui fait l'objet d'un brevet que nous avons déposé récemment, permet donc d'améliorer les performances d'une membrane sPEEK en pile.

Ces différences de fonctionnement des membranes de type Nafion® et poly-aromatiques trouvent sans aucun doute leur origine à l'échelle de la structure nanoscopique. En effet dans le sPEEK les groupes sulfoniques sont directement greffés sur le squelette très rigide du polymère. Au contraire le Nafion® est plus flexible et ses groupes sulfoniques sont greffés à l'extrémité de chaînes pendantes, elles aussi mobiles. Ainsi la séparation des domaines hydrophiles/hydrophobes obtenue pour le Nafion® est plus prononcée, ce qui donne naissance à des chemins de conduction protonique bien définis. Dans le sPEEK, ces chemins de conduction sont considérés comme plus étroits et moins nombreux, ce qui limite le transport de l'eau et des protons lors du fonctionnement en pile.
Une première étude structurale du sPEEK vierge a été présentée. En comparant différents taux de gonflement du sPEEK, il a été possible de proposer une interprétation des spectres SAXS de cette membrane : assignation du pic ionomère caractéristique de la distance entre domaines ioniques et du « pic SO_3H » correspondant à la distance entre groupes sulfoniques sur la chaîne polymère.

Ainsi l'étude du vieillissement oxydant sur la membrane sPEEK a permis de mettre en évidence de façon originale que bien au-delà d'une conductivité protonique élevée, la bonne gestion de l'eau en pile est le paramètre clé pour obtenir de bonnes performances. Elle a aussi permis de proposer un traitement des membranes poly-aromatiques sulfonées pour

améliorer leurs performances en pile. A l'issue de ces travaux, plusieurs perspectives peuvent être proposées.

- Pendant la première partie de cette étude, l'hétérogénéité d'hydratation de la membrane sPEEK a en grande partie masqué sa possible dégradation irréversible. La répétition supplémentaire de tests particulièrement agressifs pour cette membrane (haute stœchiométrie à l'anode) et le suivi de la tension au démarrage pourraient confirmer cette dégradation. L'étude peut être complétée par la mesure de la masse moléculaire moyenne de la membrane (par CES) à l'issue de cette série de vieillissements.
- L'hétérogénéité d'hydratation de la membrane n'a aussi été déduite que de façon indirecte. Ces travaux méritent donc d'être poursuivis en vue d'obtenir une caractérisation de l'hydratation locale (anode/cathode ; dents/canaux, entrée/sortie des gaz) qui est sans nul doute plus difficile à mettre en œuvre. Nous pouvons penser à des caractérisations spectroscopiques locales (Raman) ainsi que des analyses de structure par rayons X ou par diffraction des neutrons.

- La deuxième partie de l'étude met en évidence un traitement des membranes sPEEK permettant d'améliorer leurs performances en pile. Afin d'obtenir des performances optimales, une optimisation des conditions de vieillissement est nécessaire, la membrane devant conserver son imperméabilité aux gaz et une résistance mécanique suffisante pour résister aux contraintes mécaniques inhérentes au dispositif pile.
- Ce traitement peut aussi être optimisé suivant les applications visées. Il est en effet possible d'accélérer le traitement en opérant à haute température et forte concentration d'H_2O_2 par exemple. D'autres paramètres tels que l'état de l'eau oxygénée (liquide, vapeur), l'humidité relative ou la présence d'un catalyseur peuvent être adaptés pour obtenir une membrane présentant les propriétés recherchées en pile.
- Le traitement dans H_2O_2 est certainement applicable à d'autres membranes poly-aromatiques étudiées dans le cadre d'une application en pile à combustible telles que les polyEtherSulfones ou polySulfureSulfones sulfonés.
- Il est aussi utile de mettre en place une série d'indicateurs du degré optimal de traitement de la membrane : mesure du gonflement, de la conductivité et de la tenue

mécanique comme dans cette étude, mais aussi par exemple du coefficient de diffusion de l'eau et de la perméabilité de la membrane aux gaz au cours du vieillissement.

- Une nouvelle proposition d'interprétation des spectres SAXS du sPEEK vierge a aussi été proposée. Elle demande cependant à être confirmée par des études supplémentaires de la structure de la membrane (étude SAXS de membranes sPEEK ayant différents DS par exemple, ou couplage avec d'autres méthodes de caractérisation telles que l'imagerie AFM ou TEM).
- Il serait ensuite pertinent de comparer ces spectres SAXS avec ceux de membranes vieillies *ex situ* afin de vérifier que les coupures de chaînes induites par le vieillissement permettent un élargissement des canaux de conduction et donc une meilleure répartition de l'eau dans la membrane.

Annexes

Annexe 1 : Calcul de l'humidité relative de l'hydrogène en sortie de cellule, en fonction de sa stœchiométrie **.....206**

Annexe 2 : Caractéristiques et pré-conditionnement des membranes sPEEK, $sPSSO_2$ et Nafion® **.....207**

Annexe 3 : Courbes de sorption à 25°C du sPEEK vierge sous formes H^+ et Cs^+ **.....209**

Annexe 4 : Protocole de vieillissement *ex situ* **.....210**

Annexe 5 : Méthodes de caractérisation **.....212**

Annexe 6 : Attribution des bandes de vibration IR de la membrane sPEEK **....217**

Annexe 7 : Non-élution des produits de dégradation lors d'une immersion dans l'eau à l'ambiante **.....218**

Références 220

Annexe 1 : Calcul de l'humidité relative de l'hydrogène en sortie de cellule, en fonction de sa stœchiométrie

La formule utilisée pour calculer l'humidité relative d'un gaz en sortie de cellule est la suivante (elle est adaptée aux conditions utilisées par Büchi *et al.* [1], soit une étude à l'anode, à 50°C).

$$HR(\%)=\frac{100.P_{H_2O}}{P_{vapsat}(50°C)} \quad (A.1)$$

où P_{H_2O} est la pression partielle d'eau à l'anode et la pression de vapeur saturante à 50°C est $P_{vapsat}(50°C)=0,117bar$.

P_{H_2O} est donnée par $P_{H_2O}=\frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O}+n_{H_2}}.P_{Cell}$ (A.2)

où n_{H_2O} est le débit molaire d'eau et n_{H_2} le débit molaire d'hydrogène en sortie de l'anode. P_{Cell} est la pression du gaz circulant à l'anode ($1bar_{abs}$ dans les travaux de Büchi *et al.* [1]).

Le débit molaire d'électrons n_e traversant le circuit électrique à une intensité I donnée est :

$n_e=\frac{I}{N_a.e}$ (A.3) avec $N_a = 6,02x10^{23}mol^{-1}$, $e = 1,602x10^{-19}C$.

Connaissant la réaction à la cathode $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$, le débit total d'eau produite est

$n_{H_2O}^{tot} = n_e / 2$ (A.4)

De la même façon, le débit molaire d'eau en sortie de l'anode est calculé en fonction de la fraction d'eau α (exprimée en %) collectée à l'anode :

$$n_{H_2O}=\frac{\alpha}{100}.\frac{1}{2}.\frac{I}{N_a.e} \quad (A.5)$$

et le débit molaire d'hydrogène en sortie de l'anode est calculé en fonction de la stœchiométrie S_{H_2} appliquée :

$$n_{H_2} = \frac{1}{2}.\frac{I}{N_a.e}.(S_{H_2}-1) \quad (A.6)$$

En réinjectant ces équations dans l'équation (A.1), on trouve

$$HR(\%) = \frac{100 . P_{Cell}}{P_{vapsat}(50°C)} . \frac{\alpha/100}{\alpha/100 + S_{H_2} - 1} \quad (A.7)$$

Annexe 2 : Caractéristiques et pré-conditionnement des membranes sPEEK, $sPSSO_2$ et Nafion®

Caractéristiques techniques

Les spécifications techniques des membranes sPEEK (E-750) et $sPSSO_2$ (ST-530) de *Fumatech* ainsi que celles des membranes Nafion® 212 de *Dupont* sont reportées ci-après :

Tableau A.1 : Caractéristiques des membranes sPEEK, $sPSSO_2$ et Nafion®212

	sPEEK	$sPSSO_2$	Nafion®212
CEI	1,35 meq.g^{-1}	1,84 meq.g^{-1}	0,95 meq.g^{-1}
Conductivité dans H_2O_{liq} à 25°C	15-17 mS.cm^{-1}	120 mS.cm^{-1}	98 mS.cm^{-1}
Epaisseur (membrane sèche)	45-55 µm	30 µm	~50 µm
Sorption dans H_2O_{liq}	~25-29%$_{wt}$ a)	~45%$_{wt}$ b)	~50%$_{wt}$ c)
Gonflement volumique dans H_2O_{liq} d) à 30°C	6%	15%	10%
80°C	8%	-	-
100°C	<10%	-	15%
Densité (membrane sèche)	1,2-1,3 g.cm^{-3}	1,3-1,4 g.cm^{-3}	-
Masse moléculaire M_w	>90000 g.mol^{-1}	>50000 g.mol^{-1}	-
Indice de polymolécularité	<2,5	-	-
Température de décomposition thermique e)	270-300°C	>250°C	-

a) A 20°C, par rapport à une membrane de référence séchée sous vide
b) A 25°C, par rapport à une membrane de référence séchée sous vide
c) A 100°C (1h d'immersion) par rapport à une membrane sèche
d) Par rapport à une membrane de référence stabilisée à 50%HR
e) Mesure sur une membrane sèche par Analyse ThermoGravimétrique (vitesse de chauffe 2K.min^{-1})

Conditionnement des membranes

Avant tout test, les membranes subissent un conditionnement acidifiant visant à échanger tous les sites sulfoniques sous forme H^+. Le protocole suivant a été appliqué :

Les membranes sPEEK et $sPSSO_2$ sont acidifiées pendant 4h dans H_2SO_4 1M à température ambiante et sont ensuite rincées 3 fois 1/2h dans de l'eau dé-ionisée. La membrane Nafion® est acidifiée dans HCl 1M à 70°C puis rincée de la même façon dans l'eau dé-ionisée. Environ 100ml de solution sont utilisés pour une membrane de 30cm^2.

Elles sont ensuite séchées sous vide environ 12h à température ambiante (vérification du séchage par pesées jusqu'à l'observation d'une masse stable) avant de mesurer leurs

dimensions à sec. A l'état sec, les membranes sont stockées dans des sachets en PEBD *Minigrip* à température et humidité ambiantes.

Avant leur vieillissement en phase liquide, les membranes sont conditionnées dans l'eau à 80°C pendant 1h. Rapidement leur gonflement atteint une valeur de 1,15. Ce conditionnement supplémentaire a pour but de s'affranchir du gonflement dans l'eau à 80°C pendant le vieillissement dans H_2O_2 liquide à 80°C. Il n'a malheureusement pas été assez long puisque le gonflement dans l'eau continue d'augmenter encore pendant plusieurs heures à 80°C. Les membranes dédiées à d'autres types de vieillissement (phase vapeur ou directement testées en pile) ne subissent pas de tel conditionnement dans l'eau en température, leur gonflement en phase vapeur étant limité.

Annexe 3 : Courbes de sorption à 25°C du sPEEK vierge sous formes H^+ et Cs^+

Le dispositif utilisé est un *VTI SGA-100 Symmetric Vapor Sorption Analyzer*.

Avant la mesure on impose un séchage à 25°C durant 10h. Une fois le poids sec atteint, l'absorption commence avec un taux d'humidité allant de 0% a 90% par paliers de 10%. La température est maintenue à 25°C. Le critère d'équilibre est établi lorsque la variation massique ne dépasse pas 0,001% pendant 1h. Si le poids d'équilibre n'est pas atteint au bout de 10h, le programme a pour consigne d'atteindre la valeur d'humidité relative supérieure.

Les courbes de sorptions obtenues pour un sPEEK vierge échangé H^+ et un sPEEK vierge échangé Cs^+ sont présentées dans la Fig.A.1.

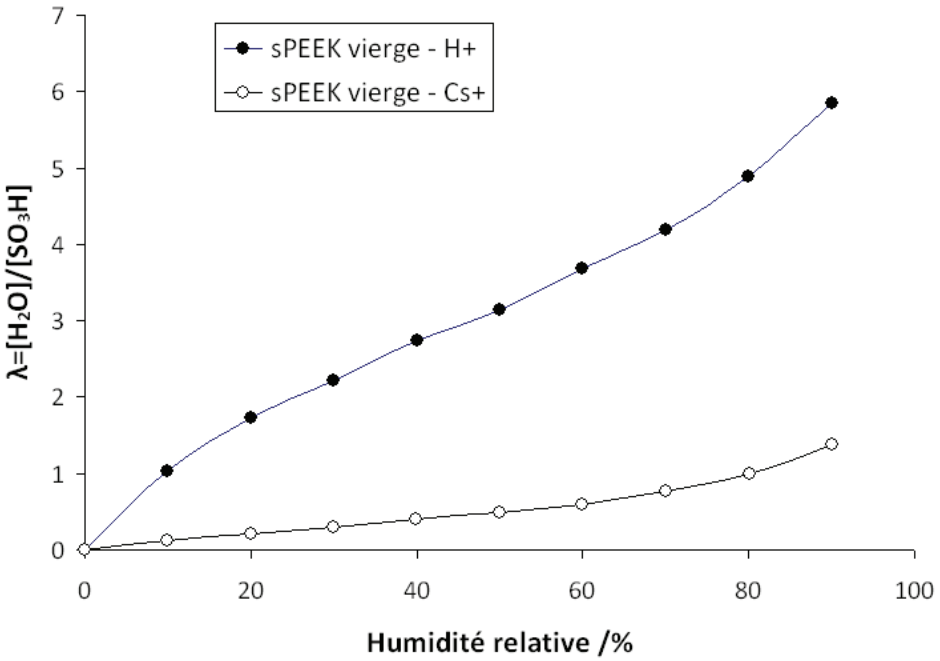


Figure A.1 : Courbes de sorption à 25°C obtenues sur des membranes sPEEK vierges échangées H^+ et Cs^+

Annexe 4 : Protocole de vieillissement *ex situ*

La cellule de vieillissement est une cellule en verre dans laquelle circule une solution d'H_2O_2 renouvelée en permanence à un débit suffisant pour maintenir constante sa concentration en oxydant. La cellule possède une double-enveloppe dans laquelle circule de l'eau thermostatée qui régule la température du système. Les membranes sont soutenues par un support en Téflon® pendant leur vieillissement.

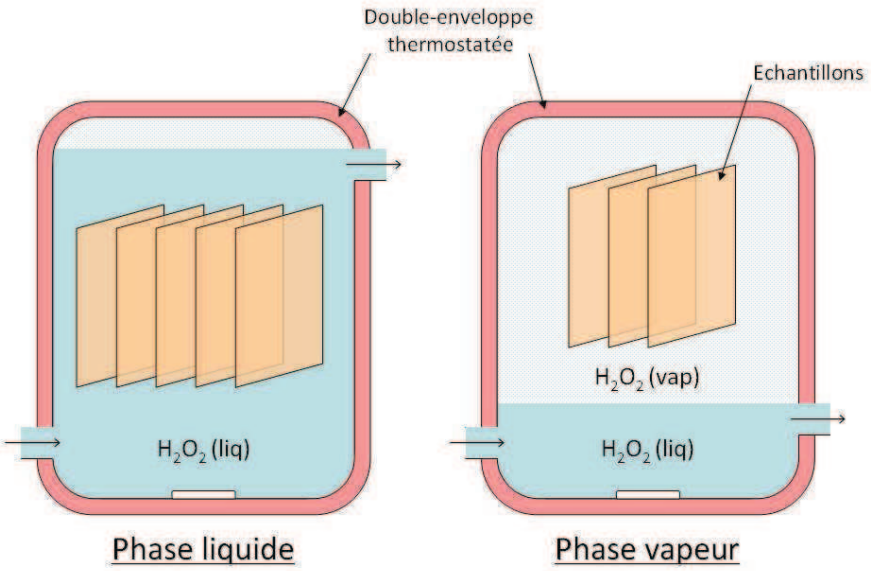


Figure A.2 : Schémas des méthodes de vieillissement à [H_2O_2] constante, utilisées en phase liquide et vapeur

Vieillissement en phase liquide

Le vieillissement en phase liquide est effectué à 80°C et pour une concentration de H_2O_2 de 0,05%$_{wt}$, concentration représentative de celle trouvée en pile en phase liquide [2]. 5 membranes sont placées dans la cellule de vieillissement et prélevées successivement aux temps de vieillissement choisis (typiquement un prélèvement par jour). En sortie de cellule, les membranes vieillies sont rincées à l'eau dé-ionisée pour évacuer tout H_2O_2 résiduel et ainsi stopper la dégradation. 5 membranes témoins sont immergées en parallèle dans de l'eau ultra-pure à 80°C pendant 1, 2, 3, 4 et 5 jours (« blancs »).

Vieillissement en phase vapeur

Le vieillissement en phase vapeur (100%HR) est effectué à 80°C pour deux concentrations d'H_2O_2 : 0,2 et 1,0%$_{wt}$. Ces concentrations en H_2O_2 correspondent à la concentration de la solution d'H_2O_2 circulant sous les membranes. Les durées de vieillissement pour chaque concentration sont de 1 à 3 jours. Un seul blanc est réalisé en vapeur d'eau 100%HR à 80°C pendant 3 jours dans la même cellule.

Annexe 5 : Méthodes de caractérisation

Spectroscopie InfraRouge

L'acquisition des spectres (en transmission et ATR) est réalisée sur un spectromètre *Nicolet Magna System 750*. En mode ATR, le dispositif utilisé est le *Golden Gate* équipé d'un cristal de diamant, ce qui permet d'analyser une profondeur d'échantillon de 1 à 2µm.

Les spectres sont enregistrés avec une résolution de $4cm^{-1}$ et résultent de la co-addition de 32 spectres.

Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)

L'appareil utilisé est un *HPLC Waters 515* équipé de deux colonnes (*PLgel Mixed-D36* et *PLgel Mixed-D37*) montées en série et thermostatées à 70°C. Deux détecteurs sont utilisés : un détecteur réfractométrique (*WYATT Optilab rEX* à 25°C et 658nm) et un détecteur à diffusion de lumière (*WYATT Minidawn TREOS* à 658nm). Le changement de tubes inter-colonne et inter-détecteur a eu lieu entre les deux séries de mesures, ce qui ne permet pas de comparer directement les volumes d'élution.

Les échantillons sont solubilisés dans du DMF auquel a été ajouté 0,05M de LiBr pour écranter les interactions ioniques interchaînes. Le mélange est chauffé (utilisation d'un décapeur thermique, température >80°C) et filtré avant injection (préfiltre en PTFE 0,45µm). Quelques fois (pour les membranes les moins vieillies) la solution obtenue est très visqueuse et bouche partiellement le préfiltre. Par conséquent les très hautes masses moléculaires (agrégats ou microgels) ne sont pas analysées et la masse molaire moyenne obtenue est sous-estimée.

Les masses molaires moyennes en nombre sont calculées à partir d'une courbe d'étalonnage (échantillons de PolyStyrène) permettant d'associer une masse molaire à un volume d'élution.

Essais de traction

Les essais de traction sont effectués sur une machine d'essai bicolonne 4465 d'*Instron*.

Afin de mieux fixer la membrane dans les mors, ces derniers sont recouverts d'une membrane Nafion®, ce qui leur procure une meilleure adhérence.

Pour chaque membrane testée, 5 échantillons sont découpés, de largeur 4mm et de longueur 36mm. La longueur utile entre-mors est de 20mm.

Ces essais de traction sont effectués, à température et humidité ambiantes, avec une vitesse de traverse de 10mm.min^{-1}. Les propriétés mécaniques étant très dépendantes de la température et de l'humidité relative, les membranes ont été maintenues à température ambiante et humidité relative constantes pendant plusieurs jours avant tout essai.

L'allure générale d'une courbe contrainte-déformation du sPEEK et ses points caractéristiques sont présentés dans la figure A.3. Le module d'Young (E) correspond à la pente de la courbe aux petites déformations, lorsque les déformations sont purement élastiques. L'évolution de la contrainte est linéaire jusqu'à une contrainte seuil à partir de laquelle le matériau commence à se déformer de façon plastique, appelé seuil d'écoulement. On mesure alors la contrainte et la déformation au seuil d'écoulement, respectivement σ_e et ε_e. Le module de plasticité (H) correspond à la pente de la courbe dans la zone d'écoulement, avant la rupture de l'éprouvette où sont mesurés la contrainte à la rupture (σ_r) et la déformation à la rupture (ε_r).

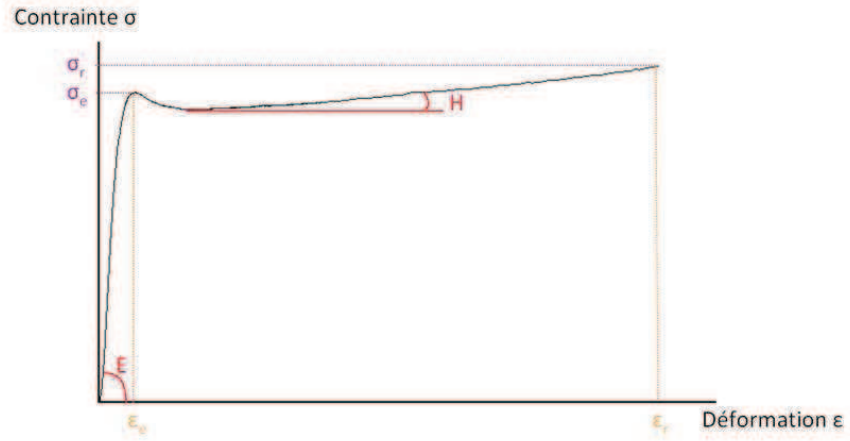


Figure A.3 : Courbe contrainte-déformation caractéristique de la membrane sPEEK.

Analyse Mécanique Dynamique

Les éprouvettes sont découpées sous forme de rectangles de 5x20mm à l'état hydraté. Elles sont ensuite séchées sous vide à température ambiante où elles se rétractent légèrement.

L'appareil d'analyse mécanique dynamique utilisé est un Q800 de chez *TA Instruments*.

Les membranes sont analysées dans un mors adapté à l'étude en tension de films minces. La sollicitation dynamique correspond à une déformation de 0,05%$_{wt}$ de la longueur de

l'échantillon entre mors (typiquement 5mm), à une fréquence de 1Hz. La réponse dynamique de l'échantillon est étudiée sur une rampe en température de 50 à 220°C, avec une vitesse de chauffe de 3°C.min^{-1}.

Gonflement en épaisseur

Le gonflement en épaisseur G de la membrane est calculé en mesurant l'épaisseur de la membrane avant et après vieillissement :

$$G = \frac{\text{Epaisseur}_{\text{finale}}}{\text{Epaisseur}_{\text{initiale}}} \quad \text{(A.8)}$$

L'évolution des deux autres dimensions de la membrane (longueur et largeur de l'échantillon) n'a pas été étudiée, car elle ne peut l'être pour tous les vieillissements. En effet, au-delà d'un certain degré de vieillissement (4 jours dans $H_2O_{2\ liq}$ 0,05%$_{wt}$, 2 jours dans $H_2O_{2\ vap}$ 1,0%$_{wt}$ à 80°C) la membrane vieillie est sous forme de lambeaux (impossible d'en mesurer la longueur et la largeur).

Conductivité

Les mesures de conductivité sont effectuées par spectroscopie d'impédance électrochimique. Le potentiostat utilisé est un *Autolab PGSTAT 30* couplé à une cellule de conductivité développée par le laboratoire. La cellule utilisée comporte deux mâchoires, sur chacune desquelles sont fixées 8 électrodes. Ces électrodes correspondent à des bandes d'or planes qui sont conductrices électroniques. L'or est préféré au platine pour des raisons de coût, tout en étant peu sensibles à l'oxydation.

La cellule est donc composée de plusieurs bandes d'or d'1mm de large en vis-à-vis (Fig.A.4.).

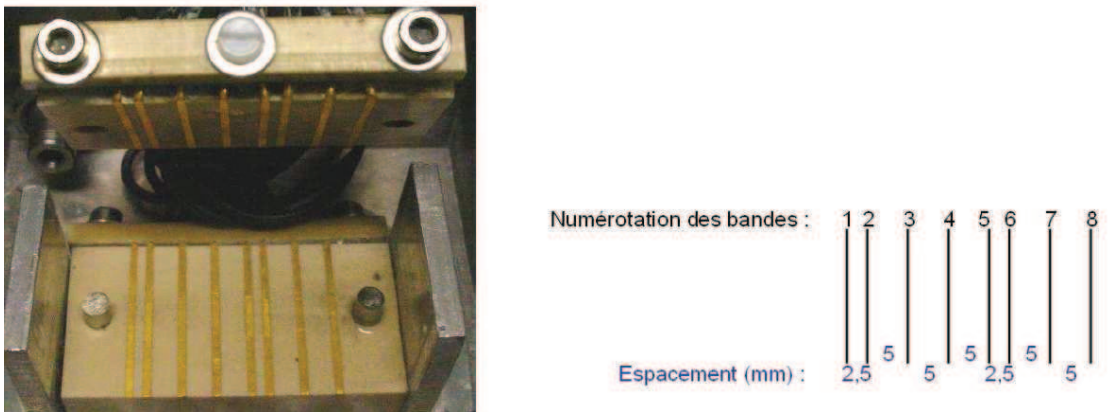


Figure A.4 : Cellule de conductivité

Après avoir placé une membrane entre les deux mâchoires de la cellule, plusieurs mesures entre deux bandes placées à différentes distances sont effectuées (bandes 2-4, 2-5 puis 3-5), afin de tester la reproductibilité de la mesure et d'avoir, en faisant la moyenne, une mesure fiable. Avant la mesure, les membranes sont stabilisées dans l'eau à température ambiante, afin qu'elles soient totalement humidifiées.

Les mesures d'impédance sont réalisées en appliquant une tension sinusoïdale de faible amplitude (0,05V). La réponse mesurée est une réponse en courant.

L'amplitude du courant ainsi que le déphasage permettent de remonter aux composantes réelles et imaginaires de l'impédance. On représente alors le graphique de l'impédance complexe du système dans le plan de Nyquist, qui correspond à l'évolution de la partie imaginaire -Im(Z) de l'impédance en ordonnée en fonction de la partie réelle Re(Z) en abscisse.

La valeur de la résistance de la membrane est obtenue à partir de la partie réelle Re(Z) lorsque -Im(Z)=0 pour les plus hautes fréquences.

La conductivité σ est calculée à partir de la relation suivante

$$\sigma = \frac{l}{R.S} \quad \text{(A.9)}$$

où l est la longueur entre deux bandes, R la résistance et S la section de la membrane.

La gamme de fréquence s'étale de 100 à 500000Hz.

Diffusion des Rayons X aux Petits Angles (SAXS)

La série d'analyses sur le gonflement du sPEEK dans l'eau liquide et vapeur a été effectuée sur la ligne ID02 de l'*European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) à Grenoble. L'énergie des rayons X est de 12,5keV, ce qui correspond à une longueur d'onde λ de 1Å. La gamme de q est de 0,1 à 5nm^{-1} et la distance échantillon-détecteur est de 1m.

Dans les deux cas, le Lupolen™ et le cristal d'argent (Behenate) sont respectivement utilisés pour calibrer l'échelle de l'intensité diffusée et l'échelle de vecteur de diffusion. Pour toutes les analyses, l'échantillon est placé dans une cellule étanchéifiée par des membranes Kapton®. Afin d'analyser uniquement le signal de la membrane, le spectre d'une cellule vide (seulement 2 membranes Kapton® fermant la cellule sont traversées par le faisceau) est enregistré puis soustrait au spectre de la membrane analysée dans la cellule.

Annexe 6 : Attribution des bandes de vibration IR de la membrane sPEEK

Nombre d'onde /cm^{-1}	Attribution	Références
3500-3200	ν(O-H) des groupes sulfoniques interagissant avec l'eau	[3-5]
3150-3000	ν(C-H) des noyaux aromatiques	[3, 5]
1646	ν(C=O) de la liaison cétone	[3, 6-9]
1594 et 1488	ν(C=C) des noyaux aromatiques	[3, 8, 10]
1251 et 1218	ν(Ar-O-Ar) de la liaison éther	[3, 11]
1184, 1078, 1012	ν(O=S=O) des groupes sulfoniques	[4-8, 12-14]
838	δ(C-H) des noyaux aromatiques tri-substitués	[10]
767	δ(C-H) des noyaux aromatiques mono-substitués	[10]

Annexe 7 : Non-élution des produits de dégradation lors d'une immersion dans l'eau à l'ambiante

Lors d'un vieillissement de la membrane sPEEK en phase vapeur, le gonflement limité rend peu probable l'élution des produits de dégradation. Cependant, des caractérisations telles que la mesure de la conductivité nécessitent de plonger la membrane dans de l'eau liquide. Il est donc nécessaire de vérifier que les produits de dégradation contenant les groupes SO_3H, donc les plus hydrophiles, ne sont pas élués pendant cette période d'immersion, ce qui induirait une chute de la conductivité mesurée.

Un échantillon de chaque membrane vieillie est donc plongé (lavage) dans l'eau dé-ionisée à température ambiante pendant un temps volontairement plus long (3 jours) que l'immersion dans l'eau qui précède la mesure de conductivité (1h). Les membranes ainsi lavées sont caractérisées par CES.

Les chromatogrammes obtenus sont présentés en Fig.A.5 et sont superposés à ceux correspondant aux membranes non lavées. Pour plus de clarté, seuls les résultats d'une membrane vierge et des membranes vieillies en phase vapeur pendant 3 jours (vierge ; $H_2O_{2\,vap}$ 0,2%$_{wt}$ 3j ; $H_2O_{2\,vap}$ 1,0%$_{wt}$ 3j) sont présentés.

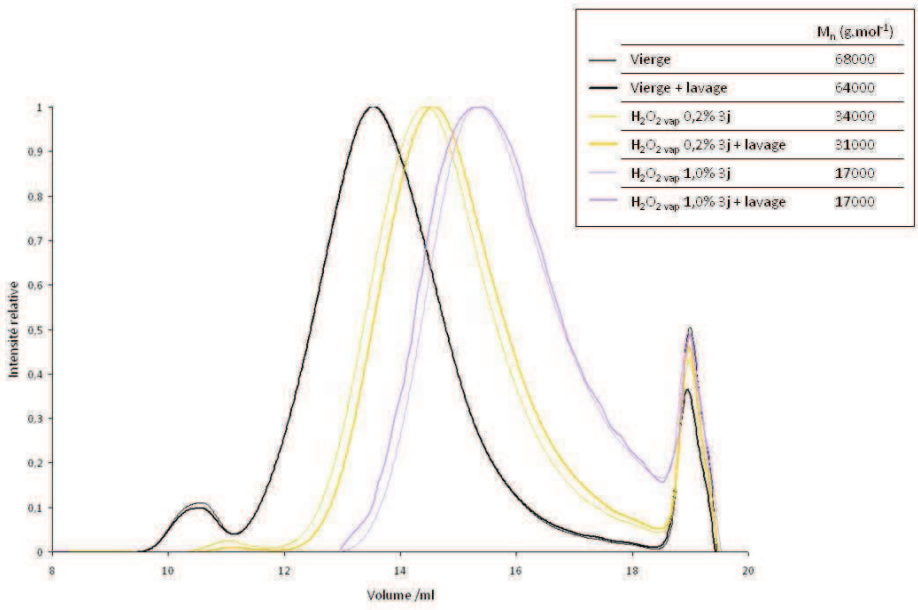


Figure A.5 : Comparaison des chromatogrammes obtenus avant et après lavage dans l'eau à température ambiante

Les chromatogrammes des membranes lavées se superposent, aux incertitudes expérimentales près, à ceux des membranes non-lavées, fournissant donc la preuve d'une absence d'élution des produits de dégradation lors de l'immersion des membranes dans l'eau à température ambiante.

Références

[1] F.N. Buchi and S. Srinivasan, Operating Proton Exchange Membrane Fuel Cells Without External Humidification of the Reactant Gases. Journal of The Electrochemical Society, 1997. 144(8): p. 2767-2772.

[2] C. Perrot, et al., Aging mechanism of Sulfonated poly(aryl ether ketone) (sPAEK) in an hydroperoxide solution and in fuel cell. J. Power Sources, 2010. 195(2): p. 493-502.

[3] D. Lin-Vien, et al., The Handbook of Infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules. 1991.

[4] X. Shang, S. Fang, and Y. Meng, Synthesis and characterization of poly(arylene ether ketone) with sulfonated fluorene pendants for proton exchange membrane. Journal of Membrane Science, 2007. 297(1-2): p. 90-97.

[5] V.R. Hande, et al., Crosslinking of sulphonated poly (ether ether ketone) using aromatic bis(hydroxymethyl) compound. Journal of Membrane Science, 2008. 322(1): p. 67-73.

[6] B. Liu, et al., Fluorenyl-containing sulfonated poly(aryl ether ether ketone ketone)s (SPFEEKK) for fuel cell applications. Journal of Membrane Science, 2006. 280(1-2): p. 54-64.

[7] C. Zhao, et al., Sulfonated poly(arylene ether ketone)s prepared by direct copolymerization as proton exchange membranes: Synthesis and comparative investigation on transport properties. J. Appl. Polym. Sci., 2008. 108(1): p. 671-680.

[8] X. Huang, et al., Preparation of highly H+ permeable sulfonated poly(ether ether ketone) cation exchange membranes and their applications in electro-generation of thioglycolic acid. Polymer International, 2009. 58(7): p. 715-719.

[9] S.X. Xu, et al., Synthesis and characterization of poly(p-phenylene sulfide sulfone/ketone) copolymer. Polymer Bulletin, 2005. 54(4-5): p. 251-261.

[10] U.M. Weigel and R. Herges, Automatic interpretation of infrared spectra: recognition of aromatic substitution patterns using neural networks. Journal of Chemical Information and Computer Sciences, 1992. 32(6): p. 723-731.

[11] Y.-S. Ye, et al., Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes crosslinked with sulfonic acid containing benzoxazine monomer as proton exchange membranes. Polymer, 2009. 50(14): p. 3196-3203.

[12] X. Li, et al., Preparation and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone ketone) proton exchange membranes for fuel cell application. Journal of Membrane Science, 2005. 255(1-2): p. 149-155.

[13] C. Zhao, et al., Synthesis of the block sulfonated poly(ether ether ketone)s (S-PEEKs) materials for proton exchange membrane. Journal of Membrane Science, 2006. 280(1-2): p. 643-650.

[14] S. Zhong, C. Liu, and H. Na, Preparation and properties of UV irradiation-induced crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes. Journal of Membrane Science, 2009. 326(2): p. 400-407.

Influence des conditions de fonctionnement de la pile à combustible sur les performances du dispositif et la durabilité de la membrane

La pile à combustible comme moyen de production d'énergie propre et durable participera à la protection de l'écosystème en permettant à la filière hydrogène d'offrir une alternative aux énergies fossiles avant leur total épuisement. Cependant une baisse des coûts et une plus grande durabilité sont indispensables pour ces systèmes et notamment le cœur de pile, constitué d'un assemblage membrane-électrodes (AME).
Cette étude a été menée sur une membrane alternative poly-aromatique sulfonée : le PolyEtherEtherCétone sulfoné, ou sPEEK. Cette membrane, qui n'offre qu'une stabilité chimique médiocre, a l'avantage d'offrir une bien meilleure tenue thermomécanique que la membrane de référence Nafion®.
Le but de cette étude fut donc d'évaluer l'influence des conditions de fonctionnement sur les performances de la pile utilisant une membrane sPEEK, dans le but de les améliorer, mais aussi de mieux comprendre l'impact du vieillissement chimique de cette membrane sur ses propriétés physicochimiques et sur ses performances en pile.
Ce travail fut réalisé en deux temps. Tout d'abord l'étude du comportement de la membrane sPEEK en pile pour différentes conditions d'utilisation a montré que le transport de l'eau dans l'AME est un point déterminant des performances de la pile. En effet une très forte hétérogénéité de fonctionnement imputable à la mauvaise répartition de l'eau dans la membrane sPEEK a été observé, aboutissant à des performances fortement dégradées par rapport à celles du Nafion®. Le diagnostic *in situ* de la dégradation de la membrane étant difficile et le système particulièrement complexe, il fut ensuite décidé d'étudier *ex situ* le vieillissement chimique de la membrane (dans des conditions de laboratoire). Les membranes vieillies sous l'action de H_2O_2 (oxydant responsable du vieillissement chimique des membranes en pile) ont ensuite été caractérisées et enfin testées en pile. Il apparaît que le vieillissement chimique résulte en des coupures des chaînes polymère, qui induisent une augmentation du gonflement de la membrane. Pour de forts vieillissements, ces coupures de chaînes entraînent une perte de la tenue mécanique de la membrane, incompatible avec une utilisation en pile. Cependant, pour des vieillissements contrôlés (très faible degré d'avancement), les modifications chimiques induites permettent un meilleur gonflement de la membrane qui résulte en une augmentation de sa conductivité ainsi qu'un meilleur transport de l'eau en pile, permettant d'obtenir des performances comparables à celles du Nafion®.

Mots-clés :
Pile à combustible, Conditions opératoire, Stœchiométrie des gaz, Performances, Electrolyte polymère, Poly-aromatiques, Vieillissement chimique, Gestion de l'eau, Structure

Influence of operating conditions on fuel cell performance and membrane durability

Fuel cells as production system of clean and sustainable energy will help to protect our ecosystem by providing an alternative to fossil fuels before their total exhaustion. However, lower costs and a greater durability are needed for these systems and more particularly the center of the cell, naming the membrane-electrodes assembly (MEA).
This study was performed on a sulfonated poly-aromatic membrane: sulfonated polyetheretherketone, or sPEEK. This alternative membrane, which possesses only poor chemical stability, offers a much better thermomechanical behavior than Nafion®, the reference membrane.
Aim of this study was first to understand the impact of operating conditions on fuel cell performance, for a sPEEK membrane, in order to improve performance, but also to better understand the impact of the membrane chemical aging onto its physicochemical properties and the resulting fuel cell performance. First the behavior of sPEEK in fuel cell for different operating conditions showed that water transport in the MEA is critical for fuel cell performance. Indeed a very high heterogeneity of operation due to slow water transport in the sPEEK membrane was observed, resulting in a major drop of fuel cell performance compared with what observed using Nafion®. As *in situ* diagnosis of membrane degradation is difficult and the system particularly complex, it was then decided to study *ex situ* the chemical aging of the membrane (laboratory conditions). Aged membranes under the action of H_2O_2 (oxidative responsible for the *in situ* chemical aging of the membranes) were characterized and finally tested in fuel cell. It appears that the chemical aging results in chains scissions, which induce an increase of the membrane swelling. For too much aging, these chains scissions result in the membrane loss of mechanical strength, incompatible with their use in fuel cell. However, for controlled aging (very low degradation), the induced chemical changes allow better swelling of the membrane resulting in an increase of the conductivity and better water transport in the MEA, making it possible to reach, with sPEEK, as good performance as with the use of Nafion®.

Key-words :
Fuel cell, Operating conditions, Gas stoichiometry, Performance, Polymer electrolyte, Poly-aromatics, Chemical aging, Water management, Structure