



HAL
open science

Nouvelles Membranes Conductrices Protoniques à base de Polymères Perfluorosulfonés Acides pour Application Pile à Combustible

Adrien Guimet

► **To cite this version:**

Adrien Guimet. Nouvelles Membranes Conductrices Protoniques à base de Polymères Perfluorosulfonés Acides pour Application Pile à Combustible. Polymères. Université de Cergy Pontoise, 2015. Français. NNT: 2015CERG0767 . tel-01341645

HAL Id: tel-01341645

<https://theses.hal.science/tel-01341645>

Submitted on 4 Jul 2016

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.



Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie

Université de Cergy-Pontoise

Thèse

présentée pour obtention du grade de docteur de l'Université de Cergy-Pontoise

Spécialité : Chimie des Polymères

Nouvelles Membranes Conductrices Protoniques à base de Polymères Perfluorosulfonés Acide pour l'Application Pile à Combustible

Adrien Guimet

Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces, Université de Cergy-Pontoise
Laboratoire des Composants pour Pile à Combustible PEM, CEA de Grenoble

Soutenance prévue le 02/04/2015 devant le jury composé de :

Cristina IOJOIU, CNRS – Grenoble INP - LEPMI

Gérard GEBEL, CEA – Direction Scientifique LITEN

Gérald POURCELLY, Université de Montpellier 2 – IEM

Linda CHIKH, Université de Cergy-Pontoise – LPPI

Arnaud MORIN, CEA – LCPEM

Odile FICHET, Université de Cergy-Pontoise – LPPI

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères et des Interfaces (LPPI) et le CEA de Grenoble, Laboratoire des Composés PEM (LCPEM). Je tiens donc à exprimer mes remerciements au Pr. Frédéric VIDAL, au Pr. Odile FICHET, à M. Olivier LEMAIRE et M. Pierre-André JACQUES pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires.

Tout d'abord, j'adresse mes sincères remerciements au Pr. Gérard POURCELLY qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, au Dr. Cristina IOJOIU et au Dr. Gérard GEBEL qui ont accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit, pour leurs remarques constructives et pour leur participation au jury.

Cette thèse a été effectuée sous la direction du Pr. Odile Fichet, du Maître de Conférences Linda Chikh et de l'Ingénieur-Chercheur Arnaud Morin. Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir accordé leur confiance, pour leur disponibilité et pour leur soutien pendant toute la durée de ma thèse. J'exprime ma gratitude pour leur générosité scientifique et humaine et pour m'avoir fait bénéficier de toutes leurs compétences qui m'ont permis de faire face avec succès à de nombreuses difficultés expérimentales.

J'exprime mes sincères remerciements aux personnes qui ont participé au bon déroulement de cette thèse et à leur contribution scientifique : Mme. Emilie DUBARD pour m'avoir formé pour les mesures de densité et de sorption d'eau en phase vapeur, Mme. Dominique THOBY pour toute son aide pour les mesures de CEI et pour tous ces conseils.

J'exprime ma profonde gratitude à toutes les personnes que j'ai cotoyé durant cette thèse aussi bien au LPPI (permanents, post-doc, ingénieurs, stagiaires) qu'au CEA (permanents et non permanents), et qui ont participé au bon déroulement de cette thèse que ce soit humainement et scientifiquement. Je ne citerai pas les noms par peur d'en oublier. Merci à tous.

Enfin, un énorme merci aux thésards des différentes promotions que j'ai eu la chance de connaître et qui m'ont permis de passer trois superbes années. MERCI pour tout.

Sommaire

Introduction Générale 13

Chapitre 1 : Etude Bibliographique 19

I. Pile à combustible.....	20
I.1. Définition.....	20
I.2. Fonctionnement de la pile PEMFC.....	22
I.3. Les composants de la pile PEMFC.....	23
I.3.1. Les plaques bipolaires.....	23
I.3.2. Les électrodes.....	24
I.3.3. La membrane.....	24
II. Membranes pour pile à combustible PEMFC.....	26
II.1. Membranes de référence.....	26
II.2. Membranes alternatives.....	30
III. Association de polymères à base de PFSA.....	32
III.1. Séparation de phases.....	32
III.2. Mélange de polymères à base de PFSA.....	34
III.2.1. Polymère neutre fluoré.....	34
III.2.2. Polymère neutre non fluoré.....	36
III.2.3. Polymère conducteur protonique.....	39
III.2.4. Conclusion.....	44
IV. Architecture de Réseaux (Semi-)Interpénétrés de Polymères.....	45
IV.1. Définition.....	45
IV.2. Synthèse des (semi-)RIPs.....	46
IV.3. Séparation de phases.....	47
IV.4. Semi-RIPs à base de PFSA.....	48
IV.4.1. Réseau partenaire neutre fluoré.....	48
IV.4.2. Réseau partenaire neutre non fluoré.....	54
IV.4.3. Réseau partenaire conducteur protonique.....	58
IV.4.4. Conclusion.....	61

V. Conclusion.....	62
--------------------	----

Chapitre 2 : Elaboration des Matériaux 67

I. Choix des polyélectrolytes et caractérisations.....	69
I.1. Choix des polyélectrolytes.....	69
I.2. Conditions de mise en forme	70
I.3. Réticulation de l'Aquivion®	71
I.3.1. Capacité d'échange ionique	73
I.3.2. Absorption d'eau.....	74
I.3.3. Conductivité protonique.....	75
I.3.4. Propriétés thermomécaniques	76
I.3.5. Stabilité thermique	78
II. Mélange de polyélectrolytes.....	79
II.1. Elaboration des matériaux Aquivion/S-PEEK	79
II.2. Réticulation des matériaux Aquivion/S-PEEK	81
II.3. Propriétés mécaniques	82
II.3.1. Module de conservation et module de perte	83
II.3.2. Module d'Young.....	88
II.4. Conclusion.....	89
III. Membrane à architecture semi- RIP.....	90
III.1. Choix du réseau neutre partenaire.....	90
III.2. Synthèse du réseau simple FMD 700.....	94
III.2.1. Amorçage thermique	95
III.2.2. Amorçage photochimique	99
III.2.3. Effet de la concentration en fonctions réactives et en amorceur.....	101
III.2.4. Conclusion.....	103
III.3. (Semi-)RIPs polyélectrolyte/réseau fluoré.....	103
III.3.1. Synthèse des semi-RIPs polyélectrolyte/FMD 700.....	103
III.3.1.1. Mode Opératoire.....	104
l'immergeant en milieu aqueux acide.....	107
III.3.1.2. Mesure des fractions solubles.....	107
III.3.1.3. Nouveau solvant d'extraction	111

III.3.2. Propriétés mécaniques	113
III.3.2.1. Semi-RIPs Aquivion/FMD 700	114
III.3.2.2. Semi-RIPs S-PEEK/FMD 700.....	117
III.3.3. Module d'Young	118
IV. Conclusion.....	119

Chapitre 3 : Morphologie et propriétés fonctionnelles des matériaux 123

I. Propriétés de transports d'eau et des protons.....	124
I.1. Capacité d'échange ionique.....	124
I.2. Absorption d'eau	127
I.2.1. Absorption de l'eau liquide.....	127
I.2.2. Absorption de la vapeur d'eau	131
I.3. Conductivité protonique	133
I.4. Transport d'eau.....	140
I.4.1. Coefficient de diffusion équivalente	140
I.4.2. Coefficient d'électroosmose	143
I.5. Conclusion sur les propriétés de transports	146
II. Morphologie des différentes phases.....	147
II.1. Matériaux Aquivion/S-PEEK.....	148
II.2. Semi-RIPs Aquivion/FMD 700.....	151
II.3. Conclusion sur la morphologie des matériaux	153
III. Stabilités thermique et chimique.....	154
III.1. Stabilité thermique	154
III.1.1. Matériaux Aquivion/S-PEEK.....	154
III.1.2. Architecture semi-RIP.....	158
III.2. Stabilité chimique	159
III.2.1. Matériaux Aquivion/S-PEEK.....	160
III.2.2. Architecture semi-RIP	162
III.3. Conclusion sur les stabilités.....	164
V. Conclusion.....	165

Chapitre 4 : Applications..... 169

I. Méthodes de caractérisations électrochimiques des PEMFC.....	170
II. Caractérisation en pile à combustible PEMFC.....	172
II.1. Cellule PEMFC et Assemblage Membrane/Electrode	172
II.2. Conditions expérimentales	173
III. Résultats expérimentaux.....	175
III.1. Performances sous dioxygène.....	176
III.2. Performances sous air	181
III.2.1. Membrane Aquivion/S-PEEK.....	183
III.2.2. Membrane semi-RIPs Aquivion/FMD 700	184
III.2.3. Comparaison aux membranes commerciales	185
III.2.4. Effet de la température de fonctionnement	185
IV. Conclusion.....	192

Conclusion Générale 195

Partie Expérimentale 201

Annexes 219

Liste des Abréviations

1,3-BDSA	1,3-BenzèneDiSulfonyl Azide
AA	Acide Acrylique
AFC	Pile à Combustible Alcaline
AIBN	2,2'-AzobisIsoButyroNitrile
AME	Assemblage Membrane/Electrode
AMPS	Acide 2-Acrylamido-2-Méthyl-1-Propane Sulfonique
APTS	Acide Para-ToluèneSulfonique
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
ATR	Spectroscopie Infrarouge par Transmission
BAMBP	4,4'-Bis(Azido Méthyl) BiPhényle
BME	Benzoïne Méthyl Ether
BPDBA	4,4-BiPhényl DiBenzyl Azide
CEI	Capacité d'Echange Ionique
CO	Monoxyde de Carbone
CO₂	Dioxyde de Carbone
DAS	4,4'-DiAzostilbène-2,2'-diSulfonate de disodium
DEG	DiEthylène Glycol
DMAc	N,N-DiMéthylAcétamide
DMF	N,N-DiMéthylFormamide
DMFC	Pile à Combustible à Méthanol Direct
DMSO	DiMéthylSulfoxyde
DS	Degré de Sulfonation
DSC	Calorimétrie Différentielle à Balayage
DTMA	Analyses ThermoMécaniques Dynamiques
DVB	1,4-DiVinylBenzène
EDGMA	DiMéthacrylate d'Ethylène Glycol
EDX	Analyse Dispersive en Energie
EMA	MéthAcrylate d'Ethyle
FEP	FluoroEthylène Propylène
FMD 700	Fluorolink [®] MD 700
FPI	PolyImide Fluoré

GDL	Couche de Diffusion
GO	Oxyde de Graphène
HCl	Acide Chlorhydrique
HEDA	1,6-Hexanediol Ethoxylate DiAcrylate
HEMA	2-HydroxyEthyl MéthAcrylate
HFP	HexaFluoroPropylène
HPDA	1,6-Hexanediol Propoxylate DiAcrylate
HPSS	Sphères creuses de Silice
HR	Humidité Relative
IR-TF	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
MCFC	Pile à Combustible à Carbonate Fondu
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
NIL	NanoImprint Lithography
NMP	N-Méthyl-2-Pyrrolidone
OCV	Tension de Circuit Ouvert
OFHDA	2,2',3,3',4,4',5,5'-OctaFluoro-1,6-Hexane DiAcrylate
PAFC	Pile à Combustible à Acide Phosphorique
PAMPS	Poly(Acide 2-Acrylamido-2-Méthyl-1-Propane Sulfonique)
PBI	Poly(BenzImidazole)
PEG	Poly(Ethylène Glycol)
PEMFC	Membrane Echangeuse de Proton
PET	Poly(Téréphtalate d'Ethylène)
PFPE	PerFluoroPolyEther
PFSA	PerFluoroSulfoné Acide
POB	PerOxyde de Benzoyle
POE	Poly(Oxyde d'Ethylène)
POP	Poly(Oxyde de Propylène)
PSSA	Poly(Styrène Sulfonate Acide)
PVA	Alcool Poly(Vinylique)
PVDF	Poly(fluorure de vinylidène)
PVP	Poly(Vinyl Pyrrolidone)
PVPA	Poly(Vinyl Phosphonique Acide)
RIP	Réseaux Interpénétrés de Polymères

RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SALS	Diffusion Statique de la Lumière
SANS	Diffusion des Neutrons aux Petits Angles
SAS	2-propène-1-sulfonate de sodium
SAXS	Diffusion des Rayons X aux Petits Angles
Semi-RIP	Réseaux Semi-Interpénétrés de Polymères
SOFC	Pile à combustible à Oxyde Solide
S-PAEK	Poly(Aryl Ether Cétone) Sulfoné
S-PEEK	Poly(Ether Ether Cétone) Sulfoné
Tα	Température de Relaxation Mécanique
Td	Température de Dégradation à 5 % de perte de masse
Tg	Température de Transition Vitreuse
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
VDF	Fluorure de Vinylidène
VI	1-Vinylimidazole
wt%	Proportion Massique

Introduction Générale

Notre dépendance croissante vis-à-vis des hydrocarbures (pétrole, gaz naturel) ^[1] pour la production d'énergie électrique, mécanique ou encore thermique, est un problème majeur de notre société. En effet, les ressources d'hydrocarbures se raréfient et elles sont sujettes à de nombreuses incertitudes sur le plan politico-économique (approvisionnement, stockage, mouvance des prix, « crise pétrolière »). Par ailleurs, leur usage contribue de façon importante à la pollution puisque leur combustion émet des gaz à effet de serre, tel que le dioxyde de carbone qui ont un impact important sur l'environnement ^[2]. Il est donc aujourd'hui impératif de trouver de nouvelles sources d'énergie susceptibles de les remplacer.

Ces nouvelles ressources devront permettre la réduction des émissions de gaz à effet de serre, avoir des performances énergétiques au moins équivalentes à celles actuellement proposées par les hydrocarbures, être compétitives économiquement et utiliser un carburant abondant ^[3, 4]. Les solutions répondant au mieux à ces critères, aujourd'hui, sont les énergies renouvelables, comme l'éolien ou le solaire. Toutefois, ces sources d'énergie sont intermittentes et doivent être combinées à un système de stockage de l'énergie pour pallier leur discontinuité. Les difficultés techniques à surmonter sont donc celles inhérentes à la conversion et au stockage de l'énergie à grande échelle et de façon rentable.

Aujourd'hui, le stockage de l'énergie reste une problématique difficile et les possibilités envisagées sont les batteries, l'air comprimé, le barrage réversible ou l'hydrogène. La filière hydrogène fait partie des solutions prometteuses car l'hydrogène, combiné à l'oxygène sous forme d'eau, est très abondant sur Terre. Le dihydrogène lors de sa réaction de combustion directe avec le dioxygène, dégage une énergie de 120 MJ.kg^{-1} sous forme de chaleur, soit le double du méthane ou encore le triple de l'essence ^[5]. La filière hydrogène, dont le cycle est présenté sur la Figure 1, se positionne donc à la fois comme un vecteur d'énergie clé et une solution de stockage.

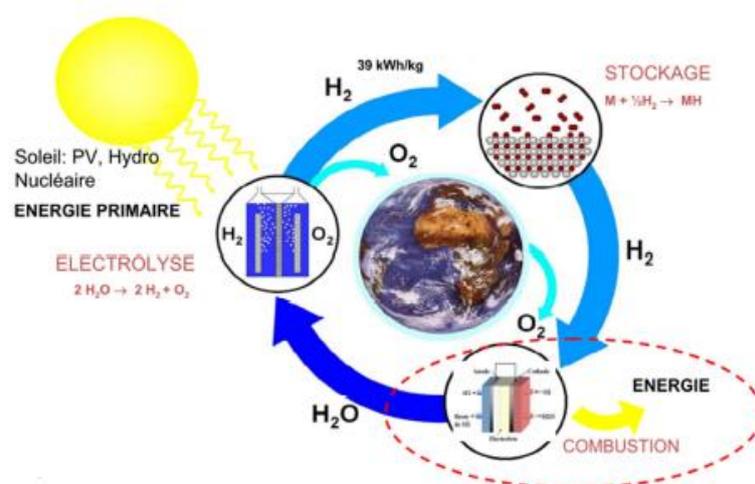


Figure 1 : Représentation schématique du cycle de la filière hydrogène ^[6].

Toutefois, un des verrous techniques concerne sa production réalisée actuellement en très grande majorité par reformage de gaz naturel qui est un procédé polluant. Les problématiques énergétique et environnementale ne sont alors que déplacées. Ainsi, l'hydrogène ne participera à la transition énergétique vers un monde décarboné que s'il est produit, par exemple, par électrolyse de l'eau à partir d'énergie renouvelable.

Dans cette filière hydrogène, le convertisseur d'énergie privilégié est la pile à combustible. Il permet de convertir une énergie chimique en énergie électrique par une conversion directe du dihydrogène stocké et du dioxygène (atmosphérique, en général) en eau. Parmi ces piles, les piles à membrane polymère (PEMFC) sont les plus appréciées. Même si elles sont proches de l'industrialisation dans certains secteurs d'application, leur fabrication demeure un défi pour un marché grand public comme l'automobile. Idéalement, pour ce marché, la pile PEMFC devrait fonctionner en gaz secs entre -20 et 120 °C, avoir une durée de vie d'environ 5000 heures et supporter 10 000 cycles marche/arrêt. L'application stationnaire/cogénération requiert, quant à elle, une température de fonctionnement supérieure à 100 °C et une durée de vie de l'ordre de 40 000 heures ^[7]. Elle constitue également un marché potentiel très important, notamment en vue de décentraliser la production d'énergie. La gestion de l'eau (hydratation de la membrane, répartition homogène de l'humidité relative) dans la pile, leur durée de vie et les coûts de fabrication doivent toutefois être améliorés (coût actuel : 50 \$/W pour 500 000 unités/an ^[8]). Ce dernier point implique de simplifier les procédés de fabrication des composants de la pile, notamment des cœurs de pile, et de diminuer les coûts des matériaux, particulièrement celui de l'électrolyte solide polymère.

Ainsi de nombreux laboratoires dans le monde tentent d'améliorer la technologie, les performances et la durée de vie des piles à combustible. Le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives) est l'un des acteurs impliqués dans cette dynamique autour des énergies renouvelables en général et de la filière hydrogène en particulier. Il fournit aujourd'hui les moyens d'optimiser, mais également de développer à l'échelle industrielle, la pile à combustible. En relation avec les entreprises et les universités, il étudie et optimise les composants des piles ainsi que leur production en lignes pilotes,

Mes travaux de thèse s'inscrivent dans cette optique. Ils ont été cofinancés par le CEA et l'Université de Cergy-Pontoise (UCP). Ils ont été menés, à part égale, au sein du Laboratoire des Composants pour Pile à combustible PEM (CEA - LCPEM) qui a une expertise dans le développement des composants (catalyseurs, couches actives, couches de diffusion) de l'échelle laboratoire à l'échelle du prototype (monocellule de pile à combustible) et dans la caractérisation électrochimique en pile à combustible, et du Laboratoire de Physicochimie des Polymères et Interfaces (UCP - LPPI) qui bénéficie d'un savoir-faire dans l'élaboration et la caractérisation de matériaux polymères pour différentes applications (piles à combustible, batteries, photovoltaïque, actionneurs...).

L'objectif de mes travaux de thèse était d'élaborer de nouvelles membranes conductrices protoniques à base d'ionomères perfluorosulfonés acides (PFSA) pour l'application pile à combustible. Plus particulièrement, le but était d'améliorer les propriétés thermomécaniques des PFSA tout en conservant leurs propriétés intrinsèques en pile à combustible. Pour cela, deux approches ont été utilisées. La première a consisté à mélanger un PFSA avec un polymère aromatique hydrogéné sulfoné. La seconde a concerné l'association, dans une architecture Réseaux (semi-)Interpénétrés de Polymères ((semi-)RIP), d'un PFSA avec un réseau de polymère neutre fluoré.

Ce manuscrit de thèse se décompose en quatre chapitres.

Le premier présente les différents types de piles à combustible et leur principe de fonctionnement. Un état de l'art sur les membranes à base de mélanges de polymères linéaires et à architecture (semi-)RIP contenant un PFSA qui sont utilisées dans ces technologies est développé. Leur élaboration et leurs caractéristiques seront décrites et, plus particulièrement, leur morphologie, leur conductivité protonique, et leurs performances en pile.

Le second chapitre est consacré à l'élaboration de nouvelles membranes polymères à partir de mélanges de polymères et d'architecture semi-RIP comme précédemment mentionné. Une

fois leur synthèse au point, les propriétés mécaniques de ces nouvelles membranes seront plus particulièrement étudiées afin de déterminer si elles ont bien été renforcées.

Dans le troisième chapitre, les autres propriétés de ces membranes polymères seront caractérisées afin de déterminer leurs potentialités pour l'application visée. Ainsi, leur capacité d'échange ionique, leurs propriétés d'absorption d'eau et de transport d'eau et de proton, et leurs stabilités thermique et chimique seront évaluées. Leurs morphologies seront également identifiées afin d'établir une relation entre propriétés et structure.

Enfin, le dernier chapitre porte sur l'intégration et les performances de ces nouveaux matériaux comme membranes pour pile à combustible afin d'étudier leur comportement en conditions réelles d'utilisation.

¹ International Energy Agency, Key World Energy Statistics, 2013

² F. Ouradou, F. Wong, D. Delalande, A. Delbosc, Chiffres clés du climat, Janvier 2012

³ J. Fouletier, Piles à combustible, Actualité Chimique, Mars 2002, 138-143

⁴ M. Boudellal, La pile à combustible, Technique et ingénierie, Dunod. 2007

⁵ Clefs CEA, n°50-51, Hiver 2004-2005

⁶ J.M. Tarascon, Piles à combustible et les différentes filières, 2011, Collège de France

⁷ DOE, Technical Targets for Membranes: Stationnary.

http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/technical_targets_membr_stat.pdf

⁸ B.D. James, A.B. Spisak, Mass Production Cost Estimation of Direct H₂ PEM Fuel Cell Systems for Transportation Applications : 2012 Update. 1-62

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

I. Pile à combustible.....	20
I.1. Définition.....	20
I.2. Fonctionnement de la pile PEMFC	22
I.3. Les composants de la pile PEMFC.....	23
I.3.1. Les plaques bipolaires.....	23
I.3.2. Les électrodes	24
I.3.3. La membrane	24
II. Membranes pour pile à combustible PEMFC.....	26
II.1. Membranes de référence	26
II.2. Membranes alternatives	30
III. Association de polymères à base de PFSA.....	32
III.1. Séparation de phases.....	32
III.2. Mélange de polymères à base de PFSA.....	34
III.2.1. Polymère neutre fluoré.....	34
III.2.2. Polymère neutre non fluoré.....	36
III.2.3. Polymère conducteur protonique	39
III.2.4. Conclusion	44
IV. Architecture de Réseaux (Semi-)Interpénétrés de Polymères.....	45
IV.1. Définition.....	45
IV.2. Synthèse des (semi-)RIPs	46
IV.3. Séparation de phases.....	47
IV.4. Semi-RIPs à base de PFSA.....	48
IV.4.1. Réseau partenaire neutre fluoré	48
IV.4.2. Réseau partenaire neutre non fluoré	54
IV.4.3. Réseau partenaire conducteur protonique.....	58
IV.4.4. Conclusion	61
V. Conclusion.....	62

Le convertisseur d'énergie privilégié de la filière hydrogène est la pile à combustible à membrane échangeuse de protons. L'un des constituants principal de celle-ci est la membrane électrolyte qui permet le transfert des ions et de l'eau d'une électrode à l'autre. Comme mentionné dans l'introduction générale, des recherches sont menées sur cet électrolyte solide afin notamment d'élargir sa gamme de température d'utilisation ainsi que sa durée de vie en fonctionnement et ses propriétés de transports en conditions asséchantes.

A l'heure actuelle, les PEMFC les plus avancées, qu'elles soient disponibles commercialement ou intégrées dans des démonstrateurs, sont réalisées avec des électrolytes polymères perfluorosulfonés de type Nafion[®], Aquivion[®], Gore select, Asahi glass, 3M ou Fumapem-E. Toutefois, aucune de ces membranes ne présente l'ensemble des propriétés requises. En effet, bien qu'elles offrent actuellement les meilleures performances et durée de vie, leur température maximale d'utilisation est de l'ordre de 80 °C. Au-dessus de cette température, leurs propriétés mécaniques s'effondrent et, alimentées par des gaz faiblement humidifiés, leur conductivité protonique diminue. Par ailleurs, les membranes se dégradent en raison des attaques chimiques par les radicaux libres générés dans la pile mais surtout à cause de la fatigue mécanique engendrée par les successions de gonflement/dégonflement lors des cycles marche/arrêt.

Après une description du principe et des différentes piles à combustible, l'étude bibliographique qui suit présente les membranes de références utilisées dans le domaine de la pile à combustible et les voies d'amélioration qui ont été envisagées. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à deux d'entre elles. Ainsi, dans un premier temps, un état de l'art des simples mélanges de polymères à base de PFSA sera présenté. Après la description du procédé d'élaboration, les caractéristiques de ces associations de polymères seront détaillées. L'accent sera plus particulièrement mis sur leur morphologie, leur conductivité protonique et leurs performances en pile. Dans un second temps, une démarche identique a été conduite pour les membranes polymères à architecture semi-RIP à base de PFSA.

I. Pile à combustible

I.1. Définition

La pile à combustible est un système électrochimique qui convertit de façon continue l'énergie chimique d'une réaction de combustion en énergie électrique. La pile est constituée d'une anode et d'une cathode séparées par un électrolyte solide. Les réactions d'oxydoréduction qui se déroulent aux électrodes donnent lieu à un courant dans un circuit.

Son principe a été démontré en 1839 par William Grove et repose sur le principe inverse de l'électrolyse de l'hydrogène décrit par l'allemand Christian Friedrich Schönbein en 1838. Le premier « prototype » de pile fonctionnait à température ambiante, avec de l'acide sulfurique comme électrolyte. L'anode était alimentée en dihydrogène et la cathode par du dioxygène, selon l'équation bilan : $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ [9]. La pile à combustible est ainsi devenue un système de production d'électricité. Dans les années qui suivirent, les progrès en matière de mécanique, de machines thermiques, de piles électriques et d'accumulateurs, mirent entre parenthèses les recherches et les développements sur la pile à combustible. A partir de 1990, les problématiques de maîtrise des gaz à effet de serre et de l'appauvrissement des ressources énergétiques relancèrent leur intérêt. Aujourd'hui, cette technologie est présente dans des domaines d'applications portables (ordinateurs, téléphones...), stationnaires (groupes électrogènes, systèmes de cogénération,...) et automobiles.

Il existe différents types de piles à combustible qui se différencient par la nature de leur électrolyte ou du comburant alimentant la cathode utilisée. Les piles à combustible les plus étudiées sont regroupées dans le Tableau 1 [10, 11, 12].

Tableau 1 : Caractéristiques des différents types de piles à combustibles.

Nom	Abréviation	Demi-équation redox à l'anode	Ions échangés Electrolyte	Demi-équation redox à la cathode	Température d'utilisation (°C)
Proton Exchange Membrane Fuel Cell	PEMFC	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2e^-$	H ⁺ Membrane polymère	$2 H^+ + \frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$	25 - 80
Direct Methanol Fuel Cell	DMFC	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6 H^+ + 6e^-$	H ⁺ Membrane polymère	$6 H^+ + \frac{3}{2} O_2 + 6e^- \rightarrow 3 H_2O$	25 - 70
Alkaline Fuel Cell	AFC	$H_2 + 2 HO^- \rightarrow 2 H_2O + 2e^-$	HO ⁻ Hydroxyde de potassium	$2 H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4 HO^-$	60 - 90
Phosphoric Acid Fuel Cell	PAFC	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2e^-$	H ⁺ Acide phosphorique	$2 H^+ + \frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$	150 - 220
Molten Carbonate Fuel Cell	MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	CO ₃ ²⁻ Carbonate de métaux alcalins	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	600 - 700
Solid Oxide Fuel Cell	SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	O ²⁻ Céramique	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	600 - 1000

Les efforts de recherche et de développement les plus importants sont aujourd'hui concentrés sur la pile PEMFC qui se différencie des autres par la nature de l'électrolyte utilisé : une membrane polymère. Cette dernière est, en effet, la plus prometteuse puisqu'elle présente les avantages suivants :

- L'absence de sensibilité au dioxyde de carbone (CO₂), contrairement aux AFC
- Sa faible température de fonctionnement permet un démarrage rapide et une meilleure souplesse d'utilisation
- La réduction des problèmes de corrosion des matériaux par rapport à un électrolyte liquide
- L'absence de fuite liée à l'utilisation d'un électrolyte solide
- De fortes densités de puissance

Cependant, la pile PEMFC présente également quelques points faibles à améliorer, tels que :

- Sa grande sensibilité au monoxyde de carbone (CO)
- Sa faible température de fonctionnement ne permet pas une bonne valorisation de la chaleur
- Le catalyseur platine, utilisé pour accélérer les cinétiques des réactions électrochimiques aux faibles températures, coûte cher (37 €/g) (source : Johnson Matthey – 2014)
- Le coût élevé de l'électrolyte utilisé (Nafion[®] ≈ 450 – 700 €/m²) (source : DuPont de Nemours – 2014)

I.2. Fonctionnement de la pile PEMFC

L'anode et la cathode de la pile PEMFC sont séparées par une membrane polymère. L'anode est alimentée avec du dihydrogène et la cathode avec du dioxygène. L'oxydation du dihydrogène en protons H⁺ se fait suivant la réaction : $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^-$. Les électrons sont transmis via le circuit électrique, de l'anode à la cathode, créant ainsi un courant électrique. Les protons circulent au travers de l'électrolyte vers la cathode. Le dioxygène est alors réduit en eau grâce au catalyseur utilisé, le platine Pt, selon la réaction : $2 \text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

La réaction chimique globale $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ est exothermique et dégage de la chaleur. Ainsi les produits de la réaction sont de l'électricité, de la chaleur et de l'eau (Figure 2).

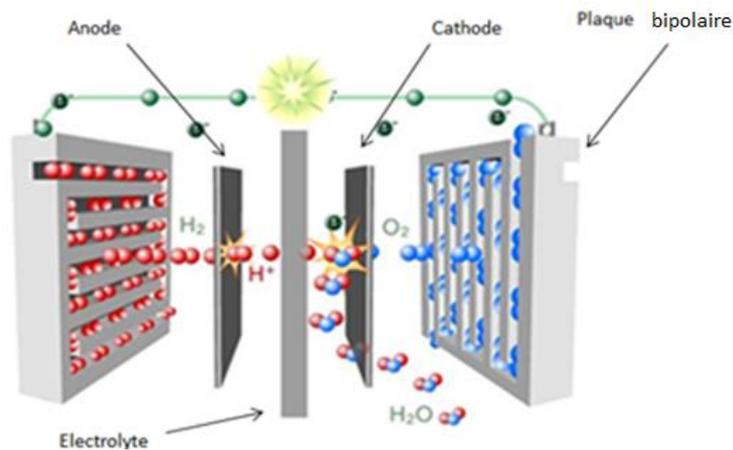


Figure 2 : Représentation schématique du principe de fonctionnement de la pile à combustible PEMFC.

I.3. Les composants de la pile PEMFC

Aujourd'hui, la pile à combustible PEMFC est constituée de plusieurs couches de matériaux dont les principaux éléments (les plaques bipolaires, les couches de diffusion, les électrodes et la membrane polymère) sont représentés sur la Figure 3 ^[13]. Chacun de ces composants apporte une fonction particulière permettant le fonctionnement de la pile à combustible.

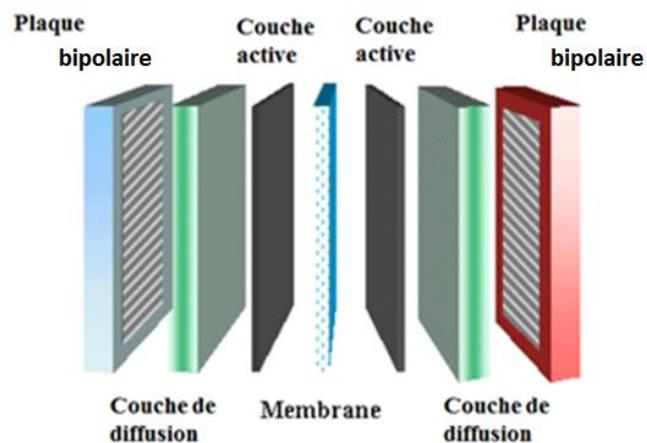


Figure 3 : Représentation schématique des principaux éléments constitutifs d'une monocellule de pile à combustible.

I.3.1. Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires, le plus souvent constituées de métal embouti (inox), sont l'intermédiaire entre le cœur de pile et le système extérieur. Elles assurent la distribution des gaz, la collecte du courant ^[12, 14] et le refroidissement. Elles sont composées de canaux (pour le passage des gaz et de l'eau) et de dents (pour le transport des électrons et de la chaleur). Leur architecture est un élément très important dans le fonctionnement de l'assemblage membrane/électrode (AME) car elle conditionne l'homogénéité de la distribution des gaz à sa surface ^[15]. De plus, les plaques bipolaires assurent un support mécanique, évacuent l'eau produite à la cathode et la chaleur dégagée lors des réactions électrochimiques et maintiennent la séparation entre les réactifs (imperméabilité aux gaz)

[12]. Elles résistent à la corrosion et aux importantes contraintes mécaniques de compression imposées à l'assemblage en pile ou en monocellule.

I.3.2. Les électrodes

Les électrodes sont constituées d'une couche de diffusion et d'une couche active.

Les couches de diffusion (GDL : Gas Diffusion Layer), d'une épaisseur comprise entre 100 et 500 μm , sont fabriquées avec des matériaux carbonés, souvent des fibres de carbone, à partir de procédés inspirés des industries textiles et papetières [16]. Ces couches de diffusion ont pour rôle principal d'assurer une distribution uniforme des gaz, entre les canaux de la plaque bipolaire et la couche active [17]. Elles assurent également la tenue mécanique de l'électrode, la collecte du courant et l'évacuation de la chaleur. Cette couche de diffusion est souvent le support d'une couche microporeuse qui améliore encore la diffusion des gaz et l'hydrophobie. Cette dernière forme également une interface plane et uniforme qui réduit les résistances de contact entre la couche active et le support de diffusion. Elles ont un rôle important dans la répartition d'eau et doivent maintenir la membrane suffisamment hydratée même à faible humidité relative, tout en évitant un excès d'eau qui provoquerait un phénomène de noyage [18]. Elle permet donc, dans certaines conditions, d'améliorer la gestion de l'eau dans l'AME, et donc les performances [19].

Situées de chaque côté de la membrane, les couches actives sont le siège des réactions électrochimiques. Leur épaisseur varie classiquement de 3 à 30 μm . Afin d'accélérer les cinétiques des réactions, les couches actives contiennent un catalyseur, le plus souvent à base de platine, qui est malheureusement coûteux et augmente le prix de l'AME. Les couches actives sont poreuses (pores de 5 à 200 nm) pour présenter une importante surface spécifique au contact de réactif, ce qui améliore la catalyse des réactions électrochimiques et permet l'évacuation de l'eau. Enfin, elles présentent, à la fois, une conductivité protonique permettant le passage des protons jusqu'à la membrane (présence de Nafion[®]) et une conduction électronique pour le transfert des électrons jusqu'au circuit électrique extérieur (présence de carbone graphite).

I.3.3. La membrane

La membrane joue un rôle essentiel dans le fonctionnement de la pile à combustible. Ses propriétés mécaniques, de transports d'eau et de protons doivent rester stables en cours de fonctionnement. Située au centre de la pile, elle est constituée d'un polymère porteur de groupements acide sulfonique qui assurent le transfert des protons entre les deux électrodes. La conduction des protons résulte de deux mécanismes :

- Le premier mécanisme est appelé véhiculaire (Figure 4a). Le proton s'hydrate sous la forme d'ion hydronium H_3O^+ qui, sous l'effet du champ électrique, se déplace. Il y a donc transport d'un proton avec une ou plusieurs molécules d'eau si l'ion hydronium est solvaté.
- Le second mécanisme est dit de Grotthus (Figure 4b). Le proton établit des liaisons hydrogène avec plusieurs molécules d'eau, formant ainsi des structures appelées ions de Zundel ($H_2O_5^+$) et de Eigen ($H_9O_4^+$) [20, 21, 21]. Le proton se déplace par rupture et formation de nouvelles liaisons hydrogène avec les molécules d'eau voisines.

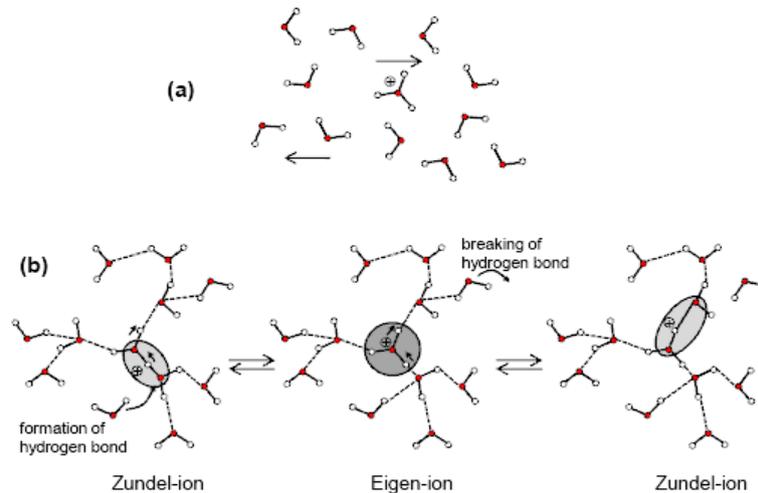


Figure 4 : Représentation schématique des mécanismes de conduction protonique au sein d'un ionomère (a) mécanisme véhiculaire ; (b) mécanisme de Grotthus [22].

La conductivité protonique dépend donc principalement de :

- la concentration en fonction acide sur le polymère [23].
- l'hydratation de la membrane puisque la conductivité ionique de l'électrolyte sera d'autant plus élevée que sa teneur en eau est importante [24, 25].
- la structure physique de la phase hydrophile est donc de la structure chimique du polymère

La conduction électronique de la membrane doit être nulle afin d'éviter les courts circuits entre les électrodes et d'assurer le transfert des électrons via le circuit électrique extérieur. En plus de ces propriétés électroniques et ioniques, la membrane se doit également d'être :

- résistante mécaniquement : pour supporter les contraintes de compression et de cisaillement exercées par le serrage de la pile, et par les canaux et les dents des plaques bipolaires. Elle sera également soumise à des cycles de démarrage/redémarrage associés à des phases de gonflement/dégonflement, provoqués par l'absorption/désorption d'eau [26, 27]. Enfin, elle doit résister à des différences de pressions de gaz entre l'anode et la cathode.
- impermeable : au dihydrogène et au dioxygène, afin d'éviter leur migration respectivement vers la cathode et vers l'anode. Le contact entre les deux gaz peut entraîner l'arrêt du

système et même un risque d'explosion (survenant dès 4 % de H₂ dans l'air ^[28]). Il est donc essentiel que la membrane reste étanche aux gaz pendant toute sa durée d'utilisation sachant que la perméation de l'hydrogène à travers la membrane augmente avec la pression ^[29, 30]. Une séparation efficace des gaz permet en outre de limiter la formation d'eau oxygénée H₂O₂ sur les électrodes, qui peut conduire à la dégradation chimique de l'ionomère (cf. ci-dessous) ^[31].

- stable chimiquement : pour résister à l'environnement oxydant-réducteur du cœur de pile. La formation d'eau oxygénée qui se dégrade en radicaux libres peroxyde ^[32], est à l'origine de la principale dégradation chimique de la membrane ^[33, 34]. Ces détériorations sont accélérées avec la température.
- stable thermiquement : au cours du fonctionnement d'une pile ^[35]. Ses propriétés doivent être stables ou au moins ne pas se dégrader avec la variation de la température. La stabilité thermique dépend généralement de la cinétique d'oxydation des fonctions chimiques des matériaux en fonction de la température.

Il est donc important que la membrane préserve ses propriétés fonctionnelles, et en particulier mécaniques, durant le fonctionnement de la pile afin d'assurer une durabilité satisfaisante du système final.

II. Membranes pour pile à combustible PEMFC

Il existe plusieurs types de membranes pour l'application PEMFC qui se différencient de par leur nature chimique, et donc leurs propriétés fonctionnelles.

II.1. Membranes de référence

Les matériaux polymères les plus étudiés et utilisés comme membrane pour pile à combustible sont des PFSA dont le Nafion[®], développé par DuPont de Nemours (Figure 5) qui constitue la référence actuelle.

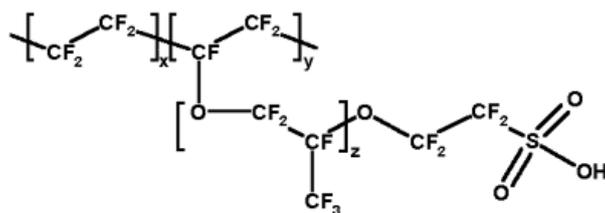


Figure 5 : Structure chimique du Nafion[®].

Le Nafion® est composé d'un squelette perfluoré $(CF_2)_n$ hydrophobe qui lui confère résistances thermique et chimique ^[36, 10], sur lequel sont greffées des chaînes perfluorovinyléther terminées par des groupements acide sulfonique. Ces derniers confèrent au polymère ses propriétés d'hydratation et de transport de l'eau ainsi que sa conductivité ionique ^[35, 10]. Cette structure chimique conduit à la co-existence de domaines hydrophobes et hydrophiles dans l'ionomère dont la détermination de l'organisation a fait l'objet de nombreuses études. Yeager et Steck proposent un modèle composé de trois régions ^[37] (Figure 6). La région A serait une phase hydrophobe microcristalline caractéristique du squelette fluorocarboné. La région C serait une phase hydrophile contenant des agrégats ioniques constitués des groupements sulfonate du ionomère, des contre-ions et de molécules d'eau adsorbées. Enfin, les auteurs distinguent une troisième région, à l'interface entre les deux précédentes, également hydrophile, qui serait formée par les chaînes pendantes, les groupements sulfonate non contenus dans les agrégats ioniques, ainsi que d'une petite quantité de molécules d'eau adsorbées.

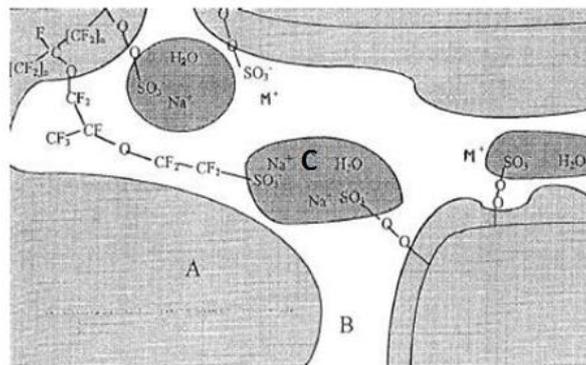


Figure 6 : Modèle de Yeager et Steck de la morphologie du Nafion® ^[36].

Par ailleurs, le modèle proposé par Hsu et Gierke ^[38] suppose une organisation en un réseau de clusters ioniques interconnectés par des nano-canaux (Figure 7). Le matériau est alors divisé en domaines contenant le squelette fluorocarboné hydrophobe et des domaines de clusters ioniques, d'une taille de 40 Å, où la majorité des sites échangeurs d'ions est confinée. Des nano-canaux de 10 Å interconnecteraient ces clusters et définiraient les propriétés de transport de la membrane.

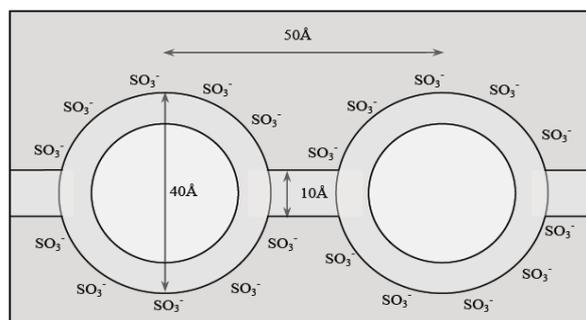


Figure 7 : Modèle de Hsu et Gierke d'un réseau de clusters ioniques interconnectés dans le Nafion® ^[37].

Une description plus complète de la structure du Nafion[®] a été proposée par Gebel [39]. Des mesures de diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles (SAXS et SANS) ont permis de suivre l'évolution de la morphologie des agrégats ioniques en fonction de l'état d'hydratation de la membrane. Les membranes sèches sont constituées de clusters ioniques isolés de 15 Å de diamètre et distants de 27 Å. Au fur et à mesure de la prise en eau de la membrane, la taille des clusters ioniques augmente jusqu'à leur percolation, détectée à environ 40 Å, qui coïncide avec une diminution de leur nombre. Ces agrégats ont été assimilés à des rubans hydrophobes, de 10 Å d'épaisseur, de 70 Å de largeur et de longueur supérieure à 800 Å, tapissés de groupements ioniques [40, 41] (Figure 8).

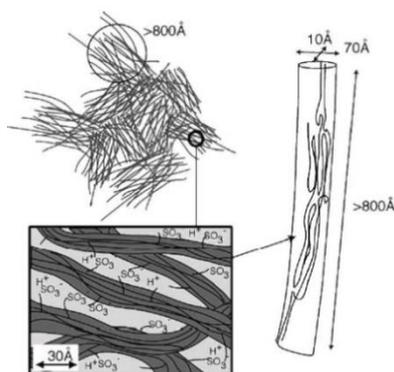


Figure 8 : Modèle de Gebel et *al.* de la structure des clusters ioniques du Nafion[®] [40].

Enfin le modèle de Kreuer [42] est également souvent cité. Il se rapproche de celui de Yeager et Steck, puisqu'il définit la présence de canaux ioniques de 20 Å continus dans le Nafion[®] (Figure 9).

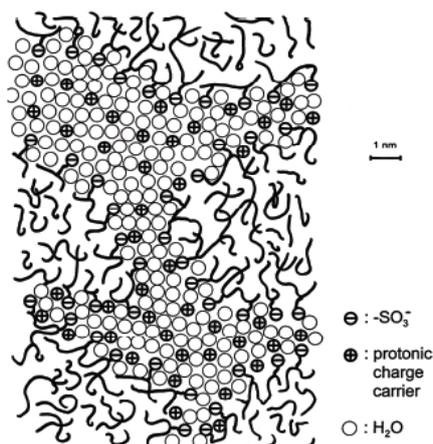


Figure 9 : Modèle de Kreuer de la structure du Nafion[®] [41].

L'ensemble des modèles proposés dans la littérature s'accorde à dire que le Nafion[®] présente une morphologie associant des domaines hydrophobes constitués du squelette fluorocarboné et des domaines hydrophiles composés des « clusters » ioniques connectés entre eux par des (nano-)canaux ioniques continus dans le matériau (Figure 10). Cette morphologie de phases co-continues

explique ses excellentes propriétés de transport de l'eau et des protons à travers la membrane. Sa conductivité protonique est alors de 10^{-1} S/cm au maximum à l'état hydraté ^[41, 43].

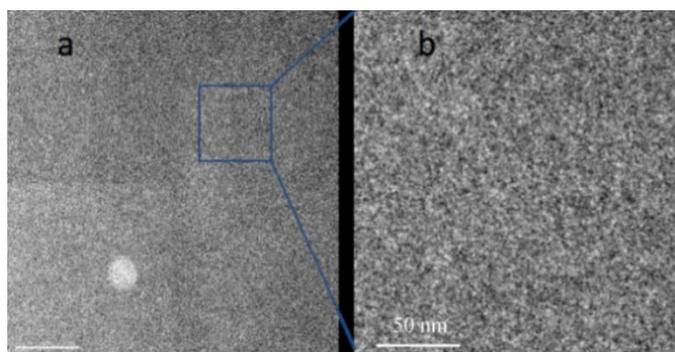
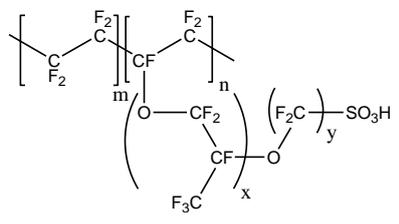


Figure 10 : Images de microscopie électronique à transmission (MET) du Nafion® ^[43].

Cependant, le Nafion® n'est pas adapté pour un fonctionnement à une température supérieure à 80 °C ^[44, 45]. Une des principales raisons est la difficulté à maintenir un taux d'hydratation homogène et suffisant dans la membrane au-delà de cette température lors du fonctionnement en pile ^[46, 47]. La déshydratation entraîne la diminution de la conductivité protonique et donc une baisse des performances en pile à combustible. Une autre raison est la diminution du module de conservation du Nafion® ^[48, 49] à partir de sa température de transition vitreuse (70 °C ^[51]) et au fluage des chaînes au-delà de cette température. Enfin, la perméabilité du Nafion® aux gaz augmente avec la température réduisant alors ses performances.

Une des solutions développées pour repousser les limites du Nafion® a été de modifier le nombre de motifs fluorocarboné éther (x) et fluorocarbonée (y). Les caractéristiques des principaux PFSA commerciaux découlant de cette modification sont regroupées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Comparaison des structures chimiques et des propriétés des différents PFSA commerciaux ^[50, 51].

 $m = 1,5-14$ et $n = 100-1000$	x	y	x + y	Température de transition vitreuse (°C)	Capacité d'échange ionique (mmol/g)
Aciplex®	0-3	2-5	2-8	/	1
Flemion®	0-1	1-5	1-6	/	1
Nafion®	2	2	3	67 ^[51]	0,9
Dow membrane®	0	2	2	/	1,25
Aquivion®	0	2	2	127 ^[51]	1,27

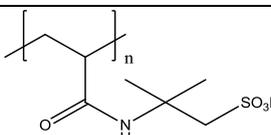
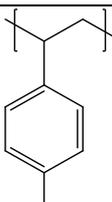
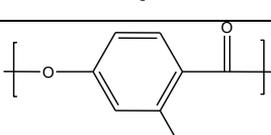
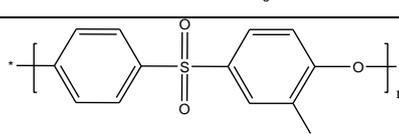
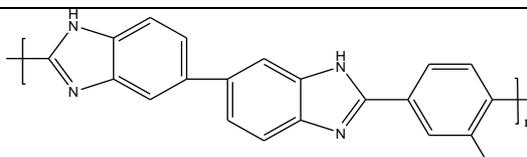
Plus la longueur de la chaîne pendante sulfonée (x + y) est courte, plus la température de transition vitreuse (Tg) du matériau augmente. Ainsi, l'Aquivion® a une Tg supérieure de 60 °C à celle du Nafion® (127 contre 67 °C) [51]. Cette diminution de la longueur de la chaîne pendante engendre également une augmentation de la concentration en groupements acide, donc de la capacité d'échange ionique (CEI), passant de 0,9 mmol/g pour le Nafion® à 1,27 mmol/g pour l'Aquivion®. Cependant, malgré leur Tg plus élevée, ces nouveaux PFSA n'ont pas permis d'augmenter significativement la température d'utilisation des piles à combustible. Leur hydratation à ces températures reste donc un point bloquant.

Afin de pallier ces problèmes, de nombreuses autres membranes ont été développées comme alternatives.

II.2. Membranes alternatives

Les polymères sulfonés non fluorés, aliphatiques et/ou aromatiques, sont très souvent présentés comme alternatives aux PFSA [10, 11]. Plusieurs structures chimiques du squelette de ces polyélectrolytes, détaillées dans le Tableau 3, ont été envisagées [52, 53, 54, 55, 56, 57].

Tableau 3 : Structure chimique des polymères sulfonés non fluorés.

Squelette	Structure chimique	Tg (°C)
Poly(2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique) acide [52]		60 - 75
Poly(styrène sulfonate) acide [53, 54]		150
Poly(aryl éther cétone) sulfoné [55, 56]		160
Poly(aryl éther sulfone) sulfoné [57]		220
Poly(benzimidazole) sulfoné [55]		390

Les polymères aliphatiques ou aromatiques sulfonés ont une durée de vie en pile plus faible que les PFSA car ils se dégradent rapidement en milieu oxydant ^[53] et gonflent de manière importante dans l'eau (> 100 wt%) ^[11]. Cependant, les polymères aromatiques ont une température de transition vitreuse supérieure à 140 °C leur permettant une utilisation en pile jusqu'à 90 - 120 °C. Dans la suite de ce chapitre, les polyélectrolytes à base de poly(éther éther cétone) sulfoné (S-PEEK) seront plus particulièrement décrits (Figure 11).

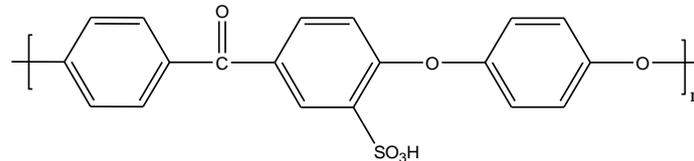


Figure 11 : Structure chimique du polymère conducteur S-PEEK.

De par la présence de cycles aromatiques sur leur structure chimique, la température de transition vitreuse des S-PEEK est généralement supérieure à 140 °C ^[58] ce qui rend ces matériaux intéressants pour une utilisation jusqu'à 90 - 120 °C. Leur gonflement en milieu aqueux et leur conductivité protonique dépendent de leur degré de sulfonation (DS), déterminé par RMN, et de la température ^[59, 60, 61, 62, 63]. Un faible DS (0,5) conduit logiquement à une prise en eau (21 % en masse) et une conductivité protonique ($4 \cdot 10^{-4}$ S/cm) faibles à température ambiante ^[61]. En revanche, les S-PEEK à DS élevé (0,8) présentent un gonflement dans l'eau excessif (120 % en masse) conduisant à une fragilité dimensionnelle du matériau ^[64], alors que la conductivité est intéressante (10^{-2} S/cm à température ambiante) ^[61]. Ce gonflement augmente avec la température, fragilisant encore plus les matériaux. Le développement de S-PEEK nécessite donc de trouver un compromis sur les valeurs de DS puisque, pour présenter une conductivité protonique similaire à celle des membranes PFSA (10^{-1} S/cm), une capacité d'échange ionique élevée est nécessaire.

Les S-PEEK bénéficient d'intéressantes propriétés de perméabilité au méthanol (10^{-8} - 10^{-7} contre 10^{-6} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le Nafion[®]) ^[85, 90] et aux gaz (H_2 : $5 \cdot 10^{-8}$ contre $8 \cdot 10^{-8}$ cm^3 (STD) $\text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}_{\text{Hg}}^{-1}$ pour le Nafion[®] ou O_2 : $5 \cdot 10^{-10}$ contre $2 \cdot 10^{-9}$ cm^3 (STD) $\text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}_{\text{Hg}}^{-1}$ pour le Nafion[®]) ^[65]. Cependant, ils sont beaucoup plus sensibles aux dégradations chimiques par attaque radicalaire ^[53]. Ainsi, leur durée de vie est très inférieure à celle du Nafion[®] 120, de masse équivalente égale à 1200 g/mol et d'une épaisseur égale à 250 μm ^[50, 43] (50 000 h à 80 °C), et est égale à 5 000 h à 80 °C pour le S-PEEK de masse équivalente égale à 625 g/mol et d'épaisseur de 40 - 50 μm ^[50]). Les conditions expérimentales n'étant pas entièrement décrites, il est difficile de faire une comparaison fiable de ces durées de vie. Néanmoins, il est généralement démontré et admis que la durée de vie en pile à combustible des S-PEEK est inférieure à celle des PFSA ce qui est expliqué par la différence de morphologies des deux types de matériaux ^[41]. En effet, la phase fluorée du Nafion[®] est plus hydrophobe que celle du S-PEEK composée de cycles aromatiques ce qui entraîne une

séparation moins marquée entre les phases hydrophobe et hydrophile (groupement acide sulfonique) dans le S-PEEK. Les canaux de conduction protonique sont plus étroits dans le S-PEEK, moins connectés en un réseau plus tortueux, entraînant ainsi une conductivité et des propriétés de transport d'eau plus faibles. De plus, l'acidité des groupements SO₃H est plus élevée dans les PFSA que dans le S-PEEK dû à la présence de fluor sur son squelette.

Aujourd'hui, aucune membrane ne répond aux exigences des applications pile à combustible à moyenne température (90 - 120 °C) [10]. Ainsi, des recherches sont encore nécessaires pour améliorer les matériaux actuels ou en développer de nouveaux (par exemple, les projets ANR MAMEIRIP et européen Maestro). Une des solutions envisagées pour répondre aux attentes est d'élaborer des matériaux à partir de mélanges de polymères. C'est l'une des voies qui a été suivie dans le cadre de cette thèse. Ainsi, une étude bibliographique préalable sur les mélanges de PFSA à d'autres polymères est donc présentée ci-dessous. Par la suite, une seconde voie d'association des PFSA à, cette fois, un réseau de polymère dans une architecture réseaux (semi-)interpénétrés de polymères ((semi-)RIP) est exposée.

III. Association de polymères à base de PFSA

Le mélange de polymères est un moyen simple pour combiner différentes propriétés au sein d'un matériau polymère [66]. De nouvelles propriétés fonctionnelles peuvent ainsi être conférées aux PFSA en leur associant un autre polymère. Cependant, ce type d'association est généralement compliqué du fait de la non miscibilité quasi-générale des polymères, conduisant à une séparation de phase macroscopique.

III.1. Séparation de phases

Les polymères ne sont généralement pas miscibles et une séparation de phases est souvent inhérente à leur mélange. Cette immiscibilité est gouvernée thermodynamiquement par la variation d'enthalpie libre des mélanges ΔG_m qui s'exprime comme :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \times \Delta S_m \quad (\text{Equation 1})$$

où ΔH_m et ΔS_m sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de mélange. Les polymères sont miscibles lorsque ΔG_m est négative. Or, la masse molaire élevée des polymères rend le facteur entropique ΔS_m très faible. La variation d'enthalpie libre ΔG_m a donc généralement le même signe que la variation d'enthalpie ΔH_m . Ainsi, lorsque les polymères ont peu d'interactions entre eux (théorie de Flory-Huggins), la valeur de ΔH_m est positive, entraînant *de facto* une variation d'enthalpie libre du mélange ΔG_m positive. Ainsi, le mélange homogène des polymères est rarement

obtenu. Pour les systèmes athermiques ou les mélanges dans lesquels les interactions entre les molécules sont faibles (ΔH_m faible), l'équation précédente peut également s'écrire en fonction des paramètres de solubilité δ et des fractions volumiques Φ de chacun des polymères :

$$\Delta G_m = \underbrace{V(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2}_{\Delta H_m} + \underbrace{RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)}_{T \times \Delta S_m} \quad (\text{Equation 2})$$

Les indices 1 et 2 renvoient à chacun des deux polymères. V représente le volume total du mélange, R la constante de Boltzmann et n le nombre de molécules. Dans cette relation, les chaînes de polymères sont supposées linéaires et isomoléculaires. Ainsi, plus les paramètres de solubilité des polymères sont proches, plus la valeur de l'enthalpie ΔH_m est faible et plus le mélange sera thermodynamiquement stabilisé.

La démixtion peut se faire selon deux mécanismes, en fonction de la température et de la composition du matériau ^[67, 68]. D'une part, lors d'un mécanisme de nucléation/croissance, des nodules de concentration constante en l'un des deux composants se forment, croissent avec le temps et percolent éventuellement au cours de la séparation de phase (Figure 12a). Ce mécanisme est favorisé lorsque l'un des précurseurs est majoritaire.

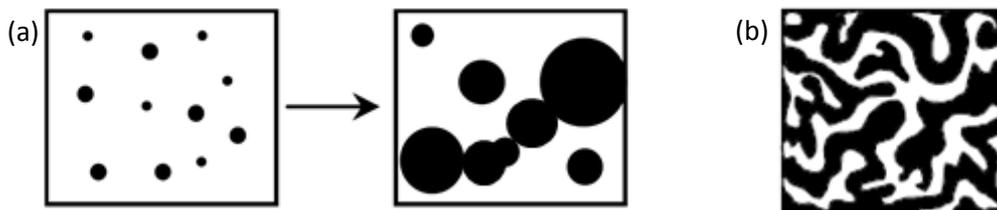


Figure 12 : Représentation schématique de la morphologie obtenue suite aux mécanismes de (a) nucléation et de croissance et de (b) décomposition spinodale.

D'autre part, le mécanisme de décomposition spinodale correspond à un système métastable dans lequel apparaissent des domaines de formes complexes et enchevêtrées de type structure gyroïdale (Figure 12b). La composition chimique de ces domaines évolue avec le temps : chaque espèce devient majoritaire dans un type de domaines au cours de la séparation de phases ^[69]. Ce mécanisme conduit à une morphologie de co-continuité des phases. Il est généralement observé lorsque les proportions en chacun des précurseurs sont du même ordre de grandeur ^[67, 70].

III.2. Mélange de polymères à base de PFSA

Les polymères associés aux PFSA dans un mélange de polymères peuvent être répertoriés en trois familles : les polymères neutres fluorés, les polymères neutres non fluorés et les polyélectrolytes. Par contre, le seul PFSA que nous avons trouvé lors de notre analyse est le Nafion[®].

III.2.1. Polymère neutre fluoré

Les polymères neutres fluorés linéaires qui ont été mélangés au Nafion[®] sont le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) [71], un copolymère fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène (VDF-co-HFP) [72, 73] et le Téflon-FEP (fluoroéthylène propylène) [74]. Les caractéristiques des matériaux obtenus sont résumées dans le Tableau 4. Ils ont été généralement développés comme membrane pour les DMFC et donc l'objectif de l'association était de réduire la perméabilité au méthanol du Nafion[®]. A notre connaissance, seul le mélange Nafion/PVDF a été testé comme membrane pour des piles PEMFC [71].

Tableau 4 : Différents mélanges entre le Nafion[®] et un polymère linéaire neutre fluoré.

Ligne	Polymère Partenaire Proportion (wt%)	Conductivité (S/cm)	Taux d'absorption dans l'eau à 25 °C (wt%)	Perméabilité au méthanol (cm ² /s)	Réf.
1	PVDF 10 - 90	10 ⁻² - 10 ⁻⁴	28 - 4	/	[71]
2	Poly(VDF-co-HFP) 25 - 75	5.10 ⁻³ - 7.10 ⁻⁴	/	/	[72]
3	Poly(VDF-co-HFP) 80 - 95	1,5.10 ⁻³ - 10 ⁻⁷	26 - 5	2.10 ⁻⁷ - 10 ⁻⁸	[73]
4	Téflon-FEP 20 - 70	5.10 ⁻² - 5.10 ⁻³	26 - 2	2,310 ⁻⁶ - 4,3.10 ⁻⁹	[74]

Des matériaux Nafion/PVDF contenant entre 10 et 90 % en masse de PVDF ont été élaborés par Song et *al.* (Tableau 4 – ligne 1) [71]. Une séparation de phase caractérisée par la présence de cristaux de PVDF de 5 µm, a été détectée pour une proportion en PVDF supérieure à 60 wt%. Lorsque le PVDF devient minoritaire, aucune zone cristalline n'est détectée : les deux polymères seraient alors miscibles dans ces proportions. A température ambiante, alors que le taux d'absorption massique d'eau du Nafion[®] est de 37 %, ceux des Nafion/PVDF (90/10) et (30/70) diminuent de 28 à 4 %. Simultanément, leur conductivité protonique diminue de 10⁻² à 10⁻⁴ S/cm lorsque la fraction massique en polymère neutre fluoré augmente de 10 à 70 wt%. Par contre, l'ajout de 40 % en masse de PVDF au Nafion[®] permet d'accroître son élongation à la rupture de 200 à 600 %. Ce comportement a été expliqué par les auteurs du fait de la bonne miscibilité entre les deux polymères.

Le Nafion[®] a également été mélangé à un copolymère poly(VDF-co-HFP) (Tableau 4 – lignes 2 et 3) [72, 73]. La prise en eau à température ambiante du Nafion/P(VDF-co-HFP) (20/80) (26 %) est équivalente à celle du Nafion[®] (25 %). Cela est justifié par les auteurs par la présence de pores dans le matériau qui joueraient le rôle de réservoir d'eau non liée aux sites acide sulfonique (Figure 13). Par contre, cette prise en eau diminue significativement lorsque la proportion massique en Nafion[®] est inférieure à 20 % (5 % pour le Nafion/P(VDF-co-HFP) (5/95)).

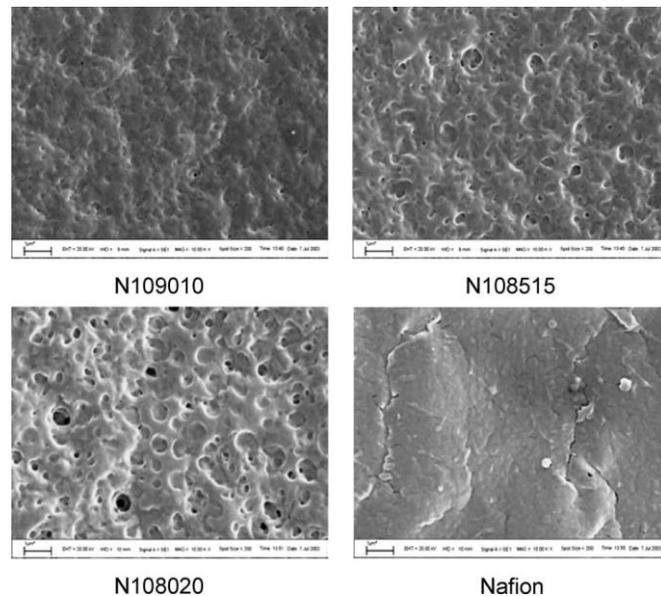


Figure 13 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) du Nafion[®] et des Nafion/Poly(VDF-co-HFP) (10/90), (15/85) et (20/80) à base de Nafion[®] de masse équivalente égale à 1000 mol/g (N10) [73].

Ces réservoirs d'eau permettent de conserver un taux d'hydratation élevé dans la membrane et une conductivité protonique importante. Ainsi, elle est quasiment constante à $1,5 \cdot 10^{-3}$ S/cm quand la proportion en copolymère est inférieure ou égale à 80 wt% (contre $1,8 \cdot 10^{-3}$ S/cm pour le Nafion[®]) et mais elle est seulement de 10^{-7} S/cm pour le Nafion/P(VDF-co-HFP) (5/95). La perméabilité au méthanol est fortement réduite de $2,3 \cdot 10^{-6}$ cm²/s pour le Nafion[®] à $2 \cdot 10^{-7}$ cm²/s pour le Nafion/P(VDF-co-HFP) (20/80). Enfin, ce dernier mélange a montré, lors des tests en pile à 30 °C dans une solution de méthanol 2 M, des performances similaires à celles du Nafion[®] (à 0,5 V, respectivement 30 et 25 mA/cm²). L'ajout du copolymère fluoré neutre ne diminue donc pas les performances en pile.

Le Nafion[®] (sous forme SO₂F) a également été mélangé au Téflon-FEP par extrusion, procédé qui ne nécessite pas de solvant (Tableau 4 – ligne 4) [74]. Les images MEB montrent une séparation de phase entre les deux polymères et ce quelle que soit la proportion de Téflon-FEP comprise entre 20 et 70 % en masse. Les domaines de Téflon-FEP sont dispersés sous forme de sphères de quelques microns de diamètre lorsque la proportion en Téflon-FEP est inférieure à 30 wt%, puis ils deviennent cylindriques pour des proportions supérieures. Ces morphologies sont expliquées par la

différence de viscosité des polymères lors de leur mélange. La prise en eau massique (32 % pour le Nafion[®] et 2 % pour le Nafion/FEP (30/70)), la conductivité protonique (7.10^{-2} S/cm pour le Nafion[®] et 10^{-3} S/cm pour le Nafion/FEP (30/70)) et la perméabilité au méthanol ($3,6.10^{-6}$ cm²/s pour le Nafion[®] contre $4,3.10^{-9}$ cm²/s pour le Nafion/FEP (30/70)) diminuent lorsque la proportion de Téflon-FEP augmente. Ces matériaux ont été testés en pile DMFC à 60 °C avec une solution de méthanol à 1 M (Figure 14). Lorsque la proportion massique en Téflon-FEP est inférieure à 50 % en FEP, les performances en pile sont supérieures à celles du Nafion[®] d'épaisseur semblable (50 - 60 μm). Ainsi, à 0,4 V, la densité de courant passe de 60 mA/cm² pour le Nafion[®] 112 à 160 mA/cm² pour le Nafion/FEP (60/40).

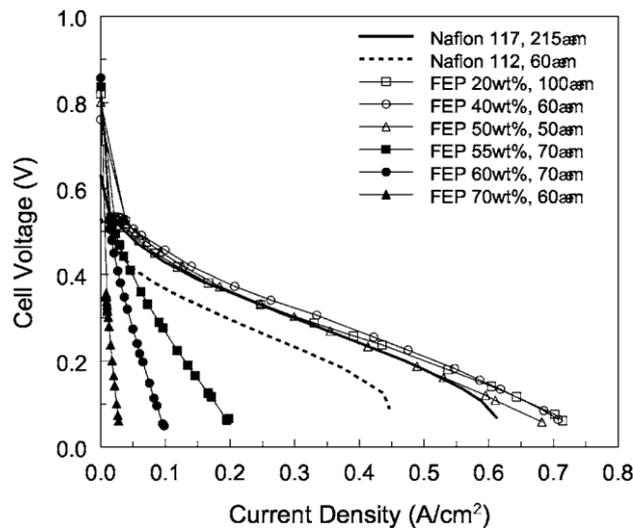


Figure 14 : Performances en pile DMFC du Nafion[®] et des mélanges Nafion/FEP en fonction de la proportion en FEP à 60 °C et dans le méthanol 1 M [74].

Ainsi, l'introduction d'un polymère fluoré neutre dans un PFSA induit généralement une séparation de phase. Toutefois, le taux d'absorption d'eau de ces matériaux diminue avec l'augmentation de la proportion du polymère neutre fluoré introduit, mais leur conductivité protonique reste comprise entre 10^{-3} et 10^{-2} S/cm. Par contre, le Téflon-FEP confère au Nafion[®] une perméabilité au méthanol plus faible que le PVDF et ses dérivés (2.10^{-7} cm²/s avec le poly(VDF-co-HFP) (20/80) contre $4,3.10^{-9}$ cm²/s avec le Téflon-FEP (30/70)). Enfin, les performances en piles DMFC deviennent supérieures à celles du Nafion[®] lorsque du Téflon-FEP est utilisé.

III.2.2. Polymère neutre non fluoré

Le Nafion[®] a également été mélangé à des polymères non fluorés tels que le polybenzimidazole (PBI) [75, 76, 77], l'alcool polyvinylique (PVA) [78, 79], le polyoxyde de propylène (POP) [80, 81] ou encore le poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) [82] et le polypyrrole [83]. Certaines des caractéristiques de ces matériaux sont résumées dans le Tableau 5. Comme précédemment, seul le Nafion[®] a été utilisé comme PFSA et le principal but de ces mélanges est de diminuer sa perméabilité au méthanol.

Tableau 5 : Caractéristiques des différents mélanges entre le Nafion[®] et un polymère linéaire neutre non fluoré.

Ligne	Polymère Partenaire Proportion (wt%)	Conductivité (S/cm)	Taux d'absorption dans l'eau à 25 °C (wt%)	Perméabilité au méthanol (cm ² /s)	Réf.
1	PBI 4 - 8	10 ⁻¹ - 1,5.10 ⁻²	40 - 15	3.10 ⁻⁶ - 2.10 ⁻⁷	[75]
2	PBI + SiO ₂ (5 wt%) 8	/	/	/	[76]
3	PBI + 0,1 wt% de nanoparticules à base de Bore (BN) 1,7 - 4,8	1,2.10 ⁻¹ - 9.10 ⁻²	/	/	[77]
4	Poly(1-vinyl-1,2,4- triazole) 1 - 11 mol%	10 ⁻⁹ - 2.10 ⁻¹¹	150 - 10	10 ⁻⁶ - 10 ⁻⁷	[82]
5	POP tribloc 5 - 10	10 ⁻¹	/	1,3.10 ⁻⁶ - 1,1.10 ⁻⁶	[81]
6	POP-diamine 1,98 - 5,73	10 ⁻¹ - 8,5.10 ⁻²	/	2.10 ⁻⁶ - 0,9.10 ⁻⁶	[80]
7	PVA 5 - 90	9.10 ⁻³ - 5.10 ⁻⁴	43 - 14	10 ⁻⁶ - 4.10 ⁻⁸	[78]
8	PVA 5 - 10	10 ⁻² - 5.10 ⁻³	25 - 19	3,2.10 ⁻⁶ - 2,7.10 ⁻⁶	[79]
9	Polypyrrole 1,5 - 8,5	2.10 ⁻² - 10 ⁻³	22 - 12	2.10 ⁻⁶ - 8.10 ⁻⁸	[83]

Wysick et *al.* ont combiné le Nafion[®] avec entre 4 et 8 wt% de PBI (Tableau 5 – ligne 1) [75]. A l'échelle de la MEB, les matériaux ne présentent pas de séparation phase lorsque le Nafion[®] est sous forme H⁺, du fait des interactions acide-base qui s'établissent entre l'acide sulfonique du Nafion[®] et l'azote des imidazoles du PBI (Figure 15).

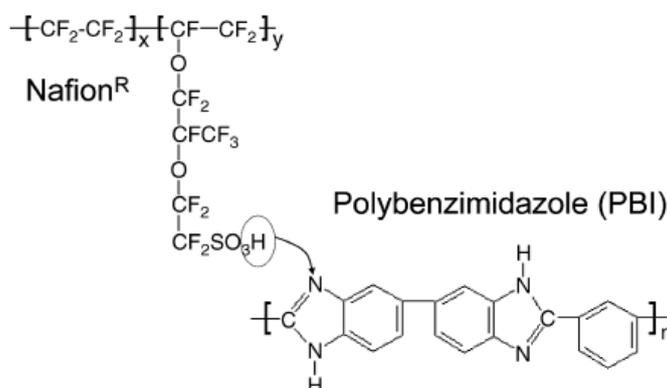


Figure 15 : Formation du complexe acide-base entre les acides sulfoniques du Nafion[®] et l'imidazole du PBI [75].

La prise en eau massique à 25 °C des matériaux diminue de 40 à 15 % lorsque la proportion en PBI augmente de 4 à 8 wt%. La conductivité protonique est simultanément réduite de 10^{-1} à $1,5 \cdot 10^{-2}$ S/cm. Ainsi, l'ajout de moins de 10 wt% de PBI diminue la conductivité d'un facteur 10 du fait des interactions acide-base. La perméabilité au méthanol diminue de $3,6 \cdot 10^{-6}$ cm²/s pour le Nafion® à $2 \cdot 10^{-7}$ cm²/s pour le Nafion/PBI (92/8). Enfin, les matériaux contenant une proportion en PBI inférieure à 5 % en masse présentent, lors des tests en pile à 60 °C avec des solutions de méthanol à 1 et 5 M, des performances similaires (1 M) voire supérieures (5 M) à celles du Nafion®. D'autres auteurs ont introduit dans le PBI/Nafion® (8/92) 5 % en masse de nanoparticules de silice qui serviraient de réservoir d'eau lors des mesures sous faible humidité relative (Tableau 5 – ligne 2) [76]. Cependant, les performances en pile mesurées à 50 %HR sont inférieures à celles du Nafion®. Ces nanoparticules n'apportent donc pas l'hydratation nécessaire à un bon fonctionnement à faible HR. De la même manière, 0,1 wt% de nanoparticules à base de Bore (BN) ont également été introduites dans ce type de mélange (Tableau 5 – ligne 3) [77]. La stabilité thermique des Nafion/PBI/BN est alors plus faible (Température de dégradation (Td) = 290 °C) que celle du Nafion® (Td = 325 °C) dû à l'ajout de nanoparticules. Les performances en pile PEMFC à 90 et 120 °C sont similaires à celles du Nafion/BN. L'ajout du PBI et/ou de nanoparticules n'améliore donc pas significativement les performances du Nafion®.

Alors que les interactions acide-base semblent bénéfiques dans les mélanges Nafion/PBI, ce n'est pas le cas dans les Nafion/Poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) [82] (Tableau 5 – ligne 4). Leur conductivité protonique est, en effet, égale à 10^{-9} S/cm, et leur perméabilité au méthanol est comprise entre 10^{-7} et 10^{-6} cm²/s. Tous ces matériaux présentent une diminution par rapport à celles Nafion® de la prise en eau et de la conductivité avec l'augmentation de la proportion du réseau neutre par rapport au PFSA.

Un copolymère tribloc polyoxyde d'éthylène-polyoxyde de propylène-polyoxyde d'éthylène (POE-POP-POE) peut établir des liaisons hydrogène avec les SO₃H du Nafion® (Tableau 5 – ligne 5) [81]. Ces matériaux Nafion/POE-POP-POE sont réalisés à partir d'une solution composée d'un mélange eau/alcool. Ils présentent, à 20 °C, une conductivité à l'état totalement hydraté (10^{-1} S/cm pour le Nafion/POE-POP-POE (90/10)) proche de celle du Nafion® obtenu par coulée/évaporation et une perméabilité au méthanol légèrement plus faible (10^{-6} cm²/s pour le Nafion/POE-POP-POE (90/10) contre $1,8 \cdot 10^{-6}$ cm²/s pour le Nafion®). De plus, leurs performances en DMFC avec une solution en méthanol à 2 M sont supérieures à celles du Nafion® au-dessus de 110 °C. Selon les auteurs, ce copolymère tribloc améliore donc le transfert des protons dans la membrane. Par ailleurs, l'introduction dans du Nafion® d'un polyoxyde de propylène avec des fonctions amine téléchéliques (POP-diamine) [80], conduit à des interactions acide-base entre ces fonctions amine et les SO₃H du Nafion®. Cela affecte peu la conductivité, tout en diminuant la perméabilité au

méthanol et améliorant les performances en pile à 50 °C (Tableau 5 – ligne 6) ^[80] (Figure 16). A noter que la tension de circuit ouvert (OCV) généralement comprise entre 0,9 et 1 V, est ici très faible (0,5 V) ce qui indiquerait que les membranes sont perméables au méthanol ou dégradées.

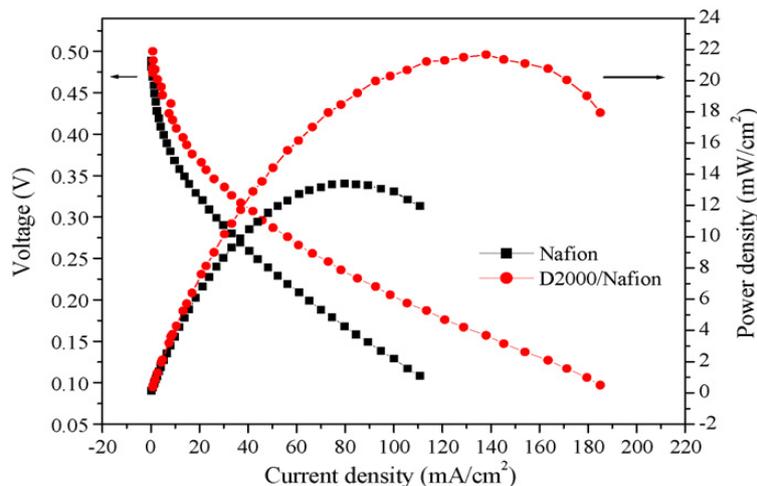


Figure 16 : Courbes de polarisation du Nafion[®] et du mélange Nafion/POP-diamine (96,5/3,5) à 50 °C et dans le méthanol 5 M ^[80].

Toujours pour diminuer sa perméabilité au méthanol, le Nafion[®] a également été mélangé à l'alcool polyvinylique (PVA) (Tableau 5 – lignes 7 et 8) ^[78, 79]. La mauvaise miscibilité de ces deux polymères se traduit par une répartition non homogène du PVA dans la matrice Nafion[®] ^[79]. Afin de pallier ce problème, le PVA a été réticulé sous forme de nanofibre lors de l'electro-spinning de la solution aqueuse, transformant le mélange de polymère en semi-RIP Nafion/PVA. L'architecture semi-RIP présente une meilleure conductivité que le mélange ($1,1 \cdot 10^{-2}$ et $0,5 \cdot 10^{-2}$ S/cm respectivement pour le semi-RIP et le mélange Nafion/PVA (90/10) à 25 °C) et une perméabilité au méthanol similaire ($2,8 \cdot 10^{-6}$ et $3,2 \cdot 10^{-6}$ cm²/s respectivement pour le semi-RIP et le mélange Nafion/PVA (90/10)). Toutefois, que le PVA soit réticulé ou non, la conductivité protonique et les performances en pile de ces matériaux sont inférieures à celles du Nafion[®].

Associer des polymères non fluorés neutres au Nafion[®] semble donc être un meilleur compromis entre réduction de la perméabilité au méthanol et maintien des performances en pile avec cette association qu'avec les polymères fluorés neutres (cf. § III.2.1.).

III.2.3. Polymère conducteur protonique

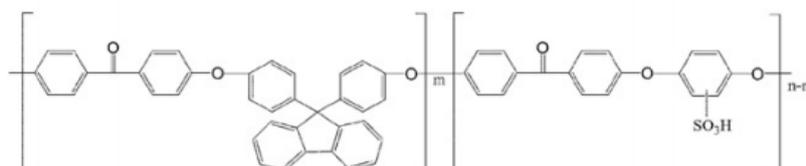
Enfin, le Nafion[®] a également été mélangé avec des polymères conducteurs protoniques toujours pour diminuer sa perméabilité au méthanol tout en maintenant ses propriétés de transport protonique. Les polymères aromatiques hydrogénés sulfonés, tels que le S-PEEK et ses dérivés ^[84, 85, 86, 87, 88, 89, 90] ont été principalement répertoriés, mais aussi un polymère conducteur linéaire non aromatique, l'acide poly(vinylphosphonique) (PVPA) ^[91]. Les différentes caractéristiques des

matériaux obtenus sont résumées dans le Tableau 6. Nous nous sommes également intéressés à leurs propriétés mécaniques (module d'Young notamment).

Tableau 6 : Différents mélanges entre le Nafion[®] et un polymère conducteur protonique.

Ligne	Polymère Partenaire Proportion (wt%)	Conductivité (S/cm)	Taux d'absorption dans l'eau à 25 °C (wt%)	Perméabilité au méthanol (cm ² /s)	Réf.
1	S-PAEK 67 - 87,5	5.10^{-2} - $1,5.10^{-2}$	23 - 18	6.10^{-7} - 4.10^{-7}	[85]
2	S-PAEK 67 - 86	$1,5.10^{-2}$ - $9,3.10^{-3}$	27 - 25	$1,5.10^{-6}$ - 10^{-6}	[86]
3	S-PEEK 0,5 - 3	$1,1.10^{-3}$ - $6,5.10^{-4}$	34 - 18	$1,5.10^{-6}$ - 9.10^{-7}	[90]
4	S-PEEK 70 - 95	$5,6.10^{-2}$ - $4,1.10^{-2}$	35 - 24	$1,7.10^{-6}$ - 7.10^{-7}	[84]
5	S-PEEK-NH ₂ 0,5 - 3	6.10^{-2} - 3.10^{-2}	27 - 16	2.10^{-6} - $4,6.10^{-7}$	[87]
6	S-PEEK-NO ₂ 0,5 - 3	$5,2.10^{-2}$ - $4,2.10^{-2}$	34 - 17	$1,7.10^{-6}$ - $4,3.10^{-7}$	[88]
7	S-PEEK + Oxyde de graphène (GO) (0,25 - 1 wt%) 1	$1,5.10^{-1}$ - 7.10^{-2}	40 - 30	/	[89]
8	PVPA 5 - 15	$1,5.10^{-1}$ - $1,3.10^{-1}$	/	/	[91]

Le Nafion[®] a été introduit à hauteur de 12,5 à 33 wt% dans un poly(aryl éther cétone) (S-PAEK) (Figure 17) (Tableau 6 – lignes 1 et 2) [85, 86]. Ces deux polymères ne sont pas miscibles et des nodules de Nafion[®] dispersés dans la matrice de polymère aromatique sont observés (Figure 17). Plus la proportion en Nafion[®] diminue, plus la taille des nodules se réduit.



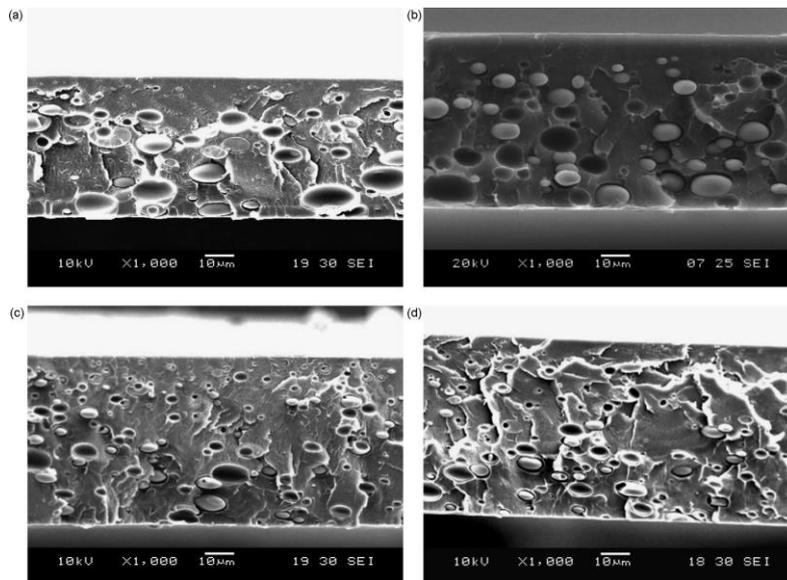


Figure 17 : Structure du S-PAEK [85] et images MEB de la tranche des Nafion/S-PAEK (a) (33/67) (b) (25/75) (c) (16,5/84,5) (d) (12,5/87,5) [86].

L'ajout de S-PAEK augmente la prise eau à 25 °C de 17 % pour le Nafion® à 23 % pour le mélange Nafion/S-PAEK (33/67), mais diminue la conductivité protonique de $1,9 \cdot 10^{-2}$ S/cm pour le Nafion® à $1,5 \cdot 10^{-2}$ S/cm pour ce même mélange. La perméabilité au méthanol du Nafion® de $2 \cdot 10^{-6}$ cm²/s diminue à $4 \cdot 10^{-7}$ cm²/s lorsque 67 wt% de S-PAEK sont introduits dans le matériau. Enfin, le module d'Young est d'autant plus élevé que la fraction massique en S-PAEK est importante (120 MPa pour le Nafion® contre 1110 MPa pour le mélange (12,5/87,5)).

Par ailleurs, le Nafion® a été mélangé avec 0,5 à 3 % massique de S-PEEK (Tableau 6 – lignes 3), ce qui donne des matériaux dans lesquels il est majoritaire [90]. Le taux d'absorption à 25 °C est similaire à celui des mélanges précédents (34 %). En revanche, leur conductivité est inférieure d'un facteur 10 (10^{-3} contre 10^{-2} S/cm précédemment) bien que les tests en pile DMFC montrent des performances supérieures à celles du Nafion®. Il est souvent difficile de faire un lien direct entre les propriétés *ex-situ* des membranes et leurs performances en pile. A 0,3 V, la densité de courant est égale à 50 mA/cm² pour le Nafion® et 75 mA/cm² pour le mélange Nafion/S-PEEK (99/1). Il faut noter que les conditions expérimentales ne sont pas précisées.

Afin d'améliorer la miscibilité entre les deux polymères, une des approches envisagées a été de réticuler le Nafion® et un S-PEEK via leurs fonctions acide sulfonique préalablement modifiées par avec une diamine (Tableau 6 – ligne 4) [84] (Figure 18).

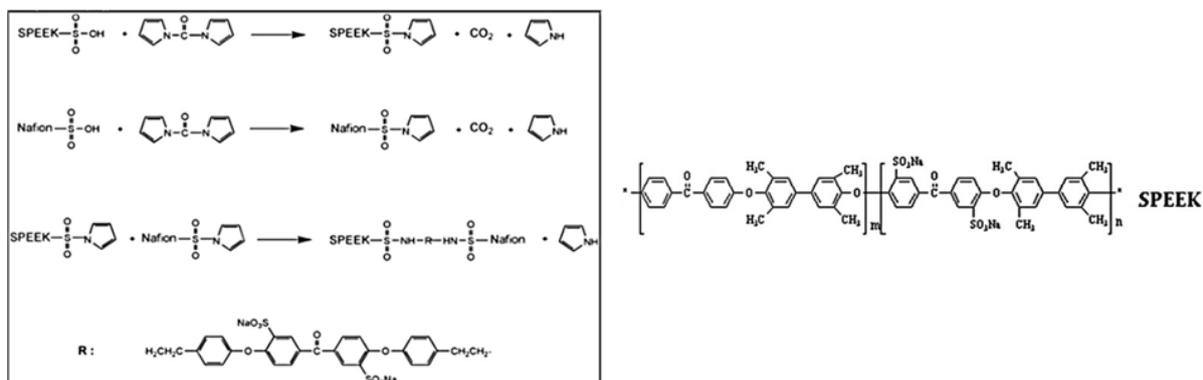


Figure 18 : Schéma de la réticulation entre le Nafion[®] et un S-PEEK de cette structure chimique [84].

Le Nafion[®] est introduit à hauteur de seulement 5 à 30 % en masse dans le poly(éther éther cétone) sulfoné (S-PEEK). La CEI du Nafion[®] non réticulé étant inférieure à celle du S-PEEK non réticulé (0,9 contre 1,8 mmole/g), la CEI des matériaux augmente avec la proportion de S-PEEK de 1,5 à 1,7 mmole/g pour les Nafion/S-PEEK (10/90) et (30/70), respectivement. La réticulation des polymères via leurs groupements acide sulfonique entraîne la diminution des taux d'absorption massique d'eau à 80 °C (44 % pour le S-PEEK non réticulé et 33 % pour le co-réseau Nafion/S-PEEK (30/70)), de la conductivité protonique à 25 °C ($5,8 \cdot 10^{-2}$ S/cm pour le S-PEEK non réticulé et $4,1 \cdot 10^{-2}$ S/cm pour le Nafion/S-PEEK (30/70)) et de la perméabilité au méthanol ($1,9 \cdot 10^{-6}$ et $0,7 \cdot 10^{-6}$ S/cm² pour ces deux mêmes matériaux). Enfin, le module d'Young augmente de 0,8 GPa pour le S-PEEK non réticulé à 1,6 GPa pour le co-réseau Nafion/S-PEEK (30/70), traduisant la réticulation des fonctions SO₃H.

Toujours pour limiter la séparation de phases entre les polyélectrolytes, des mélanges dans lesquels des interactions acide-base sont établies entre les fonctions acide sulfonique du Nafion[®] et/ou du S-PEEK et les fonctions amine d'un S-PEEK ont également été réalisés (Tableau 6 – ligne 5) [87]. La première étape de la synthèse du S-PEEK-amine consiste à greffer des fonctions nitro (-NO₂) sur les cycles aromatiques (Figure 19) puis de les réduire en amine (-NH₂).

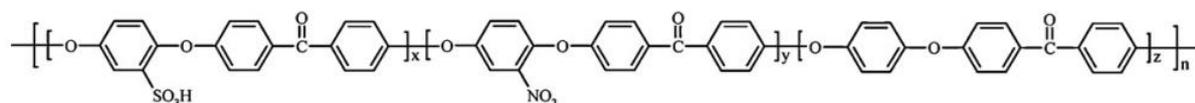


Figure 19 : Structure chimique du S-PEEK-NO₂ utilisé dans la référence [88].

La proportion de S-PEEK-NH₂ introduite dans le Nafion[®] varie entre 0,5 et 3 % en masse. Cette introduction permet de diminuer la perméabilité au méthanol de $2 \cdot 10^{-6}$ à $4,6 \cdot 10^{-7}$ cm²/s pour les mélanges et le taux d'absorption d'eau de 27 à 16 wt% par rapport au Nafion[®]. La conductivité est alors diminuée de $9 \cdot 10^{-2}$ S/cm pour le Nafion[®] à $6 \cdot 10^{-2}$ S/cm pour le Nafion/S-PEEK-NH₂ (97/3). Cependant, les performances en pile à 80 °C sont améliorées, notamment pour le mélange contenant 1 % de S-PEEK-NH₂. En effet, à 0,25 V en DMFC, la densité de courant est égale à 75 mA/cm²

pour le Nafion[®] contre 100 mA/cm² pour ce mélange. Des mêmes mélanges ont été réalisés avec le Nafion[®] et le S-PEEK-NO₂, précurseur de la S-PEEK-NH₂ (Tableau 6 – ligne 6) [88]. Cette association ne bénéficie donc pas d'interaction acide-base puisque la fonction nitro n'est pas basique. Le taux d'absorption d'eau (34 % à 25 °C), la conductivité protonique (5,2.10⁻² S/cm) et la perméabilité au méthanol sont similaires à celles des Nafion/S-PEEK-NH₂ quelle que soit la composition. Il semble donc que les interactions acide-base ne modifient pas de façon significative les propriétés des matériaux.

D'autres mélanges, toujours à base de S-PEEK et sans interactions acide-base ont été étudiés [89, 90], mais un seul de ces travaux porte sur les piles PEMFC (Tableau 6 – ligne 7) [89]. Il concerne un Nafion/S-PEEK (99/1) dans lequel des nanoparticules d'oxyde de graphène avec différents degrés d'oxydation (GO et HGO, où H représente les nanoparticules les plus oxydées) ont été introduites à hauteur de 0,25 à 1 wt%. Ces matériaux présentent une séparation de phase de l'ordre de 400 - 500 nm. La température de relaxation mécanique du Nafion[®] diminue de 110 à 95 °C dans le Nafion/S-PEEK (99/1) (Figure 20 – NS1). Les nanoparticules GO (Figure 20 – NSG0,75 D) et HGO (Figure 20 – NSHG0,75 F) ajoutées à hauteur de 0,75 wt%, rehaussent cette température à, respectivement, 107 et 102 °C.

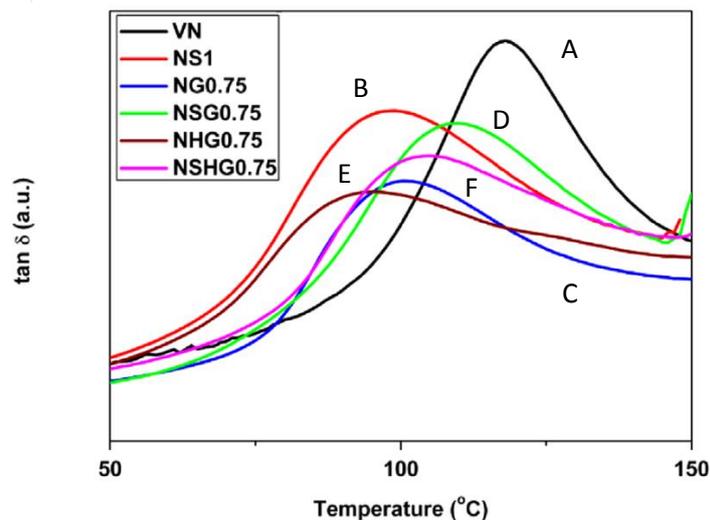


Figure 20 : Tangente δ en fonction de la température des membranes Nafion[®] (A : VN), des Nafion/S-PEEK/GO (B : NSG0,75) ou HGO (C : NSHG0,75) et des Nafion/GO (D : NG0,75) ou HGO (E : NHG0,75) [89].

La conductivité protonique à 30 °C du Nafion/S-PEEK (99/1) est plus élevée que celle du Nafion[®] respectivement 1,5.10⁻¹ à 6,5.10⁻² S/cm. Cependant, l'ajout d'oxyde de graphène GO ne modifie pas la conductivité protonique. En revanche, la membrane Nafion/S-PEEK/HGO (98,25/1/0,75) montre des performances en pile supérieures à celles du Nafion[®]. En effet à 0,4 V, la densité de courant augmente de 1300 à 1500 mA/cm². Les performances en pile avec le mélange Nafion/S-PEEK (99/1) sans nanoparticules n'ont malheureusement pas été enregistrées et il est donc difficile de conclure sur l'apport de l'oxyde de graphène sur les performances en pile. La stabilité chimique de

ces matériaux a été évaluée dans une solution de Fenton à 3 % à 80 °C. Une perte de d'environ 3 % masse est observée après 12 h d'immersion dans cette solution oxydante.

Pour finir, le Nafion[®] a également été associé à l'acide poly(vinylphosphonique) (PVPA) (Tableau 6 – ligne 8) ^[91]. Aucune séparation de phase n'est observée, du fait des interactions entre les groupements acide sulfonique du Nafion[®] et les groupements acide phosphonique du PVPA. La conductivité protonique est proche à celle du Nafion[®] (10^{-1} S/cm).

Les mélanges de Nafion[®] de S-PEEK et ses dérivées montrent une séparation de phase, excepté lorsque des interactions acide-base s'établissent entre les polymères. La conductivité protonique de ces matériaux est toujours comprise entre 10^{-3} et 10^{-1} S/cm et leur perméabilité au méthanol est réduite entre 10^{-8} et 10^{-6} cm²/s. De plus, tous ces matériaux présentent une diminution du taux d'absorption d'eau par rapport à celle du Nafion[®] et cela malgré la présence de sites acide sulfonique sur les deux polymères. Enfin, à notre connaissance, aucun mélange de polyélectrolytes mettant en jeu un PFSA autre que le Nafion[®] a été décrit, et ces mélanges ont principalement été élaborés pour réduire la perméabilité au méthanol du Nafion[®].

III.2.4. Conclusion

De manière générale, les mélanges de polymères décrits dans la littérature présentent une séparation de phase, conséquence de leur non miscibilité. Les matériaux sont régulièrement caractérisés par des mesures de prise en eau, de conductivité protonique et de perméabilité au méthanol. Cependant, peu d'auteurs ont discuté de la CEI. Il est à noter que la stabilité chimique en milieu oxydant n'a été que peu décrite. Concernant les propriétés mécaniques, l'évolution du module de conservation en fonction de la température ou la possibilité de fluage des matériaux n'ont été que peu étudiées. Les propriétés de transport d'eau des membranes ou encore de perméabilité aux gaz n'ont jamais été mesurées afin de vérifier si l'introduction d'un autre de polymère modifie les propriétés intrinsèques des PFSA. Malgré tout, des mesures en pile à combustible ont souvent été réalisées. L'épaisseur des membranes testées est alors généralement comprise entre 50 et 150 µm. Or, à l'heure actuelle, dans les PEMFC, l'épaisseur des membranes est de l'ordre de 20 µm afin de réduire les résistances ohmiques et d'augmenter les propriétés de transports d'eau et ainsi d'améliorer les performances. Il est donc difficile de tirer des conclusions sur l'ensemble de ces mélanges car, en fonction des auteurs, les valeurs de prise en eau, de conductivité, de perméabilité au méthanol ou encore de module d'Young varient et cela même pour le Nafion[®]. De plus, tous les éléments ne sont pas à disposition pour effectuer des comparaisons quantitatives.

Malgré tout, il est possible de tirer des tendances globales de cette étude bibliographique, l'utilisation de polymères neutres (fluoré ou non) entraîne une diminution de la conductivité

protonique, notamment en raison d'une diminution du taux d'absorption d'eau et de la capacité d'échange ionique des matériaux. Seul point positif, la perméabilité au méthanol est réduite. Les mélanges de Nafion[®] et de polyélectrolytes correspondent au meilleur compromis. En effet, une conductivité proche de celle du Nafion[®] est alors conservée. De plus, ces polyélectrolytes hydrocarbonés aromatiques bénéficient de propriétés mécaniques qui améliorent les modules d'Young et les températures de relaxation mécanique du PFSA. La perméabilité au méthanol de ces mélanges est diminuée par rapport à celle du Nafion[®] alors que leurs performances en pile sont au moins similaires.

Une autre solution envisagée pour associer des polymères est de réaliser des architectures de réseaux semi-interpénétrés de polymères (semi-RIP), dans lesquelles sont associés un réseau de polymère et un polyélectrolyte linéaire (PFSA). Ce type d'association permet notamment de réduire la séparation de phase en forçant la miscibilité entre les deux partenaires. Une étude bibliographique de l'état de l'art de ces architectures est donc présentée ci-dessous.

IV. Architecture de Réseaux (Semi-)Interpénétrés de Polymères

Cette architecture de polymère est, en général, réalisée dans le but d'élaborer des matériaux associant les propriétés recherchées de chacun des partenaires tout en estompant leurs défauts.

IV.1. Définition

L'IUPAC définit un Réseau Interpénétrés de Polymères (RIP) comme « *des matériaux polymères contenant deux réseaux, ou plus, partiellement enchevêtrés à l'échelle moléculaire, sans lien covalent entre eux, et qui ne peuvent être séparés que par la rupture des liaisons chimiques dans les deux réseaux. Un mélange de deux réseaux de polymères préformés, ou plus, n'est pas un RIP* »^[92]. L'enchevêtrement de deux polymères réticulés au sein d'un RIP conduit donc à une "miscibilité forcée" comparée à celle des mélanges de polymères. De plus, la réticulation de chaque composant apporte une stabilité dimensionnelle dans le temps au RIP. Les semi-RIPs, quant à eux, diffèrent des RIP par le fait qu'ils sont composés d'un polymère linéaire enchevêtré dans un réseau d'un autre polymère. La définition d'un matériau semi-RIP donnée par l'IUPAC est la suivante : « *un matériau, comportant un ou plusieurs réseau(x) et un ou plusieurs polymères, linéaire(s) ou branché(s), caractérisé par un enchevêtrement à l'échelle moléculaire d'au moins un des réseaux, par, au moins, certaines des macromolécules linéaires ou branchées* »^[92]. La précision suivante est ajoutée : « *les réseaux semi-interpénétrés de polymères se distinguent des réseaux interpénétrés de polymère par le fait que les polymères linéaires ou branchés peuvent, en principe, être séparés du*

réseau de polymère sans casser de liaisons chimiques ». En effet, une caractéristique du semi-RIP est que le polymère linéaire enchevêtré dans le réseau hôte peut être extrait du matériau avec un solvant approprié, sans détruire le réseau hôte.

IV.2. Synthèse des (semi-)RIPs

Les réseaux (semi-)interpénétrés de polymères peuvent être obtenus selon deux principales voies de synthèse (Figure 21) ^[93] :

La synthèse *in situ* (Figure 21a), la plus utilisée, où tous les précurseurs des deux réseaux sont préalablement mélangés. Les synthèses des deux réseaux (cas du RIP) peuvent, être amorcées en même temps (synthèse dite *in situ* simultanée), ou pas (synthèse dite *in situ* séquentielle). Les RIPs sont réalisés, en masse ou en solution, à partir de monomères ou de pré-polymères, en présence d'agents de réticulation, d'amorceurs et/ou de catalyseurs appropriés. La principale contrainte réside dans le choix des réactions de polymérisation et/ou de réticulation des différents polymères afin qu'aucune réaction secondaire ne conduisent à la formation de copolymères, de polymères greffés ou de co-réseaux (copolymères réticulés) ^[94]. Ainsi, les réactions les plus couramment associées sont une polymérisation par étape (polycondensation ou polyaddition) pour la formation d'un des réseaux et une polymérisation en chaîne (polymérisation radicalaire) pour l'autre.

La synthèse séquentielle (Figure 21b), dans laquelle un premier réseau de polymère est préalablement synthétisé puis gonflé avec une solution des précurseurs du second réseau partenaire. La formation de ce deuxième réseau est alors réalisée au sein du premier réseau qui forme généralement une phase continue dans le matériau final. Par contre, la gamme de compositions du matériau final est limitée par le gonflement maximal du premier réseau par les précurseurs du second réseau.

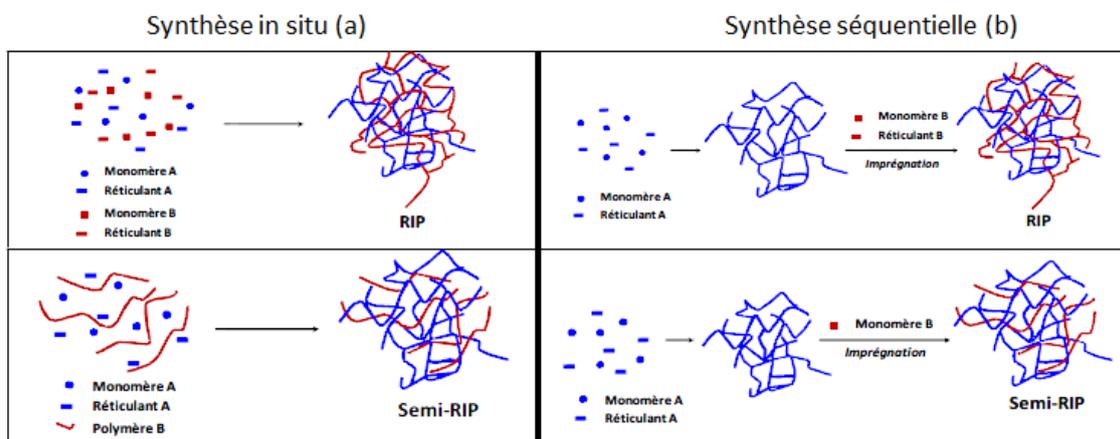


Figure 21 : Représentation schématique des voies de synthèses (a) *in situ* simultanée et (b) séquentielle de RIPs et de semi-RIPs ^[95].

Ces voies de synthèse permettent d'associer des polymères réticulés, ou non, ayant des natures chimiques et donc des propriétés physico-chimiques très différentes. En outre, il est possible d'obtenir des matériaux présentant des morphologies variées qui dépendent de la compétition entre la vitesse de séparation de phases des polymères (phénomène thermodynamique) et la vitesse de formation des réseaux (phénomène cinétique). Il est donc possible de faire varier la morphologie des matériaux en modulant les proportions massiques des deux polymères associés, l'ordre et/ou les vitesses de formation des deux réseaux ^[92, 96].

IV.3. Séparation de phases

Les (semi-)RIPs sont sujets au phénomène de séparation de phases, mais à une moindre échelle que les mélanges de polymères. En effet, les milieux réactionnels conduisant à la formation des RIPs sont initialement homogènes. Au cours des réactions de polymérisation/réticulation, les masses molaires des espèces en présence augmentent, ce qui tend à écarter le mélange de l'équilibre dans lequel il se trouvait : la démixtion apparaît. La séparation de phases est alors en compétition avec la formation du ou des réseau(x) qui s'oppose à cette démixtion. Ainsi, plutôt qu'une démixtion complète du mélange, des domaines de petites tailles sont obtenus. Plus ces derniers sont petits, plus le degré d'interpénétration au sein du RIP est important. Ainsi, les tailles des domaines des différentes phases sont, généralement, de 20 à 500 nm pour les RIPs ^[97] et de 500 nm à 3 μm pour les semi-RIPs ^[98]. Comme pour les mélanges de polymères, la séparation de phases peut se faire, selon la température et la composition du matériau, suivant un mécanisme de nucléation/croissance ou de décomposition spinodale (cf. § III.1.).

La séparation de phases au cours de la formation des RIPs peut être suivie par diffusion statique de la lumière (SALS) ^[96, 99] ou par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ^[100, 101]. Il a ainsi été montré que, la taille et la forme des domaines observés dans un RIP obtenu par synthèse *in situ* dépendent fortement du mécanisme de séparation des phases ^[102].

La notion de co-continuité des phases dans un volume donné du RIP doit être nuancée ^[103]. Il faut distinguer la co-continuité de deux phases riches en l'un ou l'autre des polymères (dual phase continuity) de la co-continuité des réseaux (co-continuous networks) (Figure 22). Dans le premier cas, les phases de chacun des deux polymères sont continues sur tout l'échantillon et résultent, en général, d'une séparation de phases issue d'un processus de décomposition spinodale. Dans le second cas, il est possible de traverser le matériau de part en part en se déplaçant sans interruption sur les chaînes de l'un ou l'autre des réseaux. Les domaines dispersés sont alors issus d'un mécanisme de séparation de phases selon le processus de croissance/nucléation.

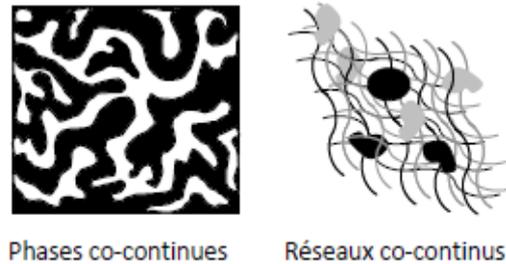


Figure 22 : Structure schématique de la co-continuité de phase de polymères ou de réseaux.

En résumé, la séparation de phases est limitée dans les (semi-)RIPs par la présence de nœuds de réticulation chimique. Toutefois, la séparation de phases existe et différentes morphologies sont possibles au sein des RIPs. Sperling souligne, en effet : « nous savons à présent que la plupart des RIPs ne sont pas interpénétrés à l'échelle moléculaire ; ils peuvent néanmoins former des phases dispersées de quelques dizaines de nanomètres. De nombreux RIPs présentent des phases co-continues, ce qui veut dire que deux polymères ou plus forment, dans le système, une phase continue à l'échelle macroscopique »^[99].

IV.4. Semi-RIPs à base de PFSA

Concernant ce type d'architecture à base de PFSA, seuls ont été répertoriés dans la littérature, à notre connaissance, la synthèse de semi-RIPs avec le Nafion[®] comme polymère linéaire. Nous n'avons trouvé aucun RIP combinant un PFSA réticulé avec un autre réseau. Comme pour les mélanges, les différents réseaux associés au Nafion[®] peuvent être de trois types : un réseau de polymère neutre fluoré, un réseau de polymère neutre non fluoré et un réseau de polyélectrolyte non fluoré.

IV.4.1. Réseau partenaire neutre fluoré

Des réseaux neutres fluorés à base de polyfluorure de vinylidène (PVDF)^[104, 105], de polyimide aromatiques fluorés (FPI)^[106, 107, 108, 109, 110] et de polybenzimidazole (PBI) fluorés^[111] ont été associés au Nafion[®]. Ces polymères ont été choisis car ils présentent les propriétés thermiques, chimiques et mécaniques recherchées pour les membranes PEMFC qui est toujours l'application visée. Les différentes synthèses ainsi que les caractérisations réalisées sur ces matériaux sont résumées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Différentes associations entre le Nafion® et un réseau de polymère neutre fluoré dans une architecture semi-RIP.

Ligne	Réseau Partenaire Proportion (wt%)	Copolymère / Réticulant Proportion par rapport au réseau partenaire (wt%)	Amorçage Amorceur par rapport au réticulant	Conductivité (S/cm)	Taux d'absorption dans l'eau à 80 °C (wt%)	Résistance à la traction : Module d'Young (MPa)	Réf.
1	PVDF 20-80	DVB 10	Irradiation /	$10^{-2} - 10^{-3}$	19 - 6	53 - 34	[104]
2	PVDF 10-90	1,3-BDSA 20-40	Thermique /	$10^{-2} - 5.10^{-3}$	18 - 11	27 - 10	[105]
3	FPI 5-90	DEG	Thermique	$9,1.10^{-2} - 2,3.10^{-2}$	29 - 12	65 - 36	[106]
4	FPI 15	AA, SAS, VI, DVB 10	Thermique AIBN (1 wt%)	$9,9.10^{-2} - 1,9.10^{-2}$	29 - 11	51 - 37	[107]
5	FPI 5-90	/	Thermique AIBN (1 wt%)	$8,9.10^{-2} - 2.10^{-2}$	29 - 11	80 - 39	[108]
6	FPI 10-90	BAMBP 10	Thermique CuBr (2,5 wt%)	$10^{-1} - 4,3.10^{-2}$	18 - 9	67 - 28	[109]
7	FPI 5-90	BPDBA 3	Thermique CuBr (1,5 wt%)	$9,9.10^{-2} - 2.10^{-2}$	29 - 15	56 - 35	[110]
8	PBI fluoré 10	1,3-BDSA 2-7,4	Thermique	$3.10^{-3} - 6.10^{-4}$	32 - 12	28 - 17	[111]

DVB : 1,4-divinylbenzène ; 1,3-BDSA : 1,3-benzènedisulfonyl azide ; DEG : diéthylène glycol ; BAMBP : 4,4'-bis(azido méthyl) biphényle ; BPDBA : 4,4-biphényl dibenzyl azide ; AIBN : Azobisisobutyronitrile ; CuBr : Bromure de cuivre ; AA : acide acrylique ; SAS : 2-propène-1-sulfonate de sodium ; VI : 1-vinylimidazole

Les semi-RIPs associant du Nafion® à un réseau de PVDF ont été synthétisés par voie séquentielle (Tableau 7 – ligne 1) [104]. Pour cela, des membranes de Nafion/PVDF sont élaborées par coulée/évaporation puis elles sont gonflées avec une solution de N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) contenant le réticulant (DVB). La réticulation est ensuite amorcée par irradiation. La morphologie du semi-RIP Nafion/PVDF (60/40) a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) avant et après réticulation. Lorsque le PVDF est réticulé, les matériaux semblent être homogènes et forment une phase dense (Figure 23).

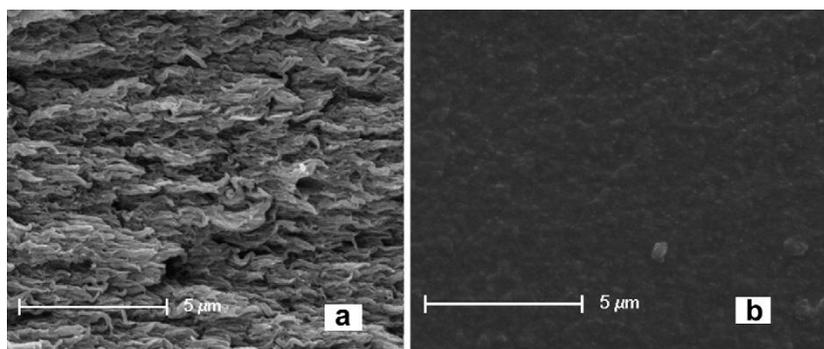


Figure 23 : Images MEB d'un semi-RIP Nafion/PVDF (60/40) avant (a) et après (b) réticulation ^[104].

D'autre part, ces semi-RIPs ont également été élaborés par une synthèse *in situ* avec un amorçage thermique (Tableau 7 – ligne 2) ^[105] dans la NMP. Les résultats montrent que le mode d'amorçage du partenaire influence très peu les propriétés des semi-RIPs. En effet, quel que soit le mode de synthèse, l'association du PVDF au Nafion[®] provoque la diminution de son taux d'absorption d'eau à 80 °C d'environ 19 % pour le Nafion[®] à 10 % pour un semi-RIP Nafion/PVDF (60/40) et à 6 % pour la composition (20/80). Le même comportement est observé à 25 °C. Simultanément, la conductivité protonique à 80 °C diminue de 5.10^{-2} S/cm pour le Nafion[®] à 10^{-2} et à 5.10^{-3} S/cm pour, respectivement, les semi-RIPs Nafion/PVDF (60/40) et (20/80). Ces résultats sont sans surprise puisque le PVDF ne présente pas de groupements protoniques susceptibles de participer aux transports de l'eau et des protons dans les membranes. Cela se traduit par une capacité d'échange ionique (CEI) des semi-RIPs qui diminue logiquement lorsque la proportion massique en PVDF augmente, passant de 0,87 mmol/g pour le Nafion[®] à 0,19 mmol/g pour le semi-RIP Nafion/PVDF (20/80). Les semi-RIPs subissent une dégradation thermique à la même température ($T_d = 340$ °C) que celle du Nafion[®]. Le Nafion[®] n'est donc pas stabilisé thermiquement par l'ajout du réseau PVDF bien qu'il possède une stabilité thermique supérieure ($T_d = 420$ °C) à celle du Nafion[®]. De même, la stabilité chimique des semi-RIPs, évaluée par immersion dans une solution de Fenton, est similaire à celle du Nafion[®] à 25 °C (au moins 1 mois) ^[104] ou à 80 °C (70 h) ^[105]. Cette durée de 70 h pour le PFSA semble très faible car, généralement, il est très stable en milieu oxydant. Enfin, l'ajout de PVDF permet d'augmenter le module d'Young du Nafion[®] de 10 à 16,5 et 25 MPa pour, respectivement, les semi-RIPs Nafion/PVDF (60/40) et (20/80) (Figure 24).

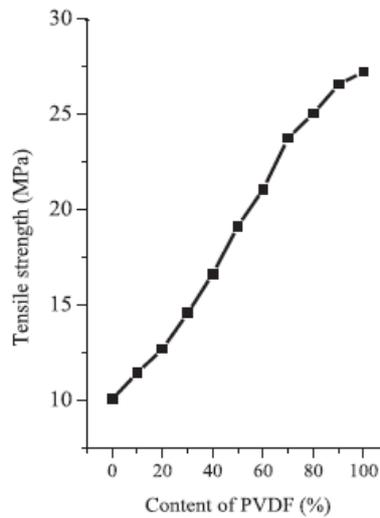


Figure 24 : Module d'élasticité des semi-RIPs Nafion/PVDF en fonction de la proportion massique en PVDF [105].

Enfin, ces matériaux ont été testés comme membrane en pile à 60, 70 et 80 °C, sous 100 %HR et alimenté par H₂/Air [105]. Les densités de courant sont inférieures à celles obtenues avec le Nafion®. Par exemple, à 80 °C et à 0,4 V, la densité de courant est d'environ 900 mA/cm² avec le semi-RIP Nafion/PVDF (80/20) contre 1200 mA/cm² avec le Nafion® (Figure 25).

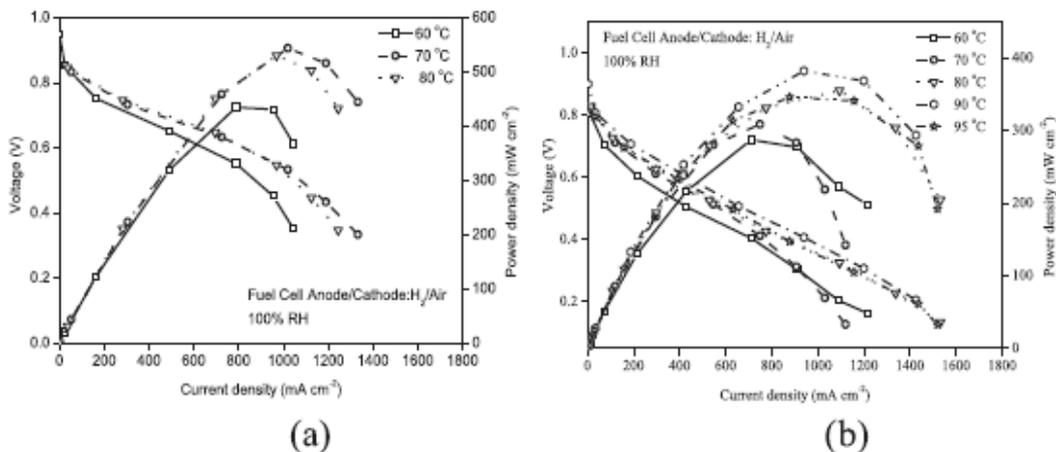


Figure 25 : Courbes de densité de puissance et de polarisation à différentes températures du (a) Nafion® et du (b) semi-RIP Nafion/PVDF (80/20) - 100 %HR et H₂/Air [105].

D'autres polymères, tel que le FPI, ont aussi été utilisés comme réseau hôte. Afin de le réticuler, le FPI a été préalablement modifié avec soit des fonctions acrylate pour leur réticulation radicalaire amorcée par l'AIBN (1 % en masse) (Tableau 7 – lignes 4 et 5) [107, 108] (Figure 26a), soit des fonctions alcyne pour synthétiser le réseau par « click chemistry » avec un azoture catalysé par le CuBr (1,5 - 2,5 % en masse) (Figure 26b) (Tableau 7 – lignes 6 et 7) [109, 110], dans le NMP.

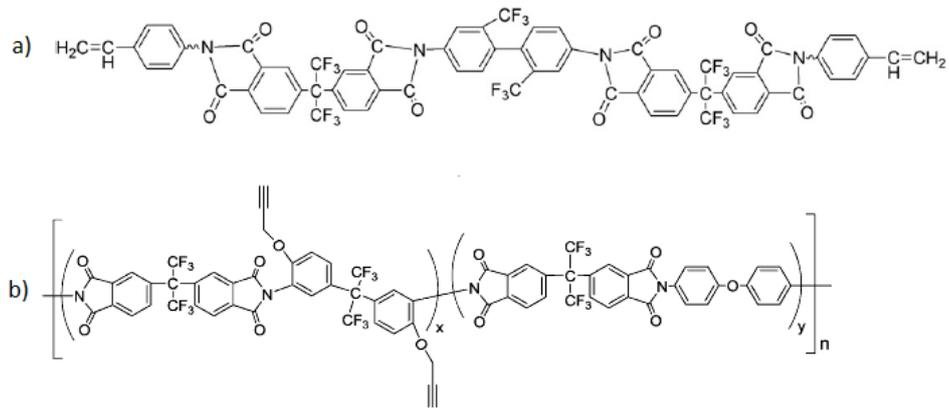


Figure 26 : Structure chimique des FPI utilisés dans les références ^[107, 109].

L'introduction de ce réseau neutre FPI dans le Nafion[®] entraîne la diminution de la prise en eau du matériau, de 29 % pour le Nafion à 11 % pour le semi-RIP Nafion/FPI (70/30) à 80 °C. Les conductivités protoniques à 80 °C comprises entre 2.10^{-2} et $9,9.10^{-2}$ S/cm restent inférieures à celle du Nafion[®] (10^{-1} S/cm). Par contre, la résistance à la traction est quasiment triplée passant de 27 MPa pour le Nafion[®] à 80 MPa pour les semi-RIPs Nafion/FPI (10/90). Les propriétés mécaniques de certains semi-RIPs ont été complétées par des mesures de modules de conservation et de perte en fonction de la température ^[106, 108]. Le module de conservation à 50 °C du semi-RIP Nafion/FPI (80/20) ($E' = 220$ MPa) est supérieur à ceux du semi-RIP Nafion/FPI (85/15) ($E' = 125$ MPa) et du Nafion[®] ($E' = 55$ MPa) (Figure 27). La même tendance est observée pour le module de perte. A 50 °C, il est égal à 22, 13 et 7 MPa, respectivement pour les semi-RIPs (80/20), (85/15) et le Nafion[®].

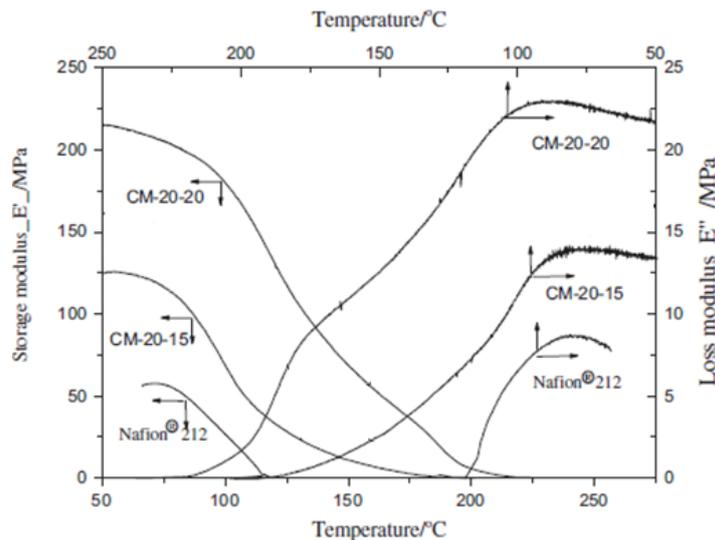


Figure 27 : Modules de conservation et de perte en fonction de la température du Nafion[®] et des semi-RIPs Nafion/FPI (80/20) et (85/15) ^[108].

Enfin, les stabilités chimiques (immersion dans une solution de Fenton à 25 °C pendant au moins 3 mois) et thermique ($T_d = 350$ °C) des semi-RIPs sont similaires à celles du Nafion[®].

Différents monomères, introduits à hauteur de 10 wt%, ont été copolymérisés avec le FPI afin de modifier les propriétés des semi-RIPs ^[107] (Tableau 7 – lignes 4). Ainsi, l'introduction de 1-vinylimidazole ou de DVB dans le réseau FPI diminue la résistance à la traction à, respectivement, 51 et 37 MPa. De même, le taux d'absorption à 80 °C est de 12 % pour le semi-RIP Nafion/FPI (85/15) contenant le DVB contre 19 % lorsqu'il contient le sel d'acide (SAS). Dans ce dernier cas, les CEI et les conductivités protoniques des matériaux sont plus élevées. Ainsi, le semi-RIP contenant du SAS a une CEI de 0,54 mmol/g (contre 0,42 mmol/g avec le 1-vinylimidazole) et une conductivité de 2.10^{-2} S/cm (contre $8,9.10^{-3}$ S/cm avec le 1-vinylimidazole). Les auteurs ont ainsi montré que la nature du copolymère joue un rôle important sur les différentes propriétés des matériaux finaux, mais aucun ne semble apporter toutes les améliorations souhaitées. Enfin, des mesures en pile à combustible ont été effectuées dans différentes conditions ^[109] mais les courbes de polarisation n'ont pas été comparées à celles obtenues avec le Nafion[®] dans les mêmes conditions, il est donc difficile de situer l'apport de ces co-réseaux à base de FPI par rapport aux membranes de référence.

Le dernier réseau fluoré neutre associé au Nafion[®] est un PBI comportant une chaîne aliphatique fluorée (Tableau 7 – ligne 8) (Figure 28) ^[111].

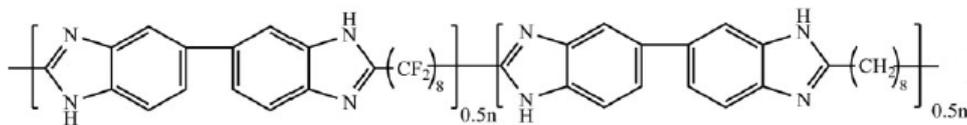


Figure 28 : Structure chimique de PBI utilisé dans la référence ^[111].

Ce polymère est réticulé avec 2 à 7,4 wt% de 1,3-BDSA en présence de 90 % en masse de Nafion[®] (semi-RIP Nafion/PBI (90/10)). Le taux d'absorption d'eau à 80 °C diminue de 33 % pour le Nafion[®] à 12 % pour le semi-RIP contenant 7,4 wt% de 1,3-BDSA. Simultanément, la conductivité protonique à 80 °C est divisée par deux, passant de 4.10^{-3} à 2.10^{-3} S/cm. Il est à noter que cette valeur de conductivité rapportée dans cette étude pour le Nafion[®] est faible car elle est généralement plutôt comprise entre 10^{-2} et 10^{-1} S/cm. Ces conductivités sont nettement inférieures à celles mesurées pour les semi-RIPs à base de PVDF et surtout de FPI. Après 24 h d'immersion dans une solution de Fenton à 3 % à 80 °C, les matériaux subissent une perte de masse comprise entre 19 et 11 % lorsqu'ils contiennent de 2 à 7,4 wt% de 1,3-BDSA. Cette perte de masse est supérieure à celle mesurée en absence de 1,3-BDSA (10 %). Ce résultat est expliqué par les auteurs par l'absence de réaction entre le 1,3-BDSA et le PBI. La stabilité chimique de ces semi-RIPs est donc assez faible. En revanche, la stabilité thermique du Nafion[®] a été augmentée, la température de décomposition se décalant de 350 à 420 °C pour les semi-RIPs (Figure 29).

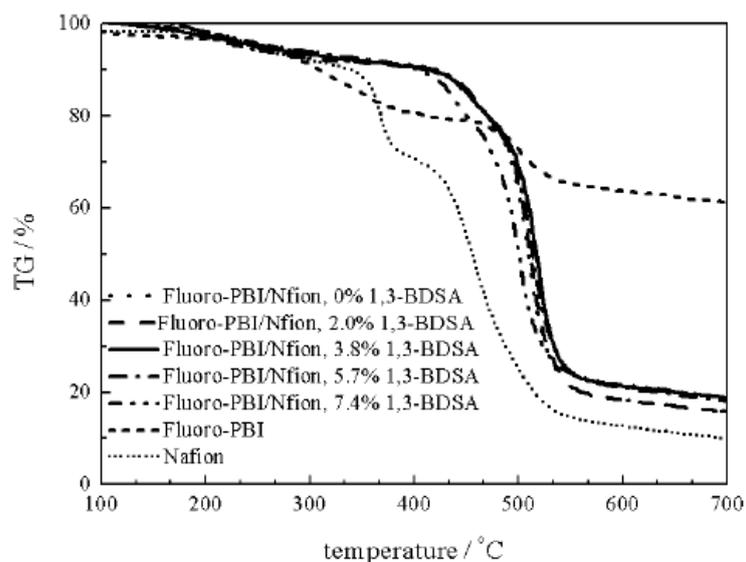


Figure 29 : Thermogrammes enregistrés par ATG sur du Nafion[®], du PBI fluoré et des semi-RIPs Nafion/BPI (90/10) avec différents taux de 1,3-BDSA ^[111].

La résistance à la traction augmente de 17 MPa pour le Nafion[®] à 28 MPa pour le semi-RIP Nafion/PBI (90/10) avec 7,4 wt% de 1,3-BDSA.

Parmi les réseaux neutres fluorés associés au Nafion[®], le FPI semble être l'une des meilleures solutions. En effet, les semi-RIPs présentent la conductivité protonique la plus élevée (entre 10^{-2} et 10^{-1} S/cm contre 10^{-3} S/cm pour les autres semi-RIPs) et une meilleure résistance à la traction (80 MPa contre 50 MPa). Cependant, par rapport au Nafion[®], tous ces semi-RIPs présentent simultanément une diminution du taux d'absorption d'eau, de la capacité d'échange ionique et de la conductivité, d'autant plus marquée que la proportion de réseau neutre dans le matériau est élevée. Enfin, les performances en pile restent inférieures à celles obtenues avec du Nafion[®]. Ces résultats sont donc en accord avec les caractérisations *ex-situ* réalisées préalablement par les auteurs.

IV.4.2. Réseau partenaire neutre non fluoré

Le Nafion[®] a également été combiné à trois types de réseaux de polymères non fluorés : le DVB ^[112], le polyvinylpyrrolidone (PVP) ^[113] et les PBI ^[114, 115]. Les différentes synthèses ainsi que certaines caractérisations de ces matériaux sont résumées dans le Tableau 8. Ces semi-RIPs ont principalement été développés afin de réduire la perméabilité au méthanol du Nafion[®] en vue d'une application membrane pour DMFC et un seul groupe a travaillé sur une application pour la pile PEMFC ^[115].

Tableau 8 : Différentes associations entre le Nafion® et un réseau polymère neutre non fluoré dans une architecture semi-RIP.

Ligne	Réseau Partenaire Proportion (wt%)	Copolymère Proportion par rapport au réseau partenaire (wt%)	Amorçage Proportion par rapport au copolymère (wt%)	Conductivité (S/cm)	Taux d'absorption dans l'eau à 80 °C (%)	Perméabilité au méthanol (cm ² /s)	Réf.
1	DVB 5 - 50 mol%	/	Thermique POB	$6.10^{-3} - 10^{-3}$	/	$8,5.10^{-6} - 5,2.10^{-6}$	[112]
2	PVP 1,5 - 2,3	/	Photochimique DAS (20)	$8.10^{-2} - 7.10^{-2}$	/	$1,6.10^{-6} - 1,3.10^{-6}$	[113]
3	PBI 30 - 70	N-vinylimidazole 5 - 50	Thermique AIBN (0,4)	$10^{-1} - 10^{-2}$	25 - 18	$1,8.10^{-7} - 4.10^{-6}$	[114]
4	PBI + silice (5 - 15 wt%) 30	N-vinylimidazole 10	Thermique AIBN (1)	$3,7.10^{-2} - 7,4.10^{-3}$	46 - 24	/	[115]

DVB : 1,4-divinylbenzène ; POB : peroxyde de benzoyle ; DAS : 4,4'-diazostilbène-2,2'-disulfonate de disodium; AIBN : Azobisisobutyronitrile; PVP : polyvinylpyrrolidone

Des semi-RIPs combinant le Nafion® et un réseau DVB ont été élaborés selon les synthèses *in situ* et *séquentielle* (Tableau 8 – ligne 1) [112]. Quelle que soit la voie de synthèse, les matériaux présentent une conductivité protonique à 30 °C et 80 %HR comprise entre 10^{-3} et 6.10^{-3} S/cm, donc proche de celle du Nafion® ($6,5.10^{-3}$ S/cm). Cependant, pour les semi-RIPs synthétisés selon la voie *in situ*, lorsque la fraction molaire de DVB par rapport au Nafion® augmente de 0 à 0,1, la conductivité chute de 6.10^{-3} à 10^{-3} S/cm (Figure 30). Cette diminution, associée à un taux d'absorption d'eau et à une perméabilité au méthanol réduite, est expliquée par les auteurs par la disparition de canaux ioniques lors de l'introduction de DVB. Lorsque la fraction molaire en DVB est supérieure à 0,1, la conductivité croît pour atteindre une valeur proche de celle du Nafion® (Figure 30). Les canaux ioniques ne seraient alors plus obstrués.

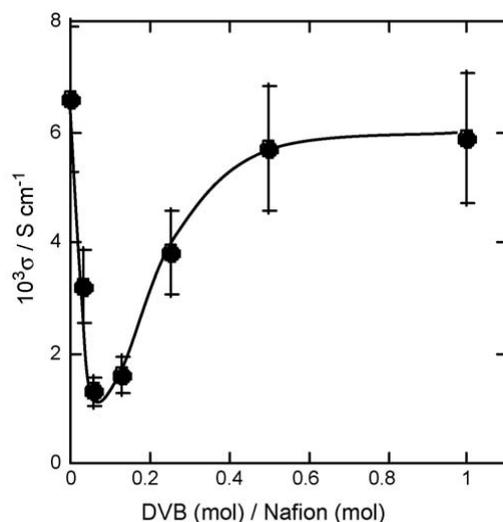


Figure 30 : Conductivité protonique à 30 °C et 80 %HR en fonction du rapport molaire DVB/Nafion pour les semi-RIPs synthétisés selon une voie *in situ* [112].

Les semi-RIPs Nafion/DVB élaborés par une synthèse *séquentielle* présentent de meilleures performances en pile à combustible à 80 °C, 60 %HR et sous H₂/O₂ que les matériaux élaborés par voie *in situ*. En effet, à 0,4 V, la densité de courant est égale à 350 mA/cm² avec le semi-RIP (rapport molaire = 0,03) synthétisé par voie *in situ* contre 1050 mA/cm² pour le semi-RIP synthétisé par une voie *séquentielle*. Cependant, ces performances restent nettement inférieures à celles du Nafion[®] (2,2 A/cm²). Ce travail est l'un des seuls dans lequel l'effet des différentes voies de synthèse des semi-RIPs sur les propriétés en pile des membranes a été abordé.

Par ailleurs, le Nafion[®] a été incorporé dans un réseau de polyvinylpyrrolidone (PVP) selon une voie de synthèse *séquentielle* (Tableau 8 – ligne 2) [113]. L'avantage de ce réseau est sa compatibilité avec le Nafion[®] du fait des liaisons ioniques entre les groupes amino du PVP et les fonctions acide sulfonique du Nafion[®]. Ces liaisons entraînent une diminution de la perméabilité au méthanol de 3,1.10⁻⁶ cm²/s pour le Nafion[®] à 1,3.10⁻⁶ cm²/s pour le semi-RIP Nafion/PVP (98/2), sans que la conductivité protonique ne soit significativement diminuée (respectivement 8.10⁻² et 7.10⁻² S/cm) malgré la présence d'interactions.

Le Nafion[®] a également été associé à des réseaux à base de copolymères PBI/N-vinylimidazole (Tableau 8 – lignes 3 et 4) (Figure 31) [114, 115].

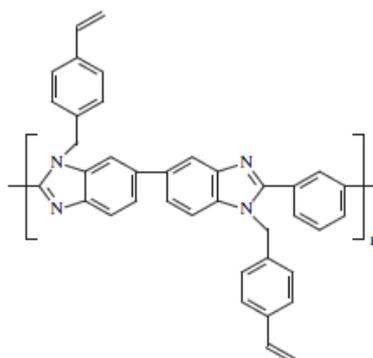


Figure 31 : Structure chimique du PBI utilisé dans le copolymère PBI/N-vinylimidazole ^[114].

Comme avec le PVP, la formation des liaisons ioniques entre les fonctions imidazole du N-vinylimidazole et les groupements acide sulfonique du Nafion[®] est possible. L'analyse de la morphologie des semi-RIPs par MEB (Figure 32) montre des matériaux homogènes, validant la compatibilité entre les deux précurseurs. Le réseau est caractérisé par une taille de domaine inférieure à 100 nm.

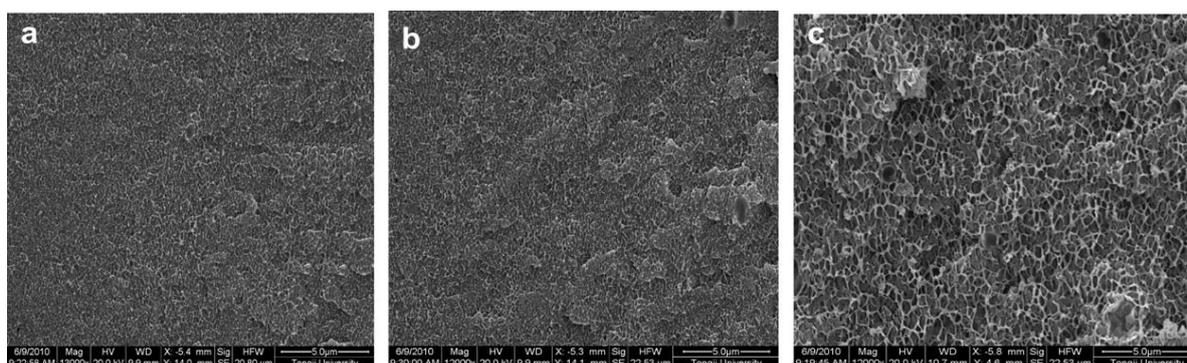


Figure 32 : Images MEB de semi-RIPs Nafion/PBI (a) (70/30), (b) (50/50) et (c) (30/70) avec 30 wt% de N-vinylimidazole par rapport au PBI ^[114].

Le module d'élasticité augmente de 31 MPa pour le Nafion[®] à 60 MPa pour le semi-RIP Nafion/PBI (30/70). Par contre, leur stabilité thermique n'est pas améliorée ($T_d = 275$ °C comme le Nafion[®]), bien que le PBI soit stable jusqu'à 600 °C. La CEI et la prise massique en eau des membranes diminuent avec l'augmentation de la proportion en réseau partenaire. Par exemple, la CEI diminue de 0,96 mmole/g pour le Nafion[®] à 0,61 pour le semi-RIP Nafion/PBI (30/70) avec 5 wt% de N-vinylimidazole et le taux d'absorption d'eau à 80 °C est respectivement de 35 et 18 %. Simultanément, la conductivité protonique diminue de 10^{-1} à 10^{-2} S/cm, à 100 %HR, lorsque la proportion en réseau augmente de 30 à 70 wt%. Cependant, quand la température excède 100 °C, la conductivité diminue jusqu'à 10^{-4} S/cm, justifiée par les auteurs par l'assèchement de la membrane. La perméabilité au méthanol est également réduite de $2,4 \cdot 10^{-6}$ cm²/s pour le Nafion[®] à $4 \cdot 10^{-7}$ cm²/s pour le semi-RIP Nafion/PBI (30/70).

Afin de servir de microréservoirs d'eau et d'améliorer la conductivité protonique à haute température, des sphères creuses de silice (HPSS) ont été introduites dans des semi-RIPs Nafion/PBI (70/30) contenant 10 wt% de N-vinylimidazole ^[115]. Comme souhaité, le taux d'absorption d'eau s'accroît de 24 % pour un semi-RIP Nafion/PBI (70/30) ne contenant pas de particules à 46 % pour la même composition avec 15 wt% de HPSS. La conductivité à 100 %HR augmente de $7,4.10^{-3}$ à $3,7.10^{-2}$ S/cm lorsque la proportion massique en HPSS passe de 5 à 15 %. Ainsi, malgré l'utilisation de ces sphères, la conductivité est diminuée (valeurs précédente de 10^{-2} S/cm). Enfin, ces matériaux sont stables macroscopiquement pendant plus de 3 mois dans une solution oxydante de Fenton à 30 % et 25 °C.

En conclusion, les semi-RIPs Nafion/PVP présentent les conductivités protoniques les plus proches de celle du Nafion[®]. Le réseau de PBI a l'avantage d'améliorer le module élastique du Nafion[®] (60 contre 31 MPa) sans affecter sa conductivité. La réduction de la perméabilité au méthanol est la plus importante (4.10^{-7} cm²/s pour le semi-RIP Nafion/PBI). Seuls les semi-RIPs Nafion/DVB ont été testés en pile mais leurs performances sont inférieures à celles du Nafion[®].

IV.4.3. Réseau partenaire conducteur protonique

Enfin, le Nafion[®] a été associé à des réseaux à base de polymères sulfonés comme le poly(acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique) (AMPS) ^[116, 117, 118, 119, 120], le poly(styrène sulfonate) (PSSA) ^[121] et l'alcool polyvinylique (PVA) sulfoné ^[122]. Les différentes synthèses ainsi que certaines caractérisations de ces matériaux sont résumées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Résumé des différentes associations entre le Nafion® et un réseau de polymère conducteur protonique dans une architecture semi-RIP.

Ligne	Polymère Partenaire Proportion (wt%)	Réticulant Proportion (wt%)	Amorçage Amorceur	Conductivité (S/cm)	Taux d'absorption dans l'eau à 25 °C (wt%)	Perméabilité au méthanol (cm ² /s)	Réf.
1	AMPS / HEMA 2 / 93	EDGMA 2,5	Thermique AIBN (1,3 wt%)	/	25 - 18	/	[116]
2	AMPS / EMA 20/30 - 20/50	HPDA 20	Photochimique Benzophénone (2 wt%)	1,8.10 ⁻² - 1,7.10 ⁻³	/	1,1.10 ⁻⁶ - 6,5.10 ⁻⁸	[119]
3	AMPS / EHA	HEDA	Photochimique Benzophénone (2 wt%)	/	/	1,2.10 ⁻⁶ - 5.10 ⁻⁸	[120]
4	PSSA 1 - 4	DVB 2 - 4	Thermique AIBN (1 wt%)	/	38 - 17	/	[121]
5	PVA sulfoné	Glutaraldéhyde	Thermique	/	/	/	[122]

AMPS : 2-Acrylamido-2-méthylpropane sulfonique acide ; HEMA : 2-hydroxyéthyl méthacrylate ; EMA : méthacrylate d'éthyle ; EHA : 2-éthylhexyle acrylate ; EDGMA : diméthacrylate d'éthylène glycol ; HPDA : 1,6-hexanediol propoxylate diacrylate ; HEDA : 1,6-hexanediol éthoxylate diacrylate ; PSSA : polystyrène sulfonate ; PVA : alcool polyvinylique

Les semi-RIPs Nafion/PAMPS ont été synthétisés en imprégnant un film de Nafion® avec des solutions contenant différentes proportions massiques d'AMPS et de HEMA (Tableau 9 – ligne 1) [116, 117, 118], d'EMA (Tableau 9 – ligne 2) [119] ou encore d'EHA (Tableau 9 – ligne 3) [120]. Le Nafion® est donc associé à un réseau de copolymère d'AMPS. Ces différents semi-RIPs ont été élaborés comme membrane pour l'application DMFC. Les principales caractérisations réalisées sont donc des mesures de perméabilité au méthanol et des tests en pile. Dans tous les cas, quel que soit le monomère copolymérisé avec l'AMPS et le réticulant utilisé, la perméabilité au méthanol est inférieure à celle du Nafion®. Elle augmente de 6,5.10⁻⁸ à 1,1.10⁻⁶ cm²/s lorsque la proportion d'AMPS dans le copolymère augmente de 30 et 60 % par rapport au Nafion®, et atteint ainsi des valeurs proches à celle du Nafion® (2,3.10⁻⁶ cm²/s) [119, 120]. Seuls les taux d'absorption d'eau et les conductivités protoniques ont été mesurés, à température ambiante, par Cho et al. [119]. Avec le copolymère AMPS-co-EMA, les taux d'absorption augmentent de 18 et 25 % et la conductivité de 1,7.10⁻³ et 1,8.10⁻² S/cm lorsque la proportion d'AMPS passe de 30 à 60 wt%. Les tests en pile réalisés à 30 °C avec une solution de méthanol 2 M [119] sur des membranes de 175 µm d'épaisseur environ montrent que le semi-RIP Nafion/AMPS-co-EMA contenant 60 wt% d'AMPS a des performances supérieures à celles du Nafion® dans les mêmes conditions (Figure 33). Ainsi, à 0,4

V, la densité de courant est égale à 290 mA/cm^2 pour le Nafion[®] contre 400 mA/cm^2 pour ce semi-RIP.

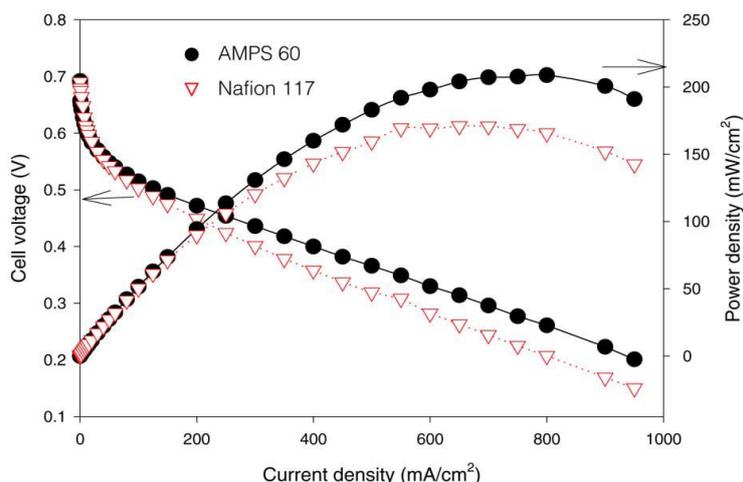


Figure 33 : Courbes de polarisation du Nafion[®] et du semi-RIP contenant 60 wt% d'AMPS à 30 °C [119].

Le Nafion[®] a également été associé dans une architecture semi-RIP, à un réseau PSSA réticulé par du divinylbenzène (DVB) (Tableau 9 – ligne 4) [121]. Contrairement au cas précédent, l'introduction du réseau polyélectrolyte dans le Nafion[®] augmente son taux d'absorption d'eau de 17 à 38 % lorsque la proportion en PSSA augmente de 1 à 4 wt% (contre 13 % pour le Nafion[®]), à température ambiante. Les auteurs ont justifié cette différence par le fait que le PSSA, plus acide et plus polaire que l'AMPS [121], a une affinité plus grande pour l'eau, facilitant la création de canaux d'eau à l'intérieur des pores du Nafion[®] ce qui conduit à un gonflement plus important des matériaux. Toutefois, les performances lors des tests en pile DMFC à 80 °C des semi-RIPs sont nettement inférieures à celles du Nafion[®]. Ainsi, à 0,3 V, la densité de courant générée est réduite d'un facteur 5 (40 mA/cm^2 contre 200 mA/cm^2).

Enfin, il est possible d'associer au Nafion[®], un réseau de PVA sulfoné et réticulé par le glutaraldéhyde (Tableau 9 – ligne 5) [122]. Les auteurs ont réalisé des membranes multicouches en insérant ce semi-RIP Nafion/PVA entre deux membranes de Nafion[®]. Leur but était de tirer profit des propriétés de séparation entre l'eau et l'alcool du PVA pour faciliter le passage de l'eau tout en bloquant le méthanol. Cependant aucune valeur de perméabilité au méthanol et aucun test en pile ne sont présentées.

Parmi les différents réseaux conducteurs protoniques, les réseaux à base d'AMPS semblent être la meilleure option. En effet, les performances en pile de ces semi-RIPs sont au moins égales à celles du Nafion[®], contrairement à celles obtenues avec le PSSA. Cependant, pour obtenir ces résultats, il faut introduire au moins 60 wt% d'AMPS dans le copolymère et les valeurs de perméabilité au

méthanol sont alors similaires à celles du Nafion[®]. L'objectif de ces membranes semi-RIPs pour les piles DMFC est de réduire cette perméabilité du PFSA tout en gardant ces performances en pile, or le bon compromis n'a pas encore été trouvé. De plus, peu d'auteurs ont mesuré la conductivité protonique de ces matériaux.

IV.4.4. Conclusion

Les caractéristiques des architectures semi-RIPs à base de Nafion[®] ont permis de mettre en évidence que les réseaux à base de polymères fluorés semblent être les meilleurs partenaires pour l'application PEMFC. En effet, malgré leur neutralité ionique, la conductivité protonique du Nafion[®] n'est pas significativement diminuée. De plus, la compatibilité entre le Nafion[®] et un polymère fluoré semble meilleure qu'avec les polymères non fluoré. Cependant, les performances mesurées en pile avec ces matériaux sont inférieures à celles obtenues avec le Nafion[®]. La stabilité chimique en solution oxydante, souvent évaluée macroscopiquement par le morcellement des matériaux, n'est pas complétée par des pesées régulières du matériau afin de vérifier leur masse. De plus, ces mesures sont généralement réalisées à 25 °C alors que la température de fonctionnement en pile des matériaux sera au moins égale à 60 °C. Comme pour les mélanges de polymères, les propriétés mécaniques tels que le module de conservation, la température de relaxation mécanique ou encore le fluage ont été peu étudiés. Il en est de même pour les propriétés de transports d'eau et des protons des membranes ou encore de leur perméabilité aux gaz. Ainsi, l'effet de l'introduction d'un réseau de polymère sur ces propriétés fonctionnelles n'a pas été évalué. De plus, peu de mesures en pile à combustible existent dans la littérature, ce qui renseignerait sur le comportement de ces matériaux en conditions réelles d'applications. Lorsqu'elles sont présentes, l'épaisseur des membranes testées n'est généralement pas mentionnée. Enfin, l'étude de la morphologie dans l'épaisseur de tels matériaux n'a pas été développée.

Il faut ajouter à cela que ces caractérisations sont généralement comparées à celles des membranes commerciales, mais jamais à celle d'une membrane du PFSA correspondant élaborée dans les mêmes conditions que les semi-RIPs. Comme précédemment pour les mélanges de polymères, les résultats varient d'un auteur à l'autre. Il est alors compliqué de faire un parallèle entre les différentes compositions des semi-RIPs de l'état de l'art.

Ainsi, l'introduction du Nafion[®] au sein d'une architecture de type semi-RIP permet d'améliorer certaines de ses propriétés mécaniques, de réduire sa perméabilité au méthanol et ses prises en eau, ce qui devrait conduire à une meilleure stabilité dimensionnelle. Enfin, il n'existe, à notre connaissance, aucune architecture semi-RIP contenant un PFSA autre que le Nafion[®] et aucune architecture RIP comportant un PFSA réticulé, bien que Zhang et *al.* aient élaboré des membranes

PFSA réticulées afin de réduire le gonflement dans l'eau et d'augmenter les propriétés mécaniques [123].

V. Conclusion

La membrane de référence actuelle, le Nafion[®], bien que très performante en pile ne répond pas au cahier des charges des applications, en particulier pour une utilisation à une température supérieure à 80 °C. En effet, au-delà de cette température, ses performances et sa durabilité diminuent en raison de l'assèchement de la membrane, de la diminution de son module de conservation et de l'augmentation de sa perméabilité aux gaz. Pour améliorer ces propriétés, deux approches se dégagent : l'élaboration de mélanges de polymères et la synthèse de membrane à architecture (semi-)RIP.

Le mélange de polymères constitue un moyen simple d'élaboration de nouveaux matériaux. Les polymères hydrocarbonés aromatiques sulfonés bénéficient de bonnes propriétés mécaniques à haute température et ont l'avantage de porter des groupements acide sulfonique. Ils ne devraient donc pas diminuer la CEI et la conductivité protonique par rapport à celle du PFSA. Les S-PEEK apparaissent donc, suite à l'étude bibliographique, comme des partenaires adéquats.

Par ailleurs, l'architecture semi-RIP permet d'associer un réseau de polymère à un polyélectrolyte linéaire, afin de diminuer ses propriétés mécaniques. Dans le but de limiter la séparation de phase et de mimer la morphologie du Nafion[®], le choix d'un réseau partenaire neutre fluoré semble adapté. Cependant, la nature neutre de ce type de partenaire peut engendrer une diminution de la CEI, de la prise en eau et de la conductivité protonique. Il faudra alors trouver le bon compromis entre toutes les propriétés recherchées.

Ces deux voies de synthèse ont donc été étudiées dans cette thèse. Elles devraient permettre d'améliorer certaines caractéristiques mécaniques tout en conservant les propriétés de conduction protonique. Elles constituent une solution simple pour améliorer les propriétés de polymères et qui pourra être employée par les industriels. Enfin nous avons choisi d'associer un autre PFSA que le Nafion[®] qui sera associé à un polymère hydrocarboné aromatique sulfoné au sein d'un mélange de polymères, soit à un réseau fluoré neutre dans une architecture semi-RIP.

-
- ⁹ A.J. Appleby, *Journal of Power Sources*, 29, (1990), 3-11
- ¹⁰ M. Winter, R.J. Brodd, *Chemical Reviews*, 104, (2004), 4245-4270
- ¹¹ S.J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, (2010), 9349-9384
- ¹² Y.S. Ye, J. Rick, B.J. Hwang, *Polymers*, 4, (2012), 913-963
- ¹³ P. Serre-Combe, M. Pineri, G. Gebel, F. Jousse, R. Mosdale, S. Escribano, P. Baurens, R. Riva, J. Granier, *Clefs CEA*, N°44, Hiver 2000-2001, 48-56
- ¹⁴ A. Hermann, T. Chaudhuri, P. Spagnol, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, (2005), 1297-1302
- ¹⁵ P.J. Hamilton, B.G. Pollet, *Fuel Cells*, 10, (2010), 489-509
- ¹⁶ J. Jonquille, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2011
- ¹⁷ S. Escribano, P. Aldebert, M. Pineri, *Electrochimica Acta*, 43, (1998), 2195-2202
- ¹⁸ L. Cindrella, A.M. Kannan, J.F. Lin, K. Saminathan, Y. Ho, C.W. Lin, J. Wertz, *Journal of Power Sources*, 194, (2009), 146-160
- ¹⁹ S. Park, J.W. Lee, B.N. Popov, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, (2012), 5850–5865
- ²⁰ T.D. Astill, Thèse de doctorat, Université Simon Fraser (Canada), 2008
- ²¹ E.P. Jutemar, Thèse de doctorat, Université de Lund, 2010
- ²² K.D. Kreuer, *Solid State Ionics*, 136-137, (2000), 149-160
- ²³ Y. Paik, S.A. Chae, O.H. Han, S.Y. Hwang, H.Y. Ha, *Polymer*, 50, (2009) 2664-2673
- ²⁴ T.A. Zawodzinski, T.E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valeria, S. Gottesfeld, *Journal of Electrochemical Society*, 140, (1993), 1981-1985
- ²⁵ T.A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Smith, T.E. Springer, S. Gottesfeld, *Journal of Electrochemical Society*, 140, (1993), 1041-1047
- ²⁶ X. Wu, X. Wang, G. He, J. Benziger, *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 49, (2011), 1437-1445
- ²⁷ P. Legrand, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2012
- ²⁸ G. Gebel, *CEA, Clefs CEA N°50-51, Hiver 2004-2005*, 69-71
- ²⁹ P. Millet, R. Ngameni, S.A. Grigoriev, V.N. Fateev, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, (2011), 4156-4163
- ³⁰ P. Millet, R. Ngameni, S.A. Grigoriev, N. Memba, F. Brisset, A. Ranjbari, C. Etiévant, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, (2010), 5043–5052
- ³¹ M. Kitazawa, A.Y. Nosaka, Y. Nosaka, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38,(2008), 491-496
- ³² V.O. Mittal, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9,(2006), A299-A302
- ³³ T. Madden, D. Weiss, N. Cipollini, D. Condit, M. Gummalla, S. Burlatsky, V. Atrazhev, *Journal of The Electrochemical Society*, 156, (2009), B657-B662
- ³⁴ M. Aoki, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochemistry Communications*, 7, (2005), 1434–1438
- ³⁵ M. Marronya, R. Barrera, S. Quenet, S. Ginocchio, L. Montelatici, A. Aslanides, *Journal of Power Sources* 182, (2008), 469–475
- ³⁶ F. Lufrano, V. Baglio, P. Staiti, V. Antonucci, A.S. Arico, *Journal of Power Sources*, 243, (2013), 519-534
- ³⁷ H. Yeager, A. Steck, *Journal of Electrochemical Society*, 128, (1981), 1880-1884
- ³⁸ W.Y. Hsu, T.D. Gierke, *Journal of Membrane Science*, 13, (1983), 307-328
- ³⁹ G. Gebel, *Polymer*, 41, (2000), 5829-5838
- ⁴⁰ L. Rubatat, A.L. Rollet, G. Gebel, O. Diat, *Macromolecules*, 35, (2002), 4050-4055
- ⁴¹ G. Gebel, O. Diat, *Fuel Cells*, 5, (2005), 261-276
- ⁴² K. Kreuer, *Journal of Membrane Science*, 185, (2001), 29-39
- ⁴³ S. Yakovlev, N.P. Balsara, K.H. Downing, *Membranes*, 3, (2013), 424-439
- ⁴⁴ J.A. Kerres, *Journal of Membrane Science*, 185, (2001), 3-27
- ⁴⁵ O. Savadogo, *Journal of Power Sources*, 127, (2004), 135-161
- ⁴⁶ M. Casciola, G. Alberti, M. Sganappa, R. Narducci, *Journal of Power Sources*, 162, (2006), 141-145
- ⁴⁷ S. Bosea, T. Kuilaa, T.X.H. Nguyen, N.H. Kim, K.T. Lau, J.H. Lee, *Progress in Polymer Science*, 36, (2011) 813-843
- ⁴⁸ J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D. P. Wilkinson, Z.S. Liu, S. Holdcroft, *Journal of Power Sources*, 160, (2006), 872-891
- ⁴⁹ Y. Kawano, Y. Wang, R.A. Palmer, S.R. Aubuchon, *Polímeros Ciência e Tecnologia*, 12, (2002), 96-101
- ⁵⁰ M. Wakizoe, O. Vele, S. Rinivasa, *Electrochimica Acta*, 40, (1995), 335-344

- ⁵¹ A.S. Arico, A. Di Blasi, G. Brunaccini, F. Sergi, G. Dispenza, L. Andaloro, M. Ferraro, V. Antonucci, P. Asher, S. Buche, D. Fongalland, G.A. Hards, J.D.B. Sharman, A. Bayer, G. Heinz, N. Zandonà, R. Zuber, M. Gebert, M. Corasaniti, A. Ghielmi, D.J. Jones, *Fuel Cells*, 10, (2010), 1013-1023
- ⁵² L.E. Karlsson, B. Wesslén, P. Jannasch, *Electrochimica Acta*, 47, (2002), 3269-3275
- ⁵³ O. Okada, K. Yokoyama, *Fuel Cells*, 1, 2001, 72-77
- ⁵⁴ B. Jung, B. Kim, J.M. Yang, *Journal of Membrane Science*, 245, (2004), 61-69
- ⁵⁵ D.J. Jones, J. Roziere, *Journal of Membrane Science*, 185, (2001), 41-58
- ⁵⁶ T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, *Solid State Ionics*, 106, (1998), 219-225
- ⁵⁷ F. Wang, M. Hickner, Y.S. Kim, T.A. Zawodzinski, J.E. McGrath, *Journal of Membrane Science*, 197, (2002), 231-242
- ⁵⁸ E. Sgreccia, J.F. Chailan, M. Khadhraoui, M.L. Di Vona, P. Knauth, *Journal of Power Sources*, 195, (2010) 7770-7775
- ⁵⁹ S. Kaliaguine, S.D. Mikhailenko, K.P. Wang, P. Xing, G. Robertson, M.D. Guiver, *Catalysis Today*, 82, (2003), 213-222
- ⁶⁰ Y. Paik, S.A. Chae, O.H. Han, S.Y. Hwang, H.Y. Ha, *Polymer*, 50, (2009) 2664-2673
- ⁶¹ S.M.J. Zaidi, S.D. Mikhailenko, G.P. Robertson, M.D. Guiver, S. Kaliaguine, *Journal of Membrane Science*, 173, (2000), 17-34
- ⁶² L. Li, J. Zhan, Y. Wang, *Journal of Membrane Science*, 226, (2003), 159-167
- ⁶³ R. Jiang, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *Journal of Power Sources*, 150, (2005), 120-128
- ⁶⁴ G.P. Robertson, S.D. Mikhailenko, K.P. Wang, P. Xing, M.D. Guiver, S. Kaliaguine, *Journal of Membrane Science*, 219, (2003), 113-121
- ⁶⁵ Y. Chikashige, Y. Chikyu, K. Miyatake, M. Watanabe, *Macromolecules*, 38, (2005), 7121-7126
- ⁶⁶ A.N. Gent, G. R. Hamed. "Adhesion", in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 1, 2nd ed., J.I. Kroschwitz (Ed.), (1985), 476-517, Wiley Interscience, New York
- ⁶⁷ M. Junker, I. Alig, H. L. Frisch, G. Fleischer, M. Schulz, *Macromolecules*, 30, (1997), 2085-2091
- ⁶⁸ L.H. Sperling, V. Mishra. In: Kim SC, Sperling LH, editors. *IPNs around the world: science and engineering*. New York: Wiley, (1997), 1-25
- ⁶⁹ T. Tamai, A. Imagawa, Q. Tran-Cong, *Macromolecules*, 27, (1994), 7486-7489
- ⁷⁰ V. Darras, Thèse de doctorat, Université de Paris XII, 2005
- ⁷¹ M.-K. Song, Y.T. Kim, J.M. Fenton, H.R. Kunz, H.W. Rhee, *Journal of Power Sources*, 117, (2003), 14-21
- ⁷² J.C. Lin, M. Ouyang, J.M. Fenton, H.R. Kunz, J.T. Koberstein, M.B. Cutlip, *Journal of Applied Polymer Science*, 70, (1998), 121-127
- ⁷³ K.Y. Cho, J.Y. Eom, H.Y. Jung, N.S. Choi, Y.M. Lee, J.K. Park, J.H. Choi, K.W. Park, Y.E. Sung, *Electrochimica Acta*, 50, (2004) 583-588
- ⁷⁴ J. Lin, J.K. Lee, M. Kellner, R. Wycisk, P.N. Pintauro, *Journal of The Electrochemical Society*, 153, (2006), A1325-A1331
- ⁷⁵ R. Wycisk, J. Chisholm, J. Lee, J. Lin, P.N. Pintauro, *Journal of Power Sources*, 163, (2006), 9-17
- ⁷⁶ L. Wang, S.G. Advani, A.K. Prasad, *Electrochimica Acta*, 105, (2013), 530-534
- ⁷⁷ J. Hu, J. Luo, P. Wagner, C. Agert, O. Conrad, *Fuel Cells*, 11, (2011), 756-763
- ⁷⁸ N.W. DeLuca, Y.A. Elabd, *Journal of Membrane Science*, 282, (2006), 217-224
- ⁷⁹ H.L. Lin, S.H. Wang, *Journal of Membrane Science*, 452, (2014), 253-262
- ⁸⁰ C.C.M. Ma, Y.H. Hsiao, Y.F. Lin, C.Y. Yen, S.H. Liao, C.C. Weng, M.Y. Yen, M.C. Hsiao, F.B. Weng, *Journal of Power Sources*, 185, (2008), 846-852
- ⁸¹ J. Hu, V. Baglio, V. Tricoli, A.S. Arico, V. Antonucci, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38, (2008), 543-550
- ⁸² U. Sen, A. Bozkurt, A. At, *Journal of Power Sources*, 195, (2010), 7720-7726
- ⁸³ H.S. Park, Y.J. Kim, W.H. Hong, Y.S. Choi, H.K. Lee, *Macromolecules*, 38, (2005), 2289-2295
- ⁸⁴ N. Zhang, G. Zhang, D. Xu, C. Zhao, W. Ma, H. Li, Y. Zhang, S. Xu, H. Jiang, H. Sun, H. Na, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, (2011), 11025-11033
- ⁸⁵ J. Choi, D.H. Kim, H.K. Kim, C. Shin, S.C. Kim, *Journal of Membrane Science*, 310, (2008), 384-392
- ⁸⁶ I.T. Kim, J. Choi, S.C. Kim, *Journal of Membrane Science*, 300, (2007), 28-35
- ⁸⁷ J.C. Tsai, C.K. Lin, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, (2011), 281-285
- ⁸⁸ J.C. Tsai, J.F. Kuo, C.Y. Chen, *Journal of Power Sources*, 194, (2009), 226-233
- ⁸⁹ A.K. Mishra, N.H. Kim, D. Jung, J.H. Lee, *Journal of Membrane Science*, 458, (2014), 128-135

-
- ⁹⁰ J.C. Tsai, H.P. Cheng, J.F. Kuo, Y.H. Huang, C.Y. Chen, *Journal of Power Sources*, 189, (2009), 958-965
- ⁹¹ U. Sen, O. Acar, S.U. Celik, A. Bozkurt, A. Ata, T. Tokumasu, A. Miyamoto, *Journal of Polymer Research*, 20, (2013), 217-223
- ⁹² A.D. Jenkins, P. Kratochvíl, R.F.T. Stepto, U.W. Suter, *Pure and Applied Chemistry*, 68, (1996), 2287-2305
- ⁹³ L.H. Sperling, *Interpenetrating Polymer Networks*. In: Sperling LH, Klemperer D, Utracki LA, editors. *Advances in chemistry series*, 239, (1994), 3-38
- ⁹⁴ Y. Kim, S. Kim, *Macromolecules*, 32, (1999), 2334-2341
- ⁹⁵ V. Delhorbe, Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 2011
- ⁹⁶ L.H. Sperling, V. Mishra, *The current status of interpenetrating polymer networks*. In: Kim SC, Sperling LH, editors. *IPNs around the world: science and engineering*. New York: Wiley, (1997), 1-25
- ⁹⁷ C.L. Qin, W.M. Cai, J. Cai, D.Y. Tang, J.S. Zhang, M. Qin, *Materials Chemistry and Physics*, 85, (2004), 402-409
- ⁹⁸ A.A. Donatelli, L.H. Sperling, D.A. Thomas, *Macromolecules*, 9, (1976), 671-675
- ⁹⁹ L.H. Sperling, D. Klemperer, L.A. Utracki (Eds.). "Interpenetrating Polymer Networks", Washington (1991), ACS
- ¹⁰⁰ T. Tamai, A. Imagawa, Q. Tran-Cong, *Macromolecules*, 27, (1994), 7486-7489
- ¹⁰¹ M. Junker, I. Alig, H. L. Frisch, G. Fleischer, M. Schulz, *Macromolecules*, 30, (1997), 2085-2091
- ¹⁰² W. Park, S.C. Kim, "IPNs around the world: Science and Engineering", S.C. Kim and L.H. Sperling, Wiley, Chap.2, (1997), 27
- ¹⁰³ L.H. Sperling, *Interpenetrating Polymer Networks*, D. Klemperer, L.H. Sperling, L.A. Utracki, *Adv. Chem. Ser.*, 239, ACS Washington DC, (1994)
- ¹⁰⁴ B. Zhou, H. Pu, H. Pan, D. Wan, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, (2011), 6809-6816
- ¹⁰⁵ Z. Zhao, H. Pu, Z. Chang, H. Pan, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, (2014), 6657-6663
- ¹⁰⁶ H. Pan, H. Pu, D. Wan, M. Jin, Z. Chang, *Journal of Power Sources*, 195, (2010), 3077-3083
- ¹⁰⁷ H. Pan, H. Pu, Z. Chang, M. Jin, D. Wan, *Electrochimica Acta*, 55, (2010), 8476-8481
- ¹⁰⁸ H. Pan, H. Pu, M. Jin, D. Wan, Z. Chang, *Polymer*, 51, (2010), 2305-2312
- ¹⁰⁹ B. Jiang, H. Pu, H. Pan, Z. Chang, M. Jin, D. Wan, *Electrochimica Acta*, 132, (2014), 457-464
- ¹¹⁰ H. Pan, H. Pu, M. Jin, D. Wan, A.D. Modestov, *Electrochimica Acta*, 89, (2013), 577-584
- ¹¹¹ Z. Chang, H. Pu, Z. Zhao, H. Pan, B. Li, D. Wan, *Fuel Cells*, 13, (2013), 1186-1195
- ¹¹² M. Matsuguchi, H. Takahashi, *Journal of Membrane Science*, 281, (2006), 707-715
- ¹¹³ T. Li, G. Zhong, R. Fu, Y. Yang, *Journal of Membrane Science*, 354, (2010), 189-197
- ¹¹⁴ Y. Guan, H. Pu, H. Pan, Z. Chang, M. Jin, *Polymer*, 51, (2010), 5473-5481
- ¹¹⁵ H. Pu, L. Lou, Y. Guan, Z. Chang, D. Wan, *Journal of Membrane Science*, 415-416, (2012), 496-503
- ¹¹⁶ C. W. Walker, *Journal of Power Sources*, 110, (2002), 144-151
- ¹¹⁷ R.D. Giglia, J.A. Sedlak, D.W. Lipp, Patent US4174152
- ¹¹⁸ R.D. Giglia, S.Y. Huang, Patent US4375318
- ¹¹⁹ K.Y. Cho, H.Y. Jung, S.-S. Shin, N.S. Choi, S.-J. Sung, J.K. Park, J.H. Choi, K.W. Park, Y.E. Sung, *Electrochimica Acta*, 50, (2004), 589-593
- ¹²⁰ J. K. Park, K. Y. Cho, H. Y. Jung, Brevet US20050112434
- ¹²¹ P.P. Kundu, B. T. Kim, J. E. Ahn, H. S. Han, Y. G. Shul, *Journal of Power Sources*, 171, (2007), 86-91
- ¹²² Z.G. Shao, I.M. Hsing, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5, (2002), A185-A187
- ¹²³ Y.M. Zhang, L. Li, J.K. Tang, B. Bauer, W. Zhang, H.R. Gao, M. Taillades-Jacquín, D.J. Jones, J. Rozière, N. Lebedeva, R.K.A.M Mallant, *ECS Transactions*, 25, (2009), 1469-1472

Chapitre 2 : Elaboration des Matériaux

I. Choix des polyélectrolytes et caractérisations.....	69
I.1. Choix des polyélectrolytes.....	69
I.2. Conditions de mise en forme	70
I.3. Réticulation de l'Aquivion®	71
I.3.1. Capacité d'échange ionique	73
I.3.2. Absorption d'eau.....	74
I.3.3. Conductivité protonique.....	75
I.3.4. Propriétés thermomécaniques	76
I.3.5. Stabilité thermique	78
II. Mélange de polyélectrolytes.....	79
II.1. Elaboration des matériaux Aquivion/S-PEEK	79
II.2. Réticulation des matériaux Aquivion/S-PEEK	81
II.3. Propriétés mécaniques.....	82
II.3.1. Module de conservation et module de perte	83
II.3.2. Module d'Young.....	88
II.4. Conclusion.....	89
III. Membrane à architecture semi- RIP.....	90
III.1. Choix du réseau neutre partenaire.....	90
III.2. Synthèse du réseau simple FMD 700.....	94
III.2.1. Amorçage thermique	95
III.2.2. Amorçage photochimique	99
III.2.3. Effet de la concentration en fonctions réactives et en amorceur.....	101
III.2.4. Conclusion.....	103
III.3. (Semi-)RIPs polyélectrolyte/réseau fluoré.....	103
III.3.1. Synthèse des semi-RIPs polyélectrolyte/FMD 700.....	103
III.3.1.1. Mode Opératoire	104
l'immergeant en milieu aqueux acide.....	107
III.3.1.2. Mesure des fractions solubles.....	107
III.3.1.3. Nouveau solvant d'extraction	111
III.3.2. Propriétés mécaniques.....	113
III.3.2.1. Semi-RIPs Aquivion/FMD 700	114

III.3.2.2. Semi-RIPs S-PEEK/FMD 700.....	117
III.3.3. Module d'Young.....	118
IV. Conclusion.....	119

A l'issue de l'étude bibliographique, deux voies de modification des membranes PFSA sont apparues intéressantes pour améliorer leurs caractéristiques mécaniques tout en conservant leurs propriétés de transport. La première voie consiste à associer un ionomère PFSA à un polymère conducteur protonique hydrocarboné à partir de leur simple mélange. La seconde combine un PFSA à un réseau de polymère fluoré neutre dans une architecture Réseau semi-Interpénétré de Polymère (semi-RIP).

Dans un premier temps, le choix des polyélectrolytes sera discuté. Ensuite, les synthèses de ces deux types de nouvelles membranes conductrices protoniques seront décrites. Enfin, les propriétés mécaniques des matériaux obtenus seront plus particulièrement discutées.

I. Choix des polyélectrolytes et caractérisations

I.1. Choix des polyélectrolytes

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, le Nafion[®] a fait l'objet de nombreuses études sur les mélanges de polymères et les semi-RIPs pour les membranes pour pile à combustible contenant un PFSA. Pour ce travail, notre choix du PFSA s'est porté sur l'Aquivion[®]. Il semble être en effet le PFSA le mieux adapté afin de répondre aux problématiques actuelles sur l'utilisation de la pile à combustible à des températures à plus de 80 °C [124]. En effet, il bénéficie d'une longueur de chaîne pendante sulfonée plus courte que le Nafion[®], lui conférant une capacité d'échange ionique et une température de transition vitreuse plus élevées (cf. chapitre 1 – § II.1. – Tableau 2).

Le polymère aromatique hydrogéné sulfoné associé à l'Aquivion[®] sera un poly(éther éther cétone) sulfoné (S-PEEK). Il est composé de 51 % d'unités sulfonées et de 49 % d'unités non sulfonées réparties aléatoirement (Figure 34).

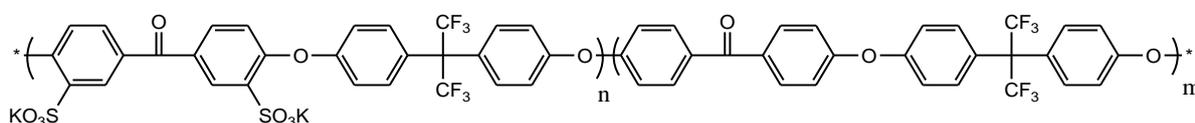


Figure 34 : Structure chimique du polymère aromatique hydrogéné carboné sulfoné S-PEEK utilisé.

Il est commercialisé par ERAS Labo sous la forme de sel de potassium. Il a une masse molaire égale à environ 20 000 g/mol et une capacité d'échange ionique de 1,45 mmol/g (données fournisseur). Ce polymère présente une température de transition vitreuse Tg égale à 206 °C [208] du fait de la présence de cycles aromatiques dans sa structure chimique. Cette Tg va dépendre du contre-ion des fonctions sulfonate.

Dans un premier temps, un solvant commun à ces deux polyélectrolytes a dû être identifié. En effet, l'Aquivion[®] utilisé dans ce travail est commercialisé en suspension dans l'eau par Solvay Speciality Polymers. Plusieurs Aquivion[®] sont disponibles, différant par leur CEI : le D79-20BS (CEI = 1,27 mmol/g), le D75-20BS (CEI = 1,33 mmol/g), et le D70-20BS (CEI = 1,43 mmol/g). Malheureusement, le S-PEEK qui est sous forme solide, n'est soluble dans aucune de ces suspensions. Une solution pour remédier à ce problème a été de sécher l'Aquivion[®], dans une étuve ventilée à 60 °C, de manière à l'obtenir à l'état solide. Les solvants couramment utilisés pour ce type de polymères sont le N,N-Diméthylacetamide (DMAc), le N,N-Diméthylformamide (DMF) ou encore la NMP [125]. Le DMAc a donc été retenu. Les poudres d'Aquivion[®] D75-20BS et D70-20BS s'avèrent moins solubles dans le DMAc que l'Aquivion[®] D79-20BS. En effet, les solutions sont très visqueuses à partir d'une concentration de 0,15 g/mol, alors que celle du D79-20BS reste fluide à cette même concentration. Leur mise en œuvre étant alors plus complexe, l'Aquivion[®] D79-20BS a donc été choisi pour ces travaux.

Nous avons commencé par fabriquer et caractériser une membrane composée seulement d'Aquivion[®], le S-PEEK étant présenté dans le § II.3.1. et le chapitre 3.

I.2. Conditions de mise en forme

Les membranes d'Aquivion[®] ont été obtenues à partir d'une solution dans le DMAc à la concentration de 0,2 g/mL. Afin de fixer le programme thermique de mise en œuvre (60 ou 120 °C) de ces membranes, plusieurs durées d'évaporation ont été testées. La température de 60 °C permet l'évaporation lente du solvant. Celle de 120 °C est proche de la température de transition vitreuse de cet ionomère (127 °C [126]) ce qui est propice à sa mise en forme. L'influence du programme thermique sur la prise en eau massique à 20 et 80 °C des matériaux résultants a été étudiée (Tableau 10). Avant ces mesures, les membranes ont été immergées dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) 1 M pendant 24 h puis rincées dans de l'eau déionisée (changement d'eau au moins trois fois) jusqu'à pH neutre. Enfin, elles ont été séchées sous vide à 50 °C pendant 2 jours.

Tableau 10 : Taux d'absorption massique dans l'eau liquide en fonction du programme thermique de membranes d'Aquivion®.

Durée à 60 °C	Durée à 120 °C	Taux d'absorption à 20 °C (%)	Taux d'absorption à 80 °C (%)
30 min	/	110	398
1 h	/	93	356
2 h	/	90	332
30 min	1 h	69	313
1 h	1 h	69	313
2 h	1 h	65	313
2 h	24 h	40	119
/	1 h	/	101
/	24 h	36	65

Les membranes d'Aquivion® mises en forme uniquement à 60 °C sont fragiles et gonflent de plus de 90 % à 20 °C et 330 % à 80 °C. Par contre, une membrane élaborée uniquement à 120 °C gonfle de moins de 100 % dans l'eau à 80 °C. Ainsi, une évaporation rapide du solvant (120 au lieu de 60 °C) et un traitement proche de la Tg permettant la mobilité et l'enchevêtrement des chaînes réduisent le gonflement dans l'eau. Par ailleurs, le taux d'absorption d'eau et la fragilité des matériaux, dus au gonflement excessif, peuvent être réduits grâce à un post-traitement à 120 °C après l'étape à 60 °C. Il est donc impératif de traiter à 120 °C cet ionomère lors de l'élaboration des membranes.

I.3. Réticulation de l'Aquivion®

Ce résultat pourrait être expliqué par la condensation des fonctions acide sulfonique entre elles au-dessus de 80 °C pour créer un anhydride (Figure 35) ^[127, 128, 129], diminuant ainsi les propriétés de sorption d'eau des matériaux.

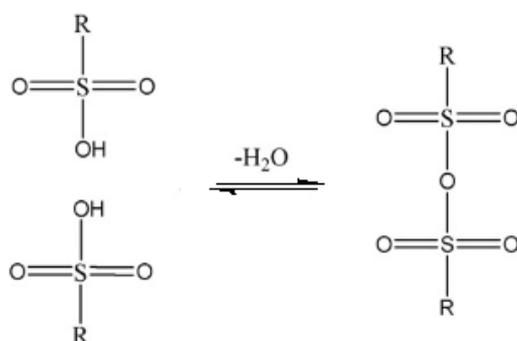


Figure 35 : Réaction de la condensation des fonctions acide sulfonique ^[127].

Collette et al. ^[127, 128] ont observé sur des membranes de Nafion[®] vieilles à 80 °C et sous 80 % d'humidité relative, une diminution du taux d'absorption massique d'eau et de la conductivité protonique ainsi qu'une augmentation des propriétés mécaniques de ces matériaux en fonction du temps de vieillissement. La prise en eau à température ambiante varie, par exemple, de 14 % initialement à 11 % après 20 jours, puis à 7 % après 110 jours de vieillissement. Alentiev et al. ^[129] ont également montré, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la formation d'un anhydride sulfonique sur des membranes de Nafion[®] traitées quelques heures à 95 °C. Cette formation est caractérisée par l'apparition d'une bande à 1440 cm⁻¹, attribuée à la vibration d'une fonction sulfo-éther -S-O-S- (Figure 36).

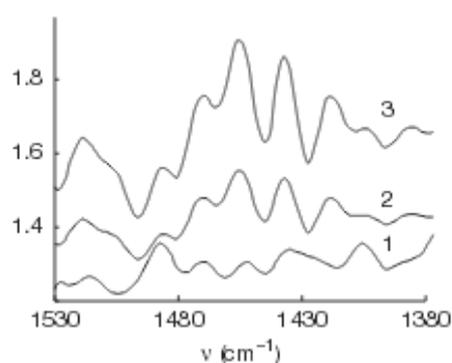


Figure 36 : Spectres FTIR de membranes de Nafion[®] non vieilli (1), vieilli à 95 °C (2) et vieilli naturellement pendant 14 ans (3) ^[129].

Ces résultats sont donc cohérents avec la synthèse d'anhydride entre deux acides carboxylique ou entre un acide carboxylique et un acide sulfonique s'effectuant à des températures supérieures à 100 °C et en quelques heures ^[130, 131, 132].

Cette réaction doit conduire à une diminution significative de la concentration des fonctions acide dans les matériaux ce qui engendre une diminution de leur capacité d'échange ionique, de leur taux d'absorption dans l'eau et de leur conductivité protonique. En revanche, cette réticulation peut avoir l'avantage d'augmenter le module de conservation et la température de relaxation mécanique des matériaux. Cependant, la formation d'anhydride acide est une réaction réversible. Il est donc possible de régénérer les fonctions SO₃H qui auraient réagi, par hydrolyse en milieu aqueux acide ^[127, 133].

Outre la formation d'un anhydride acide, il a également été montré que les fonctions acide sulfonique peuvent interagir avec les fonctions amide des solvants de type DMAc ou DMF, formant ainsi des liaisons hydrogène ^[134, 135, 136, 137] (Figure 37). Ce type d'interaction réduit

également le nombre de protons disponibles pour le transport de l'eau et la conductivité protonique.

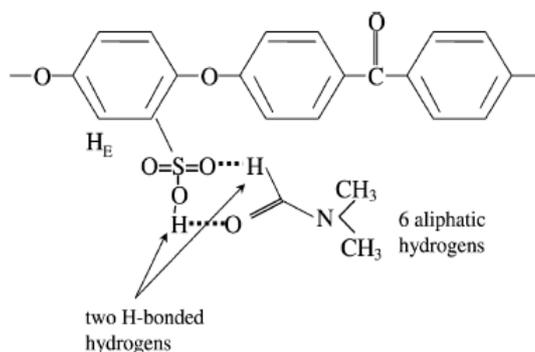


Figure 37 : Formation de liaisons hydrogène entre les fonctions SO₃H et le DMF ^[134].

Ces interactions n'ont pas été étudiées par la suite mais il est possible qu'elles interviennent. L'étape de régénération en milieu aqueux acide, afin de s'affranchir de la réticulation et/ou des interactions avec les solvants, sera nécessaire avant la caractérisation des matériaux.

Cette réticulation a seulement été examinée sur l'Aquivion[®]. En effet, dans cette thèse, le S-PEEK a principalement été utilisé sous la forme de sulfonate de potassium. Or, il n'est pas répertorié dans la littérature la formation d'anhydride à partir de sulfonate de potassium ou sodium. La comparaison entre des membranes de S-PEEK régénérées sous forme acide, et non régénérées sous forme de sel de potassium, est donc difficile à réaliser.

Pour étudier la réticulation ou non de l'Aquivion[®] via ses fonctions acide sulfonique, deux membranes ont été préparées dans les conditions précédemment décrites (§ I.2.). Le traitement thermique a été de 24 h à 120 °C. Une fois démoulée, une des membranes est immergée dans une solution aqueuse de HCl 1 M pendant 24 h puis rincée dans l'eau jusqu'à pH neutre. L'autre membrane ne subit pas ce traitement. Si la réaction de réticulation n'a pas lieu, les membranes, qu'elles soient régénérées ou non, doivent présenter les mêmes caractéristiques. Des mesures de capacité d'échange ionique, d'absorption d'eau, de conductivité protonique, ainsi que des analyses thermomécaniques dynamiques (DTMA) et thermogravimétriques (ATG) ont donc été réalisées sur chacune d'elles. A noter que les membranes sont séchées sous vide à 50 °C pendant 2 jours avant d'être caractérisées.

I.3.1. Capacité d'échange ionique

La capacité d'échange ionique des matériaux a été déterminée par dosage acido-basique des protons (cf. partie expérimentale – § III.4.1.). La CEI de la membrane non régénérée (1,29

mmol/g) est inférieure à celle d'une membrane régénérée (1,33 mmol/g) alors que le fournisseur annonce une CEI de 1,27 mmol/g. Il est donc possible que le fournisseur n'est pas régénéré ces membranes avant sa mesure de la CEI ou que la valeur donnée soit celle théorique. Le traitement acide du matériau conduit donc à l'augmentation de la quantité de SO_3H détectés. Cependant, le matériau non régénéré bénéficie tout de même d'une CEI élevée (1,29 mmol/g) ce qui montre que la réaction de réticulation ne concerne pas la totalité des SO_3H et/ou qu'une partie des ponts $-\text{S}-\text{O}-\text{S}-$ aurait été hydrolysée lors de l'immersion de l'échantillon dans une solution de NaCl préalablement au dosage. La diminution de la densité des sites acide sulfonique devrait entraîner la diminution du taux d'absorption d'eau et de la conductivité protonique.

I.3.2. Absorption d'eau

La prise en eau massique est suivie par des pesées régulières du matériau initialement sec puis immergé dans l'eau déionisée à différentes températures (cf. partie expérimentale – § III.4.2.). Les taux d'absorption sont présentés Figure 38.

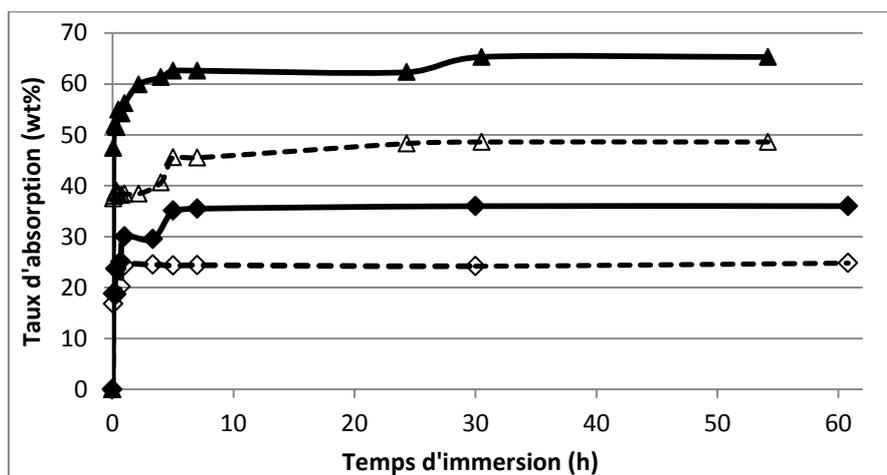


Figure 38 : Taux d'absorption massique en fonction du temps d'immersion dans l'eau à 20 °C (◆) et 80 °C (▲) des membranes d'Aquivion® non régénérées (- - -) et régénérées (—).

La prise en eau des matériaux est rapide au cours des premières heures d'immersion (entre 1 et 7 h) puis elle se stabilise. Le taux d'absorption d'eau à 20 °C atteint un maximum de 24 % après 1 h d'immersion pour une membrane d'Aquivion® non régénérée et de 36 % après 7 h d'immersion pour une membrane régénérée. A 80 °C, la prise en eau maximale augmente, respectivement, jusqu'à 48 % après 24 h pour la membrane non régénérée et 65 % après 30 h d'immersion pour la membrane régénérée. Les taux d'absorption sont donc plus élevés pour les membranes régénérées dans une solution acide. Par contre, l'équilibre est atteint plus rapidement pour les membranes non régénérées. Ces résultats sont qualitativement cohérents

avec ceux de Collette et *al.* ^[127] et avec l'hypothèse de la formation de ponts -S-O-S- entraînant une réticulation de l'Aquivion[®] et la diminution du nombre de sites acide sulfonique disponibles responsables du gonflement dans l'eau. Ces mesures sont également cohérentes avec les mesures précédentes de CEI.

I.3.3. Conductivité protonique

La conductivité protonique a été évaluée, d'une part, dans une monocellule PEMFC, à 21 °C, en fonction de l'humidité relative (Figure 39), et, d'autre part, dans une cellule de conductimétrie, à l'état totalement hydraté, à température ambiante (19 - 22 °C) (cf. partie expérimentale – § III.4.3.).

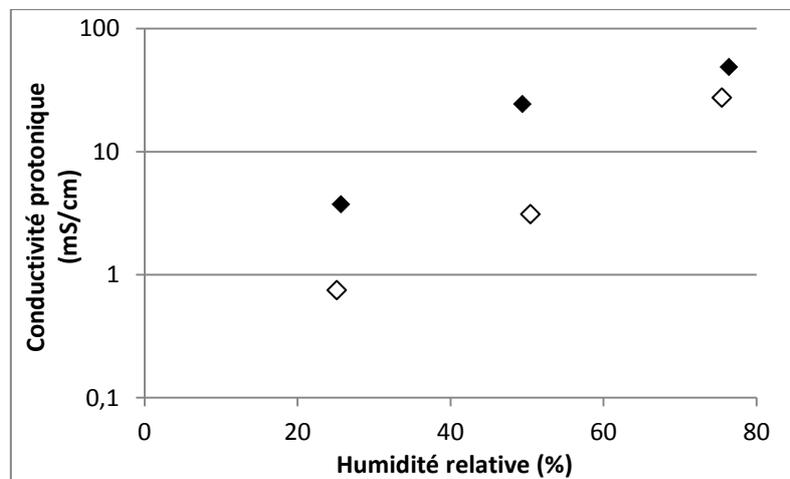


Figure 39 : Conductivité protonique en fonction du pourcentage d'humidité relative à 21 °C des membranes d'Aquivion[®] régénérée (◆) et non régénérée (◇).

La conductivité protonique des membranes augmente avec l'humidité relative. Plus la membrane est hydratée, meilleure est la circulation des protons et de l'eau à travers celle-ci et donc plus la conductivité protonique est élevée. Parallèlement, lorsque la membrane n'est pas régénérée, sa conductivité protonique est plus faible quel que soit le taux d'humidité relative. Par exemple, pour 50 % RH, un facteur 8 est observé entre les deux membranes. Cependant lorsque le taux d'humidité augmente à 80 %, l'écart se réduit (facteur 2). Les chemins de conduction ionique sont mieux établis lorsque l'humidité relative augmente, du fait de la prise en eau plus importante de la membrane et de la possible hydrolyse d'une partie des anhydride. Cette étude a été complétée par mesures de conductivité protonique des membranes gonflées d'eau à saturation. Les conductivités des membranes non régénérées sont 3 fois plus faibles que celles des membranes régénérées. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont donc cohérents car plus l'hydratation de la membrane est élevée, plus l'écart de conductivité entre les deux membranes est faible.

Ces résultats sont également en accord avec la diminution du nombre de sites acide sulfonique et une prise en eau plus faible pour une membrane non régénérée.

I.3.4. Propriétés thermomécaniques

Les matériaux polymères peuvent être caractérisés par leurs modules de conservation et de perte qui permettent de quantifier leur comportement viscoélastique. Ces caractéristiques sont mesurées par l'analyse thermomécanique dynamique (cf. partie expérimentale – § III.3.1.). Les modules de conservation (E') et les modules de perte (E'') sont mesurés en fonction de la température. La tangente de l'angle de perte δ est déduite de ces mesures par $\tan\delta = E''/E'$. Ces mesures permettent également d'obtenir des informations sur la densité de réticulation des matériaux. Ainsi, plus le polymère est réticulé, plus son module de conservation (E') et sa température de relaxation mécanique ($T\alpha$) sont élevés. $T\alpha$ est la température caractéristique de la relaxation mécanique principale à laquelle $\tan\delta$ est maximale.

Dans la littérature, les propriétés thermomécaniques des PFSA se résument à celles du Nafion[®]. Il présente trois transitions viscoélastiques ^[138, 139] (Figure 40).

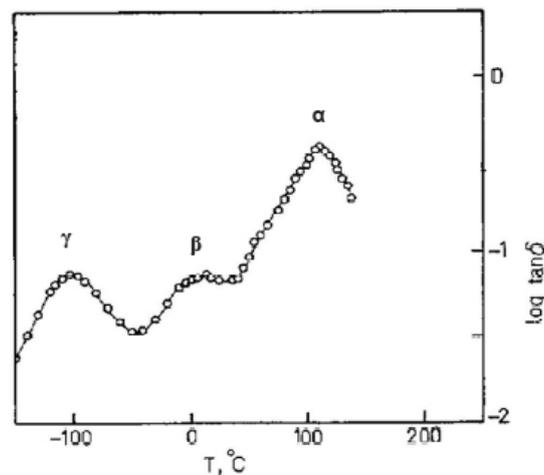


Figure 40 : Log Tan δ en fonction de la température d'une membrane de Nafion[®] ^[139].

La première, détectée vers -100 °C de faible intensité, est attribuée à la relaxation de la chaîne fluorocarbonée ^[138]. La seconde relaxation est détectée à température ambiante (20 °C) et serait caractéristique de la transition vitreuse du squelette polymère ^[138], mais les auteurs ne s'étendent pas sur cette transition et sa signification n'est pas claire. Ainsi, Uan Zo Li ^[140] ne fait mention que deux relaxations à -100 et 111 °C pour le Nafion[®] et considère que la relaxation détectée à température ambiante n'est pas intrinsèque au matériau mais dépend des conditions d'analyse DTMA et en particulier de la vitesse de montée en température. Enfin, la

relaxation principale est détectée à plus de 100 °C, et correspondrait aux domaines hydrophiles (acide sulfonique) [138].

Nous avons donc réalisé les analyses DTMA sur les membranes d'Aquivion® élaborées précédemment. Elles présentent trois transitions viscoélastiques (Figure 41).

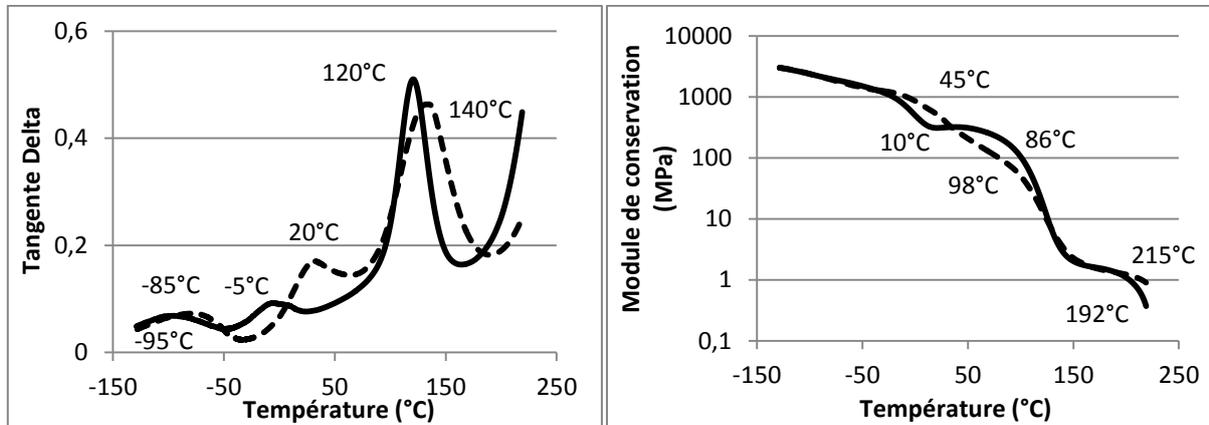


Figure 41 : Evolution de la $\tan\delta$ (droite) et du module de conservation (gauche) en fonction de la température des membranes Aquivion® non régénérée (- - -) et régénérée (—) – Vitesse de balayage = 3 °C/min – 1 Hz.

La première relaxation est détectée à -95 et -85 °C respectivement, pour les membranes régénérée et non régénérée. Cette relaxation s'accompagne d'une chute du module de conservation entre -130 et -40/-35 °C. La seconde relaxation est observée à -5 et 20 °C et elle est associée à une diminution du module de conservation jusqu'à, respectivement, 10 et 45 °C pour les membranes régénérée et non régénérée. Enfin la dernière relaxation, caractéristique des domaines hydrophiles, est détectée à 120 °C pour la membrane régénérée et à 140 °C pour la membrane non régénérée. La température de relaxation caractéristique des domaines hydrophiles est donc supérieure d'au moins 20 °C pour la membrane non régénérée, confirmant la réticulation des sites SO_3H . Simultanément, les modules de conservation chutent de nouveau, pour atteindre le plateau caoutchoutique à 157 °C pour la membrane non régénérée et 145 °C pour la régénérée. Enfin, au-dessus de 190 °C, une nouvelle diminution du module est détectée à partir de 192 °C pour la membrane régénérée et 215 °C pour la non régénérée. Elle est associée au fluage et non à une dégradation de la membrane puisque la longueur de l'échantillon augmente simultanément jusqu'à 28 et 7 % de la longueur ($\Delta L = (L_t - L_0) / L_0$) à 220 °C, respectivement pour les membranes régénérée et non régénérée. La réticulation diminue le fluage des matériaux.

Le module mécanique des matériaux correspond à la gamme de température où aucune relaxation mécanique des chaînes polymères n'est détectée. Pour l'Aquivion®, il s'étend de 10

à 86 °C. Ce domaine est plus grand de 12 °C pour la membrane non régénérée. Sa température maximale est alors de 98 °C au lieu 86 °C sur la membrane d'Aquivion® régénérée.

L'augmentation de la température de relaxation mécanique principale pour la membrane non régénérée confirme la réticulation de l'Aquivion® via la formation de ponts -S-O-S- dans les conditions expérimentales utilisées. Ce résultat est cohérent avec les taux d'absorption d'eau et la conductivité protonique.

I.3.5. Stabilité thermique

L'effet de la réticulation sur la stabilité thermique des membranes d'Aquivion® a ensuite été évalué à partir d'analyses thermogravimétriques (ATG) (cf. partie expérimentale – § III.3.4.). La Figure 42 représente les thermogrammes des membranes d'Aquivion® régénérée et non régénérée.

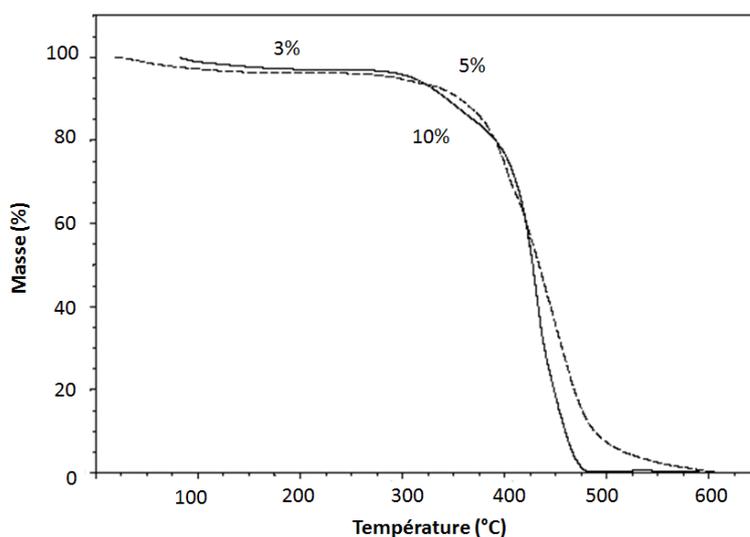


Figure 42 : Thermogrammes enregistrés par ATG des membranes Aquivion® régénérée (—) et non régénérée (- - -) – Sous air synthétique – Vitesse de balayage = 20 °C/min.

L'évaporation de 3 % d'eau et de solvant (DMAc) résiduels est détectée entre 20 et 180 °C pour les deux membranes. Aux températures plus élevées, l'Aquivion® présente deux dégradations. La première dégradation débute à partir de 245 °C et correspond à la désulfonation des SO_3H ^[141, 142, 143, 144]. La perte de masse associée est égale à 10 % pour une membrane régénérée contre 5 % pour une membrane non régénérée à 350 °C. Cet écart est en accord avec la réticulation de la membrane et *de facto* la diminution de la quantité de SO_3H . Enfin, la chaîne fluorocarbonée de l'Aquivion® se dégrade à partir de 365 °C pour les deux membranes.

Toutes ces caractérisations montrent que des liaisons -S-O-S- se forment par condensation des groupements acide sulfonique, et sont équivalentes à des nœuds de réticulation. La régénération par immersion des membranes dans une solution acide est nécessaire avant d'étudier les propriétés des matériaux. Ce phénomène de condensation sera également étudié sur les matériaux obtenus à partir de mélanges Aquivion/S-PEEK puis sur les semi-RIPs à base d'Aquivion[®], dont les élaborations sont maintenant présentées. Les prises en masse dans l'eau à 20 et 80 °C sont plus faibles lorsque les membranes d'Aquivion[®] sont élaborées avec le programme thermique de 24 h à 120 °C (Tableau 10), il a donc été conservé dans la suite de l'étude. Cette température correspond à la température de relaxation mécanique de l'Aquivion[®] (Figure 41) et elle n'entraîne aucune dégradation thermique de l'ionomère (Figure 42). Elle permet donc de mettre en forme l'Aquivion[®] sans le dégrader.

II. Mélange de polyélectrolytes

Les matériaux présentés dans cette partie associent l'Aquivion[®] et le S-PEEK en différentes proportions. L'idée de cette association est d'obtenir des matériaux avec une température de relaxation mécanique plus élevée que celle de l'Aquivion[®] et, simultanément, des propriétés de transports d'eau et de protons et une stabilité chimique meilleures que celles du S-PEEK.

II.1. Elaboration des matériaux Aquivion/S-PEEK

Les membranes ont été élaborées de la façon suivante : l'Aquivion[®] et le S-PEEK sont solubilisés indépendamment dans le DMAc à la concentration de 0,2 g/mL. Cette concentration a été choisie comme compromis entre concentration maximale et des solutions peu visqueuses pouvant être filtrées avec un filtre-seringue de 2 µm afin d'éliminer les impuretés et les parties non solubilisées.

Les deux solutions de polyélectrolytes sont ensuite réunies puis la solution obtenue est coulée dans une boîte de Pétri ou enduite sur une plaque de verre. L'ensemble est ensuite placé dans une étuve ventilée à 120 °C pendant 24 h (Figure 43). Ces matériaux sont ensuite immergés dans une solution aqueuse de HCl 1 M afin de régénérer les fonctions SO₃H qui auraient réticulés et/ou réagi avec le solvant (cf. § I.2.) et de d'échanger les ions potassium S-PEEK.

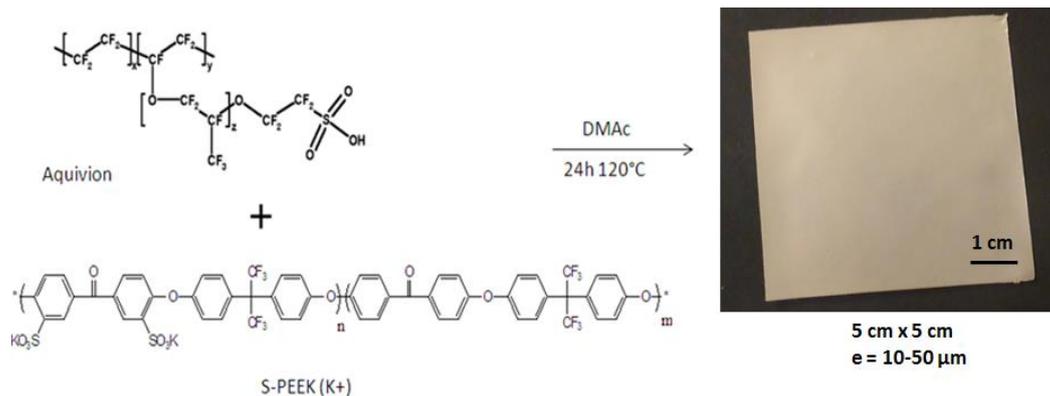
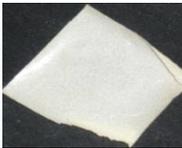
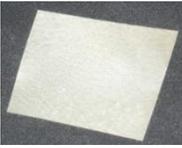


Figure 43 : Schéma de l'élaboration des membranes Aquivion/S-PEEK.

Ces matériaux seront appelés par la suite Aquivion/S-PEEK suivi de leur proportion massique respective entre parenthèses. Les mélanges Aquivion/S-PEEK ont été élaborés dans une large gamme de composition (Tableau 11). Leur capacité d'échange ionique (CEI) théorique varie de 1,27 à 1,45 mmol/g.

Tableau 11 : Tableau récapitulatif des différentes compositions élaborées (aspect, CEI).

Proportion Massique Aquivion/S-PEEK	Aspect Solution	Aspect Film	CEI* (mmol/g)
100/0	Transparente		1,27
90/10	Transparente		1,29
80/20	Transparente		1,30
70/30	Transparente		1,32
60/40	Trouble		1,34
50/50	Trouble		1,36
40/60	Trouble		
30/70	Trouble	1,39	
20/80	Trouble		1,41
10/90	Trouble		1,43
0/100	Transparente		1,45

(*) théorique

Les solutions de mélange sont transparentes pour des proportions en S-PEEK inférieures ou égale à 30 wt%. Puis elles se troublent pour les fractions massiques en S-PEEK plus élevées. Cette turbidité persiste lorsque ces solutions de polymères sont diluées d'un facteur 2 (0,1 g/mL). Cela traduit l'apparition d'une séparation de phase lorsque la proportion massique en S-PEEK est supérieure ou égale à 40 %. Après l'élimination du solvant, tous les matériaux Aquivion/S-PEEK sont opaques quelle que soit leur composition, ce qui traduit une séparation de phase systématique. Enfin, ces matériaux sont souples, quelle que soit leur composition.

II.2. Réticulation des matériaux Aquivion/S-PEEK

La condensation des fonctions acide sulfonique mise en évidence précédemment sur l'Aquivion[®], a été étudiée sur l'Aquivion/S-PEEK (80/20). Pour cela, les évolutions des

facteurs de perte $\tan\delta$ et des modules de conservation en fonction de la température des membranes Aquivion/S-PEEK (80/20) régénérée et non régénérée en milieu acide ont été étudiées (Figure 44).

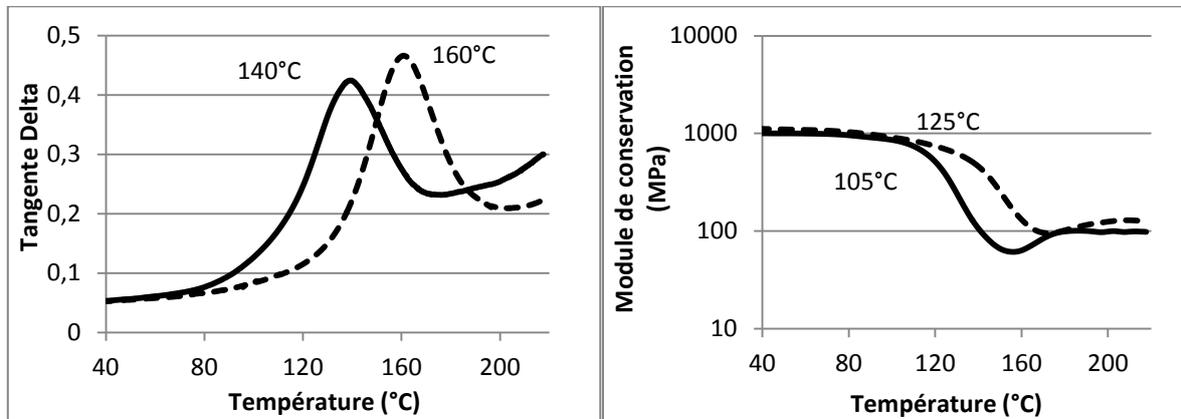


Figure 44 : Evolution de la $\tan \delta$ (gauche) et du module de conservation (droite) avec la température des membranes Aquivion/S-PEEK (80/20) régénérées (—) et non régénérées (- - -) – Vitesse de balayage = 3 °C/min – 1Hz.

La température de relaxation mécanique augmente de 140 à 160 °C et le module de conservation reste stable jusqu'à 125 °C, au lieu de 105 °C, lorsque la membrane n'est pas régénérée. Le même comportement est retrouvé sur les membranes d'autres compositions. Ces résultats semblent indiquer que la condensation des SO_3H (réticulation) a également lieu lors du mélange des polymères. Toutefois, il est difficile d'identifier si les réactions ont lieu entre les fonctions SO_3H de l'Aquivion® et du S-PEEK ou seulement entre les SO_3H de l'Aquivion® ou seulement du S-PEEK. En effet lors de l'élaboration des matériaux, il peut se produire un échange de cation entre les fonctions SO_3H de l'Aquivion® et les groupements SO_3K du S-PEEK, permettant ainsi d'obtenir un S-PEEK sous forme H^+ qui pourra alors interagir. Il est également possible que l'augmentation de la température de relaxation mécanique provienne de la présence du contre-ion K^+ dans la membrane non régénérée.

II.3. Propriétés mécaniques

Pour pouvoir utiliser des membranes en pile à combustible au-delà de 80 °C, leurs modules mécaniques doivent être stables jusqu'à environ 120 °C. En particulier, il faut éviter que la relaxation mécanique principale ait lieu dans cette gamme de température. Comme nous l'avons montré précédemment (cf. § I.3.4.), l'Aquivion® présente une température de relaxation mécanique à 120 °C et son module de conservation commence à diminuer à partir de 86 °C. Il a donc été associé au S-PEEK dans le but d'augmenter sa température de

relaxation pour éviter la chute de son module de conservation entre 90 et 120 °C, ce que nous allons maintenant vérifier.

II.3.1. Module de conservation et module de perte

Avant de procéder aux mesures, une isotherme de 20 min à 120 °C est réalisée afin d'éliminer le maximum d'eau et de solvant résiduels présents dans le matériau. Cette isotherme n'entraîne aucune dégradation des membranes (cf. § I.3.5.) et ne permet pas la réticulation des fonctions SO₃H. Les analyses ATG ont montré que, même après séchage 3 jours à 50 °C sous vide, les matériaux contiennent toujours entre 1 à 4 % d'eau. D'après Pineri et *al.* et Guillermo et *al.* [145, 146, 147], dans le Nafion[®], cette eau est à l'état vitreux en-dessous de -50 °C puis à l'état liquide au-dessus de cette température. Elle peut également se solidifier à la surface de la membrane, provoquant une augmentation puis une diminution du module de conservation entre -10 et 0 °C. Sa présence peut donc conduire à des artéfacts de mesure, d'où le choix d'appliquer préalablement une isotherme à 120 °C pour s'en affranchir.

Afin de les utiliser comme référence par la suite, les modules de conservation et de la tangente δ des membranes d'Aquivion[®] et de S-PEEK ont été mesurés en fonction de la température (Figure 45). Ces membranes ont été régénérées en milieu acide avant analyse. Les courbes de l'Aquivion[®] sont les mêmes que celles de la Figure 41 et elles sont rapportées ici pour comparaison.

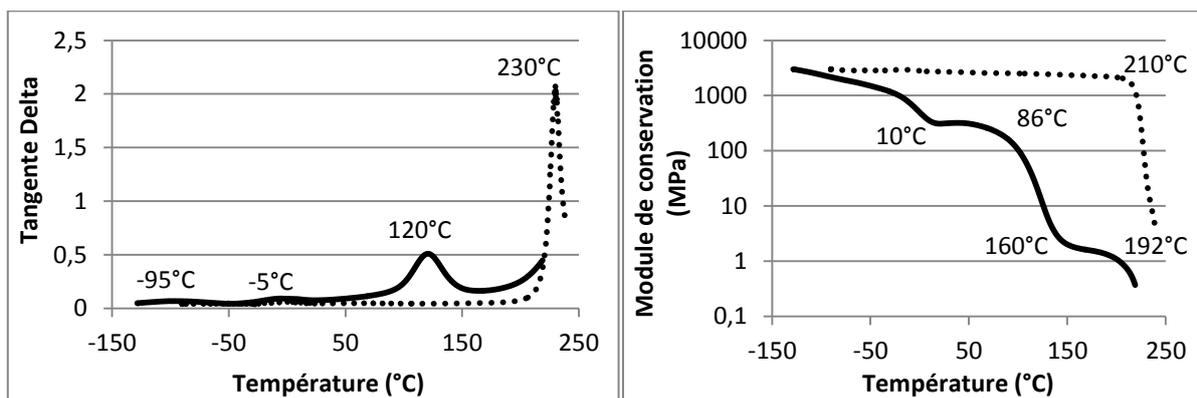


Figure 45 : Evolution de la Tan δ (gauche) et du module de conservation (droite) avec la température des membranes d'Aquivion[®] (—) et de S-PEEK (...) – Vitesse de balayage = 3 °C/min – 1Hz.

Pour rappel (cf. § I.3.4.), l'Aquivion[®] présente trois transitions viscoélastiques dont la principale est détectée à 120 °C et s'accompagne d'une chute du module de conservation à partir de 86 °C. Le fluage du matériau est ensuite détecté à partir de 192 °C (Figure 46).

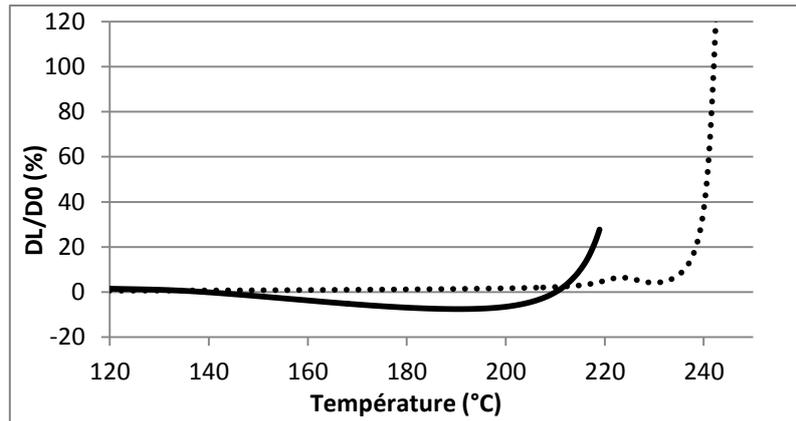


Figure 46 : Evolution en fonction de la température de la longueur de l'Aquivion® (—) et du S-PEEK (..).

Le S-PEEK, quant à lui, ne présente qu'une seule transition viscoélastique détectée à 230 °C (Figure 45). L'augmentation importante et simultanée de la longueur de l'échantillon ($\Delta L = 120\%$ à 240 °C) laisse à penser qu'il ne s'agit pas d'une relaxation mécanique mais du fluage du S-PEEK (Figure 46). Toutefois, son module de conservation est stable de -100 à 210 °C. Ces mesures confirment donc que le S-PEEK est un bon partenaire potentiel de l'Aquivion® pour augmenter son domaine de stabilité mécanique et sa température de relaxation mécanique. Les propriétés thermomécaniques des matériaux sont fiables jusqu'à 190 °C. Au-delà de cette température, des phénomènes de dégradation et de fluage interviennent dont les mécanismes ne sont pas identifiés clairement.

Par la suite, nous nous sommes uniquement concentrés sur la relaxation mécanique principale des matériaux (Figure 47), l'intensité des autres relaxations étant trop faible pour tirer des conclusions fiables.

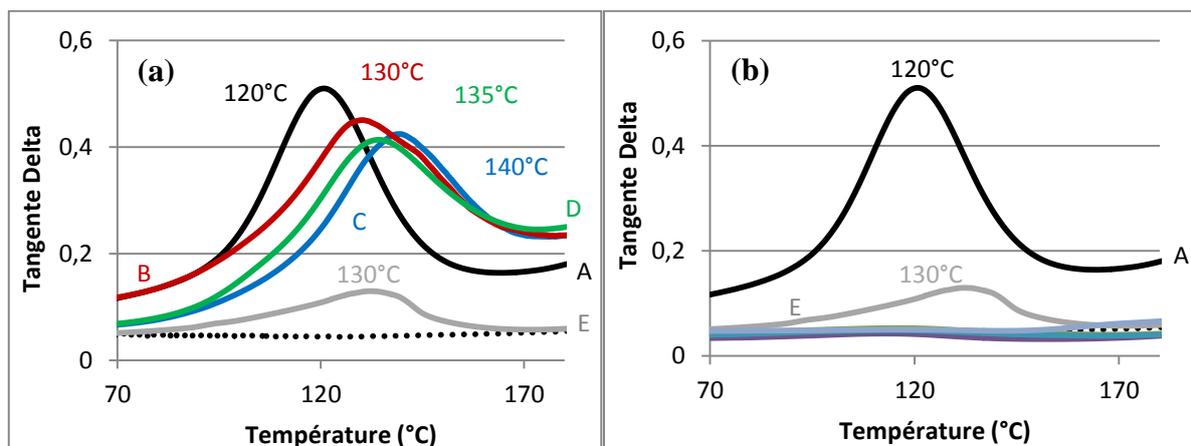


Figure 47 : Evolution avec la température de la tangente δ de membranes d'Aquivion® (A : —) et de S-PEEK (..) et Aquivion/S-PEEK (90/10) (B : —), (80/20) (C : —), (70/30) (D : —), (60/40) (E : —) (a), (60/40) (E : —), (40/60) (—), (30/70) (—), (20/80) (—) et (10/90) (—) (b) – Vitesse de balayage = 3 °C/min – 1 Hz.

La principale relaxation mécanique (domaines hydrophiles : $-\text{SO}_3\text{H}$)^[138, 140] est détectée entre 130 et 140 °C, respectivement pour les Aquivion/S-PEEK (60/40) et (80/20) contre 120 °C pour l'Aquivion®. Si on attribue cette relaxation aux domaines hydrophiles, ce décalage de la T_α indiquerait que la régénération des ponts $-\text{S-O-S}-$ n'est pas totale. L'ajout de S-PEEK jusqu'à des proportions de 40 wt% permet donc, comme nous le souhaitons, d'augmenter la température de relaxation des domaines hydrophiles. Par contre, lorsque 60 wt% et plus de S-PEEK sont introduits, la T_α associée aux domaines hydrophiles n'est plus visible. La variation de cette température de relaxation mécanique est résumée sur la Figure 48.

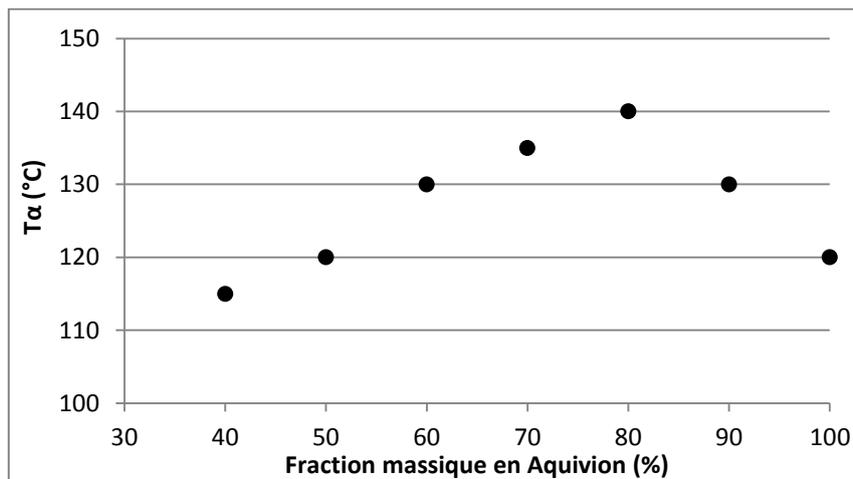


Figure 48 : T_α des membranes Aquivion/S-PEEK en fonction de la proportion massique en Aquivion®.

L'ajout de 40 wt% et moins de S-PEEK dans l'Aquivion® permet donc d'augmenter sa température de relaxation mécanique, rendant le matériau mieux adapté à une utilisation au-delà de 80 °C. Ce décalage indiquerait la présence d'interactions entre les fonctions SO_3H de l'Aquivion® et du S-PEEK qui n'auraient pas été régénérés et/ou ne seraient pas accessibles lors du traitement acide.

La Figure 49 représente l'évolution des modules de conservation de ces mêmes matériaux en fonction de la température. Par souci de clarté, toutes les compositions n'ont pas été rassemblées. Afin de pouvoir les comparer, les modules ont été normalisés à la valeur de 3000 MPa dans leur état vitreux à -120 °C.

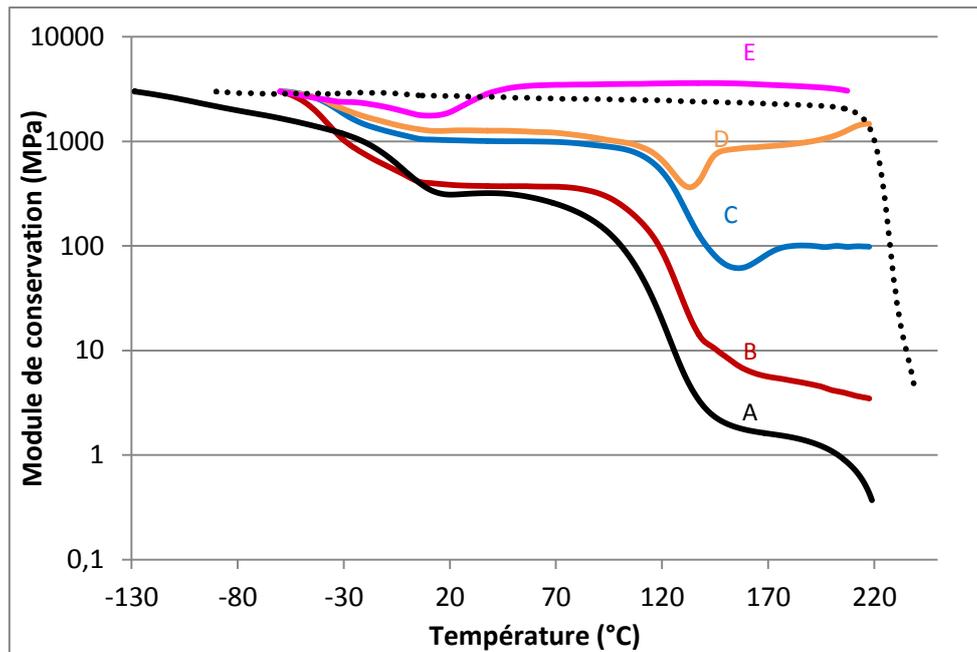


Figure 49 : Module de conservation en fonction de la température de l'Aquivion® (A : —), du S-PEEK (. . .) et des Aquivion/S-PEEK (90/10) (B : —), (80/20) (C : —), (40/60) (D : —) et (10/90) (E : —) – Vitesse de balayage = 3 °C/min – 1Hz.

Quelle que soit la composition du mélange, le module de conservation diminue entre -10 et 25 °C de façon d'autant plus importante que la proportion d'Aquivion® est élevée. Ce comportement a été attribué à la relaxation mécanique détectée à -5 °C pour l'Aquivion® [145, 146, 147]. Il est possible que, malgré l'isotherme réalisée avant les mesures, des traces d'eau et/ou de solvant soient toujours présentes dans ces membranes et elles engendreraient cette relaxation.

Le S-PEEK (H⁺) possède un module largement supérieur à celui de l'Aquivion® sur toute la gamme de températures étudiées. A titre d'exemple, le module du S-PEEK est de 3500 MPa à 50 °C alors que celui de l'Aquivion® n'est que de 330 MPa. L'augmentation du module de conservation avec la proportion de S-PEEK dans le matériau est donc cohérente (Figure 50a). Ainsi, les modules de conservation à 50 °C des matériaux Aquivion/S-PEEK (90/10), (80/20) et (10/90) sont respectivement égaux à 370, 1000 et 3410 MPa.

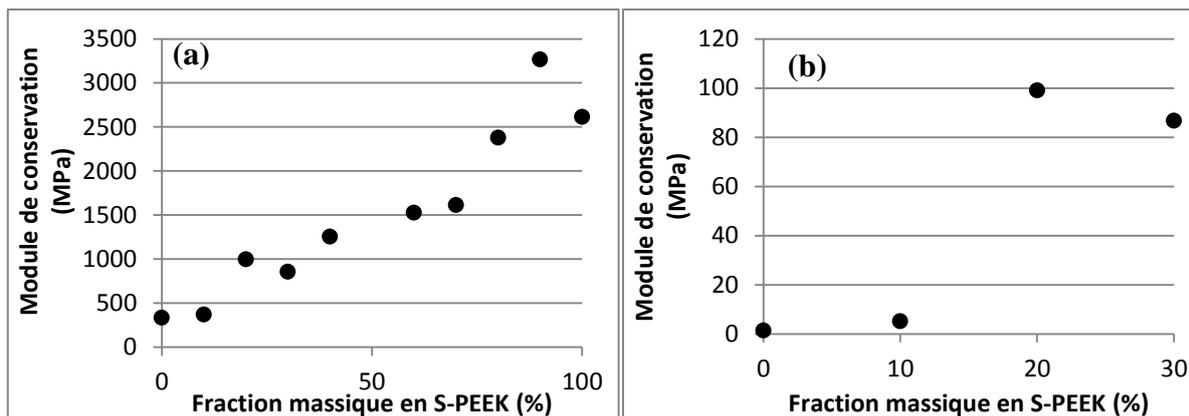


Figure 50 : Modules de conservation à 50 °C (a) et à 180 °C (b) en fonction de la proportion massique en S-PEEK dans les Aquivion/S-PEEK.

La Figure 51 représente la température jusqu'à laquelle le module de conservation des matériaux Aquivion/S-PEEK reste stable en fonction de la proportion en S-PEEK dans le matériau. Cette température, initialement de 86 °C pour l'Aquivion[®], augmente à 105 °C pour l'Aquivion/S-PEEK (80/20). Tous les matériaux contenant plus de 40 wt% de S-PEEK ont un module stable jusqu'à 210 °C.

Au-delà de la relaxation mécanique principale, le module se stabilise une fois que le plateau caoutchoutique est atteint. Le module de conservation au plateau caoutchoutique augmente également de 2 MPa pour l'Aquivion[®] à 80 MPa pour l'Aquivion/S-PEEK (70/30) (Figure 50b). Au-dessus de 30 wt% de S-PEEK, le plateau caoutchoutique n'est pas détecté puisque le module reste stable.

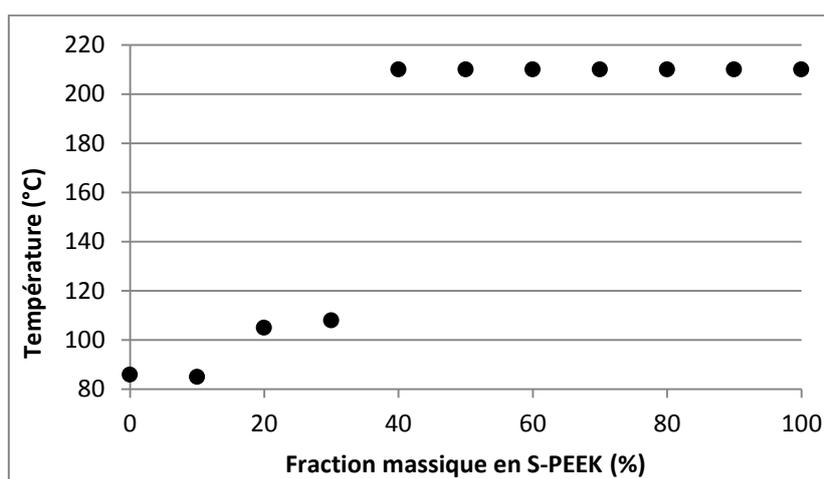


Figure 51 : Température maximale à laquelle module de conservation des Aquivion/S-PEEK est stable en fonction de la proportion massique en Aquivion[®].

La stratégie suivie pendant cette thèse consistant à associer le S-PEEK à l'Aquivion[®] pour ses modules mécaniques est donc pertinente, en particulier, pour une gamme de compositions comprises entre 10 à 40 wt% en S-PEEK (Figure 48). En effet, l'ajout de S-PEEK permet

d'augmenter à la fois la température de relaxation mécanique des domaines hydrophiles, les modules de conservation ainsi que les modules au plateau caoutchoutique sur la plage de température à laquelle les modules restent stables. Ces résultats indiquent également que le S-PEEK semble continu dans les matériaux lorsqu'il est contenu à plus de 40 wt%. Nous nous sommes également intéressés à l'évolution de la rigidité des Aquivion/S-PEEK. Il ne faudrait pas, en effet, que ces matériaux soient trop rigides et/ou cassants, ce qui constituerait un frein lors de l'assemblage membrane/électrodes pour l'utilisation en pile à combustible.

II.3.2. Module d'Young

Le module d'Young est représentatif de la rigidité des matériaux. Il a été mesuré par traction (cf. partie expérimentale – § III.3.2.) et les valeurs sont représentées sur la Figure 52.

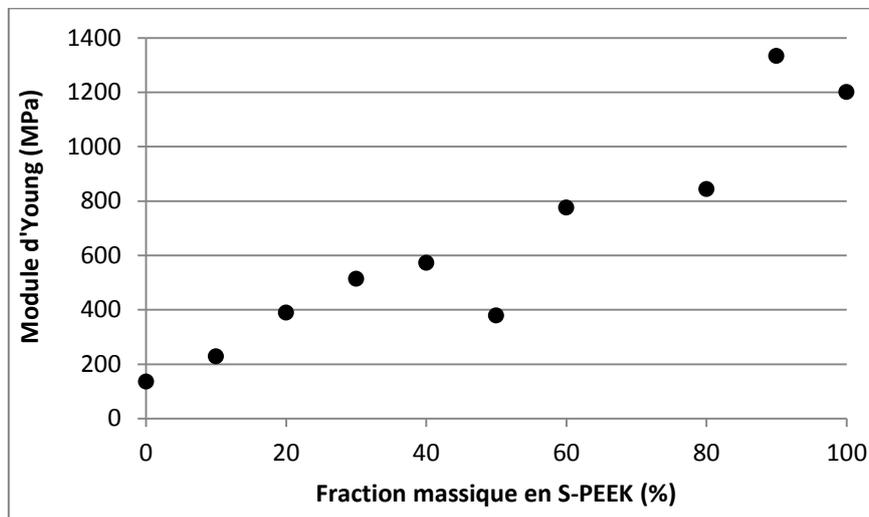


Figure 52 : Modules d'Young des Aquivion/S-PEEK en fonction de la fraction massique en Aquivion.

Le S-PEEK a un module d'Young plus élevé (1200 MPa) que l'Aquivion® (140 MPa). Cela est en accord avec l'aspect macroscopique des deux membranes, la membrane de S-PEEK étant plus rigide et même cassante. Le module d'Young des matériaux Aquivion/S-PEEK augmente avec la fraction massique de S-PEEK. Par exemple, il varie de 230 MPa pour l'Aquivion/S-PEEK (90/10) à 510 MPa l'Aquivion/S-PEEK (70/30) et à 840 MPa pour l'Aquivion/S-PEEK (30/70). Ainsi, le S-PEEK apporte de la rigidité aux matériaux Aquivion/S-PEEK tout en conservant souplesse et flexibilité pour une fraction massique en S-PEEK inférieure à 50 %.

II.4. Conclusion

Préalablement à l'élaboration de nouvelles membranes, nous avons fabriqué et caractérisé des membranes d'Aquivion[®] suivant le même protocole que celui qui a été utilisé par la suite afin qu'elles nous servent de référence. Leurs propriétés de sorption d'eau, leur conductivité protonique et leurs propriétés thermomécaniques sont différentes selon que ces membranes sont régénérées ou non dans un milieu acide. Cette différence a été expliquée par la condensation des groupements SO₃H et la formation de ponts de réticulation -S-O-S-. En effet, leur traitement en milieu acide provoque l'augmentation de leur prise en eau (de 48 à 65 % à 80 °C) et de leur conductivité protonique (facteur 2 à 80 %HR). Ces variations indiquent une augmentation de la densité de site ionique. Simultanément, la diminution de la température T_α des domaines hydrophiles de 140 à 120 °C après la régénération montre qu'au moins une partie des ponts de réticulation sont bien détruits. Ces réactions ont également été mises en évidence dans les matériaux Aquivion/S-PEEK. L'étape de régénération en milieu aqueux acide est donc indispensable avant la caractérisation des matériaux mais certains groupements acide sulfonique ne seraient pas régénérés.

De nouvelles membranes ont donc été élaborées à partir de mélanges d'Aquivion[®] et de S-PEEK en différentes proportions. Un des objectifs de la thèse était d'améliorer les propriétés thermomécaniques de l'Aquivion[®] en associant à un polymère aromatique sulfoné, le S-PEEK. Ce dernier a été choisi pour son module de conservation stable sur une large gamme de températures. Cet objectif a été atteint puisque la température de relaxation mécanique associée aux domaines hydrophiles dans les mélanges contenant jusqu'à 40 wt% de S-PEEK est supérieure de 20 °C à celle de l'Aquivion[®]. Parallèlement, leur module de conservation mécanique est stable sur une gamme de température plus élevée de 15 °C. De plus, le module d'Young de l'Aquivion[®] est augmenté pour la présence de S-PEEK. En résumé, tout en gardant sa flexibilité, les propriétés thermomécaniques des matériaux Aquivion/S-PEEK contenant entre 60 et 90 wt% d'Aquivion[®] sont améliorées par rapport à celles de la membrane d'Aquivion[®] réalisée dans les mêmes conditions. La présence de ponts de réticulation -S-O-S- non régénérés peut expliquer cette amélioration. Ces propriétés rendent les matériaux plus compatibles avec une utilisation à une température supérieure à 80 °C.

Les Aquivion/S-PEEK étant opaques, une séparation de phase importante doit certainement avoir lieu entre les deux polymères (cf. chapitre 1 – § III.1). Les morphologies de ces matériaux seront étudiées plus précisément dans le chapitre 3. Afin de diminuer la taille des domaines de phases, une autre approche a été choisie. Il s'agit d'associer aux polyélectrolytes

précédents, un réseau de polymère dans une architecture semi-RIP. Les morphologies de matériaux devraient être mieux contrôlées et la séparation de phase devrait alors être moins importante. La taille de domaines riches respectivement en chacun des polymères est, en effet, généralement de l'ordre de quelques centaines de nanomètres dans les semi-RIPs contre la dizaine de micromètres dans les mélanges de polymères.

III. Membrane à architecture semi- RIP

Lors de la synthèse des semi-RIPs, le polyélectrolyte linéaire sera associé à un réseau de polymère non conducteur ionique. La présence d'un réseau neutre devrait permettre de réduire la prise en eau de la membrane par rapport à celle des matériaux élaborés à partir des mélanges. Enfin les propriétés mécaniques des matériaux devraient être améliorées du fait de la présence d'un polymère réticulé. Cette association semi-RIP présente l'avantage de ne nécessiter qu'une seule réaction de polymérisation/réticulation, ce qui réduit considérablement la possibilité de réactions secondaires, comme des copolymérisations et/ou des réactions de greffage entre les deux partenaires comme cela peut être observé dans les architectures RIP. Par contre, dans ces semi-RIPs, comme le polyélectrolyte n'est pas réticulé, il pourra potentiellement s'extraire du matériau dans certaines conditions, alors que s'il était réticulé, il serait insoluble dans les solvants.

Dans un premier temps, le choix, la synthèse et la caractérisation du réseau simple neutre seront étudiés. Puis ce réseau sera associé soit avec le S-PEEK, soit avec l'Aquivion[®], au sein d'une architecture semi-RIP.

III.1. Choix du réseau neutre partenaire

Afin de conserver une structure chimique proche de celle des PFSA et au vu de l'étude bibliographique (cf. chapitre 1 – § IV.4.), nous avons choisi un polymère neutre fluoré. En effet, les polymères fluorés de type perfluoropolyéthers (PFPE) présentent de bonnes stabilités chimique et thermique ^[148, 149, 150]. Elles sont notamment dues à la présence de liaisons fortes C-F (513 kJ/mol contre 347-356 kJ/mol pour la liaison C-H ^[151, 152]) et au blindage de la chaîne principale apporté par les doublets électroniques du fluor ^[153]. Bongiovanni et *al.* ont réalisé des réseaux à partir de différents PFPE diméthacrylate téléchéliques dans lesquels les longueurs de l'espaceur hydrogéné et de la chaîne fluorée varient (Figure 53).

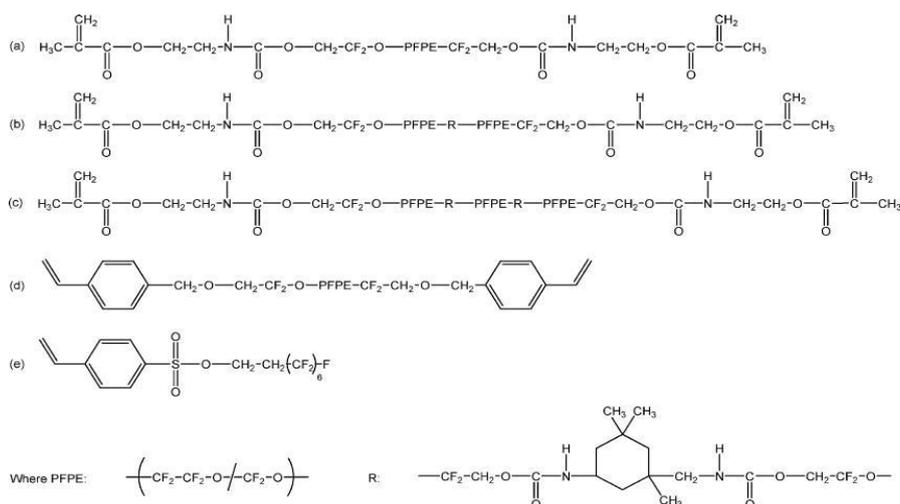


Figure 54 : Structure chimique de différentes macromolécules PFPE [158].

Les valeurs de température de transition vitreuse (T_g) et de température de relaxation mécanique (T_α) des domaines hydrogénés diminuent avec l'augmentation de la longueur de la chaîne fluorocarbonée. Le module d'Young suit également ce comportement. Par contre, l'hydrophobie augmente avec la masse molaire (Tableau 12). L'application visée est la réalisation de matériaux antisalissure.

Tableau 12 : T_g , T_α , module d'Young et angles de contact en fonction de la longueur de la chaîne fluorocarbonée des précurseurs PFPE [158].

Masse molaire (g/mol)	T_g domaine hydrogéné (°C)	T_α domaine hydrogéné (°C)	Module d'Young (MPa)	Angle de contact dynamique (degré)
1000	/	54	89,9	117,4
4000	0	30	7	120,4
8000	7	-18	3,6	121,6
12000	/	-36	1,5	126,6

Ces PFPE ont aussi été étudiés dans le cadre de revêtements de surface. Pour cela, ces mêmes auteurs ont combiné dans un même matériau, le caractère hydrophobe d'un PFPE et le caractère hydrophile d'un polyéthylène glycol (PEG) en les copolymérisant par voie radicalaire amorcée photochimiquement. Ils obtiennent ainsi des réseaux amphiphiles, contenant une fraction massique en PFPE comprise entre 30 et 70 % (Figure 55) [159].

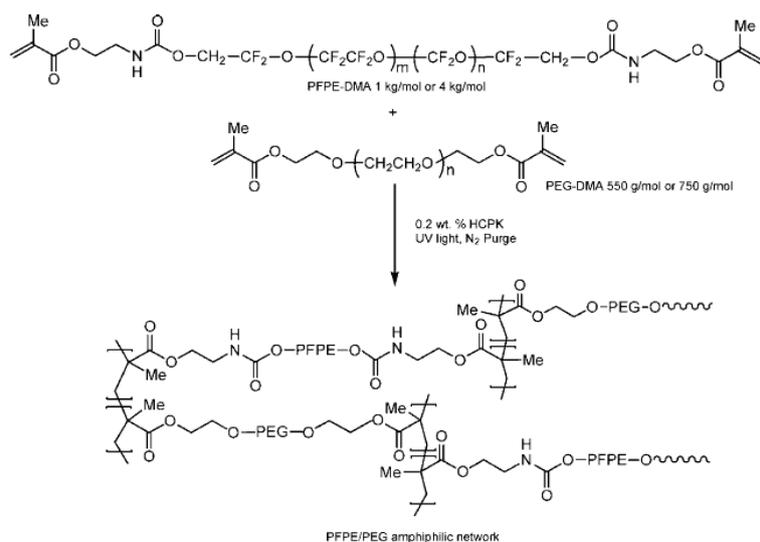


Figure 55 : Schéma de synthèse du réseau PFPE/PEG [159].

La synthèse de ces réseaux ne nécessite pas l'usage d'un solvant. Ces travaux sont ceux qui se rapprochent le plus de ce que nous souhaitons faire dans cette partie de la thèse puisqu'un PFPE hydrophobe est combiné à un polymère hydrophile. Des films transparents, robustes mécaniquement ont été obtenus avec les précurseurs PFPE diméthacrylate et PEG diméthacrylate de faible masse molaire, respectivement 1000 et 550 g/mol. La taille des différents domaines est comprise entre 1 nm et 60 μm , et elle dépend de la composition PFPE/PEG. Le taux d'absorption massique d'eau est réduit de 50 % pour le PEG à 3 % pour un copolymère contenant 70 wt% de PFPE. Enfin, le module Young a été augmenté de 40 à 80 MPa.

Il est intéressant de noter que les différents PFPE diméthacrylate téléchéliques n'avaient, au début de cette thèse, à notre connaissance, jamais été introduits dans une architecture semi-RIP ou RIP avec un polymère conducteur protonique et donc, *de facto*, utilisé dans le domaine des piles à combustible PEMFC. En revanche, ces dernières années, le laboratoire LPPI a développé une expertise dans la synthèse de membranes conductrices anioniques comportant un réseau fluoré à base de PFPE diméthacrylate pour l'application batterie lithium-air [160, 161]. Dans ce travail, le Fluorolink[®] MD 700, développé par Solvay Speciality Polymers, été choisi comme précurseur du réseau partenaire des polyélectrolytes. Il se trouve sous la forme d'un liquide visqueux. Il comporte des fonctions méthacrylate en bout de chaîne et a une masse molaire environ égale à 2000 g/mol (Figure 56), correspondant aux masses molaires généralement utilisées. Ce précurseur est synthétisé à partir du diol téléchélique Fomblin[®] Z-DOL qui est également un perfluoropolyéther (Figure 56), commercialisé par Solvay

Speciality Polymers. Pour cela, les fonctions alcool du Fomblin® Z-DOL sont modifiées via une réaction d'addition avec un méthacrylate d'isocyanatoéthyle [163, 162].

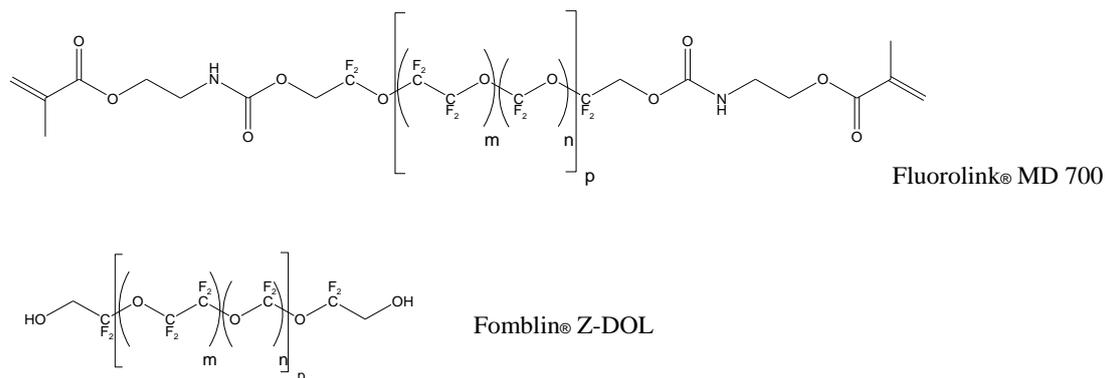


Figure 56 : Structure chimique des précurseurs fluorés Fluorolink® MD 700 et Fomblin® Z-DOL.

Le Fluorolink® MD 700 (noté FMD 700 par la suite), a également été choisi pour sa miscibilité dans le DMAc, et cela sur une gamme étendue de concentrations (de 20 à 90 wt%). Les semi-RIPs pourront donc être synthétisés en une seule étape. De plus, la masse molaire du précurseur étant assez élevée (environ 2000 g/mol), les matériaux obtenus devraient être flexibles et faciles à manipuler lors, notamment, de l'intégration en pile à combustible. Ce précurseur a d'ailleurs été choisi pour sa flexibilité dans le processus de NanoImprint Lithography (NIL) comme moule de dépôt de substrat. En effet, il présente une facilité de mise en forme supérieure au quartz couramment utilisé dans ce domaine. La synthèse de ces réseaux fluorés a alors été amorcée avec 1 à 5 wt% de benzoïne méthyl éther par irradiation sous une lampe UV, dans l'acétone [163, 164, 165]. De Simone et *al.* ont d'ailleurs établi un brevet sur une large gamme de PFPE utilisable en NIL [166].

III.2. Synthèse du réseau simple FMD 700

Les réseaux simples fluorés ont été synthétisés par polymérisation radicalaire des fonctions méthacrylate du Fluorolink® MD 700. Ce précurseur étant difonctionnel, il n'est pas nécessaire d'ajouter du réticulant pour former un réseau. Cette synthèse peut être amorcée, soit thermiquement, soit photochimiquement, et ces deux voies d'amorçage ont été étudiées en parallèle. En effet, l'amorçage photochimique des PFPE est majoritairement décrit dans la littérature car il permet l'obtention rapide des matériaux (5 à 20 min). Cependant, un des principaux désavantages de cet amorçage est la difficulté pour les UV à pénétrer à l'intérieur des matériaux lorsque l'épaisseur est élevée (non précisée dans la référence) [167].

Parmi les différents amorceurs thermiques et photochimiques que nous avons, aucun n'est soluble dans le FMD 700. La synthèse en masse de ce précurseur ne peut donc pas être

réalisée. L'ajout d'un solvant commun du FMD 700 et de l'amorceur a donc été envisagé. L'azobisisobutyronitrile (AIBN) a alors été choisi comme amorceur thermique car il est l'un des plus communément utilisés [¹⁶⁸, ¹⁶⁹, ¹⁷⁰, ¹⁷¹] (Figure 57). Il présente un temps de demi-vie de 17 h à 60 °C [¹⁷²], température à laquelle il est le plus souvent utilisé [¹⁶⁷]. Pour l'amorçage photochimique, la benzoïne méthyl éther (BME) (Figure 57) a été choisie.

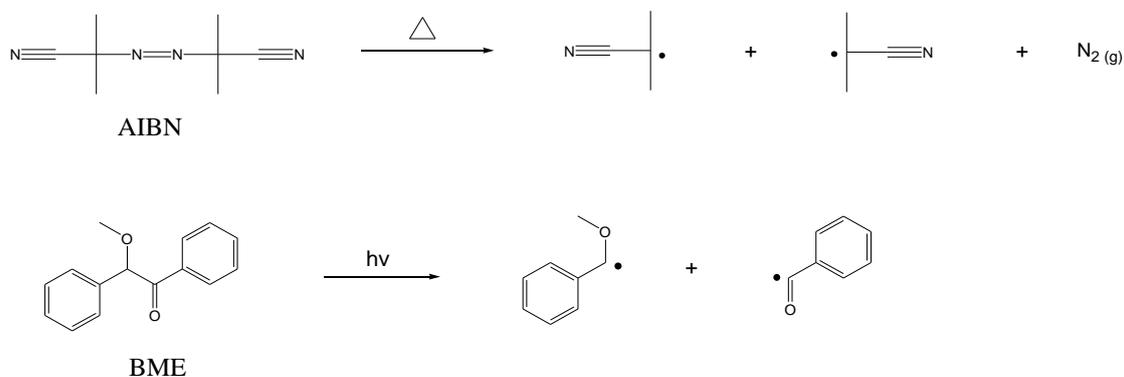


Figure 57 : Schéma de décomposition de l'AIBN et de la BME.

Ces réseaux ont donc été synthétisés à partir de FMD 700 en solution dans le DMAc anhydre à la concentration de 7,14 g/mL. Cette concentration a été choisie car elle correspond à la quantité minimum de solvant nécessaire qui servira à solubiliser l'amorceur. La concentration en fonctions méthacrylate est alors égale à $8,8 \cdot 10^{-4}$ mol/g, ce qui représente une fraction massique de 84 % en précurseur fluoré dans le solvant. Les synthèses ont été réalisées en moule fermé. En effet, en moule ouvert sous air, le mélange réactionnel reste sous forme de liquide visqueux. Cela a été attribué à la présence de dioxygène, favorisée par la présence du fluor qui a tendance à le capter [¹⁴⁸, ¹⁷³]. Ce dioxygène inhibe alors la polymérisation radicalaire et favorise les réactions de transfert qui conduisent à la formation d'oligomères.

III.2.1. Amorçage thermique

L'AIBN a été introduit dans la solution précédente à hauteur de 0,5 % en masse par rapport au FMD 700, ce qui représente 6 % en mole par rapport aux fonctions méthacrylate. Le mélange est homogénéisé 15 min sous atmosphère d'argon à l'abri de la lumière, puis versé dans un moule fermé, constitué de deux plaques de verre séparées par un joint en Téflon d'épaisseur de 125 μm . Ce moule est ensuite placé dans une étuve ventilée à 60 °C.

Dans le but d'optimiser le temps de réaction, la formation du réseau fluoré a été suivie par spectroscopie IR-TF. La réaction est suivie par la disparition de la bande d'absorption de l'harmonique caractéristique des fonctions C=C-H des méthacrylates à 6160 cm^{-1} [¹⁷⁴, ¹⁷⁵] en fonction du temps (Figure 58). Le suivi dans la gamme spectrale du proche IR est, en effet,

possible en présence du DMAc anhydre alors que le solvant absorbe entre 1600 et 2100 cm^{-1} et masque la bande d'absorbance caractéristique des fonctions C=C-H des méthacrylates à 1650 cm^{-1} .

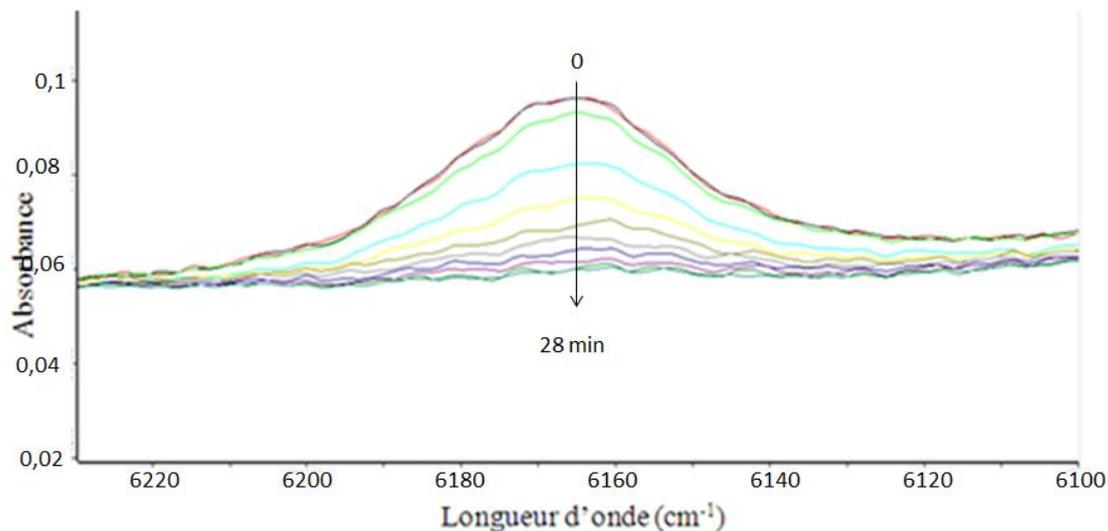


Figure 58 : Evolution de la bande d'absorption caractéristique des fonctions méthacrylate du FMD 700 à 60 °C en fonction du temps.

L'aire de cette bande d'absorption à 6160 cm^{-1} est directement proportionnelle à la concentration en fonctions méthacrylate (la loi de Beer-Lambert est vérifiée). Il est ainsi possible de calculer le taux de conversion (p) de ces fonctions en fonction du temps (Figure 59) comme $p = 1 - (A_t / A_0)$ où A_0 et A_t sont respectivement les aires des bandes d'absorption initiale et à l'instant t .

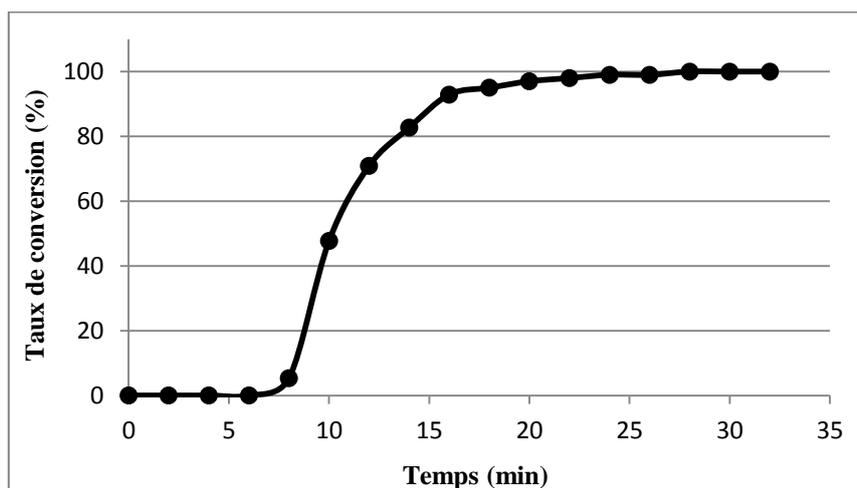


Figure 59 : Taux de conversion des fonctions méthacrylate du FMD 700 en fonction du temps à 60 °C.

La conversion des fonctions méthacrylate est nulle pendant les 6 premières minutes à 60 °C. Cette période d'inhibition est cohérente avec la présence de 200 ppm d'inhibiteur

(hydroxytoluène butylé BHT – donnée fournisseur). La conversion commence à augmenter à partir de 8 min pour être alors égale à 5 % puis elle augmente ensuite progressivement jusqu'à 47 % après 10 min puis à 92 % après 16 min. Ainsi, la quasi-totalité des fonctions réactives ont réagi après 30 min à 60 °C. Ce suivi de formation du réseau a ensuite été complété par une analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du réseau obtenu après 30 min à 60 °C (Figure 60).

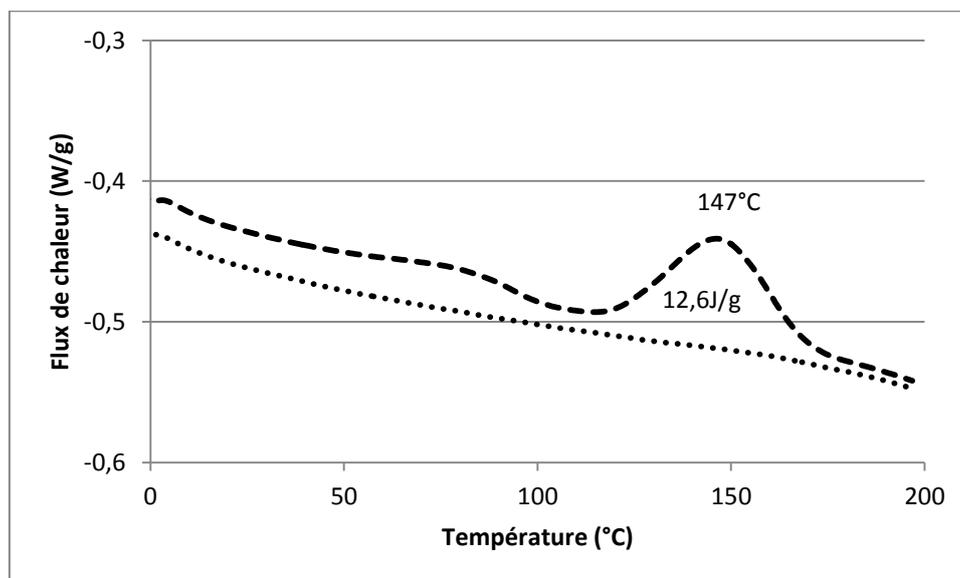


Figure 60 : Thermogrammes enregistrés par DSC du réseau simple FMD 700 synthétisé 30 min à 60 °C, 1^{er} (- - -) et 2^{ème} balayage (.. .) – Sous atmosphère d’argon – Vitesse de balayage = 10 °C/min.

Un exotherme de polymérisation de 12,6 J/g est détecté vers 147 °C lors du premier balayage, et il disparaît lors du second balayage. Afin de déterminer la quantité de fonctions méthacrylate correspondant à ce flux de chaleur, un thermogramme a été enregistré dans les mêmes conditions sur le précurseur FMD 700 contenant 0,5 wt% d’AIBN. Il présente un exotherme correspondant à 149,5 J/g. Il est à noter que cet exotherme n’est détecté qu’en présence d’AIBN. Ainsi, si l’on suppose que 100 %mol des fonctions méthacrylate ont alors réagi (aucun exotherme de polymérisation lors du second balayage), l’enthalpie de polymérisation des fonctions méthacrylate du FMD 700 serait de 149,5 kJ/mol. Les valeurs généralement reportées dans la littérature pour les fonctions méthacrylate sont environ égales à 55 kJ/mol [¹⁷⁶]. La valeur obtenue est donc supérieure ce qui peut s’expliquer par la présence des fonctions uréthane et éther, et de la chaîne fluorocarbonée qui pourraient modifier l’enthalpie de polymérisation. Ainsi, l’exotherme mesuré pour le réseau FMD 700 correspondrait à environ 8,4 %mol de fonctions réactives qui n’auraient pas réagi. Cette valeur est cohérente avec les limites de détection des bandes d’absorption dans le domaine du proche infrarouge.

Ainsi, 30 min à 60 °C ne sont pas suffisantes pour convertir totalement les fonctions méthacrylate. Afin d'obtenir un taux de conversion de 100 %, des recuits à différentes durées à 120 °C ont été appliqués après les 30 min à 60 °C. Les réseaux obtenus ont ensuite été caractérisés par DSC (Figure 61).

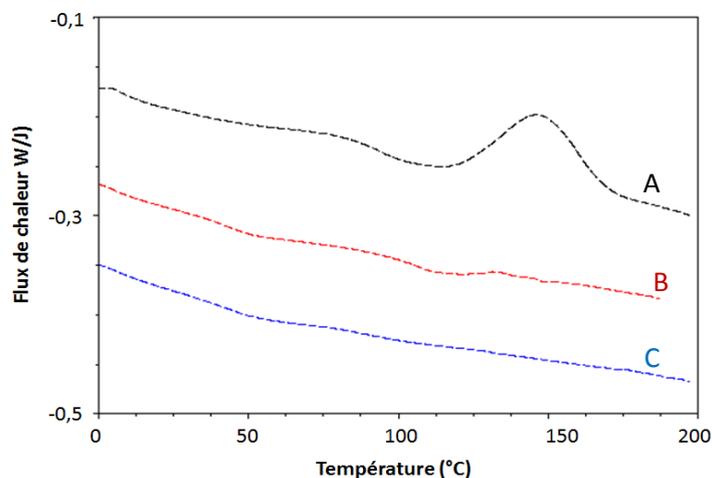


Figure 61 : Thermogrammes enregistrés par DSC des réseaux simples FMD 700 synthétisés 30 min à 60 °C, avant (A : - - -) et après recuit de 15 min (B : - - -) et 30 min (C : - - -) à 120 °C – Sous atmosphère argon – Vitesse de balayage = 10 °C/min – Premier balayage.

Il n'y a plus d'exotherme de polymérisation après un recuit de 15 min, montrant ainsi que la totalité des fonctions réactives a alors réagi. Le programme thermique pour la synthèse de ce réseau simple FMD 700 a donc été fixé à 30 min à 60 °C, suivi d'une post-cuisson de 15 min à 120 °C. Un matériau souple et translucide est alors obtenu (Photo 1).



Photo 1 : Photographie du réseau simple FMD 700 synthétisé par voie thermique.

Afin de vérifier la formation du réseau de polymère, une extraction solide/liquide a été réalisée pendant 48 h avec du DMF, solvant des différents précurseurs. Les fractions solubles contenues dans le réseau FMD 700 sont égales à 4 %. Les signaux caractéristiques des protons du FMD 700 et de l'AIBN ne sont pas détectés sur le spectre RMN ¹H des fractions solubles, seul le signal des solvants résiduels (DMF, DMAc) est présent. Ces caractérisations indiquent donc que le réseau est correctement réticulé.

III.2.2. Amorçage photochimique

Une seconde voie de synthèse du réseau simple FMD 700 étudiée a été sa photopolymérisation. Le photoamorceur, la BME, a été introduit à hauteur de 0,5 % en masse par rapport au FMD 700 à la place de l'AIBN.

Afin de fixer la durée d'irradiation du mélange réactionnel, la décomposition de la BME a d'abord été étudiée en solution dans le DMAc. Sa bande d'absorption à 338 nm a été suivie par spectroscopie UV-Vis en fonction du temps d'irradiation. Pour cela, le photoamorceur est dissous dans le DMAc anhydre à la concentration de 35,7 g/mL (solution mère), identique à celle utilisée lors de la synthèse du réseau simple. La solution est ensuite diluée à 1/15^{ème} (solution fille) afin de mesurer une absorbance UV inférieure à 1 nécessaire à l'application de la loi de Beer-Lambert. Les spectres d'absorption de chaque solution fille sont enregistrés après les différents temps d'exposition aux UV (Figure 62).

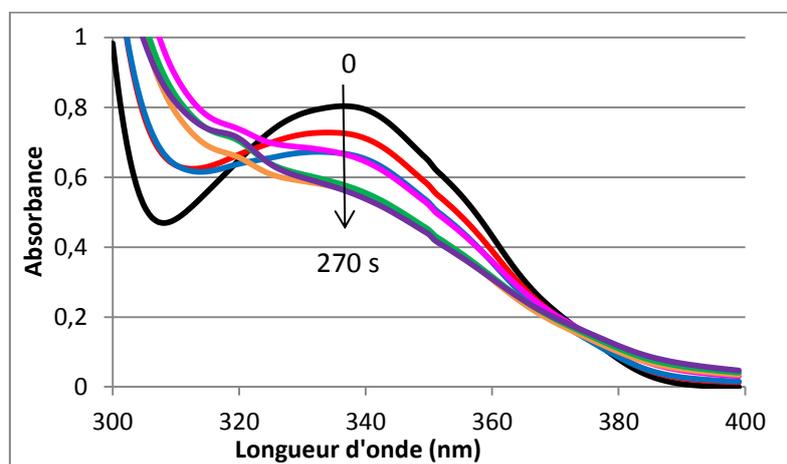


Figure 62 : Evolution du spectre d'absorption d'une solution de BME dans le DMAc anhydre en fonction du temps (en seconde) d'exposition aux UV.

L'absorbance à 338 nm diminue linéairement durant les 210 premières secondes d'irradiation puis n'évolue quasiment plus ensuite. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature indiquant que les amorceurs de la famille de la BME sont des espèces très réactives [177, 178, 179]. La décomposition est terminée, dans ces conditions, après 210 s. Ce temps d'irradiation est également en accord avec l'étude réalisée par S. Bourcier qui avait montré que l'absorbance de la solution de BME dans le méthacrylate d'hexyle n'évolue quasiment plus après un temps d'irradiation de 240 s [180].

Des réseaux simples FMD 700 ont donc été synthétisés avec des temps d'irradiation aux UV de 1, 2 et 3 min. Les matériaux sont ensuite caractérisés par DSC afin de détecter un éventuel exotherme de polymérisation (Figure 63).

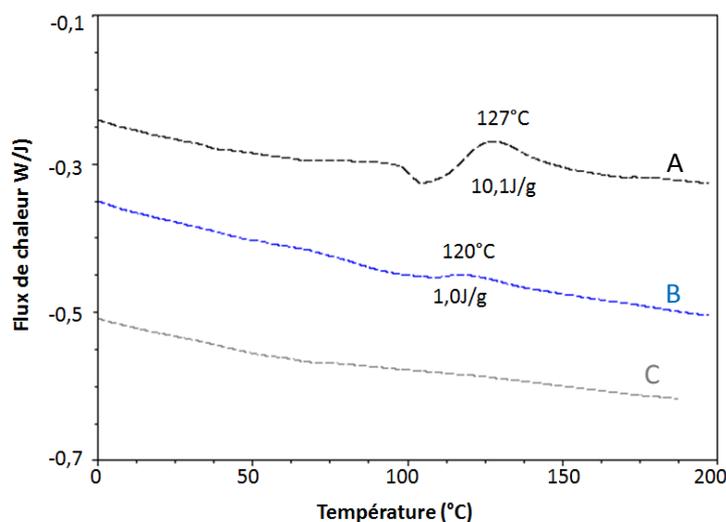


Figure 63 : Thermogrammes enregistrés par DSC sur des réseaux simples FMD 700 synthétisés en 1 (A : - - -), 2 (B : - . - .) et 3 (C : . . .) min sous irradiation UV – Sous atmosphère argon – Vitesse de balayage = 10 °C/min – Premier balayage.

Comme lors de l’amorçage thermique, un exotherme de polymérisation est détecté, mais, cette fois, à 127 °C après 1 min d’irradiation et à 120 °C pour 2 min d’irradiation (au lieu de 147 °C pour le réseau FMD 700 synthétisé par voie thermique (Figure 60)). La température de décomposition de l’amorceur photochimique encore présent dans le matériau serait plus faible que celle de l’amorceur thermique. Il faudra alors moins d’énergie pour amorcer de nouveau la réaction d’où cet écart de 20 - 27 °C. L’aire de l’exotherme diminue avec l’augmentation du temps d’irradiation. Cette aire a été estimée à 10,1 J/g après une minute d’irradiation ce qui correspond à environ 6,8 %mol de fonctions réactives n’ayant pas réagi (calcul à partir d’une enthalpie de polymérisation du précurseur FMD 700 égale à 149,5 kJ/mol). Après 2 min d’irradiation, l’exotherme n’est plus que de 1,0 J/g soit environ 0,7 %mol de fonctions réactives n’ayant pas réagi. Après 3 min d’exposition aux UV, il n’y a plus d’exotherme détecté.

A la suite de ces études, le temps d’irradiation pour la synthèse du réseau FMD 700 a été fixé à 4 min, durée plus longue que nécessaire, mais elle permet de limiter au maximum la présence d’amorceur résiduel. Dans ces conditions, une membrane souple et transparente est obtenue (Photo 2).

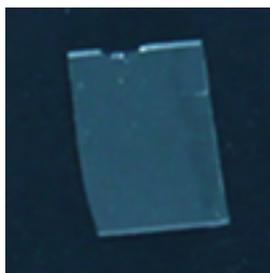


Photo 2 : Photographie du réseau simple FMD 700 synthétisé par voie photochimique.

Les fractions solubles contenues dans ce réseau FMD 700 (après extraction au DMF pendant 48 h) sont égales à 5 %. Leur spectre RMN ^1H ne montre aucun signal caractéristique des protons du FMD 700, mais uniquement ceux de solvants résiduels (DMF, DMAc). Le réseau est donc correctement réticulé.

Lors de l'incorporation de ce réseau fluoré dans une architecture semi-RIP, la présence du polyélectrolyte nécessitera l'utilisation d'une quantité de solvant plus importante que lors de la synthèse du réseau simple. C'est pourquoi, l'effet de la concentration en fonctions méthacrylate sur la synthèse des réseaux a été étudié. Cette étude a été complétée par la détermination de la quantité d'amorceur nécessaire à l'obtention d'un matériau correctement réticulé.

III.2.3. Effet de la concentration en fonctions réactives et en amorceur

Des solutions de FMD 700 dans le DMAc anhydre ont été réalisées à différentes concentrations : 20, 33, 50 wt%, soit respectivement $2,06 \cdot 10^{-4}$; $3,1 \cdot 10^{-4}$; $4,09 \cdot 10^{-4}$ mol/g_{total} en fonctions réactives. Puis 0,2 ; 0,5 ou 1 wt%, par rapport au FMD 700, soit d'AIBN, soit de BME, a été ajouté à chaque solution. Comme cette étude a été réalisée avant les suivis de formation présentés précédemment, les programmes thermiques et UV appliqués étaient alors, par voie thermique, de 2 h à 60 °C suivi d'un recuit d'1 h à 120 °C, alors que par voie photochimique, la durée d'irradiation était de 5 min. Ces programmes étant suffisants à l'obtention d'un matériau correctement réticulé (taux d'extractible inférieur à 5 %). Les synthèses sont toujours réalisées en moule fermé afin d'éviter au maximum les traces de dioxygène qui pourraient engendrer des réactions de transfert et/ou de terminaison.

Pour une concentration en précurseur inférieure à 20 wt% ($2,06 \cdot 10^{-4}$ mol/g), les matériaux sont totalement solubles dans le solvant d'extraction, et ce quelle que soit la quantité d'amorceur introduite. Par contre, pour des concentrations en précurseur supérieures ou égales

à 20 wt%, des matériaux sont obtenus. La réticulation a été vérifiée par une extraction solide/liquide de 48 h au DMF. Les fractions solubles contenues dans les matériaux synthétisés par voie thermique sont reportées en fonction de la proportion massique en amorceur par rapport aux fonctions méthacrylate du FMD 700 (Figure 64).

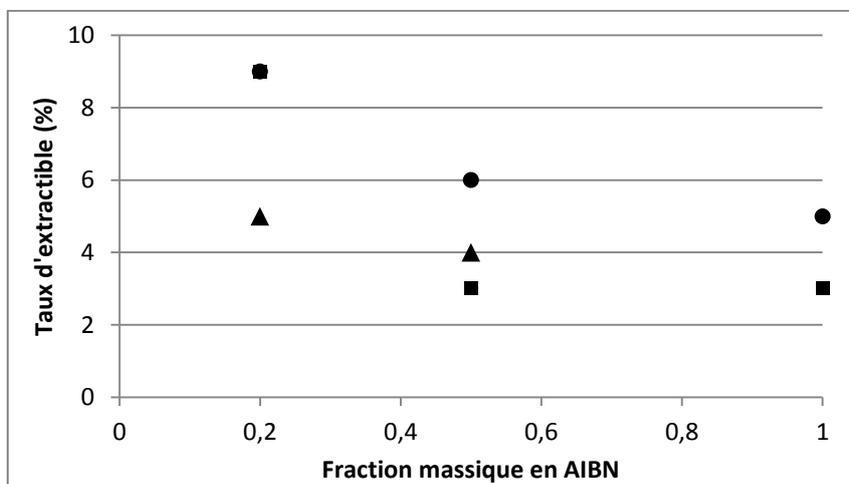


Figure 64 : Taux d'extractible en fonction du pourcentage massique d'AIBN pour différentes proportions en FMD 700 : 20 (▲), 33 (●) et 50 (■) wt% dans le DMAc anhydre.

Les taux d'extractibles sont tous inférieurs à 10 %. Ils diminuent avec l'augmentation de la proportion massique d'amorceur et cela quelle que soit la concentration en fonctions méthacrylate. Par exemple, pour une concentration de 33 wt%, ce taux d'extractible diminue de 9 à 6 % lorsque la proportion d'amorceur augmente de 0,2 à 0,5 wt%. Ainsi, pour les synthèses des semi-RIPs, la proportion d'amorceur sera fixée à 0,5 wt% par rapport au FMD 700, et la concentration en fonctions réactives présente dans le milieu réactionnel doit être au minimum de 20 wt%, puisqu'elle correspond à la concentration seuil en fonctions réactives permettant d'obtenir un matériau correctement réticulé.

Nous avons tenté de synthétiser ces mêmes réseaux fluorés en amorçant la polymérisation avec de la BME sous UV. Quelles que soient la proportion de BME (0,2, 0,5 ou 1 wt%) et la concentration en FMD 700 dans la solution (20, 33 et 50 wt%), nous ne sommes pas parvenus à obtenir des matériaux contenant moins de 15 % de fraction soluble. Cette voie de synthèse a donc été abandonnée puisqu'elle ne peut être ensuite utilisée pour la synthèse de semi-RIP.

Bien que, dans l'état de l'art sur les PFPE, la plupart des matériaux soient synthétisés par voie photochimique en atmosphère inerte et en absence de solvant, dans nos conditions, la synthèse par voie thermique est plus efficace et les matériaux sont correctement réticulés.

III.2.4. Conclusion

La synthèse de réseaux simples fluorés par polymérisation radicalaire a été étudiée. Deux voies ont été explorées, la première amorcée thermiquement avec l'AIBN et la seconde amorcée photochimiquement par la BME. Les suivis de formation ont été effectués par IR-TF et par DSC afin d'optimiser les conditions de synthèse. En solution concentrée (84 wt%), le programme thermique a été optimisé à 30 min à 60 °C suivi d'un recuit de 15 min à 120 °C. Pour la voie photochimique, le temps d'irradiation a été fixé à 4 min. Les mesures de taux d'extractible (4 - 5 %) ont montré que les polymères sont correctement réticulés dans ces conditions. Une étude complémentaire a été réalisée sur les effets de la concentration en fonctions réactives et de la proportion d'amorceur thermique sur les taux d'extractibles des matériaux. En effet, l'association de ces réseaux au sein d'une architecture semi-RIP avec un polyélectrolyte nécessite la présence d'un plus grand volume de solvant pour solubiliser le polyélectrolyte. Une concentration seuil de $2,06 \cdot 10^{-4}$ mol/g en fonctions réactives a été déterminée. La proportion massique en amorceur a été fixée à 0,5 %, quelle que soit la concentration en fonctions méthacrylate. Ces études ont permis de montrer que l'amorçage thermique est plus approprié dans nos conditions par rapport à l'amorçage photochimique et cela quelles que soient les concentrations en amorceur et en fonctions réactives.

III.3. (Semi-)RIPs polyélectrolyte/réseau fluoré

Dans cette partie, le réseau fluoré FMD 700 présenté précédemment, a été associé dans une architecture semi-RIP avec, d'une part, l'Aquivion[®] et d'autre part, le S-PEEK. Il a été démontré précédemment (cf. § I.3. et I.3.4.) que l'Aquivion[®] pouvait être réticulé via ses fonctions SO₃H à des températures supérieures à 80 °C [¹²⁷, ¹²⁸, ¹²⁹]. Il devrait donc être possible de réaliser des matériaux ayant soit une architecture semi-RIP, soit celle d'un RIP, en ajustant le programme thermique et le traitement en milieu aqueux acide, et ainsi jouer sur la prise en eau et la stabilité dimensionnelle des matériaux.

III.3.1. Synthèse des semi-RIPs polyélectrolyte/FMD 700

L'Aquivion[®] et le S-PEEK sont des solides qui ne sont pas solubles dans le précurseur fluoré : l'utilisation d'un solvant de synthèse commun aux différents précurseurs, le DMAc anhydre, est donc indispensable. Nous avons précédemment montré que les réseaux FMD 700 peuvent être synthétisés en moule fermé uniquement à partir de solution contenant plus de 20 wt% de FMD 700 à cause de la concentration seuil en fonctions méthacrylate ($2,06 \cdot 10^{-4}$ mol/g) nécessaire pour la formation du réseau fluoré. En dessous de cette proportion, un réseau ne

peut être obtenu. Or, nous souhaitons synthétiser une gamme de matériaux la plus large possible en termes de proportions. Comme le FMD 700 est neutre, la capacité d'échange ionique des matériaux diminue avec l'augmentation de sa proportion massique. La capacité d'échange ionique affectant la conductivité protonique et la capacité d'absorption d'eau des matériaux, plus il y aura de polyélectrolyte dans le semi-RIP, meilleures seront ces propriétés (cf. chapitre 1 – § IV.4.3.). Une solution choisie pour nous affranchir de cette contrainte, a été d'effectuer les synthèses des (semi-)RIPs en moule ouvert sous atmosphère inerte, en boîte à gant. En effet, cela permet de concentrer le milieu réactionnel du fait de l'évaporation du solvant de synthèse. Il faut néanmoins réaliser ces synthèses sous atmosphère inerte, pour éviter l'inhibition par le dioxygène de la réticulation radicalaire du FMD 700, et en atmosphère ventilée afin d'évacuer le solvant.

III.3.1.1. Mode Opérateur

Dans un premier temps, il a été vérifié que le précurseur fluoré ne s'évapore pas dans les conditions de synthèse. Pour cela, des isothermes à 60 °C et à 70 °C ont été enregistrées par analyse thermogravimétrique (ATG) sur le précurseur FMD 700. Une perte de masse de 1 % est observée après 2 h que ce soit à 60 ou 70 °C. Le précurseur fluoré FMD 700 est donc compatible avec le programme thermique qui lui sera appliqué.

Les (semi-)RIPs ont été synthétisés de la façon suivante : l'Aquivion® ou le S-PEEK sont solubilisés dans le DMAc anhydre à la concentration de 0,2 g/mL (cf. § II.1.). Une fois le polyélectrolyte solubilisé, le précurseur fluoré FMD 700 est ajouté en goutte à goutte à la solution de polyélectrolyte pour atteindre les proportions mentionnées dans la partie expérimentale Tableau 18. L'AIBN est introduit dans cette solution à hauteur de 0,5 wt% par rapport au FMD 700 (cf. § III.2.1.). Différents matériaux dans lesquels la proportion massique en polyélectrolyte varie entre 100 et 50 % ont été réalisés. Le mélange est homogénéisé à l'abri de la lumière, puis coulé dans une boîte de Pétri ou enduit sur une plaque de verre. L'ensemble est ensuite placé sur une plaque chauffante, toujours sous atmosphère inerte, où un programme thermique de 2 h à 60 °C suivi d'un recuit d'1 h à 120 °C est appliqué (Figure 65). L'étape à 120 °C est nécessaire pour permettre la réaction des fonctions méthacrylate résiduelle et pour la mise en forme de l'Aquivion® (cf. § I.2.). Nous avons choisi pour des facilités de comparaison, d'appliquer le même programme pour la synthèse de tous ces matériaux, à base d'Aquivion® ou de S-PEEK.

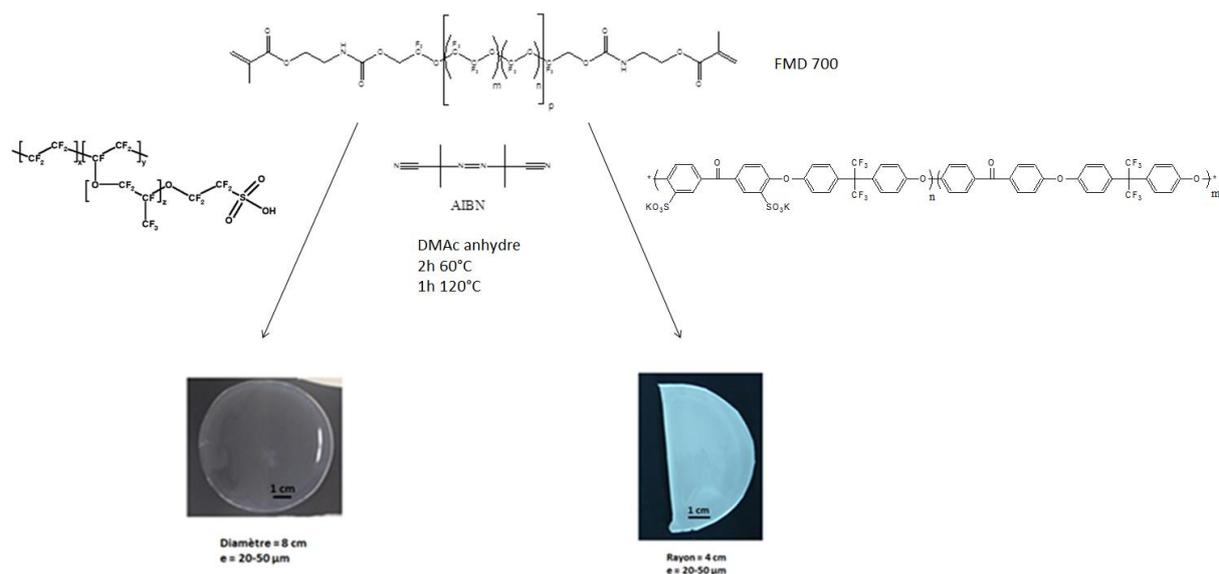


Figure 65 : Schéma de synthèse des (semi-)RIPs polyélectrolyte/FMD 700 amorcée thermiquement.

Les membranes obtenues avec l'Aquivion[®] sont souples et translucides (Figure 65) alors que celles synthétisés avec le S-PEEK sont opaques, blanches plus rigides (Figure 65). Ceci est en accord avec la structure chimique du S-PEEK qui comporte des cycles aromatiques plus rigides que la chaîne fluorocarbonée de l'Aquivion[®].

Une large gamme de CEI théoriques peut ainsi être obtenue avec cette architecture (cf. chapitre 3 – § I.1.). La formation du réseau fluoré dans le (semi-)RIP n'a pas pu être suivie comme précédemment par IR-TF (cf. § III.2.1.) car la concentration en fonctions méthacrylate est trop faible pour qu'elles puissent être détectées et aucune mesure quantitative n'a été possible. La formation du réseau fluoré dans le (semi-)RIP Aquivion/FMD 700 (50/50) a donc été vérifiée uniquement par DSC (Figure 66). La composition choisie correspond à la concentration en fonctions réactives la plus élevée ($1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/g).

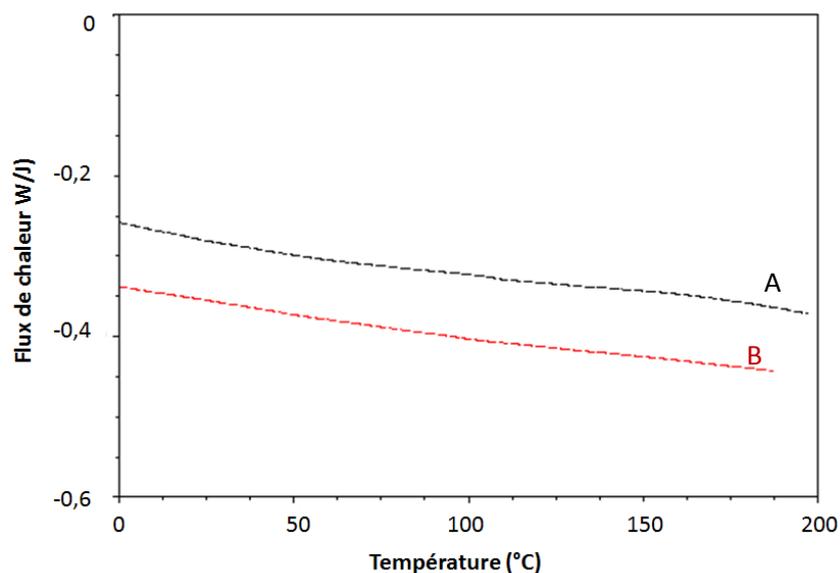


Figure 66 : Thermogrammes enregistrés par DSC du réseau simple FMD 700 (A : - - -) après 2h à 60 °C, 1 h à 120 °C et du (semi-)RIP Aquivion/FMD 700 (50/50) après 2 h à 60 °C puis 1 h à 120 °C (B : - - -) – Sous atmosphère argon – Vitesse de balayage = 10 °C/min – Premier balayage.

Le thermogramme enregistré sur le (semi-)RIP Aquivion/FMD 700 (50/50) synthétisé pendant 2 h à 60 °C puis 1 h 120 °C ne présente pas d'exotherme de polymérisation. L'ajout du polyélectrolyte ne semble donc pas affecter la réticulation du FMD 700. Le programme thermique a donc été fixé à 2 h à 60 °C suivi d'1 h à 120 °C.

Nous avons démontré § I.3. et I.3.4. que l'Aquivion[®] réticule, à des températures supérieures à 80 °C, en raison de la formation des liaisons -S-O-S-. Si ces mêmes liaisons se forment dans les précédents matériaux, ce ne sont pas des semi-RIPs qui seront obtenus mais des architectures RIP. Pour vérifier cette hypothèse, les relaxations mécaniques des domaines hydrophiles de l'Aquivion[®] d'un (semi-)RIP Aquivion/FMD 700 (80/20) ont été comparées avant et après la régénération des fonctions SO₃H par traitement dans une solution aqueuse acide (Figure 67).

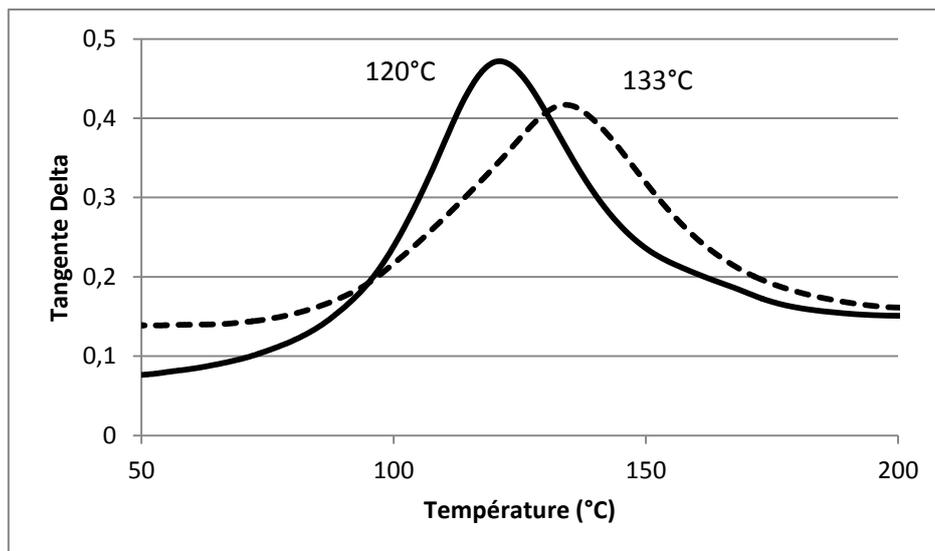


Figure 67 : Tangente δ en fonction de la température des membranes Aquivion/FMD 700 (80/20) après traitement en milieu acide (semi-RIP : —) et avant traitement (RIP : - - -) – Vitesse de balayage = 3 °C/min.

Le matériau non traité en milieu acide présente une $T\alpha$ des domaines hydrophiles de l'Aquivion[®] augmentée de 13 °C ($T\alpha = 133$ °C) par rapport à celle du matériau traité ($T\alpha = 120$ °C). Comme dans les membranes d'Aquivion[®], ce décalage a été attribué à la réticulation d'une partie des fonctions SO_3H de l'Aquivion[®], augmentant ainsi la température de relaxation mécanique des matériaux. Ceci est également confirmé par la diminution de la conductivité protonique à l'état hydraté et de la prise en eau massique à 80 °C, respectivement 0,7 et 2,3 mS/cm et 124 et 183 %, pour les matériaux non régénéré et régénéré. Ainsi, les matériaux synthétisés sont des RIPs (les deux polymères sont réticulés l'un en présence de l'autre). Afin d'obtenir l'architecture semi-RIP (l'un des polymères est linéaire), il faudra régénérer les fonctions acide sulfonique du RIP en l'immergeant en milieu aqueux acide.

III.3.1.2. Mesure des fractions solubles

Les fractions solubles sont mesurées sur des RIPs n'ayant pas été régénérés afin d'éviter toute extraction involontaire au moment de la régénération. Les extractions solide/liquide ont été réalisées pendant 48 h avec du DMF, solvant commun de tous les précurseurs. Pour rappel, le réseau simple FMD 700, dans ces conditions d'extraction, contient 4 % d'extractible.

Le RIP Aquivion/FMD 700 (50/50) contient 73 % d'extractibles alors que la valeur attendue était inférieure à 50 %. En effet, une partie des fonctions SO_3H de l'Aquivion[®] ont réticulé (cf. § III.3.1.1. – Figure 67) et une partie du polyélectrolyte ne devrait donc pas s'extraire du matériau. Il est possible que les liaisons -S-O-S- soient rompues au cours de l'extraction ce qui transformerait le matériau initialement RIP en semi-RIP. Cependant, la valeur

d'extractible attendue pour une architecture semi-RIP est alors de 50 % puisque seul l'Aquivion® (linéaire) devrait alors être extrait. Un excès de 23 % d'extractibles est donc mesuré. En analysant les fractions solubles par RMN ^1H (Figure 68A), le signal caractéristique des protons de la fonction sulfonique de l'Aquivion® est bien détecté à 9 ppm. De plus, des signaux des protons proches des fonctions ester (H_2) et uréthane (H_3 et H_5) entre 3,5-4,5 ppm du FMD 700 sont également présents. Toutefois, aucune trace des protons vinyliques à 5,5-6 ppm caractéristiques des fonctions méthacrylate du précurseur FMD 700 (Figure 68B) ne sont visibles. Ainsi, les 23 % supplémentaires d'extractibles correspondraient à des oligomères fluorés linéaires qui peuvent être extraits du matériau.

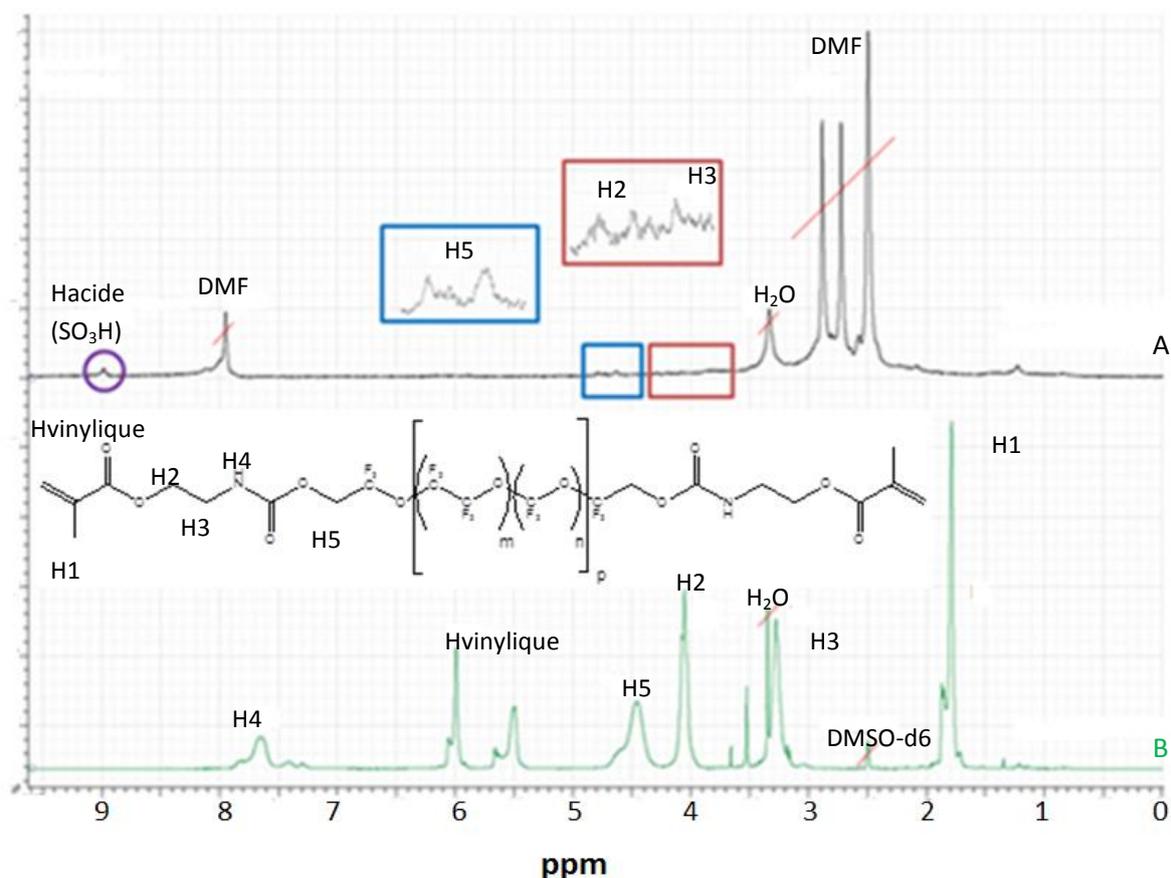


Figure 68 : Spectres RMN ^1H dans le DMSO-d₆ des fractions solubles du RIP Aquivion/FMD 700 (50/50) (A) et du monomère FMD 700 (B).

Une hypothèse avancée pour expliquer ce taux d'extractible élevé serait les conditions d'extraction effectuées dans le DMF à haute température (150 °C mesuré dans le Soxhlet) et en milieu acide, du fait de la présence des protons de l'Aquivion®. Pour confirmer cette hypothèse, dans un premier temps, le précurseur fluoré FMD 700 a été remplacé par un autre précurseur téléchélique diacrylate : le 2,2',3,3',4,4',5,5'-octafluoro-1,6-hexane diacrylate (OFHDA) (Figure 69A).

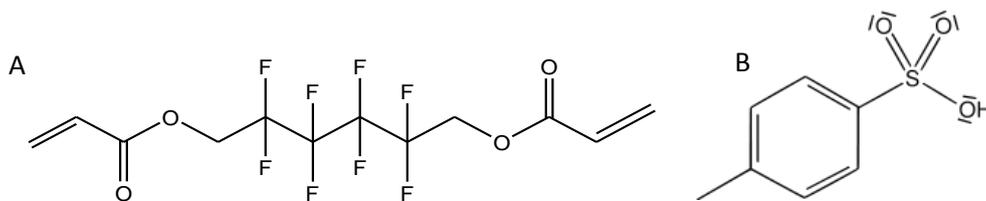


Figure 69 : Structure chimique de l'OFHDA (A) et de l'APTS (B)

Le réseau simple à base de OFHDA a été synthétisé, dans les mêmes conditions (concentration et programme thermique) que le FMD 700, par polymérisation radicalaire des fonctions acrylate, amorcée thermiquement par l'AIBN. Le taux d'extractible de ce réseau dans le DMF est égal à 2 %. Un RIP Aquivion/OFHDA (50/50) a été réalisé dans les mêmes conditions que le RIP Aquivion/FMD 700 (50/50). Le taux de fractions solubles qu'il contient, est égal à 72 %, valeur similaire à celle du RIP Aquivion/FMD 700. Les conditions d'extraction semblent dégrader le réseau partenaire.

Dans un second temps, le réseau simple fluoré FMD 700 a été synthétisé en présence d'acide para-toluènesulfonique (APTS) (Figure 69B) afin de simuler les conditions acides lors de la synthèse des RIPs. Le FMD 700 est solubilisé à 33 wt% dans le DMAc anhydre et 30 wt% d'APTS par rapport au FMD 700, ont été ajoutés. Cette quantité d'APTS est équivalente au nombre de mole de fonctions SO_3H présente dans l'Aquivion[®] en solution lors de la synthèse des RIPs (50/50). La polymérisation a été amorcée par 0,5 wt% d'AIBN (cf. § III.2.1.).

Des extractions solide/liquide ont été réalisées pendant 48 h avec du DMF sur ce réseau dont les fractions solubles sont égales à 46 %. La valeur attendue était de 30 % puisque nous aurions dû extraire seulement l'APTS, 16 % d'extractibles sont donc en excès. Pour rappel, le taux d'extractible pour un réseau simple fluoré synthétisé dans ces mêmes conditions mais en absence de fonctions acide est égal à 4 %. Il y a donc environ 12 % d'extractibles supplémentaires.

En analysant les fractions solubles par RMN ^1H (Figure 70A) et en les comparant avec les spectres de l'APTS (Figure 70B) et du FMD 700 (Figure 70C), la présence des signaux caractéristiques du proton de la fonction acide sulfonique et des protons CH_3 de l'APTS, respectivement à 7-7,5 et 2,2 ppm mais aussi celle des protons du FMD 700 à 1,75 (H_1), 3,5-4,5 (H_2 , H_3 et H_5) sont détectées. Le réseau simple se dégrade lors de l'extraction dans le DMF en milieu acide. Le très faible signal détecté vers 6 ppm peut être attribué aux protons vinyliques de la fonction méthacrylate du FMD 700 et indiquerait qu'une faible proportion des fonctions méthacrylate du FMD 700 n'aurait pas réagi.

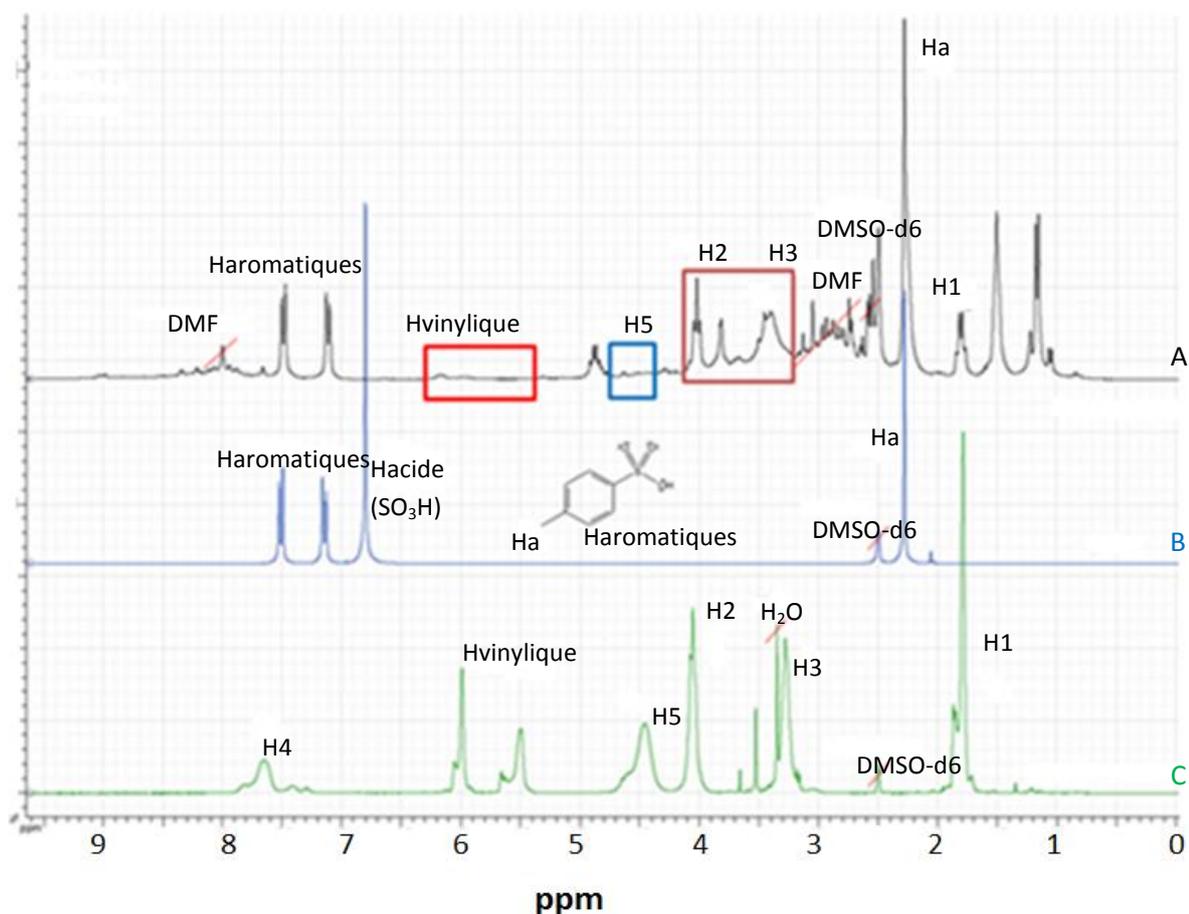


Figure 70 : Spectres RMN ¹H dans le DMSO-d₆ des fractions solubles du réseau simple en milieu acide (A), du monomère FMD 700 (B) et de l'APTS (C).

Cette hypothèse semble être vérifiée lorsqu'un RIP S-PEEK/FMD 700 (50/50) est synthétisé à partir de S-PEEK sous la forme protonée (S-PEEK (H⁺)). La fraction soluble est alors égale à 78 %, valeur similaire à celle obtenue avec le RIP Aquivion[®]/FMD 700 (50/50) (73 %). Par contre, si un RIP S-PEEK/FMD 700 (50/50) est synthétisé à partir de S-PEEK sous la forme de sel de potassium (S-PEEK (K⁺)), cette fraction soluble est égale à 41 %, soit une valeur proche de celle attendue (50 %), et bien inférieure à celle mesurée pour le RIP Aquivion/FMD 700 (50/50). Ainsi, la dégradation partielle du réseau fluoré lors de l'extraction en milieu acide est confirmée par ces résultats. Le spectre RMN ¹H de cette fraction soluble (Figure 71A) montre la présence des signaux correspondant aux protons aromatiques du S-PEEK entre 7 et 8,5 ppm et aux protons H₂, H₃ et H₅ du FMD 700.

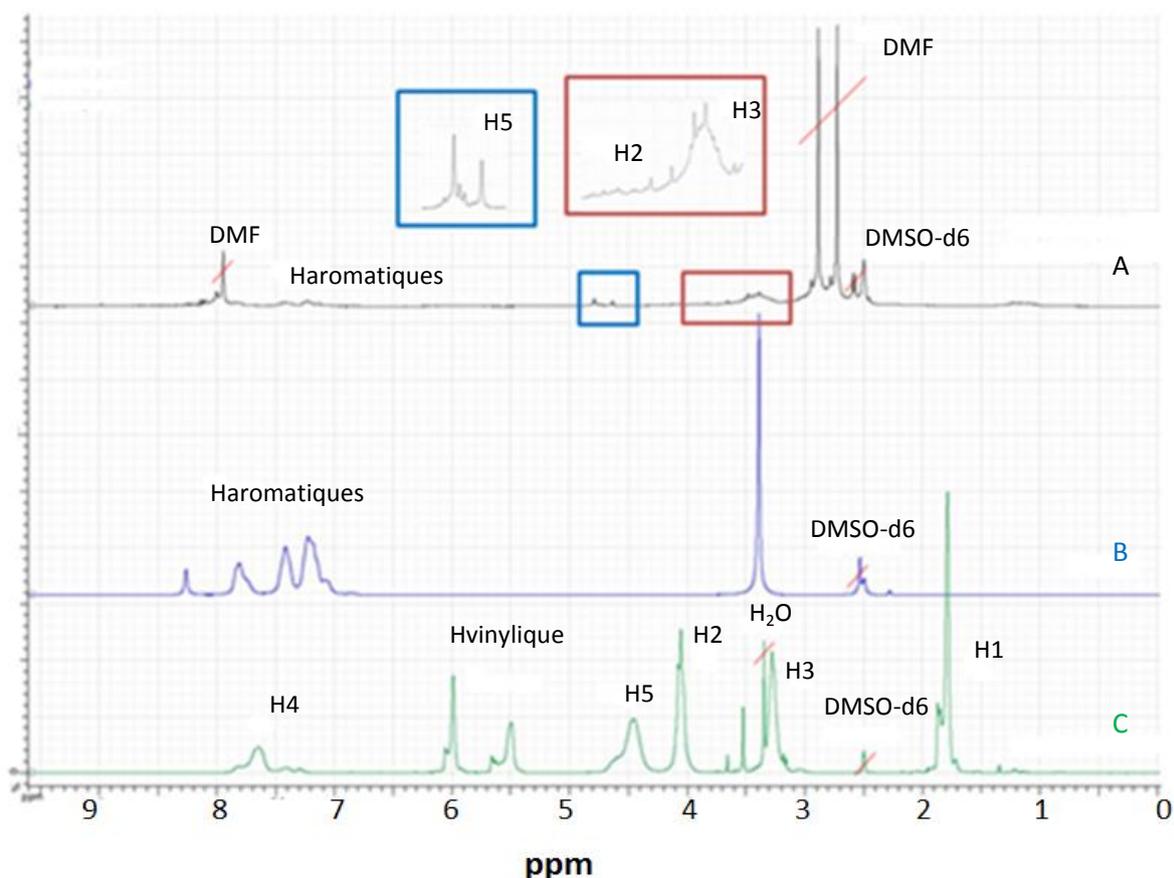


Figure 71 : Spectres RMN ^1H dans le DMSO-d6 des fractions solubles du RIP S-PEEK (K^+)/FMD 700 (50/50) (A), du S-PEEK (K^+) (B) et du monomère FMD 700 (C).

Ces différentes mesures ont permis de montrer que les extractions solide/liquide dans le DMF conduisent à la dégradation partielle du réseau fluoré en présence de protons. Les résultats d'extractibles sont alors surestimés. Trouver un solvant d'extraction plus adéquat est impératif pour évaluer de manière plus précise la formation du réseau fluoré dans les architectures (semi-)RIPs. De plus, l'Aquivion[®] et le S-PEEK peuvent être extraits (taux d'extractible supérieur à 50 %) et cela malgré qu'ils soient en partie réticulés. Une réaction d'hydrolyse de l'anhydride acide semble donc également se produire lors de l'extraction dans le DMF.

III.3.1.3. Nouveau solvant d'extraction

Ce nouveau solvant doit être compatible à la fois pour le précurseur fluoré et pour le polyélectrolyte. Le choix du solvant d'extraction du réseau fluoré est assez limité puisqu'il est difficile de trouver un solvant dans lequel le réseau fluoré gonfle significativement et dans lequel les polyélectrolytes soient solubles. La Figure 72 représente le taux d'absorption massique du réseau fluoré dans le DMF et l'éthanol à température ambiante (19 °C). Le réseau gonfle moins dans l'éthanol (15 %) que dans le DMF (27 %) mais cela est suffisant

pour permettre une extraction du précurseur n'ayant pas réagi ou n'ayant pas réticulé. De plus, l'éthanol solubilise l'Aquivion[®] et le S-PEEK quand celui-ci est en mélange équimassique avec l'eau. A noter que l'azéotrope du mélange eau/éthanol se situe à une composition massique (10/90) mais que dans ces proportions, ce mélange ne solubilise pas le S-PEEK.

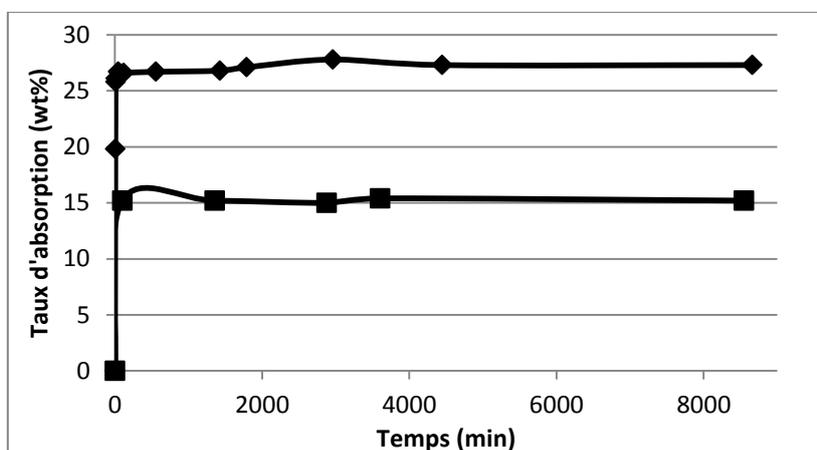


Figure 72 : Taux d'absorption d'un réseau FMD 700 à température ambiante dans le DMF (-♦-) et l'éthanol (-■-).

Ainsi, les extractions solide/liquide ont été ensuite effectuées en une seule fois, pendant 72 h avec l'éthanol pour les RIPs Aquivion/FMD 700 et avec un mélange eau/éthanol (50/50) pour les RIPs S-PEEK (K⁺)/FMD 700. Les taux d'extractible mesurés sur les RIPs polyélectrolyte/FMD 700 de différentes compositions massiques sont présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Taux d'extractibles contenus dans les RIPs polyélectrolyte/FMD 700 de différentes compositions.

Rapport massique (%) polyélectrolyte/FMD 700	Taux d'extractible (%) Aquivion/FMD 700 dans l'éthanol	Taux d'extractible (%) S- PEEK/FMD 700 dans le mélange eau/éthanol (50/50)
100/0	100	100
90/10	100	100
80/20	100	79
70/30	72	69
60/40	55	52
50/50	25	48
0/100	0	0

Le réseau fluoré n'a aucune fraction soluble dans les solvants d'extraction. Le taux d'extractible mesuré sur les RIPs Aquivion/FMD 700 (70/30) et (60/40) correspond aux valeurs attendues de 70 et 60 % dans l'hypothèse d'une architecture semi-RIP dans laquelle seul le polyélectrolyte serait extrait. L'anhydride acide sulfonique formé dans le RIP étant facilement hydrolysable, celui-ci est très probablement hydrolysé dans l'éthanol. Par contre, les RIPs Aquivion/FMD 700 (90/10) et (80/20) sont totalement solubles (taux d'extractible = 100 %). A ce stade, ces résultats montreraient que le réseau fluoré n'est pas continu dans le matériau et forme des nodules dans la matrice Aquivion[®]. La solubilisation de la matrice d'Aquivion[®] entraînerait alors les domaines fluorés. Ce point sera de nouveau abordé dans le chapitre 3. En revanche, le taux d'extractible du RIP Aquivion/FMD 700 (50/50) est bien inférieur (25 %) à la valeur attendue. Le réseau fluoré serait continu dans le matériau et empêcherait l'accès de l'éthanol à une partie de l'Aquivion[®], ne permettant pas l'extraction totale de celui-ci. Les fractions solubles extraites avec l'éthanol ne présentent aucune trace des signaux caractéristiques du FMD 700 en RMN ¹H. Ces résultats sont cohérents puisque l'éthanol ne peut extraire que l'Aquivion[®].

Les matériaux à base de S-PEEK ont des taux d'extractibles correspondant à ceux d'une architecture semi-RIP, seul le polyélectrolyte est extrait ce qui est cohérent avec l'absence des signaux des protons caractéristiques du FMD 700 sur les spectres RMN des fractions solubles. Par exemple, ce taux est égal à 48 % pour le RIP S-PEEK/FMD 700 (50/50). Contrairement au RIP Aquivion/FMD 700, le RIP S-PEEK/FMD 700 (80/20) présente un taux d'extractible adéquat (79 %) à une architecture semi-RIP. Le réseau fluoré semble se former plus facilement lorsque le polyélectrolyte est sous forme K⁺ (cas des semi-RIPs S-PEEK/FMD 700) lorsqu'il est en faible proportion (20 wt%). Enfin, le RIP S-PEEK/FMD 700 (90/10) est totalement soluble ce qui serait cohérent avec la formation de nodules de FMD 700 dans la matrice de S-PEEK qui seraient entraînés lors de l'extraction, comme pour les matériaux à base d'Aquivion[®].

III.3.2. Propriétés mécaniques

Nous avons vérifié par analyse thermomécanique l'apport du réseau polymère sur les propriétés thermomécaniques des matériaux par rapport aux polyélectrolytes seuls. Afin de s'affranchir de la présence d'eau, une isotherme à 120 °C est toujours préalablement appliquée (cf. partie expérimentale – § III.3.1.). Les DTMA sont réalisées de -70 à 220 °C. Préalablement, le réseau simple FMD 700 a été caractérisé (cf. § III.2.1.) (Figure 73).

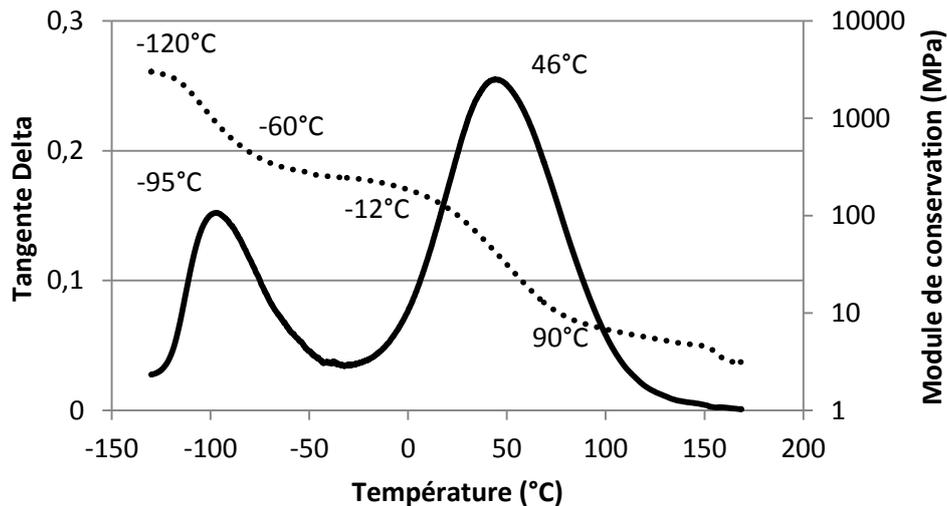


Figure 73 : Tangente δ (—) et module de conservation (. .) en fonction de la température du réseau simple FMD 700 – Vitesse de balayage = 3 °C/min – 1Hz.

Le réseau simple FMD 700 présente deux transitions viscoélastiques. La première, à basse température et de plus faible intensité, est détectée à -95 °C, et correspond à la relaxation mécanique de la chaîne fluorocarbonée [165, 166]. Cette relaxation s'accompagne d'une chute du module détectée entre -120 et -60 °C. La seconde relaxation, détectée à 46 °C, est caractéristique des domaines hydrogénés [165, 166]. Le module de conservation est à peu près stable entre -60 à -12 °C. Enfin, une dernière chute du module de conservation est observée à partir de cette température pour atteindre des valeurs stables (4 MPa) à 90 °C. Ainsi, la T_{α} du réseau simple fluoré étant plus faible (46 °C) que celle de l'Aquivion® (120 °C), l'association du réseau fluoré à l'Aquivion® ne permettra pas d'augmenter la T_{α} de la membrane d'Aquivion®. Nous avons vérifié cette hypothèse en analysant les différents semi-RIPs (matériaux préalablement traités en milieu acide) par DTMA.

III.3.2.1. Semi-RIPs Aquivion/FMD 700

Les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 présentent deux transitions viscoélastiques (Figure 74).

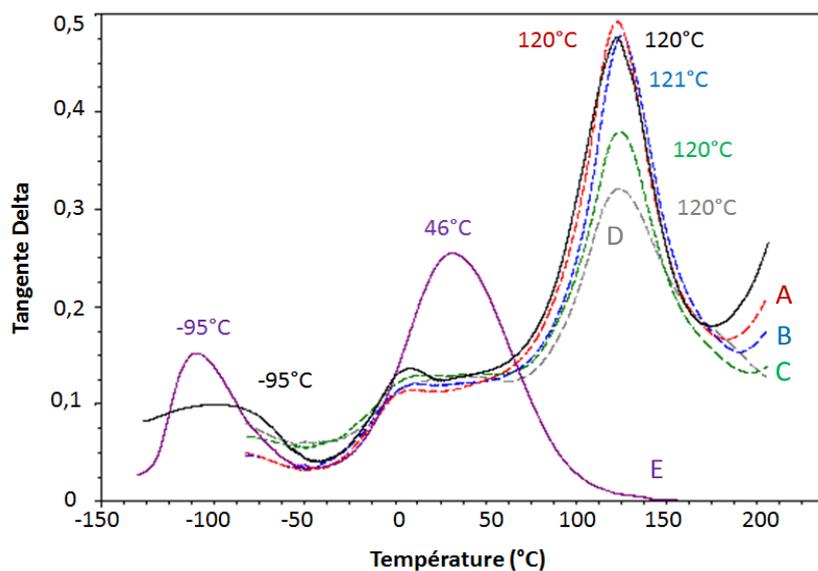


Figure 74 : Evolution avec la température de la $\tan\delta$ de l'Aquivion[®] élaboré 24 h à 120 °C (—), du réseau simple FMD 700 (E : —) et des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (90/10) (A : - - -), (80/20) (B : - - -), (70/30) (C : - - -) et (60/40) (D : - - -) – Vitesse de balayage = 3 °C/min.

La première relaxation mécanique, détectée à -95 °C, est caractéristique de la chaîne fluorocarbonée du réseau FMD 700 et/ou de l'Aquivion[®] [138, 140, 165, 166]. Les mesures par DMTA ne permettent pas de mettre en évidence la relaxation mécanique correspondant aux domaines hydrogénés du réseau FMD 700 à 45 °C et cela quelle que soit leur composition. Cette relaxation serait gênée par la présence de l'Aquivion[®]. La principale relaxation correspond aux domaines hydrophiles de l'Aquivion[®] vers 120 °C [138, 140]. L'intensité du pic de $\tan\delta$ associé diminue de 0,5 à 0,13 lorsque la fraction massique en Aquivion[®] diminue de 100 à 60 %.

La Figure 75 représente l'évolution des modules de conservation des matériaux en fonction de la température. Chacune des relaxations précédemment décrites s'accompagne d'une chute du module de conservation.

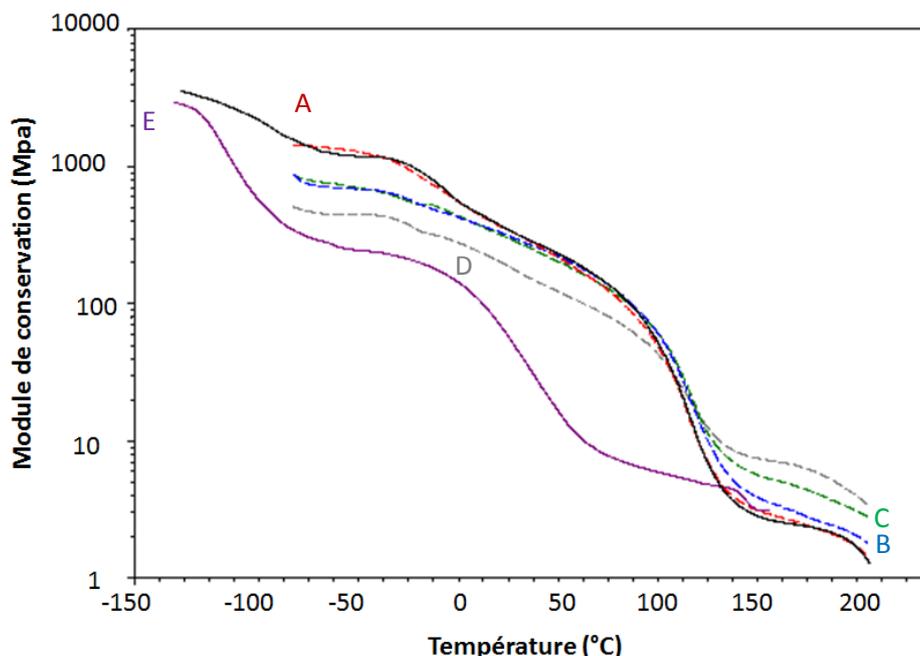


Figure 75 : Module de conservation en fonction de la température de l'Aquivion® (—), du réseau simple FMD 700 (E : —) et des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (90/10) (A : - - -), (80/20) (B : - - -), (70/30) (C : - - -) et (60/40) (D : - - -) – Vitesse de balayage = 3 °C/min.

Contrairement à ceux des Aquivion/S-PEEK, le module de conservation des semi-RIPs diminue entre la relaxation mécanique de la chaîne fluorocarbonée de l'Aquivion® et/ou du FMD 700 (-95 °C) et la T_{α} des zones hydrophiles de l'Aquivion® (120 °C) (Figure 74). Ce domaine s'étend donc de -70 à 95 °C pour tous les semi-RIPs. Le plateau caoutchoutique est détecté vers 160 °C après la relaxation mécanique à 120 °C.

Les modules de conservation à 25 °C et au plateau caoutchoutique (175 °C) sont représentés sur la Figure 76.

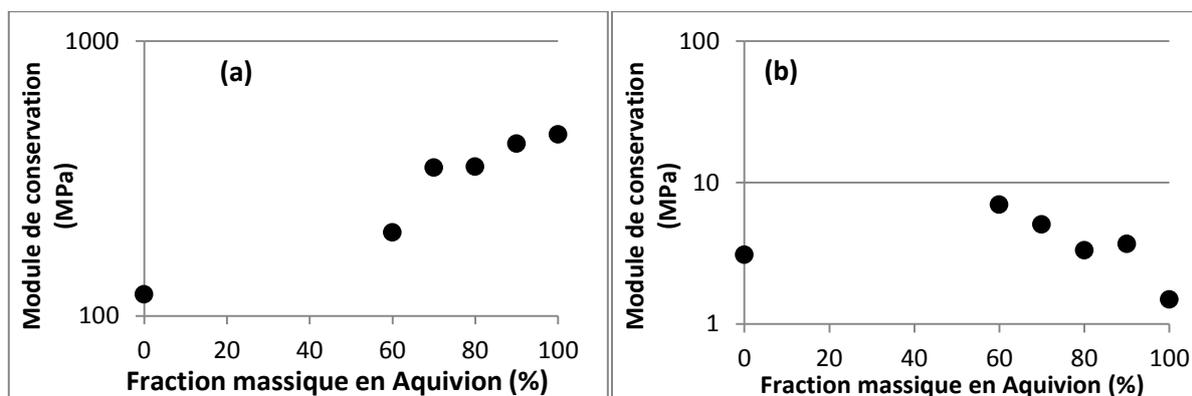


Figure 76 : Modules de conservation à 25 °C (a) et au plateau caoutchoutique (b) en fonction de la fraction massique en Aquivion® dans les semi-RIPs Aquivion/FMD 700.

Le module de conservation augmente de 200 à 420 MPa lorsque la proportion massique d'Aquivion® augmente de 50 à 90 %. Cela est cohérent car l'Aquivion® possède un module largement supérieur (460 MPa) à celui du réseau FMD 700 (120 MPa). Le module de conservation au plateau caoutchoutique des semi-RIPs est quasi-constant mais il est supérieur à celui de l'Aquivion® (2 MPa pour l'Aquivion® contre 7 MPa pour le semi-RIP (60/40)). Parallèlement, l'ajout du réseau FMD 700 devrait permettre de limiter le fluage des matériaux, notamment au-delà de 190 °C (cf. § I.3.4.). Pour vérifier ce point, nous avons suivi l'évolution de la longueur relative des échantillons des semi-RIPs lors de la mesure en DTMA (Figure 77).

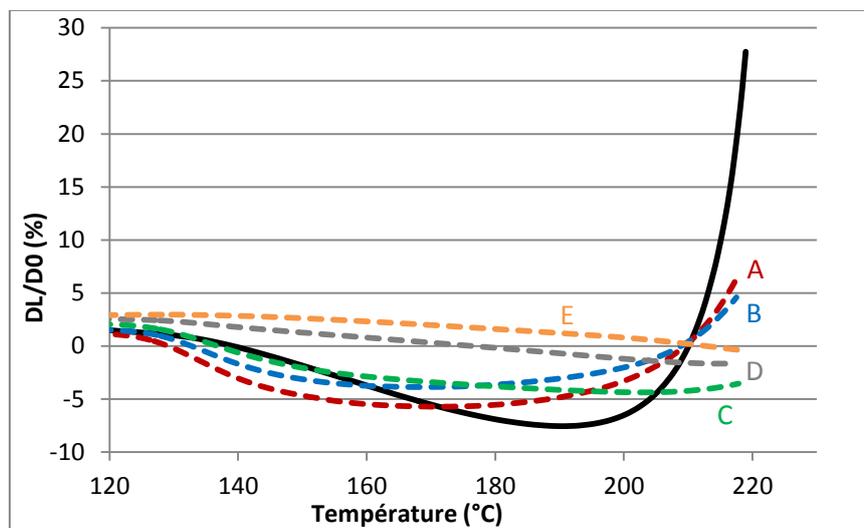


Figure 77 : Longueur relative en fonction de la température de l'Aquivion® (—) et des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (90/10) (A : - - -), (80/20) (B : - - -), (70/30) (C : - - -), (60/40) (D : - - -) et (50/50) (E : - - -) – Vitesse de balayage = 3 °C/min.

Lorsque la proportion de réseau fluoré est supérieure à 30 wt%, la longueur de l'échantillon n'augmente pas au-dessus de 190 °C, il n'y a donc pas de fluage. L'ajout d'un réseau FMD 700 permet donc bien de limiter, voire de supprimer le fluage des membranes d'Aquivion®. Ainsi, la T_{α} des domaines hydrophiles de l'Aquivion® n'est pas affectée par la présence du réseau fluoré. Par contre, ce dernier empêche le fluage de l'Aquivion® lorsqu'il est introduit à plus de 30 wt%.

III.3.2.2. Semi-RIPs S-PEEK/FMD 700

Les thermogrammes DTMA des semi-RIPs S-PEEK/FMD 700 sont représentés sur la Figure 78.

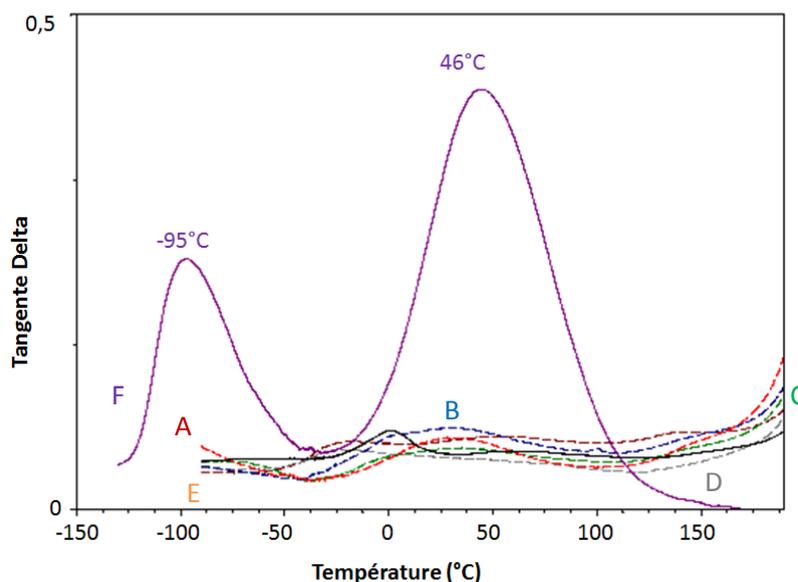


Figure 78 : Evolution avec la température de la $\tan\delta$ du S-PEEK élaboré 24 h à 120 °C(—), du réseau simple FMD 700 (F : —) et des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (90/10) (A : - - -), (80/20) (B : - - -), (70/30) (C : - - -), (60/40) (D : - - -) et (50/50) (E : - - -) – Vitesse de balayage = 3 °C/min.

Quelle que soit leur composition, les semi-RIPs S-PEEK/FMD 700 semblent présenter une relaxation mécanique de faible intensité entre 30 et 40 °C, qui correspondrait au réseau fluoré. Comme celui du S-PEEK, les modules de conservation des semi-RIPs sont constants jusqu'à 210 °C. L'apport du réseau fluoré n'est donc pas détectable. Les propriétés thermomécaniques des semi-RIPs à base de S-PEEK ne diffèrent donc pas de celles du S-PEEK.

L'impact du réseau fluoré sur la rigidité des polyélectrolytes a ensuite été étudié en évaluant leur module d'Young.

III.3.3. Module d'Young

Les modules d'Young des différents semi-RIPs ont été évalués à partir de mesures de traction à température ambiante. Les valeurs de ces modules sont représentées en fonction de la proportion en polyélectrolyte dans le matériau sur la Figure 79.

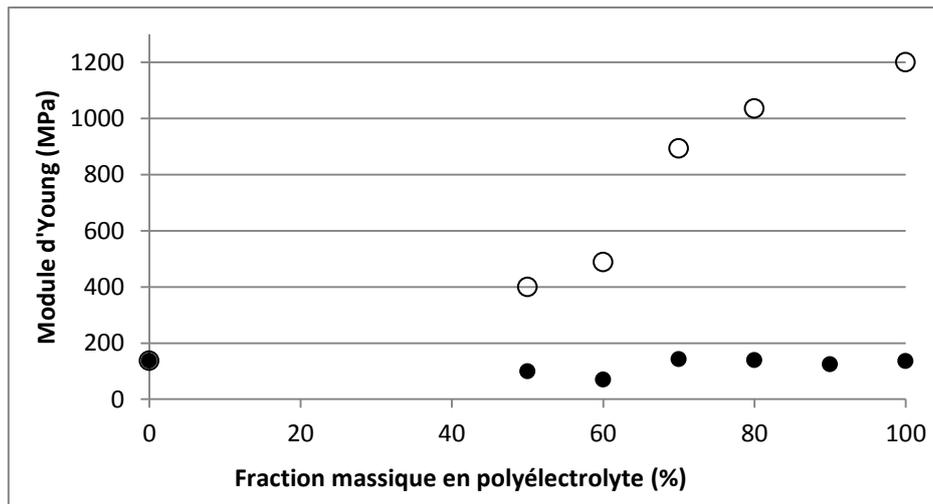


Figure 79 : Modules d'Young des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (●) et S-PEEK/FMD 700 (○) en fonction de la fraction massique en polyélectrolyte.

Le réseau FMD 700 a un module d'Young similaire à celui de l'Aquivion[®] (140 MPa). Le module d'Young des semi-RIPs à base d'Aquivion[®] est donc constant quelle que soit leur composition. Leurs valeurs sont nettement inférieures à celle du S-PEEK (1200 MPa). Le module d'Young des semi-RIPs S-PEEK/FMD 700 augmente donc logiquement de 400 à 1040 MPa lorsque la proportion en S-PEEK passe de 50 à 90 wt%. L'ajout du réseau FMD 700 diminue donc la rigidité des semi-RIPs S-PEEK/FMD 700, rendant les matériaux plus flexibles et ce qui devrait faciliter leur intégration en pile.

IV. Conclusion

Deux séries de nouvelles membranes pour les piles à combustible PEMFC ont été développées. La première série correspond à un mélange de deux polymères conducteurs ioniques, un polymère perfluorosulfoné acide, l'Aquivion[®], et un polymère aromatique hydrocarboné sulfoné, le S-PEEK. Une large gamme de composition allant de 10 à 90 % massique en Aquivion[®] a été réalisée. Dans les conditions de mise en forme utilisée, la condensation des fonctions acide sulfonique conduisant à la création d'un anhydride acide constituant un nœud de réticulation -S-O-S- entre les polyélectrolytes a été mise en évidence. Ces nœuds peuvent être éliminés par simple traitement en milieu aqueux acide à la suite duquel les fonctions acide sulfonique sont régénérées.

La seconde série de nouveaux matériaux a été élaborée en associant aux polyélectrolytes précédents pris indépendamment, un réseau de polymère neutre fluoré dans une architecture Réseaux (semi-)Interpénétrés de Polymères (RIP). Les synthèses de ce réseau simple fluoré

par polymérisation radicalaire amorcée soit thermiquement par l'AIBN, soit photochimiquement par la BME, ont préalablement été étudiées. L'amorçage thermique a été sélectionné car le réseau est alors mieux réticulé. Ce réseau a donc été associé à l'Aquivion[®], d'une part, et au S-PEEK, d'autre part. Le programme thermique appliqué est de 2 h à 60 °C puis 1 h à 120 °C. Dans ces conditions, le polymère fluoré est correctement réticulé (vérifier par extraction à l'éthanol) et comme précédemment l'Aquivion[®] est en partie réticulé par la formation de liaisons -S-O-S- (anhydride acide). La réticulation de ce dernier est également réversible en régénérant les fonctions acide sulfonique par un traitement en milieu acide. Cette régénération permet la transformation des RIPs en semi-RIPs, ce qui est une démarche tout à fait originale. Les extractions solide/liquide laisse supposer que le réseau fluoré formerait des nodules lorsqu'il est introduit à hauteur de 20 wt% ou moins dans l'Aquivion[®]. Par contre, il formerait une phase continue sur l'ensemble du matériau pour les autres proportions.

Enfin, concernant les propriétés thermomécaniques, comme nous le souhaitons, l'ajout de S-PEEK dans l'Aquivion[®] permet d'augmenter le module de conservation au plateau caoutchoutique et la température de relaxation mécanique ($T\alpha$) des zones hydrophiles de 20 °C et le module mécanique reste stable 15 °C plus haut que celui de l'Aquivion[®]. La régénération partielle des ponts -S-O-S- entre les fonctions SO₃H des polymères pourrait expliquer l'augmentation de la température de relaxation mécanique des domaines hydrophiles. Ce phénomène n'a pas été obtenu lorsque le réseau FMD 700, est associé au polyélectrolyte. Par contre, les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 ne fluent pas lorsqu'ils contiennent plus de 30 wt% de FMD 700 et les semi-RIPs S-PEEK/FMD 700 sont plus flexibles que le S-PEEK.

Les matériaux Aquivion/S-PEEK et les semi-RIPs sont donc compatibles avec une utilisation à une température supérieure à 80 °C.

Après avoir analysé les propriétés mécaniques de ces nouvelles membranes, nous avons vérifié que leurs propriétés d'absorption d'eau et le transport d'eau et de protons avaient été conservées. Les stabilités thermique et chimique seront également évaluées. Enfin, leur morphologie sera caractérisée afin d'établir un lien entre propriété et structure. Toutes ces caractérisations, présentées dans le chapitre suivant, permettront ensuite de sélectionner les matériaux adéquats pour être testés en pile à combustible, ce qui fera l'objet du dernier chapitre.

- ¹²⁴ K.D. Kreuer, M. Schuster, B. Obliers, O. Diat, U. Traub, A. Fuchs, U. Klock, S.J. Paddison, J. Maier, *Journal of Power Sources*, 178, (2008), 499-509
- ¹²⁵ N.Y. Arnett, W.L. Harrison, A.S. Badami, A. Roy, O. Lane, F. Cromer, L. Dong, J.E. McGrath, *Journal of Power Sources*, 172, (2007), 20-29
- ¹²⁶ A.S. Arico, A. Di Blasi, G. Brunaccini, F. Sergi, G. Dispenza, L. Andaloro, M. Ferraro, V. Antonucci, P. Asher, S. Buche, D. Fongalland, G.A. Hards, J.D.B. Sharman, A. Bayer, G. Heinz, N. Zandonà, R. Zuber, M. Gebert, M. Corasaniti, A. Ghielmi, D.J. Jones, *Fuel Cells*, 10, (2010), 1013-1023
- ¹²⁷ F.M. Collette, C. Lorentz, G. Gebel, F. ThomINETTE, *Journal of Membrane Science*, 330, (2009), 21-29
- ¹²⁸ F. Collette, Thèse de doctorat, ENSAM de Paris, 2008
- ¹²⁹ A. Alentiev, J. Kostina, G. Bondarenko, *Desalination*, 200, (2006), 32-33
- ¹³⁰ M.H. Karger, Y. Mazur, *Journal of Organic Chemistry*, 36, (1971), 534-540
- ¹³¹ L. Field, *Journal of American Chemical Society*, 74, (1952), 394-398
- ¹³² C.G. Overberger, E. Sarlo, *Journal of American Chemical Society*, 85, (1963), 2446-2448
- ¹³³ F.M. Collette, F. ThomINETTE, S. Escribano, A. Ravachol, A. Morin, G. Gebel, *Journal of Power Sources*, 202, (2012) 126-133
- ¹³⁴ M. Luisa Di Vona, Giulio Alberti, Emanuela Sgreccia, Mario Casciola, Philippe Knauth, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, (2012), 8672-8680
- ¹³⁵ S. Kaliaguine, S.D. Mikhailenko, K.P. Wang, P. Xing, G. Robertson, M. Guiver, *Catalysis Today*, 82, (2003) 213-222
- ¹³⁶ A. Iulianelli, A. Basile, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, (2012), 15241-15255
- ¹³⁷ G.P. Robertson, S.D. Mikhailenko, K. Wang, P. Xing, M.D. Guiver, S. Kaliaguine, *Journal of Membrane Science*, 219, (2003), 113-121
- ¹³⁸ T. Kyu, A. Eisenberg, "Perfluorinated Ionomer Membranes", *ACS Symposium Series, Series Ed.*, 1977
- ¹³⁹ S.C. Yeo, A. Eisenberg, *Journal of Applied Polymer Science*, 21, (1977), 875-98
- ¹⁴⁰ J. Uan-Zo-Li, Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Virginie, 2001
- ¹⁴¹ S. H. de Almeida, Y. Kawano, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 58, (1999), 569-577
- ¹⁴² I. D. Stefanithis, K. A. Mauritz, *Macromolecules*, 23, (1990), 2397-2402
- ¹⁴³ E. Moukheiber, G. De Moor, L. Flandin, C. Bas, *Journal of Membrane Science*, 389, (2012), 294-304
- ¹⁴⁴ S.R. Samms, S. Wasmus, R.F. Savinell, *Journal of Electrochemical Society*, 143, (1996), 1498-1504
- ¹⁴⁵ M. Pineri, G. Gebel, R. D. Davies, O. Diat, *Journal of Power Sources*, 172, (2007), 587-596
- ¹⁴⁶ Y. Ishikawa, T. Morita, K. Nakata, K. Yoshida, M. Shiozawa, *Journal of Power Sources*, 163, (2007), 708-712
- ¹⁴⁷ A. Guillermo, G. Gebel, H. Mendil-Jakani, E. Pinton, *Journal of Physical Chemistry B*, 113, (2009), 6710-6717
- ¹⁴⁸ M.P. Krafft, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 47, (2001), 209-228
- ¹⁴⁹ B.E. Smart, Fluorocarbons, in: S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D. Chemistry of Halides, Pseudo Halides, and Azides*, Wiley, Chichester, New York, (1983), 603-655
- ¹⁵⁰ M.P. Krafft, J.G. Riess, *Biochimie*, 80, (1998), 489-514
- ¹⁵¹ S.J. Blanksby, G.B. Ellison, *Accounts of Chemical Research*, 36, (2003), 255-263
- ¹⁵² D.M. Lemal, *Journal of Organic Chemistry*, 69, (2004), 1-11
- ¹⁵³ J. Scheirs, *Modern Fluoropolymers*, John Wiley & Sons, Ltd.: New York, 1997
- ¹⁵⁴ R. Bongiovanni, A. Medici, A. Zompatori, S. Garavaglia, C. Tonelli, *Polymer International*, 61, (2012), 65-73
- ¹⁵⁵ R. Bongiovanni, G. Malucelli, M. Sangermano, A. Priola, *Journal of Fluorine Chemistry*, 125, (2004), 345-351
- ¹⁵⁶ R. Bongiovanni, A. Di Meo, A. Pollicino, A. Priola, C. Tonelli, *Reactive & Functional Polymers*, 68, (2008), 189-200
- ¹⁵⁷ J.C. Yarbrough, J.P. Rolland, J.M. DeSimone, M.E. Callow, J.A. Finlay, J.A. Callow, *Macromolecules*, 39, (2006), 2521-2528

-
- ¹⁵⁸ Z. Hu, J.A. Finlay, L. Chen, D.E. Betts, M.A. Hillmyer, M.E. Callow, J.A. Callow, J.M. DeSimone, *Macromolecules*, 42, (2009), 6999-7007
- ¹⁵⁹ Z. Hu, L. Chen, D.E. Betts, A. Pandya, M.A. Hillmyer, J.M. DeSimone, *Journal of American Chemical Society*, 130, (2008), 14244-14252
- ¹⁶⁰ B. Bertolotti, Thèse de Doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 2013
- ¹⁶¹ B. Bertelotti, H. Messaoudi, L. Chikh, C. Vancaeyzeele, S. Alfonsi, O. Fichet, *Journal of Power Sources* 274 (2015) 488-495
- ¹⁶² J.P. Rolland, R.M. Van Dam, D.A. Schorzman, S.R. Quake, J.M. De Simone, *Journal of American Chemical Society*, 126, (2004), 2322-2323
- ¹⁶³ J.P. Rolland, E.C. Hagberg, G.M. Denison, K.R. Carter, J.M. DeSimone, *Angewandte Chemie International*, 43, (2004), 5796-5799
- ¹⁶⁴ J. Perumal, D.P. Kim, J.J. Lee, *Journal Nanoscience and Nanotechnology*, 8, (2008), 5341-5346
- ¹⁶⁵ S. Gilles, M. Diez, A. Offenhäusser, M.C. Lensen, D. Mayer, *Nanotechnology*, 21, (2010), 245307-245314
- ¹⁶⁶ J. M. De Simone, J. P. Rolland, Patent WO2005101466, (2005)
- ¹⁶⁷ G. Odian, *Principles of Polymerization*, Wiley, (2004), 198-332
- ¹⁶⁸ G. K. Surya Prakash, M.C. Smart, Q.J. Wang, A. Atti, V. Pleynet, B. Yang, K. McGrath, G.A. Olah, S.R. Narayanan, W. Chun, T. Valdez, S. Surampudi, *Journal of Fluorine Chemistry*, 125, (2004), 1217-1230
- ¹⁶⁹ C.W. Walker, *Journal of Electrochemical Society*, 151, (2004), A1797-A1803
- ¹⁷⁰ C.W. Walker, Patent US7176247, (2007)
- ¹⁷¹ V. Darras, Thèse de doctorat, Université de Paris XII, 2005
- ¹⁷² J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer Handbook* 4th ed. New-York : Wiley: (1999), II 4
- ¹⁷³ M.P. Krafft, J.G. Riess, *Biochimie* 80, (1998), 489-514
- ¹⁷⁴ V. Delhorbe, Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 2011
- ¹⁷⁵ J.W. Stansbury, S.H. Dickens, *Dental Materials*, 17, (2001) 71-79
- ¹⁷⁶ A. Korbar, T. Malavasic, *Journal of Thermal Analysis*, 44, (1995), 1357-1365
- ¹⁷⁷ S. R. Clarke, R. A. Shanks, *Journal of Macromolecular Science Part A : Chemistry*, 17, (1982), 77-85
- ¹⁷⁸ A. Zanoeco, E. A. Lissi, *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 21 (1983), 2197-2202
- ¹⁷⁹ E. A. Lissi, J. Garrido, *Journal of Polymer Science : Polymer Letters Edition*, 22 (1984), 391-393
- ¹⁸⁰ S. Bourcier, Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 2013

Chapitre 3 : Morphologie et propriétés fonctionnelles des matériaux

I. Propriétés de transports d'eau et des protons.....	124
I.1. Capacité d'échange ionique.....	124
I.2. Absorption d'eau	127
I.2.1. Absorption de l'eau liquide.....	127
I.2.2. Absorption de la vapeur d'eau	131
I.3. Conductivité protonique	133
I.4. Transport d'eau.....	140
I.4.1. Coefficient de diffusion équivalente	140
I.4.2. Coefficient d'électroosmose	143
I.5. Conclusion sur les propriétés de transports	146
II. Morphologie des différentes phases.....	147
II.1. Matériaux Aquivion/S-PEEK.....	148
II.2. Semi-RIPs Aquivion/FMD 700.....	151
II.3. Conclusion sur la morphologie des matériaux	153
III. Stabilités thermique et chimique.....	154
III.1. Stabilité thermique	154
III.1.1. Matériaux Aquivion/S-PEEK.....	154
III.1.2. Architecture semi-RIP	158
III.2. Stabilité chimique	159
III.2.1. Matériaux Aquivion/S-PEEK.....	160
III.2.2. Architecture semi-RIP.....	162
III.3. Conclusion sur les stabilités.....	164
V. Conclusion.....	165

Les matériaux synthétisés au chapitre précédent ont fait l'objet d'une étude approfondie. Dans un premier temps, leur capacité d'échange ionique, leur prise en eau, la diffusion de l'eau en leur sein et leur conductivité protonique ont été évaluées. Ces propriétés sont principalement assurées par la phase hydrophile. Ces mesures permettront donc d'identifier l'intérêt de chacune des voies de synthèses puisque les propriétés de transport de l'eau et des protons gouvernent les performances de la pile. La morphologie des matériaux a ensuite été caractérisée à différentes échelles par microscopies optique, électronique à balayage (MEB) et électronique à transmission (MET) afin de mieux comprendre leurs propriétés. Enfin, leurs stabilités thermique et chimique ont été évaluées puisque ces membranes seront soumises à des variations de températures et un environnement très oxydant lors de leur utilisation en pile à combustible.

Avant toute caractérisation, les matériaux sont immergés 24 h dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1 mol/L afin de régénérer les sites acide sulfonique (cf. chapitre 2 – § I.2.). Les groupements ioniques accessibles et échangeables sont donc sous forme acide. Les membranes de référence d'Aquivion[®], de S-PEEK ont été élaborées à partir de solutions dans le DMAc, selon le même programme thermique que les membranes Aquivion/S-PEEK.

I. Propriétés de transports d'eau et des protons

Lors de leur fonctionnement en pile, les membranes doivent transporter l'eau et les protons d'une électrode à l'autre. Ce transport sera d'autant plus efficace que la membrane comportera des sites hydrophiles. Ainsi, dans un premier temps, nous avons déterminé leur capacité d'échange ionique.

I.1. Capacité d'échange ionique

La capacité d'un matériau à échanger les cations présents dans sa structure est quantifiée par le nombre de sites échangeurs accessibles qu'il contient par unité de masse (Capacité d'Echange Ionique – CEI). Ces sites sont principalement responsables du caractère hydrophile des polymères, c'est-à-dire de leur capacité à absorber l'eau, et ils conditionnent leurs propriétés de transport d'eau et de protons (conductivité protonique) lorsqu'ils sont sous forme acide. La comparaison entre la CEI expérimentale et la CEI théorique permet donc d'estimer la proportion de sites échangeurs qui sont réellement accessibles et échangeables. La méthode utilisée et les calculs des CEI sont détaillés dans la partie expérimentale (cf. §

III.4.1.). La CEI théorique des matériaux est calculée sur la base des CEI expérimentales des membranes Aquivion[®] et S-PEEK.

Les valeurs expérimentales de CEI des membranes Aquivion/S-PEEK sont présentées sur la Figure 80.

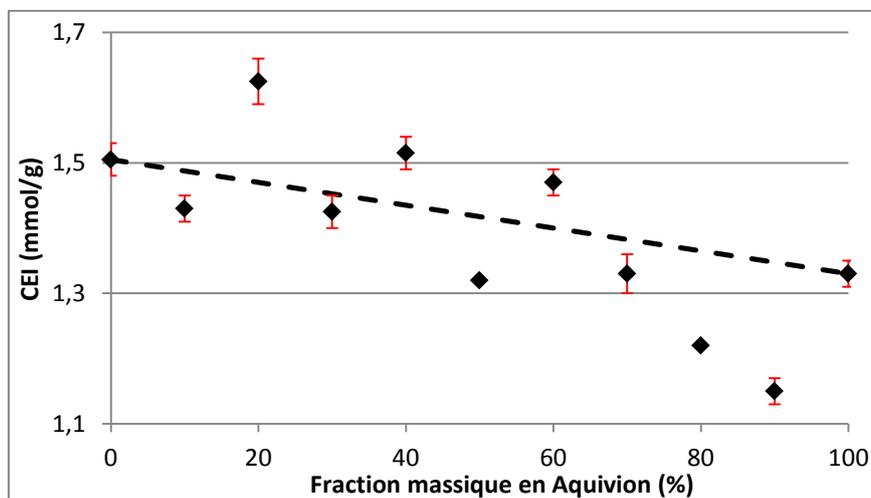


Figure 80 : Capacité d'échange ionique mesurée à 20 °C des membranes Aquivion/S-PEEK (♦) en fonction de la fraction massique en Aquivion[®]. Droite en pointillés : CEI théorique.

Les membranes d'Aquivion[®] et de S-PEEK ont des CEI égales, respectivement, à 1,33 et 1,50 mmol/g. Ces valeurs sont légèrement plus élevées, mais proches, de celles données par les fournisseurs (respectivement 1,27 et 1,45 mmol/g).

Les CEI expérimentales des Aquivion/S-PEEK ont tendance à diminuer de 1,42 à 1,33 mmol/g lorsque la proportion massique d'Aquivion[®] augmente de 30 à 70 %. Ceci est cohérent puisque le S-PEEK a une CEI plus élevée que l'Aquivion[®]. Par contre, la CEI expérimentales des Aquivion/S-PEEK (90/10) et (80/20) sont nettement plus faibles que les valeurs théoriques. Ainsi, certains sites SO₃H ne semblent pas accessibles ou alors qu'ils ne peuvent plus échanger de protons (hydrolyse non totale). Cette observation est cohérente avec les résultats des analyses par DTMA développées dans le chapitre précédent sur les matériaux régénérés (cf. chapitre 2 – § II.3.1.) qui ont montré que la température de relaxation mécanique des domaines hydrophiles de ces compositions est augmentée de 10 à 20 °C.

Lorsque ces deux polyélectrolytes sont associés indépendamment au réseau fluoré, les semi-RIPs ont une CEI plus faible puisque le réseau fluoré n'apporte aucun site échangeur cationique. Par ailleurs, le réseau fluoré peut empêcher l'accessibilité à certains sites ioniques et diminuer d'autant plus la CEI du matériau. Les CEI des différents semi-RIPs

Aquivion/FMD 700 et S-PEEK/FMD 700 ont été mesurées afin de vérifier ces tendances (Figure 81).

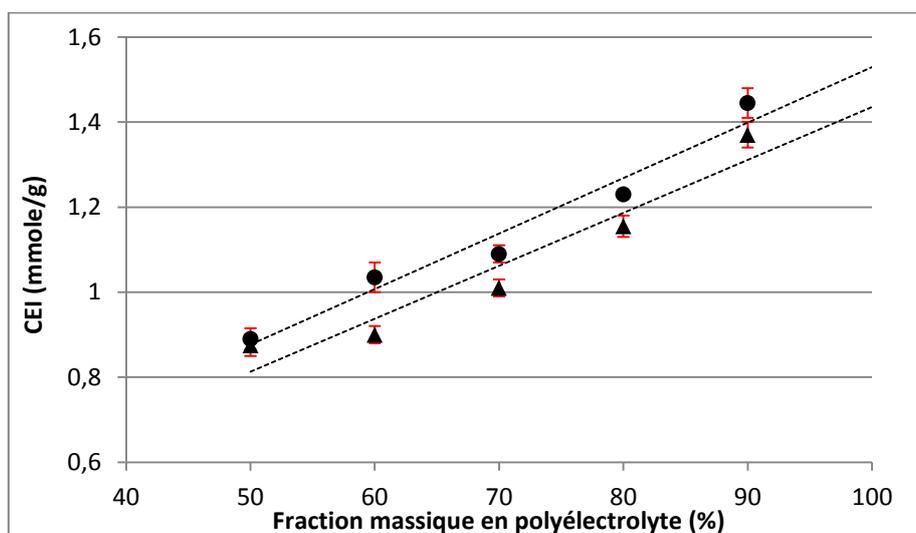


Figure 81 : Capacité d'échange ionique des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (▲) et S-PEEK/FMD 700 (●) en fonction de la fraction massique en polyélectrolyte, à 21 °C. Droites en pointillés : courbes de tendance.

Logiquement, les CEI des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 et S-PEEK/FMD augmentent avec la fraction massique en polyélectrolyte. Par exemple, la CEI augmente de 0,87 mmol/g pour le semi-RIP Aquivion/FMD 700 (50/50) à 1,37 mmol/g pour la composition (90/10), et de 0,89 mmol/g pour le semi-RIP S-PEEK/FMD (50/50) à 1,44 mmol/g pour la proportion (90/10). Pour une composition donnée, la CEI du semi-RIP S-PEEK/FMD 700 est systématiquement supérieure à celle du matériau à base d'Aquivion® (respectivement 1,23 et 1,16 mmole/g pour le semi-RIP (80/20), par exemple), ce qui est cohérent avec le fait que la CEI du S-PEEK est supérieure à celle de l'Aquivion®. A priori, le réseau fluoré ne réduit donc pas l'accessibilité aux sites échangeurs de cations. Ainsi, la régénération des fonctions SO₃H est sans doute complète dans les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 mais ne peut être que partielle pour l'Aquivion® traité 24 h à 120 °C. Ceci peut être expliqué par une prise en eau différente des matériaux en fonction du programme thermique qui leur sont appliqués (cf. chapitre 2 – § I.2.).

Ces résultats indiquent qu'au moins une majorité des sites ioniques a été régénérée lors du traitement acide et qu'ils sont accessibles aussi bien dans les semi-RIPs que dans les mélanges de polymères sauf pour les matériaux Aquivion/S-PEEK (90/10) et (80/20) pour lesquels la régénération ou l'accessibilité ne seraient pas totales. Tous ces matériaux ont une capacité d'échange ionique supérieure ou égale à celle du Nafion® (donnée fournisseur : 0,9 mmol/g). De plus, le S-PEEK ayant une CEI plus élevée que l'Aquivion®, tous les matériaux

Aquivion/S-PEEK ont une CEI supérieure à celle de l'Aquivion® et, bien sûr, à celles des semi-RIPs. Ainsi, les matériaux développés, offrent une large gamme de CEI s'étendant de 0,87 à 1,62 mmol/g, ce qui, en termes de densité de sites SO₃H, s'avère intéressant.

I.2. Absorption d'eau

L'absorption d'eau par les matériaux informe sur la capacité de leur phase hydrophile à absorber l'eau qui conditionne les propriétés de transport des protons, et donc la conductivité protonique de la membrane. Cependant, l'absorption d'eau ne doit pas être excessive, sans quoi des variations dimensionnelles et la diminution des propriétés mécaniques de la membrane sont généralement observées, notamment pour les PFSA [¹⁸¹, ¹⁸²]. Ainsi, lorsque la prise en eau massique de l'Aquivion® est supérieure à 320 %, il devient fragile et a tendance à se fragmenter (cf. chapitre 2 – § I.2.).

La prise en eau des différents matériaux synthétisés a donc été évaluée, dans un premier temps, par immersion dans l'eau liquide puis, dans un second temps, en phase vapeur en fonction de l'humidité relative afin de se rapprocher des conditions d'utilisation en pile. Les mesures d'absorption d'eau sont décrites dans la partie expérimentale (cf. § III.4.2.).

I.2.1. Absorption de l'eau liquide

L'absorption d'eau liquide par les matériaux a été mesurée à 18 et à 80 °C, température nominale de fonctionnement des piles à combustible. Afin de les comparer plus facilement, toutes les mesures ont été reportées en nombre moyen de molécules d'eau par site acide sulfonique (λ). Ce dernier est calculé à partir du taux d'absorption massique d'eau et de la CEI du matériau comme :

$$\lambda = (\text{Taux d'absorption} / (100 \times M_{\text{eau}})) \times (1000 / \text{CEI})$$

Le calcul de ce paramètre λ repose sur l'hypothèse que l'absorption d'eau est due uniquement aux sites SO₃H et que tous les sites se comportent de manière équivalente. Il est calculé à partir des CEI expérimentales mesurées précédemment, il est alors représentatif de la prise en eau des sites SO₃H accessibles dans les matériaux.

A température ambiante, la prise en eau des différents matériaux (mélanges ou semi-RIPs) est rapide lors des dix premières minutes d'immersion (Annexe 1). Ensuite, elle ralentit puis la quantité d'eau absorbée devient stable. Un palier est atteint après 2 h pour les membranes Aquivion/S-PEEK et 50 h pour les semi-RIPs. La proportion en l'un ou l'autre des polymères (polyélectrolytes et/ou réseau fluoré) ne semble pas avoir d'influence sur la vitesse initiale de gonflement. A 80 °C, l'équilibre est atteint plus tardivement qu'à température ambiante très

probablement du fait que la quantité absorbée est plus importante : la prise en eau est importante après 10 min puis elle augmente encore progressivement pour se stabiliser après environ 30 h pour les mélanges Aquivion/S-PEEK, 75 h pour les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 et de 120 h pour les semi-RIPs S-PEEK/FMD 700 (Annexe 1). L'équilibre est alors atteint. Toutes les valeurs de λ reportées dans ce manuscrit ont été calculées à partir des taux d'absorption mesurés à l'équilibre.

Le nombre moyen de molécules d'eau par site acide sulfonique dans les matériaux Aquivion/S-PEEK est représenté en fonction de la proportion massique d'Aquivion® sur la Figure 82.

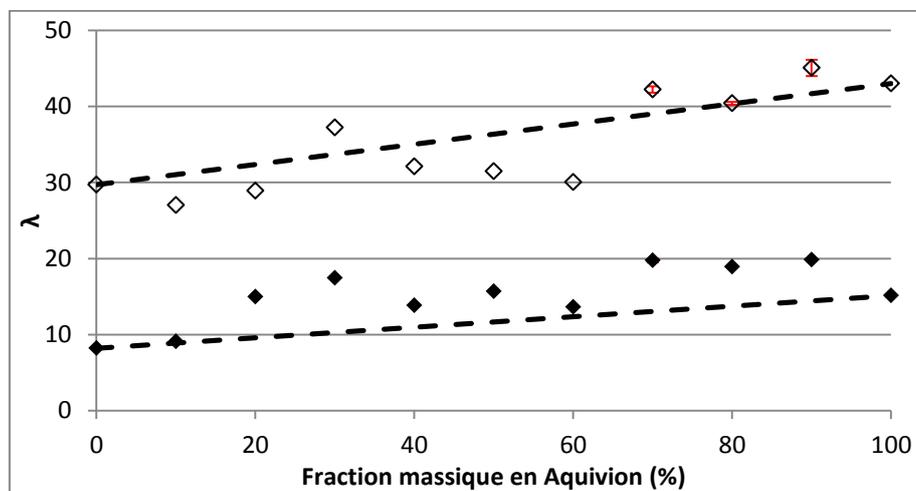


Figure 82 : Nombre moyen de molécules d'eau par site acide sulfonique en fonction de la fraction massique en Aquivion® dans les membranes Aquivion/S-PEEK lors de leur immersion dans l'eau liquide à 18 (♦) et 80 (◇) °C. Droites pointillées : valeurs calculées.

A 18 °C, le nombre moyen de molécules d'eau par site acide sulfonique est plus élevé pour l'Aquivion® ($\lambda = 15$) que pour le S-PEEK ($\lambda = 8$). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'Aquivion® a des canaux ioniques mieux définis que le S-PEEK [41] et que l'Aquivion® est moins rigide à température ambiante (Module d'Young : 140 MPa – chapitre 2 – § II.3.2.) que le S-PEEK (Module d'Young : 1200 MPa). La matrice de S-PEEK étant plus rigide, il est possible qu'elle limite le gonflement du fait de contraintes plus importantes engendrées par sa déformation liée à l'absorption d'eau. La valeur mesurée pour l'Aquivion® est légèrement inférieure à celle reportée dans la littérature pour l'Aquivion® commercial (E79) pour lequel le λ vaut 17,5 après 2 h d'immersion et 18 après un mois [183]. Cela peut être expliqué par les différences de procédé de mise en forme des membranes et d'histoire hygrothermique des matériaux. Par contre, un S-PEEK de CEI équivalente a un λ de 9 à 25 °C [184] ce qui est

proche de notre valeur expérimentale. En accord avec la littérature, le S-PEEK contient moins de molécules d'eau par site ionique que l'Aquivion[®], à la température ambiante et à 80 °C.

A 18 °C, la quantité d'eau par site SO₃H dans les matériaux Aquivion/S-PEEK augmente de 9 à 20 lorsque la fraction massique en Aquivion[®] passe de 10 à 90 % car celui-ci absorbe plus d'eau que le S-PEEK. Quelle que soit la composition du matériau, le λ mesuré est supérieur à la somme pondérée des λ des deux polymères. A 80 °C, le même comportement est logiquement retrouvé puisque l'Aquivion[®] a également un nombre moyen de molécules d'eau par site plus élevé ($\lambda = 43$) que le S-PEEK ($\lambda = 30$) à cette température. Ainsi, λ augmente de 27 pour le matériau Aquivion/S-PEEK (10/90) à 45 pour la composition (90/10). Les valeurs expérimentales suivent la même évolution que les valeurs calculées mais des écarts sont observés.

Dans la mesure où les nombres moyens de molécules d'eau par sites SO₃H expérimentaux et calculés sont proches, les sites ioniques accessibles absorbent très probablement autant de molécules d'eau dans les matériaux Aquivion/S-PEEK que dans les homopolymères. Avoir un nombre de molécules d'eau par site ionique au moins similaire à celui de l'Aquivion[®] est potentiellement intéressant du point de vue du transport d'eau et des protons, et donc pour l'application.

L'ajout d'un réseau fluoré qui n'absorbe pas d'eau, à l'un ou l'autre de ces polyélectrolytes, réduit la prise en eau globale des semi-RIPs (Annexe 1). Afin de les comparer qualitativement, des membranes d'Aquivion[®] et de S-PEEK ont été élaborées avec le même programme thermique que celui des semi-RIPs, à savoir 2 h à 60 °C puis 1 h à 120 °C. Ces membranes ont un λ supérieur à celui de ces mêmes membranes élaborées à 120 °C pendant 24 h. Par exemple, à 80 °C, l'Aquivion[®] a alors un λ égal à 130 contre 19 pour un traitement de 24 h à 120 °C. De même, le λ du S-PEEK est égal à 45 lorsqu'il est élaboré comme un semi-RIP et de 29 avec un programme thermique plus long. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 2 – § I.2., la prise en eau des polyélectrolytes dépend fortement de la température de mise en forme et de l'hydrolyse de l'anhydride acide.

Le nombre moyen de molécules d'eau par site acide sulfonique dans les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 et S-PEEK/FMD 700 est représenté en fonction de la proportion massique de polyélectrolyte sur la Figure 83. La prise en eau de l'Aquivion et du S-PEEK ont été réalisées sur des membranes élaborées avec le programme thermique des semi-RIPs (2 h à 60 °C puis 1 h à 120 °C).

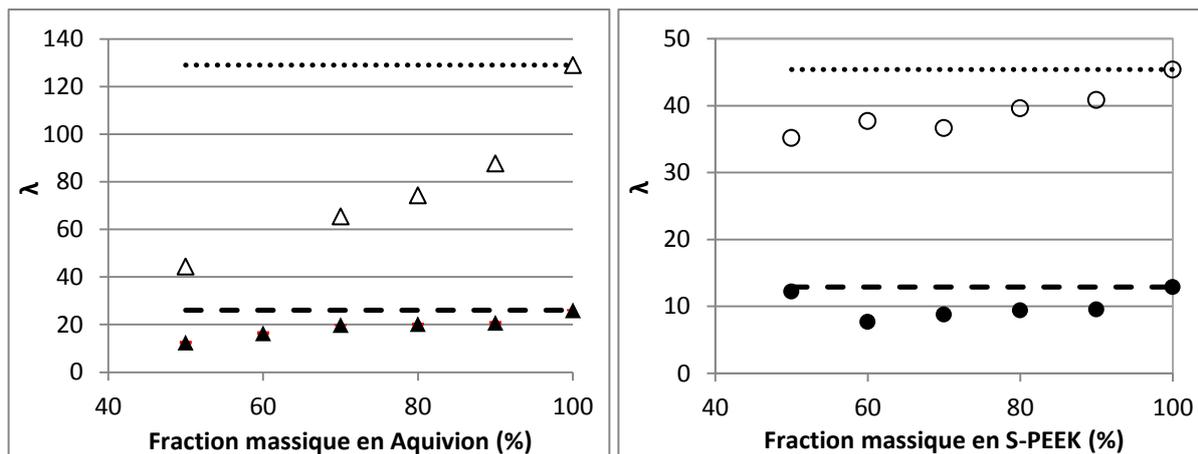


Figure 83 : Nombre moyen de molécules d'eau par site sulfonique dans les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (▲ et △) et S-PEEK/FMD 700 (● et ○) en fonction de la fraction massique en polyélectrolyte à 19 (▲) et 80 (△) °C. Droites pointillées : valeurs calculées.

Si le réseau fluoré n'avait aucun effet sur les propriétés de sorption des sites hydrophiles, λ devrait être constant quelle que soit la proportion massique de FMD 700 dans le semi-RIP. Or, à température ambiante, les valeurs de λ sont légèrement inférieures à la valeur du λ du polyélectrolyte introduit dans le semi-RIP : le réseau fluoré réduit donc la capacité des SO_3H à absorber l'eau et/ou leur accessibilité. Toutefois, ces valeurs dépendent très peu de la teneur en polyélectrolyte, λ étant à peu près constant. A 80 °C, la variation de λ est plus importante, et dépend de la proportion massique en polyélectrolyte, particulièrement pour les semi-RIPs Aquivion/FMD 700. En effet, λ augmente de 44 à 88 quand la teneur en Aquivion® dans le semi-RIP augmente de 50 à 90 % en masse, mais il reste inférieur à la valeur théorique de 130. Cette variation est moins marquée sur les semi-RIP à base de S-PEEK. Ce comportement suppose que le réseau fluoré limite l'accessibilité des SO_3H à l'eau. Les segments fluorés présents, à la fois, dans l'Aquivion® et le FMD 700 entraîneraient une meilleure miscibilité entre les deux partenaires et limiteraient ainsi la séparation de phase. Cette meilleure miscibilité peut réduire l'accessibilité aux sites hydrophiles et limiter la quantité d'eau absorbée de façon plus importante dans les semi-RIPs à base d'Aquivion® que ceux à base de S-PEEK.

Si l'on compare les différents matériaux entre eux, il s'avère que les membranes Aquivion/S-PEEK ont une capacité à absorber l'eau proche de celle des polymères pris indépendamment. Les valeurs de λ à 80 °C des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 sont nettement supérieures à celles des matériaux Aquivion/S-PEEK alors que celles des semi-RIPs à base de S-PEEK leur sont équivalentes. Le programme thermique de mise en forme de l'Aquivion® affecte sa prise

en eau, surtout à 80 °C. Cela peut provoquer leur fragilité dimensionnelle lorsque ces membranes sont élaborées avec le programme thermique des semi-RIPs (2 h à 60 °C et 1 h à 120 °C). Cette fragilité n'est pas observée avec le S-PEEK qui est plus rigide. L'ajout du réseau fluoré qui n'absorbe pas l'eau, permet alors la diminution de cette prise en eau massique et augmente la stabilité dimensionnelle des semi-RIP à base d'Aquivion®. Par contre, sa présence entraîne la diminution du nombre moyen de molécules d'eau par site hydrophile, surtout à 80 °C.

I.2.2. Absorption de la vapeur d'eau

L'absorption de vapeur d'eau à 25 °C par les matériaux a également été mesurée en fonction de l'humidité relative. En effet, lorsqu'une pile à combustible fonctionne à moyenne température, la membrane est en contact avec de l'eau vapeur. La cinétique de prise en eau a, tout d'abord, été enregistrée au cours des changements d'humidité relative (HR) lors des mesures des isothermes de sorption. Les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre, c'est-à-dire à partir du moment où la prise en masse d'eau des échantillons n'augmente plus, sont reportés en fonction du HR appliquée pour les différents matériaux (Figure 84).

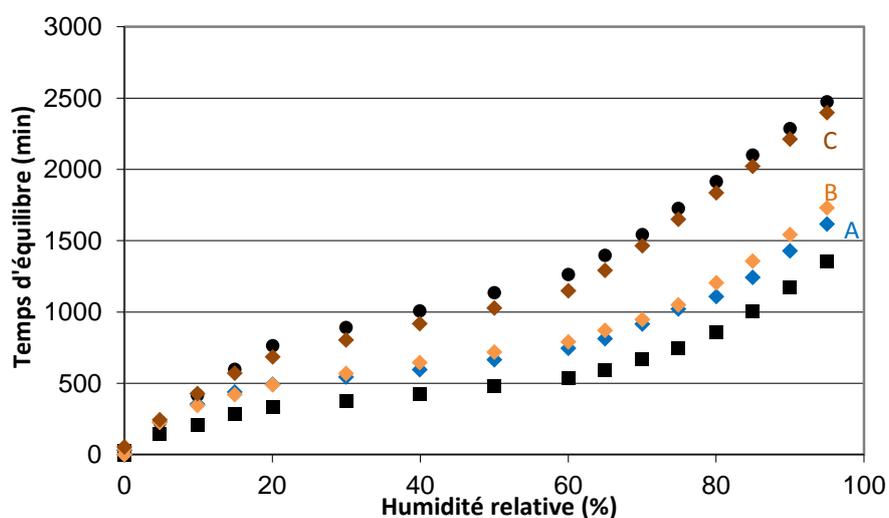


Figure 84 : Temps d'équilibre cumulé pour atteindre le nombre moyen de molécules d'eau par site sulfonique des membranes Aquivion® (■), S-PEEK (●) et Aquivion/S-PEEK (80/20) (A : ◆), (50/50) (B : ◆) et (20/80) (C : ◆) en fonction de l'humidité relative appliquée à 25 °C.

L'Aquivion® absorbe beaucoup plus rapidement l'eau vapeur que le S-PEEK pour une HR donnée. Cet écart peut être lié à la rigidité de la S-PEEK qui présente un module d'Young quasiment 10 fois plus élevé que celui de l'Aquivion® (cf. chapitre 2 – § II.3.2.). Dans les matériaux Aquivion/S-PEEK, plus la fraction massique en S-PEEK est importante, plus la vitesse de sorption d'eau est faible. La présence du S-PEEK limiterait donc la cinétique de

prise en vapeur d'eau de l'Aquivion® dans les matériaux Aquivion/S-PEEK. L'allure des courbes de cinétique est similaire à celle des courbes de sorption (Figure 85). Les courbes se décomposent en trois parties : une première à faible HR (< 20 %) où la cinétique de sorption est lente dû à la faible quantité d'eau présente et à la difficulté que peut avoir l'eau à accéder aux sites ioniques dans les matériaux car les canaux hydrophiles ne seraient pas bien définis. Une seconde, entre 30 et 60 %HR, où la cinétique est rapide. Enfin, la troisième partie présente une vitesse de sorption lente du fait de la plus grande quantité d'eau susceptible d'être absorbée.

Les isothermes de sorption en lambda à l'équilibre des différents matériaux Aquivion/S-PEEK sont comparées sur la Figure 85 en fonction de l'humidité relative imposée.

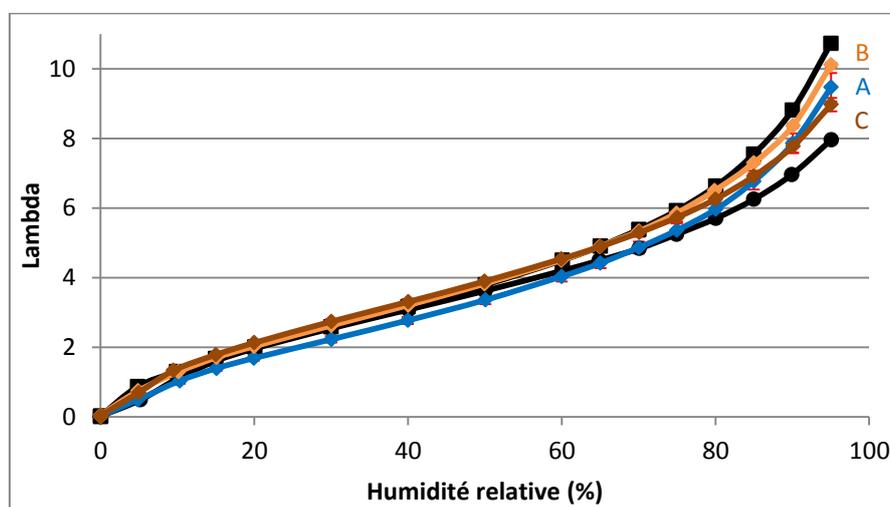


Figure 85 : Nombre moyen de molécules d'eau par site sulfonique des membranes Aquivion® (-■-), S-PEEK (-●-) et Aquivion/S-PEEK (80/20) (A : -◆-), (50/50) (B : -◆-) et (20/80) (C : -◆-) en fonction de l'humidité relative à 25 °C.

Comme lors de leur immersion dans l'eau liquide à température ambiante, la quantité d'eau par groupement SO_3H est légèrement plus faible pour le S-PEEK ($\lambda = 7 - \text{HR} = 90\%$) que pour l'Aquivion® ($\lambda = 9 - \text{HR} = 90\%$), notamment lorsque l'humidité relative est élevée. Le S-PEEK absorbe donc moins de vapeur d'eau que l'Aquivion®.

Les courbes de sorption des matériaux Aquivion/S-PEEK sont situées entre celles des deux homopolymères. Elles sont très proches quelles qu'en soit les proportions massiques des polymères et aucune tendance claire ne peut être dégagée.

La sorption de l'eau vapeur par ces matériaux a été comparée à celle obtenue par combinaison linéaire de celle des polymères pris séparément (Annexe 2). Les valeurs expérimentales de λ mesurées sur l'Aquivion/S-PEEK (80/20) sont inférieures aux valeurs calculées. Ainsi, la

capacité d'absorber l'eau de certains sites SO_3H est diminuée, entraînant une diminution de la valeur de λ . Une autre explication possible pour expliquer l'écart entre λ_{exp} et λ_{cal} serait que les matériaux contenant entre 10 et 40 wt% de S-PEEK sont plus rigides que l'Aquivion® (cf. Module d'Young – chapitre 2 – § II.3.2.), réduisant ainsi mécaniquement le gonflement des matériaux. Par ailleurs, les valeurs expérimentales de λ mesurées sur l'Aquivion/S-PEEK (50/50) et (20/80) sont très proches des valeurs calculées.

Les résultats obtenus pour les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 sont montrés sur la Figure 86. La membrane d'Aquivion® utilisée a subi le programme thermique des semi-RIP 2 h à 60 °C puis 1 h à 120 °C. A noter que les mesures n'ont pas été réalisées sur les semi-RIPs S-PEEK/FMD 700.

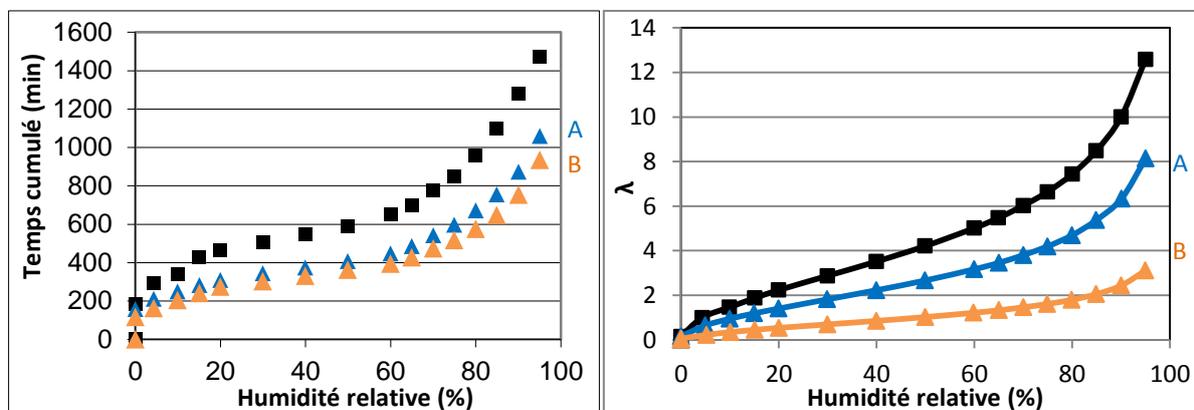


Figure 86 : Temps d'équilibre cumulé pour atteindre le nombre moyen de molécules d'eau absorbées par site sulfonique (gauche) et le nombre moyen de molécules d'eau absorbées par site sulfonique (droite) pour l'Aquivion® (■) et les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (80/20) (A : ▲) et (50/50) (B : ▲) en fonction de l'humidité relative à 25 °C.

Le réseau simple fluoré n'absorbe pas d'eau vapeur. Par contre, sa présence accélère la cinétique de sorption, et cela quelle que soit l'humidité relative et d'autant plus que sa fraction massique augmente dans les semi-RIPs [185]. Pour une humidité relative donnée, la quantité d'eau absorbée par les semi-RIPs diminue avec la proportion d'ionomère, comme précédemment lors des mesures dans l'eau liquide, du fait que le réseau fluoré réduit la capacité des sites SO_3H accessibles à absorber l'eau.

Le réseau fluoré a donc un impact sur les propriétés de sorption d'eau en phase liquide et vapeur. En effet, il diminue le nombre moyen de molécules d'eau par sites SO_3H . Les matériaux Aquivion/S-PEEK présentent, en phase liquide et vapeur, des propriétés de sorption assez similaires à celles des polymères pris indépendamment. Par ailleurs, leur CEI étant plus élevée et disposant de plus de molécules d'eau par site ionique, les mélanges Aquivion/S-

PEEK devraient avoir une meilleure conductivité protonique en phase vapeur que les semi-RIPs.

I.3. Conductivité protonique

Le transport des protons est une caractéristique importante des membranes pour les piles PEMFC car il informe sur la continuité de la phase hydrophile et conditionne les performances de la pile. Le transport des protons est lié à la teneur en eau qui elle-même dépend de la densité de groupements acide sulfonique, de la capacité qu'auront ces groupements à absorber l'eau, de la rigidité de la matrice et de la morphologie. La conductivité protonique des matériaux a été mesurée, à la fois, à l'état totalement hydraté et en monocellule PEMFC en fonction de l'humidité relative. Les mesures sont réalisées à l'équilibre. Les conditions de mesures sont précisées dans la partie expérimentale (cf. § III.4.3.).

Les matériaux Aquivion/S-PEEK ayant une capacité d'échange ionique et des propriétés de sorption proches de celles du S-PEEK et de l'Aquivion[®], leurs conductivités devraient donc être assez similaires et comprises entre celles de ces deux polymères. Ces mesures permettront d'évaluer dans quelle mesure les propriétés de transport des protons de ces matériaux sont modifiées par rapport à celles des polyélectrolytes seuls.

Les conductivités des matériaux Aquivion/S-PEEK, à l'état hydraté et à 19 °C, sont représentées en fonction de la proportion massique en Aquivion[®] sur la Figure 87.

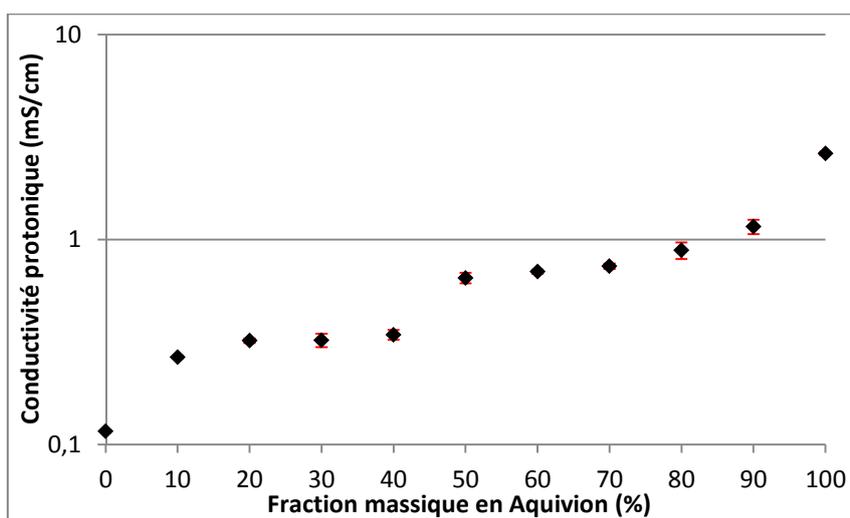


Figure 87 : Conductivité protonique à l'état totalement hydraté des membranes Aquivion/S-PEEK en fonction de la fraction massique en Aquivion[®] à 19 °C.

La conductivité protonique du S-PEEK (0,1 mS/cm) est 20 fois plus faible que celle de l'Aquivion[®] (2,6 mS/cm). Ceci est généralement expliqué par la différence de morphologie

des phases hydrophiles et hydrophobes dans les S-PEEK par rapport à celles observées dans les PFSA. Les domaines hydrophiles sont mieux définis, moins tortueux et mieux connectés dans les PFSA [41], améliorant ainsi le transport des protons et donc la conductivité.

Logiquement, la conductivité des matériaux Aquivion/S-PEEK augmente de 0,3 à 1,2 mS/cm lorsque la proportion massique en Aquivion® passe de 10 à 90 %. Par contre, la variation n'est pas linéaire : les matériaux contenant moins de 50 wt% d'Aquivion® ont une conductivité de l'ordre de 0,3 mS/cm, entre 50 et 70 % d'Aquivion®, les matériaux ont une conductivité de 0,7 mS/cm. Au-delà de 70 %, la conductivité augmente avec la proportion d'Aquivion®. Cette variation de conductivité pourrait être associée à des changements de morphologie selon la proportion d'Aquivion®. Ces valeurs de conductivité sont cohérentes avec les valeurs de prise en eau qui augmente avec la fraction massique en Aquivion® (Figure 82).

Les conductivités des membranes ont également été mesurées en fonction de l'humidité relative dans une monocellule PEMFC, à 21 °C. Les mesures n'ont pas pu être réalisées sur les matériaux contenant moins de 75 wt% d'Aquivion® car il est difficile alors d'obtenir par enduction une membrane de 20 µm homogène, sans défauts et sans pores apparents.

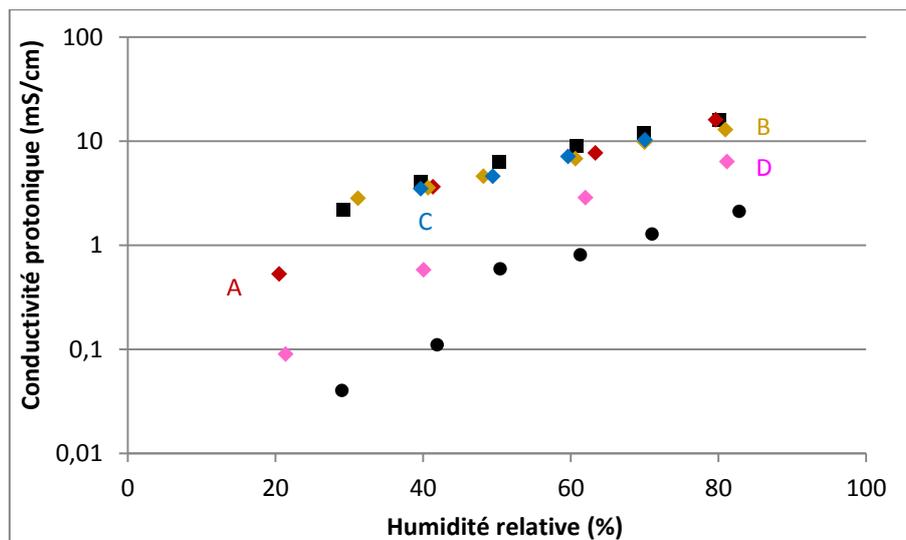


Figure 88 : Conductivité protonique des membranes d'Aquivion® (■), de S-PEEK (●) et d'Aquivion/S-PEEK (90/10) (A : ◆), (85/15) (B : ◆), (80/20) (C : ◆) et (75/25) (D : ◆) en fonction de l'humidité relative, en monocellule à 21 °C.

Quelle que soit l'humidité relative, la conductivité d'une membrane de S-PEEK est nettement inférieure à celle de l'Aquivion®. Elle est, par exemple, égale à 0,04 mS/cm pour le S-PEEK contre 2,2 mS/cm pour l'Aquivion® à 30 %HR ou encore de 1,3 contre 12 mS/cm à 70 %HR. La même tendance a été observée sur les membranes gonflées d'eau à saturation (Figure 87). La différence de morphologie entre les phases hydrophile et hydrophobe dans les deux

polymères peut expliquer ces écarts de conductivités [41] ainsi que le fait que le S-PEEK absorbe moins d'eau par site sulfonique (cf. § I.2.).

Les conductivités mesurées pour les matériaux Aquivion/S-PEEK (90/10), (85/15) et (80/20) sont proches de celles de l'Aquivion® et cela quel que soit le HR (Figure 88). Ainsi, à 40 %HR, la conductivité est de 3,5 mS/cm pour les matériaux Aquivion/S-PEEK et de 4 mS/cm pour l'Aquivion®. Elles augmentent régulièrement avec l'humidité relative. Plus la membrane est hydratée, plus la circulation des protons est facilitée et donc plus la conductivité protonique augmente. En revanche, l'Aquivion/S-PEEK (75/25) présente une conductivité inférieure à celle des autres matériaux sur toute la gamme d'humidité relative testée. Il ne faut donc pas dépasser une fraction massique maximale de 20 % en S-PEEK afin de ne pas diminuer significativement la conductivité protonique des matériaux, et cela malgré une densité de site acide sulfonique similaire à celle de l'Aquivion®. L'introduction de moins de 20 wt% de S-PEEK dans l'Aquivion® ne diminue donc pas les bonnes propriétés de transport des protons du PFSA. Ces résultats montrent également que la phase hydrophile est continue dans ces matériaux.

Il faut noter que les conductivités des matériaux préalablement gonflés dans l'eau liquide sont largement plus faibles que celles obtenues en monocellule (facteur 8 entre l'état hydraté et 80 %HR). Les valeurs ne sont pas comparables mais les tendances observées sont identiques. Les mesures en monocellule sont tout de même plus représentatives des futures conditions d'utilisation des membranes lors des tests en pile.

Les capacités d'échange ionique (CEI) et de prise en eau des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 et S-PEEK/FMD 700 sont inférieures à celles de l'Aquivion® et du S-PEEK. La conductivité protonique des semi-RIPs devrait donc être inférieure à celles des polyélectrolytes et dépendre de leur proportion massique dans les matériaux. Ces différentes conductivités ont été mesurées de la même manière que celles des matériaux Aquivion/S-PEEK, que ce soit à l'état hydraté ou en fonction de l'humidité relative. Elles permettront de déterminer l'impact du réseau fluoré sur les propriétés de transport des protons.

Les conductivités protoniques à 22 °C des semi-RIPs gonflés d'eau sont représentées sur la Figure 89.

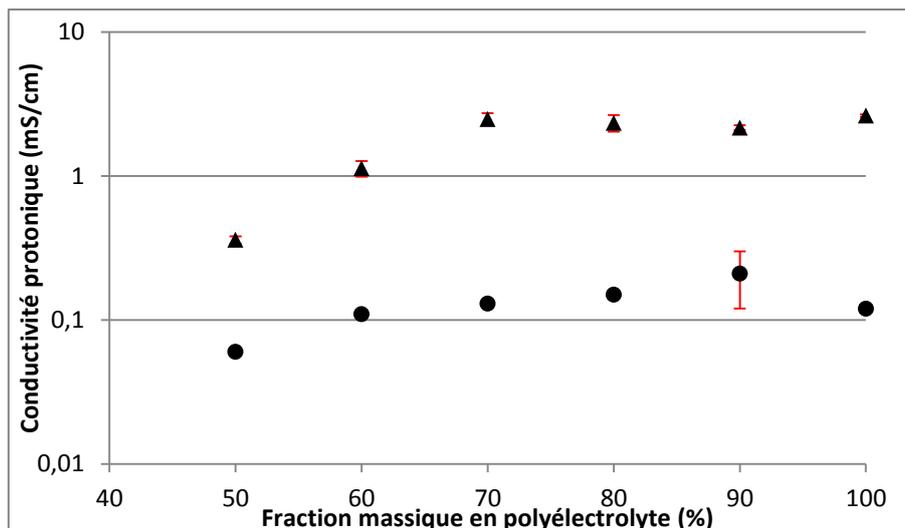


Figure 89 : Conductivité protonique des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (▲) et S-PEEK/FMD 700 (●) en fonction de la proportion massique en polyélectrolyte à 22 °C.

La conductivité des semi-RIPs à base d'Aquivion[®] augmente de 0,4 à 2,4 mS/cm lorsque la fraction massique en polyélectrolyte augmente de 50 à 70 %. Au-dessus de 70 wt% d'Aquivion[®], la conductivité atteint un palier autour de 2,5 mS/cm, valeur très proche de celle de l'Aquivion[®] (2,6 mS/cm). A noter que cette dernière valeur est celle de la membrane Aquivion[®] traitée 24 h à 120 °C, la mesure n'ayant pas été faite sur une membrane traitée selon le programme thermique des semi-RIPs. L'introduction de moins de 30 wt% de réseau fluoré dans la membrane d'Aquivion[®] ne provoque donc pas de diminution de la conductivité protonique.

La conductivité des semi-RIPs S-PEEK/FMD 700 suit la même tendance. Elle atteint une valeur constante, proche de celle de la membrane S-PEEK (traitée 24 h à 120 °C) à 0,12 mS/cm, lorsque la fraction massique en S-PEEK est supérieure à 40 %.

Ainsi, quel que soit le polyélectrolyte, la conductivité protonique des semi-RIPs augmente avec la fraction en polyélectrolyte pour atteindre un palier lorsque celle-ci devient supérieure à 60 wt%. La conductivité des semi-RIPs à base d'Aquivion[®] est quasiment 10 fois plus élevée que celle des semi-RIPs correspondant à base de S-PEEK, alors que leur CEI est légèrement plus faible et leurs valeurs de λ deux fois plus importantes. La différence de morphologie, de rigidité et la capacité de sorption des SO₃H entre les deux polyélectrolytes peuvent expliquer ce résultat. Les semi-RIPs étant tous conducteurs protoniques, les phases riches en polyélectrolytes sont très probablement continues au sein des matériaux. Bien que le réseau fluoré modifie les propriétés de sorption d'eau des SO₃H, il ne semble pas avoir d'impact sur les propriétés de transport des protons tant qu'il est introduit à une proportion inférieure ou égale à 30 wt%.

Les conductivités des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (90/10) et (80/20) ont également été mesurées en fonction de l'humidité relative à 20 °C. La conductivité dans l'eau des semi-RIPs S-PEEK/FMD 700 étant nettement plus faible que celle des semi-RIPs à base d'Aquivion[®], leur conductivité en monocellule n'a pas alors été évaluée. Les profils de conductivité protonique mesurée en monocellule des semi-RIPs Aquivion/FMD sont similaires à celui de l'Aquivion[®] traité 24 h à 120 °C (Figure 90).

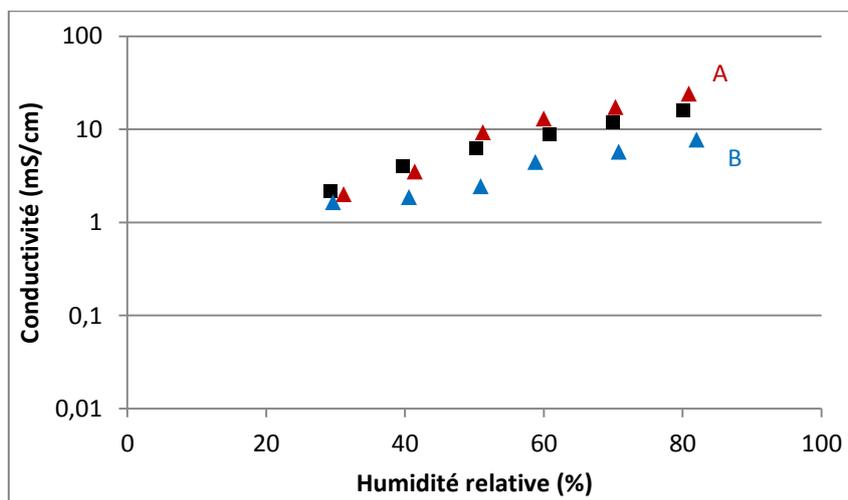


Figure 90 : Conductivité protonique de l'Aquivion[®] (■) et des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (90/10) (▲) et (80/20) (▲) en fonction du %HR en monocellule à 20 °C.

Logiquement, la conductivité des différents semi-RIPs augmente avec l'humidité relative. Pour une humidité relative donnée, la conductivité du semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (90/10) est plus élevée que celle du semi-RIP contenant 80 % d'Aquivion[®]. Ainsi, à HR = 50 %, la conductivité des semi-RIPs augmente de 4 à 9 mS/cm quand la proportion d'Aquivion[®] augmente de 80 à 90 %. Au-delà de 50 %HR, le semi-RIP Aquivion/FMD 700 (90/10) présente même des conductivités légèrement supérieures à celles de l'Aquivion[®] (17 mS/cm contre 12 mS/cm, à 70 %HR). Cela pourrait s'expliquer par une prise en eau similaire entre le semi-RIP et l'Aquivion[®] traité 24 h à 120 °C malgré une diminution de la CEI.

Nous avons précédemment montré que la CEI et la prise en eau des semi-RIPs diminuent lorsque la fraction massique en Aquivion[®] diminue, l'évolution de la conductivité protonique suit, avec logique, la même tendance. Cependant, la conductivité à saturation dans l'eau est quasi indépendante de la proportion en FMD 700. Enfin, les valeurs ne sont pas comparables entre les conductivités mesurées sur des matériaux gonflés dans l'eau liquide et en fonction du HR (facteur 3 à 9 entre l'état hydraté et 80 %HR). La résistance ohmique des électrodes en

acier inox ou des interfaces sont peut être plus élevées que celle des électrodes utilisées en monocellule.

Les conductivités des membranes les plus conductrices de chaque série (Aquivion/S-PEEK (85/15) et semi-RIP Aquivion/FMD 700 (90/10)) ont ensuite été comparées à celles des meilleures membranes actuellement commercialisées (Figure 91), à savoir, l'Aquivion[®] RE79-02S (Solvay Speciality Polymers - CEI = 1,27 mmol/g), et le Nafion[®] HP (DuPont de Nemours - CEI = 0,9 mmol/g). Ce dernier a été choisi car il est l'ionomère de référence dans l'application pile à combustible. Ces deux membranes commerciales ont une épaisseur de 20 μm et possèdent une trame renforcée à base d'un polymère fluoré nanoporeux.

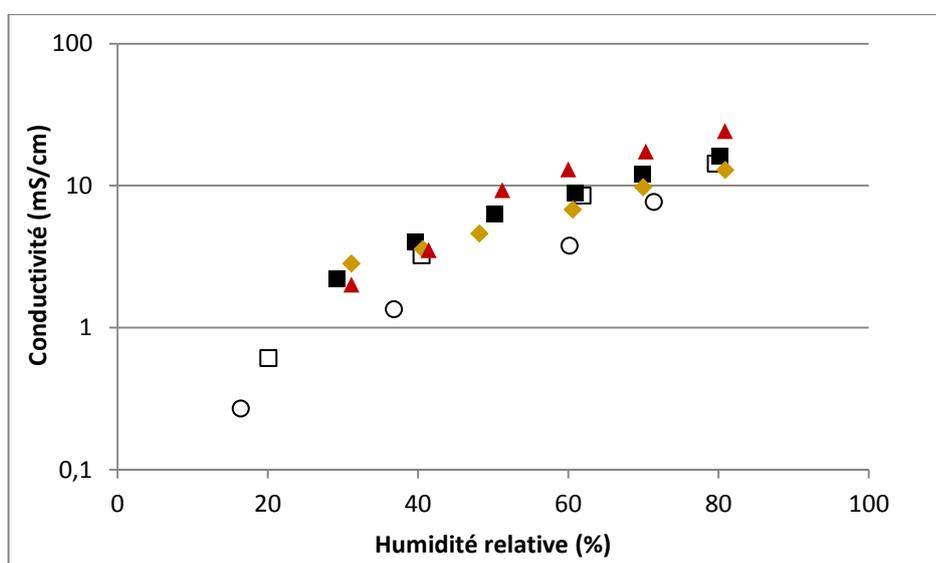


Figure 91 : Conductivité protonique de l'Aquivion[®] reconstitué (■) et commercial (RE79-02S) (□), du Nafion[®] HP (○), du matériau Aquivion/S-PEEK (85/15) (◆) et du semi-RIP Aquivion/FMD 700 (90/10) (▲) en fonction du %HR. Mesures réalisées à 21 ° C.

La conductivité de l'Aquivion[®] RE79-02S est environ 2 fois plus élevée que celle du Nafion[®] HP, et cela indépendamment de l'état d'hydratation. Ceci peut s'expliquer par la CEI plus élevée de l'Aquivion[®] (1,27 mmol/g) par rapport à celle du Nafion[®] (0,9 mmol/g).

Les conductivités du matériau Aquivion/S-PEEK (85/15) sont supérieures et du semi-RIP Aquivion/FMD 700 (90/10) à celles du Nafion[®] HP et similaires à celle de l'Aquivion[®] RE79-02S, quelle que soit l'humidité relative. Enfin, les conductivités des membranes d'Aquivion[®] reconstituée et commerciale sont équivalentes. La membrane d'Aquivion[®] traitée 24 h à 120 °C a une conductivité très proche de celle commerciale. Sur la base des mesures de conductivité protonique en monocellule, les nouvelles membranes élaborées se placent donc comme une alternative crédible aux membranes commerciales.

Les mesures de conductivité protonique ont permis de vérifier la continuité de la phase hydrophile, que ce soit dans les mélanges ou les semi-RIPs. Le transport des protons du PFSA n'est pas modifié par l'introduction de 20 wt% ou moins de S-PEEK. En revanche, les mesures réalisées en monocellule montre que la conductivité diminue dès que la proportion en réseau fluoré est supérieure ou égale à 20 wt% dans les semi-RIPs Aquivion/FMD 700. Ces conductivités restent néanmoins assez élevées et tout à fait acceptables pour l'application.

Afin de mieux comprendre le comportement les propriétés de transport des protons, les propriétés de transports d'eau ont été étudiées.

I.4. Transport d'eau

Dans une pile en fonctionnement, les phénomènes de diffusion et d'électroosmose ont lieu simultanément et sont indissociables. Ils sont responsables du transport de l'eau et associés au transport des protons. Ils donnent également des informations sur la continuité de la phase hydrophile. Toutefois, la nature même des mécanismes mis en jeu dans la pile sont encore sujets à débat. Ainsi, selon la méthode de mesure des propriétés de transport, les mécanismes peuvent différer de ceux régissant le comportement de la pile. Ce constat a conduit le LCPem du CEA Grenoble à développer des méthodes expérimentales permettant de quantifier les mécanismes de diffusion et d'électroosmose dans l'environnement de la pile [186]. Ces mesures *in-situ*, mais hors fonctionnement, permettent la détermination indépendante, d'une part, du coefficient de transport de l'eau et, d'autre part, du coefficient d'électroosmose. Nous avons pu utiliser ces méthodes de mesures.

Au vu des résultats précédents, seules les mesures de transport d'eau des matériaux Aquivion/S-PEEK et des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 ont été étudiées en fonction de l'humidité relative des gaz en entrée de la monocellule (cf. partie expérimentale § III.4.4.).

I.4.1. Coefficient de diffusion équivalente

La diffusion de l'eau est souvent associée à deux mécanismes de transport distincts :

- L'autodiffusion qui correspond au déplacement aléatoire des molécules d'eau à l'équilibre, en l'absence de force motrice extérieure au système. Elle est caractérisée par un coefficient d'autodiffusion.
- En revanche, lorsque les molécules d'eau sont soumises à une force motrice extérieure (gradient de potentiel chimique ou gradient d'activité), le mouvement de ces molécules présente une orientation moyenne au travers de l'épaisseur de la

membrane et elles peuvent ainsi traverser des interfaces. On parle alors de diffusion équivalente caractérisée par un coefficient de diffusion équivalente appelé D_e . Il s'agit d'un paramètre permettant de quantifier la facilité de l'eau à traverser la membrane. Z. Peng [¹⁸⁶] a étudié plus particulièrement cette diffusion équivalente induite, lors du fonctionnement de la pile, par une répartition inhomogène d'eau de part et d'autre de la membrane et en tenant compte de l'adsorption et de la désorption aux interfaces (cf. partie expérimentale III.4.4.2.).

Tous les coefficients de diffusion équivalente D_e mesurés sur les matériaux Aquivion/S-PEEK augmentent avec le taux d'humidité relative (Figure 92).

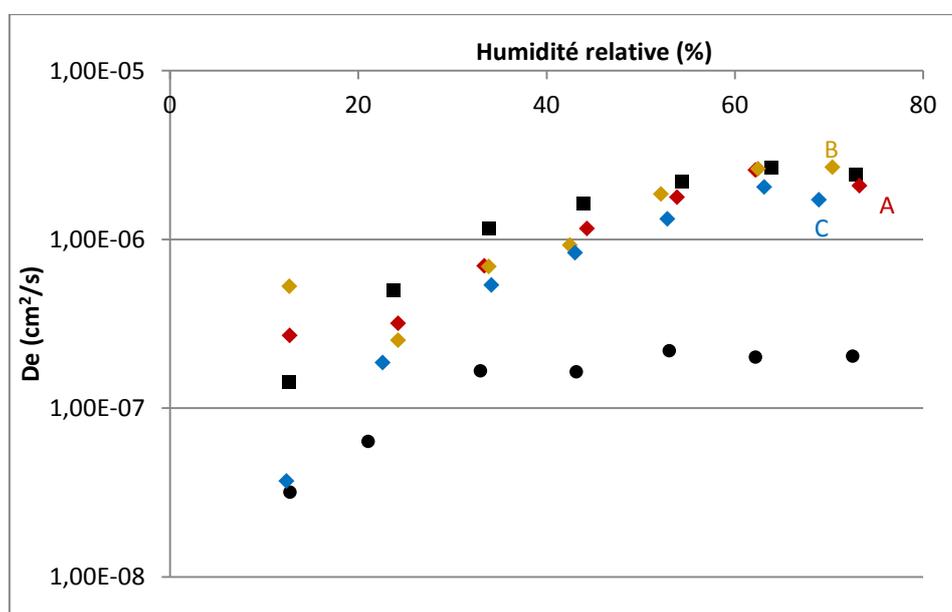


Figure 92 : Coefficient de diffusion équivalente de l'eau à 20 °C de l'Aquivion® (■), du S-PEEK (●) et des matériaux Aquivion/S-PEEK (90/10) (A : ◆), (85/15) (B : ◆) et (80/20) (C : ◆) en fonction de l'humidité relative.

Quel que soit le taux d'humidité relative, le coefficient de diffusion équivalente du S-PEEK est 10 fois plus faible que celui de l'Aquivion®. Le D_e du S-PEEK atteint un plateau à $2.10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à partir de 30 %RH. Parallèlement, les coefficients de diffusion de l'eau des matériaux Aquivion/S-PEEK sont inférieurs à ceux de l'Aquivion® pour une humidité relative inférieure à 60 %. Ainsi la présence de S-PEEK limiterait le transport de l'eau au travers de la membrane par rapport à celui de l'Aquivion®. Entre 20 et 50 %HR, les valeurs du coefficient de diffusion équivalente diminuent avec l'augmentation de la fraction massique en S-PEEK. Par exemple, à 20 %HR, le D_e passe de $1,8.10^{-7}$ à $3,1.10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement pour les Aquivion/S-PEEK (80/20) et (90/10). Pour des humidités relatives égales ou supérieures à 60 %, les coefficients de diffusion se stabilisent à une valeur proche de $2,5.10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,

équivalente à celle de l'Aquivion®. Ces résultats indiquent également que la phase hydrophile est continue. Enfin à 10 %HR, le transport d'eau est plus efficace dans les Aquivion/S-PEEK (90/10) et (85/15) que dans l'Aquivion®. Il sera donc certainement possible d'utiliser ces membranes à de faibles taux d'humidité relative.

La présence du réseau fluoré hydrophobe peut modifier la structure de la phase hydrophile de l'Aquivion® et ainsi modifier ses propriétés de transport d'eau. Le coefficient de diffusion équivalente a donc été mesuré sur les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 dont les résultats sont présentés sur la Figure 93.

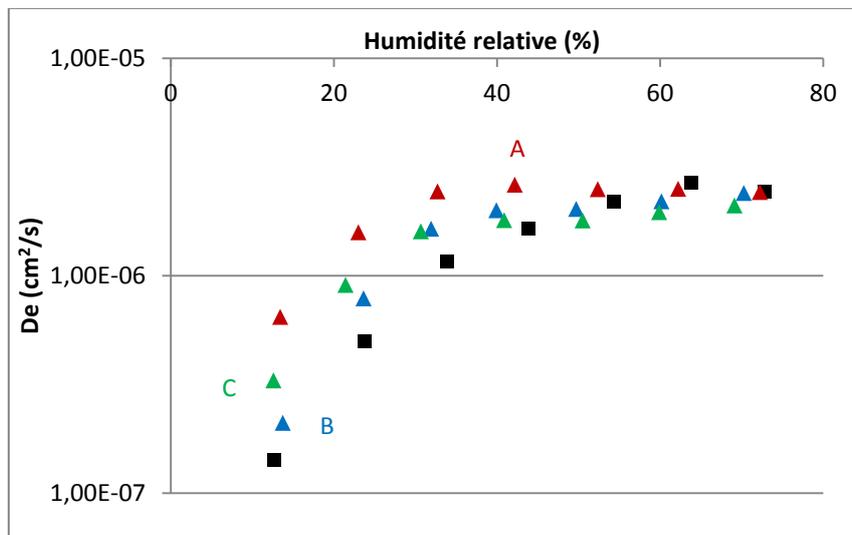


Figure 93 : Coefficient de diffusion de l'eau à 20 °C de l'Aquivion® (■) et des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (90/10) (A : ▲), (80/20) (B : ▲) et (70/30) (C : ▲) en fonction de l'humidité relative.

Les coefficients de diffusion équivalente des semi-RIPs augmentent avec l'humidité relative puis se stabilisent, à partir de 40 %HR, à des valeurs proches de celles de l'Aquivion® traité 24 h à 120 °C. Ces coefficients sont supérieurs à ceux de l'Aquivion®, notamment pour les HR inférieures à 50 %. Ainsi, les coefficients De à 30 %HR sont égaux à $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'Aquivion® contre $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour, respectivement, les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (70/30) et (90/10). Au-delà de 30 %HR, plus la fraction massique du réseau fluoré diminue, plus la valeur de De augmente ($1,9 \cdot 10^{-6}$, $2,2 \cdot 10^{-6}$ et $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (70/30), (80/20) et (90/10)). Ces résultats pourraient s'expliquer par une morphologie éventuellement différente de la phase hydrophile dans les semi-RIPs par rapport à celle qu'elle peut avoir dans l'Aquivion® (cf. chapitre 1 – § IV.3.). Les profils des coefficients de diffusion équivalente pourraient indiquer la présence de porosité.

En conclusion, à faible HR, le transport de l'eau est donc plus facile au sein des semi-RIPs que dans l'Aquivion®. Cette propriété est très intéressante pour l'utilisation, dans ces conditions, en pile. Les résultats obtenus sur le semi-RIP Aquivion/FMD 700 (90/10) sont cohérents avec la conductivité mesurée en monocellule et les propriétés de transports des protons.

Les matériaux Aquivion/S-PEEK (85/15) et le semi-RIP Aquivion/FMD 700 (90/10) présentant les meilleures propriétés de transport d'eau, leurs coefficients de diffusion équivalente ont été ensuite comparés à ceux de l'Aquivion® RE79-05S et du Nafion® RE212, membranes commerciales de 50 µm d'épaisseur (Figure 94).

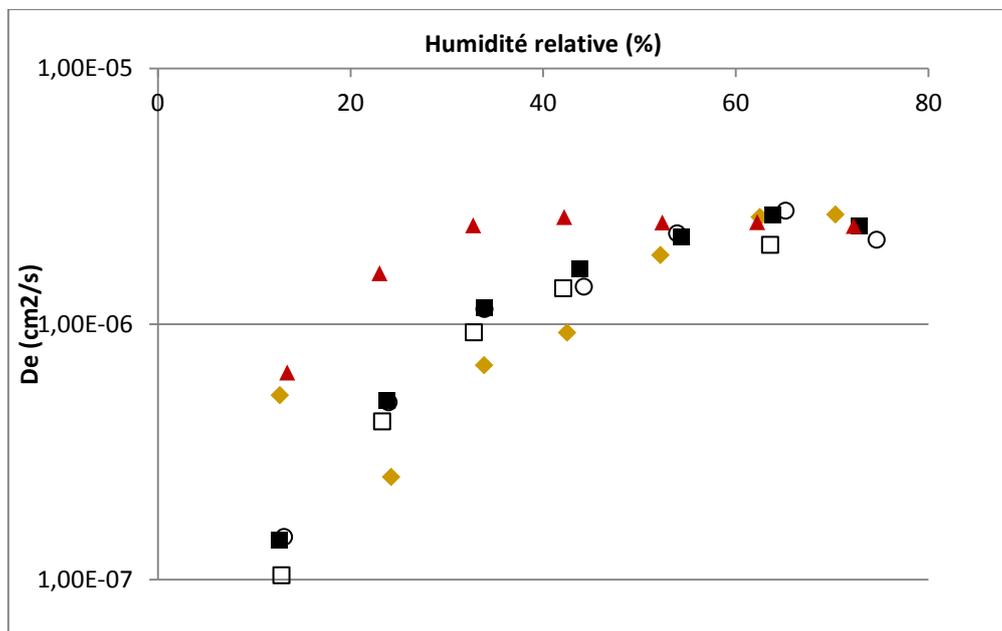


Figure 94 : Coefficient de diffusion équivalente de l'eau à 20 °C en fonction de l'humidité relative de l'Aquivion® reconstitué (■) et commercial (RE79-05S) (□), du Nafion® RE212 (○), du Aquivion/S-PEEK (85/15) (◆) et du semi-RIP Aquivion/FMD 700 (90/10) (▲).

Les coefficients de diffusion équivalente de l'Aquivion® RE79-05S et du Nafion® NRE212 sont très proches de ceux de l'Aquivion® reconstitué avec un traitement thermique de 24 h à 120 °C. Ces coefficients de diffusion équivalente sont légèrement supérieurs à celui du matériau Aquivion/S-PEEK (85/15) surtout à une humidité relative inférieure à 40 %. Le transport de l'eau est alors moins efficace dans les matériaux Aquivion/S-PEEK que dans l'Aquivion®. Par contre, les coefficients du semi-RIP Aquivion/FMD 700 (90/10) sont supérieurs à ceux des membranes commerciales, et donc à ceux des Aquivion/S-PEEK, pour une humidité relative inférieure ou égale à 40 %. Ceci pourrait être expliqué par la présence de porosité. Ils deviennent similaires pour les taux d'humidité plus élevés.

Dans le but d'avoir une vision plus complète des différents phénomènes liés au transport de l'eau des matériaux élaborés, les coefficients d'électroosmose ont également été mesurés.

I.4.2. Coefficient d'électroosmose

L'électroosmose est un phénomène important de la gestion de l'eau des PEMFC. Du point de vue applicatif, l'électroosmose conduit à l'assèchement de la membrane, et réduit les performances de la pile. Du point de vue fondamental, ce phénomène résulte des mécanismes de transport protonique et il peut être caractérisé par le coefficient d'électroosmose ($K_{\text{électro}}$), c'est à dire le nombre moyen de molécules d'eau véhiculées par les protons. Ce coefficient doit être faible pour avoir une meilleure gestion de l'eau dans la pile.

Seuls les coefficients d'électroosmose des membranes Aquivion/S-PEEK ont pu être déterminés. En effet, la différence de HR de 1 % détectable par le capteur, n'est pas atteinte lors des mesures sur les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (cf. partie expérimentale § III.4.4.1.) rendant les valeurs obtenues non exploitables. La présence éventuelle de porosité peut entraîner une diffusion de l'eau trop rapide qui ne permettrait pas de détecter de différence de HR entre l'entrée et la sortie.

Les coefficients d'électroosmose ($K_{\text{électro}}$) des membranes Aquivion/S-PEEK sont présentés en fonction du taux d'humidité relative sur la Figure 95. Les valeurs des coefficients diminuent avec l'augmentation du HR. Or, la quantité d'eau augmente dans la membrane avec le HR (cf. Figure 95). Donc, plus il y a d'eau dans la membrane plus le coefficient d'électroosmose est faible. Cette tendance est opposée à celle communément admise et reportée dans la littérature où $K_{\text{électro}}$ est supérieur ou égal à 1 et reste constant ou augmente avec l'humidité relative ou la quantité d'eau dans la membrane [187, 188, 189, 190, 191]. Toutefois, Peng et al. [186, 192] ont montré que ce coefficient peut être inférieur à 1 et diminuer lorsque l'humidité relative augmente. Cette dernière augmentation entraîne, en effet, l'augmentation de la quantité d'eau absorbée qui favorise le mécanisme de transport protonique de Grotthus (cf. chapitre 1 – § I.3.3.). Ce mécanisme n'implique pas de déplacement de masse avec le proton. Or, $K_{\text{électro}}$ étant lié au déplacement des protons, si celui-ci n'engendre pas de déplacement de masse, c'est-à-dire d'eau, $K_{\text{électro}}$ est nul lorsque l'ensemble des protons sont transportés via ce mécanisme. Ces résultats indiquent qu'il y a à la fois du transport de type Grotthus et véhiculaire qui lui engendre un flux d'eau avec le déplacement des protons, au sein de la membrane. La part de mécanisme véhiculaire diminue lorsque la quantité d'eau dans la membrane augmente, en accord avec ce qui est reporté dans la littérature [193]. Les

matériaux élaborés suivent donc des lois de transport similaires à ceux du Nafion[®] et une partie de leur propriété de transport d'eau liée au mécanisme de Grotthus.

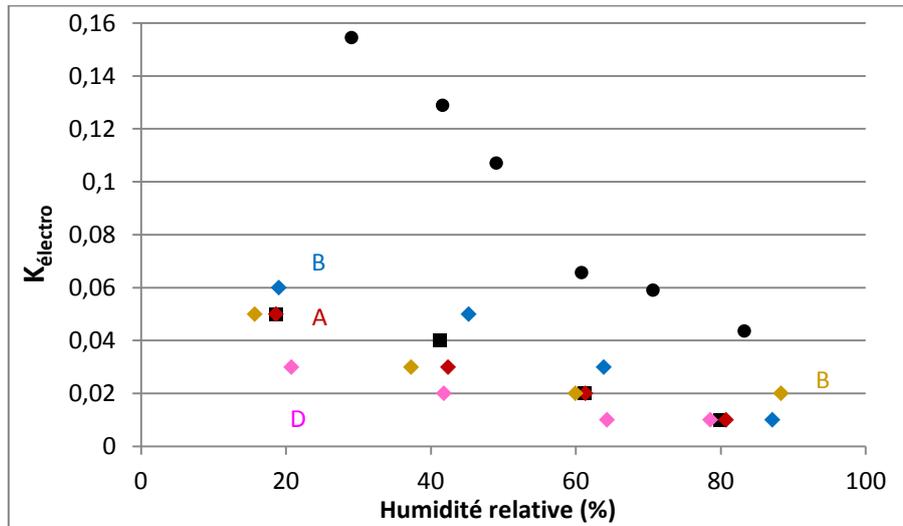


Figure 95 : Coefficient d'électroosmose de l'Aquivion[®] (■), du S-PEEK (●) et des Aquivion/S-PEEK (90/10) (A : ◆), (85/15) (B : ◆), (80/20) (C : ◆) et (75/25) (D : ◆) en fonction du %HR en monocellule à 20 °C.

Les coefficients d'électroosmose du S-PEEK sont trois fois plus élevés que ceux de l'Aquivion[®] et cela quelle que soit le taux d'humidité relative. La gestion de l'eau dans la membrane est donc meilleure lorsqu'elle contient de l'Aquivion[®]. Ces résultats sont en accord avec les coefficients de diffusion équivalente et la conductivité protonique qui préconisaient également de favoriser les membranes contenant de l'Aquivion[®].

Les coefficients d'électroosmose des membranes Aquivion/S-PEEK sont très proches de ceux de l'Aquivion[®] (0,05 à 20 %HR ou encore 0,02 à 60 %HR). Le S-PEEK ayant des $K_{\text{électro}}$ plus élevés que l'Aquivion[®], le flux de protons semble emprunter préférentiellement un chemin de conduction propre à l'Aquivion[®]. La gestion de l'eau dans la pile ne semble pas notablement impactée par la présence de S-PEEK.

La présence de S-PEEK, dont les propriétés de transport d'eau et de protons sont inférieures à celles de l'Aquivion[®], ne modifie pas notablement le transport de l'eau véhiculée par les protons lorsque la fraction massique en S-PEEK est inférieure ou égale à 25 %.

Comme pour les autres caractérisations physico-chimiques, les coefficients d'électroosmose du matériau Aquivion/S-PEEK (85/15) ont été comparés avec ceux des membranes commerciales Nafion[®] HP et Aquivion[®] RE79-02S (Figure 96).

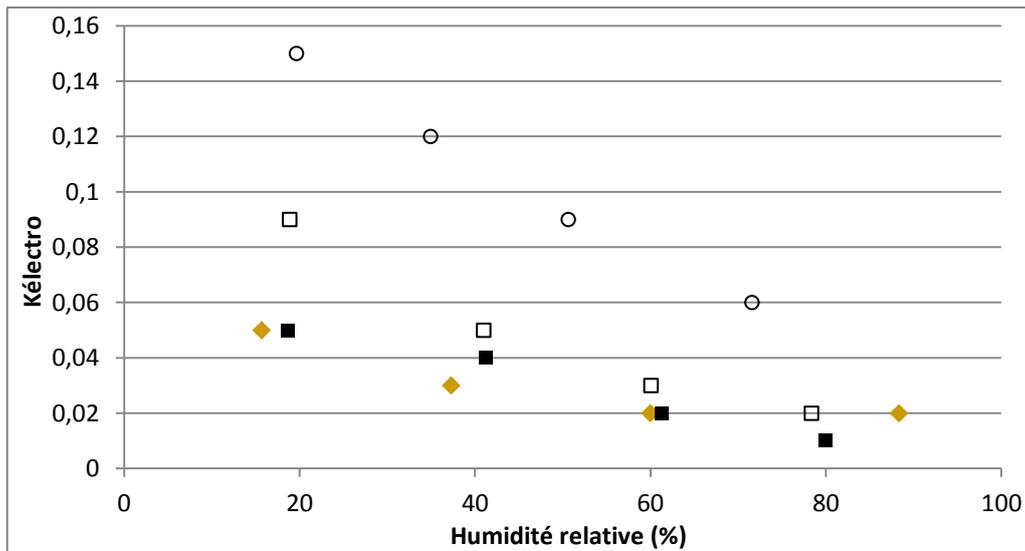


Figure 96 : Coefficient d'électroosmose en fonction du % HR en monocellule à 20 °C des membranes d'Aquivion® reconstitué (■) et commercial (RE79-02S) (□), du Nafion® HP (○) et du Aquivion/S-PEEK (85/15) (◆).

Les coefficients d'électroosmose de l'Aquivion® RE79-02S sont deux fois plus faibles que ceux du Nafion® HP. Les phénomènes pouvant expliquer cet écart n'ont pas été identifiés clairement, à notre connaissance dans l'état de l'art. Les coefficients des membranes d'Aquivion® reconstituée et commerciale sont proches, excepté à 20 %HR où l'Aquivion® reconstitué permet une meilleure gestion de l'eau dans la pile. La membrane Aquivion/S-PEEK (85/15) présente un $K_{\text{électro}}$ plus faible que les membranes commerciales. Ce dernier résultat confirme l'intérêt de ces nouveaux matériaux pour l'application pile à combustible. Ces résultats concordent avec le fait que les conductivités protoniques des matériaux Aquivion/S-PEEK sont supérieures à celle du Nafion® HP.

I.5. Conclusion sur les propriétés de transports

Généralement, dans les membranes PFSA et S-PEEK, le transport de l'eau et des protons est facilité lorsque l'humidité relative augmente et le coefficient d'électroosmose est plus faible. Il est alors facile de relier ces propriétés lorsque l'on étudie des membranes d'homopolymère. Par contre, le lien est plus compliqué à établir lorsque deux polymères, dont l'un transporte facilement l'eau et les protons (l'Aquivion®) et l'autre plus difficilement (le S-PEEK), voire pas du tout (le réseau FMD 700), sont associés au sein de la membrane.

La première information issue de ces caractérisations est qu'une majorité des sites ioniques restent accessibles et que la phase hydrophile qu'ils constituent est continue dans les deux types de membranes élaborées.

L'association de deux polyélectrolytes de CEI proches permet de préserver la CEI des matériaux. La prise en eau des SO_3H est similaire à celle de l'Aquivion[®] et du S-PEEK bien que les mesures en fonction de l'humidité relative montrent que les polymères ne se comportent pas indépendamment. La rigidité plus élevée du S-PEEK par rapport à celle du PFSA peut réduire le gonflement (différence entre les isothermes de sorption expérimentales et calculées). Les propriétés de transport de l'eau et des protons sont alors meilleures que celles du S-PEEK et similaires à celles de l'Aquivion[®] pour une proportion massique en Aquivion[®] supérieure ou égale à 80 %.

L'association d'un des polyélectrolytes au réseau neutre fluoré FMD 700 dans une architecture semi-RIP entraîne les réductions de la CEI et du nombre de molécules d'eau par site SO_3H à 80 °C. Le réseau fluoré impacte donc les propriétés de sorption des groupements SO_3H . La conductivité des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 gonflés d'eau est pourtant quasi indépendante de la proportion en FMD 700, alors qu'elle diminue lorsque le taux d'humidité relative augmente. La conductivité du S-PEEK étant plus faible que celle de l'Aquivion[®], les semi-RIPs S-PEEK/FMD 700 ne semblent pas une option viable pour l'application visée. Par contre, les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 montrent, à faible humidité relative (< 40 %), des propriétés de transports d'eau meilleures que celles de l'Aquivion[®], ce qui n'a pas pu être expliqué clairement.

De ces premières caractérisations, il ressort que du point de vue des propriétés de transport, les membranes Aquivion/S-PEEK (90/10), (80/20) et (85/15) et les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (90/10) et (80/20) sont pertinentes pour une utilisation en pile à combustible. Elles devraient avoir des performances au moins similaires à celles de l'Aquivion[®].

Afin de mieux comprendre les propriétés des matériaux, nous avons tenté ensuite d'identifier la morphologie de leurs différentes phases.

II. Morphologie des différentes phases

La morphologie adoptée par les polymères au sein des matériaux peut permettre d'expliquer certaines de leurs propriétés. Cette morphologie dépend généralement de la composition en l'un ou l'autre des précurseurs associés, mais aussi des paramètres thermodynamiques et cinétiques des différents partenaires qui gouvernent la séparation de phases. Selon les analyses réalisées, nous pourrions conclure sur la séparation de phase entre les polymères (le S-PEEK et l'Aquivion[®], d'une part, et le réseau fluoré et le polyélectrolyte, d'autre part) ou

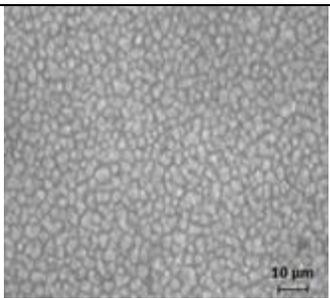
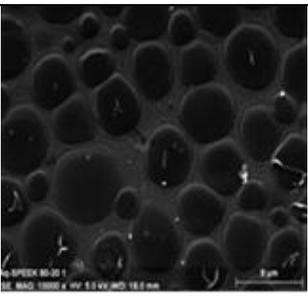
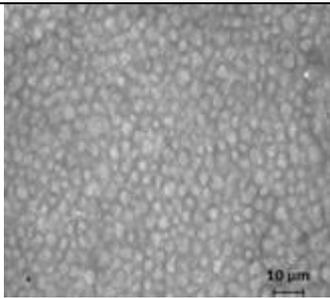
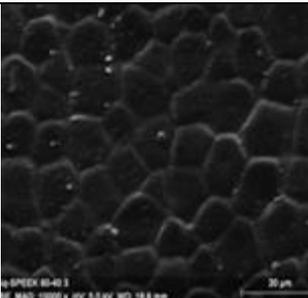
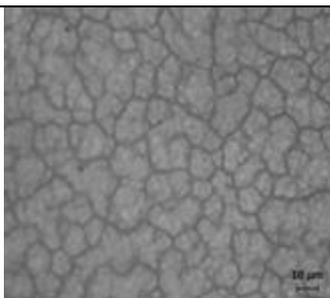
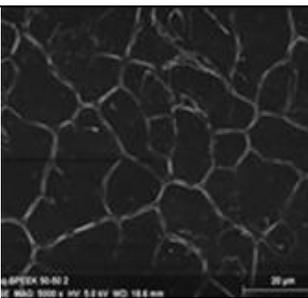
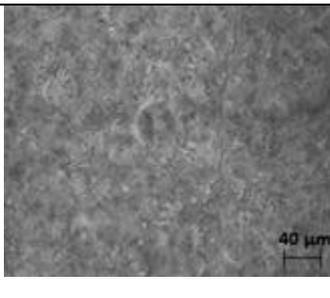
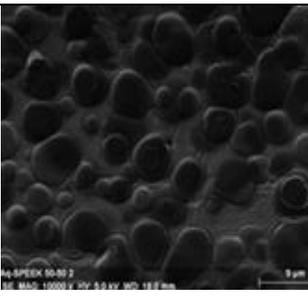
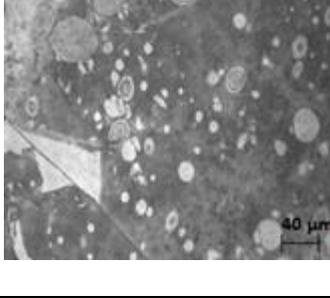
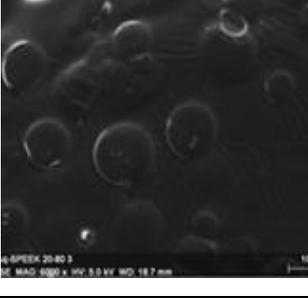
sur la séparation des phases hydrophile et hydrophobe. Ces séparations de phases ne se font pas nécessairement à la même échelle.

II.1. Matériaux Aquivion/S-PEEK

Les membranes Aquivion/S-PEEK étant opaques, une séparation de phase doit conduire à la formation de domaines de quelques centaines de nanomètres. La microscopie optique « classique » et la microscopie à balayage électronique (MEB) sont donc appropriées pour caractériser ces matériaux (cf. partie expérimentale – § III.5.). Les images enregistrées sont celles de la surface des matériaux. En effet, nous ne sommes pas parvenus à réaliser une cryofracture propre des échantillons qui aurait permis d'observer la morphologie des membranes dans leur épaisseur. Nous avons alors supposé que la surface des matériaux ne présente pas de structure particulière et que les matériaux sont isotropes. Les images ont été prises à plusieurs endroits d'un même échantillon et sur différents échantillons afin de vérifier la fiabilité des images.

Dans le but d'identifier la nature des différentes phases, des analyses par MEB/EDX ont également été réalisées sur ces matériaux. Toutefois, l'analyse dispersive en énergie (EDX) nécessite que l'échantillon soit exposé à un rayon de forte intensité (énergie = 5 keV et tension = 700 pA). Malheureusement, les matériaux se sont rapidement dégradés sous ce rayon, rendant les profils EDX inexploitable. Seules les images MEB sont donc reportées (Tableau 14).

Tableau 14 : Images enregistrées en microscopie optique et en MEB sur les membranes Aquivion/S-PEEK

Rapport massique Aquivion/S-PEEK	Microscopie Optique	MEB
80/20		
60/40		
50/50		
40/60		
20/80		

Lorsque la proportion d'Aquivion® dans le matériau est supérieure ou égale à 60 wt%, une séparation de phase est clairement observée sous forme de nodules sphériques répartis de

façon homogène sur toute la surface. Leurs diamètres, mesurés sur les clichés de microscopie optique, sont compris entre 2 et 5 μm avec une moyenne de 4 μm . Ce diamètre dépend peu de la composition du matériau. De même, la taille des nodules déterminée à partir des images MEB varie de 4 μm pour la membrane Aquivion/S-PEEK (80/20) à 6 μm pour l'Aquivion/S-PEEK (60/40). Le volume occupé par ces nodules, en supposant qu'ils sont sphériques, représente 88 et 94 % pour, respectivement, les Aquivion/S-PEEK (80/20) et (60/40). Les fractions volumiques d'Aquivion[®] introduites pour l'élaboration des Aquivion/S-PEEK (80/20) et (60/40) sont, respectivement de 76 et 53 %. La fraction volumique de l'Aquivion[®] peut être calculée comme : $\phi_V = \phi_m / (\phi_m + (\rho_{\text{Aquivion}} / \rho_{\text{S-PEEK}})(1 - \phi_m))$ où ϕ_m est la fraction massique en Aquivion[®], ρ_{Aquivion} la densité expérimentale de l'Aquivion[®] égale à 2,3 et $\rho_{\text{S-PEEK}}$ la densité expérimentale du S-PEEK égale à 1,8 (cf. partie expérimentale – § III.7.). La diminution de la fraction volumique de l'Aquivion[®] n'entraîne donc ni la diminution de la taille et du nombre de nodules, ni la surface occupée. Il est possible que la composition de surface des matériaux soit différente de celle de la masse ou que les phases ne soient pas composées uniquement de l'un ou l'autre des polymères. Ainsi, il est difficile, à partir de ces seules données, de déterminer la nature des nodules et de la matrice. Toutefois, ces matériaux ont des propriétés de transports d'eau et de protons similaires et très proches de celles de l'Aquivion[®] (cf. § I.3. et I.4.). L'une des phases doit donc être riche en Aquivion[®] et continue sur l'ensemble des matériaux. L'Aquivion[®] étant le composé majoritaire, il est possible qu'il compose en grande partie les nodules détectés. La morphologie des matériaux serait alors une co-continuité des phases où les nodules percolant seraient riches en Aquivion[®] et la matrice serait riche en S-PEEK.

Lorsque les matériaux contiennent majoritairement du S-PEEK (60 et 80 wt%), cette co-continuité semble disparaître. En effet, les nodules détectés sur les images MEB ne semblent plus percoler (Tableau 14). Ces nodules sont répartis de façon hétérogène à la surface des matériaux. Leur taille est comprise entre 7 et 10 μm , soit légèrement plus élevée que la taille des nodules détectés dans les Aquivion/S-PEEK (80/20) et (60/40). Comme précédemment, le volume occupé par les nodules a été estimé à 51 et 17 % pour, respectivement les Aquivion/S-PEEK (40/60) et (20/80) alors que la fraction volumique d'Aquivion[®] introduite est, respectivement de 34 et 16 %. Pour cette dernière composition, la fraction volumique des nodules estimée à partir des images MEB et celle introduite sont similaires. Ces matériaux ont une conductivité à l'état totalement hydraté deux fois plus faible que celle des matériaux contenant plus de 50 wt% d'Aquivion[®] (Figure 87). Ainsi, la phase continue serait alors riche en S-PEEK (polyélectrolyte moins conducteur) et les nodules seraient riches en Aquivion[®].

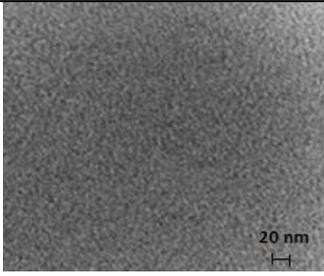
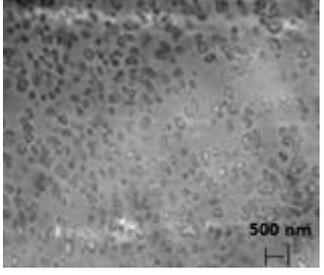
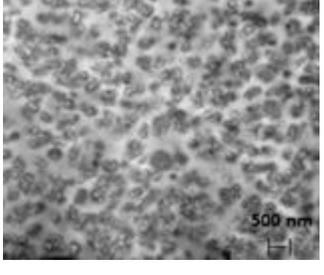
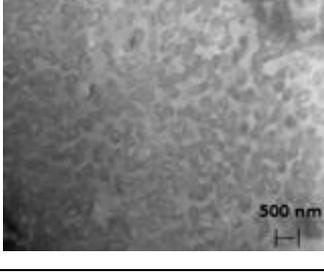
La matrice semble se rétrécir, voire disparaître dans le matériau (50/50). Pour cette dernière membrane, la taille des domaines augmente alors jusqu'à, en moyenne, 15 μm . Les deux phases semblent toujours co-continues sur l'ensemble du matériau.

La réticulation du polymère fluoré devrait ainsi limiter entre le polyélectrolyte et le polymère fluoré dans l'architecture semi-RIP (cf. chapitre 1 – § IV.3.). En conséquence, la taille des domaines devraient donc être plus faibles que dans le cas des mélanges. Par contre, les différences de polarité entre ces deux polymères associés (par rapport aux deux polyélectrolytes) devraient s'opposer à cet effet. Les semi-RIPs à base d'Aquivion[®] ont donc été étudiés pour déterminer lequel de ces effets est dominant.

II.2. Semi-RIPs Aquivion/FMD 700

Les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 étant translucides des phases de quelques centaines de nanomètres devraient être détectées. Les images MEB enregistrées à la surface des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 n'ont pas permis de mettre en évidence la séparation de phase. Comme précédemment, nous n'avons pas réussi à réaliser une cryofracture nette de l'épaisseur et nous n'avons donc pas pu les caractériser dans leur épaisseur alors que cela a pu être fait avec la microscopie électronique à transmission (MET). Préalablement, les fonctions cétone du réseau FMD 700 [¹⁹⁴] ont été marquées chimiquement avec du tétraoxyde d'osmium (OsO_4) (cf. partie expérimentale – § III.5.2.). Le réseau fluoré apparaîtra alors en noir sur les images MET (Tableau 15).

Tableau 15 : Images MET enregistrées sur les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 – Marquage du réseau FMD700 au tétraoxyde d’osmium.

Aquivion/FMD 700	MET
100/0	
80/20	
70/30	
50/50	

Dans le semi-RIP Aquivion/FMD 700 (80/20), des nodules, répartis de manière homogène, sont détectés. Ils ont une forme allongée de longueur comprise entre 200 et 500 nm. Le partenaire marqué étant le FMD 700, il s’agit donc de nodules de FMD 700 dispersés dans une matrice d’Aquivion®. Cette morphologie est cohérente avec les valeurs de conductivité protonique et les mesures de transport d’eau et de protons qui ont montré que la phase hydrophile est continue. Le nombre de nodules augmente avec la proportion en FMD 700 et leur percolation est détectée sur les semi-RIPs contenant plus de 30 wt% de réseau fluoré. Les matériaux semblent alors présenter une morphologie de phases co-continues. La taille des phases détectées dans les semi-RIPs est plus faible que celles dans les matériaux Aquivion/S-PEEK. Cela est cohérent avec l’aspect translucide des semi-RIPs alors que les matériaux

Aquivion/S-PEEK sont opaques. Il semble donc que la réticulation du polymère fluoré et/ou la compatibilité entre deux partenaires fluorés limitent bien la séparation de phase que l'on pouvait attendre d'un point de vue thermodynamique. La surface de contact entre les deux phases dans les semi-RIPs est alors plus élevée. Cela peut expliquer la modification plus importante des propriétés de sorption d'eau des SO₃H de l'Aquivion[®] lorsque celui-ci est associé au réseau fluoré plutôt qu'au S-PEEK.

II.3. Conclusion sur la morphologie des matériaux

Les différents matériaux à base d'Aquivion[®] présentent une séparation de phase qui était attendue, eu égard à leur aspect visuel et de la thermodynamique qui gouverne généralement les associations de polymères. Dans les matériaux Aquivion/S-PEEK, lorsque la proportion d'Aquivion[®] est supérieure à 50 wt%, les deux phases détectées seraient co-continues. Cette morphologie est en accord avec les propriétés de transport d'eau et de protons similaires à celles de l'Aquivion[®]. Lorsque la proportion en Aquivion[®] est inférieure à 50 wt%, la phase continue serait le S-PEEK dans lequel des nodules d'Aquivion[®] seraient dispersés.

Les tailles des nodules dans les semi-RIPs sont plus de 10 fois plus petites que celles des nodules détectés dans les matériaux Aquivion/S-PEEK. La réticulation des polymères et/ou la compatibilité chimique sont donc des moyens efficaces de limiter la séparation de phase. Quelle que soit la composition des semi-RIPs, l'Aquivion[®] forme alors une phase continue comme l'attestent les mesures de transports d'eau et de protons. Cependant, lorsque la proportion massique en FMD 700 est inférieure à 30 %, le réseau fluoré n'est pas continu et forme des nodules dispersés dans la matrice d'Aquivion[®]. Au-delà de cette proportion, les nodules de FMD 700 percolent et le réseau fluoré devient lui-aussi continu, formant ainsi une morphologie de co-continuité de phases.

Outre des capacités à transporter l'eau et les protons, la membrane polymère doit être stable jusqu'à 120 °C et en présence de composés réducteur et oxydant. Lors de son fonctionnement en pile à combustible, elle peut également être soumise à des attaques de radicaux peroxyde qui sont formés par voie électrochimique ou chimique. Ces attaques peuvent engendrer des coupures de chaînes qui dégradent la membrane et entraînent une diminution de ses performances et de sa durée de vie. Les stabilités thermique et chimique des différents matériaux ont donc été évaluées.

III. Stabilités thermique et chimique

Nous avons étudié indépendamment la stabilité thermique des membranes en absence d'autres composés puis leur stabilité chimique en présence de solution aqueuse oxydante.

III.1. Stabilité thermique

La stabilité thermique des membranes a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) en suivant l'évolution leur masse en fonction de la température qui leur est appliquée (cf. partie expérimentale – § III.3.4.).

III.1.1. Matériaux Aquivion/S-PEEK

Afin d'éliminer les traces d'eau et de solvant résiduels, comme pour les analyses DTMA, une isotherme de 20 min à 120 °C a été effectuée avant d'enregistrer les thermogrammes. La Figure 97 représente les thermogrammes de l'Aquivion® et du S-PEEK. Les différentes pertes de masse sont estimées de manières indépendantes et représentent le pourcentage réel associé à chaque étape de dégradation et non une valeur cumulée.

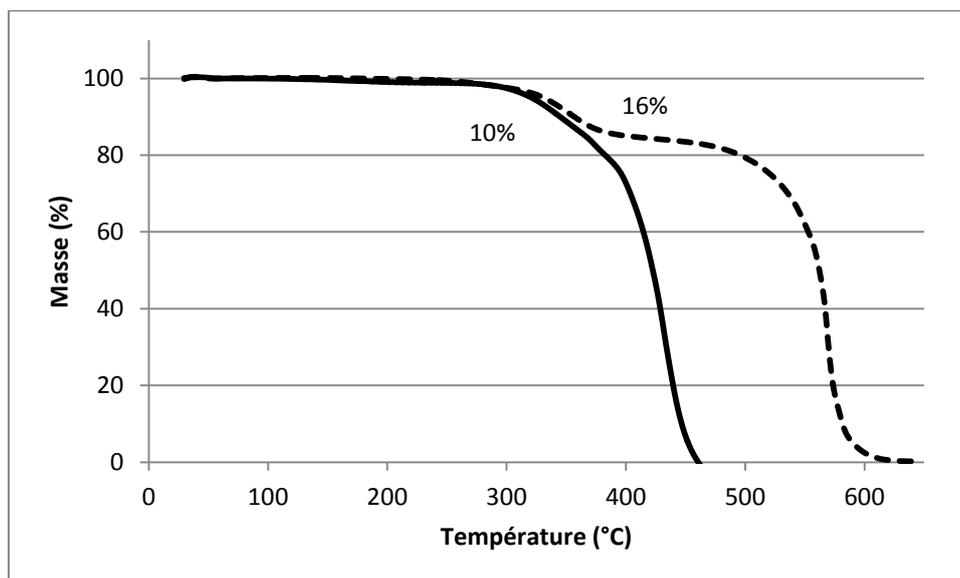


Figure 97 : Perte de masse en fonction de la température de l'Aquivion® (—) et du S-PEEK (- - -) – ATG sous air synthétique (60 mL/min) – Vitesse de balayage = 20 °C/min.

L'Aquivion® et le S-PEEK présentent chacun deux pertes de masse. La première est détectée entre 245 et 360 °C pour l'Aquivion® et entre 250 et 440 °C pour le S-PEEK. Elles correspondent, pour chacun des polymères, à une réaction de désulfonation [195, 196, 197, 198, 199, 200]. Les pertes de masse mesurées, respectivement de 10 et 16 %, sont proches de celles rapportées dans l'état de l'art, de 10 % pour l'Aquivion® [198] et 14 % pour un S-PEEK de

CEI similaire [199], dans ces mêmes gammes de températures. Ces pertes de masse sont proches de la proportion massique de SO₃H calculée à partir des valeurs expérimentales de CEI ($\text{Masse (\%)} = [M_{\text{SO}_3\text{H}} / (1 / \text{CEI}_{\text{exp}})] \times 100$) (Tableau 16), respectivement 12 et 13 %. La seconde perte de masse débute à 365 et 460 °C pour, respectivement, l'Aquivion® et le S-PEEK. Cette seconde perte de masse correspondrait, d'une part, à la dégradation des chaînes pendantes et de la chaîne principale fluorocarbonée de l'Aquivion® [195, 196, 198] et, d'autre part, à la dégradation du squelette carboné aromatique du S-PEEK [199, 200].

Les thermogrammes des matériaux Aquivion/S-PEEK sont présentés sur la Figure 98.

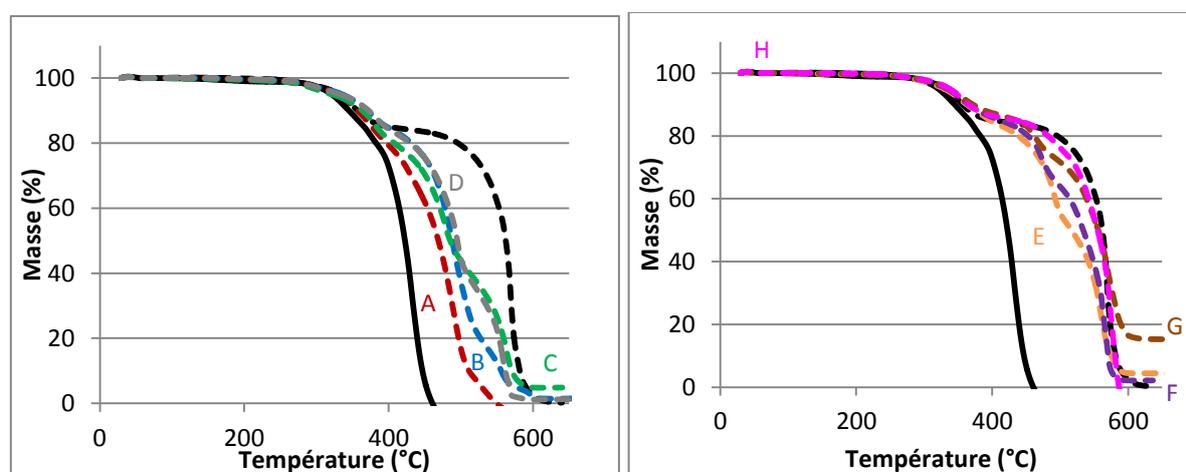


Figure 98 : Perte de masse en fonction de la température de l'Aquivion® (—), du S-PEEK (- - -) et des matériaux Aquivion/S-PEEK (90/10) (A : - - -), (80/20) (B : - - -), (70/30) (C : - - -), (60/40) (D : - - -) (gauche) et (40/60) (E : - - -), (30/70) (F : - - -), (20/80) (G : - - -), (10/90) (H : - - -) (droite) – ATG réalisée sous air synthétique (60 mL/min) – Vitesse de balayage = 20 °C/min.

Quelle que soit leur composition, trois étapes de perte de masse sont détectées. Elles correspondent aux dégradations détectées dans les polyélectrolytes associés. En effet, la première perte de masse, est détectée entre 250 et 430 °C selon les matériaux. Elle est caractéristique de la désulfonation des polyélectrolytes [195, 196, 198, 199, 200]. La perte de masse est comprise entre 11 et 17 % (Tableau 16), soit entre les valeurs mesurées sur l'Aquivion® (10 %) et le S-PEEK (16 %). Pour chaque composition, la perte de masse mesurée correspond à la proportion massique de SO₃H calculée à partir de la CEI expérimentale (Tableau 16). Tous les groupements SO₃H se dégradent donc dans la même gamme de température. Toutefois, il est possible de déterminer la température à laquelle la vitesse de dégradation des fonctions considérées est maximale à partir de la dérivée des thermogrammes (Annexe 3). Les matériaux contenant moins de 50 wt% d'Aquivion® présentent une température maximale égale à celle du S-PEEK, c'est-à-dire 335 °C. Toutefois, lorsque la proportion d'Aquivion®

augmente, cette température augmente également ($T = 375\text{ °C}$) sur les matériaux contenant entre 50 et 90 wt% d'Aquivion[®] (Figure 99). L'ajout de S-PEEK dans l'Aquivion[®] permet d'augmenter la température à laquelle la vitesse de dégradation des SO_3H est maximale.

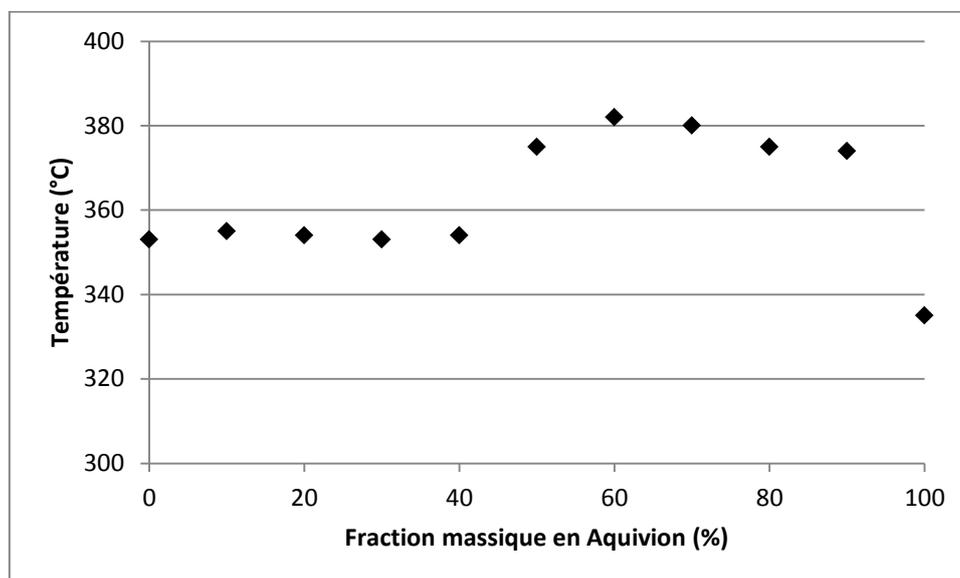


Figure 99 : Température à laquelle la vitesse de dégradation des groupements SO_3H est maximale en fonction de la fraction massique en Aquivion[®] dans les matériaux Aquivion/S-PEEK.

Lorsque la proportion d'Aquivion[®] est supérieure à 50 %, la morphologie des matériaux a été identifiée comme étant une co-continuité des phases (cf. § II.1.). Parallèlement, les analyses DTMA (cf. chapitre 2 – § II.3.1.) ont montré une augmentation de la température de relaxation mécanique des domaines hydrophiles pour ces compositions. Ainsi, ces analyses ATG peuvent indiquer une réticulation entre les fonctions acide sulfonique de ces polymères (anhydride acide). Les SO_3H impliqués dans cette réticulation se dégraderaient alors à plus haute température. De plus, les thermogrammes de ces matériaux Aquivion/S-PEEK ne correspondent pas une simple combinaison linéaire des thermogrammes des polyélectrolytes pris individuellement (Annexe 4). Ainsi, l'hypothèse d'interaction entre les polymères dans ces matériaux semble confortée par ces analyses.

La seconde perte de masse est détectée entre 370 et 415 °C. Elle augmente de 6 à 79 % avec la proportion d'Aquivion[®] (Tableau 16). Cette perte de masse correspond quasiment à la proportion d'Aquivion[®] présente dans le matériau à laquelle a été soustraite la proportion massique de SO_3H . Ainsi la perte de masse est, par exemple, égale à 19 % pour l'Aquivion/S-PEEK (20/80) et de 67 % pour l'Aquivion/S-PEEK (70/30). Cette perte de masse a donc été attribuée à la dégradation de la chaîne fluorocarbonée de l'Aquivion[®] [195, 196, 198].

Enfin, la dernière perte de masse est détectée à partir de 410 °C. Comprise entre 7 à 79 % (Tableau 16), elle augmente avec la proportion de S-PEEK. Comme précédemment, la perte

de masse est assez proche de la proportion du S-PEEK (26 % pour l'Aquivion/S-PEEK (70/30) et 64 % pour l'Aquivion/S-PEEK (30/70)). Cette dernière perte de masse est caractéristique de la dégradation de la chaîne carbonée aromatique du S-PEEK [199, 200].

Le Tableau 16 récapitule les différentes dégradations des matériaux, ainsi que leur perte de masse associée.

Tableau 16 : Pertes de masses (%) théoriques et expérimentales lors des différentes dégradations thermiques détectées sur les matériaux Aquivion/S-PEEK.

Composition massique Aquivion/S- PEEK	Dégradation des SO ₃ H (%)		Dégradation de la chaîne fluorocarbonée (Aquivion®) (%)		Dégradation de la chaîne carbonée aromatique (S- PEEK) (%)	
	Théo.	Exp.	Théo.	Exp.	Théo.	Exp.
100/0	12	10	88	90	/	/
90/10	11	14	80	79	9	7
80/20	13	14	70	70	17	16
70/30	11	15	62	59	27	26
60/40	12	14	53	50	35	36
50/50	11	16	45	47	44	47
40/60	12	14	35	35	53	51
30/70	11	13	27	23	62	64
20/80	10	12	18	17	72	71
10/90	9	15	9	6	82	79
0/100	13	16	/	/	87	84

Ainsi, la stabilité thermique des matériaux Aquivion/S-PEEK est essentiellement limitée par la réaction de désulfonation qui se produit à 245 °C pour l'Aquivion® et 250 °C pour le S-PEEK. Par contre, la réticulation entre les polyélectrolytes dans les matériaux contenant majoritairement de l'Aquivion® permet d'augmenter le domaine de stabilité thermique des matériaux d'une quarantaine de degrés.

III.1.2. Architecture semi-RIP

Aucun prétraitement thermique n'a été réalisé avant d'enregistrer les thermogrammes des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 et S-PEEK/FMD 700. Une première perte de masse comprise entre 1 à 8 % est détectée entre 20 et 180 °C, et correspond à l'évaporation de l'eau et du solvant (DMAc) résiduel.

Les thermogrammes du réseau simple FMD 700 et des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 et S-PEEK/FMD 700 sont présentés sur la Figure 100. Deux étapes de pertes de masse associées à la dégradation des différentes fonctions chimiques du réseau fluoré et du polyélectrolyte associé sont détectées (Tableau 17).

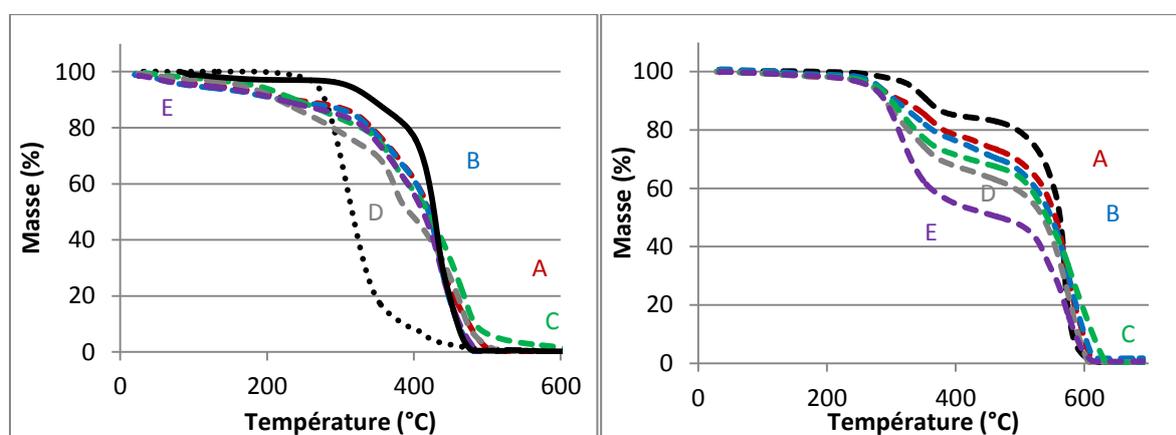


Figure 100 : Perte de masse en fonction de la température de l'Aquivion® (—), du S-PEEK (- - -), du réseau simple FMD 700 (- . -) et des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (gauche) et S-PEEK/FMD 700 (droite) (90/10) (A : - - -), (80/20) (B : - . -), (70/30) (C : - - -), (60/40) (D : - . -) et (50/50) (E : - - -) – ATG réalisée sous air synthétique (60 mL/min) – Vitesse de balayage = 20 °C/min.

Le réseau simple fluoré ne présente qu'une seule étape de dégradation qui débute à 220 °C. Elle correspondrait à la dégradation de la chaîne fluorocarbonée [201].

La première perte de masse est détectée entre 220 et 410 °C pour les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 et entre 220 et 440 °C pour les semi-RIPs S-PEEK/FMD 700. Elle s'accompagne d'une perte de masse proche de la fraction massique en FMD 700 présente dans les matériaux. Par exemple, elle est égale à 25 % pour le semi-RIP Aquivion/FMD 700 (80/20) et à 50 % pour le (50/50) (Tableau 17). De la même manière, cette perte de masse est de 35 % pour le semi-RIP S-PEEK/FMD 700 (70/30) et 48 % la composition (50/50). Par contre, cette perte de masse peut aussi correspondre à la désulfonation du polyélectrolyte qui est détectée dans la même gamme de température. Ainsi, elle serait caractéristique de la désulfonation de l'Aquivion® [195, 196, 198] et du S-PEEK [199, 200], combinée à la dégradation

du réseau fluoré [201]. Ces deux dégradations étant détectées à des températures proches, il est difficile de les dissocier dans les semi-RIPs.

La seconde perte de masse détectée dans les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 a été attribuée à la dégradation de la chaîne fluorocarbonée de l'Aquivion® [195, 196, 198] car elle débute à partir de 365 °C. Sa perte de masse varie de 48 à 76 % et est équivalente à la proportion massique d'Aquivion® dans les matériaux (72 % pour le semi-RIP Aquivion/FMD 700 (80/20) et 48 % pour le (50/50)) (Tableau 17). Pour les semi-RIPs S-PEEK/FMD 700, cette seconde perte de masse commence à partir de 460 °C et a été attribuée à la dégradation de la chaîne carbonée aromatique du S-PEEK [199, 200]. En effet, dans ces matériaux également, la perte de masse correspond quasiment à la proportion en S-PEEK (72 % et 49 % pour, respectivement, les semi-RIP S-PEEK/FMD 700 (90/10) et (50/50)) (Tableau 17).

Le Tableau 17 regroupe les pertes de masse associées aux différentes dégradations thermiques subies par les semi-RIPs.

Tableau 17 : Pertes de masse associées aux différentes dégradations thermiques enregistrées sur les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 et S-PEEK/FMD 700.

Composition massique Polyélectrolyte/FMD 700		100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	0/100
Polyélectrolyte	Dégradation (%)							
Aquivion	SO ₃ H et réseau FMD 700	10	20	25	37	40	50	100
	Chaîne fluorocarbonée de l'Aquivion®	90	76	72	62	55	48	/
S-PEEK	SO ₃ H et réseau FMD 700	16	24	29	35	36	48	100
	Chaîne carbonée aromatique du S-PEEK	84	72	68	62	61	49	/

Contrairement aux matériaux Aquivion/S-PEEK, la dégradation du réseau fluoré intervenant à 220 °C est la première étape de dégradation. Elle n'est pas modifiée par la présence du polyélectrolyte. Malgré tout, le domaine de stabilité thermique des matériaux que nous avons élaboré est adapté pour l'application visée.

III.2. Stabilité chimique

La stabilité chimique a été évaluée par le suivi de la masse des matériaux en fonction du temps d'immersion dans une solution oxydante de Fenton (H₂O₂ à 30 % + FeSO₄ 2.10⁻³ mol/L) à 80 °C. Il est à noter que ces concentrations sont similaires à celles généralement reportées dans la littérature [202, 203] mais la température est plus élevée dans nos conditions

afin d'accélérer la dégradation des matériaux, est supérieure. Ce protocole est donc très agressif et il a été choisi pour discriminer rapidement les membranes à tester ensuite en pile à combustible. Nous avons juste suivi la masse des matériaux pour caractériser leur dégradation, mais pour être plus complet, il faudrait compléter ces mesures par des caractérisations de structure chimique (cf. partie expérimentale – § III.6.).

III.2.1. Matériaux Aquivion/S-PEEK

L'évolution du rapport m_t/m_0 , est reportée en fonction du temps sur la Figure 101. m_t est la masse de l'échantillon après un temps t d'immersion dans la solution de Fenton et m_0 sa masse initiale après l'avoir préalablement immergé dans l'eau jusqu'à saturation à 80 °C. Les matériaux ont été immergés au maximum 1200 h dans la solution oxydante.

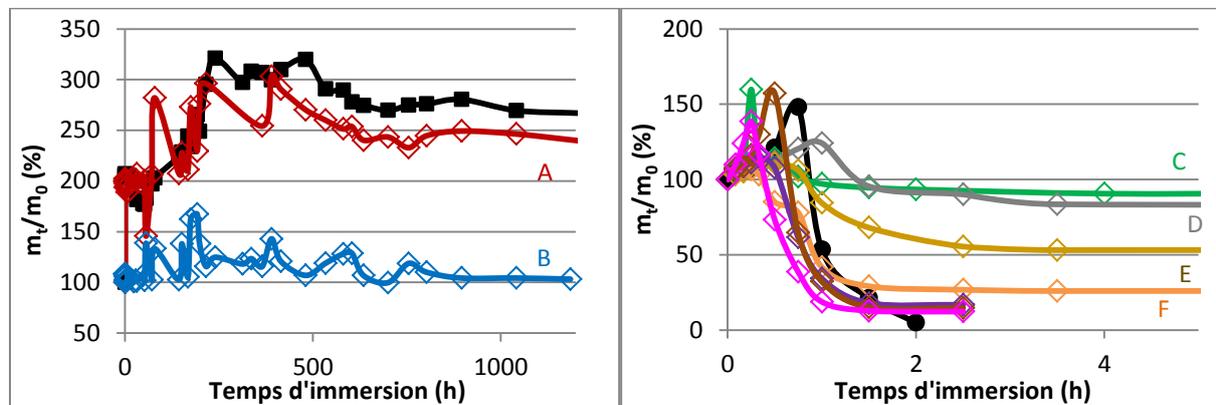


Figure 101 : Rapport (m_t/m_0) en fonction du temps d'immersion dans une solution de Fenton à 80 °C de (à gauche) l'Aquivion® (-■-) et des matériaux Aquivion/S-PEEK (90/10) (A : -◇-) et (80/20) (B : -◇-) et (à droite) le S-PEEK (-●-) et les matériaux Aquivion/S-PEEK (70/30) (C : -◇-), (60/40) (D : -◇-), (50/50) (E : -◇-), (40/60) (F : -◇-), (30/70) (-◇-), (20/80) (-◇-), (10/90) (-◇-).

L'Aquivion® gonfle jusqu'à 320 wt% de sa masse initiale au cours des 240 premières heures d'immersion dans une solution de Fenton. Ainsi, bien que la membrane ait été gonflée à saturation d'eau au préalable, elle prend de la masse lors de son immersion dans la solution oxydante. Les cavités présentes dans l'échantillon (Figure 102), peuvent se remplir de solution de Fenton ce qui expliquerait ce gonflement.

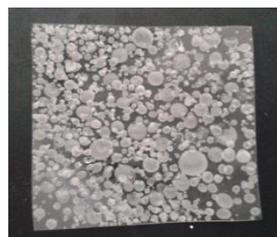


Figure 102 : Photographie d'une membrane d'Aquivion® après 100 h d'immersion dans la solution de Fenton à 80°C.

La prise de masse diminue ensuite pour se stabiliser (270 wt%) après 700 h et cela jusqu'à l'arrêt de la mesure (1200 h). La membrane reste manipulable tout le long du test. Ainsi, il n'y a aucune preuve de la dégradation sévère de la structure chimique du ionomère Aquivion[®] même si son aspect macroscopique est modifié.

La dégradation du S-PEEK est, par contre, plus rapide. Une prise en masse de 148 % est mesurée après seulement 45 min d'immersion. Le rapport (m_t/m_0) diminue ensuite pour devenir inférieur à 1 après 60 min, ce qui est caractéristique d'une perte de masse. La membrane se désagrège alors en plusieurs morceaux et n'est plus manipulable. Ce résultat est cohérent puisque les S-PEEK sont sensibles aux attaques des radicaux [²⁰⁴]. Plus aucun morceau de S-PEEK n'est observé dans une solution de Fenton après 2 h.

Lorsque les membranes Aquivion/S-PEEK contiennent 80 wt% ou plus d'Aquivion[®], elles sont stables durant au moins 1200 h, comme l'Aquivion[®]. La prise en masse initiale de l'Aquivion/S-PEEK (90/10) est similaire à celle de l'Aquivion[®] (environ 300 %). Par contre, celle de l'Aquivion/S-PEEK (80/20) est deux fois plus faible (140 %). Ces prises en masse diminuent ensuite et se stabilisent après 800 h et cela jusqu'à la fin de la mesure à, respectivement 240 et 110 %. Des bulles sont également détectées et les membranes restent autosupportées. L'Aquivion[®] doit donc être continu ce qui est en accord avec la morphologie déterminée précédemment pour ces compositions (cf. § II.1.). Cependant, il est difficile de savoir si le S-PEEK présent dans le matériau se dégrade. En effet, la perte de masse qu'engendrerait sa dégradation, si elle a lieu, doit être masquée par le gonflement des matériaux.

Lorsque les membranes contiennent moins de 70 % d'Aquivion[®], une prise en masse initiale est toujours détectée mais celle-ci est moins importante (160 % pour l'Aquivion/S-PEEK (70/30) et 117 % pour le (30/70)). La valeur de cette prise en masse ne semble pas être directement liée à la proportion en S-PEEK. Ensuite, le rapport (m_t/m_0) devient inférieur à 100 %, ce qui est caractéristique d'une perte de masse, pour un temps d'immersion compris entre 30 et 75 min. Les matériaux contenant entre 30 et 60 wt% de S-PEEK se brisent en morceaux, mais un résidu est toujours présent, et les rapports (m_t/m_0) se stabilisent après 3 h d'immersion et cela jusqu'au terme de la mesure. Les membranes Aquivion/S-PEEK (30/70), (20/80) et (10/90) sont totalement dissoutes après 150 min d'immersion. Plus la proportion en Aquivion[®] augmente, plus la masse de résidus est importante et leur aspect ressemble macroscopiquement à celui de l'Aquivion[®]. La masse sèche de résidu est difficile à quantifier de façon précise (possible perte de morceaux d'échantillon, présence de solution de Fenton

dans le matériau) mais celle-ci est tout de même proche de celle de l'Aquivion® dans le matériau (respectivement 79, 65 et 22 wt% pour les matériaux (80/20), (60/40) et (40/60)). Le S-PEEK semble se dégrader et seule une phase d'Aquivion® reste solide. Lorsque la proportion de S-PEEK est supérieure à 50 %, le S-PEEK serait donc la phase continue contenant des nodules d'Aquivion®, comme cela a été conclu lors de l'étude de la morphologie (cf. § II.1.).

Lorsque les membranes contiennent plus de 20 wt% de S-PEEK, leur stabilité (temps après lequel (m_t/m_0) devient inférieur à 100 %) dans une solution de Fenton est proche de celle du S-PEEK, même si un résidu est toujours présent pour les matériaux contenant entre 30 et 70 wt% de S-PEEK. Lorsqu'elles contiennent moins de 20 wt% de S-PEEK, les membranes restent entières et semblent stables au moins jusqu'à 1200 h. Cette durée de stabilité est plus élevée que celles qui ont été rapportées dans la littérature pour des mélanges entre 60 et 95 % de PFSA associé avec un PBI [205] ou un S-PEEK [206]. Une perte de masse (rapport (m_t/m_0) inférieur à 100 %) avait alors été observée après seulement 10 h d'immersion dans une solution de Fenton (3 % H₂O₂ + FeSO₄ – 68 et 80 °C).

III.2.2. Architecture semi-RIP

L'évolution au cours du temps de la masse des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 immergés dans une solution oxydante est présentée sur la Figure 103. Les mesures ont été réalisées sur un temps maximum de 1200 h.

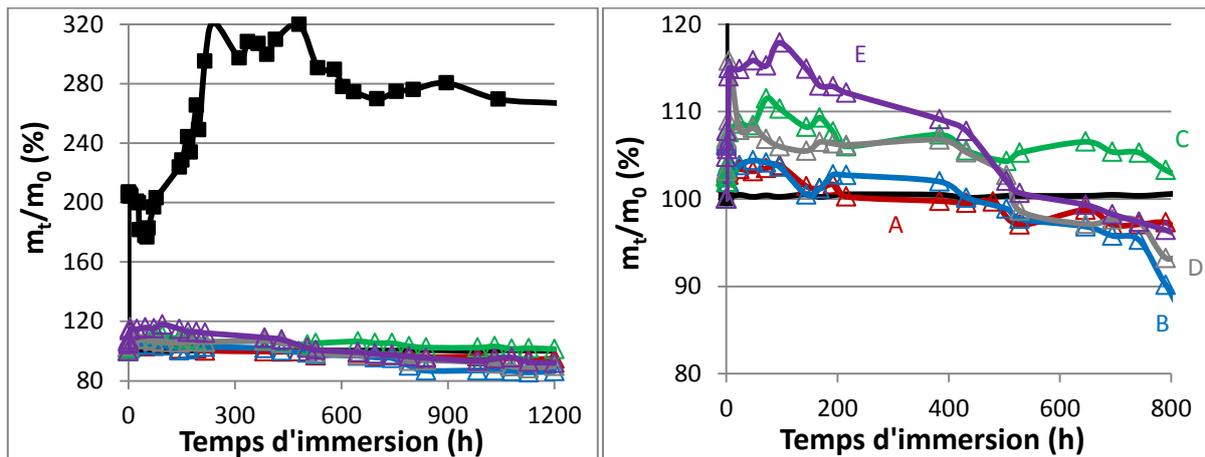


Figure 103 : Rapport (m_t/m_0) en fonction du temps d'immersion dans une solution de Fenton à 80 °C de l'Aquivion® (-■-), du réseau simple FMD 700 (—) et des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (90/10) (A : -△-), (80/20) (B : -△-), (70/30) (C : -△-), (60/40) (D : -△-) et (50/50) (E : -△-).

Le rapport (m_t/m_0) du réseau FMD 700 reste constant à 100%. Ce réseau ne gonfle donc pas et ne se dégrade pas au contact de la solution de Fenton.

Les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (90/10), (70/30) et (50/50) subissent, dans un premier temps, une prise en masse respectivement 104, 111 et 118 % qui augmente donc légèrement avec la fraction massique en FMD 700. Ce gonflement initial peut être expliqué par une dégradation des nœuds de réticulation entraînant ainsi l'augmentation de la prise en masse en eau des matériaux [207, 208]. Cette explication peut également être appliquée aux matériaux Aquivion/S-PEEK dans le cas où l'hydrolyse de l'anhydride acide ne serait pas totale. Cette prise en masse reste néanmoins très inférieure à celle de l'Aquivion® (320 %). Le rapport (m_t/m_0) des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 diminue ensuite progressivement. Il devient inférieur à 100 %, après 430 h d'immersion pour les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (90/10) et (80/20), et après 530 h pour les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (60/40) et (50/50). Seul le semi-RIP Aquivion/FMD 700 (70/30) a un temps de stabilité proche à ceux de l'Aquivion® et du réseau FMD 700 (au moins 1200 h). Cependant, les pertes de masses mesurées sur ces semi-RIPs sont faibles puisque comprises entre 5 et 13 % après 1200 h. Contrairement à l'Aquivion®, les matériaux ne présentent pas de bulles en surface. Ils restent également autosupportés. Ces durées de stabilité sont cohérentes puisque nous avons associé deux polymères qui s'avèrent très stables dans la solution de Fenton et cette stabilité est donc conservée. Par contre, le réseau fluoré joue bien ici son rôle : il limite le gonflement du polyélectrolyte par la solution aqueuse. Ces durées de stabilité sont largement supérieures à celles mesurées, dans les mêmes conditions oxydantes, sur des semi-RIPs Nafion/PVdF. Dans ce cas, la durée de stabilité évaluée à partir du moment où la membrane se brise, est, en effet, seulement de 70 h [209].

La Figure 104 résume la durée de stabilité chimique des matériaux à base de S-PEEK.

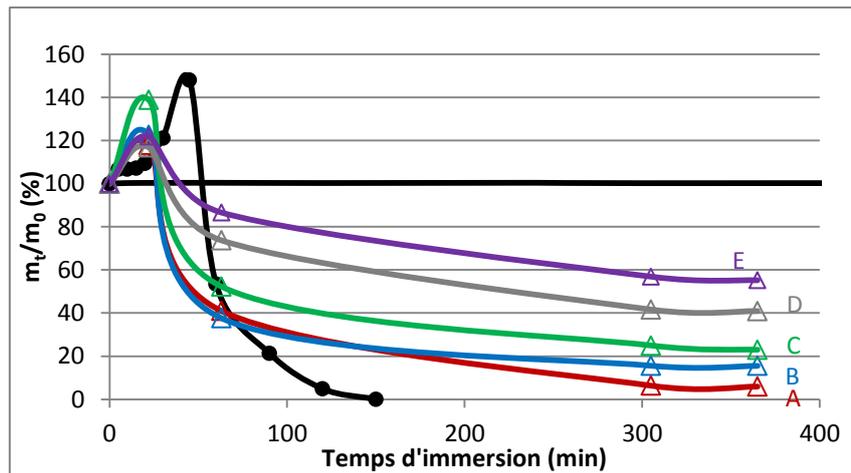


Figure 104 : Rapport (m_t/m_0) en fonction du temps d'immersion dans une solution de Fenton à 80 °C du S-PEEK (-●-), du réseau simple FMD 700 (—) et des semi-RIPs S-PEEK/FMD 700 (90/10) (A : -△-), (80/20) (B : -△-), (70/30) (C : -△-), (60/40) (D : -△-) et (50/50) (E : -△-).

Les semi-RIPs S-PEEK/FMD 700 ont tous le même comportement dans la solution de Fenton que le S-PEEK. Dans un premier temps, la masse de tous les matériaux augmente de 120 à 150 wt%. Le rapport (m_t/m_0) diminue ensuite pour devenir inférieur à 100 % après environ 60 min d'immersion. Les matériaux se désagrègent alors en plusieurs morceaux. Cela est cohérent car les polymères hydrogénés sont beaucoup plus sensibles aux attaques radicalaires que les PFSA. Contrairement à ce qui était escompté, le réseau fluoré ne permet pas de protéger le S-PEEK de ces attaques. La masse du résidu correspond approximativement à celle du réseau de FMD 700 dans le matériau, et cela pour toutes les compositions (6 % pour le semi-RIP S-PEEK/FMD 700 (90/10) et 55 % pour le (50/50)). Le S-PEEK est continu dans les matériaux, ce qui est en accord avec les mesures de conductivités protoniques. Afin de confirmer ces observations, l'étude de la morphologie des semi-RIPs S-PEEK/FMD 700 sera nécessaire.

III.3. Conclusion sur les stabilités

Les analyses thermogravimétriques ont permis de déterminer que la réaction de désulfonation des polyélectrolytes, détectée vers 250 °C et la dégradation du réseau fluoré, détectée à 220 °C, sont, respectivement, responsables de la limite de stabilité thermique des matériaux Aquivion/S-PEEK et semi-RIPs. L'ajout d'un réseau fluoré n'a pas permis d'augmenter cette température de dégradation. Malgré tout, ces matériaux sont suffisamment stables pour être utilisés entre 100 et 120 °C.

Les études de dégradation en milieu oxydant ont montré que le réseau fluoré ne protège pas efficacement le S-PEEK des agressions radicalaires. Ainsi, les semi-RIP à base de S-PEEK,

ont un temps de stabilité similaire à celui du polyélectrolyte seul (1 h). Par contre, les semi-RIPs à base d'Aquivion® présentent une stabilité chimique intéressante (supérieure à 400 h). Les membranes Aquivion/S-PEEK sont stables plus de 1200 h lorsqu'elles contiennent 80 wt% et plus d'Aquivion®. Les matériaux à base d'Aquivion® ont donc la stabilité chimique requise pour l'application visée.

V. Conclusion

Les deux séries de matériaux dont l'élaboration a été décrite dans le chapitre 2, ont été caractérisées de façon approfondie. L'ensemble de ces caractérisations est résumé dans le Tableau 18. Cette synthèse permet d'avoir une vision globale en vue de sélectionner les matériaux qui seront ensuite testés comme membrane en pile à combustible.

Tableau 18 : Tableau récapitulatif des différentes propriétés des matériaux Aquivion/S-PEEK et des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 et S-PEEK/FMD 700.

Caractérisations		Aquivion	S-PEEK	FMD 700	Aquivion/S-PEEK	Semi-RIPs	
						Aquivion/ FMD700	S-PEEK/ FMD 700
CEI (mmol/g)		1,33	1,50	/	1,1-1,6	0,87-1,4	0,9-1,5
λ	Tamb	15*-26**	8*-13**	0	9-20	13-21	10-12
	T = 80 °C	19*- 129**	30*-45**	0	27-45	44-88	35-41
σ (mS/cm)	Eau liquide	3	0,1	/	0,3-1,2	0,4-2	0,06-0,2
	Eau vapeur	2-16	0,04-2	/	0,1-16	2-24	/
De (cm ² /s)		$1,4 \cdot 10^{-7}$ - $2,7 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$ - $2 \cdot 10^{-7}$	/	$2,7 \cdot 10^{-8}$ - $2,7 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$ - $2,6 \cdot 10^{-6}$	/
Ke		0,05- 0,01	0,15-0,04	/	0,05-0,01	/	/
Stabilité	thermique (°C)	245	250	220	252-312	220	220
	chimique (h)	1200	1,25	1200	0,3-1200	430-530	1

(*) Prise en eau d'une membrane réalisée 24 h à 120 °C (**) Prise en eau d'une membrane réalisée 2 h à 60 °C et 1 h à 120 °C

La caractérisation des propriétés de transports d'eau a permis de montrer que la majorité des sites ioniques a été régénérée lors du traitement acide et qu'ils sont accessibles aussi bien dans les semi-RIPs que dans les matériaux Aquivion/S-PEEK. Toutes les caractérisations confirment que la phase hydrophile contenant les sites ioniques est toujours continue, ce qui est une condition indispensable, notamment pour la conductivité protonique. Dans les matériaux Aquivion/S-PEEK contenant plus de 50 wt% d'Aquivion[®], les phases riches en S-PEEK, d'une part, et en Aquivion[®] d'autre part, sont toutes les deux continues. Ces matériaux ont alors des propriétés de transport d'eau et de protons similaires à celles de l'Aquivion[®]. Lorsque la proportion en Aquivion[®] est minoritaire, la phase riche en S-PEEK reste continue et des nodules d'Aquivion[®] y seraient dispersés. La séparation de phase des semi-RIPs est moins prononcée du fait de la réticulation du réseau fluoré (quelques centaines de nanomètres). L'Aquivion[®] forme une phase continue dans les semi-RIPs Aquivion/FMD 700. Cependant lorsque sa proportion massique est inférieure à 30 %, le réseau fluoré y est dispersé sous forme des nodules alors qu'il forme aussi une phase continue quand sa proportion massique est supérieure à 30 wt%.

Alors que la prise en eau des Aquivion/S-PEEK est proche de celles de l'Aquivion[®] et du S-PEEK, leurs valeurs de λ sont similaires à ceux des semi-RIPs à base de S-PEEK et inférieures à ceux des semi-RIPs Aquivion/FMD 700. L'introduction du réseau neutre fluoré FMD 700 dans les polyélectrolytes diminue le nombre moyen de molécules d'eau par site hydrophile. Tous ces matériaux ont une capacité d'échange ionique supérieure ou égale à celle du Nafion[®] (0,9 mmol/g) et couvrent une large gamme s'étendant de 0,87 à 1,62 mmol/g, ce qui, en termes de densité de sites SO₃H, est intéressant. Les propriétés de transport de l'eau et des protons des Aquivion/S-PEEK sont meilleures que celles du S-PEEK et du même ordre de grandeur de celle de l'Aquivion[®] pour une proportion en Aquivion[®] supérieure ou égale à 80 wt%. Par contre, celles des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 dépendent de la proportion en réseau fluoré.

Enfin, concernant leur stabilité en conditions agressives, l'introduction du réseau fluoré dans le polyélectrolyte ne ralentit pas la dégradation thermique des groupements SO₃H. Par contre, la présence de ponts -S-O-S- dans les matériaux Aquivion/S-PEEK provoquerait l'augmentation de leur température de dégradation et donc la stabilité thermique de ces membranes au-delà de 250 °C. Parallèlement, les Aquivion/S-PEEK contenant au moins 80 wt% d'Aquivion[®] ont une stabilité en solution oxydante similaire à celle l'Aquivion[®] (au moins 1200 h). Comme les semi-RIPs à base de S-PEEK ont une durée de stabilité de

seulement 60 min, ils n'ont pas été testés en pile à combustible. Par contre, les semi-RIPs à base d'Aquivion[®] sont stables plus de 400 h.

A la lumière de ces caractérisations et des résultats des analyses thermomécaniques développées dans le chapitre 1, nous avons choisi de tester en pile à combustible les matériaux Aquivion/S-PEEK de composition (90/10), (85/15) et (80/20) ainsi que les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 de composition (90/10) et (80/20) Les résultats obtenus dans différentes conditions de tests sont présentés dans le dernier chapitre.

-
- ¹⁸¹ A. Kusoglu, Y. Tang, M. Lugo, A.M. Karlsson, M.H. Santare, S. Cleghorn, W.B. Johnson, *Journal of Power Sources*, 195, (2010), 483-492
- ¹⁸² A. Kusoglu, A.M. Karlsson, M.H. Santare, S. Cleghorn, W.B. Johnson, *Journal of Power Sources*, 161, (2006), 987-996
- ¹⁸³ A.K. Sutor, P. Huguet, A. Morin, G. Gebel, T.S. Le, S. Deabate, *Fuel Cells*, 12, (2012), 162-168
- ¹⁸⁴ S. Kaliaguine, S.D. Mikhailenko, K.P. Wang, P. Xing, G. Robertson, M. Guiver, *Catalysis Today*, 82, (2003), 213-22
- ¹⁸⁵ V. Delhorbe, S.R. Reijerkerk, C. Cailleteau, M. Bathfield, L. Chikh, F. Gouanve, L. Ogier, E. Espuche, B. Ameduri, S. Vidal, G. Gebel, A. Morin, O. Fichet, *Journal of Membrane Science*, 429, (2013), 168-180
- ¹⁸⁶ Z. Peng, Thèse de doctorat, Ecole Supérieure Nationale de Chimie, Montpellier, 2012
- ¹⁸⁷ T.F. Fuller, J. Newman, *Journal of Electrochemical Society*, 139, (1992), 1332-1337.
- ¹⁸⁸ M. Ise, K.D. Kreuer, J. Maier, *Solid State Ionics*, 125, (1999), 13-223
- ¹⁸⁹ Z. Luo, Z. Chang, Y. Zhang, Z. Liu, and J. Li, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, (2010), 3120-3124
- ¹⁹⁰ F. Meier, G. Eigenberger, *Electrochimica Acta*, 49, (2004), 1731-1742
- ¹⁹¹ Th.A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio, S. Gottesfeld, *Electrochimica Acta*, 40, (1995), 297-302
- ¹⁹² Z. Peng, A. Morin, P. Huguet, P. Schott, J. Pauchet, *Journal of Physical Chemistry B*, 115, (2011), 12835-12844
- ¹⁹³ K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chemical Reviews*, 104, (2004), 4637-4678
- ¹⁹⁴ U. Gedde, *Polymer Physics*, Edition Chapman et Hall, 1995, 249
- ¹⁹⁵ S.H. De Almeida, Y. Kawano, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 58, (1999), 569-577
- ¹⁹⁶ I.D. Stefanithis, K.A. Mauritz, *Macromolecules*, 23, (1990), 2397-2402
- ¹⁹⁷ E. Moukheiber, G. De Moor, L. Flandin, C. Bas, *Journal of Membrane Science*, 389, (2012), 294-304
- ¹⁹⁸ S.R. Samms, S. Wasmus, R.F. Savinell, *Journal of Electrochemical Society*, 143, (1996), 1498-1504
- ¹⁹⁹ P. Knauth, H. Hou, E. Bloch, E. Sgreccia, M.L. Di Vona, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92, (2011), 361-365
- ²⁰⁰ L. Di Vona, E. Sgreccia, S. Licocchia, G. Alberti, L. Tortet, P. Knauth, *Journal of Physical Chemistry B*, 113, (2009), 7505-7512
- ²⁰¹ R. Bongiovanni, A. Medici, A. Zompatori, S. Garavaglia, C. Tonelli, *Polymer International*, 61, (2012), 65-73
- ²⁰² B. Zhou, H. Pu, H. Pan, D. Wan, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, (2011), 6809-6816
- ²⁰³ H. Pan, H. Pu, D. Wan, M. Jin, Z. Chang, *Journal of Power Sources*, 195, (2010), 3077-3083
- ²⁰⁴ O. Okada, K. Yokoyama, *Fuel Cells*, 1, 2001, 72-77
- ²⁰⁵ H. Pu, L. Lou, Y. Guan, Z. Chang, D. Wan, *Journal of Membrane Science*, 415-416, (2012), 496-503
- ²⁰⁶ A.K. Mishra, N.H Kim, D. Jung, J.H. Lee, *Journal of Membrane Science*, 458, (2014), 128-135
- ²⁰⁷ J. Qiao, T. Hamaya, T. Okada, *Polymer*, 46, (2005), 10809-10816
- ²⁰⁸ V. Delhorbe, X. Thiry, C. Cailleteau, E. Mourier, M. Bathfield, L. Chikh, O. Fichet, B. Ameduri, R. Mercier, S. Vidal, L. Augier, E. Espuche, F. Gouanvé, G. Gebel, A. Morin, *Journal of Membrane Science*, 389, (2012), 57-66
- ²⁰⁹ Z. Zhao, H. Pu, Z. Chang, H. Pan, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, (2014), 6657-6663

Chapitre 4 : Applications

I. Méthodes de caractérisations électrochimiques des PEMFC.....	170
II. Caractérisation en pile à combustible PEMFC.....	172
II.1. Cellule PEMFC et Assemblage Membrane/Electrode	172
II.2. Conditions expérimentales	173
III. Résultats expérimentaux.....	175
III.1. Performances sous dioxygène.....	176
III.2. Performances sous air	181
III.2.1. Membrane Aquivion/S-PEEK.....	183
III.2.2. Membrane semi-RIPs Aquivion/FMD 700	184
III.2. 3. Comparaison aux membranes commerciales	185
III.2.4. Effet de la température de fonctionnement	185
IV. Conclusion.....	192

Ce chapitre est dédié à la caractérisation en pile à combustible des membranes Aquivion/S-PEEK et des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 dont la synthèse et les propriétés ont été décrites dans les chapitres 2 et 3. Les différentes techniques de caractérisations électrochimiques seront décrites dans un premier temps, puis les résultats obtenus en pile à combustible seront présentés.

I. Méthodes de caractérisations électrochimiques des PEMFC

Les phénomènes mis en jeu lors du fonctionnement d'une PEMFC sont complexes. La méthode d'évaluation des performances des matériaux que nous avons utilisée, est donc tout d'abord présentée afin de mieux comprendre ensuite les résultats obtenus avec les membranes développées dans ce travail.

La courbe de polarisation constitue un moyen simple et rapide pour évaluer les performances d'une pile. Elle est obtenue en enregistrant la tension de la pile en fonction de la densité de courant qui lui est appliquée, ou inversement, en mesurant le courant en fonction de la tension appliquée. Ces courbes de polarisation sont généralement enregistrées de façon dynamique, c'est-à-dire en faisant varier continûment le courant ou la tension, mais il est également possible de les enregistrer en fonctionnement statique (courant ou tension constante) afin de mieux caractériser le fonctionnement de la pile dans des conditions précises. Ces courbes de polarisation sont souvent décomposées en trois parties distinctes [210, 211], chacune étant associée à un phénomène prépondérant : la résistance d'activation, la résistance ohmique ou la résistance au transport de masse (Figure 105).

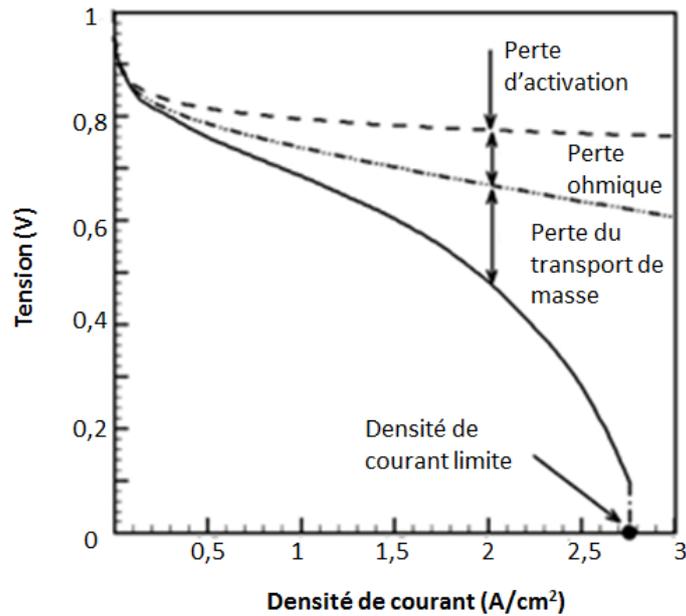


Figure 105 : Représentation schématique d'une courbe de polarisation [212].

La première partie des courbes se caractérise par une chute rapide de la tension (généralement entre 1 et 0,8 V) à faible densité de courant. Cette diminution est principalement due à la résistance d'activation ou de transfert de charges des réactions électrochimiques. En effet, une barrière de potentiel doit être franchie pour permettre le transfert de charge à la surface du catalyseur. Cette barrière dépend de l'activité des espèces impliquées dans les réactions électrochimiques, et principalement de la surface active de catalyseur (Platine) et de son activité électrocatalytique. Dans la pile PEMFC, la réduction du dioxygène à la cathode est la réaction limitante par rapport à celle de l'oxydation du dihydrogène.

La seconde partie de la courbe de polarisation correspond principalement à la chute ohmique induite par l'ensemble des résistances des matériaux (électrodes et membrane) de l'assemblage membrane/électrode (AME), de la cellule de test et des différentes interfaces. Le plus souvent, la résistance de la membrane est prédominante.

Enfin la dernière partie de la courbe de polarisation, à forte densité de courant, correspond à la résistance du transport des réactifs jusqu'aux sites catalytiques. Généralement, ces pertes sont liées à la limitation du transport du dioxygène amplifiée par la présence d'eau produite au cours de la réaction électrochimique qui gêne l'arrivée du réactif.

II. Caractérisation en pile à combustible PEMFC

Avant la réalisation des tests à proprement parler, il a fallu réaliser l'Assemblage Membrane/Electrode (AME) à partir des membranes préalablement synthétisées. Ainsi, les conditions de fonctionnement ont dû être déterminées afin d'obtenir une étude complète des performances dans différentes conditions (température, pression, nature du comburant), tout en gardant l'intégrité mécanique des membranes.

II.1. Cellule PEMFC et Assemblage Membrane/Electrode

L'assemblage membrane/électrode a été testé dans une monocellule PEMFC de 5 cm² de surface active. La monocellule utilisée est constituée de plusieurs éléments répartis symétriquement (Figure 106) :

- les plaques monopolaires en graphite entre lesquelles se trouve l'AME. Elles permettent d'alimenter toute la surface de l'AME en gaz réactifs
- les plaques collectrices qui sont recouvertes d'or et qui assurent le contact électrique entre le système électrique et les plaques monopolaires
- les plaques isolantes qui, comme leur nom l'indique, servent à isoler électriquement les éléments en contact électrique avec les électrodes des plaques de serrage.
- les plaques de serrage qui permettent d'imposer une contrainte de compression à l'ensemble des éléments en appliquant un couple de serrage sur des tirants.

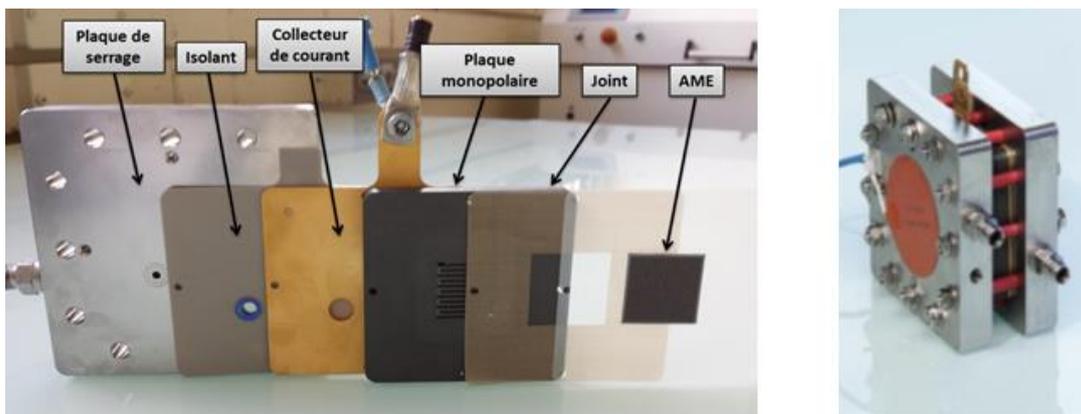


Figure 106 : Photographies des différents composants d'une monocellule PEMFC non assemblée (gauche) et assemblée (droite).

Les tests ont été réalisés sur des membranes d'environ 20 μm d'épaisseur car il s'agit de l'épaisseur des membranes de référence actuelles dans ce domaine. La diminution de l'épaisseur des membranes a pour but d'améliorer la gestion de l'eau et de réduire au maximum la résistance ohmique de l'AME qui est principalement due à la membrane, afin

d'augmenter les performances de la pile. Des membranes plus minces facilitent, en effet, le transport de l'eau d'un compartiment à l'autre et son hydratation par rapport à des membranes d'épaisseurs supérieures (125 - 250 μm). Cependant, une épaisseur trop faible induit une augmentation de la perméabilité aux gaz et de la fragilité mécanique.

L'anode et la cathode sont des électrodes Johnson Matthey commerciales avec un chargement en platine de $0,4 \text{ mg/cm}^2$ et une taille de $2,8 \times 2,8 \text{ cm}^2$. Un joint Téflon tramé de $75 \mu\text{m}$ d'épaisseur, de $8,0 \times 8,0 \text{ cm}^2$ de surface extérieure et bénéficiant d'une ouverture en son centre de $3,0 \times 3,0 \text{ cm}^2$ est ajouté de part et d'autre de la membrane et est en contact avec les plaques monopolaires. Un renfort en poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur, de géométrie similaire à celle du joint Téflon (dimensions extérieures : $8,0 \times 8,0 \text{ cm}^2$ et ouverture en son centre : $2,7 \times 2,7 \text{ cm}^2$) est superposé au joint Téflon. En contact avec la membrane, il permet de réduire les contraintes sur cette dernière. Les tirants sont ensuite serrés à 5 puis 7 N.m de manière à comprimer les électrodes entre 20 et 30 % de leur volume afin d'obtenir un bon contact entre la couche active de l'électrode et la membrane sans pour autant écraser les pores et les canaux de distribution de cette électrode (Figure 107).

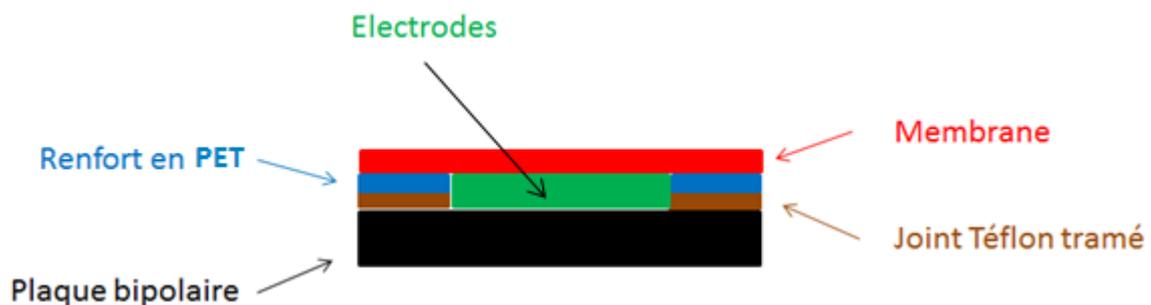


Figure 107 : Représentation schématique de coupe verticale de la composition de l'AME sur la plaque monopolaire.

II.2. Conditions expérimentales

Les tests en pile ont été réalisés sur un banc de test FCT150 de la société Bio-Logic, piloté par le logiciel FC-Lab. Ce banc permet de contrôler, à la fois, la tension, le courant, la température de la cellule, le débit, la pression et l'humidité relative (par l'emploi de bulleurs) des gaz réactifs.

Avant de réaliser les mesures, les AME sont conditionnés dans la pile pendant 15 h à $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Le but de ce conditionnement est également d'hydrater l'ionomère contenu entre les électrodes afin d'atteindre de bonnes performances. Ce conditionnement est réalisé à tension

fixe de manière à éviter une mise en sécurité du banc de test. En courant fixe, la tension peut chuter brutalement s'il y a noyage de l'AME et provoquer l'arrêt du conditionnement. Il est donc plus prudent d'imposer une tension, lorsque de nouveaux matériaux dont les comportements ne sont pas connus, sont testés pour la première fois. La tension appliquée est fixée de manière à obtenir une densité de courant au maximum de 1 A/cm^2 afin de ne pas trop solliciter la membrane. En effet, lorsque la densité de courant augmente, la monocellule, et donc la membrane, sont soumises à une augmentation de la température qui peut entraîner un assèchement de la membrane et un fonctionnement hétérogène de la pile.

La pile est alors alimentée par du dihydrogène et du dioxygène, avec une stœchiométrie (définie par rapport à la quantité de matière de réactifs nécessaires a minima pour le fonctionnement de la pile) respectivement de 1,2 et 1,5 et une pression de 1,5 bar. Ces stœchiométries ont été choisies car elles correspondent à des débits de réactifs suffisants pour alimenter correctement toute la surface active, même en sortie de chaque compartiment, et pour assurer l'évacuation de l'eau, ce qui n'est pas possible avec une stœchiométrie de 1, entraînant un phénomène de noyage où les canaux et les électrodes se remplissent alors d'eau qui bloque l'accès au gaz des sites catalytiques [213]. Le pourcentage d'humidité relative (HR) des gaz a été fixé à 50 % afin de ne pas trop solliciter la membrane (la résistance mécanique de la membrane est plus faible à l'état hydraté qu'à l'état sec). Cette valeur est suffisamment faible car le cahier des charges des systèmes PEMFC tend vers un fonctionnement à faible HR. Enfin, la température de 40 °C a été choisie car elle permet un conditionnement long (15 h) tout en limitant les risques de dégradation de la membrane. Ces conditions permettent également de bien hydrater la membrane ainsi que le ionomère contenu dans la couche active.

Trois conditions de tests ont été choisies :

- **à 80 °C**, la cellule est alimentée par du dihydrogène et de l'air, ayant une assez faible humidité relative de 50 % pour éviter le noyage de l'AME. Ces gaz sont introduits avec des stœchiométries, respectivement, de 1,2 et 2 et une pression de 1,5 bar à la sortie de la cellule. La stœchiométrie en air est augmentée à 2 par rapport à celle employée avec le dioxygène (1,5 sous O_2). Cette augmentation compense la diminution de concentration en dioxygène dans l'air conduisant à une concentration en réactif insuffisante aux sites catalytiques si on n'augmentait pas la stœchiométrie. Ces conditions de test sont utilisées de façon standard au laboratoire pour évaluer les performances des AME. Elles correspondent aux conditions représentatives pour des applications transport.

- **à 90 °C**, les gaz utilisés sont le dihydrogène et le dioxygène (ou l'air), avec une humidité relative de 50 % et une stœchiométrie de 1,2 et 1,5 (2 lorsque il s'agit de l'air). La pression a été augmentée de 1,50 à 1,76 bar afin d'augmenter la pression partielle des gaz réactifs qui aurait diminué si la pression était maintenue à 1,50 bar, notamment à 105 °C ($P_{H_2} = 1,27$ bar à 80 °C, 1,16 bar à 90 °C et 0,91 bar à 105 °C). L'augmentation de 10 °C de la température de fonctionnement nominale permet une meilleure gestion thermique. Elle s'avère donc intéressante, à la fois, pour les applications transport et stationnaire. Les mesures ont été réalisées sous O₂ et sous air afin de comparer l'effet de la pression partielle du dioxygène sur les performances de la pile.
- **à 105 °C**, avec les mêmes paramètres qu'à 90 °C (1,76 bar, stœchiométrie : 1,2 et 1,5 (2 pour l'air), 50 % HR). Cette température entre dans la gamme de températures recherchées pour l'utilisation des PEMFC à moyenne température, ce qui est l'un des objectifs de cette thèse.

Les différentes membranes ont été testées en pile à combustible suivant le protocole et les conditions de fonctionnement décrits précédemment. Des courbes de polarisations ont été enregistrées dans chaque condition et sont maintenant présentées et discutées.

III. Résultats expérimentaux

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'évolution des performances en PEMFC des membranes Aquivion/S-PEEK et semi-RIPs Aquivion/FMD 700 en fonction de la température de fonctionnement et de la nature du comburant. Leurs performances, et donc leurs courbes de polarisation, devraient être impactées par ces deux paramètres. Des membranes contenant uniquement, soit du S-PEEK, soit de l'Aquivion[®], mises en forme suivant le même protocole que les membranes Aquivion/S-PEEK (cf. chapitre 2 – § II.1.) ont également été testées dans les mêmes conditions pour servir de référence. Les conditions des tests sont celles décrites dans le paragraphe § II.2. Une étude comparative entre les différentes membranes élaborées, d'une part, puis avec les membranes commerciales, d'autre part, sera également détaillée.

Seules les membranes Aquivion/S-PEEK (90/10), (85/15) et (80/20) ont été testées car, pour ces compositions, les propriétés de transport de protons et d'eau sont très proches de celles de

l'Aquivion® (cf. chapitre 3 – § I.3. et I.4.). De plus, il est difficile d'obtenir une membrane de 20 µm d'épaisseur sans défauts apparents lorsque la proportion massique en S-PEEK dépasse 20 %. Pour les semi-RIPs Aquivion/FMD 700, seules les compositions (90/10) et (80/20) ont été caractérisées car ces matériaux présentent les CEI les plus élevées et des propriétés de transports intéressantes (cf. chapitre 3 – § I.1., I.3. et I.4.).

III.1. Performances sous dioxygène

Généralement, dans la littérature, les performances des membranes pour pile à combustible sont évaluées avec comme comburant du dioxygène [214, 215, 216]. Les performances des différentes membranes élaborées dans cette thèse ont donc été comparées, dans un premier temps, sous O₂, à 50 %HR et à 90 °C (Figure 108 et Figure 109).

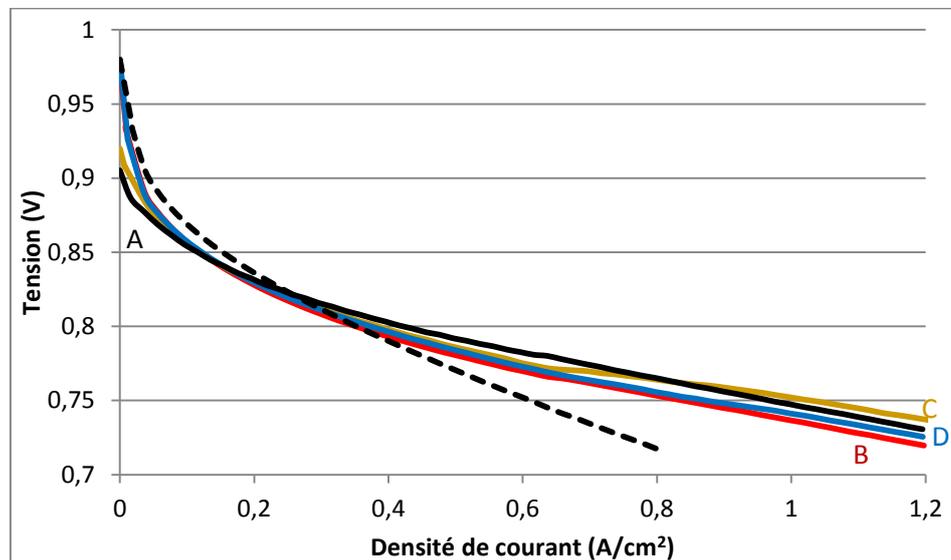


Figure 108 : Courbes de polarisation des membranes d'Aquivion® (A : —) et de S-PEEK (- - -) et Aquivion/S-PEEK (90/10) (B : —), (85/15) (C : —) et (80/20) (D : —) – T = 90 °C – H₂/O₂ – 50 % HR – 1,76 bar.

La membrane de S-PEEK conduit à une tension plus élevée que les autres membranes lorsque la densité de courant est inférieure à 0,2 A/cm². Cette tension diminue avec la proportion de S-PEEK dans la membrane Aquivion/S-PEEK pour atteindre la même valeur que celle de la membrane d'Aquivion®. Dans cette gamme de densité de courant, les diminutions de tension sont principalement dues à la résistance d'activation plutôt qu'à la résistance ohmique (cf. § I.). Il est possible qu'un phénomène de rétrodiffusion de l'eau ait lieu de la cathode à l'anode. Le coefficient de diffusion équivalente de la membrane S-PEEK étant plus faible que celui de la membrane d'Aquivion® (cf. chapitre 3 – § I.4.1.), la couche active de la cathode pourrait être mieux hydratée en présence de la membrane S-PEEK. Ainsi, les surtensions

d'activation et les pertes de tensions aux faibles densités de courant sont réduites [217]. La perméation de la membrane de S-PEEK peut également être plus faible ce qui expliquerait aussi cet écart.

Aux densités de courant supérieures à $0,4 \text{ A/cm}^2$, la courbe de polarisation enregistrée avec la membrane S-PEEK est très inférieure à celle enregistrée avec la membrane d'Aquivion®. Par exemple, à $0,75 \text{ V}$, les densités de courant sont respectivement égales à $0,60$ et $0,98 \text{ A/cm}^2$ (Tableau 19). Les membranes Aquivion/S-PEEK présentent des tensions proches de celle de l'Aquivion® et cela quelle que soit leur composition. À ces densités de courant, la résistance ohmique des membranes est alors responsable des performances de la pile. Les propriétés de transports d'eau et de protons de la membrane S-PEEK étant inférieures à celles des membranes contenant de l'Aquivion® (cf. chapitre 3 – § I.3. et I.4.), il est alors logique de mesurer des performances en pile plus faibles pour ce matériau.

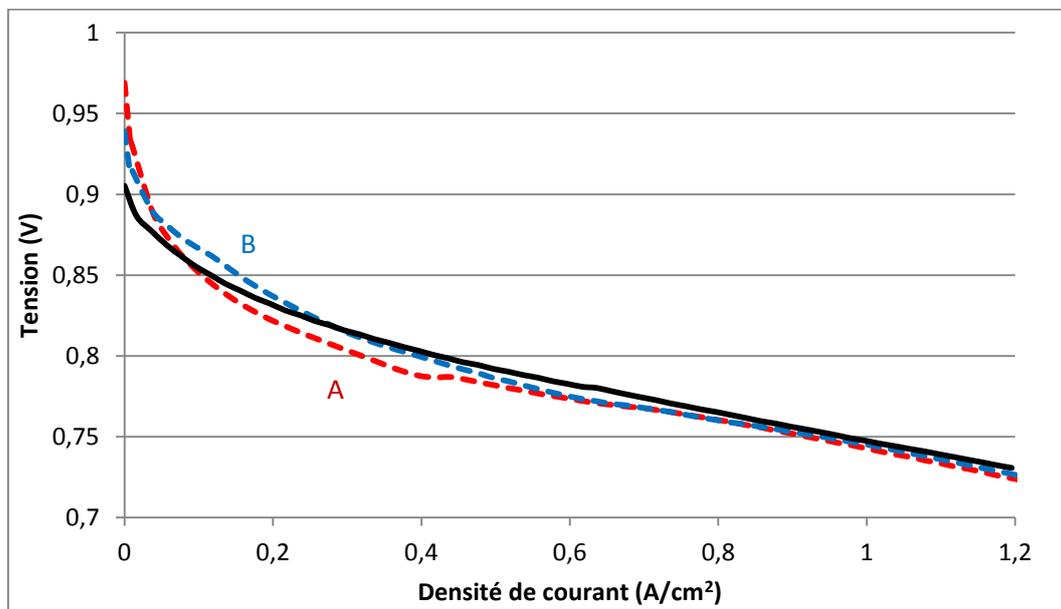


Figure 109 : Courbes de polarisation des membranes d'Aquivion® (—) et des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (90/10) (A : - - -) et (80/20) (B : - - -) – $90 \text{ }^\circ\text{C}$ – H_2/O_2 – 50 % HR – 1,76 bar.

Les courbes de polarisation des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (Figure 109) sont aussi très proches de celle d'une membrane d'Aquivion®. Comme lorsque l'Aquivion® est associé à du S-PEEK, la perte de tension aux faibles densités de courant, caractéristique de la résistance d'activation, est plus faible pour les semi-RIPs que pour la membrane d'Aquivion®. Comme dans le cas du S-PEEK, il est possible que la couche active soit mieux hydratée dans les semi-RIPs ce qui réduit la perte de tension.

La dispersion des résultats n'a pu être vérifiée que sur deux séries de mesures exploitables en raison de la difficulté d'élaborer des membranes sans défauts, à l'échelle laboratoire. Les différents tests réalisés ne sont donc pas suffisants pour déterminer si les écarts entre les courbes de polarisation sont significatifs. Il est donc difficile de tirer des conclusions parfaitement fiables quant à l'effet de la composition des membranes sur les performances. Néanmoins il est possible de dégager des tendances sur lesquelles s'appuyer. Ainsi, la perte de tension aux fortes densités de courant, caractéristique de la résistance ohmique de la membrane (cf. § I.), est plus importante pour le semi-RIP Aquivion/FMD 700 (90/10) que pour les autres membranes. La résistance ohmique doit donc certainement être plus élevée. Des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique seront nécessaires pour vérifier cette hypothèse. À partir de ces premières mesures, les membranes Aquivion/S-PEEK (85/15) et semi-RIP Aquivion/FMD 700 (80/20) s'avèrent présenter les courbes de polarisation les plus intéressantes dans ces conditions de fonctionnement. C'est pourquoi, elles ont été sélectionnées pour être comparées aux membranes commerciales (Figure 110).

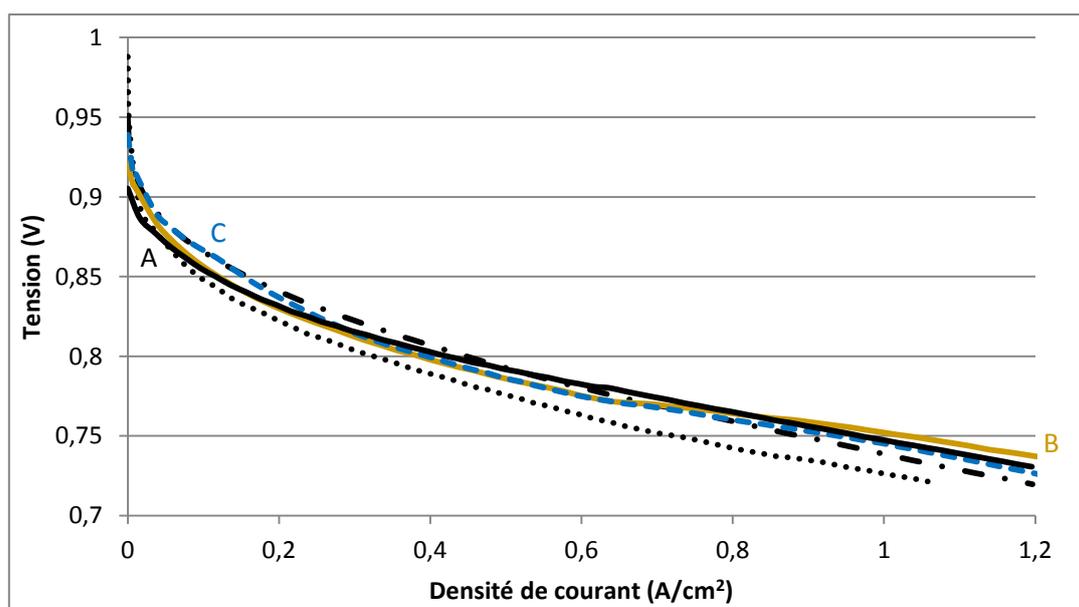


Figure 110 : Courbes de polarisation enregistrées avec des membranes d'Aquivion® reconstitué (A : —) et commercial (RE79-02S) (. . .), du Nafion® HP (---), des membranes Aquivion/S-PEEK (85/15) (B : —) et semi-RIP Aquivion/FMD 700 (80/20) (C : - - -) – 90 °C – H₂/O₂ – 50 % HR – 1,76 bar.

Les performances des membranes Aquivion/S-PEEK (85/15) et semi-RIP Aquivion/FMD 700 (80/20) élaborées dans la thèse sont supérieures à celles de l'Aquivion® commercial et similaires à celle du Nafion®. En effet, à 0,75 V, les densités de courant mesurées avec des membranes commerciales sont égales à 0,72 A/cm² pour l'Aquivion® RE79-02S et 0,90 A/cm² pour le Nafion® HP, alors qu'elles valent 1,04 A/cm² pour la membrane Aquivion/S-

PEEK (85/15) et $0,96 \text{ A/cm}^2$ pour le semi-RIP Aquivion/FMD 700 (80/20) (Tableau 19). A noter que la densité de courant mesurée à cette tension avec une membrane commerciale d'Aquivion® est plus faible que celle obtenue avec de l'Aquivion® reconstitué. La méthode d'élaboration des membranes de polyélectrolyte semble donc avoir un impact sur les performances à cette température et/ou l'état d'hydratation des membranes et de la couche active n'est pas le même.

Ces mêmes membranes ont ensuite été testées à 105 °C , toutes les autres conditions de test restant inchangées.

Afin de déterminer l'effet de la température sur les performances en pile lors du passage de 90 à 105 °C , les courbes de polarisation de la membrane Aquivion/S-PEEK (85/15) ont été comparées à ces deux températures, à titre d'exemple, (Figure 111). La courbe de polarisation réalisée à 90 °C est nettement supérieure à celle effectuée à 105 °C , cela sur toute la gamme de densité de courant. La densité de courant de la membrane Aquivion/S-PEEK (85/15) à $0,75 \text{ V}$ diminue de $1,04 \text{ A/cm}^2$ à 90 °C à $0,48 \text{ A/cm}^2$ à 105 °C , soit une diminution de 54% (Tableau 19 et Annexe 5).

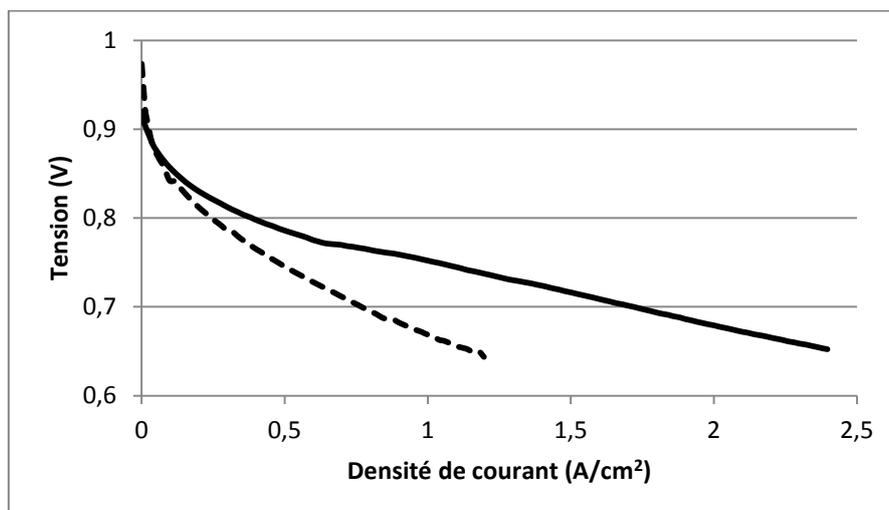


Figure 111 : Courbes de polarisation de la membrane Aquivion/S-PEEK (85/15) réalisées à 90 (—) et 105 °C (- - -) – H_2/O_2 – 50% HR.

Les densités de courant à $0,75 \text{ V}$ de toutes les membranes sont résumées dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Tableau récapitulatif des densités de courant mesurées à 0,75 V sous H₂/O₂ à 90 et 105 °C avec des membranes d'Aquivion[®] reconstituée et commerciale (RE79-02S), de S-PEEK, de Nafion[®] HP, de mélanges Aquivion/S-PEEK et de semi-RIPs Aquivion/FMD 700.

	Densité de courant à 0,75 V (A/cm ²)		Diminution relative (%)
	T = 90°C	T = 105°C	
Nafion HP	0,90	0,60	33
Aquivion RE79-02S	0,72	0,52	28
S-PEEK	0,60	/	/
Aquivion reconstitué	0,98	/	/
Aquivion/S-PEEK (90/10)	0,86	0,48	44
Aquivion/S-PEEK (85/15)	1,04	0,48	54
Aquivion/S-PEEK (80/20)	0,88	0,50	43
Aquivion/FMD 700 (90/10)	0,92	0,48	48
Aquivion/FMD 700 (80/20)	0,96	0,58	40

Quelle que soit la membrane, la densité de courant diminue notablement lorsque la température est augmentée de 90 à 105 °C (Tableau 19 et Annexe 5).

Alors que les membranes commerciales (Nafion[®] ou Aquivion[®]) subissent une diminution de leur densité de courant d'environ 30 % entre 90 et 105 °C, les membranes Aquivion/S-PEEK subissent une diminution de 43 à 54 %, donc légèrement plus importante. Dans les mêmes conditions, les membranes semi-RIP Aquivion/FMD 700 semblent subir une diminution un peu moins importante, de l'ordre de 40 et 48 % (Tableau 19).

La diminution des performances des différentes membranes avec l'augmentation de la température s'explique principalement par la diminution de leur hydratation et de celle de la couche active de l'électrode. Bien que l'humidité relative (HR) des gaz soit fixée à l'entrée de la pile, le HR moyen dans la pile, qui est le rapport de la pression partielle d'eau et de la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de fonctionnement ($HR = P_{H_2O} / P_{\text{vapeur saturante}}$), diminue car la pression de vapeur saturante de l'eau augmente lorsque la température de fonctionnement augmente. En effet, d'après la formule de Rankine :

$$\ln P_{\text{vapeur saturante}} = 13,7 - (5120 / T) \quad (\text{Equation 3})$$

où $P_{\text{vapeur saturante}}$ représente la pression de vapeur saturante de l'eau en atm et T, la température en Kelvin.

Ainsi la pression de vapeur saturante augmente de 0,67 bar à 90 °C à 1,18 bar à 105 °C. L'augmentation de la température entraîne un assèchement de la membrane conduisant à une

diminution des propriétés de transport de protons et de l'eau et ainsi à une augmentation des résistances ohmiques et la polarisation. Il est également difficile de tirer des conclusions sur l'effet de la composition des membranes sur les performances de la pile à partir des seules courbes de polarisation à 105 °C (Annexe 6). En effet, elles sont similaires que les membranes aient été élaborées par nos soins ou que ce soit de l'Aquivion® commercial. Cependant, les courbes sont toutes légèrement inférieures à celle enregistrée avec le Nafion® HP. Il est important de noter que les membranes d'Aquivion® et de S-PEEK ne résistent systématiquement pas lorsque la température est augmentée de 90 à 105 °C, alors qu'il est possible d'enregistrer une courbe de polarisation avec les différentes membranes Aquivion/S-PEEK et les semi-RIPs Aquivion/FMD 700. L'introduction du S-PEEK ou du FMD 700 dans l'Aquivion® permet donc son fonctionnement à plus haute température en pile. Ils jouent le rôle de renfort qui était attendu.

Le dioxygène pur n'est que très rarement utilisé comme comburant dans les piles à combustible, bien que le fonctionnement d'une pile à combustible soit meilleur. A notre connaissance, seuls le groupe de secours SYSPAC® d'AREVA SE et le prototype de voiture Hy-Light de Michelin sont alimentés avec du dioxygène qui nécessite de disposer d'un réservoir alors que tous les autres systèmes sont alimentés avec de l'air ambiant. L'influence de la nature du comburant à la cathode sur les performances des membranes a été évaluée, dans les mêmes conditions, sous dioxygène, puis sous air.

III.2. Performances sous air

La comparaison de la nature du comburant est réalisée à 50 %HR et pour une température de fonctionnement de 90 °C sur la membrane Aquivion/S-PEEK (85/15) (Figure 112).

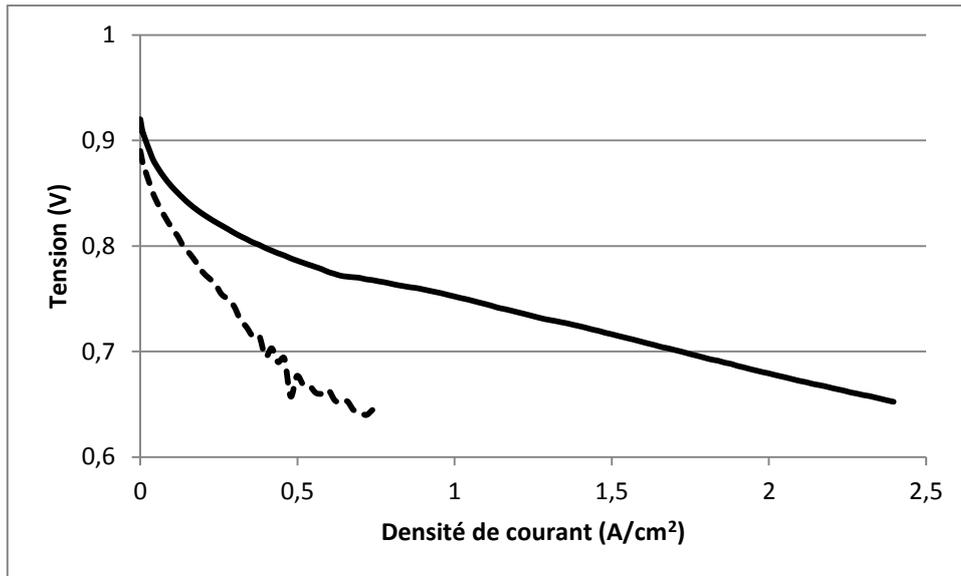


Figure 112 : Courbes de polarisation de la membrane Aquivion/S-PEEK (85/15) réalisées sous H₂/O₂ (—) et sous H₂/Air (- - -) – 90 °C – 50 % HR.

Comme attendu, la densité de courant est nettement supérieure lorsque la cathode est alimentée avec du dioxygène plutôt qu'avec de l'air [218]. A 0,75 V, la densité de courant est égale à 0,26 A/cm² sous air contre 1,06 A/cm² sous dioxygène. Cet écart peut être expliqué par deux causes. D'une part, les gaz étant introduits dans la pile avec la même pression totale, la pression partielle du dioxygène est plus élevée à la cathode lorsque la pile est alimentée avec du dioxygène pur (absence de diazote) ce qui conduit à une augmentation de la quantité de réactif au niveau de la surface active et donc à une production d'électricité plus importante. D'autre part, l'augmentation de l'humidité relative moyenne dans la pile améliore les propriétés de transport de la membrane et diminue sa résistance ohmique. Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'humidité relative est le rapport entre la pression partielle de l'eau dans la pile et sa pression de vapeur saturante (cf. § III.1.). A une température donnée, la pression de vapeur saturante est fixée, donc l'humidité relative ne dépend que de la pression partielle de l'eau. La pression totale dans la pile est fixée et égale à la somme des pressions partielles de l'eau et des gaz ($P_{\text{tot}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{gaz}}$). Comme le dioxygène réagit à la cathode, sa pression partielle diminue ce qui conduit à une augmentation de la pression partielle de l'eau (ce qui est possible puisque de l'eau est produite par la réaction électrochimique). Il est à noter que la quantité d'eau produite par la pile est la même pour une densité de courant donnée que la pile soit alimentée avec de l'air ou du dioxygène. Comme le diazote de l'air n'est pas consommé dans le cas de l'air, l'augmentation de la pression partielle de l'eau est plus importante lorsque la pile est alimentée avec du dioxygène pur ($P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{tot}} - P_{\text{O}_2}$) plutôt qu'avec de l'air ($P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{tot}} - P_{\text{N}_2} - P_{\text{O}_2}$). Pour un même flux d'eau produit,

le flux de gaz à la cathode est environ 5 fois plus important avec de l'air qu'avec le dioxygène pur pour une même stœchiométrie de réactif à la cathode. En conséquence, pour des paramètres de fonctionnement identiques par ailleurs, l'humidité relative moyenne dans la cellule est beaucoup plus importante lorsque la pile est alimentée avec du dioxygène pur plutôt qu'avec de l'air.

Une étude plus complète des performances des membranes a été réalisée lorsque la pile est alimentée avec de l'air.

III.2.1. Membrane Aquivion/S-PEEK

Les courbes de polarisation mesurées sous air à 80 °C sur les différentes membranes Aquivion/S-PEEK sont représentées sur les Figure 113 et Figure 114. Il est à noter que la présence de fluctuations sur ces courbes s'explique par une sensibilité plus importante, notamment à la variation d'humidité relative, du fonctionnement sous ces conditions.

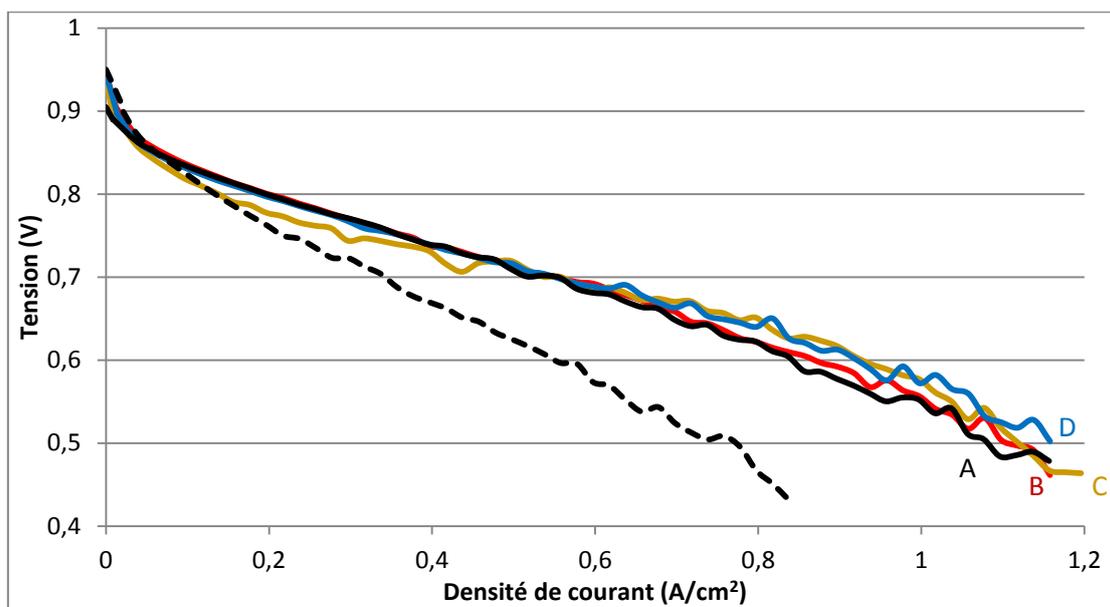


Figure 113 : Courbes de polarisation des membranes d'Aquivion® (A : —) et de S-PEEK (- - -), des membranes Aquivion/S-PEEK (90/10) (B : —), (85/15) (C : —) et (80/20) (D : —) – 80 °C – H₂/Air – 50 % HR – 1,5 bar.

La courbe de polarisation du S-PEEK est très inférieure à celle de l'Aquivion® sur toute la gamme de densité de courant (Figure 113). Par exemple, les densités de courant sont respectivement égales à 0,56 et 0,86 A/cm², à 0,6 V (Tableau 20). Ces résultats sont en accord avec le comportement observé lorsque la pile est alimentée avec du dioxygène (cf. § III.1.) et les propriétés de transports d'eau et de protons plus faibles pour la membrane de S-PEEK que pour l'Aquivion® (cf. chapitre 3 – § I.3. et I.4.).

Les courbes de polarisation des différentes membranes Aquivion/S-PEEK sont très proches les unes des autres et aussi de celle de l'Aquivion® (Figure 113). Leur comportement en pile est donc également en accord avec le fait que leurs propriétés de transport d'eau et de protons sont très proches (cf. chapitre 3 – § I.3. et I.4.). Cependant, la membrane Aquivion/S-PEEK (85/15) a une résistance d'activation légèrement plus élevée.

III.2.2. Membrane semi-RIPs Aquivion/FMD 700

Les mêmes caractérisations ont été réalisées sur les membranes semi-RIPs (Figure 114).

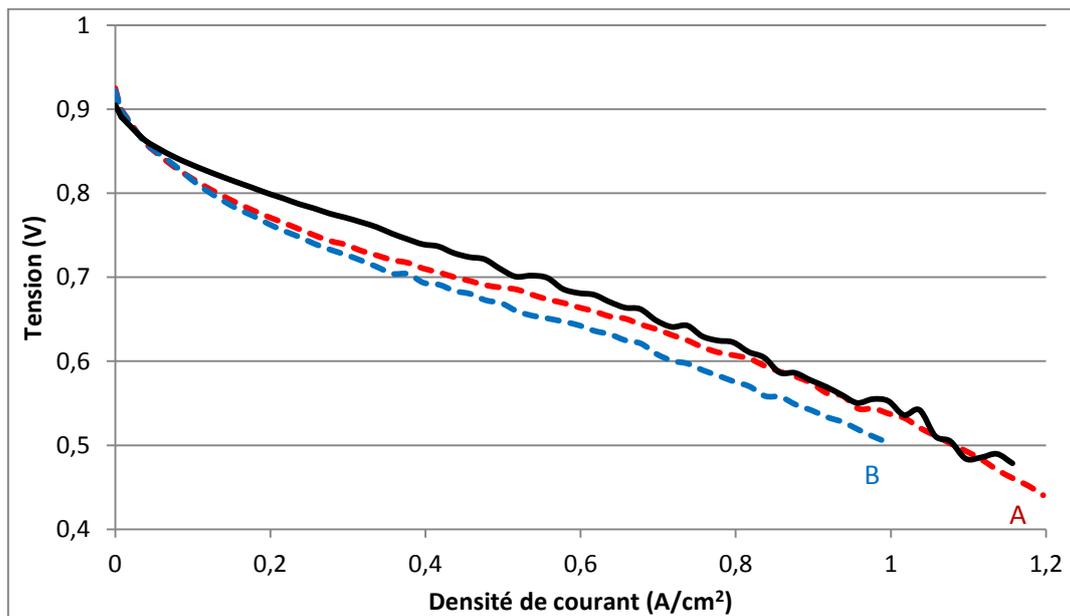


Figure 114 : Courbes de polarisation d'une membrane d'Aquivion® (—) et des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (90/10) (A : - - -) et (80/20) (B : - - -) – 80 °C – H₂/Air – 50 % HR – 1,5 bar.

Comme pour les mesures réalisées sous dioxygène, nous ne sommes pas certains qu'il soit possible de fournir une quantification parfaitement fiables des écarts. Néanmoins, des tendances se dégagent. Il semble que les densités de courant à une tension donnée des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 diminuent avec la fraction massique en Aquivion® dans la membrane. Ainsi, la densité de courant vaut, respectivement, 0,82 et 0,72 A/cm² à 0,6 V pour les semi-RIPs contenant 90 et 80 % d'Aquivion® (Tableau 20). La présence du réseau neutre FMD 700 dans l'Aquivion® diminue la densité de sites SO₃H au sein du matériau et en conséquence, ses capacités de sorption d'eau et de transports (cf. chapitre 3 – § I.2., I.3. et I.4.). Toutefois, le semi-RIP Aquivion/FMD 700 (90/10) bénéficie, à 50 %HR, d'une conductivité protonique *in-situ* plus élevée que celle de l'Aquivion®, ainsi qu'un coefficient de diffusion équivalente similaire (cf. chapitre 3 – § I.4.1.). Ces caractéristiques peuvent expliquer que ses performances soient proches de celles de l'Aquivion® à partir de 0,7 A/cm².

III.2. 3. Comparaison aux membranes commerciales

La Figure 115 compare les courbes de polarisation les plus intéressantes des deux séries de matériaux, c'est-à-dire celles des membranes Aquivion/S-PEEK (80/20) et semi-RIP Aquivion/FMD 700 (90/10), à celles enregistrées avec les membranes commerciales à 80 °C.

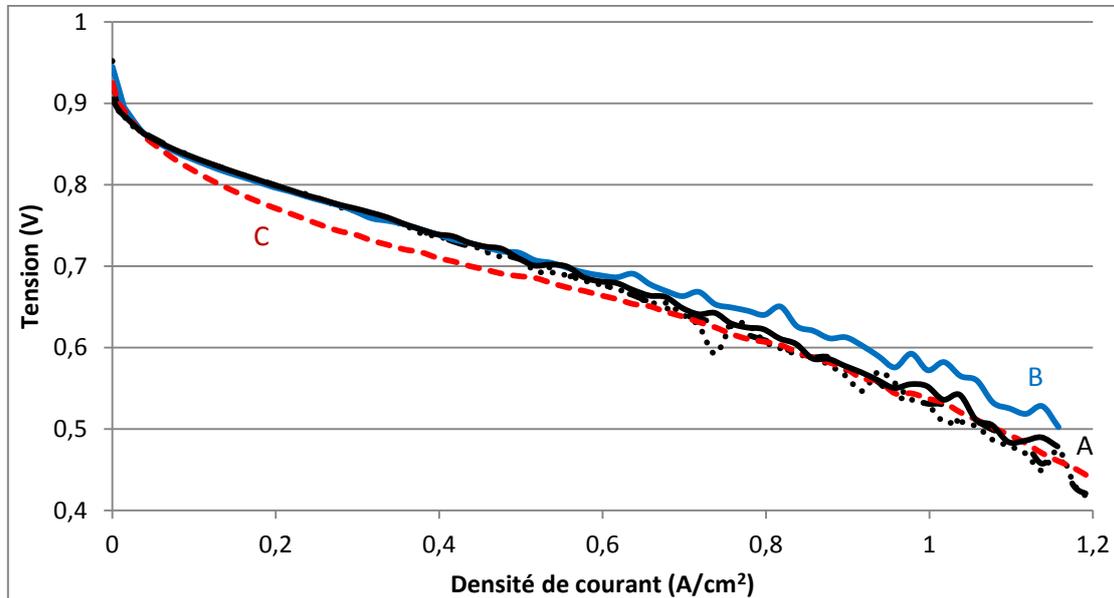


Figure 115 : Courbes de polarisation des membranes d'Aquivion® reconstitué (A : —) et commercial (· · ·) (RE79-02S), du Nafion® HP (-.-.-), des membranes Aquivion/S-PEEK (80/20) (B : —) et semi-RIP Aquivion/FMD 700 (90/10) (C : - - -) – 80 °C – H₂/Air – 50 % HR – 1,5 bar.

La courbe de polarisation de la membrane Aquivion/S-PEEK (80/20) est très proche de celle de l'Aquivion® commercial et du Nafion® HP, voire même légèrement supérieure à partir de 0,7 A/cm². La courbe de polarisation du semi-RIP Aquivion/FMD 700 (90/10) est quant à elle inférieure à celles des autres membranes pour une densité de courant inférieure à 0,6 A/cm², probablement due à une résistance ohmique plus importante et une rétrodiffusion de l'eau plus élevée qui entrainerait une hydratation plus faible de l'ionomère dans la cathode. Au-dessus de cette valeur, la courbe de polarisation rejoint les autres. Il faut noter que les performances de l'Aquivion® reconstitué 24 h à 120 °C sont très proches de celles de l'Aquivion® RE79-02S commercial. La méthode d'élaboration n'a que peu d'impact sur les performances de la pile à cette température et avec l'air comme comburant, alors qu'une différence notable a été mise en évidence lors des tests à 90 °C avec le dioxygène (cf. § III.1.).

III.2.4. Effet de la température de fonctionnement

L'effet de la température de fonctionnement sur les performances de la pile a été étudié à 80, 90 et 105 °C pour une hydratation fixe des gaz réactifs égale à 50 %HR. Toutes les

membranes ont été testées et, à titre d'exemple, les courbes de polarisation enregistrées avec la membrane Aquivion/S-PEEK (85/15) sont présentées sur la Figure 116. Les courbes des autres membranes sont rassemblées dans l'Annexe 7 et certaines données sont regroupées dans le Tableau 20.

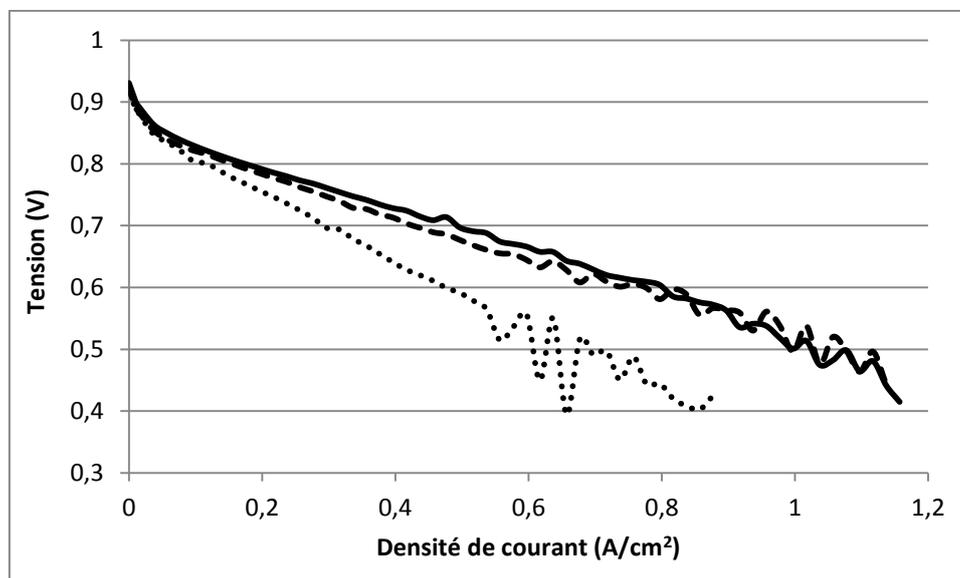


Figure 116 : Courbes de polarisation de la membrane Aquivion/S-PEEK (85/15) enregistrées à 80 (—), 90 (- - -) et 105 °C (..) – H₂/Air – 50 % HR.

Pour une tension donnée, une faible diminution de la densité de courant est notée entre 80 et 90 °C (Figure 116) mais, au-delà de 0,8 A/cm², les performances à 80 et 90 °C sont proches. Comme nous ne sommes pas certains que les écarts si faibles soient significatifs, nous pouvons seulement conclure que les performances semblent être similaires à 80 et 90 °C. Par contre, les performances diminuent fortement entre 90 et 105 °C. Par exemple, la densité de courant à 0,6 V diminue de 0,86 à 0,49 A/cm² lorsque la température augmente. Ce comportement est retrouvé pour toutes les membranes (Annexe 8).

Afin de comparer les membranes entre elles, le Tableau 20 résume les densités de courant relevées à 0,6 V pour les différentes membranes en fonction de la température de fonctionnement. Nous avons choisi de relever la densité de courant à 0,6 V car cette tension est représentative des performances des membranes au-delà des phénomènes initiaux de pertes de tension. Comme les mesures réalisées sous air sont très sensibles, les valeurs du tableau sont les valeurs moyennes des densités de courant mesurées à 0,6 V. L'incertitude sur les mesures est environ de 0,04 - 0,06 A/cm². La réalisation d'autres tests est impérative pour estimer la fiabilité des variations.

Tableau 20 : Tableau récapitulatif des densités de courant à 0,6 V sous H₂/Air à 80, 90 et 105 °C des membranes d'Aquivion[®] reconstituée et commerciale (RE79-02S), de S-PEEK, du Nafion[®] HP, des membranes Aquivion/S-PEEK et semi-RIPs Aquivion/FMD 700.

	Densité de courant à 0,6 V (A/cm ²)			Variation relative (%) entre 80 et 90 °C	Variation relative (%) entre 90 et 105 °C
	T = 80 °C	T = 90 °C	T = 105 °C		
Aquivion RE79-02S	0,82	0,80	0,54	2	32
Nafion HP	0,82	0,82	0,58	0	29
S-PEEK reconstitué	0,56	0,64	/	/	/
Aquivion reconstitué	0,86	0,82	0,42	5	49
Aquivion/S-PEEK (90/10)	0,88	0,72	0,42	18	42
Aquivion/S-PEEK (85/15)	0,94	0,86	0,49	8	43
Aquivion/S-PEEK (80/20)	0,94	0,82	0,52	13	37
Aquivion/FMD 700 (90/10)	0,82	0,66	0,42	20	36
Aquivion/FMD 700 (80/20)	0,72	0,54	0,37	25	31

Les membranes commerciales présentent les mêmes performances à 80 et 90 °C (diminution inférieure à 2 %), par contre une diminution d'environ 30 % de leur densité de courant est mesurée entre 90 et 105 °C. Le même comportement est observé sur les membranes que nous avons élaborées, mais les amplitudes des variations ne sont pas les mêmes. Ainsi, les membranes Aquivion/S-PEEK voient leur densité de courant diminuer d'environ 8 à 18 % entre 80 et 90 °C et de plus de 37 % entre 90 et 105 °C. Toutefois, la membrane d'Aquivion[®] reconstituée dans les mêmes conditions a une densité de courant quasiment divisée par deux lorsque la température augmente de 90 à 105 °C. Enfin les membranes semi-RIP Aquivion/FMD 700 sont plus sensibles à l'augmentation de température de 80 à 90 °C (diminution de plus de 20 %) mais cette variation est plus modérée entre 90 et 105 °C (diminution de 31 à 36 %) par rapport à l'Aquivion[®] et aux membranes Aquivion/S-PEEK (Tableau 20 et Annexe 8).

La comparaison des courbes de polarisation (Annexe 7) des différentes membranes à 90 °C conduit à des conclusions quasiment identiques à celles faites à partir des mesurées réalisées à 80 °C. Les performances de l'Aquivion[®] reconstitué et des membranes Aquivion/S-PEEK sont très proches et supérieures à celles des semi-RIPs. Pour ces derniers, l'augmentation de la proportion de réseau fluoré dans les matériaux entraîne une diminution des performances. Il est à noter que la courbe de polarisation du semi-RIP Aquivion/FMD 700 (90/10) diminue

plus que pour les autres compositions. Dans les membranes Aquivion/S-PEEK, le S-PEEK, qui doit jouer un rôle de renfort, ne semble pas être en assez grande proportion pour pouvoir limiter la chute des performances. De manière surprenante et contrairement aux PFSA, la densité de courant à 0,6 V de la membrane S-PEEK augmente de 0,56 et 0,64 A/cm² lorsque la température augmente de 80 et 90 °C (Tableau 20 et Annexe 8), bien que le HR moyen diminue dans la pile. Seule une amélioration des propriétés de transport de l'eau et/ou des protons peut expliquer cette évolution. Il est possible que ce phénomène se produise car la quantité d'eau que ce matériau absorbe, augmente avec la température ($\lambda = 8$ à 18 °C et $\lambda = 30$ à 80 °C : cf. chapitre 3 – § I.2.), expliquant ainsi l'amélioration des propriétés de transport du matériau, et donc ses performances. L'étude des propriétés de transport des matériaux Aquivion/S-PEEK ainsi que de ces membranes S-PEEK au-dessus de 80 °C s'avère indispensable pour vérifier cette hypothèse. Enfin, les performances de la membrane d'Aquivion[®] commerciale et celle reconstituée sont toujours proches.

Les performances des différentes membranes diminuent toutes notablement lors de l'augmentation de la température de 90 à 105 °C (Tableau 20 et Annexe 8). Une explication possible à cette diminution est la dégradation des membranes conduisant à une augmentation de leur perméabilité [²¹⁹]. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié les tensions de circuit ouvert (OCV) c'est-à-dire la tension à densité de courant nulle. Généralement, si les membranes ne présentent pas de dégradation et sont peu perméables, l'OCV est supérieure ou égale à 0,95 V. En-deçà de cette valeur, des questions peuvent se poser sur l'intégrité de la membrane.

Théoriquement, l'OCV étant une différence de potentiel, son calcul met en jeu deux demi-équations redox (une à chaque électrode). A l'anode, le couple correspondant est H₂/H⁺ (H₂ → 2 H⁺ + 2 e⁻) et à la cathode, il s'agit du couple O₂/H₂O (½ O₂ + 2 H⁺ + 2 e⁻ → H₂O). L'OCV a été calculé à partir de la loi de Nernst :

$$OCV = E_0 (O_2/H_2O) - E_0 (H_2/H^+) + (RT / 2F) \times \ln ((P_{H_2} \times (P_{O_2})^{0,5}) / P_{H_2O}) \quad (\text{Equation 4})$$

où E₀ (O₂/H₂O) représente la valeur du potentiel standard du couple O₂/H₂O, et est alors égal à 1,19 V (/ENH) et E₀ (H₂/H⁺), celui du couple H₂/H⁺, est égal à 0 V (/ENH). R est la constante des gaz parfaits égale à 8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹, T est la température en kelvin, F est la constante de Faraday égale à 96485 C.mol⁻¹ et P_{H₂}, P_{O₂} et P_{H₂O} sont les pressions partielles des gaz.

La pression de vapeur saturante de l'eau peut être calculée avec la formule de Rankine (Equation 3). À partir de cette pression, il est possible de calculer la pression partielle d'eau en fonction de la température de fonctionnement comme $P_{H_2O} = HR \times P_{\text{vapeur saturante}}$, pour une HR fixée à 50 % pour toutes nos mesures. La pression totale est également fixée et est égale, à la fois, à la pression à l'anode ($P_{\text{totale}} = P_{H_2} + P_{H_2O}$) et à la pression à la cathode ($P_{\text{totale}} = P_{O_2} + P_{H_2O} + P_{N_2}$). Il est donc possible à partir de ces différentes équations de déterminer les valeurs de pressions partielles des différents gaz à différentes températures (Tableau 21).

Tableau 21 : Pressions partielles calculées des gaz et de la vapeur saturante de l'eau à 80, 90 et 105 °C.

	80 °C	90 °C	105 °C
Pression de vapeur saturante de l'eau (bar)	0,45	0,68	1,18
Pression partielle H ₂ O (bar)	0,227	0,338	0,592
Pression partielle H ₂ (bar)	1,273	1,422	1,168
Pression partielle O ₂ (bar)	0,255	0,284	0,234
OCV théorique (V)	1,205	1,202	1,189

Si on ne tient compte que de la variation de la température, pour une même membrane, l'OCV théorique diminue de 0,2 % entre 80 et 90 °C et de 1 % entre 90 et 105 °C (Tableau 22).

Ces variations d'OCV théoriques ont ensuite été comparées aux variations expérimentales mesurées sur les différentes membranes testées (Tableau 22).

Tableau 22 : Potentiel de circuit ouvert (OCV) mesuré sous H₂/Air à 80, 90 et 105 °C avec des membranes d'Aquivion® reconstituée et commerciale (RE79-02S), de S-PEEK, de Nafion® HP, des membranes Aquivion/S-PEEK et semi-RIPs Aquivion/FMD 700.

	Potentiel de circuit ouvert (OCV en V)				
	T = 80 °C	T = 90 °C	T = 105 °C	Variation relative (%) entre 80 et 90 °C	Variation relative (%) entre 90 et 105 °C
OCV théorique	1,205	1,202	1,189	0,2	1
Aquivion RE79-02S	0,95	0,96	0,95	-1	1
Nafion HP	0,92	0,92	0,91	0	1
S-PEEK	0,95	0,92	/	3	/
Aquivion reconstitué	0,91	0,90	0,89	1	1
Aquivion/S-PEEK (90/10)	0,94	0,95	0,90	-1	5
Aquivion/S-PEEK (85/15)	0,94	0,92	0,91	2	1
Aquivion/S-PEEK (80/20)	0,95	0,95	0,89	0	6
Aquivion/FMD 700 (90/10)	0,93	0,92	0,91	1	1
Aquivion/FMD 700 (80/20)	0,92	0,90	0,85	2	5

Les OCV théoriques sont supérieurs aux OCV expérimentaux car les valeurs théoriques sont calculées à l'équilibre. Or, dans la pile, nous sommes hors équilibre du fait du crossover du dihydrogène de l'anode à la cathode et du dioxygène de la cathode à l'anode, engendrant l'oxydation du dihydrogène et la réduction du dioxygène aux électrodes et la création de potentiels mixtes aux électrodes. De plus, en présence de dioxygène suite au crossover, le catalyseur platine s'oxyde ($\text{Pt} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{PtO}$) en plus de la réduction du dioxygène à la cathode ($\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) engendrant ainsi la production de courant [220, 221]. Nous ne sommes donc pas à l'équilibre et l'OCV expérimental est plus faible.

Les OCV mesurés avec les membranes élaborées diminuent avec l'augmentation de la température et, notamment, à 105 °C (Tableau 22). La diminution est comprise entre 1 et 3 % lorsque la température augmente de 80 à 90 °C. Cette valeur est supérieure à la perte calculée avec les OCV théoriques. Elle correspondrait donc aux variations des pressions partielles des gaz avec la température et à d'autres phénomènes (augmentation de la perméabilité, dégradation de la membrane). La perte détectée entre 90 et 105 °C est plus importante que celle calculée pour certaines membranes. Ainsi, les OCV mesurés avec les membranes Aquivion/S-PEEK (90/10) et (80/20) et le semi-RIP Aquivion/FMD 700 (80/20) chutent, respectivement, de 5, 6 et 5 %. L'augmentation de la perméabilité et/ou la dégradation des

membranes lorsque la température augmente peut être une explication et plusieurs causes peuvent en être à l'origine. Par exemple, la formation de trous dans la membrane induit par des cycles d'assèchement/hydratation subis au cours du protocole de test et/ou à la présence de défauts. En effet, il est difficile de fabriquer des membranes de 20 μm d'épaisseur exemptes de défauts (poussières, bulles) au laboratoire. Or, ces défauts peuvent être à l'origine de la dégradation des membranes au cours des cyclages et donc à l'augmentation de la perméabilité et la diminution de l'OCV. Cette analyse semble confortée par le fait que les membranes commerciales qui sont exemptes de défauts, conservent une OCV stable entre 80 et 105 °C. Ainsi, il est difficile de conclure sur la durée de vie des membranes développées en laboratoire en réalisant simplement des tests en pile à combustible de longue durée tant la présence de défauts a un impact sur leur comportement. Ce problème relève donc de problématiques des procédés.

A 105 °C (Annexe 9), la membrane Nafion[®] HP présente la densité de courant la plus intéressante. Cela peut être expliqué par le fait que les propriétés mécaniques du Nafion[®] HP sont renforcées par une trame de polymère fluoré, ce qui n'est le cas des membranes élaborées dans ce travail. Les membranes Aquivion/S-PEEK (85/15) et (80/20) ont des courbes de polarisation proches de celle de l'Aquivion[®] commercial, et supérieures à celle de l'Aquivion[®] reconstitué. Les meilleures performances de l'Aquivion[®] commercial par rapport à celles de l'Aquivion[®] reconstitué, respectivement 0,54 et 0,42 A/cm² à 0,6 V (Tableau 20), peuvent être liées à la présence d'un renfort mécanique dans la membrane commerciale. Les courbes de polarisation des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 restent toujours en-deçà des autres. Enfin, la membrane de S-PEEK n'a pas pu être testée à 105 °C car la pile a systématiquement cessé de fonctionner correctement au cours de la montée en température. L'arrêt de l'essai a été attribué à une rupture de la membrane. En plus de l'état d'hydratation de la membrane et de la couche active, le renfort mécanique semble donc jouer un rôle important dans le maintien des performances à moyenne température puisque ce sont les membranes commerciales renforcées qui donnent les meilleurs résultats.

La diminution des performances avec la température est principalement expliquée par la diminution de l'hydratation de la membrane avec la température (cf. § III.1).

Du fait du nombre réduit de tests qui ont été conduits pour chaque type de membrane, et en raison des faibles écarts entre les courbes de polarisation enregistrées, il est difficile de dégager des conclusions définitives sur l'effet de la proportion de S-PEEK sur les

performances des membranes Aquivion/S-PEEK. Néanmoins, il semblerait que l'ajout de S-PEEK dans l'Aquivion[®] permet d'améliorer ses performances à 105 °C. En effet, alors que l'introduction de 10 % de S-PEEK dans l'Aquivion ne semble pas modifier ses performances, les membranes contenant 15 et 20 wt% de S-PEEK présentent des courbes de polarisation à 105 °C supérieures à celle de l'Aquivion mis en forme dans les mêmes conditions. La stratégie consistant à associer un polymère hydrocarboné sulfoné à un PFSA semble donc être pertinente. Le comportement des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 est différent puisque les performances diminuent avec la diminution de la proportion massique en Aquivion[®] dans les matériaux. Cependant, le semi-RIP Aquivion/FMD 700 (90/10) a des performances à 105 °C proches de celles de l'Aquivion[®] reconstitué. Le réseau fluoré FMD 700 joue donc un rôle de renfort. D'autres tests sont toutefois nécessaires pour valider ces tendances afin d'avoir une fiabilité statistique correcte. Le renfort permet donc de réduire cette perte de performance.

IV. Conclusion

Les nouvelles membranes élaborées ont été testées dans des conditions réelles de fonctionnement en pile à combustible. Les résultats obtenus ont été comparés avec les meilleures membranes commerciales disponibles actuellement sur le marché.

Les performances avec comme comburant le dioxygène ne permettent pas de discriminer les différentes membranes. Il est donc difficile conclure de manière certaine, que ce soit à 90 ou 105 °C. Bien que dans la littérature, les membranes soient très souvent testées avec le dioxygène, il n'existe quasiment aucune application utilisant du dioxygène pur alors que les performances sont meilleures que sous air.

Lorsque la pile est alimentée avec de l'air, à 80 °C et 90 °C, les courbes de polarisation des différentes membranes sont très proches, que les membranes soient commerciales, reconstituées ou élaborées dans la thèse. Ces résultats sont en accord avec les propriétés de transports d'eau et de protons mesurées dans le chapitre 3. Seuls les semi-RIPs donnent des courbes de polarisation légèrement plus faibles car la CEI et la sorption d'eau de ces matériaux sont diminuées par la présence du réseau fluoré.

L'association de S-PEEK ou du réseau FMD 700 à l'Aquivion[®] rend possible le test en pile des membranes à 105 °C, alors que ce qui n'est pas le cas de l'Aquivion[®] reconstitué qui très souvent ne résiste pas à la montée de la température de 90 à 105 °C. Le S-PEEK et le FMD 700 jouent donc bien leur rôle de renfort qui était attendu et mis en évidence lors de la caractérisation de leurs propriétés thermomécaniques (cf. chapitre 3), notamment pour le S-

PEEK. La température d'utilisation de l'Aquivion[®] en pile à combustible est donc augmentée. A 105 °C, alors que les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (90/10) ont des courbes de polarisation similaires à celle de l'Aquivion[®] reconstitué, les courbes des membranes Aquivion/S-PEEK (85/15) et (80/20) lui sont supérieures. Les meilleures performances sont obtenues à cette température avec les membranes commerciales qui sont renforcées. Le renfort semble donc primordial pour le fonctionnement à moyenne température.

Même si la perte de performance entre 90 et 105 °C est principalement due à la diminution de l'hydratation de la membrane et de la couche active, le renfort permet de limiter la perte de tension et d'améliorer la robustesse des membranes. L'ajout de S-PEEK, plus particulièrement, a bien eu l'effet escompté et représente une voie intéressante pour renforcer les PFSA.

²¹⁰ H. Gasteiger, W. Gu, R. Makharia, M. Mathias, B. Sompalli, Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology, Applications, 46, (2003), 593-610, John Wiley & Sons

²¹¹ H. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, Applied Catalysis B : Environmental, 56, (2005), 9-35

²¹² P.P. Mukherjee, Q. Kang, C.Y. Wang, Energy Environmental Science, 4, (2011), 346-369

²¹³ L. Cindrella, A.M. Kannan, J.F. Lin, K. Saminathan, Y. Ho, C.W. Lin, J. Wertz, Journal of Power Sources, 194, (2009), 146-160

²¹⁴ M.K. Song, Y.T. Kim, J.M. Fenton, Journal of Power Sources, 117, (2003), 14-21

²¹⁵ L. Wang, S.G. Advani, A.K. Prasad, Electrochimica Acta, 105, (2013), 530-534

²¹⁶ M. Wakizoe, O.A. Velev, S. Srinivasan, Electrochimica Acta, 40, (1995), 335-344

²¹⁷ A.Z. Peng, A. Morin, P. Hugué, Y. Lanteri, S. Deabate, Physical Chemistry Chemical Physics, 16, (2014), 20941-20956

²¹⁸ M. Reum, S.A. Freunberger, A. Wokaun, F.N. Büchi, Journal of the Electrochemical Society, 156, (2009), B301-B310

²¹⁹ C. Francia, V.S. Ijeri, S. Specchia, P. Spinelli, Journal of Power Sources, 196, (2011), 1833-1839

²²⁰ J.P. Hoare, The Electrochemistry of Oxygen, New York : Wiley, 1968.

²²¹ C. Song, J. Zhang, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalysts Layers : Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction, (2008), 112-113

Conclusion Générale

L'objectif de ces travaux de thèse était d'élaborer de nouveaux matériaux à base d'acide perfluorosulfonique (PFSA) comme membranes conductrices protoniques pour pile à combustible. L'idée développée était d'élargir la gamme de température d'utilisation des membranes PFSA actuellement considérées comme référence, en améliorant certaines de leurs propriétés thermomécaniques, tout en conservant leurs propriétés de transports d'eau et de protons. En effet, les performances et la durabilité des membranes diminuent fortement au-dessus de 80 °C lors du fonctionnement en pile, du fait principalement des diminutions quasi simultanées de leur état d'hydratation et de leur module de conservation.

Notre démarche a donc été d'associer l'un de ces PFSA commerciaux, l'Aquivion[®], avec un autre polymère pouvant lui permettre de garder un module de conservation et/ou un taux d'hydratation constants au-dessus de 80 °C. Une étude bibliographique a permis d'identifier deux méthodes d'élaboration permettant d'associer des polymères : le mélange de polymères et la synthèse d'architecture de réseaux semi-interpénétrés de polymères (semi-RIP), qui ont été utilisées par la suite.

La première voie d'élaboration a consisté à mettre en forme un mélange d'Aquivion[®] et de poly(éther éther cétone) sulfoné (S-PEEK). Le S-PEEK a été choisi car il présente un module de conservation stable jusque 210 °C et contient des sites hydrophiles (SO₃H) sur sa structure chimique. Les matériaux, synthétisés sur une très large gamme de composition (de 10 à 90 %wt d'Aquivion[®]), diffèrent par leur morphologie selon leur composition. Ainsi, pour les proportions d'Aquivion[®] supérieures à 50 wt%, une co-continuité des phases est mise en évidence. Cette morphologie explique que les propriétés de transport d'eau et de protons soient similaires à celles de l'Aquivion[®]. Lorsque la proportion en Aquivion[®] est inférieure à 50 wt%, des nodules d'Aquivion[®] seraient dispersés dans la matrice de S-PEEK. Comme souhaité, les matériaux contenant plus de 60 wt% d'Aquivion[®], ont une température de relaxation mécanique (T_α) des domaines hydrophiles supérieure de 20 °C par rapport à celle l'Aquivion[®]. Cette augmentation pourrait être expliquée par la présence de ponts -S-O-S- non régénérés. Cette réticulation stabiliserait les groupements acide sulfonique et la réaction de désulfonation des SO₃H généralement détectée à 245 °C pour l'Aquivion[®] est décalée de 10 à 70 °C. Le domaine de stabilité thermique de l'Aquivion[®] est donc augmenté. L'étude de leur dégradation en milieu oxydant a confirmé que les mélanges Aquivion/S-PEEK contenant plus de 80 % d'Aquivion[®] sont stables plus de 1000 h dans de telles conditions.

La seconde voie de synthèse a conduit à associer l'Aquivion® à un réseau de polymère neutre au sein d'une architecture semi-RIP. Des nouveaux matériaux associant ces deux partenaires ont été synthétisés sur une large gamme de composition. La séparation de phase dans ces semi-RIPs est limitée du fait de la réticulation du partenaire fluoré. Quelle que soit sa proportion dans le matériau, l'Aquivion® forme une phase continue. Par contre, lorsque la proportion massique de FMD 700 est inférieure à 30 %, le réseau fluoré forme des nodules dispersés dans la matrice d'Aquivion®. Au-delà de cette proportion, le réseau fluoré devient lui aussi continu, donc les matériaux présentent une co-continuité de phases.

Les mesures de prises en eau liquide et en phase vapeur ont mis en évidence une morphologie différente de celle observée dans l'Aquivion® mais cette différence n'impacte pas significativement la capacité des matériaux Aquivion/S-PEEK à absorber l'eau. En revanche, l'ajout du réseau fluoré entraîne la diminution des propriétés de sorption d'eau des SO₃H dans les semi-RIPs.

Les nouvelles membranes élaborées ont ensuite été testées en fonctionnement dans une pile à combustible. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus dans les mêmes conditions avec les meilleures membranes commerciales disponibles actuellement sur le marché. Les performances, sous air, des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 sont inférieures à celles des membranes commerciales, à moyenne température (80 - 90 °C) alors que les membranes Aquivion/S-PEEK ont des performances similaires. Néanmoins, à 105 °C, les performances des matériaux élaborés dans cette thèse restent inférieures à celles du Nafion®. L'association du S-PEEK avec l'Aquivion® permet d'augmenter la température d'utilisation de l'Aquivion® car la membrane d'Aquivion® se dégrade à 105 °C et il est alors difficile d'acquérir une courbe de polarisation.

Les perspectives à court terme sont une caractérisation plus complète des membranes dans d'autres conditions de fonctionnement ainsi que des caractérisations électrochimiques *in-situ*. La réalisation de mesures avec des AME de grande surface (25 ou 100 cm²), de durabilité et l'intégration en stack pile à combustible est aussi à prévoir afin d'évaluer de manière plus précise le potentiel de ces nouveaux matériaux. L'utilisation des membranes pour l'application électrolyseur est également souhaitée pour réaliser un assemblage complet de la filière hydrogène. Il sera également intéressant d'obtenir des membranes de 20 µm d'épaisseur pour toutes les compositions des mélanges et de semi-RIP. Les effets du S-PEEK

et du FMD 700 sur les propriétés de transport d'eau et de protons, à différentes températures (80 °C par exemple), ainsi que sur les performances et la durabilité en pile pourraient ainsi être évalués. L'étude de la morphologie des différentes phases des matériaux, par MET, MEB/EDX ou encore SANS, permettraient d'identifier avec précision les changements de morphologie qui pourraient ensuite être modifiés en fonction des paramètres de mise en forme (température, rampes, post-traitement). L'évaluation de son impact sur les performances en pile permettrait de sélectionner la morphologie la plus appropriée. L'étude plus approfondie de la dégradation chimique des matériaux par des caractérisations de structure chimique afin de vérifier si le S-PEEK se dégrade dans le matériau Aquivion/S-PEEK (80/20) notamment. Enfin, il serait intéressant d'étudier le mécanisme de formation de l'anhydride en fonction du contre-ion des fonctions sulfonate (H^+ ou K^+) et de vérifier si les interactions entre les deux polymères se fait bien par la formation d'un anhydride acide ou par un autre phénomène. De plus, la possibilité d'échange d'ions entre l'Aquivion® et le S-PEEK mériterait également une étude dédiée. Dans le cas des semi-RIPs, les mécanismes de polymérisation/réticulation et de dégradation du réseau FMD 700 lors de l'extraction dans le DMF en fonction de la nature du contre-ion pourrait apporter des informations sur les paramètres de synthèses les plus adéquats à la réalisation de ce type d'architecture.

Les perspectives à plus long terme dans le but d'améliorer les performances en pile portent à différents niveaux :

- chimie des matériaux :

La capacité d'échange ionique du S-PEEK pourrait être modulée afin d'ajouter des sites hydrophiles dans le but d'améliorer ses propriétés de transports d'eau et de protons à moyenne température (> 80 °C), tout en gardant une stabilité dimensionnelle. Il est également possible de moduler la masse molaire du S-PEEK et du FMD 700. Cette masse molaire aura un impact sur les propriétés mécaniques des matériaux finaux (T_g , module de conservation...). L'utilisation d'autres polymères aromatiques hydrogénés sulfonés ayant une structure chimique différente, comme une chaîne pendante sulfonée et/ou une chaîne fluorocarbonée peut également être envisagée. Ainsi, une association avec des polymères basiques faciliterait l'association des polymères via des interactions acide/base avec les PFSA qui pourrait conduire à une séparation de phase plus faible ou à des polymères ayant une T_g plus élevée (> 200 °C) : poly(amide imide), poly(pyromellitimide), poly(benzimidazole). L'association de l'Aquivion® avec un autre réseau de polymère fluoré dont le précurseur a une masse molaire plus faible pourrait permettre d'augmenter la température de relaxation mécanique. Enfin,

l'utilisation d'un autre PFSA de masse équivalente plus faible, tel que l'Aquivion[®] D70-20BS (CEI = 1,43 mmol/g) ou D75-20BS (CEI = 1,33 mmol/g), permettrait d'augmenter la CEI. Des premiers essais ont été réalisés cependant leur mise en solution dans le DMAc s'est avérée difficile. Il serait également intéressant d'utiliser le Nafion[®] dans nos matériaux mais l'obtention de cet ionomère sous forme solide est problématique.

- mise en forme des matériaux :

La nécessité de trouver un solvant commun à tous les partenaires est un problème majeur, l'utilisation d'un solvant « propre », comme un mélange eau/alcool par exemple, serait beaucoup plus appropriée. Des membranes ont été obtenues à partir du mélange eau/alcool mais celles se sont avérées fragiles et cassantes. Le traitement thermique (palier en température, recuit par rapport aux Tg des matériaux) qui a un impact important sur les propriétés de sorption d'eau, de stabilité dimensionnelle des matériaux et la morphologie est aussi un point à optimiser. Enfin, la réalisation des membranes selon plusieurs techniques en fonction de la viscosité des solutions (enduction, coulée, spray) pourrait être étudiée dans le but d'estimer l'effet de la technique de mise en forme sur les propriétés de transports et les performances en pile.

- Procédé :

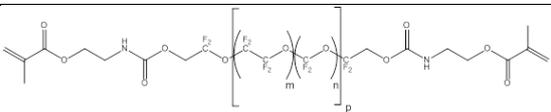
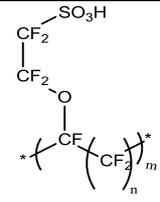
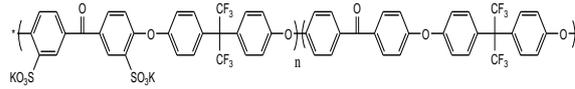
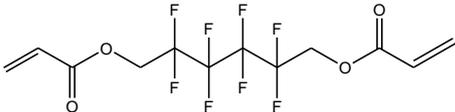
La réalisation des membranes en salle blanche afin de s'affranchir de la présence de poussières qui engendrent des défauts et fragilisent les membranes serait enfin un atout indéniable.

Partie Expérimentale

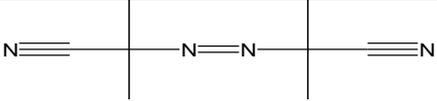
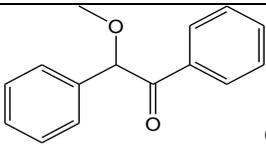
I. Produits utilisés

Sauf précision contraire, tous les réactifs ont été utilisés sans traitement préalable.

I.1. Monomères, ionomères et réticulants

Nom (Abréviation)	Fournisseur	Masse Molaire (g/mol)	Structure Formule
Fluorolink [®] MD 700 (FMD 700)	Solvay Solexis	2000	
Aquivion [®] D79-20BS	Solvay Solexis	EW = 770-810 g/eq	
Poly(éther éther cétone) sulfoné (S-PEEK)	ERAS Labo	environ 20 000	
2,2',3,3',4,4',5,5'- octafluoro-1,6- hexane diacrylate (OFHDA)	ERAS Labo	370	 $C_{12}H_{10}O_4F_8$

I.2. Amorceurs

Nom (Abréviation)	Fournisseur	Masse Molaire (g/mol)	Structure Formule
2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN)	Acros Organics	164,2	 $C_8H_{12}N_4$
Benzoïne méthyl éther (BME)	Acros Organics	226,3	 $C_{15}H_{13}O_2$

L'AIBN a été préalablement recristallisé dans le méthanol avant utilisation.

I.3. Solvants et autres produits

Nom (Abréviation)	Fournisseur	Masse Molaire (g/mol)	Température d'ébullition (°C)
N,N-diméthylacétamide (anhydre ou à 98%) (DMAc)	Sigma Aldrich	87,1	165,1
N,N-diméthylformamide (DMF)	Acros Organics	73,1	153
Dichlorométhane	VWR	84,9	39,6

(DCM)			
Ethanol (EtOH)	VWR	46	78,4
Acide chlorhydrique (37 %) (HCl)	Fisher Scientific	36,5	48
Chlorotriméthylsilane	Sigma Aldrich	108,6	57

II. Synthèse des matériaux

II.1. Membranes à base polyélectrolytes : Aquivion[®] et S-PEEK (K⁺)

II.1.1. Membrane d'Aquivion[®]

L'Aquivion[®] est en suspension dans l'eau à la concentration de 20 wt%. Afin de récupérer l'Aquivion[®] sous forme solide, cette suspension est séchée dans une étuve ventilée à 60 °C pendant 15 h. Le film morcelé obtenu est broyé, puis la poudre obtenue est séchée sous vide à 50 °C jusqu'à masse constante.

Dans un tube à hémolyse, 250 mg d'Aquivion[®] sont dissous dans 1,25 mL de DMAc à 98 %. La solution est agitée 15 min puis coulée dans une boîte de Pétri qui est ensuite placée dans une étuve ventilée à 120 °C pendant 24 h. La membrane est ensuite démoulée et a une épaisseur environ égale à 50 µm.

II.1.2. Membrane S-PEEK

Dans un tube à hémolyse, 250 mg de S-PEEK sous forme K⁺ sont dissous dans 1,25 mL de DMAc à 98 %. La solution est agitée 15 min puis coulée dans une boîte de Pétri qui est ensuite placée dans une étuve ventilée à 120 °C pendant 24 h. La membrane, d'épaisseur égale à 50 µm est ensuite démoulée.

II.1.3. Mélanges Aquivion/S-PEEK

Les mélanges Aquivion/S-PEEK (K⁺) ont été réalisés sur une gamme de composition allant de 90 à 10 wt% en Aquivion[®].

A titre d'exemple, l'élaboration du matériau Aquivion/FMD 700 (85/15) est plus particulièrement décrite : dans un tube à hémolyse, 850 mg d'Aquivion[®] sont dissous dans 4,25 mL de DMAc. En parallèle, 150 mg de S-PEEK sous forme K⁺ sont dissous dans 0,75 mL de DMAc. Les solutions sont agitées 15 min puis la solution de S-PEEK est ajoutée goutte à goutte à celle d'Aquivion[®]. Le mélange est agité 15 min puis enduit sur une plaque de verre qui est ensuite placée dans une étuve ventilée à 120 °C pendant 24 h. La membrane est ensuite démoulée et a une épaisseur de 20 µm.

Toutes les membranes de différentes compositions ont été réalisées suivant ce même protocole. Les concentrations des solutions initiales en Aquivion[®] et en S-PEEK (K⁺), dans le DMAc, avant mélange, sont constantes et égales à 0,2 g/mL.

Il est également possible de mettre en forme ces membranes par enduction. Une plaque de verre est alors enduite avec la solution du mélange à l'aide d'un couteau d'enduction. Elle est ensuite placée dans une étuve ventilée à 120 °C pendant 24 h. L'épaisseur des membranes obtenues varie de 10 à 50 µm en fonction du couteau d'enduction utilisé.

II.2. Synthèse des réseaux simples fluorés

II.2.1. Réseau simple FMD 700 amorcé par voie photochimique

Dans un tube à hémolyse, 350 mg de Fluorolink MD 700 ($8,8 \cdot 10^{-4}$ mol/g) et 1,75 mg de BME (0,5 % en masse par rapport au FMD 700) sont mélangés, à l'abri de la lumière, dans 0,05 mL de DMAc anhydre. La solution est agitée 15 min sous atmosphère d'argon à l'abri de la lumière, puis coulée dans un moule constitué de deux lames de microscope en verre, préalablement silylées, séparées par un joint en Téflon de 125 µm d'épaisseur.

Pour la silylation, les plaques de verre sont placées pendant 24 h à température ambiante dans un dessiccateur où l'atmosphère est saturée de chlorotriméthylsilane.

Le moule est ensuite irradié pendant 5 min (soit 50 passages de 6 secondes) à l'aide d'un banc UV (Primarc UV Technology, Minicure) équipé d'une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression, d'une puissance de 120 W/cm et de longueur d'onde principale à 365 nm (Figure 117). Le matériau est ensuite démoulé et séché sous vide à 70 °C jusqu'à obtenir une masse constante afin d'éliminer le DMAc anhydre.

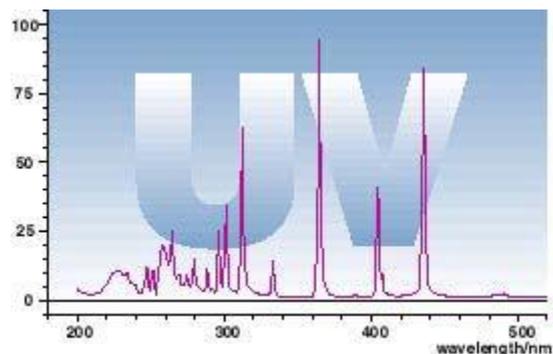


Figure 117 : Spectre d'émission de la lampe du banc UV [222].

Cette synthèse peut être effectuée avec des solutions contenant de 0,14 à 4,32 mL/g de FMD 700 dans le DMAc anhydre. La quantité d'amorceur photochimique est fixée à 0,5 wt% par rapport au FMD 700.

II.2.2. Réseau simple FMD700 amorcé par voie thermique

Ce réseau est réalisé suivant le même protocole que le précédent mais la BME est remplacée par 1,75 mg d'AIBN (0,5 % en masse par rapport au FMD 700). Le moule est placé dans une étuve ventilée à 60 °C pendant 2 h puis à 120 °C pendant 1 h.

Cette synthèse peut également être effectuée avec les mêmes solutions diluées que celle du réseau simple amorcée par voie photochimique.

II.3. Membranes à architecture (semi-)RIP à base d'Aquivion®

II.3.1. Membrane d'Aquivion®

La membrane d'Aquivion® utilisée comme référence dans les mesures de sorption d'eau pour les semi-RIPs est élaborée selon le même protocole que § II.1.1., mais seul le programme thermique est modifié : 60 °C pendant 2 h puis à 120 °C pendant 1 h.

II.3.2. Semi-RIPs Aquivion/FMD 700 amorcé par voie thermique

Les semi-RIPs Aquivion/FMD 700 ont été réalisés dans une gamme de compositions variant de 90 à 50 wt% en Aquivion® (Tableau 23).

A titre d'exemple, le semi-RIP Aquivion/FMD 700 (50/50) a été synthétisé comme suit : dans un tube à hémolyse, 285 mg d'Aquivion® sont dissous dans 1,43 mL de DMAc anhydre. 1,42 mg d'AIBN (0,5 % en masse par rapport au FMD 700) sont ensuite ajoutés à la solution. Puis, 285 mg de FMD 700 sont ajoutés goutte à goutte. La solution est agitée 15 min dans une boîte à gant sous atmosphère d'argon et à l'abri de lumière. La solution est ensuite coulée dans une

boîte de Pétri qui est ensuite placée sur une plaque chauffante, toujours sous atmosphère inerte en boîte à gant, à 60 °C pendant 2 h puis à 120 °C pendant 1 h. La membrane est démoulée.

Tableau 23 : Récapitulatif des proportions massiques des différents précurseurs des semi-RIPs Aquivion/FMD 700.

Rapport Massique (%)	Quantités Introduites (mg)			Volume Introduit (mL)
Aquivion/FMD 700	Aquivion [®]	FMD 700	AIBN	DMAc anhydre
50/50	285	285	1,42	1,43
60/40	342	228	1,14	1,71
70/30	400	170	0,85	2,00
80/20	456	114	0,57	2,28
90/10	513	57	0,28	2,56

Pour toutes les compositions, la concentration initiale en Aquivion[®] est constante et égale à 0,2 g/mL. La proportion d'AIBN est égale à 0,5 % en masse par rapport au FMD 700.

II.4. Membranes à architecture Semi-RIP à base de S-PEEK

II.4.1. Membrane de S-PEEK

La membrane de S-PEEK utilisée comme référence dans les mesures de sorption d'eau pour les semi-RIPs, a été élaborée selon le même protocole que § II.1.2., mais seul le programme thermique change : 60 °C pendant 2 h puis à 120 °C pendant 1 h.

II.4.2. Semi-RIPs S-PEEK (K⁺)/FMD 700 amorcée par voie thermique

Les semi-RIPs S-PEEK/FMD 700 ont été synthétisés dans une gamme de composition variant de 90 à 50 wt% en S-PEEK (K⁺), suivant le même protocole que celui des semi-RIPs Aquivion/FMD700, seul l'Aquivion[®] a été remplacé par le S-PEEK (K⁺).

II.4.3. Semi-RIPs S-PEEK (H⁺)/FMD 700 (50/50)

Ce semi-RIP a été synthétisé uniquement pour la composition S-PEEK (H⁺)/FMD 700 (50/50) suivant le même protocole que le précédent mais le S-PEEK K⁺ a été remplacé par le S-PEEK H⁺.

II.5. Echange et régénération des membranes

A la suite des résultats du chapitre 2 – § I.3., toutes les membranes synthétisées ont été régénérées avant leur caractérisation. Pour cela, elles ont été immergées pendant 24 h dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1 M. Les membranes sont ensuite rincées dans l'eau déionisée pendant 24 h, en changeant l'eau au moins 3 fois jusqu'à pH neutre. Les matériaux sont ensuite séchés sous vide (0,1 bar) à 50 °C jusqu'à masse constante.

III. Techniques d'analyses

III.1. Mesures de fractions solubles

La quantité de matière soluble contenue dans un réseau, un semi-RIP ou un RIP correspond à la proportion de monomère ou de polymère non réticulé. Cette mesure permet donc d'évaluer la qualité de réticulation effectuée, mais aussi de prouver dans le cas des semi-RIP que les polymères associés ne sont pas greffés et qu'il s'agit effectivement d'une architecture semi-RIP. En effet, dans un semi-RIP, il est normalement possible d'extraire le polymère linéaire quantitativement du matériau. Les fractions solubles contenues dans chaque matériau sont mesurées après deux ou trois jours d'extraction solide/liquide, au Soxhlet® avec un solvant approprié. Elles sont calculées en pourcentage massique selon la formule suivante :

$$[(m_i - m_f) / m_i] \times 100$$

où m_i et m_f sont les masses de l'échantillon sec respectivement avant et après extraction.

III.2. Analyses spectroscopiques

III.2.1. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN du proton ^1H ont été réalisés sur un spectromètre Avance DPX 250 de Bruker de fréquence de travail égale à 250 MHz. Les spectres des polymères sont enregistrés dans le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO- d_6 - 99,9% - Sigma Aldrich). Les déplacements chimiques, indiqués en ppm, sont mesurés par rapport au déplacement chimique de la fraction non deutérée du solvant (2,50 ppm).

III.2.2. Spectroscopie IR-FT

Les spectres IR-FT ont été enregistrés avec d'un spectromètre Perkin-Elmer Spectrum One équipé d'un mode ATR, entre 600 et 4000 cm^{-1} en réalisant 32 acquisitions successives avec une résolution de 2 cm^{-1} .

La réticulation des oligomères a été suivie par spectroscopie IR-FT. Les spectres infrarouges sont enregistrés en transmission entre 3000 et 7000 cm^{-1} sur un spectromètre *BRUKER (EQUINOX 55)* en réalisant 16 acquisitions successives avec une résolution de 4 cm^{-1} . La mesure s'effectue dans une cellule constituée de deux plaques de verre séparées par un joint Téflon[®] de 1 mm d'épaisseur entre lesquelles est disposé le mélange réactionnel. Elle est ensuite placée dans une enceinte électrique de chauffage (*GRASEBY SPECAR*) couplée à un régulateur de température à ± 1 °C.

L'aire des bandes d'absorption caractéristiques des fonctions réactives est alors directement proportionnelle à leur concentration car la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans les conditions utilisées. Le taux de conversion (p) des fonctions est calculé comme :

$$p = 1 - (A_t/A_0)$$

où A_0 et A_t sont respectivement les aires des bandes considérées initialement et à l'instant t .

III.2.3. Spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV-Visible ont été enregistrés entre 200 et 400 nm avec un spectromètre *JASCO V570* avec une largeur de bande passante de 2 nm et une vitesse de balayage de 400 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$.

III.3. Analyses mécaniques et thermiques

III.3.1. Analyse thermomécanique dynamique (DTMA)

L'analyse thermomécanique dynamique (DTMA) permet de mesurer les modules de conservation (E') et de perte (E'') en fonction de la température. Le facteur de perte est déduit de ces mesures comme : $\tan \delta = E''/E'$. Sa valeur maximale est détectée à la température de relaxation mécanique ($T\alpha$). Cette technique permet également d'obtenir des informations sur les interactions entre les polymères dans un mélange. En effet, le thermogramme d'un mélange binaire de polymères incompatibles présente deux transitions distinctes correspondant à chacune des phases en chaque polymère (Figure 118). Par contre, lorsque le mélange est parfaitement homogène, à l'échelle de la DTMA, une seule relaxation mécanique située entre les $T\alpha$ des deux polymères est détectée.

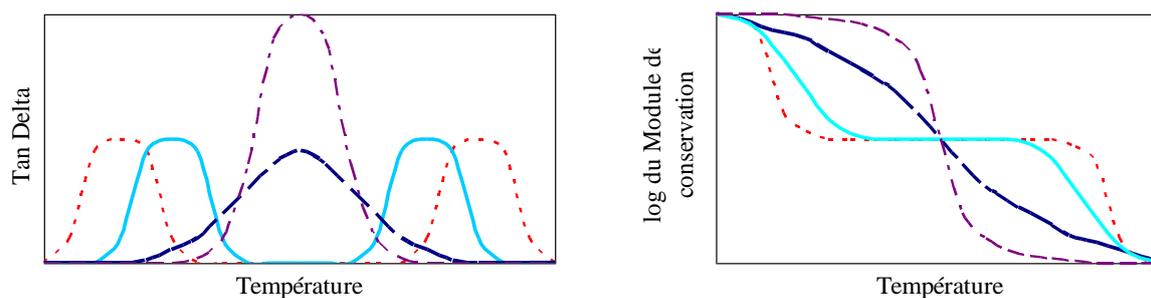


Figure 118 : Comportement type observé pour un mélange binaire en analyse thermomécanique dynamique. (---) miscible, (....) hétérogène, (—) partiellement miscible, (---) micro hétérogène.

A l'interface des domaines, il existe une influence mutuelle, mais pas forcément réciproque, entre les différents polymères qui sont susceptibles de perturber le processus de relaxation des chaînes se trouvant à cette interface. Si les interactions sont suffisamment importantes, un pic additionnel de $\tan\delta$ correspondant aux polymères de l'interface peut être observé. Ainsi, lorsque cette interface devient infinie, ce qui correspond à un matériau homogène, ce pic intermédiaire devient prédominant voire unique. L'analyse par DTMA apporte donc des informations sur l'influence et l'arrangement des phases entre elles.

Les études thermomécaniques ont été réalisées sur un appareil DTMA Q800 (TA Instruments), en mode tension. La déformation imposée est de 0,05 %, la force de pré-tension de 0,01 N et la force statique de 120 % par rapport à la force de pré-tension. La fréquence de sollicitation est de 1 Hz. Préalablement à la mesure, une isotherme de 20 min à 120 °C est réalisée afin d'éliminer le maximum d'eau résiduelle présente dans le matériau. Les échantillons sont ensuite refroidis à -135 puis chauffés jusqu'à 250 °C à une vitesse de 3 °C.min⁻¹ et sous air.

III.3.2. Module d'Young

Les modules d'Young ont été évalués avec un appareil DTMA Q800 (TA Instruments), en mode traction. L'échantillon est placé entre deux mors de tension. La force de pré-tension est égale à 0,01 N. Les mesures sont réalisées à 25 °C à la vitesse constante de 500 %/min.

III.3.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les mesures de DSC sont effectuées sur un appareil Q100 (TA Instruments) calibré avec un standard d'indium, sous un flux d'argon de 50 mL.min⁻¹. La vitesse de chauffe est fixée à 10 °C.min⁻¹ entre -90 °C et 200 °C. 5 mg de matériau environ sont placés dans une capsule

hermétique en aluminium. Afin d'éviter tout pic endotherme lié à la présence de solvants résiduelles (DMAc, eau), les échantillons sont préalablement séchés sous vide entre 50 et 70 °C. Les valeurs d'enthalpie de polymérisation ont été mesurées par DSC lors du premier balayage en température. Les températures de transition vitreuse (Tg) des matériaux ont été mesurées lors du second balayage en température.

III.3.4. Stabilité thermique

La stabilité thermique a été évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG) sur un appareil ATG Q50 (TA Instruments). Ces mesures sont réalisées sur des échantillons de 10 mg environ, sous un flux d'air synthétique à 60 mL/min. L'air a été choisi car dans toutes les caractérisations, les membranes sont exposées au dioxygène est présent, notamment lors des tests en pile à combustible. La température de début de dégradation des matériaux est définie comme la température à partir de laquelle la perte de masse est de 5 %. Les échantillons sont préalablement séchés sous vide (0,1 bar) à 50 °C pendant 3 jours, de manière à éliminer au maximum les solvants résiduels (DMAc, eau). Les mesures ont été systématiquement réalisées à deux reprises. La vitesse de balayage est fixée à 20 °C/min entre la température ambiante et 700 °C.

III.4. Propriétés hydrophiles et de transport d'eau et des protons

III.4.1. Capacité d'échange ionique

La capacité d'échange ionique des matériaux a été déterminée par dosage acido-basique des protons H⁺ à température ambiante (20 - 21 °C). Un échantillon, séché sous vide à 50 °C pendant 3 jours, de masse m_0 est immergé pendant 72 h dans 100 mL d'une solution aqueuse de chlorure de sodium (NaCl) à une concentration de 2 mol/L. 10 mL (V_{H^+}) de cette solution sont ensuite prélevés et dosés par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 10⁻³ mol/L. La zone de virage est repérée par le bleu de bromothymol qui a une zone de virage comprise entre les pH 6 et 7,6. Pour chaque matériau, le dosage est répété sur trois prélèvements V_{H^+} .

La CEI est calculée comme :

$$\text{CEI (mmol/g)} = [(C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{eq}}) / V_{H^+}] / m_0 \times 10$$

où V_{eq} représente le volume équivalent. Le facteur 10 permet d'obtenir la CEI du matériau immergé dans 100 mL de solution et pas seulement dans $V_{H^+} = 10$ mL prélevé.

Ces mesures sont comparées à la CEI calculée à partir des CEI des 2 homopolymères composant le matériau comme :

$$CEI_{cal} \text{ (mmol/g)} = (w_1 \times CEI_1) + (w_2 \times CEI_2)$$

où w_1 et w_2 représentent les fractions massiques et CEI_1 et CEI_2 , les capacités d'échange ionique expérimentales de chacun des polymères composant les matériaux.

III.4.2. Absorption d'eau

Le taux massique d'absorption est déterminé par pesées réalisées après différents temps d'exposition à l'eau (m_t).

Pour les mesures d'absorption d'eau liquide, les matériaux de masse m_0 , sont préalablement séchés sous vide à 50 °C pendant 3 jours. Ils sont ensuite immergés dans l'eau liquide déionisée, soit à température ambiante (18 - 19 °C), soit à 80 °C. Avant de peser l'échantillon gonflé (m_t), l'eau adsorbée en surface est rapidement enlevée avec du papier filtre.

Les mesures d'absorption en présence de vapeur d'eau sont réalisées à 25 °C dans un compartiment fermé sous flux d'azote et en fonction de l'humidité relative. Les échantillons sont préalablement séchés 10 h à 60 °C sous balayage d'azote.

Le taux d'absorption est calculé de la manière suivante :

$$\text{Taux d'absorption (\% en masse)} = [(m_t - m_0) / m_0] \times 100$$

La prise en eau peut également être exprimée en nombre de molécules d'eau par site acide sulfonique (λ), calculée comme :

$$\lambda = (\text{Taux d'absorption} / 100 \times M_{\text{eau}}) \times (1000 / CEI)$$

où M_{eau} est la masse molaire de l'eau, égale à 18 g/mol.

Les valeurs expérimentales des taux d'absorption des mélanges et des semi-RIPs sont comparées à la somme pondérée du taux d'absorption de chacun des polymères associés. Le Lambda peut être calculé à partir des taux d'absorption calculés et de la CEI :

$$\lambda_{cal} = (\text{Taux d'absorption}_{cal} / 100 \times M_{\text{eau}}) \times (1000 / CEI_{cal})$$

III.4.3. Conductivité protonique

Les conductivités protoniques des membranes gonflées d'eau liquide ont été mesurées à température ambiante (19 - 22 °C). Plusieurs mesures ont été réalisées et les valeurs moyennes de ces mesures sont reportées. Préalablement, chaque échantillon est immergé dans l'eau à température ambiante jusqu'à l'équilibre. L'échantillon d'épaisseur e et de surface S , égale à 2,264 cm², est placé dans une cellule hermétique thermostatée entre 2 électrodes en acier inox reliées à un spectromètre d'impédance électrochimique. La conductivité protonique (σ) est calculée comme :

$$\sigma = e / (S \times Z)$$

où Z est la partie réelle de l'impédance complexe (ohm) sur une représentation de Nyquist.

Les conductivités protoniques des matériaux ont également été mesurées dans la monocellule PEMFC en fonction de l'humidité relative. La résistance ohmique est alors déterminée à l'interception du diagramme de Nyquist avec l'axe des réels à haute fréquence, lors des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique.

La cellule PEMFC fonctionne avec un flux de dihydrogène (H_2) dont l'humidité est contrôlée en mélangeant un flux de gaz sec avec un flux de gaz saturé d'eau (Figure 119).

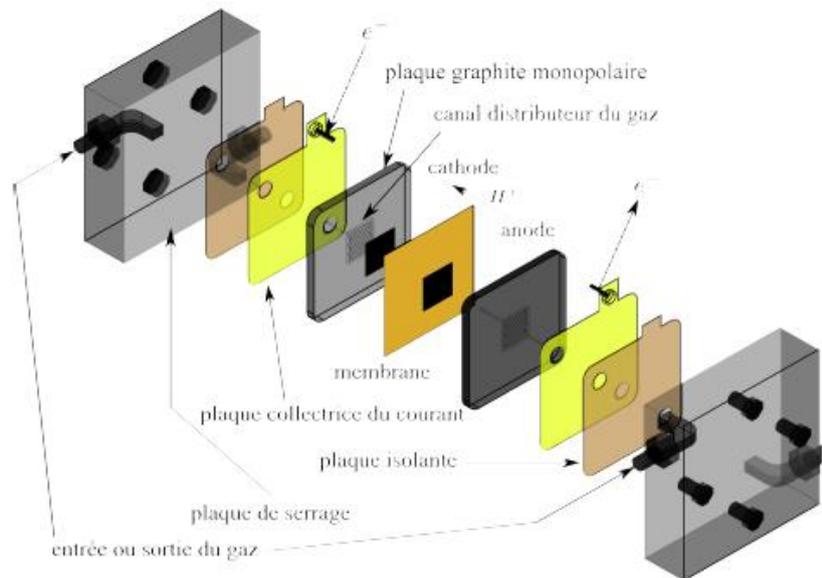


Figure 119 : Schéma du montage expérimental de la cellule PEMFC permettant la détermination de la conductivité protonique et du coefficient d'électroosmose [223].

L'assemblage membrane/électrode (AME) est constitué de la membrane de 20 μm d'épaisseur, de deux joints en silicone Silpad[®], de 175 μm d'épaisseur et de dimensions extérieures 8,0 x 8,0 cm^2 , placés de part et d'autre de la membrane, et en contact avec les plaques graphites monopolaires. Ces joints comportent un trou de 3,0 x 3,0 cm^2 en leur milieu. Les électrodes de dimensions de 2,8 x 2,8 cm^2 ont été développées par le CEA de Grenoble au LCPem. L'anode a une épaisseur de 250 μm et un chargement en platine de 0,16 mg/cm^2 . La cathode, de 290 μm d'épaisseur, comporte un chargement en platine de 0,51 mg/cm^2 .

III.4.4. Transport d'eau

III.4.4.1. Coefficient d'électrosmose

La monocellule de mesure peut fonctionner en mode « pompe à protons » [224, 225, 226]. Le principe consiste à faire passer un flux de protons à travers la membrane sans production d'eau (absence de dioxygène). Une réaction d'oxydation de dihydrogène a lieu à l'anode et une réduction des protons à la cathode. Le montage se présente de la façon suivante : un flux de H_2 est envoyé à la cathode de la cellule, et la sortie du flux de dihydrogène à la cathode est directement injectée à l'entrée de l'anode en contre-flux (Figure 120).

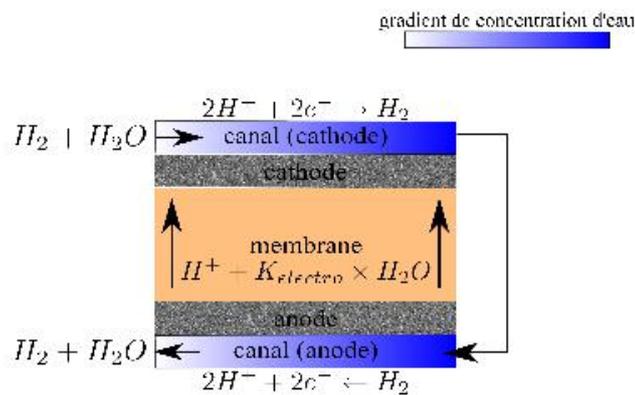


Figure 120 : Représentation schématique des flux d'eau dans la monocellule lors de la mesure du coefficient d'électrosmose [223].

Grâce à ce montage, la concentration d'eau est identique dans le canal de chaque côté de la membrane. En effet, la concentration d'eau à la cathode augmente de l'entrée vers la sortie, ceci est dû à la quantité d'eau emmenée par le flux d'électrosmose. Simultanément, une diminution de la concentration d'eau apparaît à l'anode entre l'entrée et la sortie. Soumis au même courant et même flux de gaz, l'augmentation cathodique et la diminution anodique de la concentration d'eau sont symétriques. Par conséquent, le gradient de concentration d'eau à travers la membrane est, a priori, nul, dans l'hypothèse où les pertes de transport dans les canaux et les électrodes sont négligeables [223]. Le seul phénomène mesuré dans cette configuration est donc l'électrosmose.

Un capteur de fraction molaire de gaz, Piezocon (Lorex Industries, Inc.) est positionné dans ce bouclage pour mesurer la valeur de la fraction molaire d'eau avec et sans courant à l'état stationnaire. La sensibilité du capteur est de +/- 0,05 % de la valeur mesurée, avec une résolution temporelle inférieure à la seconde. Lors des mesures, l'assemblage membrane/électrode est le même que celui utilisé lors des mesures de conductivité protonique (cf. § III.4.3.).

Pour chaque mesure, la stœchiométrie du nombre de mole d'eau est fixée à une valeur très grande (entre 275 et 2200 équivalents) afin que la variation de HR soit faible entre l'entrée et la sortie de chaque électrode, et d'obtenir une valeur de $K_{\text{électro}}$ précise. Généralement, selon le courant appliqué, la stœchiométrie est choisie pour avoir une différence de HR inférieure de 5 % entre l'entrée et la sortie d'un compartiment. Malgré tout, la différence de HR doit toujours être présente pour permettre de calculer le flux d'électroosmose et ne pas être trop faible pour que la variation soit mesurable par le capteur (au moins 1 %). Deux méthodes sont utilisées pour faire varier la stœchiométrie : soit en modifiant le courant à flux de H_2 fixe, soit en changeant le flux de H_2 à courant fixe. Le système est considéré à l'équilibre lorsque la résistance ohmique, mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique, n'évolue plus avec le temps (ce qui veut dire que la membrane a atteint son état d'équilibre pour une valeur de HR donnée). Pour une température donnée, les valeurs de HR varient de 10 à 80 % en contrôlant les proportions du mélange de gaz sec et de gaz humidifié. Pour chaque condition donnée, le courant est choisi pour que la tension ne dépasse pas 1 V, selon la résistance de la membrane, afin d'éviter la dégradation des électrodes et l'électrolyse de l'eau. Le coefficient d'électroosmose ($K_{\text{électro}}$) est déterminé avec la formule suivante :

$$K_{\text{électro}} = J_{\text{électro}} / J_{H^+}$$

où $J_{\text{électro}}$ est le flux d'électroosmose et J_{H^+} est le flux de protons (mol/s).

III.4.4.2. Coefficient de diffusion équivalente

Le schéma de la méthode de mesure est donné sur la Figure 121.

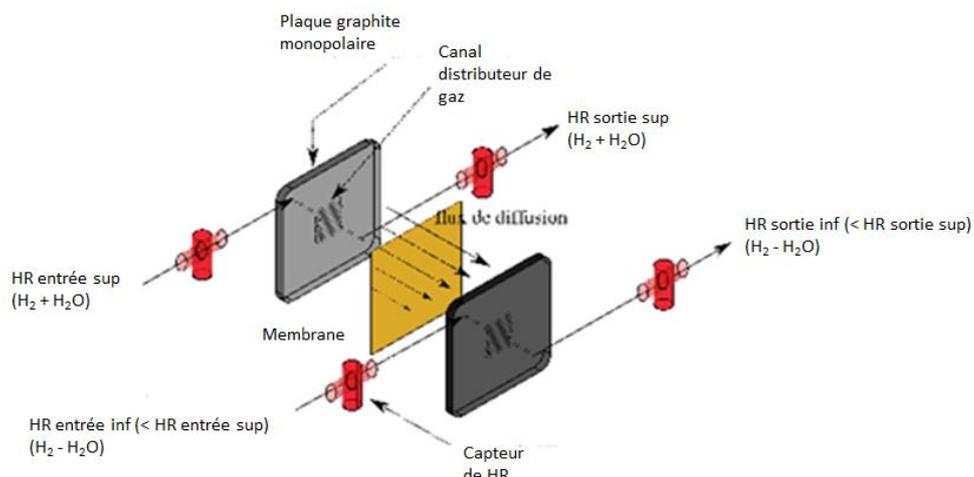


Figure 121 : Schéma du montage expérimental pour la mesure du coefficient de diffusion équivalente de l'eau [223].

Deux flux de H_2 , avec le même débit, sont envoyés, en même temps et dans le même sens, aux entrées de la monocellule (co-flux). Cette configuration permet de maintenir une hydratation moyenne identique de part et d'autre de la membrane en chaque point du parcours du gaz (Figure 122). La valeur moyenne des HR est toujours la même en un point quelconque entre l'entrée et la sortie du système. Par exemple, si les valeurs de HR à l'entrée sont de 55 % et 45 % donc, avec une valeur moyenne de 50 %, les valeurs de HR à la sortie seront, par exemple, de 52 % et 48 % avec toujours une valeur moyenne de 50 %.

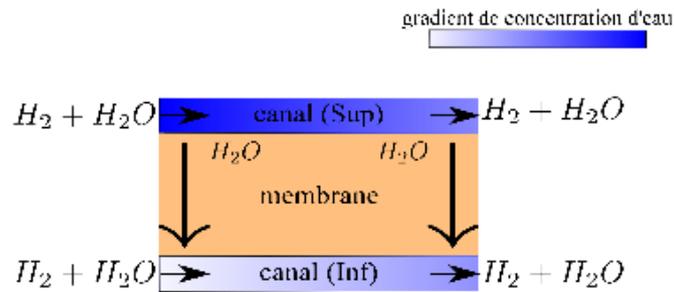


Figure 122 : Représentation schématique des flux d'eau dans le système, dans le cas où la « diffusion » est présente tout au long du parcours du gaz [223].

L'humidité relative du gaz est contrôlée en mélangeant un flux de gaz sec avec un flux de gaz saturé d'eau à la température de mesure. Quatre capteurs de HR (Rotronic HygroPalm) sont installés à l'entrée et à la sortie de chaque compartiment de la cellule. Avant l'utilisation, les quatre capteurs ont été étalonnés à l'aide d'un capteur Piezocon (Lorex Industries, Inc.) qui permet de mesurer la fraction molaire d'eau comprise dans le gaz.

La membrane d'une épaisseur de 50 μm sépare les deux compartiments et est donc en contact direct avec les canaux distributeur de gaz des plaques monopolaires. L'hypothèse est faite que l'échange n'a lieu qu'au travers de l'épaisseur au niveau des canaux et qu'il n'y a pas de transfert dans le plan. La surface d'échange est alors égale à 3,18 cm^2 . Il n'y a pas d'électrodes afin de s'affranchir des limitations au transport des gaz dans ce milieu poreux et des incertitudes induites sur la surface d'échange. Toutes les mesures de diffusion équivalente sont effectuées à la température ambiante et sous la pression atmosphérique. La valeur de HR et le débit de H_2 à l'entrée de chaque côté, sont ajustés pour satisfaire aux conditions de mesure. Les débits à l'entrée sont choisis de façon à ce que la valeur du HR en entrée du côté supérieur soit toujours plus grande que celle du côté inférieur (environ 10 % d'écart) tout au long de l'écoulement et pour que la différence de HR en sortie soit supérieure à 2 % entre les deux faces de la membrane. De cette façon, un flux d'eau est toujours présent dans une même direction, du côté le plus hydraté au côté le moins hydraté, de l'entrée jusqu'à la sortie de chaque compartiment. L'épaisseur de la membrane a été augmentée de 20 à 50 μm par rapport

aux mesures de conductivités, car une membrane de 20 μm laisse passer une quantité trop importante d'eau et il est alors difficile de maintenir une différence de HR supérieure à 2 % en sortie. A noter que seul le principe de la mesure et les détails expérimentaux ont été décrits ci-dessus. Les calculs ainsi que les hypothèses associées sont détaillées dans la référence [223]. Le coefficient de diffusion équivalente (D_e) est déterminé avec la formule suivante :

$$J_{\text{rétro}} = D_e \times (S \times \Delta C / L)$$

où $J_{\text{rétro}}$ est le flux de rétrodiffusion (mol/s), S est la section efficace du flux traversant (soit 3,18 cm^2), ΔC est la différence de concentration d'eau (mol/ cm^3) et L est l'épaisseur du matériau traversé (soit 50 μm).

III.5. Structure et Morphologie

III.5.1. Microscopie Optique et MEB

Les membranes carrées de 1 cm^2 sont préalablement séchées sous vide à 50 °C pendant 3 jours pour éliminer au maximum la présence de solvants résiduels (eau et DMAc) qui pourraient modifier la taille des éventuels domaines.

Les images de microscopie optique ont été enregistrées avec un microscope Olympus BX60M équipé d'un objectif UMPLAN FI (10X, 20X et 50X/0.3 BD). L'échantillon est placé entre lame et lamelle, entre un polariseur et un analyseur croisés (U-AN360 / U-PO), afin de détecter les variations de polarisation de la lumière générées par la traversée de l'échantillon. La capture de l'image se fait par le couplage d'une caméra CCD.

Pour l'analyse au MEB, l'échantillon est collé sur un support à base de carbone puis une couche de Nickel est déposée en surface. Cette couche sert de collecteur électronique afin d'augmenter la résolution de détection des éléments dans le cadre d'une analyse MEB couplé EDX. Les observations ont été effectuées sur un microscope électronique à balayage LEICA S430i fonctionnant en mode électrons secondaires.

III.5.2. MET

Les analyses en microscopie électronique à transmission (MET) ont été réalisées par le Centre de Microscopie Electronique Stéphanois (St Etienne, France) avec un microscope Hitachi H-800 à 200 kV. Cette technique fournit une très bonne résolution mais nécessite que le matériau étudié soit suffisamment fin (50-100 nm) pour être pénétré par le faisceau d'électrons transmis. En conséquence, l'image obtenue est un négatif de l'échantillon. Afin d'observer les différentes phases présentes dans les matériaux les fonctions cétone du FMD 700 ont été préalablement marquées par une solution aqueuse d'oxyde d'osmium (OsO_4) à 2

% puis rincé dans l'eau. Les phases marquées apparaissent alors en noir. Les images MET sont enregistrées dans l'épaisseur de l'échantillon qui a été cryo-ultramicrotomé (RMC modèle MTXL) avec un couteau de diamant cryo Diatome 35°. Les membranes sont ensuite déposées sur une grille de cuivre. Le temps de contraste a été fixé à 20 min.

III.6. Stabilité chimique

La stabilité chimique des matériaux a été évaluée en suivant la masse des échantillons en fonction du temps d'immersion dans une solution oxydante de Fenton (H_2O_2 à 30 % + FeSO_4 2.10^{-3} mol/L) à 80 °C. Cette solution est remplacée tous les jours afin qu'il y est en permanence des radicaux présents en solution. L'échantillon est préalablement gonflé dans l'eau déionisée à 80 °C jusqu'à saturation (m_0). Il est ensuite pesé après différents temps d'immersion (m_t) dans la solution de Fenton. L'évolution de la masse est calculée de la façon suivante :

$$\text{Rapport massique (\% en masse)} = (m_t / m_0) \times 100$$

La dégradation des matériaux commencent lorsque (m_t/m_0) est inférieur à 1 (ou 100 %).

III.7. Densité

Les mesures sont réalisées avec un pycnomètre à gaz (hélium) Micromeritics AccuPyc® II 1340. Le principe de la mesure est d'injecter l'hélium à une pression donnée dans une enceinte de référence, puis à détendre le gaz dans l'enceinte de mesure contenant l'échantillon, d'une masse environ égale à 100 mg, et en mesurant la nouvelle pression du gaz dans cette enceinte. Cette technique permet de déterminer de façon précise le volume d'un échantillon solide de masse connue et ainsi remonter à sa densité.

²²² www.primarcuv.com

²²³ Z. Peng, Thèse de doctorat, Ecole Supérieure Nationale de Chimie, Montpellier, 2012

²²⁴ S. Ge, B. Yi, P. Ming. Journal of The Electrochemical Society, 153, (2006), A1443-A1450

²²⁵ Z. Luo, Z. Chang, Y. Zhang, Z. Liu, J. Li, International Journal of Hydrogen Energy, 35, (2010), 3120-3124

²²⁶ Z. Peng, A. Morin, P. Hugué, P. Schott, J. Pauchet, Journal of Physical Chemistry B, 115, (2011), 12835-12844

Annexes

Annexe 1 :

Prise en eau massique des matériaux Aquivion/S-PEEK, des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 et S-PEEK/FMD 700 à 18 et 80 °C.

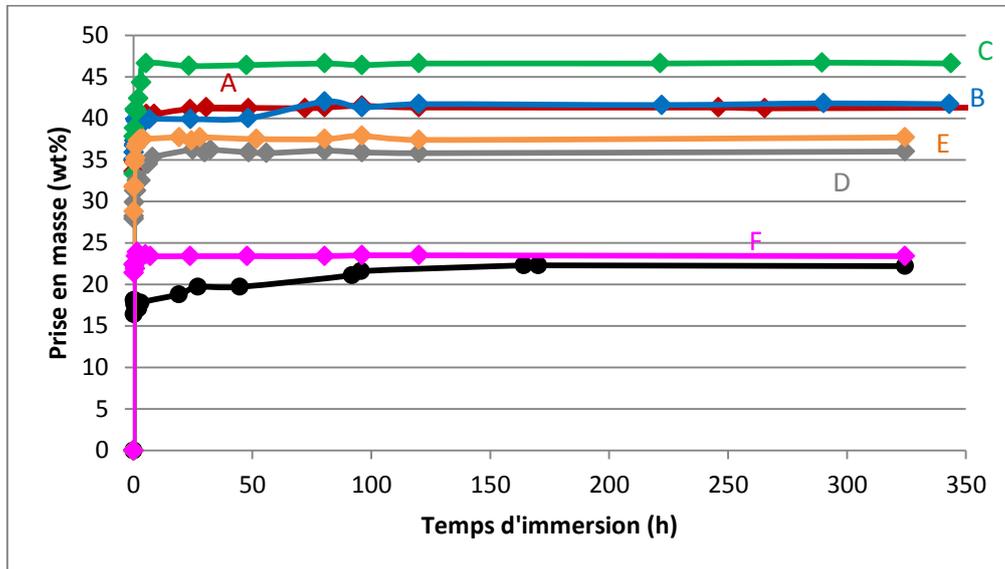


Figure 123 : Prise en eau massique en fonction du temps d'immersion dans l'eau liquide à 18 °C du S-PEEK (-●-) et des Aquivion/S-PEEK (90/10) (-♦-), (80/20) (-♦-), (70/30) (-♦-), (60/40) (-♦-), (40/60) (-♦-), et (10/90) (-♦-).

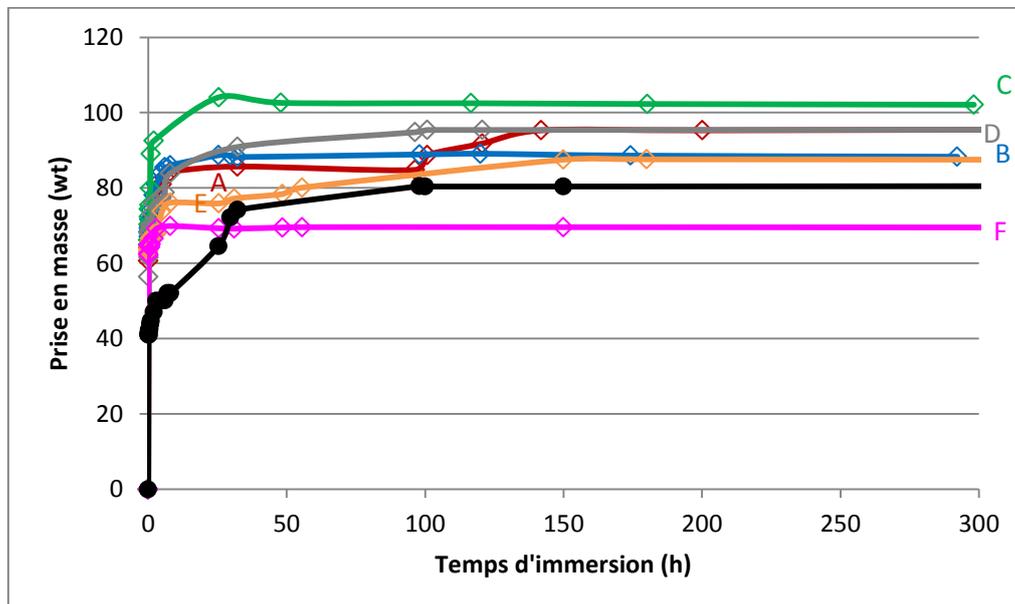


Figure 124 : Prise en eau massique en fonction du temps d'immersion dans l'eau liquide à 80 °C du S-PEEK (-●-) et des Aquivion/S-PEEK (90/10) (A : -♦-), (80/20) (B : -♦-), (70/30) (C : -♦-), (60/40) (D : -♦-), (40/60) (E : -♦-), et (10/90) (F : -♦-).

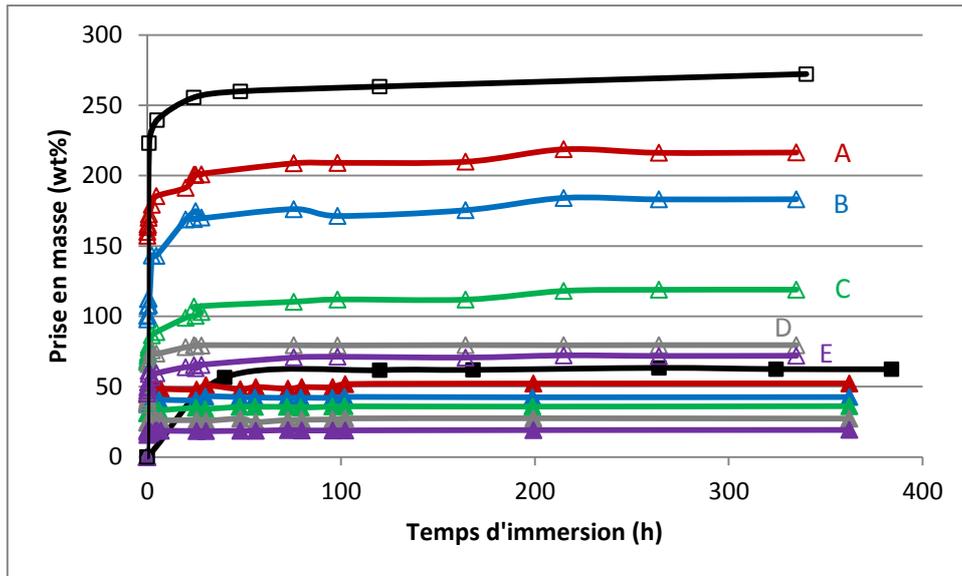


Figure 125 : Prise en eau massique en fonction du temps d'immersion dans l'eau liquide à 18 (▲) et 80 (△) °C de l'Aquivion® (-■-) et des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (90/10) (A : -△-), (80/20) (B : -△-), (70/30) (C : -△-), (60/40) (D : -△-) et (50/50) (E : -△-).

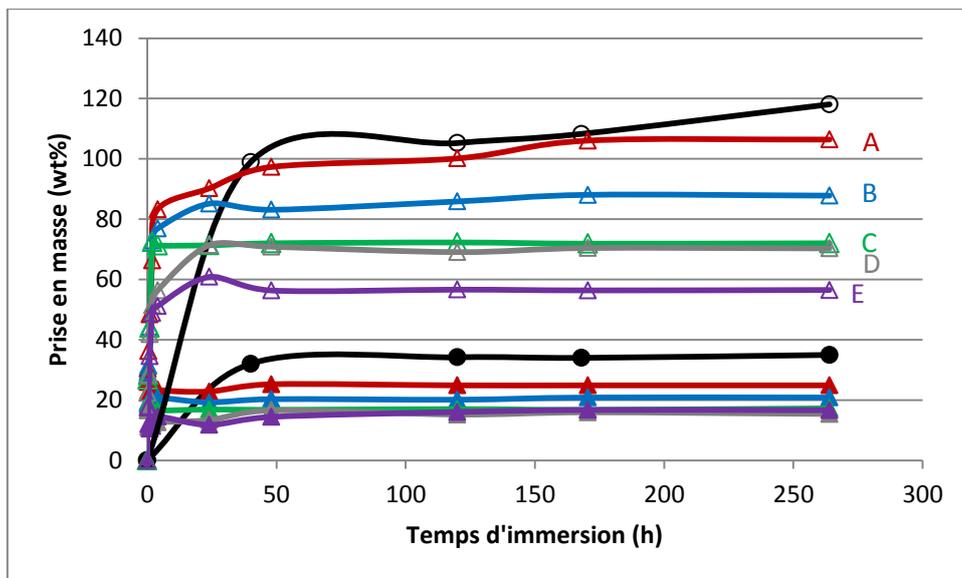


Figure 126 : Prise en eau massique en fonction du temps d'immersion dans l'eau liquide à 18 (▲) et 80 (△) °C du S-PEEK (-●-) et des semi-RIPs S-PEEK/FMD 700 (90/10) (A : -△-), (80/20) (B : -△-), (70/30) (C : -△-), (60/40) (D : -△-) et (50/50) (E : -△-).

Annexe 2 :

Comparaison des nombres moyens de molécules d'eau par site acide sulfonique expérimentaux et calculés à partir de la somme pondérée des λ des homopolymères.

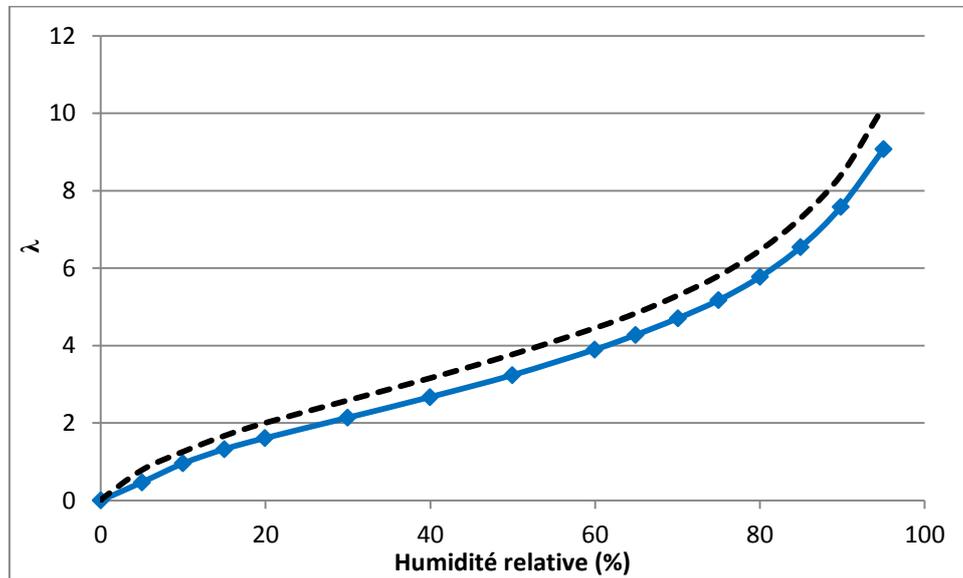


Figure 127 : Nombre moyen expérimental (—♦—) et calculé (- - -) de molécules d'eau adsorbée par site acide sulfonique dans le matériau Aquivion/S-PEEK (80/20) en fonction de l'humidité relative à 25 °C.

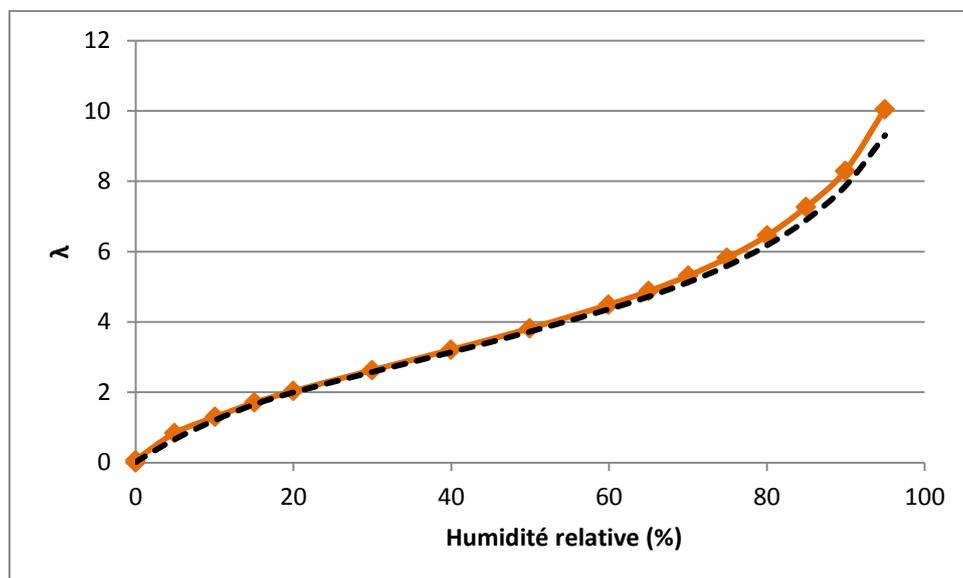


Figure 128 : Nombre moyen expérimental (—♦—) et calculé (- - -) de molécules d'eau adsorbée par site acide sulfonique dans le matériau Aquivion/S-PEEK (50/50) en fonction de l'humidité relative à 25 °C.

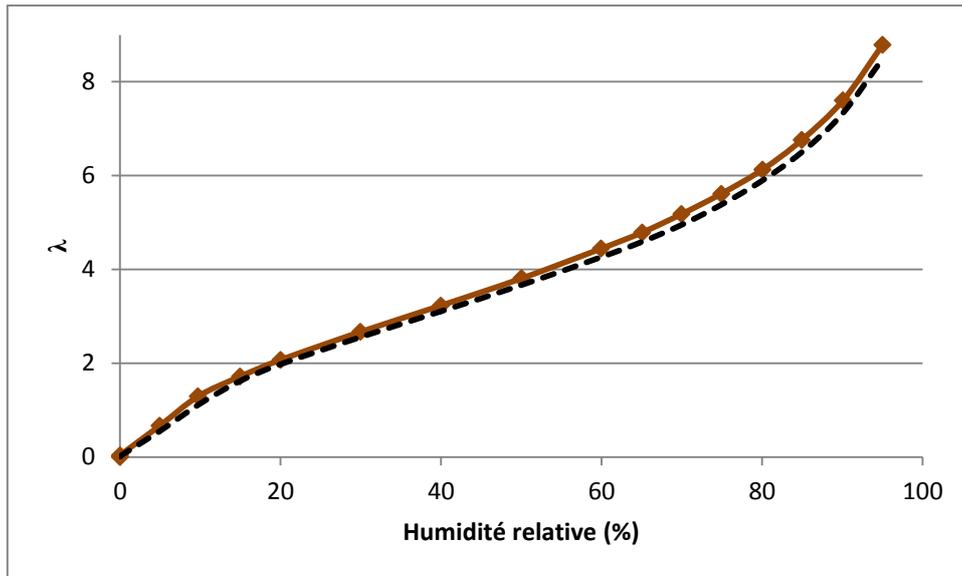


Figure 129 : Nombre moyen expérimental (—♦—) et calculé (- - -) de molécules d'eau adsorbées par site acide sulfonique dans le matériau Aquivion/S-PEEK (20/80) en fonction de l'humidité relative à 25 °C.

Annexe 3 :

Comparaison des dérivées des thermogrammes ATG expérimentaux, c'est-à-dire des vitesses de perte de masse.

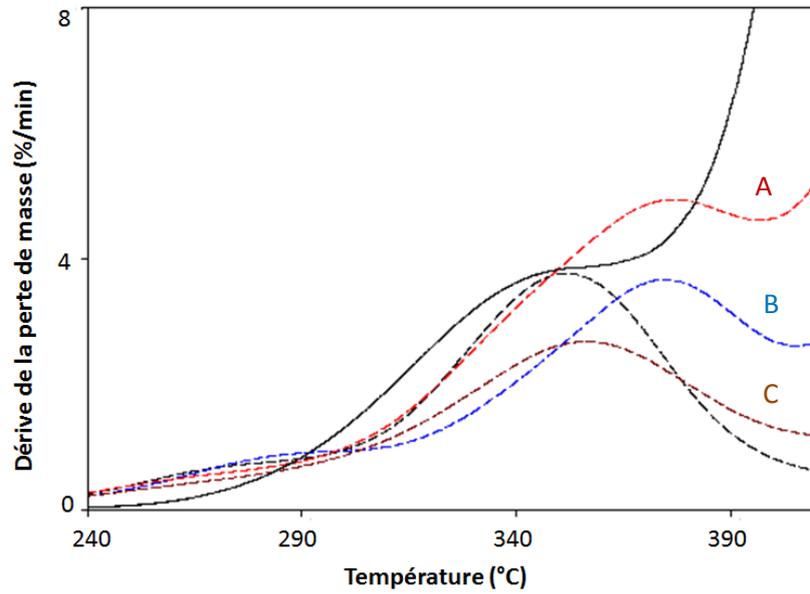


Figure 130 : Courbe dérivée des thermogrammes expérimentaux de l'Aquivion® (—), du S-PEEK (- - -) et des matériaux Aquivion/S-PEEK (90/10) (A : - . - .), (80/20) (B : - - -) et (20/80) (C : - . - .).

Annexe 4 :

Comparaison des thermogrammes ATG expérimentaux et calculés.

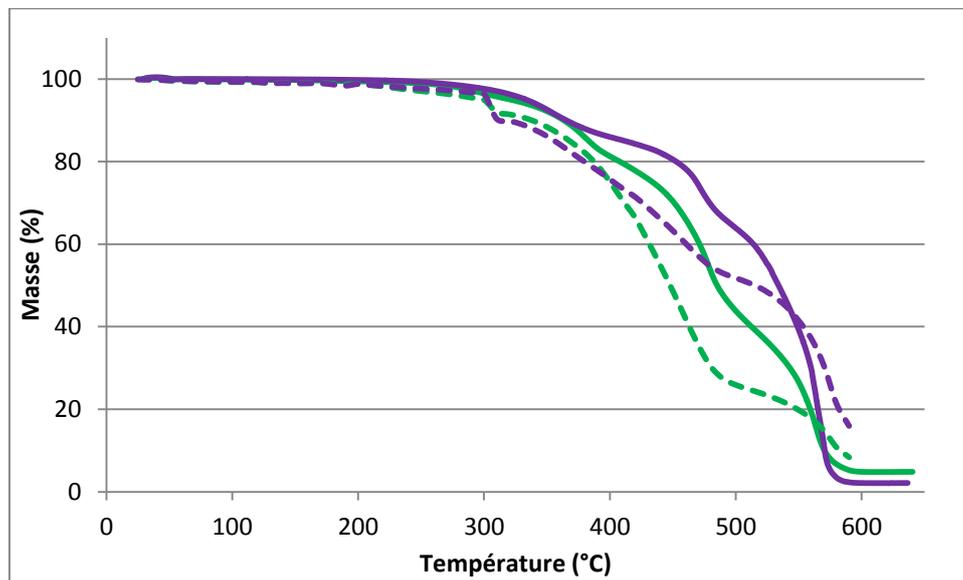


Figure 131 : Thermogrammes des Aquivion/S-PEEK (70/30) (—) et (30/70) (—). Droites en pointillés : valeurs calculées.

Annexe 5 :

Evolution des densités de courant à 0,75 V et à 90 et 105 °C des différentes membranes (H₂/O₂).

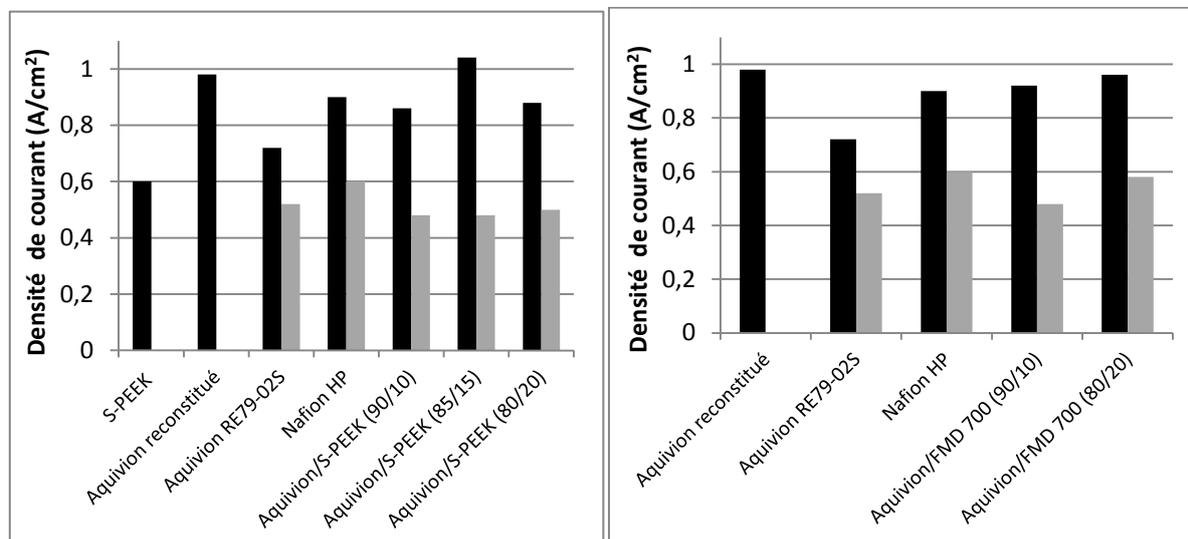


Figure 132 : Evolution des densités de courant à 0,75 V sous H₂/O₂ entre 90 (noir) et 105 °C (gris) des membranes d'Aquivion® reconstituée et commerciale (RE79-02S), de S-PEEK, du Nafion® HP, des mélanges Aquivion/S-PEEK et des semi-RIPs Aquivion/FMD 700.

Annexe 6 :

Courbes de polarisation enregistrées avec différentes membranes à 105 °C (H_2/O_2 – 50 % HR – 1,76 bar).

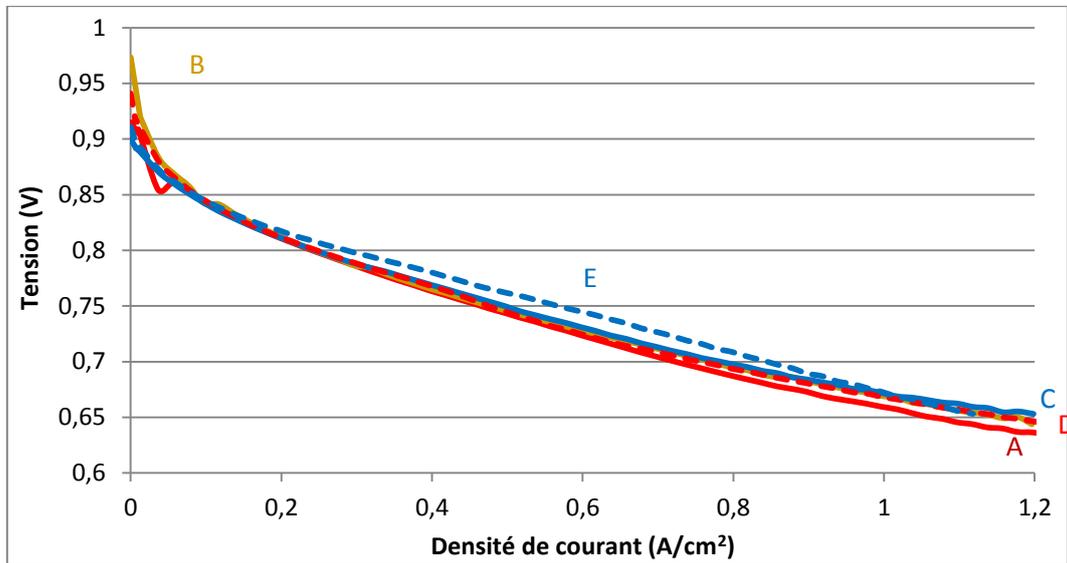


Figure 133 : Courbes de polarisation des membranes Aquivion/S-PEEK (90/10) (A : —), (85/15) (B : —) et (80/20) (C : —) et semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (90/10) (D : - - -) et (80/20) (E : - - -).

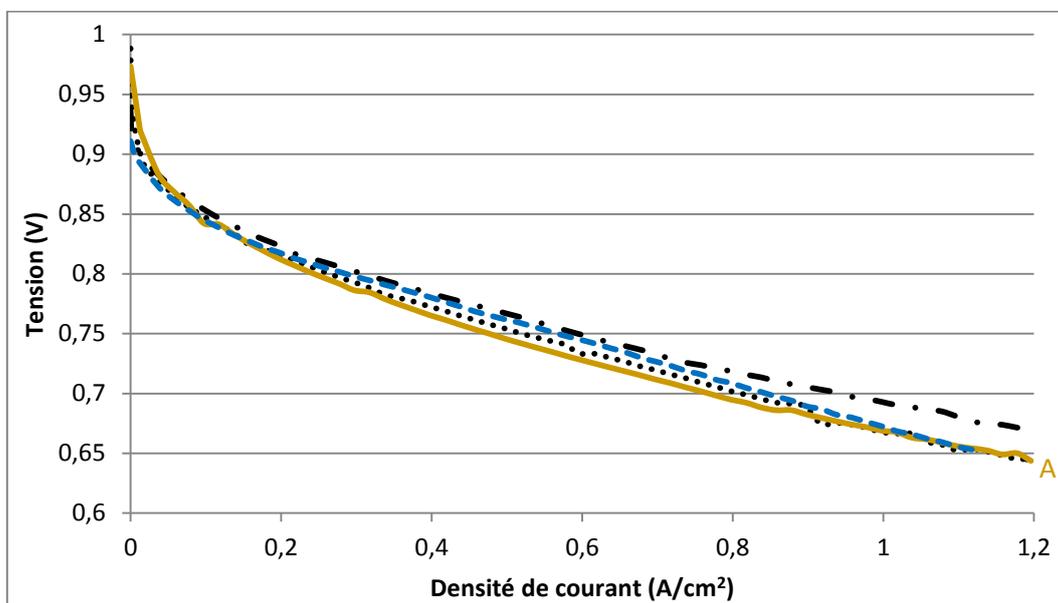


Figure 134 : Courbes de polarisation de l'Aquivion® (. . .) (RE79-02S) et du Nafion® (HP) (-.-.-), des membranes Aquivion/S-PEEK (85/15) (A : —) et semi-RIP Aquivion/FMD 700 (80/20) (- - -).

Annexe 7 :

Courbes de polarisation enregistrées avec différentes membranes à 90 °C (H₂/air – 50 % HR – 1,76 bar).

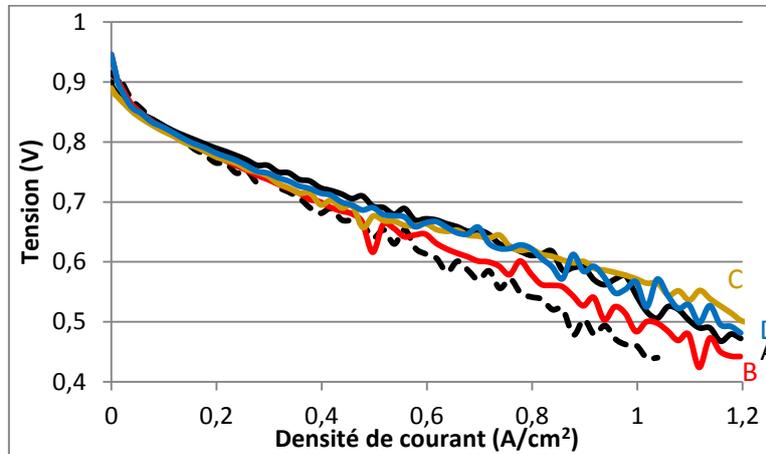


Figure 135 : Courbes de polarisation de l'Aquivion® (A : —), du S-PEEK (- - -) et des membranes Aquivion/S-PEEK (90/10) (B : —), (85/15) (C : —) et (80/20) (D : —).

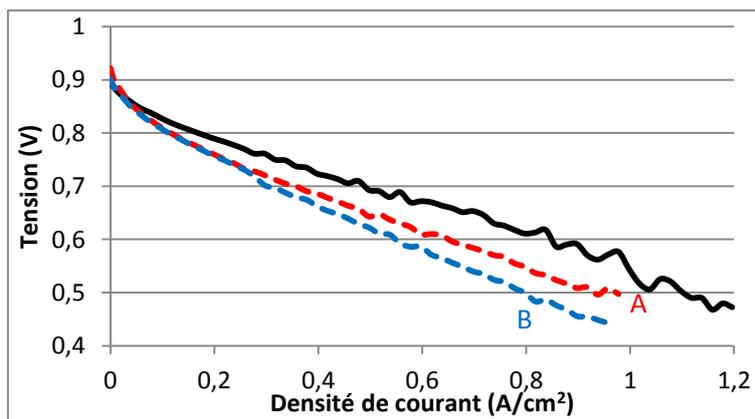


Figure 136 : Courbes de polarisation de l'Aquivion® (—) et des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (90/10) (A : - - -) et (80/20) (B : - - -).

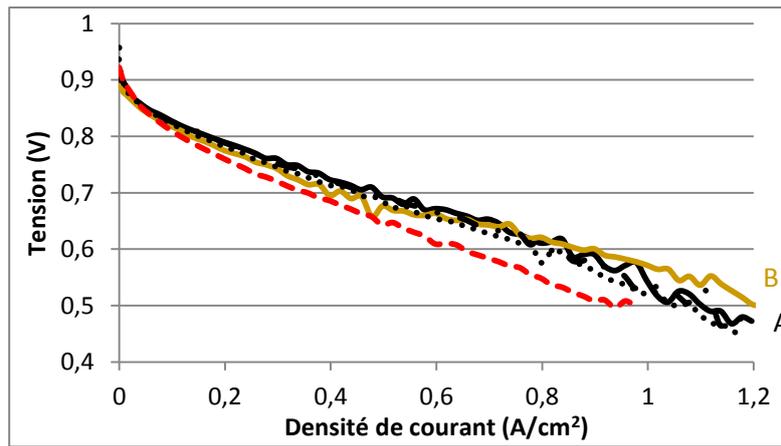


Figure 137 : Courbes de polarisation de l'Aquivion[®] reconstitué (A : —) et commercial (RE79-02S) (· · ·), du Nafion[®] HP (-.-.-), des membranes Aquivion/S-PEEK (85/15) (B : —) et semi-RIP Aquivion/FMD 700 (90/10) (- - -).

Annexe 8 :

Evolution des densités de courant à 0,6 V et à 80, 90 et 105 °C des différentes membranes (H₂/Air).

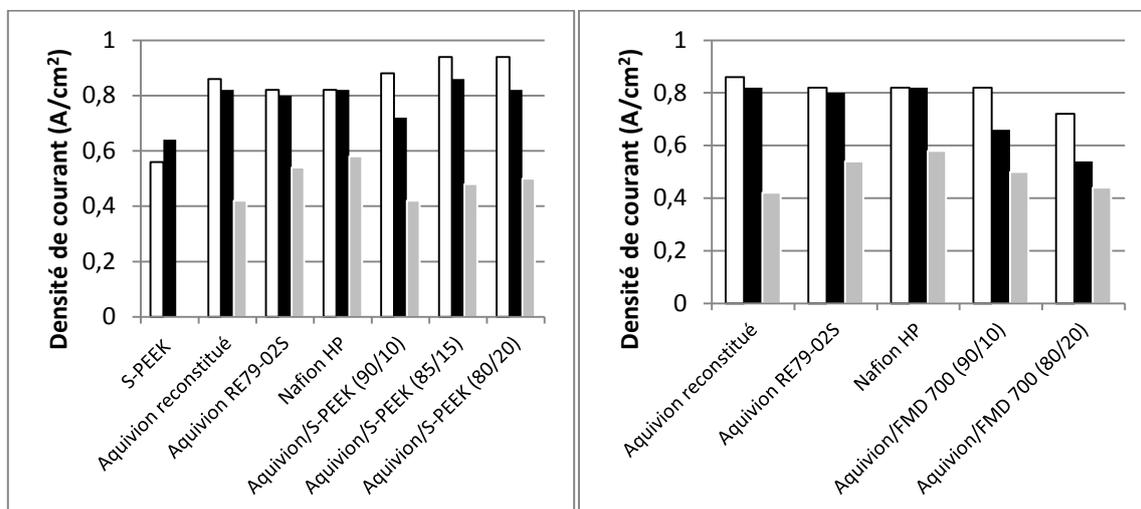


Figure 138 : Evolution des densités de courant à 0,6 V sous H₂/Air entre 80 (blanc), 90 (noir) et 105 °C (gris) des membranes d'Aquivion[®] reconstituée et commerciale (RE79-02S), de S-PEEK, du Nafion[®] HP, des membranes Aquivion/S-PEEK et semi-RIPs Aquivion/FMD 700.

Annexe 9 :

Courbes de polarisation enregistrées avec différentes membranes à 105 °C (H_2 /air – 50 % HR – 1,76 bar).

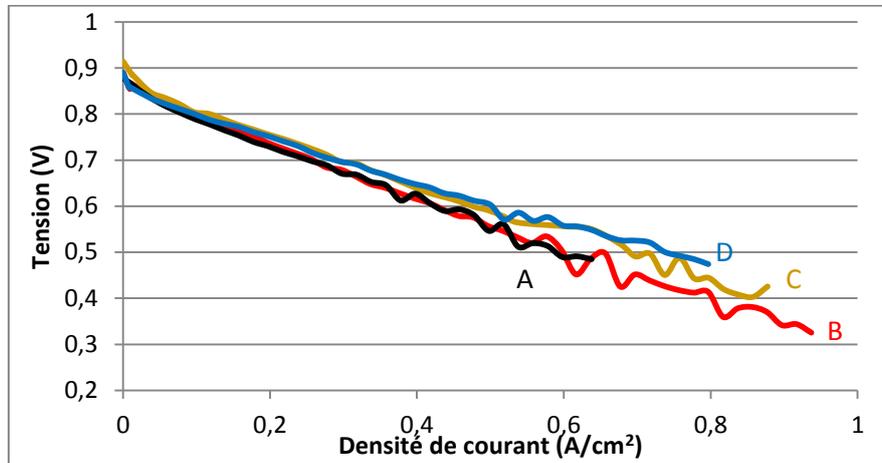


Figure 139 : Courbes de polarisation de l'Aquivion® (A : —) et des membranes Aquivion/S-PEEK (90/10) (B : —), (85/15) (C : —) et (80/20) (D : —).

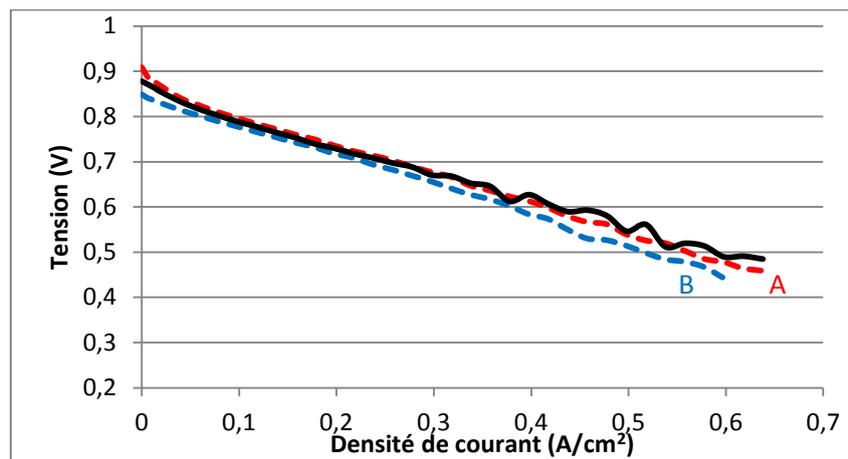


Figure 140 : Courbes de polarisation de l'Aquivion® (—) et des semi-RIPs Aquivion/FMD 700 (90/10) (A : - - -) et (80/20) (B : - - -).

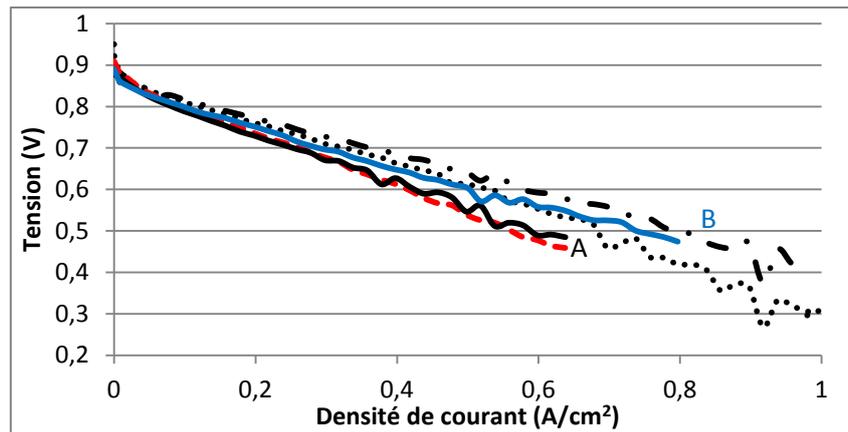


Figure 141 : Courbes de polarisation de l'Aquivion[®] reconstitué (A : —) et commercial (. . .) (RE79-02S), du Nafion[®] HP (-.-.-), des membranes Aquivion/S-PEEK (80/20) (B : —) et semi-RIP Aquivion/FMD 700 (90/10) (- - -).

Résumé

Ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation de nouvelles membranes conductrices protoniques à base de ionomères perfluorsulfonés acides (PFSA) destinées à l'application pile à combustible PEMFC. Deux approches ont été utilisées afin d'améliorer les propriétés thermomécaniques d'un PFSA, l'Aquivion[®], en vue de son utilisation à des températures supérieures à 80 °C. La première consiste à l'associer avec un polymère aromatique hydrogéné sulfoné, le poly(éther éther cétone) sulfoné (S-PEEK), via un simple mélange de ces polymères, conduisant à des matériaux Aquivion/S-PEEK. Dans la seconde voie, l'Aquivion[®] est combiné à un réseau de polymère neutre fluoré, le Fluorolink[®] MD 700, au sein d'une architecture de Réseaux semi-Interpénétrés de Polymères (semi-RIP). Le réseau fluoré est alors synthétisé par voie radicalaire. À titre de comparaison, le S-PEEK a également été associé à ce même réseau neutre. Ces différents matériaux ont été élaborés sur une large gamme de composition.

Leurs capacités d'échange ionique, leurs propriétés mécaniques, de sorption et de transport d'eau et de conductivité protonique ainsi que leurs stabilités mécanique, thermique et chimique ont fait l'objet de caractérisations les plus complètes possibles. Associées à différentes techniques de microscopie, elles ont permis également de déterminer la morphologie de ses nouveaux matériaux. Enfin, les nouvelles membranes présentant les caractéristiques physico-chimiques *ex-situ* les plus intéressantes ont été testées dans des conditions réelles de fonctionnement en pile à combustible, entre 80 à 105 °C. Les performances en pile à combustible de certains de ces matériaux sont similaires voire supérieures à celles de la membrane de PFSA seul.

Mots clés : ionomère perfluorosulfoné, mélange de polymères, (semi-)réseaux interpénétrés de polymères, membrane échangeuse de protons, pile à combustible PEMFC

Summary

This work focuses on the synthesis and characterization of new proton conducting membranes based on Aquivion[®], a perfluorosulfonic acid ionomer (PFSA), for Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) application. Two approaches have been used to strengthen thermomechanical properties of this PFSA for operation above 80 °C. The first approach is the blend of Aquivion[®] with a sulfonated poly (ether ether ketone) (S-PEEK), leading to Aquivion/S-PEEK materials. In the second approach, Aquivion[®] is combined with a neutral Fluorolink[®] MD 700 fluorinated polymer network through semi-interpenetrating polymer network architecture (semi-IPN). In comparison, S-PEEK has also been associated with the same neutral network. All of these materials have been synthesized over a wide range of compositions.

Their ion exchange capacity, mechanical properties, sorption and transport of water, and proton conductivity as well as their mechanical, chemical and thermal stabilities have been extensively characterized. Morphology of these new materials has also been studied using different microscopy techniques. Finally, thanks to these *ex-situ* studies, fuel cell tests from 80 to 105 °C have been investigated on the most promising membranes, whose performances are similar or higher compared to single PFSA membranes.

Key words : perfluorosulfonic acid ionomer, polymer blend, semi-interpenetrating polymer network, proton exchange membrane, fuel cell PEMFC

