



Développement par PECVD de membranes conductrices protoniques de type phosphonique pour la production d'hydrogène par (photo-)électrolyse de l'eau

Arnaud Joël Kinfack Leoga

► To cite this version:

Arnaud Joël Kinfack Leoga. Développement par PECVD de membranes conductrices protoniques de type phosphonique pour la production d'hydrogène par (photo-)électrolyse de l'eau. Autre. Université Montpellier, 2018. Français. NNT : 2018MONTs130 . tel-01972023v2

HAL Id: tel-01972023

<https://theses.hal.science/tel-01972023v2>

Submitted on 6 Sep 2019

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

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

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et Physico-chimie des matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard (ED 459)

Unité de recherche IEM (UMR 5635)

Développement par PECVD de membranes conductrices
protoniques de type phosphonique pour la production
d'hydrogène par (photo-)électrolyse de l'eau

Présentée par Arnaud Joël KINFACK LEOGA

Le 09 octobre 2018

Sous la direction de Stéphanie ROUALDES et Vincent ROUESSAC

Devant le jury composé de

Mme Fabienne PONCIN-EPAILLARD, Directeur de Recherche CNRS, Université du Mans

M. Janick BIGARRE, Ingénieur de Recherche HDR, CEA-Le Ripault

M. Stéphane MARAIS, Professeur, Université de Rouen Normandie

M. Patrice HUGUET, Professeur, Université de Montpellier

Mme Stéphanie ROUALDES, Maître de Conférences, Université de Montpellier

M. Vincent ROUESSAC, Chargé de Recherche CNRS, Université de Montpellier

Mme Joëlle BASSIL, Maître de Conférences, Université Libanaise

Mme Nadège FOLLAIN, Maître de Conférences, Université de Rouen Normandie

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Président du jury

Directrice de thèse

Co-directeur de thèse

Invitée

Invitée



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciements

Ce mémoire est le fruit d'un travail commencé en 2015 au sein de l'IEM (Institut Européen des Membranes) à Montpellier. De ce fait, je tiens à remercier M. Philippe MIELE, Directeur de l'IEM, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Cette thèse a été financée sur des fonds publics par le Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation par l'intermédiaire de l'Ecole Doctorale Sciences Chimiques Balard (ED SCB). Je leurs transmets mes vives remerciements.

Je tiens à remercier sincèrement, ma directrice de thèse Mme Stéphanie ROUALDES tout d'abord, pour m'avoir fait confiance en acceptant ma candidature sur ce sujet de thèse, par la suite pour sa patience, ses conseils et sa disponibilité tout au long de ces trois années de thèse. Je remercie également mon co-directeur de thèse M. Vincent ROUESSAC pour son aide précieuse sur les différents aspects de ma thèse, en particulier ses contributions sur les caractérisations des couches minces. Je les remercie également pour leur éclairage scientifique toujours pertinent, ainsi que pour la relecture minutieuse de ce manuscrit.

Je transmets mes remerciements les plus chaleureux à M. Patrice HUGUET, Professeur à l'Université de Montpellier pour avoir accepté de présider mon jury de thèse et également à Mme Fabienne PONCIN-EPAILLARD, Directeur de Recherche CNRS à l'Université du Mans et à M. Janick BIGARRE, Ingénieur de Recherche HDR au CEA-Le Ripault pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie également M. Stéphane MARAIS et Mme Nadège FOLLAIN qui, en plus de leur grande contribution à la compréhension du comportement à l'eau des membranes polymères plasma, ont participé à mon jury de thèse respectivement en tant qu'examineur et invitée.

Je tiens à faire part de ma profonde gratitude à Mme Joëlle BASSIL pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de participer à mon jury de thèse en tant qu'invitée, malgré les milliers de kilomètres qui séparent le Liban de Montpellier.

Bien sûr je n'oublie pas tous ceux qui ont participé activement à l'aboutissement de ces trois années de travail. Je commencerai par M. Claude LAMY et M. Yaovi HOLADE qui, malgré leurs nombreuses obligations, ont toujours trouvé du temps à m'accorder pour m'aiguiller et m'épauler en électrochimie. Merci également à M. André AYRAL pour son grand apport au projet dans lequel s'inscrit la thèse. Je remercie également M. Didier COT (MEB, IEM) et M.

Bertrand REBIERE (MEB, IEM) : spécialistes de l'infiniment petit, M. Christophe CHARMETTE (Gaz, IEM), M. Arie VAN DER LEE (RRX, IEM), Mme Nathalie MASQUELEZ (ATG, IEM) et Mme Valérie FLAUD (XPS, ICG) pour leurs différentes contributions à ma thèse à travers les analyses qu'ils/elles ont réalisées. Je remercie aussi tout le personnel de l'IEM.

J'adresse enfin ma profonde reconnaissance à toute ma famille pour m'avoir toujours encouragé à suivre la voie de la recherche, ainsi qu'à Laurie qui m'a soutenu dans toute la fin de ma thèse et son aide précieuse à l'organisation de mon pot de thèse. Je finirai par remercier tous mes « fidèles » amis de Montpellier pour toutes les sorties nocturnes et week-ends dansants passés ensemble qui m'ont permis de décompresser pendant ma thèse.

Table des matières

Glossaire	7
Liste des figures	11
Liste des tableaux.....	15
Introduction générale.....	17
Partie I : Revue de la littérature.....	25
Chapitre 1 : Etat de l'art sur la production et la consommation d'hydrogène.....	27
1- L'hydrogène : vecteur énergétique.....	27
2- Consommation mondiale et domaines d'application de l'hydrogène.....	28
3- Principales sources de l'hydrogène	29
4- Techniques de production de l'hydrogène	30
4.1- Vaporeformage	30
4.2- Procédé d'oxydation partielle.....	32
4.3- Production d'hydrogène à partir de la biomasse	34
4.4- Electrolyse de l'eau	34
4.4.1- Aspects thermodynamiques [ROZAIN 2013]	35
4.4.2- Différentes technologies d'électrolyse de l'eau.....	38
4.4.3- Comparaison des différentes technologies d'électrolyse de l'eau	43
4.5- Photo-électrolyse de l'eau	44
5- Bilan	47
Chapitre 2 : Membranes électrolytes pour électrolyseurs et photo-électrolyseurs	49
1- Membranes échangeuses d'ions	49
1.1- Généralités sur les membranes	49
1.2- Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions.....	50
1.3- Spécificités des membranes échangeuses de protons pour électrolyseurs et photo-électrolyseurs.....	50
2- Membranes conventionnelles sulfoniques et phosphoniques.....	51
2.1- Membranes sulfoniques conventionnelles et leurs limitations	51
2.2- Membranes phosphoniques conventionnelles	53
3- Procédé de polymérisation plasma pour l'élaboration de membranes électrolytes de type phosphonique.....	56
3.1- Définition et description des plasmas.....	56
3.2- Différents types de procédés plasma	57
3.3- PECVD.....	58
3.3.1- Principe de la polymérisation plasma	58

3.3.2-	Paramètres importants en polymérisation plasma	59
3.4-	Elaboration par polymérisation plasma de membranes électrolytes de type phosphonique.....	61
4-	Bilan	63
Partie II : Elaboration par PECVD et caractérisations de membranes phosphoniques		65
Chapitre 1 : Matériel et méthodes		67
1-	Réacteur de dépôt PECVD et mode opératoire	67
1.1-	Description du dispositif PECVD	68
1.2-	Procédure de préparation des dépôts	70
1.3-	Conditions opératoires de dépôt	73
1.4-	Choix et préparation des substrats	76
1.4.1-	Choix des supports	76
1.4.2-	Préparation des supports	77
2-	Techniques de caractérisation des membranes phosphoniques	77
2.1-	Techniques de caractérisation structurale des polymères	78
2.1.1-	Microscopie électronique à balayage (MEB)	78
2.1.2-	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	78
2.1.3-	Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX).....	79
2.1.4-	Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	80
2.2-	Techniques de caractérisation physico-chimique des polymères	81
2.2.1-	Réflectométrie de rayons X rasants (RRX)	81
2.2.2-	Analyse thermogravimétrique (ATG)	83
2.2.3-	Méthode d'angle de goutte d'eau	84
2.3-	Techniques de caractérisation du comportement à l'eau des membranes	85
2.3.1-	Ellipsométrie couplée à la sorption d'eau.....	85
2.3.2-	Mesures de sorption d'eau par microbalance Cahn.....	86
2.3.3-	Mesures de perméation de l'eau	91
2.4-	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	93
3-	Conclusion.....	95
Chapitre 2 : Optimisation des propriétés des membranes conductrices protoniques.....		97
1-	Influence des conditions de dépôt sur les propriétés structurales des films	97
1.1-	Morphologie et vitesse de croissance des films plasma	97
1.2-	Densité et indice de réfraction des films plasma	100
1.3-	Composition chimique des films plasma.....	102
2-	Influence des conditions de dépôt sur les propriétés physico-chimiques des films.....	110
2.1-	Stabilité thermique des membranes plasma.....	110

2.2-	Evaluation du caractère hydrophile/hydrophobe des membranes plasma	111
3-	Influence des conditions de dépôt sur les propriétés de comportement à l'eau des films ...	115
3.1-	Evaluation du comportement à la sorption d'eau des films plasma par ellipsométrie couplée à la sorption d'eau	115
3.2-	Mesures de sorption et perméation au PBS	118
4-	Conductivité protonique et résistance spécifique	129
5-	Conclusion.....	133
Partie III : Intégration et caractérisation de la membrane en cellule d'électrolyse		135
Chapitre 1 : Caractérisation de l'électrode commerciale d'IrO₂/Ti.....		137
1-	Techniques de caractérisation.....	137
1.1-	Techniques de caractérisation structurale.....	137
1.2-	Techniques de caractérisation électrochimique	137
1.2.1-	Dispositif expérimental : cellule à trois électrodes.....	138
1.2.2-	Méthodes d'analyse	139
2-	Résultats des caractérisations de l'électrode d'IrO ₂ /Ti.....	140
2.1-	Morphologie de la couche catalytique et du support constituant l'électrode d'IrO ₂ /Ti.....	140
2.2-	Composition chimique de l'électrode d'IrO ₂ /Ti	142
2.3-	Caractérisations électrochimiques	143
2.3.1-	Etude du comportement électrochimique de l'électrode commerciale d'IrO ₂ /Ti : courbe de voltammétrie cyclique.....	143
2.3.2-	Evaluation des performances électrochimiques de l'électrode commerciale d'IrO ₂ /Ti : courbe de polarisation linéaire.....	144
2.3.3-	Mesure des résistances	146
2.3.4-	Courbes de polarisation corrigées.....	149
2.3.5-	Tests de stabilité de l'électrode d'IrO ₂ /Ti.....	151
3-	Conclusion.....	152
Chapitre 2 : Mise en œuvre et caractérisation de la cellule d'électrolyse.....		153
1-	Description de la cellule d'électrolyse et des conditions opératoires afférentes	153
1.1-	Matériaux d'électrodes	154
1.2-	Membrane électrolyte	155
1.3-	Conditions opératoires.....	155
2-	Techniques de caractérisation électrochimique et d'identification des gaz formés.....	156
2.1-	Voltammétrie linéaire ou polarisation linéaire	156
2.2-	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	156
2.3-	Chronopotentiométrie ou mode galvanostatique	156
2.4-	Caractérisation des gaz formés par CPG	157

3- Résultats des caractérisations électrochimiques en cellule d'électrolyse à deux compartiments	159
3.1- Evaluation des performances électrochimiques	159
3.1.1- Courbe de polarisation de la cellule 1	159
3.1.2- Courbes de polarisation des cellules 2 et 3	160
3.2- Mesure des résistances	162
3.3- Stabilité des cellules électrochimiques vis-à-vis de l'OER et HER et composition des gaz produits	164
4- Conclusion.....	169
Conclusion générale et perspectives	171
Références bibliographiques	175
Annexe : Optimisation de l'électrode de carbone platiné Pt-C	185
1- Réacteur de dépôt PVD et mode opératoire	185
1.1- Description du dispositif PVD.....	185
1.2- Protocole de dépôt	186
2- Techniques de caractérisation du film de platine supporté.....	187
2.1- Techniques de caractérisation structurale.....	187
2.1.1- MEB, ellipsométrie et EDX.....	187
2.1.2- Diffraction des Rayons X (DRX)	187
2.1.3- Réflectométrie de rayons X rasants (RRX)	188
2.2- Techniques de caractérisation électronique et électrochimique	188
2.2.1- Détermination de la résistance électrique	188
2.2.2- Caractérisation électrochimique	188
3- Résultats des caractérisations des films de Pt.....	189
3.1- Influence de la pression et du temps de dépôt sur les propriétés structurales	189
3.1.1- Morphologie et épaisseur des couches de Pt	189
3.1.2- Cristallinité des couches de Pt.....	191
3.1.3- Densité massique et porosité des couches de Pt.....	193
3.1.4- Composition atomique des couches de Pt	194
3.2- Influence des conditions de dépôt sur les propriétés électroniques et électrochimiques des films de Pt	195
3.2.1- Evaluation des propriétés électroniques des couches de Pt.....	195
3.2.2- Caractérisations électrochimiques des couches de Pt.....	196
4- Conclusion.....	197

Glossaire

Abréviations

AME	Assemblage Membrane Electrodes
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
ATR	Attenuated Total Reflectance
CE	Counter Electrode ou contre électrode
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
DRX	Diffraction des Rayons X
EASA	Electro-Active Surface Area ou surface électrochimiquement active
EDX	Energy Dispersive X-ray spectrometry ou Spectroscopie à dispersion d'énergie
ERH	Electrode Réversible à Hydrogène
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
HER	Hydrogen Evolution Reaction ou réaction de dégagement d'hydrogène
HR	Humidité Relative
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MCS	Mean Cluster Size correspond au nombre moyen de molécules d'eau par agrégat de sorbant en sorption d'eau
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MEA	Membrane Echangeuse d'Anions
MEC	Membrane Echangeuse de Cations
MEI	Membrane Echangeuse d'Ions
OER	Oxygen Evolution Reaction ou réaction de dégagement d'oxygène
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition ou dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
PEM	Proton Exchange Membrane ou membrane échangeuse de protons
PEMEC	Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell ou cellule d'électrolyse à membrane échangeuse de protons
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell ou pile à combustible à membrane échangeuse de protons
PSA	Pressure swing adsorption ou adsorption modulée en pression
PVD	Physical Vapor Deposition ou dépôt physique en phase vapeur

RE	Reference Electrode ou électrode de référence
RF	Radio-Fréquence
RRX	Réflectométrie de Rayons X rasants
SAXS	Small Angle X-rays Scattering ou Diffusion des rayons X aux petits angles
Sccm	Standard cubic centimeters per minute c'est-à-dire $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ dans les conditions standard de température et de pression
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
SOEC	Solid Oxide Electrolysis Cell ou cellule d'électrolyse à oxyde solide
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell ou pile à combustible à oxyde solide
WE	Working Electrode ou électrode de travail
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy ou Spectroscopie de Photoélectrons X

Symboles

A_i	Masse atomique de l'élément i en réflectométrie
d_{hkl}	Distance inter-réticulaire de la famille de plan d'indices de Miller (hkl)
C_i	Atomicité dans la composition élémentaire du matériau en réflectométrie
e	Epaisseur de la membrane mesurée par MEB
E	Tension thermodynamique minimale à appliquer à la cellule
E_{cin}	Energie cinétique
E_L	Energie de liaison de l'électron interne
F	Constante de Faraday ($96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)
J	Flux de perméation ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
J_{st}	Flux de diffusion pris à l'état stationnaire ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_0	Composante verticale du vecteur k_i en réflectométrie ($2\pi/\lambda$)
N_A	Nombre d'Avogadro ($6,02205 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
n	Nombre d'électrons échangés dans le processus électrochimique
$\tilde{n}$	Nombre moyen de Faradays par mole d'hydrogène produit
n_f	Indice de réfraction du matériau en réflectométrie
p	Ordre d'interférence en DRX
r_0	Longueur de balayage Thomson électronique ($2,82 \times 10^{-6} \text{ nm}$)
R_{ensemble}	Résistance intrinsèque de l'ensemble « E-Tek [®] +membrane+E-Tek [®] » (Ω)
R_{membrane}	Résistance de la membrane (Ω)
$R_{\text{E-Tek}^{\text{®}}(\text{x}2)}$	Résistance de deux supports de carbone E-Tek [®] (Ω)

R_s	Résistance spécifique des membranes ($\Omega.cm^2$)
S	Surface active de la membrane
T	Température ($^{\circ}C$)
t_{on}	Temps pendant lequel le plasma est allumé
t_{off}	Temps pendant lequel le plasma est éteint
U_{cell}	Tension de cellule en électrolyse
V	Potentiel, tension de cellule ou tension du générateur (Volt)
V_m	Volume molaire d'un gaz idéal
$V(z)$	Potentiel de diffusion
W	Puissance du générateur (W)
W_e	Energie consommée en électrolyse
Z_i	Nombre atomique de l'élément i en réflectométrie
$\Delta_r G$	Variation d'enthalpie libre
$\Delta_r H$	Variations d'enthalpie
$\Delta_r S$	Variation d'entropie

Symboles grecs

$h\nu$	Energie du photon incident
λ	Longueur d'onde de la radiation incidente en réflectométrie (0,154056 nm)
θ	Angle de contact
θ_i	Angle entre le rayon incident et la surface du film en réflectométrie
θ'_i	Angle de transmission en réflectométrie
θ_c	Angle critique en réflectométrie
θ_p	Position angulaire du pic correspondant en DRX
γ_{SL}	Tension interfaciale solide-liquide ($J.m^{-2}$)
γ_{SG}	Tension interfaciale solide-gaz ($J.m^{-2}$)
γ_{LG}	Tension interfaciale liquide-gaz ($J.m^{-2}$)
ρ_e	Densité électronique en réflectométrie ($e.A^{-3}$)
ρ_m	Densité massique en réflectométrie ($kg.m^{-3}$)
σ	Conductivité protonique des membranes ($mS.cm^{-1}$)

Liste des figures

Figure 1 : Concept de cellule de photo-électrolyse de l'eau tout plasma	19
Figure 2 : Procédés de production et domaines d'application de l'hydrogène.....	29
Figure 3 : Principales origines de l'hydrogène produit dans le monde.	30
Figure 4 : Emissions de gaz à effet de serre en fonction de la technique de production d'H ₂	30
Figure 5 : Schéma d'une installation de production d'hydrogène par vaporeformage.....	31
Figure 6 : Schéma de principe de l'oxydation partielle selon le procédé Shell.	33
Figure 7 : Comparaison des caractéristiques électriques théoriques $j(E)$ représentatif de la loi Butter-Volmer pour l'oxydation de l'eau, l'oxydation de l'éthanol, la réduction d'oxygène, la réduction de protons [LAMY 2014].....	36
Figure 8 : Evolution des grandeurs $\Delta_r G$, $\Delta_r H$, $T\Delta_r S$ en fonction de la température [ROZAIN 2013]...	37
Figure 9 : Evolution de la tension thermodynamique E et de la tension enthalpique V en fonction de la température [ROZAIN 2013].	37
Figure 10 : Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule alcaline [GUENOT 2017].....	39
Figure 11 : Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse SOEC [GUENOT 2017].....	40
Figure 12 : Schéma du principe de la décomposition électrochimique de l'eau dans une cellule à membrane échangeuse de protons fonctionnant en électrolyseur (PEMEC) [GUENOT 2017].....	43
Figure 13 : Schéma de montage de la cellule photo-électrochimique décrite dans les travaux de Fujishima et al. [FUJISHIMA 1969] [FUJISHIMA 1972].	46
Figure 14 : Structure chimique de la membrane Nafion®	52
Figure 15 : Classification des plasmas en fonction de la température et de la densité électronique pour les différentes longueurs de Debye [BECHU 2012].	57
Figure 16 : Schéma du principe de la PECVD/polymérisation plasma.....	59
Figure 17 : Schéma représentatif montrant la différence entre les polymères plasma et les polymères traditionnels.	59
Figure 18 : Photographie du dispositif PECVD.	67
Figure 19 : Schéma de principe du dispositif PECVD.	68
Figure 20 : Etapes d'élimination de la couche de condensation.....	73
Figure 21 : Schéma représentant l'excitation et l'émission de photoélectron [BASSIL-2 2014].	80
Figure 22 : Exemple d'une courbe de réflectivité et de la courbe dérivée correspondante.	83
Figure 23 : Schéma du principe de mesure d'angle de contact.	84
Figure 24 : Schéma représentatif de l'ellipsomètre couplé à la sorption d'eau.....	86
Figure 25 : Schéma de principe de la microbalance de sorption.	87

Figure 26 : Courbes obtenues au cours d'une mesure de sorption d'eau à 25 °C : (a) cinétique de sorption, (b) isotherme de sorption d'eau vapeur obtenue à partir de la masse d'eau sorbée à l'équilibre de sorption à chaque palier.	88
Figure 27 : Représentation d'une isotherme de sorption de type Dual-Mode.	89
Figure 28 : Représentation d'une isotherme de sorption de type BET II (Brunauer, Emmett, Teller).	90
Figure 29 : Schéma du dispositif de perméation de l'eau.	91
Figure 30 : Schéma du principe de la mesure de conductivité.	93
Figure 31 : Exemple d'un spectre d'impédance obtenu dans cette étude (dans la représentation de Nyquist).	94
Figure 32 : Micrographies de membranes phosphoniques plasma déposées sur (a) substrat de silicium, (b) E-Tek® et (c) Nafion® 212.	98
Figure 33 : Vitesse de croissance des films sur substrat de silicium, E-Tek® et Nafion® 212 en fonction des conditions de dépôt ($\varepsilon \sim 10\%$).	100
Figure 34 : Evolution (a) de la densité ($\varepsilon \sim 5\%$) et (b) de l'indice de réfraction des films en fonction des conditions de dépôt plasma.	102
Figure 35 : Spectres d'absorption dans l'infrarouge de la membrane déposée à 100 W plasma pulsé [DC = 50%] (courbe orange) et du précurseur diméthyl allylphosphonate (courbe noire).	103
Figure 36 : Evolution du rapport de pourcentage atomique P/C et O/C en fonction des conditions de dépôt plasma calculés à partir des pourcentages atomiques mesurés par EDX ($\varepsilon \sim 20\%$).	105
Figure 37 : Spectre de photoélectrons XPS de la membrane déposée à 100 W avec la méthode de dépôt plasma pulsé [DC = 50%].	106
Figure 38 : Pics de photoélectrons XPS (a) P2p, (b) O1s et (c) C1s) de la membrane préparée à 100 W avec la méthode de dépôt plasma pulsé [DC = 50%].	107
Figure 39 : Evolution (a) de pourcentage atomique des environnements chimiques du phosphore ($\varepsilon \sim 10\%$) et (b) des rapports P/C et O/C ($\varepsilon \sim 20\%$) calculés à partir des pourcentages atomiques mesurés par XPS en fonction des conditions de dépôt plasma.	109
Figure 40 : Thermogramme ATG sous atmosphère d'azote du film préparé à 100 W avec la méthode de dépôt plasma pulsé [DC = 50%].	111
Figure 41 : Evolution de l'angle de goutte en fonction du support et des conditions de dépôt.	114
Figure 42 : Variation d'indice de réfraction (couleur grise) et d'épaisseur (couleur noire) suite à la sorption d'eau du film plasma préparé à 100 W en mode plasma pulsé [DC = 50%].	116
Figure 43 : Evolution de (a) la valeur absolue de la variation d'indice réfraction $ n-n_0 /n_0$ (%) et du (b) taux de gonflement $(t-t_0)/t_0$ (%) suite à la sorption d'eau des membranes plasma.	118

Figure 44 : Isothermes de sorption pour une membrane Nafion® 212 selon le protocole : 1 ^{ère} montée en activité en eau / désorption / 2 ^{nde} montée en activité en eau et modélisation après application de l'équation du modèle Dual-Mode.....	120
Figure 45 : Isothermes de sorption des deux membranes phosphoniques préparées à la puissance de 100 W obtenues à partir des données issues de la mesure (en %) et après lissage mathématique (en %).	121
Figure 46 : Isothermes de sorption des deux membranes phosphoniques préparées à la puissance de 100 W obtenues à partir des données issues de la mesure (en g/g), après lissage mathématique (en g/g) et modélisation par application de l'équation du modèle de Park.	123
Figure 47 : Évolution de MCS en fonction de l'activité en eau pour les membranes phosphoniques préparées à la puissance de 100 W.	125
Figure 48 : Isothermes de sorption du Nafion® 212 et des membranes phosphoniques préparées à la puissance de 100 W en ayant extrait la contribution du substrat de silicium.	127
Figure 49 : Flux stationnaire Jst et perméabilité des membranes phosphoniques plasma préparées à 100 W et du Nafion® 212.	129
Figure 50 : Evolution des conductivités protoniques des membranes plasma (a) mesurées à 25 °C et 100 % HR et (b) mesurées à différentes températures 25-90 °C et HR 30-90 % en fonction des conditions de dépôt plasma.	132
Figure 51 : Evolution des conductivités protoniques du Nafion® 212 mesurées à différentes températures 25-90 °C et HR 30-90 %.	132
Figure 52 : Photographie de la cellule à trois électrodes.	138
Figure 53 : Schéma de la cellule à trois électrodes.	138
Figure 54 : Micrographies de la surface de l'électrode d'IrO ₂ /Ti à différents grossissements.	141
Figure 55 : Micrographies de la tranche de l'électrode d'IrO ₂ /Ti à différents grossissements.	142
Figure 56 : Voltammogramme enregistré à 10 mV.s ⁻¹ dans 0,5 M H ₂ SO ₄ à 25 °C dans la gamme -0,2 V à 1,3 V vs. ERH.	143
Figure 57 : Courbe de polarisation linéaire (a) et courbe de polarisation normalisée par la masse de catalyseur (b) enregistrées à 10 mV.s ⁻¹ dans 0,5 M H ₂ SO ₄ à 25 °C dans la gamme 1 V à 1,7 V vs. ERH.	146
Figure 58 : Vue en coupe d'une fibre de titane entourée de catalyseur IrO ₂	146
Figure 59 : Diagrammes de Nyquist pour l'électrode d'IrO ₂ /Ti enregistrés dans la gamme 1,3 V à 1,4 V vs. ERH pendant l'OER dans 0,5 M H ₂ SO ₄ à 25 °C. Les marqueurs (◇□○Δ) correspondent aux points expérimentaux et les traits pleins (—) correspondent à la modélisation.	147
Figure 60 : Diagramme de Nyquist pour l'électrode d'IrO ₂ /Ti enregistré à 1,3 V vs. ERH dans de l'eau ultra-pure à 25 °C.	149

Figure 61 : Courbe de polarisation linéaire corrigée (a) et courbe de polarisation normalisée par la masse de catalyseur corrigée (b) enregistrées à 10 mV.s^{-1} dans $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ à 25°C dans la gamme 1 V à 1,7 V vs. ERH.....	150
Figure 62 : Chronoampérométrie de l'électrode commerciale d' IrO_2/Ti dans $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ à 25°C à un potentiel de 1,6 V vs. ERH pendant 5 h de temps.....	151
Figure 63 : Photographie de la cellule d'électrolyse à deux compartiments.....	153
Figure 64 : Schéma de principe de la cellule d'électrolyse à deux compartiments.....	154
Figure 65 : Schéma de principe du chromatographe.....	158
Figure 66 : Courbe de polarisation linéaire de la cellule 1 enregistrée à 10 mV.s^{-1} dans $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ à 25°C dans la gamme 1 V à 2,5 V (tension de cellule).....	160
Figure 67 : Comparaison des courbes de polarisation linéaire des cellules 1, 2 et 3 enregistrées à 10 mV.s^{-1} dans $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ à 25°C dans la gamme 1 V à 2,5 V (tension de cellule).....	161
Figure 68 : Diagrammes de Nyquist de la cellule 1 enregistrés dans la gamme 1,55 V à 1,9 V vs. Cathode dans $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ à 25°C . Les marqueurs ($\Delta \square \diamond \circ \mid *$) correspondent aux points expérimentaux et les traits pleins (—) correspondent à la modélisation.....	163
Figure 69 : Courbes de chronopotentiométrie dans $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ à 25°C des cellules 1, 2 et 3 réalisées à (a) 10 mA, (b) 30 mA et (c) 50 mA pendant 35 min.....	165
Figure 70 : Chromatogramme obtenu après analyse de 100 μL de gaz prélevé du compartiment cathodique de la cellule 1.....	167
Figure 71 : Chromatogramme obtenu après analyse de 100 μL de gaz prélevé du compartiment anodique de la cellule 1 (a) et zoom du pic de H_2 détecté (b).....	168
Figure 72 : Courbe d'étalonnage d'hydrogène réalisée à l'IEM par chromatographie gazeuse.....	169
Figure 73 : Photographie du dispositif PVD.....	185
Figure 74 : Schéma de principe du dispositif PVD.....	186
Figure 75 : Surfaces (gauche) et tranches (droite) des dépôts de Pt réalisés sur substrat de silicium pour des temps de dépôt : 900 s, 1800 s et 2700 s et pour différentes pressions d'argon (a) 10 Pa, (b) 20 Pa, (c) 30 Pa et (d) 40 Pa.....	190
Figure 76 : Evolution des épaisseurs des films de Pt sur substrat de silicium en fonction de la pression de dépôt (10, 20, 30 et 40 Pa) et du temps de dépôt 900 s, 1800 s et 2700.....	191
Figure 77 : Diffractogrammes DRX des dépôts de Pt sur substrat de silicium à 20 Pa d'argon pour différents temps de dépôts 300 s, 600 s, 900 s, 1800 s et 2700 s.....	192
Figure 78 : Diffractogrammes DRX des dépôts de Pt sur carbone poreux E-Tek® à 20 Pa d'argon pour différents temps de dépôts 300 s, 600 s, 900 s, 1800 s et 2700 s.....	193
Figure 79 : Voltammogrammes enregistrés à 5 mV.s^{-1} dans $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ à 25°C dans la gamme 0,05 V à 1,4 V vs. ERH des dépôts de Pt sur carbone poreux E-Tek® à 20 Pa d'argon pour différents temps de dépôts 300 s, 600 s, 900 s, 1800 s et 2700 s.....	196

Liste des tableaux

Tableau 1 : Répartition mondiale de la consommation d'hydrogène dans l'industrie chimique et le raffinage.	28
Tableau 2 : Comparatif des technologies de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau.	44
Tableau 3 : Positions des bandes de différents semi-conducteurs aux propriétés photocatalytiques en solution aqueuse à pH = 1.	45
Tableau 4 : Propriétés du précurseur diméthyl allylphosphonate [S.A.R.L. SPECIFIC POLYMERS].	74
Tableau 5 : Bilan des conditions opératoires de synthèse.	95
Tableau 6 : Bilan des conditions opératoires de pré- et post-traitement.....	96
Tableau 7 : Techniques analytiques mises en œuvre pour la caractérisation des membranes.....	96
Tableau 8 : Attributions des pics IRTF des membranes polymères plasma préparées.	104
Tableau 9 : Energies de liaison et attributions des pics de photoelectron XPS P2p, O1s et C1s des films polymères plasma.	108
Tableau 10 : Forme de la goutte et angle de goutte correspondant sur supports et dépôts de membranes phosphoniques.	112
Tableau 11 : Paramètres obtenus à l'issue de la modélisation par le modèle Dual-Mode de la courbe de première sorption de la membrane Nafion® 212.	119
Tableau 12 : Paramètres obtenus à l'issue de la modélisation par le modèle de Park des courbes de sorption lissées des membranes phosphoniques plasma préparées à 100 W.....	123
Tableau 13 : Pourcentages atomiques des films plasma préparés à la puissance de 100 W et de la membrane commerciale Nafion® 212 mesurés par XPS.	126
Tableau 14 : Epaisseur et résistances spécifiques du film plasma préparé à 100 W en mode plasma pulsé [DC = 50%] et de la membrane commerciale Nafion® 212 à 25 °C et 90 % HR et à 90 °C et 30 % HR.....	131
Tableau 15 : Récapitulatif des propriétés structurales, physico-chimiques et de transport des membranes phosphoniques plasma.	134
Tableau 16 : Composition chimique de l'électrode d'IrO ₂ /Ti.	142
Tableau 17 : Résistances ohmiques R _Ω et résistances au transfert de charge R _{ct} obtenues après modélisation du diagramme de Nyquist par le circuit équivalent.	148
Tableau 18 : Résistances ohmiques de l'électrode d'IrO ₂ /Ti induites par l'eau acide (0,5 M H ₂ SO ₄) et l'eau ultra-pure.	148
Tableau 19 : Résistances ohmiques R _Ω des cellules 1, 2 et 3 obtenues après modélisation du diagramme de Nyquist par le circuit équivalent.	163

Tableau 20 : Résistances au transfert de charge R_{ct} des cellules 1, 2 et 3 obtenues après modélisation du diagramme de Nyquist par le circuit équivalent.	164
Tableau 21 : Tension de cellule et énergie consommée en fonction du courant appliqué des cellules 1, 2 et 3.	166
Tableau 22 : Conditions de dépôt du platine sur substrat de silicium et sur E-Tek® 187	187
Tableau 23 : Densité massique des films de Pt déposé sur substrat de silicium à 20 Pa d'argon et différents temps de dépôt 300 s, 600 s, 900 s, 1800 s et 2700 s.	194
Tableau 24 : Pourcentage atomique de Pt déposé sur substrat de silicium et carbone poreux E-Tek® à 20 Pa d'argon et différents temps de dépôt 300 s, 600 s, 900 s, 1800 s et 2700 s.	195
Tableau 25 : Résistance ohmique et épaisseur des couches de Pt déposés sur carbone poreux E-Tek® à 20 Pa d'argon et différents temps de dépôt 300 s, 600 s, 900 s, 1800 s et 2700 s.	195
Tableau 26 : Epaisseur, chargement en Pt et EASA des films de Pt déposés sur carbone poreux E-Tek® à 20 Pa d'argon et différents temps de dépôt 300 s, 600 s, 900 s, 1800 s et 2700 s.	197

Introduction générale

Contexte général

Dans un contexte où l'avènement de l'ère industrielle et la modernisation incessante de notre cadre de vie conduisent à l'accroissement de la demande énergétique, ceci par ailleurs accentué par l'augmentation de la population et l'émergence des pays en voie de développement, la production énergétique à l'échelle de la planète suit une course effrénée pour satisfaire cette demande croissante. A ce jour, les ressources fossiles (en particulier le pétrole, le gaz naturel et le charbon) sont les principales sources d'énergie qui permettent de satisfaire à la demande mondiale. Cependant, l'exploitation des énergies fossiles génère de nombreux gaz à effet de serre responsables de la pollution atmosphérique, de la destruction de la couche d'ozone et du réchauffement climatique. En outre, les énergies fossiles sont épuisables. Aussi, il est plus qu'urgent de se tourner vers d'autres sources d'énergies dites propres (c'est-à-dire respectueuses de l'homme et de l'environnement) et renouvelables. Les solutions proposées par les acteurs des technologies de l'énergie, qui portent un intérêt grandissant à la recherche de nouvelles sources d'énergie propres et renouvelables, concernent l'hydraulique, le solaire, l'éolien, la géothermie, la biomasse et plus récemment l'hydrogène. De par les avancées des recherches sur l'hydrogène, celui-ci apparaît désormais comme un vecteur énergétique d'avenir majeur pour remplacer les énergies fossiles notamment au travers de sa conversion au sein des systèmes piles à combustible [ZINI 2012]. Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) constituent actuellement le type de piles le plus prisé. Leurs applications sont multiples autant dans le domaine automobile que dans les domaines stationnaire et portable. Ces systèmes fonctionnent grâce à de l'hydrogène et de l'oxygène et ne rejettent que de l'eau sous forme de vapeur.

Placé en première position dans le tableau de Mendeleiev, l'hydrogène est le plus petit élément chimique qui existe et le plus abondant dans l'univers. C'est l'une des molécules les plus énergétiques (120 MJ.kg^{-1} , soit le triple de l'essence et le double du méthane) ; il n'est ni polluant ni toxique et sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau [ROZAIN 2013]. Mais il est généralement rattaché à d'autres molécules ; donc son extraction et son obtention sous sa forme énergétique H_2 demandent un apport d'énergie qui varie en fonction de la technique utilisée. Aujourd'hui la quasi-totalité (96 %) de la production industrielle d'hydrogène se fait à partir des matières fossiles [AFHYPAC 2016], procédé qui génère de grandes quantités de

gaz à effet de serre comme le CO₂, le monoxyde de carbone, des composés soufrés etc ; et nécessite obligatoirement une étape de purification gazeuse. Mais surtout, utiliser les énergies fossiles pour produire l'hydrogène, ne résout en rien les problèmes environnementaux liés à l'utilisation de ces énergies polluantes et non renouvelables. De ce fait, les recherches actuelles s'orientent vers une production d'hydrogène plus propre basée sur l'électrolyse de l'eau. La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau est environnementalement viable et permet d'obtenir de l'hydrogène pur [LEE 2016]. Malheureusement, elle ne représente aujourd'hui que 4 % de la production mondiale d'hydrogène à cause du coût des matériels et des frais d'entretien des installations qui restent relativement élevés. Afin de réduire les coûts de l'énergie produite par électrolyse de l'eau et de mettre à profit l'énergie solaire, la photo-électrolyse de l'eau est aujourd'hui envisagée. Cette technique permet de produire de l'hydrogène à partir de l'eau et de l'énergie solaire. Cette voie est considérée économiquement et environnementalement viable.

La production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau a été étudiée pour la première fois par Fujishima et al. [FUJISHIMA 1969] [FUJISHIMA 1972]. Le système décrit dans leurs travaux est basé sur une activité photo-catalytique d'une couche de TiO₂ permettant de dissocier l'eau en protons, oxygène et électrons dans le compartiment anodique. Ensuite les protons sont réduits en hydrogène H₂ dans le compartiment cathodique. Les deux électrodes étant distantes, cela induit de fortes résistances ohmiques et par conséquent un rendement limité de la cellule photo-électrochimique.

Après les travaux innovants de Fujishima et al. [FUJISHIMA 1969] [FUJISHIMA 1972], d'autres auteurs se sont intéressés à des systèmes photo-électrochimiques utilisant des électrodes et un électrolyte « tout solide » assemblés sous la forme d'un système multicouches. Les atouts majeurs des assemblages membrane/électrodes (AME) ainsi constitués est qu'ils permettent d'obtenir de l'hydrogène de haute pureté [GRIGORIEV 2006] [LAMY 2016] tout en s'affranchissant des chutes ohmiques et de la corrosion des électrodes habituellement rencontrées dans les systèmes à électrolyte liquide.

Plusieurs systèmes de photo-électrolyseurs « tout solide » sont bien décrits dans la littérature [IWU 2013] [IWU 2014] [XU 2017] mais ils sont dans la majorité des cas formés de matériaux commerciaux et de plus aucun d'entre eux n'est réellement intégré c'est-à-dire basé sur une géométrie de type multicouches μ -architecturée, ni formé de couches minces obtenues par procédés plasma comme c'est le cas dans notre projet. Le recours à des couches minces et

le rapprochement des électrodes et de la membrane électrolyte solide (stratégie d'intégration) peut permettre de réduire les chutes ohmiques qui est un des facteurs limitants dans les systèmes de production d'hydrogène par électrolyse/photo-électrolyse de l'eau.

Le système final (Figure 1) envisagé dans le cadre du projet global dans lequel cette thèse s'inscrit est une cellule photo-électrochimique basée sur un assemblage multicouche membrane/électrodes (AME) obtenu à partir de couches minces préparées par procédés plasma selon la composition suivante :

- N-TiO₂/verre poreux comme anode pour la séparation de l'eau en protons, oxygène et électrons. Le TiO₂ est dopé à l'azote pour l'application solaire.
- Membrane électrolyte de type phosphonique comme milieu conducteur ionique.
- Pt-C (carbone platiné) comme cathode pour la réduction des protons en hydrogène H₂.

Le gros avantage d'un tel système est qu'il permet de produire de l'hydrogène sans apport d'énergie extérieur. D'après la littérature, le rendement visé pour un tel système peut atteindre les 20 mmol H₂.h⁻¹.g⁻¹ (TiO₂) [CHIARELLO 2014].

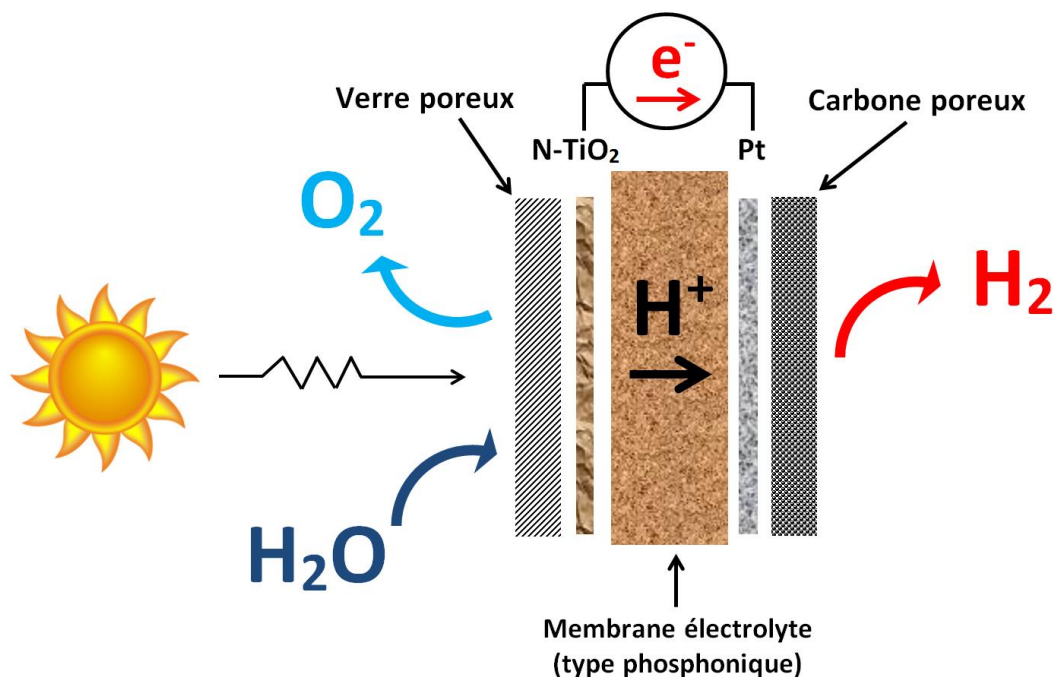


Figure 1 : Concept de cellule de photo-électrolyse de l'eau tout plasma

La démarche scientifique consiste à optimiser chaque couche séparément et par la suite à les intégrer couches par couches dans un assemblage membrane/électrodes (AME) tout plasma.

La membrane électrolyte de référence la plus utilisée pour le transport protonique dans les électrolyseurs, les photo-électrolyseurs et les PEMFC est la membrane commerciale perfluorosulfonique Nafion[®] (développé par la société Dupont de Nemours). Il s'agit d'un polymère carboné perfluoré contenant des groupements sulfonés. Ces membranes présentent de nombreux avantages mais également plusieurs inconvénients comme notamment la dépendance à l'eau du mécanisme de transport des protons et l'instabilité de son réseau de conduction protonique à faible taux d'humidité qui engendrent une baisse de conductivité protonique à des températures supérieures à 80 °C.

Afin de rendre les électrolyseurs, les photo-électrolyseurs et les PEMFC réellement compétitifs, le développement de membranes moins sensibles à l'eau s'avère donc indispensable afin d'assurer les propriétés suivantes :

- Une bonne conductivité protonique à haute température.
- Une bonne étanchéité aux combustibles.
- Une stabilité thermique jusqu'à au moins 120 °C (cas des PEMFC).
- Une bonne tenue mécanique.
- Une durée de vie satisfaisante (plusieurs milliers d'heures).
- Un faible coût.

Les membranes à base de fonctions acide phosphonique présentent le meilleur compromis entre les propriétés de transport et la stabilité chimique à des températures supérieures à 80 °C et un faible taux d'humidité relative. En effet les groupements acide phosphonique possèdent à la fois un fort caractère amphotère, une faible acidité et une constante diélectrique élevée ce qui favorise le degré d'auto-dissociation et par la suite, la formation des liaisons hydrogène indépendamment de la présence d'eau dans la membrane **[KREUER 2004]**. Ainsi, les membranes de type phosphonique assurent le transport de protons par le biais d'un mécanisme de conduction anhydre, le mécanisme de Grotthuss **[AGMON 1995]**. Les polymères à base de fonctions acide phosphonique sont considérés comme des candidats potentiels pour une application membranaire dans les électrolyseurs, les photo-électrolyseurs et les PEMFC. La majorité des membranes électrolytes à base d'acide phosphonique est synthétisée par des méthodes classiques selon deux voies, soit par polymérisation radicalaire de monomères portant des groupements phosphonates **[SATA 1996] [KOTOV 1997] [YAMABE 2000] [YAMADA 2005]**, soit par greffage chimique de groupements acide phosphonique sur des polymères non fonctionnalisés **[SCHMIDT 2005] [ALLCOCK 2002]**.

Ces types de membranes donnent des conductivités protoniques prometteuses. Cependant, ces membranes souffrent de faibles stabilités chimique, mécanique et thermique y compris d'étanchéité des gaz dans des applications de type électrolyseurs, photo-électrolyseurs et PEMFC. Sur ces points durs, la synthèse ou modification de membranes par procédé plasma peut apporter des solutions intéressantes. Les procédés plasma sont généralement compétitifs pour l'obtention de couches minces denses de grande intégrité, sans défauts, très adhérentes sur tout type de support avec des stabilités thermique, chimique et mécanique importantes [ENNAJDAOUI 2008] [ENNAJDAOUI 2010] [ZHOU 2015].

Les apports de la PECVD pour la synthèse ou modification de membranes ont déjà été démontrés dans de nombreux travaux dans la littérature [ENNAJDAOUI 2008] [KALE 2012] et notamment pour la préparation de membranes de type phosphonique par Bassil et al. [BASSIL 2014] [BASSIL-2 2014]. J. Bassil est la doctorante ayant réalisé sa thèse dans l'équipe sur la période 2011-2014, dont les travaux consistaient en une étude de la faisabilité d'élaborer par PECVD des polymères plasma à base de fonctions acide phosphonique à partir du monoprécurseur diméthyl allylphosphonate. Ces travaux de thèse s'inscrivent comme une suite aux travaux de J. Bassil [BASSIL-2 2014].

Objectifs de la thèse

Afin de pouvoir envisager l'intégration de la membrane électrolyte de type phosphonique dans un photo-électrolyseur de type AME tout plasma pouvant fonctionner à des températures entre l'ambiante et 120 °C, plusieurs défis sont à relever. Ces défis, qui constituent les objectifs de cette thèse, sont décrits ci-dessous.

- **Le premier défi consiste à optimiser les propriétés structurales, physico-chimiques et de transport de la membrane électrolyte** de façon à ce qu'elle réponde au cahier des charges précédemment évoqué. Pour ce faire, une série de dépôts sera réalisée dans le but d'établir des corrélations paramètres de synthèse - structure - propriétés et de déterminer les conditions permettant l'obtention des membranes présentant le meilleur compromis entre richesse en sites fonctionnels, densité du réseau polymère, stabilité thermique, capacité de sorption et de rétention d'eau et conduction ionique. Alors que la thèse précédente de J. Bassil s'était limitée à l'usage de décharges plasma continues comme milieux de synthèse, ces travaux s'intéressent également à l'intérêt des décharges pulsées. En outre, un accent particulier est mis

dans ces travaux sur le comportement à l'eau des membranes, problématique majeure qui avait été à peine abordée dans la thèse précédente.

- **Le second défi concerne l'intégration des membranes optimales en cellule d'électrolyse liquide de type IrO_2 /membrane/Pt-C** et la caractérisation électrochimique de cette cellule. La mise en œuvre d'une cellule d'électrolyse liquide, dans laquelle les deux électrodes baignent dans des compartiments remplis de solutions aqueuses acides séparés par la membrane, constitue une approche préliminaire avant la réalisation d'une cellule « tout solide » constituée d'un assemblage multicouches compact des trois couches actives du système. Cette approche préliminaire permet de vérifier que la membrane électrolyte plasma de type phosphonique n'est pas limitante vis-à-vis de l'électrolyse de l'eau tout en s'affranchissant des problèmes d'interfaces et d'adhérences inhérents à l'usage d'un AME « tout solide ». L'anode choisie de type IrO_2 est commerciale et la cathode Pt-C a été préparée par pulvérisation cathodique dans le cadre de ces travaux (en collaboration avec une autre doctorante de l'équipe, Loraine YOUSSEF, dont la thèse porte sur le développement d'une anode photo-catalytique de TiO_2 dopée à l'azote (N-TiO_2) [YOUSSEF 2017]). Ces deux électrodes ont fait l'objet d'une étude de caractérisations structurale et électrochimique dans ces travaux.

Ce n'est qu'après avoir relevé ces défis que la membrane phosphonique PECVD pourra être intégrée dans un AME tout plasma constitué des couches minces optimisées à l'IEM, afin de produire l'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau. Cette intégration ultime, non abordée dans cette thèse, fera l'objet de travaux futurs.

Plan de la thèse

Cette thèse est subdivisée en trois parties. La première partie présente un état de l'art général des différents thèmes abordés dans cette étude. Elle est constituée de deux chapitres. Le premier chapitre traite des généralités sur la production et consommation mondiale d'hydrogène. Un accent est mis sur l'électrolyse et la photo-électrolyse de l'eau car ces technologies constituent les applications visées dans le cadre de cette thèse et au-delà dans le cadre du projet global dans lequel s'inscrit cette thèse. Le second chapitre décrit les différentes membranes habituellement rencontrées dans les électrolyseurs et les photo-électrolyseurs à membranes échangeuses de protons et leurs limitations. Puis est présenté l'intérêt de la préparation par PECVD des membranes échangeuses de protons en général et

des membranes de type phosphonique en particulier qui constituent le type de membrane développée dans le cadre de cette thèse.

La seconde partie de cette thèse concerne la synthèse et les caractérisations de la membrane électrolyte plasma de type phosphonique ; elle comprend deux chapitres. Le premier chapitre est essentiellement consacré à la description du matériel utilisé (notamment le réacteur PECVD, le précurseur, les substrats, etc), du mode opératoire et des méthodes de caractérisation utilisées pour étudier les propriétés des membranes préparées. Le deuxième chapitre constitue l'étude d'optimisation au travers de différentes corrélations établies entre les conditions de synthèse et les résultats issus des caractérisations structurales, physico-chimiques et de transport des différentes membranes élaborées. Un accent est mis sur l'étude du comportement à l'eau des membranes (sorption, perméation), menée conjointement avec le laboratoire PBS de Rouen (S. Marais et N. Follain).

L'intégration de la membrane phosphonique PECVD optimale en cellule d'électrolyse liquide constitue la troisième partie de ce manuscrit. Cette partie est constituée de deux chapitres. Le premier chapitre concerne la caractérisation de l'électrode commerciale d'IrO₂/Ti utilisée comme anode dans la cellule. Le second chapitre présente tout d'abord la cellule d'électrolyse liquide, puis les différentes techniques de caractérisation électrochimique utilisées pour caractériser la cellule et enfin les résultats obtenus à l'issue des tests électrochimiques.

Ce manuscrit comprend également une annexe qui traite des travaux d'optimisation de la cathode de carbone platiné Pt-C.

Partie I : Revue de la littérature

Cette partie bibliographique a pour objectif d'introduire ce travail de thèse en apportant au lecteur des notions théoriques et un état de l'art synthétique concernant, d'une part les principales sources et techniques de production de l'hydrogène (chapitre I), et d'autre part, les membranes électrolytes pour les électrolyseurs/photo-électrolyseurs de type PEM (pour Proton Exchange Membrane ou membrane échangeuse de protons) et l'intérêt du procédé PECVD pour la synthèse de ces membranes en général et de celles de type phosphonique en particulier (chapitre II).

Chapitre 1 : Etat de l'art sur la production et la consommation d'hydrogène

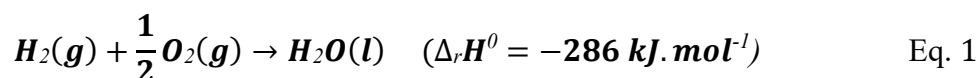
Ce chapitre présente tout d'abord succinctement l'hydrogène au sens énergétique : ses enjeux, sa consommation mondiale actuelle (en tonne/an) en fonction de l'utilisation qu'on en fait et ses différents domaines d'application. Par la suite sont présentées de façon plus détaillée les principales origines et les différentes techniques de production de l'hydrogène. Un accent est mis sur les technologies de production par électrolyse/photo-électrolyse.

1- L'hydrogène : vecteur énergétique

L'hydrogène est découvert par le physicien Henry Cavendish en 1766 [UNIVERSALIS 2017], qui montre que ce gaz est inflammable à l'air et que la réaction induite produit de l'eau. Quelques années plus tard, en 1783, Laurent de Lavoisier et al. [MORVEAU 1787] mettent un nom sur ce gaz, « l'hydrogène », qui signifie en grec « qui produit de l'eau ».

L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers et présent dans le milieu naturel sous forme atomique comme par exemple dans l'eau et les hydrocarbures ; il est très rare sous forme moléculaire (dihydrogène H_2).

L'une des propriétés essentielles du dihydrogène est la quantité d'énergie développée lors de sa combustion. En effet, son pouvoir calorifique massique (LHV) est deux à quatre fois supérieur à celui des autres carburants de type gaz naturel ou essence. Le dihydrogène H_2 réagit avec l'oxygène pour former de l'eau selon l'équation Eq. 1.



Cette réaction est non-carbonée ; elle présente donc l'avantage de ne pas rejeter de CO_2 . Ces différentes caractéristiques font de l'hydrogène un vecteur énergétique intéressant pour l'avenir. Cependant, certaines contraintes limitent son développement en tant que tel. Tout d'abord, l'hydrogène étant quasiment inexistant à l'état naturel, il est nécessaire de le produire de manière industrielle. De plus, sa faible densité est un inconvénient pour son transport et son stockage. En effet, dans les conditions normales de pression et de température (CTP), un kilo de H_2 correspond à un volume de 11 250 litres ; une étape de liquéfaction ou de mise sous

pression du gaz est donc obligatoire en vue de son transport ou son stockage. Toutes ces contraintes ont un coût énergétique et un bilan carbone non négligeables.

Intéressons-nous à présent à la consommation de l'hydrogène et aux différentes applications utilisant l'hydrogène comme source d'énergie.

2- Consommation mondiale et domaines d'application de l'hydrogène

La consommation mondiale actuelle de l'hydrogène approche les 60 millions de tonnes par an. Le Tableau 1 [AFHYPAC 2016] présente la répartition en tonnes/an et en pourcentage de la consommation mondiale d'hydrogène. Selon des estimations récentes, d'ici 2035, la consommation en H₂ sera deux à trois fois supérieure à celle d'aujourd'hui [GANDIA 2013].

Tableau 1 : Répartition mondiale de la consommation d'hydrogène dans l'industrie chimique et le raffinage.

Utilisation	Consommation (millions de tonnes/an)	Pourcentage (%)
Production d'ammoniac	22,8	38
Autres produits chimiques	4,8	8
Raffinage	26,4	44
Divers (espace, industrie alimentaire, du verre, etc)	6	10
Total	60	100

La recherche et le développement de nouvelles technologies utilisant l'hydrogène comme vecteur énergétique suscitent un engouement croissant depuis une vingtaine d'années pour des applications mobiles (piles à combustible, moteurs thermique à hydrogène) ou stationnaires (stockage d'énergie pour les bâtiments). La Figure 2 [ENERGIES 2016] illustre plus en détail les différentes applications de l'hydrogène. Les 3 grands domaines essentiels pour lesquels l'hydrogène est la source d'énergie sont : le transport, le bâtiment (à travers les piles à combustibles et les moteurs), l'industrie chimique à travers la production d'ammoniac NH₃ représentant près de 40 % de la consommation mondiale d'hydrogène et les raffineries de pétrole pour la désulfurisation d'essence, de gazole, la production de méthanol, etc.

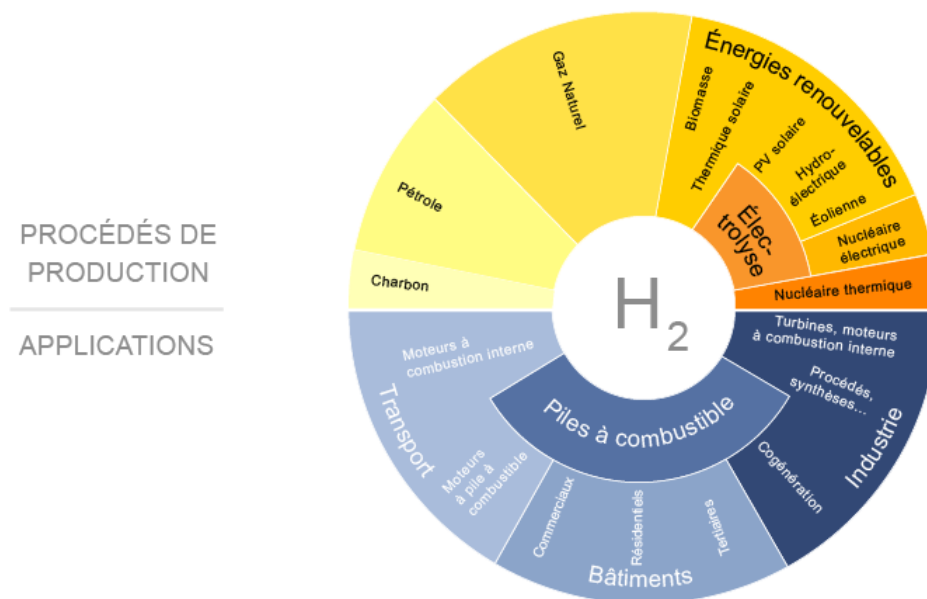


Figure 2 : Procédés de production et domaines d'application de l'hydrogène.

La Figure 2 présente également les différentes sources de production d'hydrogène détaillées dans le paragraphe suivant.

3- Principales sources de l'hydrogène

Les principales origines de l'hydrogène (Figure 3) [IFP 2016] sont : le gaz naturel (49 %), les hydrocarbures liquides (29 %), le charbon (18 %) et l'eau (4 %). Au moins 96 % de l'hydrogène produit trouve son origine dans les énergies fossiles (gaz, pétrole et charbon) en raison du fait que l'industrie pétrolière est l'une des premières consommatrices de l'hydrogène (plus de 50 %) notamment pour le raffinage du pétrole et la désulfuration des carburants [TIGREAT 2008]. L'hydrogène produit de cette manière comporte un fort pourcentage d'impuretés gazeuses (CO , CO_2 , composés soufrés, etc) et nécessite obligatoirement une étape de purification gazeuse. Mais surtout, utiliser les énergies fossiles pour produire de l'hydrogène, ne résout en rien les problèmes environnementaux liés à l'utilisation de ces énergies polluantes et non renouvelables. La qualification de l'hydrogène comme vecteur d'énergie « propre » dépend de la source d'énergie utilisée pour sa production (Figure 4) [UTGIKAR 2006].

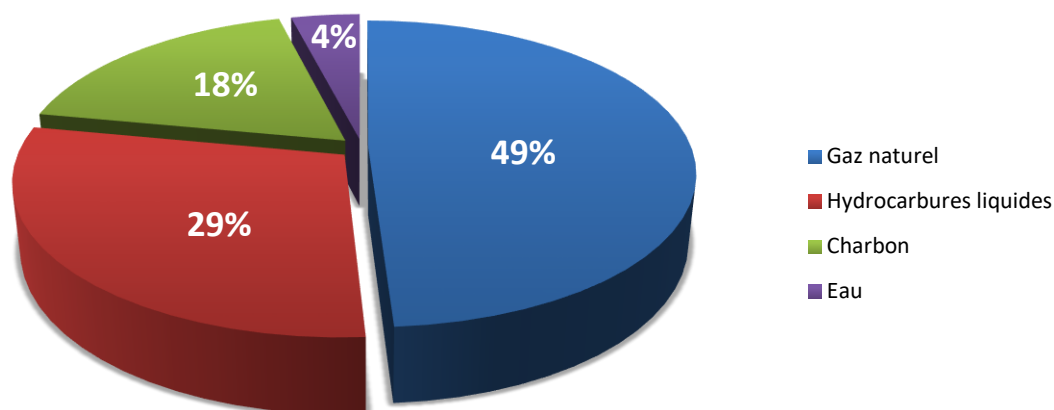


Figure 3 : Principales origines de l'hydrogène produit dans le monde.

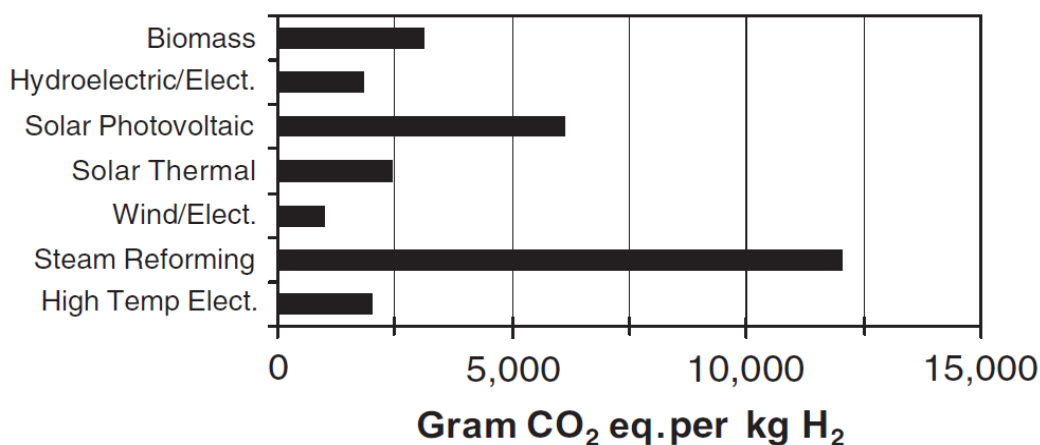


Figure 4 : Emissions de gaz à effet de serre en fonction de la technique de production d'H₂.

Afin de mieux comprendre les différents rejets de CO₂ par kg d'hydrogène produit (Figure 4), il faut détailler les différentes techniques de production de l'hydrogène qui dépendent effectivement de la source de l'hydrogène à savoir : les hydrocarbures, la biomasse, l'eau, etc.

4- Techniques de production de l'hydrogène

Les principales techniques de production industrielle d'hydrogène sont : le vaporeformage, le procédé d'oxydation partielle, la production d'hydrogène à partir de la biomasse, l'électrolyse de l'eau et plus récemment la photo-électrolyse de l'eau.

4.1- Vaporeformage

Le vaporeformage, ou reformage à la vapeur, consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse par réaction avec de la vapeur d'eau et en présence d'un catalyseur à base de nickel, à haute température (840 à 950 °C) et à pression modérée (20 à 30 bar)

[TIGREAT 2008]. Du fait des différentes réactions mises en jeu, le gaz de synthèse obtenu n'est pas un mélange simple d'hydrogène et de monoxyde de carbone, mais il contient également du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau ($H_2 + CO + CO_2 + CH_4 + H_2O$) ainsi que des hydrocarbures résiduels. Le vaporeformage est généralement effectué à partir de gaz naturel. Le gaz naturel contient essentiellement du méthane (CH_4) qui est constitué de quatre atomes d'hydrogène pour un de carbone. Il peut également être effectué à partir de méthane pur ou de naphtha. Les hydrocarbures utilisés sont appelés charges de vaporeformage. Ces différentes charges hydrocarbonées contiennent généralement du soufre, qui est un poison pour les installations et le catalyseur utilisé dans l'opération de vaporeformage. Avant l'étape de vaporeformage proprement dite, il est donc nécessaire de procéder à une désulfuration de la charge pour atteindre des teneurs en soufre inférieures à 0,5 ppm en masse. Une fois la charge désulfurée, le gaz est injecté dans le reformeur où il réagit avec la vapeur d'eau.

Le procédé comporte 4 grandes étapes tel que présenté à la Figure 5 [VISEUR 2008] :

- La purification de la charge (principalement sa désulfuration).
- L'étape de vaporeformage proprement dite.
- L'étape de conversion du CO (également appelée réaction de gaz à l'eau).
- La purification des gaz produits conduisant à la production d'hydrogène.

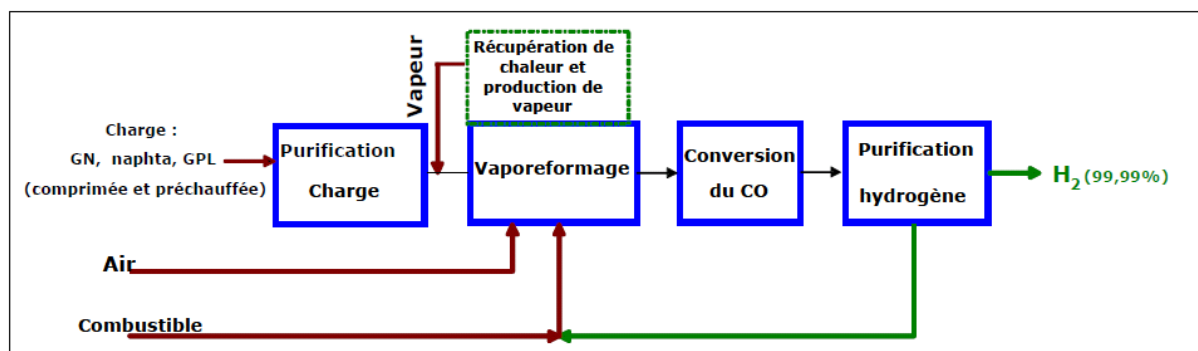
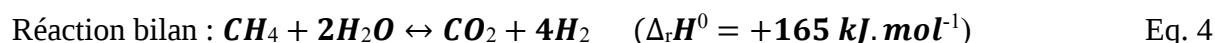
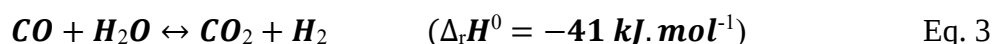
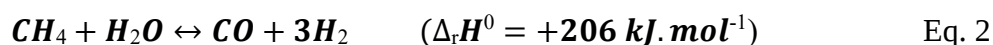


Figure 5 : Schéma d'une installation de production d'hydrogène par vaporeformage.

Les deux principales réactions chimiques mises en œuvre dans le procédé global de vaporeformage sont : la production de gaz de synthèse (Eq. 2) et la conversion du CO en CO_2 produisant du dihydrogène (Eq. 3) [HAACKÉ 2015] :



La réaction Eq. 2 est l'étape de vaporeformage. Elle est endothermique et se caractérise par un rapport stœchiométrique H_2/CO de l'ordre de trois. Au niveau du réacteur, les conditions opératoires nécessaires à la réaction sont relativement sévères. Le CO contenu dans ce gaz étant nocif, il doit être éliminé par une seconde réaction Eq. 3 qui permet de récupérer davantage d'hydrogène. Cette réaction correspond à la conversion du CO en CO_2 (ou Water Gas Shift). Elle est légèrement exothermique et plus ou moins complète, selon sa réalisation en une ou deux étapes. Ces étapes sont les réactions de « Low Temperature Shift » et de « High Temperature Shift » respectivement effectuées vers 200 et 400 °C. On obtient alors un gaz avec essentiellement du H_2 , du CO_2 (16 à 20 % en volume), de l' H_2O , un peu de CO et du méthane CH_4 . Globalement, le bilan des deux précédentes réactions est endothermique Eq. 4. L'étape suivante consiste à séparer le CO_2 et l'hydrogène puis à éliminer les dernières traces d'impuretés. Deux voies de purification de l'hydrogène sont industriellement possibles : la méthanisation et l'adsorption sélective sur tamis moléculaires par procédé PSA (pressure swing adsorption en anglais ou adsorption modulée en pression en français). De nombreuses études portent également sur la possibilité de remplacer ces procédés de purification par des installations à base de membranes sélectives à l'hydrogène, procédé de purification moins énergivore. On peut citer par exemple quelques travaux de l'équipe concernant les membranes de carbonitride de silicium PECVD permselectives à l'hydrogène [KAFROUNI 2009] [CHAREYRE 2013] [HAACKÉ-2 2015].

Même si le vaporeformage est un procédé mature et économiquement viable, il pose un problème environnemental car 10 à 11 kg de CO_2 sont émis pour la production d'un kilogramme de H_2 [DICKO 2013].

Intéressons-nous à présent au second mode de production industriel de l'hydrogène à savoir le procédé d'oxydation partielle.

4.2- Procédé d'oxydation partielle

Le procédé d'oxydation partielle consiste à convertir, en présence d'oxygène, des hydrocarbures en hydrogène et en oxydes de carbone. L'oxydation partielle des hydrocarbures est réalisée à haute température (1 200 à 1 500 °C) et à pression élevée (20 à 90 bar ou plus), en présence d'oxygène en tant qu'oxydant et d'un modérateur de température (la vapeur d'eau) [VISEUR 2008]. Elle conduit, à l'instar du vaporeformage, à la production de gaz de synthèse. En revanche, la réaction est exothermique et se déroule avec ou sans catalyseur en fonction de la charge et du réacteur utilisés. Les deux technologies majeures d'oxydation

partielle au niveau industriel sont les procédés Shell et Texaco. Le procédé d'oxydation partielle comporte les grandes étapes suivantes (Figure 6) :

- Une unité de production d'oxygène.
- L'oxydation partielle proprement dite.
- La conversion du CO.
- La désulfuration après conversion du CO pour le procédé Shell (avant la conversion du CO pour le procédé Texaco).
- La purification des gaz produits conduisant à la production d'hydrogène.

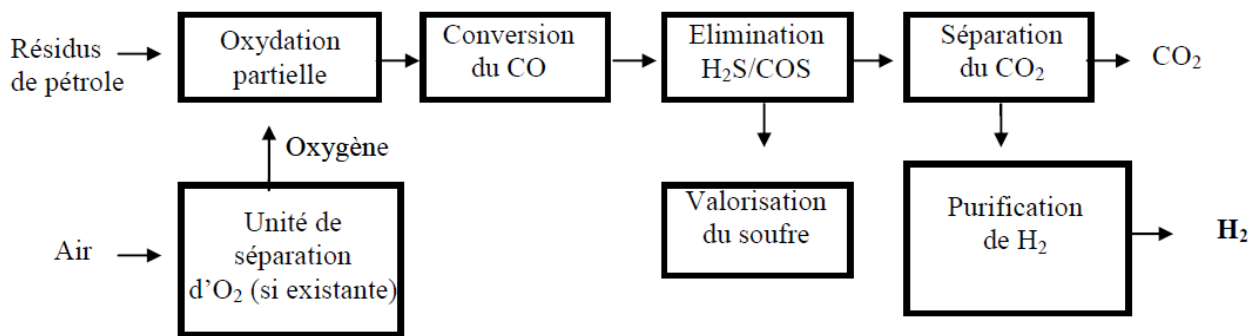
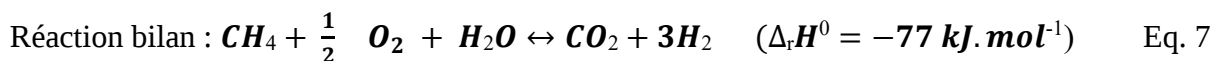
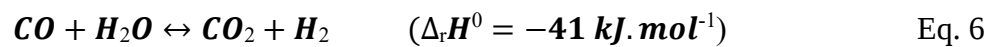
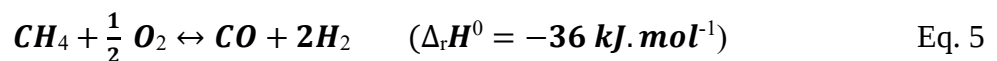


Figure 6 : Schéma de principe de l'oxydation partielle selon le procédé Shell.

L'oxydation partielle peut être effectuée également sur des produits plus ou moins lourds allant du gaz naturel aux résidus lourds et même au charbon. Dans le cas de l'oxydation partielle du gaz naturel, la charge est essentiellement composée de méthane. Les deux principales réactions et la réaction bilan sont :



La réaction Eq. 5 est exothermique et caractérisée par un rapport H₂/CO de l'ordre de deux. La réaction Eq. 6 est également exothermique et presque complète. Le rendement massique maximal en hydrogène par rapport au méthane est de 37,5 %, donc plus faible que celui obtenu avec le vaporeformage qui atteint 50 %. Les processus de décarbonatation et de purification de l'hydrogène sont identiques à ceux décrits dans la partie 4.1 de ce chapitre.

L'hydrogène peut être également produit à partir d'autres sources notamment renouvelables tel que la biomasse qui permet de s'affranchir de l'utilisation de ressources fossiles (paragraphe ci-après).

4.3- Production d'hydrogène à partir de la biomasse

De la même manière que pour la formation d'hydrogène à partir de gaz naturel et hydrocarbures, de nombreux procédés basés sur l'utilisation de la biomasse existent [KALINCI 2009]. L'hydrogène peut en effet être obtenu par gazéification ou bien hydrolyse de différentes sources de biomasse [TANKSALE 2010]. Ces conversions peuvent être effectuées à partir de deux différentes classes de biomasse qui sont :

- La biomasse sèche, qui provient principalement du bois, des sous-produits de bois et des résidus agricoles (pailles).
- La biomasse humide, qui est issue des produits de l'agriculture traditionnelle (betteraves, canne à sucre, céréales), des sous-produits de l'industrie et des déchets organiques.

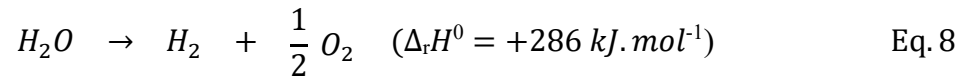
La production d'hydrogène à partir de la biomasse est très attractive de par l'abondance sur terre de cette ressource renouvelable. Et bien qu'une étape supplémentaire de « Water Gas Shift » soit nécessaire (du fait du dégagement de monoxyde de carbone accompagnant la production d'hydrogène), le cycle fermé du CO₂ rend ce procédé plus écoresponsable que celui du vaporeformage et de l'oxydation partielle.

Néanmoins, l'empreinte carbone générée par la conversion de la biomasse reste relativement élevée du fait de la génération de grandes quantités de composés carbonés tel que le monoxyde de carbone. Cela justifie d'autant plus l'intérêt de se tourner vers d'autres procédés plus éco-responsables comme par exemple l'électrolyse de l'eau qui est l'objet du paragraphe suivant.

4.4- Electrolyse de l'eau

C'est à William Nicholson, chimiste britannique du XVIII^e siècle (1753-1815), qu'est attribuée la paternité de l'électrolyse de l'eau. Après avoir lu les travaux de Volta sur les batteries électriques, il en construisit une lui-même et découvrit qu'en immergeant les extrémités des conducteurs électriques dans l'eau, cette dernière était décomposée en hydrogène (H₂) et oxygène (O₂) moléculaires [MILLET 2006]. Avec cette découverte, Nicholson devint le

premier homme dont l'histoire a conservé le nom, qui réussit à effectuer une réaction chimique à l'aide de l'électricité :



4.4.1- Aspects thermodynamiques [ROZAIN 2013]

La réaction de dissociation de l'eau en hydrogène et oxygène Eq. 8 nécessite un apport d'énergie électrique externe. La quantité minimale d'énergie électrique (nFE) à fournir à la cellule pour dissocier une mole d'eau est égale à la variation d'enthalpie libre ($\Delta_r G$, variation d'énergie libre de Gibbs) :

$$\Delta_r G - nFE = 0 \quad \text{où } \Delta_r G > 0 \quad \text{Eq. 9}$$

Avec :

- n : nombre d'électrons échangés dans le processus électrochimique.
- F : constante de Faraday (96 485 C.mol⁻¹).
- E : tension thermodynamique minimale à appliquer à la cellule.
- $\Delta_r G$: variation d'enthalpie libre associée à la réaction de dissociation Eq. 8.

La variation d'enthalpie libre $\Delta_r G$ est fonction de la température T et de la pression totale P du système selon :

$$\Delta_r G (T, P) = \Delta_r H (T, P) - T \Delta_r S (T, P) > 0 \quad \text{Eq. 10}$$

$\Delta_r H (T, P)$ et $\Delta_r S (T, P)$ désignent respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie associées à la réaction de dissociation Eq.8. Celle-ci requiert donc de la part du milieu extérieur (le générateur électrique), une énergie électrique $\Delta_r G$ (en J.mol⁻¹) et une quantité de chaleur $T \Delta_r S (T, P)$ (en J.mol⁻¹).

La tension thermodynamique d'électrolyse E s'exprime alors par :

$$E (T, P) = \frac{\Delta_r G (T, P)}{nF} \quad \text{Eq. 11}$$

La tension enthalpique ou thermoneutre V de décomposition de l'eau correspond au fonctionnement isotherme de l'électrolyseur. Elle est définie par :

$$V (T, P) = \frac{\Delta_r H^0 (T, P)}{nF} \quad \text{Eq. 12}$$

Thermodynamiquement parlant, dans les conditions ambiantes de température et de pression ($T^0 = 298 \text{ K}$ et $P^0 = 101,3 \text{ kPa}$), l'eau est liquide, H_2 et O_2 sont gazeux, on a : $\Delta_r G^0(\text{H}_2\text{O}) = 237220 \text{ J. (mole H}_2\text{O})^{-1}$ [LAMY 2014]. La tension thermodynamique est donc donnée par :

$$\rightarrow E^0 = \frac{\Delta_r G^0(\text{H}_2\text{O})}{2F} = 1,2293 \text{ V} \approx 1,23 \text{ V} \quad \text{Eq.13}$$

Ainsi, la tension théorique pour réaliser l'électrolyse de l'eau est $E^0 = 1,23 \text{ V}$ comme le montre la Figure 7.

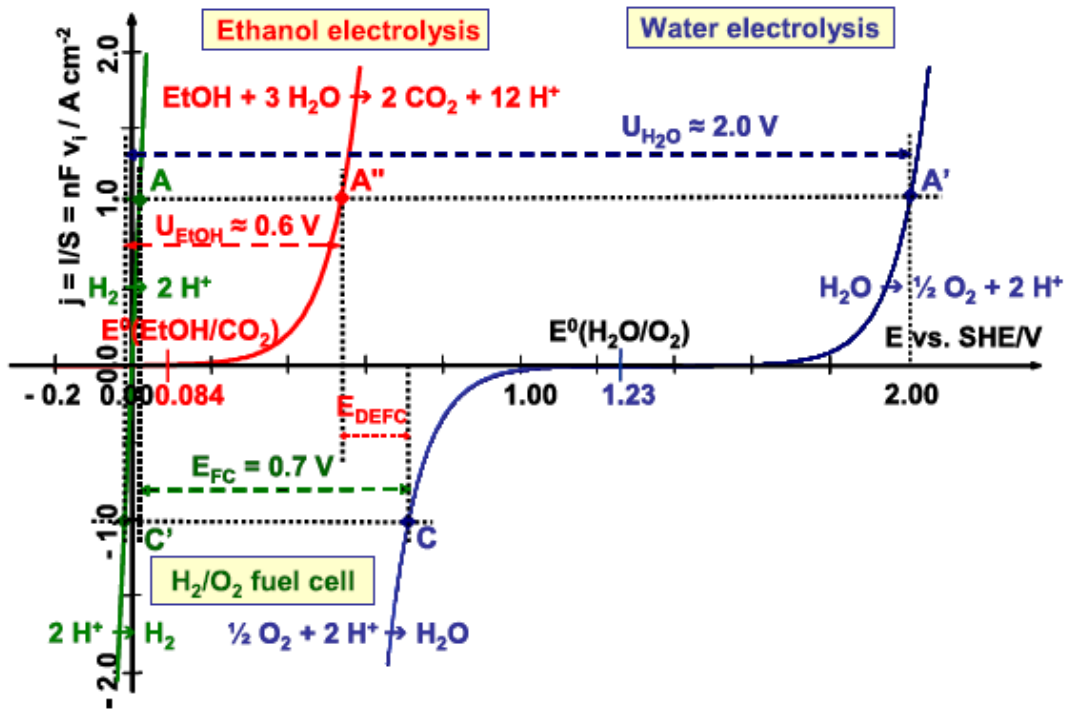


Figure 7 : Comparaison des caractéristiques électriques théoriques $j(E)$ représentatif de la loi Butler-Volmer pour l'oxydation de l'eau, l'oxydation de l'éthanol, la réduction d'oxygène, la réduction de protons [LAMY 2014].

Par ailleurs, la variation d'enthalpie $\Delta_r H^0$ vaut $\Delta_r H^0(\text{H}_2\text{O}) = 285840 \text{ J. (mole H}_2\text{O})^{-1}$ [LAMY 2014]. Donc la tension enthalpique de décomposition de l'eau est la suivante :

$$\rightarrow V^0 = \frac{\Delta_r H^0(\text{H}_2\text{O})}{2F} = 1,4813 \text{ V} \approx 1,48 \text{ V} \quad \text{Eq.14}$$

Sachant que $\Delta_r S^0(\text{H}_2\text{O}) = 163150 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, une tension supplémentaire de $T\Delta_r S^0/2F = 0,25 \text{ V}$ est donc nécessaire pour fournir la chaleur requise pour le fonctionnement de la réaction. Pour $E^0 < U_{cellule} < V^0$, un apport extérieur de chaleur est nécessaire alors que pour $U_{cellule} > V^0$, la chaleur est produite par la réaction. Les évolutions

des grandeurs $\Delta_r G$, $\Delta_r H$, $T\Delta_r S$, E , V avec la température sont montrées sur la Figure 8 et la Figure 9.

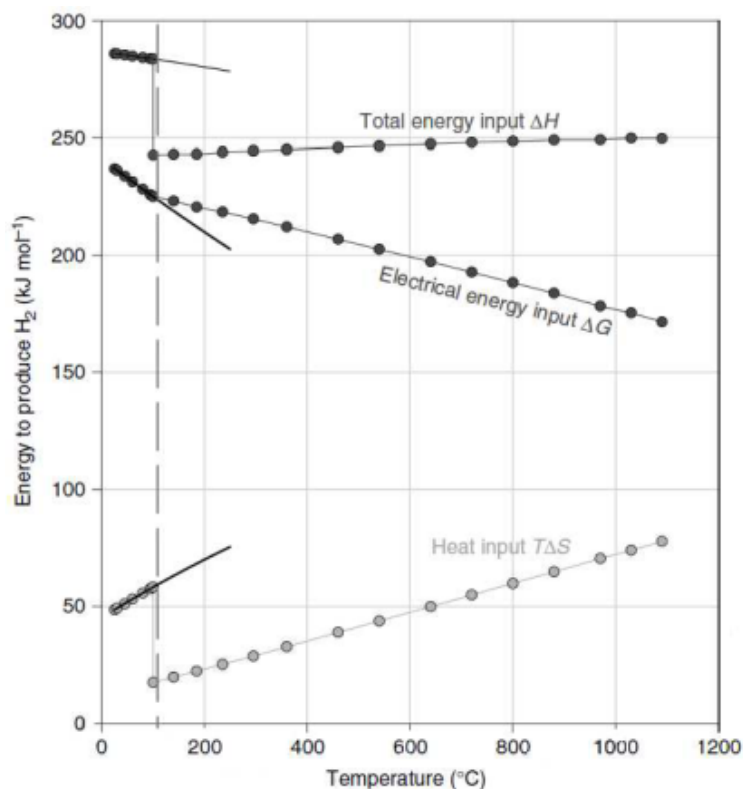


Figure 8 : Evolution des grandeurs $\Delta_r G$, $\Delta_r H$, $T\Delta_r S$ en fonction de la température [ROZAIN 2013].

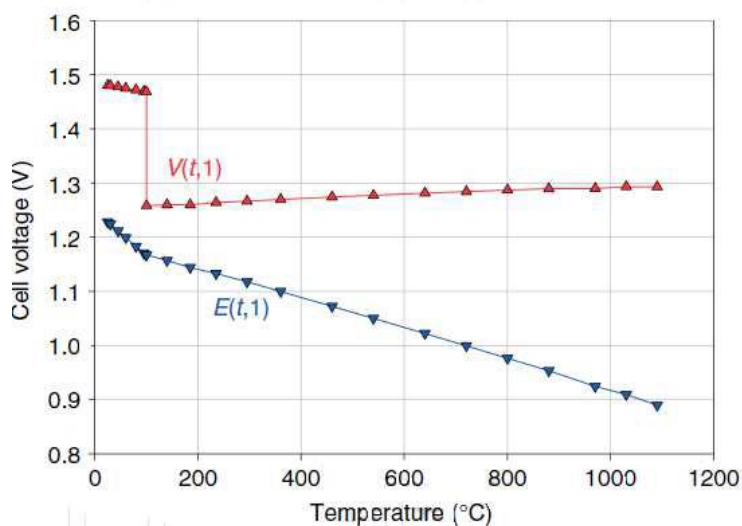


Figure 9 : Evolution de la tension thermodynamique E et de la tension enthalpique V en fonction de la température [ROZAIN 2013].

Une augmentation de la température favorise la réaction de dissociation de l'eau en diminuant la tension d'électrolyse (Figure 8 et Figure 9). La discontinuité à 100 $^{\circ}C$ est due à la

vaporisation de l'eau. Au-delà de 100 °C, la variation d'entropie de la réaction de dissociation de l'eau Eq. 8 est réduite et la pente $T\Delta_r S$ est moins importante que pour l'eau liquide. Donc, à température ambiante, 15 % de l'énergie nécessaire à l'électrolyse de l'eau provient de la chaleur et 85 % de l'électricité. Tandis qu'à 1 000 °C, un tiers provient de la chaleur et deux tiers de l'électricité. C'est pourquoi l'électrolyse de l'eau à haute température est intéressante quand un tel apport de chaleur est disponible.

Les valeurs usuelles des tensions de cellules industrielles sont de l'ordre de 1,6 V à 2,1 V, ce qui correspond à des rendements d'électrolyse de 59 à 77 % (en se rapportant à la tension thermodynamique standard de 1,23 V).

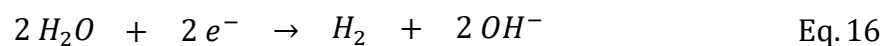
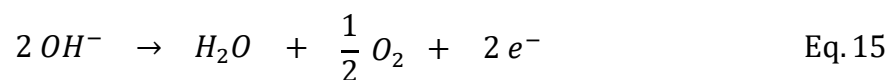
Plusieurs technologies d'électrolyseur existent et sont présentées en détail dans le paragraphe suivant.

4.4.2- Différentes technologies d'électrolyse de l'eau

Une cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes (anode et cathode) reliées à un générateur de courant continu, et séparées par un électrolyte (milieu conducteur ionique) dont le rôle est de transférer les ions entre les électrodes. Cet électrolyte peut être : soit une solution aqueuse acide ou basique, soit une membrane polymère échangeuse d'ions (H^+ ou OH^-) pour les technologies à membrane basses températures ou soit une membrane céramique conductrice d'ions (O^{2-}) pour les technologies à membrane hautes températures. Les technologies diffèrent donc de par la nature de l'électrolyte. Suivant le cas, les demi-réactions électrochimiques qui se déroulent à chaque électrode sont différentes [MILLET 2007].

❖ La technologie alcaline

La Figure 10 présente le principe de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse alcaline. Les réactions électrochimiques impliquées à l'anode (Eq. 15) et à la cathode (Eq. 16) sont :



L'électrolyse alcaline est le procédé d'électrolyse le plus mature, employé dans l'industrie. Les électrolyseurs se présentent sous la forme de modules de petites ou moyennes capacités (0,5 - 800 Nm³/h d'hydrogène) [AFHYPAC 2016], utilisant une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium dont la concentration varie en fonction de la température

(typiquement 25 % en masse à 80 °C jusqu'à 40 % à 160 °C). La potasse est préférée à la soude, essentiellement pour des raisons de conductivité supérieure à niveau de température équivalent et de meilleur contrôle des impuretés tels que les chlorures et les sulfates. Un diaphragme perméable à l'eau et imperméable aux gaz sépare les deux compartiments anodique et cathodique. Il engendre cependant une chute ohmique qui limite la densité de courant applicable à ce système. L'inertie de l'électrolyte alcalin, liée à la faible mobilité des ions hydroxydes, impose une utilisation en régime stationnaire pour des performances optimales.

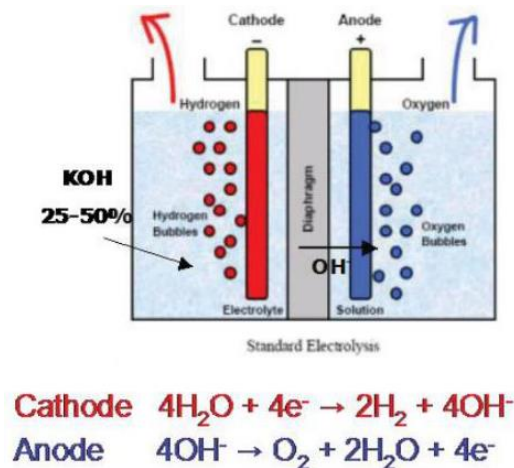
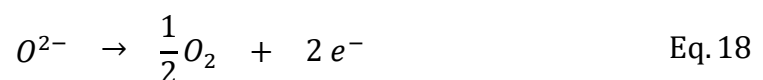
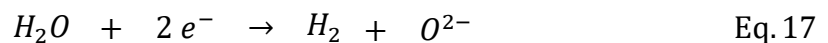


Figure 10 : Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule alcaline [GUENOT 2017].

❖ La technologie à oxyde solide (SOEC)

Les cellules d'électrolyse à oxyde solide (SOEC) permettent de réaliser l'électrolyse de l'eau sous forme vapeur à haute température (600 à 900 °C), ce qui conduit à des rendements énergétiques plus élevés par rapports aux électrolyseurs basses températures. La plupart des travaux relatifs aux SOEC ont été réalisés avec des piles à oxyde solide (SOFC) fonctionnant dans le mode inverse [ZAHID 2010].

Le principe de fonctionnement d'une cellule SOEC est présenté sur la Figure 11. La vapeur d'eau est introduite dans le compartiment cathodique où elle est réduite pour produire de l'hydrogène selon la réaction Eq. 17. Les anions oxydes O^{2-} générés à la cathode par la réduction de l'eau se déplacent à travers l'électrolyte solide vers l'anode, où ils sont oxydés selon la réaction Eq. 18 pour former de l'oxygène et libérer des électrons qui passent dans le circuit extérieur :



Ces réactions se produisent à la surface d'électrodes en contact avec une phase gazeuse, ce qui rend l'optimisation de la zone interfaciale de contact entre les électrodes et les espèces chimiques gazeuses plus difficile. Cela résulte du caractère poreux des électrodes des SOEC. Comme pour les SOFC, un film mince étanche aux gaz YSZ (oxyde de zirconium ZrO_2 stabilisé par l'oxyde d'yttrium Y_2O_3) est généralement utilisé comme électrolyte à oxyde solide. Ce matériau présente une bonne conductivité ionique aux températures de fonctionnement élevées (700 à 900 °C) selon un mécanisme qui implique les lacunes d'oxygène présentes dans le réseau d'oxyde mixte. La cathode est généralement un cermet composite, composé d'un squelette en céramique et d'une matrice métallique constituée par un mélange de nickel et d'YSZ. L'anode est usuellement un composite de YSZ et de pérovskites, tels que des manganites (LaMnO_3), des ferrites (LaFeO_3) ou des cobaltites (LaCoO_3) de lanthane partiellement substituées par du strontium pour promouvoir des défauts structuraux et électroniques qui augmentent l'activité électro-catalytique [GUENOT 2017].

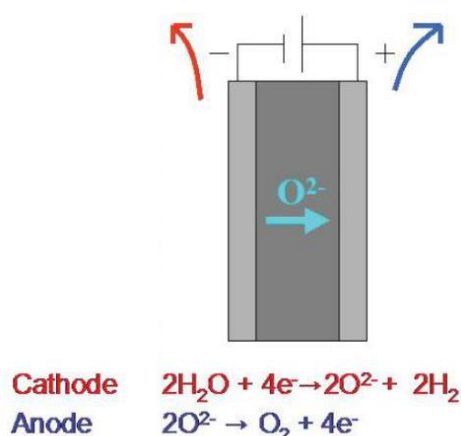


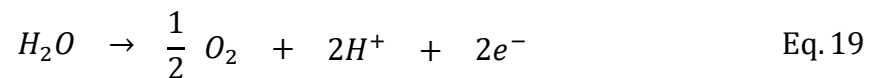
Figure 11 : Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule d'électrolyse SOEC [GUENOT 2017].

L'électrolyse de l'eau vapeur se développe dans le but de réduire la consommation d'énergie électrique, et donc, les coûts d'exploitation des électrolyses conventionnelles de l'eau liquide [HINO 2004]. Ce fait résulte de considérations thermodynamiques abordées précédemment dans le paragraphe 4.4.1. En effet, l'énergie électrique consommée, $\Delta_r G$, diminue de manière significative lorsque la température augmente alors que l'énergie totale de dissociation de l'eau, $\Delta_r H$, n'augmente que très légèrement. Le coefficient $T\Delta_r S$ est apporté par la chaleur extérieure. Les caractéristiques de l'électrolyse à haute température rendent cette technologie très attractive pour produire de l'hydrogène quand une source de chaleur à haute température est disponible (réacteur nucléaire, géothermie). Le principal obstacle pour ses applications industrielles résulte de la stabilité limitée des cellules d'électrolyse [ZAHID 2010]. La

dégradation des cellules à oxydes solides est plus rapide dans les électrolyseurs que dans les piles à combustible. Certains problèmes clairement identifiés sont notamment le vieillissement rapide de l'électrolyte et la désactivation des électrodes.

❖ Electrolyse acide

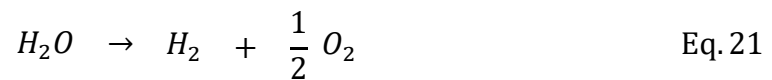
On distingue deux technologies d'électrolyse acide, à savoir la technologie à électrolyte liquide (solution aqueuse acide) et la technologie à électrolyte solide (à membrane échangeuse de protons PEM). Dans les deux cas, la décomposition électrochimique de l'eau produit de l'oxygène, des protons et des électrons selon l'équation Eq. 19.



Les électrons circulent dans le circuit externe tandis que les protons passent à travers l'électrolyte pour être réduits en hydrogène à la cathode Eq. 20.



La réaction globale de l'électrolyse Eq. 21 est la même que celle déjà présentée Eq. 8 :



Le principe de l'électrolyse à membrane échangeuse de protons diffère de celui de l'électrolyse en solution aqueuse par le fait que l'électrolyte est un électrolyte solide ; les électrodes sont déposées de part et d'autre de ce matériau tel que présenté sur la Figure 12 et l'ensemble est appelé AME. Le premier électrolyseur basé sur un électrolyte solide a été développé dans les années 1960 par General Electric [RUSSEL 1973]. Les électrolyseurs à membrane polymère échangeuse de protons sont très prometteurs pour la production d'hydrogène. En effet, ils sont compacts, performants électriquement (jusqu'à 2 A.cm⁻²), et produisent de l'hydrogène très pur. Ces bonnes performances sont atteintes grâce à l'utilisation d'électrodes de hautes activité catalytique et stabilité. En effet, le choix des électrodes est capital car elles sont le siège des réactions électrochimiques. L'anode est le siège de la réaction d'oxydation de l'eau en oxygène. La surtension anodique étant la cause principale d'irréversibilité dans une cellule PEM d'électrolyse de l'eau, il est donc important de travailler avec des catalyseurs permettant de réduire ces surtensions afin de diminuer l'énergie nécessaire à l'électrolyse. Ainsi, les matériaux d'électrode à oxygène les plus communément utilisés sont les oxydes RuO₂ et IrO₂ [AUDICHON 2016]. En effet RuO₂ est bien connu pour son activité électrocatalytique vis-à-vis de l'électrolyse de l'eau, mais il

s'avère peu stable, tandis que IrO_2 présente une activité moindre comparé à RuO_2 mais est nettement plus stable. Quoi qu'il en soit, ces deux oxydes sont de très bons conducteurs électroniques. L' IrO_2 permet d'avoir une grande stabilité à des densités de courant très élevées, chose qui n'est pas forcément le cas pour RuO_2 . Néanmoins, comme ils sont parmi les métaux les plus denses ($d_{\text{IrO}_2} = 11,66 \text{ g.cm}^{-3}$), pour obtenir une bonne continuité électrique de la couche anodique, les chargements doivent être très élevés, de l'ordre de $2\text{-}4 \text{ mg.cm}^{-2}$. Afin donc de réduire la quantité de métaux nobles tout en gardant de bonnes performances de l'électrode, plusieurs pistes sont envisagées dans la littérature à savoir : l'utilisation de l' IrO_2 comme alliage avec d'autres métaux non nobles ou éventuellement la structuration des particules de catalyseurs (couches actives) de manière à augmenter la surface active disponible (surface spécifique). On peut citer par exemple l'utilisation de nanoparticules d'oxyde d'iridium de diamètre de l'ordre de $2\text{-}3 \text{ nm}$ [SIRACUSANO 2010] [SIRACUSANO 2011] (en comparaison aux $7\text{-}12 \text{ nm}$ généralement rapportés dans la littérature [CRUZ 2011]), des nanotubes ou encore des catalyseurs multi-métalliques nanostructurés déposés en film minces par PVD [SLAVCHEVA 2007] [DEBE 2012]. La cathode est quant à elle, le siège de la réaction de dégagement de l'hydrogène. Le platine est bien connu pour être le catalyseur le plus actif vis-à-vis de cette réaction. Comme le platine est coûteux ($> 30 \text{ k€}.\text{kg}^{-1}$), il est important d'optimiser son utilisation. Ainsi pour réduire les coûts, l'objectif est d'obtenir la plus grande surface active possible pour augmenter l'utilisation du platine et réduire les chargements. Pour cela, les nanoparticules de platine sont généralement déposées sur un support carboné de type Vulcan XC-72® (dans le cas de poudres) ou de type E-Tek® (dans le cas de films minces) [CAVARROC 2009].

En ce qui concerne l'électrolyte, il s'agit d'une membrane polymère étanche aux gaz, de faible épaisseur ($< 200 \text{ }\mu\text{m}$) avec une structure réticulée et un caractère fortement acide en raison de la présence de groupements fonctionnels conducteurs protoniques. La membrane électrolyte la plus couramment utilisée est le Nafion®.

Les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons sont commercialement disponibles pour des applications de production à faible échelle. Le débit d'hydrogène maximum est de l'ordre de $30 \text{ Nm}^3/\text{h}$ avec une consommation électrique de l'ordre de 170 kW [GUENOT 2017]. Les rendements énergétiques vont de 48 à $65 \text{ \%}$ environ. Une caractéristique intéressante des électrolyseurs à membrane échangeuse de protons est leur possibilité de travailler dans des régimes variables d'alimentation électrique ; ceci dû au fait

que le transport des protons à travers la membrane polymère répond rapidement aux fluctuations de puissance.

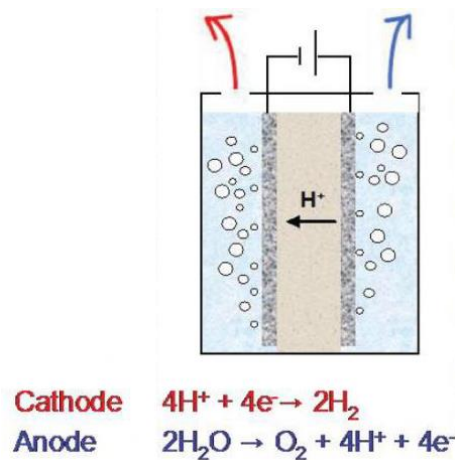


Figure 12 : Schéma du principe de la décomposition électrochimique de l'eau dans une cellule à membrane échangeuse de protons fonctionnant en électrolyseur (PEMEC) [GUENOT 2017].

Bien que disponible commercialement, les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons présentent quelques inconvénients qui nécessitent une attention particulière. Une comparaison entre les avantages et les inconvénients de chaque technologie d'électrolyse est faite dans le paragraphe suivant.

4.4.3- Comparaison des différentes technologies d'électrolyse de l'eau

Le Tableau 2 résume les principaux avantages et inconvénients des différentes technologies de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. Chaque procédé a ses avantages et ses inconvénients et peut être utilisé en fonction des applications désirées. La membrane polymère utilisée comme électrolyte solide dans les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons est la source de nombreux avantages notamment en termes de pureté de l'hydrogène produit, de la compacité des systèmes qui permet de fonctionner à des pressions et des densités de courants très élevés. De plus, l'électrolyse PEM est une technique fiable et durable souvent sur plus de 60 000 h de fonctionnement [ANDERSON 2013]. Même si l'électrolyse de l'eau ne représente aujourd'hui que quelques pourcents (4 %) de la totalité de l'hydrogène produit, elle est néanmoins du plus haut intérêt car elle est un mode de production propre (pas d'émission carbone lorsqu'elle est couplée à une source d'énergie renouvelable) qui fournit de l'hydrogène de pureté élevée [GRIGORIEV 2006] [LAMY 2016].

Intéressons-nous à présent au second mode de production d'hydrogène pur qui est la production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau.

Tableau 2 : Comparatif des technologies de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau.

	Electrolyse alcaline	Electrolyse à membrane échangeuse de protons	Electrolyse à haute température
Avantages	- Technologie mature - Catalyseur non noble	- Réponse rapide aux variations de charge - Compacité du système (fonctionnement à fortes densités de courant) - Haute pureté des gaz produits - Durabilité - Fonctionnement à haute pression	- Rendement électrique élevé - Diminution des coûts d'électricité nécessaire - Fonctionnement à haute pression - Catalyseur non noble - Compacité du système (fonctionnement à fortes densités de courant)
Inconvénients	- Faibles densités de courant - Faible pureté des gaz à cause de la perméation à travers le diaphragme - Systèmes non compacts à cause de l'utilisation d'un électrolyte liquide - Faibles pressions de fonctionnement - Délai de réponse lors de variations de régime	- Environnement très oxydant qui limite l'éventail de matériaux potentiellement utilisables - Coût des catalyseurs (métaux nobles), de l'électrolyte solide, des plaques bipolaires et des collecteurs de courant en titane	- Développement à l'échelle du laboratoire - Durabilité

4.5- Photo-électrolyse de l'eau

Contrairement à l'électrolyse où le catalyseur est activé par apport d'énergie électrique, la photo-électrolyse est activée par un apport d'énergie lumineuse. En effet, la photocatalyse est

un procédé qui permet de convertir la lumière en potentiel électrochimique, puis en énergie chimique. Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé durant les années 70 notamment en ce qui concerne le comportement photo-électrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large bande du gap, sous l'influence des travaux de Fujishima et al. [FUJISHIMA 1969] [FUJISHIMA 1972].

Les oxydes métalliques représentent une grande partie des semi-conducteurs utilisés pour leurs propriétés photocatalytiques. La liste des principaux solides étudiés dans la littérature est présentée dans le Tableau 3, avec les valeurs des potentiels de leur bande de valence (B.V.), bande de conduction (B.C.), l'énergie du gap et la longueur d'onde permettant d'activer le catalyseur [BOSC 2004]. Le TiO_2 est le matériau de photoélectrode le plus largement étudié du fait de ses nombreux avantages ; il est en effet chimiquement stable, non-toxique, disponible et peu cher. L'anatase est la forme cristalline du TiO_2 qui présente les meilleures performances en termes de photoactivité [HSIEN 2001].

Tableau 3 : Positions des bandes de différents semi-conducteurs aux propriétés photocatalytiques en solution aqueuse à pH = 1.

Semi-conducteur	B.V. (V)	B.C. (V)	Gap (eV)	λ (nm)
TiO_2 anatase	+3,1	-0,1	3,2	387
SnO_2	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
WO_3	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	-0,4	2,5	496
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	886
GaP	+1,2	-1,0	2,3	539

Concrètement, les travaux de Fujishima et al. [FUJISHIMA 1969] [FUJISHIMA 1972] décrivaient une photoanode composée du semi-conducteur TiO_2 de type n et d'une cathode en noir de platine telles que présentées à la Figure 13. Lorsque l'anode était exposée au soleil, elle était capable de réaliser l'électrolyse de l'eau à savoir de dissocier l'eau en protons, oxygène et électrons dans le compartiment anodique. Ensuite les protons étaient réduits en hydrogène H_2 dans le compartiment cathodique. Ces auteurs ont ainsi montré qu'il était possible de produire du dihydrogène directement à partir de l'énergie solaire, ou de convertir cette énergie en une énergie chimique stockable. Néanmoins, les deux électrodes étant

distantes, une telle configuration de photo-électrolyseur induit de fortes résistances ohmiques et par conséquent un rendement photo-électrochimique limité.

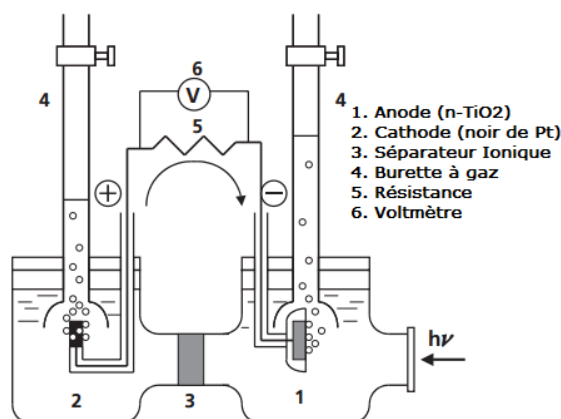


Figure 13 : Schéma de montage de la cellule photo-électrochimique décrite dans les travaux de Fujishima et al. [FUJISHIMA 1969] [FUJISHIMA 1972].

Depuis les travaux innovants de Fujishima et al. [FUJISHIMA 1969] [FUJISHIMA 1972], d'autres auteurs se sont intéressés à des systèmes photo-électrochimiques utilisant un montage électrolyte-électrodes plus intégré et plus compact. Selli et al. [SELLI 2007] proposent en 2007 une architecture de cellule à deux compartiments complètement différente de celle proposée par Fujishima, comprenant une photo-anode de TiO₂ et une cathode de carbone platiné Pt-C, toutes les deux préparées par pulvérisation magnétron RF et déposées de part et d'autre d'un disque de titane qui est inséré entre les deux compartiments de la cellule. Cette cellule comprend également une membrane échangeuse de protons montée en dessous du disque de titane et jouant la double fonction de séparation des deux compartiments et de transport des protons du compartiment anodique au compartiment cathodique. Cette configuration a permis d'obtenir des rendements autour de 100 $\mu\text{mol.h}^{-1}$ d'hydrogène sous irradiation UV et une vingtaine de $\mu\text{mol.h}^{-1}$ d'hydrogène sous irradiation visible. En 2010, Tode et al. [TODE 2010] proposent une architecture de cellule assez proche de celle de Selli et al. [SELLI 2007] comprenant une double couche de TiO₂ coté anodique, préparée par pulvérisation magnétron RF et une cathode de carbone platiné Pt-C, toutes les deux déposées de part et d'autre d'une feuille de titane. La double couche de TiO₂ comprend une couche (UV-TiO₂) n'absorbant que dans les UV et une couche (Vis-TiO₂) absorbant à la fois dans les UV et dans le visible. Ils ont démontré que la cellule réalisée avec la double couche (UV-TiO₂ et Vis-TiO₂) avait une activité photo-catalytique plus importante comparée à celle réalisée avec une seule couche (Vis-TiO₂) et donc induisait des rendements meilleurs. Plus récemment, Iwu et al. [IWU 2013] [IWU 2014] et Xu et al. [XU 2017] ont proposé une

nouvelle architecture de cellule consistant à accoler les électrodes solides à la membrane électrolyte échangeuse protonique (stratégie d'intégration) afin de constituer un assemblage membrane/électrodes (AME) « tout solide » qui est précisément l'approche que nous envisageons dans le cadre du projet dans lequel s'inscrit cette thèse. Comme dans le cas de l'électrolyse PEM, l'utilisation d'une membrane polymère comme électrolyte solide pour séparer les compartiments anodique et cathodique permet l'obtention d'hydrogène de haute pureté. Hormis le fait que les AME permettent la séparation directe des gaz H_2 et O_2 et l'obtention de systèmes plus compacts et robustes, ils permettent également de réduire les chutes ohmiques et de s'affranchir de la corrosion des électrodes et ainsi de travailler à plus haute température.

5- Bilan

L'hydrogène se présente donc comme étant une réelle alternative pour remplacer les énergies fossiles dans la mesure où son pouvoir calorifique massique (LHV) est deux à quatre fois supérieur à celui des autres carburants. Cette molécule présente un intérêt croissant pour l'industrie car elle permet de produire de l'énergie non-carbonée ; d'après les statistiques, la consommation en H_2 aura doublé voire triplé d'ici 2035. Sa qualité et sa pureté dépendent non seulement de son origine mais également de la technique de production utilisée. L'électrolyse et la photo-électrolyse PEM de l'eau se présentent comme étant les deux modes de production permettant d'obtenir l'hydrogène de plus haute pureté. Néanmoins, l'utilisation du Nafion[®] comme membrane électrolyte limite les températures d'électrolyse/photo-électrolyse à des valeurs généralement inférieures à 80 °C. En effet la conductivité protonique du Nafion[®] chute de façon drastique au-delà de 80 °C car elle se déshydrate fortement ; en effet son mécanisme de conduction protonique est très dépendant de son degré d'hydratation. Ainsi, il s'avère judicieux de s'intéresser au développement de nouvelles membranes polymères moins sensibles à l'eau telles que les membranes à base de fonctions acide phosphonique dont le caractère amphotère est favorable à une utilisation dans des conditions anhydres. En outre, les travaux les plus récents de la littérature a trait au développement de cellules (photo-) électrolytiques font état de l'intérêt de s'intéresser à des géométries de cellules à base d'AME plus compactes et intègres que les cellules traditionnelles à deux compartiments liquides. Les AME de telles cellules, en particulier la couche électrolyte, peuvent avantageusement être préparés par des technologies de dépôt plasma. Ces différentes approches visant au développement de membranes pour (photo-)électrolyseurs plus compétitives font l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 2 : Membranes électrolytes pour électrolyseurs et photo-électrolyseurs

Ce chapitre s'intéresse dans un premier temps aux généralités (propriétés requises essentiellement) sur les membranes échangeuses d'ions en général et les membranes échangeuses de protons en particulier et propose également un état de l'art sur les membranes conventionnelles de type acide sulfonique et de type acide phosphonique. Dans un second temps, sont présentés le procédé PECVD et son intérêt pour la préparation de membranes électrolytes échangeuses de protons.

1- Membranes échangeuses d'ions

1.1- Généralités sur les membranes

Une membrane est un film qui, sous l'effet d'une force de transfert, permet le passage de certains constituants d'une substance et en arrête d'autres entre deux milieux qu'elle sépare. Une membrane peut être une couche mince liquide (préparée par exemple par immersion d'un support poreux dans un liquide), mais plus souvent un film solide, isotrope, qui a des propriétés structurales homogènes sur toute son épaisseur, ou anisotrope, dont la structure varie de la surface de la membrane vers l'intérieur [DAVIES 1997].

Les membranes peuvent être classées selon leurs compositions chimiques. On distingue ainsi :

- ❖ Les membranes organiques, formées à partir de polymères organiques. Parmi elles, se trouvent les membranes échangeuses d'ions, possédant des groupements échangeurs cationiques et/ou anioniques.
- ❖ Les membranes minérales ou inorganiques, composées de minéraux (céramiques, verre, métal fritté, etc).
- ❖ Les membranes mixtes (organiques et inorganiques).
- ❖ Les membranes composites, caractérisées par une structure asymétrique (PTFE/Nafion[®] par exemple).

Le paragraphe suivant est focalisé sur les membranes échangeuses d'ions qui sont le type de membrane développé dans le cadre de cette thèse.

1.2- Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions

Les membranes échangeuses d'ions (MEI) sont formées de chaînes macromoléculaires (généralement organiques) sur lesquelles sont greffés des groupements fonctionnels ioniques qui sont les sites échangeurs d'ions. Ces sites portent une charge électrique positive ou négative et sont de ce fait associés à des contre-ions de charge opposée. On distingue ainsi :

- Les membranes échangeuses d'anions (MEA), contenant des groupements échangeurs cationiques ($-\text{NR}_3^+$, $-\text{NHR}_2^+$, $-\text{NH}_2\text{R}^+$, $-\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}^+$, $-\text{PR}_3^+$, $-\text{SR}_2^+$, etc).
- Les membranes échangeuses de cations (MEC), possédant des groupements échangeurs anioniques ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, CO_2^- , AsO_3^{2-} , etc).
- Les membranes échangeuses amphotériques, contenant des groupements échangeurs cationiques et anioniques.

Dans ce travail, nous nous intéressons uniquement aux membranes échangeuses de cations (MEC) de type protonique qui sont abordées par la suite.

1.3- Spécificités des membranes échangeuses de protons pour électrolyseurs et photo-électrolyseurs

Une membrane échangeuse protonique est considérée comme adéquate pour une application en électrolyseur ou photo-électrolyseur si elle possède les spécificités suivantes :

- ❖ **Une faible résistance à la conduction protonique**, la membrane assurant le transfert des protons de l'anode où ils sont produits vers la cathode où ils sont consommés, ainsi qu'une faible dépendance de la conductivité protonique à l'humidité du système (ou à la teneur en eau de la membrane) pour pouvoir opérer à haute température (au-delà de 80 °C).
- ❖ **Une bonne tenue thermique**, afin de permettre un fonctionnement à haute température notamment jusqu'à au moins 120 °C.
- ❖ **Une capacité de sorption et de rétention d'eau importante**, de sorte à pouvoir assurer une bonne conductivité protonique même en milieu anhydre.
- ❖ **Une faible perméabilité aux gaz réactifs**, la membrane jouant le rôle de barrière entre le compartiment anodique (où est produit l'oxygène) et le compartiment cathodique (où est produit l'hydrogène).

- ❖ **Une bonne résistance mécanique**, pour éventuellement permettre un fonctionnement sous pression.
- ❖ **Une grande stabilité chimique**. En effet, la membrane se trouve dans un milieu acide ; il ne faut pas que la membrane se dégrade au contact de ce milieu.
- ❖ **Un faible coût de production**, compatible avec l'application visée (électrolyse ou photo-électrolyse de l'eau).

2- Membranes conventionnelles sulfoniques et phosphoniques

Parmi les fonctions échangeuses de protons, on peut distinguer deux principales catégories d'espèces, à savoir les groupements avec un caractère acide fort (comme par exemple les sulfoniques $-\text{SO}_3^-$ et les phosphoniques $-\text{PO}_3^{2-}$) d'une part et les groupements avec un caractère acide faible (comme par exemple les carboxyliques $-\text{COO}^-$) d'autre part [STRATHMANN 2004]. Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux membranes de type acide sulfonique et de type acide phosphonique car ce sont les deux types de membranes échangeuses de protons présentant les meilleures propriétés en tant qu'électrolyte dans des applications de type électrolyseur ou photo-électrolyseur.

2.1- Membranes sulfoniques conventionnelles et leurs limitations

Pour avoir une bonne conductivité, une membrane échangeuse de protons doit être constituée de matériaux de deux natures différentes, hydrophobe et hydrophile car l'aptitude à conduire les protons est dépendante de la ségrégation de phase. Les polymères perfluorosulfonés (PFSA) ont précisément une microstructure dans laquelle la phase hydrophobe (chaîne principale perfluorée) est distincte de la phase hydrophile (groupes sulfonés latéraux) à l'échelle nanométrique. Ces polymères sont commercialisés dès 1962 sous la dénomination Nafion® par la société Dupont de Nemours.

Le Nafion® est un copolymère possédant une chaîne principale linéaire perfluorée hydrophobe et des chaînes latérales portant des groupements acide sulfonique ($-\text{SO}_3\text{H}$) échangeurs de protons [SAMMS 1996]. La structure chimique de la membrane Nafion® commerciale est donnée sur la Figure 14. La chaîne fluorée présente une stabilité chimique à l'oxydation et à la réduction, tandis que le caractère acide fort du groupement sulfonique induit, en milieu hydraté, une excellente migration du proton et donc une conductivité protonique importante de l'ordre de $\sigma = 60 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 25 °C et 95 % HR [LIN 2008].

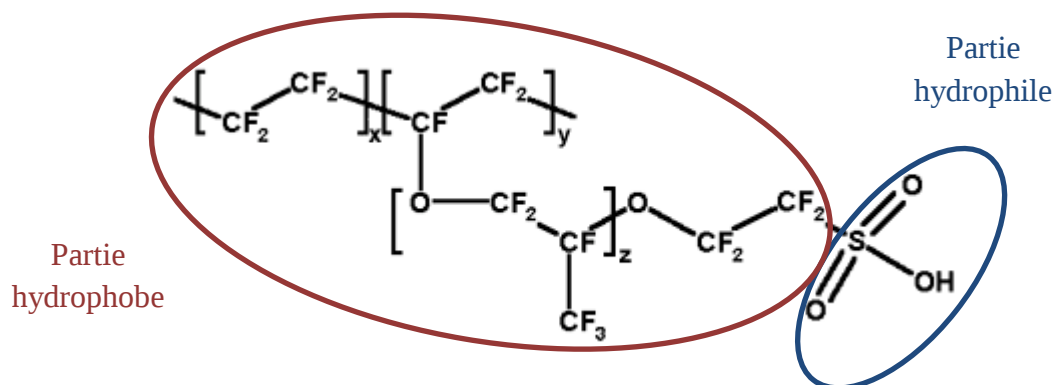


Figure 14 : Structure chimique de la membrane Nafion®.

Bien que la membrane commerciale Nafion® présente de nombreuses bonnes propriétés (notamment une bonne conductivité protonique et une excellente stabilité à l'oxydation en milieu acide), sa forte perméabilité aux liquides et aux gaz et sa baisse de conductivité au-delà de 80 °C limitent son utilisation en tant qu'électrolyte. En effet, les fonctions acide sulfonique sont faiblement amphotères car elles sont connues pour être de bons donneurs de protons et de très faibles attracteurs de protons de par leur caractère très acide. Elles sont donc fortement dépendantes de l'eau vis-à-vis de la conduction protonique, contrairement aux groupements acide phosphonique qui présentent un fort caractère amphotère, une grande capacité à faire diffuser les protons par auto-dissociation et une faible résistance à la conduction protonique.

Depuis une vingtaine d'années, de nombreux efforts de R&D ont été faits afin de trouver une alternative au Nafion® commercial à travers le développement de membranes alternatives tels que les polysulfones sulfonés, polykétones et polyphosphazènes ou la modification des membranes Nafion® commerciales à travers des mélanges de Nafion® ou par des composites Nafion®/inorganique ou la modification par des procédés plasma (en particulier PECVD) [GUO 1999] [ANTONUCCI 1999] [SCOTT 2000] [CARTER 2002] [FEDKIN 2002] [YANG 2003] [KIM 2003] [WOO 2003] [RUFFMANN 2003] [JUNG 2003] [TRICOLI 2003] [SONG 2003] [LIN 2006] [BUQUET 2010] [FATYEYeva 2011] [FATYEYeva-2 2011]. Malgré les efforts de recherche déployés, les membranes polymères sulfoniques développées dans les différentes équipes de recherche mentionnées ci-dessus souffrent de nombreux problèmes tels que : la baisse de conductivité protonique à des températures élevées (au-dessus de 80 °C), un taux de gonflement excessif à l'eau ou encore des stabilités chimique et thermique problématiques. C'est pour ces raisons que des recherches ont été orientées vers une voie alternative consistant au développement de membranes polymères porteuses de nouveaux groupements acides dont la conductivité protonique est moins dépendante de la présence d'eau au sein de la membrane [TAYOUO-DJINSU 2009]. De tels groupements doivent avoir un caractère amphotère induisant un degré d'auto-dissociation

élevé pour favoriser la formation des liaisons hydrogène et éventuellement le transport des protons via un mécanisme de conduction anhydre. D'où le développement de membranes phosphoniques.

2.2- Membranes phosphoniques conventionnelles

L'intérêt des membranes porteuses de groupements protogènes de type phosphonique a été démontré [KREUER 2004] [SCHUSTER 2005] [PADDISON 2006] [STEININGER 2007] [LEE 2012]. En effet, ces groupements protogènes sont caractérisés par un degré d'auto-dissociation important ce qui favorise le transport des protons intrinsèquement par une simple formation et rupture des liaisons hydrogènes (mécanisme de « hopping ») indépendamment de la présence d'eau dans le réseau polymère. Pour la même raison, une diffusion de type Grotthuss (assistée par les molécules d'eau de solvation) intervient dans un réseau d'acide phosphonique, même à faible taux d'humidité. En 2005, Schuster et al. [SCHUSTER 2005] ont préparé trois molécules portant des groupements protogènes différents, à savoir l'acide sulfonique, l'acide phosphonique et l'imidazole, afin de comparer leur conductivité protonique, leur comportement à l'hydratation et leur stabilité thermique dans des conditions de température supérieures à 100 °C et des taux d'humidité relative faibles. Les groupements acide sulfonique faiblement amphotères (de par leur caractère très acide) présentent des valeurs de conductivité protonique faibles à des températures élevées (de 100 °C à 200 °C) et des taux d'humidité faibles ; ces conductivités dépendent en effet fortement de la présence d'eau ce qui explique leurs faibles amplitudes à de hautes températures. Les groupements imidazoles présentent également une conductivité protonique faible due essentiellement à un faible taux d'auto-dissociation. Enfin, le caractère amphotère des groupements acide phosphonique conduit à la meilleure conductivité protonique (10 mS.cm^{-1}) dans un domaine de température entre 120 et 160 °C. En outre, ces auteurs ont montré que les groupements acide phosphonique peuvent retenir des molécules d'eau jusqu'à 180 °C ce qui démontre que les molécules d'eau prendraient part au mécanisme de conduction protonique même à des taux d'humidité relative faibles. Par ailleurs, Paddison et al. [PADDISON 2006] ont déterminé par modélisation moléculaire la conformation la plus stable pour chacun des trois groupements fonctionnels acides pré-cités afin de mieux justifier le comportement amphotère des groupements acide phosphonique tout en comparant les différences de flexibilité des trois fonctions (acide sulfonique, acide phosphonique et imidazole) et la capacité de chaque molécule à créer des liaisons hydrogène, sachant qu'une liaison hydrogène existe entre deux molécules lorsque la distance entre l'atome hydrogène et l'atome donneur est en moyenne

inférieure ou égale à 3,2 Å. Ils ont conclu que pour les fonctions imidazole, un seul type de liaison hydrogène se forme (la longueur de la liaison hydrogène est d'environ 3 Å). Par contre, ils ont observé la formation de deux liaisons hydrogène pour les sulfoniques et les phosphoniques mais la longueur des liaisons hydrogène pour les sulfoniques est légèrement plus élevée (environ 2,72 Å) que celle des phosphoniques (environ 2,63 Å). Ainsi, les groupements acide phosphonique présentent la capacité à former les liaisons hydrogène les plus fortes et plus stables (car plus la longueur est faible, plus cette liaison est forte) [THORSTEN 2007]. D'autres auteurs comme Roy et al. [ROY 2008] ainsi que Herath et al. [HERATH 2007], ont démontré également la capacité des fonctions acide phosphonique à pouvoir transférer les protons en absence d'eau.

Il existe deux principales voies traditionnelles de synthèse de membranes phosphoniques. Le premier mode de synthèse est la polymérisation radicalaire [SATA 1996] [KOTOV 1997] [YAMABE 2000] [YAMADA 2005]; cette stratégie est assez peu employée car les monomères ne sont pas commerciaux et nécessitent souvent plusieurs étapes de synthèse non triviales. Par exemple, Kotov et al. [KOTOV 1997] ont synthétisé de nouveaux vinyléthers fluorophosphonate. Ces monomères ont par la suite été copolymérisés avec du tétrafluoroéthylène par émulsion. La structure obtenue est assez similaire à celle du Nafion[®], cependant les conductivités protoniques restent faibles ($< 6 \text{ mS.cm}^{-1}$). Le second mode de synthèse consiste à fonctionnaliser des polymères, déjà élaborés sous forme de films non fonctionnalisés, avec des précurseurs de fonctions échangeuses de protons par greffage chimique de groupements acide phosphonique [ALLCOCK 2002] [SCHMIDT-NAAKE 2005].

En 2007, Streininger et al. [STEININGER 2007] ont étudié le comportement thermique et les propriétés de transport en fonction de la longueur des chaînes des polymères constituées de chaînes alcanes mono- et bi-fonctionnalisées par des groupements acide phosphonique. Ces polymères sont notamment le poly (vinyl phosphonique) et le poly (méta-phénylène phosphonique). Il ressort de leur étude que la mobilité du proton est plus ou moins réduite par rapport au coefficient de diffusion avec l'augmentation de la longueur des chaînes alcanes induisant ainsi une augmentation du transport protonique. Ils montrent ainsi que la conductivité protonique des polymères de type acide phosphonique est dépendante de la longueur des chaînes (densité, espacement des chaînes) et de la concentration en fonction acide phosphonique. Dans tous les cas, les meilleures conductivités obtenues sont d'environ $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 150 °C.

Récemment, Lee et al. [LEE 2012] ont préparé des membranes électrolytes polymères (dérivés de polystyrène) fonctionnalisées par des fonctions poly (vinylbenzyloxy-alkyl-phosphonique) pouvant fonctionner à des températures élevées entre 100 et 200 ° C. Ces nouveaux polymères conducteurs protoniques ont montré des performances intéressantes notamment une bonne stabilité thermique jusqu'à 140 °C. En termes de nanostructure, la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) a montré un pic correspondant à un espacement de Bragg d'environ 21-24 Å, qui est attribué à la formation d'acide phosphonique de structure contenant des canaux conducteurs. Ainsi, la conductivité du proton augmente avec la température pour des températures au-dessus de 100 °C, atteignant des valeurs de l'ordre de 3×10^{-4} S.cm⁻¹ à 140 ° C (dans des conditions anhydres).

Ainsi, les membranes phosphoniques préparées par des méthodes conventionnelles présentent globalement de bonnes conductivités protoniques notamment entre 0,0026 mS.cm⁻¹ et 30 mS.cm⁻¹ à faibles taux d'humidité relative (≤ 25 %) [ITOH 2008] [SCHLICHTING 2010] et une bonne stabilité thermique jusqu'à des températures autour de 200 °C [TAYOUO 2010] [LEE 2012]. Ces performances justifient pourquoi les groupements acide phosphonique représentent les meilleurs sites conducteurs pour les membranes électrolytes pour application en électrolyseur/photo-électrolyseur pouvant fonctionner à des températures supérieures ou égales à 80 °C.

Néanmoins, les membranes phosphoniques souffrent d'une faible stabilité mécanique et d'un effet barrière aux liquides et aux gaz peu efficace qui limitent fortement leur compétitivité. Ainsi, il semble judicieux de s'intéresser à la préparation de membranes phosphoniques par PECVD qui peut permettre de préparer des membranes denses, uniformes et résistantes mécaniquement, et ainsi de résoudre les problèmes d'instabilité mécanique et de fuite aux liquides et aux gaz rencontrés dans les membranes préparées par des méthodes conventionnelles. Les procédés plasma constituent une technologie innovante utilisée dans de nombreux domaines de la chimie des matériaux, en particulier pour le traitement de surface de membranes ou la synthèse de couches minces, pour une grande variété d'applications, dont récemment l'application électrolyseur/photo-électrolyseur et pile à combustible. Contrairement aux modes de synthèse conventionnels, les procédés plasma n'impliquent pas l'emploi d'une quantité importante de solvants organiques et de précurseurs, ce qui présente un atout sur le plan environnemental.

Le paragraphe suivant est consacré à l'introduction du milieu plasma, à la description du procédé de polymérisation plasma (sous-famille de la PECVD) et son intérêt pour l'obtention de membranes électrolytes échangeuses de protons en général et de membranes phosphoniques en particulier.

3- Procédé de polymérisation plasma pour l'élaboration de membranes électrolytes de type phosphonique

3.1- Définition et description des plasmas

Le plasma est un milieu partiellement ionisé et globalement neutre résultant du transfert d'énergie entre les électrons d'un champ électrique et une phase gazeuse. Il est considéré comme étant le quatrième état de la matière (défini par Crookes en 1879). On distingue deux types de plasmas, à savoir les plasmas chauds et les plasmas froids.

❖ Plasma chaud

Un plasma chaud de fusion thermo-nucléaire est totalement ionisé, formé uniquement d'ions et d'électrons dont la température peut atteindre plusieurs dizaines de millions de degrés (Figure 15) ; c'est un plasma à l'équilibre thermodynamique (exemple le soleil).

❖ Plasma froid

Il est possible de générer dans un réacteur, un plasma par application d'un champ électrique à un gaz sous faible pression (Figure 15) ; il s'agit alors d'un plasma froid, hors équilibre thermodynamique car la température T_e des électrons est beaucoup plus élevée que celle des autres espèces, ce qui implique un écart d'énergie important entre les différentes espèces présentes. Il est constitué de particules chargées (ions, électrons) et neutres (radicaux, atomes, molécules) dans une phase gazeuse [HOLLÄNDER 2003] [CLARK 2003] [GRÖNING 1995]. Il est très faiblement ionisé (10^{-7} à 10^{-2} ions par espèce neutre) et donc essentiellement constitué d'espèces neutres. Le caractère hors équilibre thermodynamique des plasmas froids et la grande quantité d'espèces en leur sein rendent la compréhension de toutes les réactions chimiques s'y produisant difficile à appréhender. De nombreux processus d'excitation, d'ionisation et de dissociation ont lieu, principalement dus à des collisions électrons-molécules et seuls les électrons les plus énergétiques provoquent des réactions [SEGUI 1985].

Dans le domaine des matériaux, les plasmas froids concernaient jusqu'aux années 80 le traitement de surface ou la préparation de couches minces de nature inorganique ayant des applications dans les secteurs d'activité, à savoir : la micro-électronique, les lasers à gaz, la purification de l'eau, les revêtements de protection ou d'emballage et l'optique au stade industriel. Plus récemment, ils trouvent des applications dans le domaine des membranes polymères qui étaient auparavant uniquement préparées par des méthodes de polymérisation conventionnelles. Ils ont permis ainsi le développement (au stade de la recherche) de nouveaux matériaux polymères. Les premiers développements de polymères plasma en tant qu'électrolytes ont concerné les applications en piles à combustible PEMFC et DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) notamment, et depuis lors trouvent un intérêt grandissant pour d'autres applications du domaine de l'énergie telles que les électrolyseurs et photo-électrolyseurs.

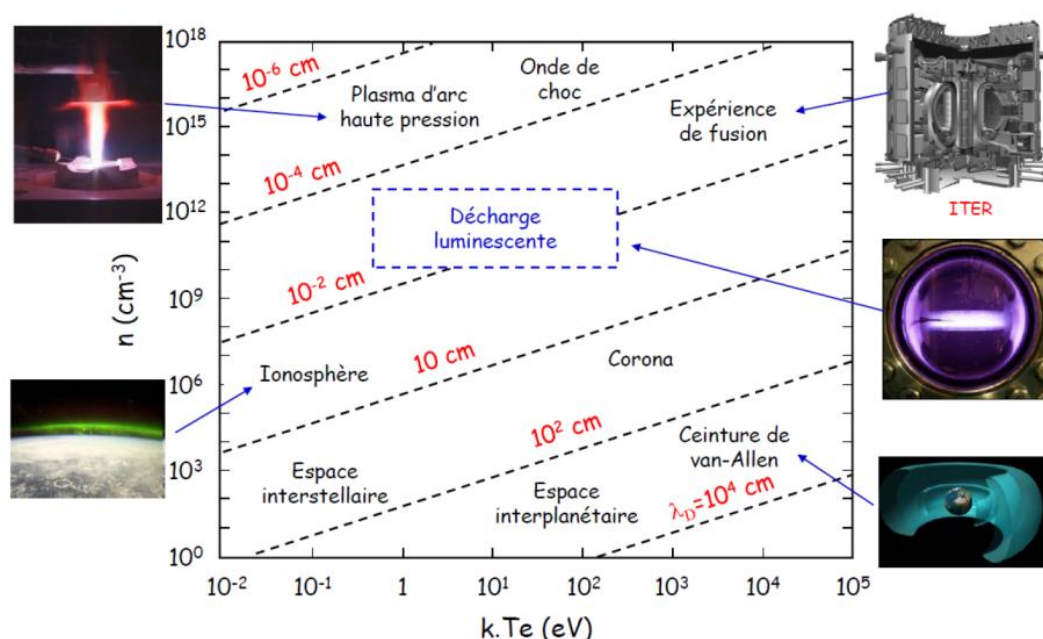


Figure 15 : Classification des plasmas en fonction de la température et de la densité électronique pour les différentes longueurs de Debye [BECHU 2012].

3.2- Différents types de procédés plasma

Parmi tous les procédés plasma, ceux pouvant permettre de préparer ou modifier en surface des matériaux de type polymère sont de deux types :

- ❖ **Le procédé de dépôt par plasma, encore appelé PECVD** (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) aboutit à la formation d'un dépôt par adsorption/recombinaison de radicaux issus de la fragmentation d'un précurseur souvent appelé monomère par analogie à la polymérisation conventionnelle.

❖ **Le traitement de surface par plasma** relève de trois mécanismes différents :

- La gravure, qui intervient lorsque les espèces les plus réactives de la phase gazeuse viennent impacter la surface d'un matériau lui arrachant des fractions de matière qui se volatilisent et créant des sites actifs en surface.
- Le greffage, qui se manifeste lorsque les espèces réactives de la phase gazeuse, de nature fonctionnelles, se fixent sur un site actif de la surface.
- La réticulation (cas d'un substrat polymère), qui intervient quand les espèces réactives du plasma ouvrent des liaisons entre les atomes de la surface d'un polymère permettant à celles-ci de se réorganiser.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéressons uniquement à la PECVD qui est la méthode choisie pour préparer les membranes électrolytes polymères échangeuses de protons dans le cadre de cette thèse.

3.3- PECVD

La PECVD est une technique très intéressante pour fabriquer des couches minces (de quelques dizaines de nm à quelques dizaines de μm) à partir de gaz/vapeurs condensables issus de molécules organiques, inorganiques ou organométalliques. Les films élaborés par PECVD sont denses, amorphes, sans défaut et très réticulés et en conséquence insolubles, thermiquement et mécaniquement stables, et chimiquement inertes. Par ailleurs, ces films adhèrent bien sur une grande variété de substrats. Les couches obtenues par PECVD sont appelées « polymères plasma » lorsque le précurseur de dépôt est organique et que les conditions de dépôt sont relativement douces permettant d'obtenir des matériaux dont la composition chimique reste proche de celle du précurseur de dépôt. Grâce à leurs propriétés spécifiques, les polymères plasma ont commencé à être le centre d'intérêt de nombreuses recherches depuis une soixantaine d'années pour de nombreuses applications comme les membranes perméables, les matériaux biomédicaux, les couches protectrices, les couches en biotechnologie, les films pour les composants électroniques et optiques, etc [YASUDA 1982] [AGOSTINO 1990].

3.3.1- Principe de la polymérisation plasma

La polymérisation plasma est le procédé relatif à tout plasma froid généré dans une phase gazeuse contenant des composés organiques condensables en contact avec un substrat. Dans un premier temps, le monomère organique est excité et dissocié ; il se fragmente induisant la

création de radicaux qui vont par la suite s'adsorber, diffuser et se recombinaison à la surface du substrat pour former un film à la surface du substrat (Figure 16). Du fait que le monomère est fragmenté puis recombinaison de façon aléatoire pour former le polymère, les polymères plasma sont physiquement et chimiquement très différents des polymères conventionnels. En effet, les polymères synthétisés par plasma ne sont pas formés d'une unité de base qui se répète mais d'une structure désorganisée issue de la recombinaison aléatoire des espèces réactives adsorbées à la surface du substrat (Figure 17).

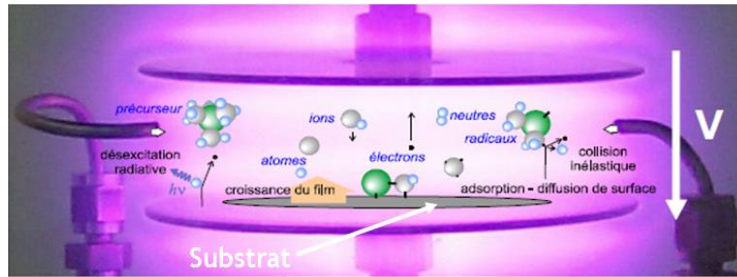


Figure 16 : Schéma du principe de la PECVD/polymérisation plasma.

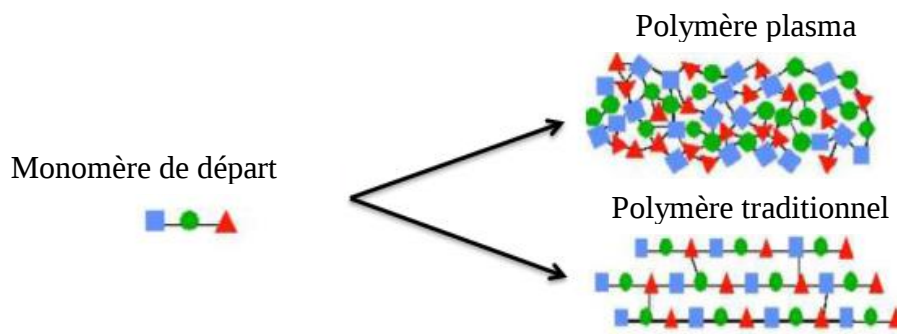


Figure 17 : Schéma représentatif montrant la différence entre les polymères plasma et les polymères traditionnels.

3.3.2- Paramètres importants en polymérisation plasma

Du fait que le polymère formé en polymérisation plasma a une structure chimique qui n'est pas une simple répétition du motif du monomère de départ, sa structure chimique est donc étroitement liée aux paramètres de fonctionnement du réacteur. De nombreux paramètres peuvent influencer la nature du polymère notamment : les espèces présentes dans la phase gazeuse, la puissance de la décharge plasma, le type de décharge (continue ou pulsée), le substrat, sa température et sa position par rapport au plasma, etc.

La puissance W appliquée par le générateur est un des paramètres prépondérants influant sur les propriétés des polymères plasma. A faible puissance, la réaction est limitée par le nombre d'espèces créées dans la décharge ; plus elle est élevée plus la quantité d'espèces réactives est

élevée et par suite la vitesse de dépôt augmente. Mais au-delà d'un seuil de puissance, la taille des fragments formés devient le facteur limitant de la croissance des dépôts ; en outre la gravure n'est plus négligeable. Par conséquent, la vitesse de dépôt diminue [BASSIL 2014]. Sachant que les réactions au sein d'un plasma sont contrôlées non seulement par l'énergie injectée mais également par la quantité de molécules de précurseur se partageant cette énergie pour la fragmentation, il a été introduit dès les années 1973 le paramètre « composite » de Yasuda $W/(F.M)$ [YASUDA 1978], avec W la quantité d'énergie électrique (puissance électrique en $J.s^{-1}$), F la quantité de monomère (flux en $mol.s^{-1}$) et M la masse molaire du monomère (en $kg.mol^{-1}$). Il s'avère que les propriétés structurales tels que la densité et la vitesse de croissance des matériaux sont fortement dépendantes du facteur $W/(F.M)$. On distingue deux principales régions énergétiques :

- La région déficitaire en énergie ou excédentaire en monomère (faibles valeurs de $W/(F.M)$). Dans ce régime de fonctionnement, les molécules sont peu fragmentées, la structure du monomère est préservée au cours de la polymérisation. Ainsi, la vitesse de croissance augmente avec le paramètre de Yasuda à cause de l'augmentation du nombre d'espèces activées.
- La région excédentaire en énergie ou déficitaire en monomère (fortes valeurs de $W/(F.M)$). Ici, la fragmentation est plus importante générant de nombreux réarrangements structuraux. Les polymères élaborés sont fortement réticulés. La vitesse de dépôt diminue avec le paramètre de Yasuda limitée par le nombre de molécules de monomères.

Le type de décharge à savoir continue ou pulsée peut également influencer la vitesse de croissance, la densité, et la structure chimique des films. Un dépôt en mode continu consiste à fragmenter en continu le précurseur tandis que, dans le cas d'un dépôt en mode pulsé, le précurseur n'est fragmenté que pendant une fraction du temps de dépôt bien déterminée, ce qui favorise généralement une meilleure vitesse de croissance et un degré de réticulation plus faible. En effet, en décharge pulsée, les espèces réactives générées pendant le temps « on », temps pendant lequel le plasma est allumé, ont une plus grande probabilité de diffuser pendant le temps « off », temps pendant lequel le plasma est éteint et de réagir avec la surface du substrat sans aucune autre fragmentation et ainsi de mieux polymériser [RETZKO 2001]. A titre d'exemple Ennajdoui et al. [ENNAJDAOUI 2008] ont montré l'intérêt de l'utilisation d'une décharge pulsée par rapport à une décharge continue pour l'amélioration de la vitesse de croissance et des performances en cellule PEM des membranes de type acide sulfonique

préparées à partir d'un mélange de précurseur styrène et de trifluorométhane. Toutes les membranes préparées par Ennajdaoui présentent une matrice de structure polystyrène sur laquelle sont greffés des groupements sulfoniques avec des proportions qui varient en fonction des conditions de dépôt plasma. Les polymères plasma ainsi constitués sont très réticulés ce qui induit une perméabilité au méthanol réduite d'un facteur 150 comparé au Nafion® (pour l'application spécifique des piles à combustible au méthanol direct). Une étude comparative des membranes de type acide sulfonique obtenues à partir des mêmes précurseurs que ceux utilisés par Ennajdoui et al. [ENNAJDAOUI 2008] et préparées par les deux types de décharge à savoir continue et pulsée a été également réalisée par Jiang et al. [JIANG 2012]. Dans un premier temps, ils ont montré l'intérêt de l'utilisation d'une décharge plasma pour le contrôle de la fragmentation de monomères afin d'obtenir des membranes échangeuses de protons contenant plus de fonctions sulfoniques que le Nafion®, ce qui a certainement une influence positive sur les propriétés de sorption d'eau et de transport protonique des membranes élaborées. Dans un second temps, ils ont démontré que l'utilisation d'une décharge pulsée favoriserait une meilleure recombinaison des espèces réactives générées lors de la fragmentation pendant le temps « off », et par conséquent permettait l'obtention de matériaux plus compétitifs. Outre les travaux précédemment évoqués, Barman et al. [BARMAN 2014] ont comparé les propriétés structurales et physico-chimiques des polymères plasma préparés par PECVD radio-fréquence en mode continu et pulsé à partir de l'aniline comme monomère de départ. Il ressort de leur étude que la faible fragmentation des monomères en conditions pulsées permet la préparation de polymères caractérisés par de longues chaînes et donc de faibles taux de réticulation.

Ainsi il est évident que le type de décharge, pulsée ou continue, et la puissance de la décharge sont deux paramètres très influents sur la structure et les propriétés physico-chimiques des films polymères plasma ; ce sont précisément ces deux paramètres qui ont fait l'objet d'une étude paramétrique dans ce travail.

3.4- Elaboration par polymérisation plasma de membranes électrolytes de type phosphonique

Pendant de nombreuses années, les recherches portant sur la préparation de membranes polymères échangeuses de protons par polymérisation plasma étaient focalisées sur la synthèse de membranes possédant des groupements acide sulfonique obtenues dans la quasi-totalité des cas, à partir d'un mélange de précurseurs : un pour apporter l'élément de charpente de la matrice polymère et l'autre de type $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, ClSO_3H ou SO_2 pour conférer

la fonction acide sulfonique pour la conduction ionique [JIANG 2014]. Plus récemment, un nombre très restreint d'équipes (que nous allons citer de manière exhaustive) se sont intéressées à la préparation de membranes polymères plasma de type phosphonique, dans le but d'augmenter les températures de fonctionnement des systèmes PEM. Faisant office de pionniers, Mex et al. [MEX 1999] [MEX 2003] ont réussi à préparer par PECVD des membranes électrolytes de type phosphonique à partir de deux précurseurs : le tétrafluoroéthylène (TFE) comme élément de charpente de la matrice polymère et l'acide vinylphosphonique (VPA) comme élément apportant la fonction de conduction ionique. Ils ont montré qu'en optant pour de faibles puissances de décharge plasma, il est possible d'obtenir des polymères de type fluorocarboné relativement riches en fonctions acide phosphonique. Selon les paramètres de dépôt, les films atteignaient des conductivités très élevées entre 50 mS.cm^{-1} à 200 mS.cm^{-1} à 80°C , qui sont comparables aux conductivités ioniques de la membrane commerciale Nafion[®]. Mais ces membranes souffraient néanmoins d'instabilité thermique ; en outre le fait d'utiliser deux précurseurs rendait le procédé de préparation plus complexe. Plus récemment, Prakash et al. [PRAKASH 2008] ont préparé du phosphore dopé avec des verres silicatés par PECVD en décharge radio-fréquence. Les membranes phosphorées ont été obtenues à partir de trois réactifs gazeux SiH_4 , PH_3 et NO_2 . Ils ont obtenu une conductivité ionique de l'ordre de $2,54 \times 10^{-1} \text{ mS.cm}^{-1}$ (à 100°C) et ils ont conclu que les paramètres du procédé plasma affectaient directement le taux d'oxyde, la sélectivité de la réaction et le taux de phosphore qui par sa présence améliorait la conductivité ionique des films d'oxydes.

Enfin, Bassil et al. [BASSIL 2014] [BASSIL-2 2014] dans notre équipe de recherche ont réussi à préparer par PECVD radio-fréquence (en décharge continue) des membranes phosphoniques à partir d'un précurseur unique le diméthyl allylphosphonate. Le fait d'utiliser un monoprécurseur pour la préparation de membranes phosphoniques par PECVD est une grande révolution ; cela permet de simplifier et de rendre plus aisément contrôlable le procédé de dépôt. De nombreux paramètres (notamment la puissance de la décharge plasma) ont été variés dans le but d'étudier l'influence des paramètres macroscopiques de synthèse sur la structure chimique et les propriétés physico-chimiques et de transport des films. Ces membranes présentaient de très bonnes stabilités thermiques (jusqu'à au moins 120°C) et de très faibles perméabilités au méthanol (combustible dans le cas des piles de type DMFC), ce qui est tout à fait logique au vu du fort taux de réticulation des membranes plasma. La faible perméabilité des membranes plasma peut être avantageuse pour l'obtention de gaz de haute

pureté en cellule d'électrolyse/photo-électrolyse de l'eau de type PEM dans la mesure où les membranes plasma servent de barrière étanche aux gaz produits dans chaque compartiment de la cellule. En outre, ces membranes présentaient des conductivités protoniques certes faibles (autour de $0,08 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 90°C et 30 % d'humidité relative) mais néanmoins des résistances spécifiques au transport protonique 5 fois plus faibles que celles du Nafion® ($1,45 \Omega.\text{cm}^2$ dans des conditions de synthèse optimales) du fait de leur faible épaisseur.

Depuis les travaux innovants de Bassil et al. [BASSIL 2014], le seul travail récent sur les membranes phosphoniques plasma dans la littérature traite du greffage plasma de fonctions phosphoniques sur des membranes polymères conventionnelles non fonctionnalisées [BASSIL 2016]. Ces travaux, menés en collaboration entre notre équipe de recherche, l'équipe IAM de l'ICGM (UMR 5253) et le CEA-Le Ripault, ont consisté à greffer des fonctions acide phosphonique à partir de chlorotrifluoro éthylène-alt-diéthyl vinyl éther phosphonate sur des membranes fluorées composites de type poly (vinylidène fluorure-co-chlorotrifluoro éthylène). Le but était de réduire la perméabilité de ces membranes aux combustibles de piles, d'améliorer leur stabilité thermique et leur conductivité protonique à hautes températures afin d'envisager leur intégration dans des systèmes piles à combustible de type PEM fonctionnant à des températures élevées dans la gamme $80\text{-}150^\circ\text{C}$. Par cette approche de greffage, Bassil et al. ont réussi à améliorer les conductivités protoniques de la membrane initiale et ainsi atteint des conductivités autour de 40 mS.cm^{-1} à 80°C et 100 % d'humidité relative. En outre, le greffage de fonctions phosphoniques a permis une réduction de la perméabilité au méthanol et à l'éthanol sans altérer la morphologie et la composition chimique de la membrane. Enfin, dans le contexte de tests en piles, la fonctionnalisation a permis non seulement de faire travailler la pile à des pressions plus élevées (autour de 2 bars) mais également d'améliorer ses performances ; ainsi des densités de puissance autour de 25 mW.cm^{-2} ont pu être obtenues.

4- Bilan

Il ressort de ce chapitre bibliographique que les membranes électrolytes échangeuses de protons présentant les meilleures propriétés de transport protonique sont les membranes à base de groupements acide sulfonique ou acide phosphonique du fait de leur caractère acide fort. La membrane échangeuse d'ions la plus utilisée dans les domaines électrolyseurs/photo-électrolyseurs et piles à combustible est la membrane commerciale Nafion® de type sulfonique du fait de ses nombreux avantages (notamment sa bonne conductivité protonique

et son excellente stabilité à l'oxydation en milieu acide). Néanmoins, le Nafion[®] présente certains inconvénients, dont sa forte perméabilité aux liquides et aux gaz et sa baisse de conductivité au-dessus de 80 °C, ce qui a poussé les chercheurs à trouver un substitut à ce polymère. Plusieurs solutions successives ont été proposées notamment les membranes sulfoniques modifiées puis les membranes présentant des groupements acide phosphonique. Les premières membranes phosphoniques proposées comme solution alternative au Nafion[®] étaient préparées par des méthodes conventionnelles notamment par polymérisation radicalaire ou par fonctionnalisation de polymères non fonctionnalisés. Elles présentaient de nombreuses solutions aux limitations du Nafion[®] mais cependant d'autres problèmes comme notamment la faible stabilité mécanique et la forte perméation aux liquides et aux gaz sont apparus. Ainsi, la préparation de membranes phosphoniques par PECVD (ou polymérisation plasma dans le cas de précurseurs organiques) semble constituer une voie prometteuse de par les bonnes stabilité mécanique, stabilité thermique et étanchéité aux liquides et aux gaz des matériaux plasma inhérents à leur réseau polymère très réticulé. Les polymères plasma semblent bien adaptés à une utilisation dans les électrolyseurs/photo-électrolyseurs de type PEM fonctionnant à haute température (jusqu'à 120 °C). C'est pour toutes ces raisons que ce travail expérimental de thèse s'oriente vers la préparation de membranes phosphoniques par PECVD, tout comme le travail de thèse de Joelle Bassil **[BASSIL 2014] [BASSIL-2 2014]** mené sur la période 2011-2014 dans notre équipe. A la différence de la thèse précédente qui concernait l'usage d'une décharge plasma continue, ces travaux proposent de s'intéresser à la mise en œuvre d'une décharge pulsée afin d'améliorer non seulement la structure chimique et la stabilité thermique, mais également la conductivité protonique des films. En outre, une étude approfondie des mécanismes de sorption (par ellipsométrie et par microbalance Cahn) et de perméation d'eau sera réalisée dans le but de mieux maîtriser la gestion d'eau au sein des membranes qui est une problématique cruciale dans le domaine des membranes électrolytes pouvant fonctionner dans les électrolyseurs, photo-électrolyseur et piles à combustible de type PEM. La partie II de ce manuscrit constitue donc les travaux d'optimisation de la membrane phosphonique par PECVD. Par la suite (partie III), les membranes optimales seront intégrées en cellule d'électrolyse afin de tester les performances des membranes plasma en condition de production d'hydrogène.

Partie II : Elaboration par PECVD et caractérisations de membranes phosphoniques

Ces travaux de thèse ont pour objectif de synthétiser par PECVD et de caractériser d'un point de vue structure, propriétés physico-chimiques et propriétés de transport des membranes électrolytes de type phosphonique pour application en électrolyse/photo-électrolyse de l'eau. Cette étude fait suite aux travaux de thèse réalisés précédemment dans l'équipe par J. Bassil [BASSIL-2 2014] qui consistaient en une étude de faisabilité de la préparation par PECVD en mode de décharge continue de membranes phosphoniques à partir du monoprécurseur diméthyl allylphosphonate pour des applications en piles à combustible. L'innovation dans cette nouvelle étude est que les dépôts plasma sont réalisés non seulement en mode de décharge continue mais aussi pulsée. Par la suite les dépôts sont caractérisés afin d'établir des corrélations entre les paramètres d'élaboration plasma et les propriétés structurales, physico-chimiques et de transport des films synthétisés. Le but est de mettre en évidence l'influence des conditions de dépôt, à savoir la puissance plasma et le type de décharge (continue ou pulsée), sur les propriétés des films élaborés.

Deux chapitres constituent le contenu de cette partie.

Le premier chapitre de cette partie concerne d'une part la description du dispositif expérimental et du procédé d'élaboration des membranes phosphoniques plasma par la technique PECVD, d'autre part la présentation des différentes techniques utilisées pour caractériser les films élaborés.

Le second chapitre quant à lui expose l'ensemble des propriétés des membranes phosphoniques plasma élaborées en fonction des conditions de dépôt afin d'identifier les conditions conduisant à l'élaboration de membranes optimales vis-à-vis de l'application visée.

Chapitre 1 : Matériel et méthodes

Dans ce chapitre nous présentons le dispositif expérimental PECVD dans son ensemble, en précisant le rôle de chaque élément et le choix du monoprécurseur, ainsi que le mode opératoire suivi pour la préparation des membranes plasma en indiquant les paramètres fixes et variables. Puis sont présentées l'ensemble des techniques de caractérisation qui ont permis d'étudier les propriétés structurales, physico-chimiques et de transport des films.

1- Réacteur de dépôt PECVD et mode opératoire

Pour cette étude, nous avons utilisé un réacteur de dépôt PECVD de type capacitif fabriqué par la société MECA 2000. MECA 2000 est une entreprise française qui a été pionnière dans le domaine de l'ultra-vide dans les années 1980. La particularité de cette entreprise a toujours été de fabriquer des systèmes uniques de dépôt de couches minces, dédiés à la recherche et à la petite production industrielle. Le mode capacitif tient son nom des réacteurs à plaques parallèles où le plasma est créé entre deux électrodes : l'une est polarisée par une tension RF et l'autre est reliée à la masse. Les photographie et schéma de principe du réacteur utilisé sont représentés sur la Figure 18 et la Figure 19 respectivement.



Figure 18 : Photographie du dispositif PECVD.

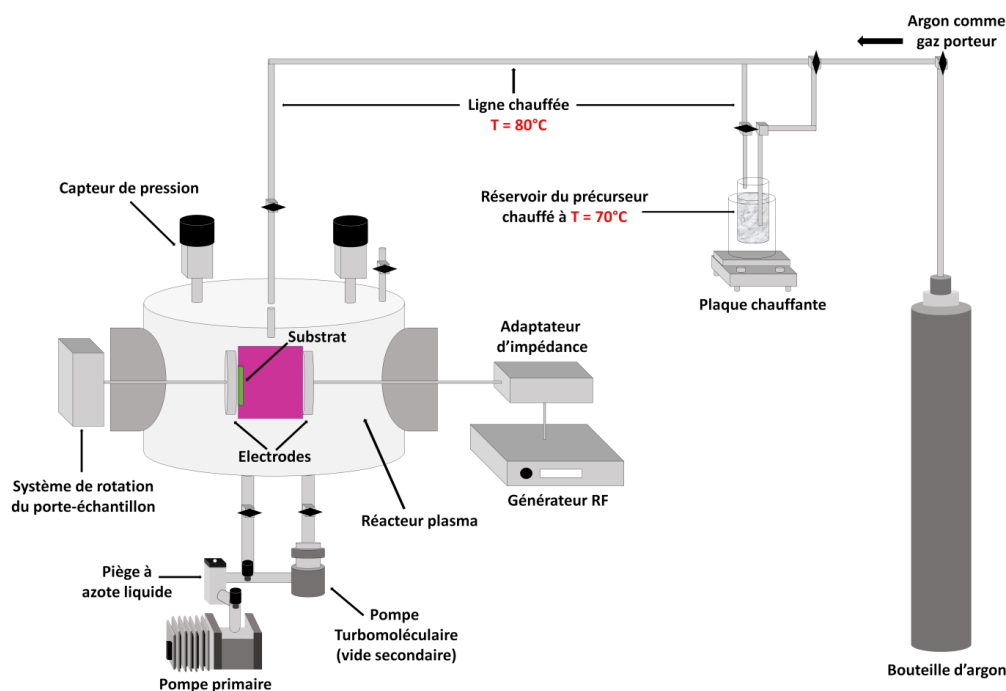


Figure 19 : Schéma de principe du dispositif PECVD.

1.1- Description du dispositif PECVD

Le dispositif PECVD comprend les éléments suivants :

❖ Système de vide et de contrôle

Le vide primaire est atteint avec une pompe rotative à palettes Alcatel Adixen pascal 2015 C1 (vitesse de pompage : $15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, vide limite autour de $0,1 \text{ Pa}$ ($1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$)). Un piège à azote liquide Alcatel LNT₂₅S est installé entre la pompe et l'enceinte. Ce piège à azote liquide a pour double fonction la protection de la pompe par élimination des vapeurs de précurseur n'ayant pas réagi et des sous-produits de réaction, et le pompage cryogénique des vapeurs dont la température de condensation est supérieure à 77 K . Les connections enceinte-piège et piège-pompe sont assurées par des vannes de rodage à membrane (VAT série 22).

Pour pomper les gaz résiduels (N_2 , Ar , $\text{CO}_2 \dots$) et donc obtenir une pression plus faible préalablement au démarrage d'un protocole de dépôt ou pour un pré-traitement, un groupe de pompage turbomoléculaire Alcatel Adixen ACT 200T (pression absolue 10^{-9} mbar) est connecté à l'enceinte, dont il est séparé par une vanne tiroir manuelle VAT série 12.

Une jauge capacitive (Leybold Ceravac CTR 90, $10^{-3} - 10 \text{ mbar}$), et une jauge Penning (Leybold Penningvac EV 25 QSAL $10^{-9} - 10^{-2} \text{ mbar}$) permettent de mesurer la pression à l'intérieur de l'enceinte.

❖ Système d'introduction des gaz

Le flux de gaz (utilisé comme gaz unique dans le cas des pré- et post-traitements ou comme gaz vecteur du précurseur organique dans le cas du processus de dépôt) est réglé par un débitmètre massique (Bronkhorst EL-FLOW[®], 0-200 sccm). Une vanne trois voies permet d'envoyer le gaz directement dans l'enceinte, ou bien de le faire barboter dans un réservoir contenant le précurseur. Le tube plongé dans le précurseur est obturé par une mousse en inox, pour augmenter la surface de contact avec le liquide. Le flacon de précurseur thermostaté dans un bain d'huile, est maintenu toujours rempli au moins aux deux tiers de son volume à une température de 70 °C.

L'entrée de gaz (argon ou mélange argon/précurseur) dans l'enceinte s'effectue par une ligne en inox, maintenue, grâce à un cordon chauffant, à une température de 80 °C (10 °C au-dessus de celle du réservoir de précurseur), afin d'éviter toute condensation dans les canalisations.

❖ Enceinte

L'enceinte cylindrique en acier inoxydable a un volume de 30 L et contient deux électrodes planes, parallèles, de 10 cm de diamètre et disposées verticalement. L'injection de gaz se fait par la partie supérieure, parallèlement aux surfaces des électrodes. Les orifices pour la connexion au système de vide se trouvent dans la base de l'enceinte.

Tous les dépôts ou traitements sont effectués sur l'électrode reliée à la masse, jouant le rôle de porte-substrat. Cette électrode porte-substrat est en acier inoxydable, détachable, ce qui permet de fixer le substrat confortablement, et munie d'un moteur à rotation continue ($67 \text{ tr/min} \approx 7 \text{ rad.s}^{-1}$), permettant d'assurer l'homogénéité du dépôt sur toute la surface du substrat. Un système de translation manuel (RLTM 50/63 CF) permet d'ajuster à tout moment la distance entre les électrodes (entre 2 et 6 cm). Un thermocouple type k est en contact avec le centre du porte-substrat, permettant une estimation de la température du substrat. Des dispositifs pour une éventuelle polarisation, ainsi que pour le chauffage du substrat sont aussi disponibles, mais n'ont pas été utilisés dans ces travaux.

L'électrode RF est une plaque d'acier inoxydable qui est reliée à l'adaptateur d'impédance par un câble coaxial MIL-C-17 (Harbour Industries M17/127-RG₃₉₃), dont elle peut être désolidarisée pour nettoyage.

❖ **Système d'alimentation électrique de la décharge**

Le générateur de type radio-fréquence (Dressler Cesar 133) délivre une puissance maximale de 300 W, à une fréquence de 13,56 MHz et 50 Ω d'impédance. Il est capable d'administrer cette puissance de façon continue ou bien de façon intermittente, sous forme d'impulsions d'amplitude et de largeur constantes.

Dans le cadre de cette étude, les deux types de décharges, à savoir continue et pulsée, ont été expérimentées. Les spécificités des deux différents types de décharge sont précisées plus loin.

1.2- Procédure de préparation des dépôts

La préparation des dépôts nécessite en amont un protocole de nettoyage et mise en place du réacteur et du (ou des) substrat(s). Afin d'assurer une bonne adhérence du dépôt PECVD sur son substrat et une bonne intégrité du dépôt dans le temps, la procédure de préparation des dépôts (tel qu'optimisée par J. Bassil dans ses travaux de thèse [BASSIL-2 2014]) impose en complément un pré-traitement (promoteur d'adhérence) et un post-traitement (promoteur d'intégrité) par plasma d'argon, ainsi qu'une immersion des dépôts dans l'eau comme étape ultime. L'ensemble des étapes de préparation des dépôts sont décrites ici.

❖ **Préparation de l'échantillon et du réacteur**

Avant chaque manipulation, il est important de préparer le réacteur et le(s) substrat(s). Pour cela les opérations suivantes sont nécessaires :

- Nettoyage du substrat (selon une procédure propre à chaque substrat et décrite plus loin).
- Nettoyage des surfaces de l'enceinte de dépôt à l'éthanol et des deux électrodes au savon, à l'eau puis à l'éthanol.
- Fixation du ou des substrat(s) sur le porte-substrat (électrode de masse) à l'aide de petits morceaux de ruban adhésif de polyimide à faible décharge électrostatique (3M[®] 5419).
- Montage des deux électrodes à l'intérieur du réacteur.
- Montage du piège à azote liquide.
- Mise en marche du pompage primaire jusqu'à atteindre une pression de vide limite de 1×10^{-3} mbar.

- Une fois la pression de vide limite atteinte, commutation en pompage secondaire (pendant au moins 1 h) permettant d'atteindre une pression de l'ordre de 10^{-5} mbar, qui garantit la quasi-absence d'air et de vapeurs d'eau résiduels dans l'enceinte.
- Mise en chauffe du réservoir de précurseur à 70 °C et de la ligne en inox le reliant à l'enceinte à 80 °C.
- Démarrage de la rotation du porte-substrat.

❖ **Pré-traitement plasma d'argon**

Dans le but d'activer les surfaces des supports tout en éliminant des couches de contamination éventuelles, et d'obtenir des couches bien adhérentes sur les supports, nous avons eu recours à un plasma d'argon en amont des dépôts. En effet, les principales espèces présentes au sein d'un plasma de gaz non condensable (notamment l'argon) sont les atomes Ar, les espèces excitées Ar* et quelques cations Ar⁺ issus de l'excitation de ce gaz par les électrons de la décharge électrique. Ces espèces réactives provoquent, outre la fonctionnalisation, deux types d'effets :

- Effet de gravure ou « d'ablation plasma », lorsque les espèces les plus réactives de la phase gazeuse dégradent la surface et volatilisent des particules, en créant des sites actifs à la surface.
- Effet de réticulation (cas d'un substrat polymère comme le Nafion[®] 212 que nous avons utilisé), consécutif à la gravure, par rattachement des sites actifs à la surface.

Le protocole relatif au pré-traitement plasma d'argon est le suivant :

- Une fois le vide secondaire atteint, commutation en pompage primaire.
- Régulation du flux de gaz argon (envoyé directement dans l'enceinte) à 24 sccm.
- Fermeture progressive de la vanne entre l'enceinte et la pompe primaire jusqu'à ce que la pression à l'intérieur du réacteur atteigne $2,5 \times 10^{-1}$ mbar, qui constitue la pression de travail ciblée.
- Régulation de la puissance de la décharge plasma à $P = 100$ W.
- Allumage de la décharge plasma en mode continu pendant 15 min (temps optimisé pour un pré-traitement plasma d'argon).
- Une fois le pré-traitement terminé, extinction de la décharge, fermeture de la vanne d'alimentation en argon et remise du réacteur sous vide primaire.

❖ Dépôt plasma PECVD

Concernant l'étape de dépôt, la procédure adoptée est la suivante :

- Remplissage du piège à azote liquide (qui sera rempli toutes les 15 min pendant la phase de dépôt).
- Régulation du flux de gaz (bullant dans le réservoir du précurseur) à 4 sccm.
- Fermeture progressive de la vanne entre l'enceinte et la pompe primaire jusqu'à ce que la pression à l'intérieur du réacteur atteigne $2,5 \times 10^{-1}$ mbar, qui constitue la pression de dépôt ciblée.
- Régulation de la puissance plasma et du type de décharge (continue ou pulsée).
- Allumage de la décharge plasma pendant 1 h (temps fixé pour tous les dépôts plasma).
- Une fois le dépôt plasma terminé, extinction de la décharge, fermeture de la vanne d'alimentation en mélange précurseur/argon et remise du réacteur sous vide primaire.

❖ Post-traitement plasma d'argon

Dans le but d'améliorer l'intégrité mécanique des dépôts plasma, les couches élaborées ont été soumises à un post-traitement susceptible de polymériser les condensats (molécules de précurseur, oligomères) adsorbés (notamment en surface), comme mis en évidence par J. Bassil [BASSIL-2 2014]. En effet, des réactions de réticulation peuvent se produire sous l'effet du post-traitement plasma argon, ce qui permet une réticulation superficielle des condensats adsorbés. Cette réticulation superficielle se manifeste sur une épaisseur dépendant de la durée de post-traitement.

Le protocole relatif au post-traitement plasma d'argon est le suivant :

- Régulation du flux de gaz argon (envoyé directement dans l'enceinte) à 24 sccm.
- Fermeture progressive de la vanne entre l'enceinte et la pompe primaire jusqu'à ce que la pression à l'intérieur du réacteur atteigne $2,5 \times 10^{-1}$ mbar, qui constitue la pression de travail ciblée.
- Régulation de la puissance de la décharge plasma à $P = 100$ W.
- Allumage de la décharge plasma en mode continu pendant 15 min (temps optimisé pour un post-traitement plasma d'argon).
- Une fois le post-traitement terminé, extinction de la décharge plasma, fermeture de la vanne d'alimentation en argon et remise du réacteur sous vide primaire (maintien sous

vide primaire pendant une trentaine de minutes afin de vider l'enceinte de toute vapeur de précurseur et gaz résiduel et de stabiliser la couche).

- Arrêt de la rotation du porte-substrat.

❖ Post-immersion dans l'eau

En dépit du post-traitement plasma argon, nous avons remarqué qu'une couche de condensation subsistait toujours à la surface des dépôts, comme l'avait remarqué avant nous J. Bassil dans ses travaux [BASSIL-2 2014]. Nous avons donc appliqué, comme étape ultime et comme l'avait fait J. Bassil, une étape d'immersion des échantillons dans de l'eau ultra-pure (système de purification Milli-Q®, Millipore, de conductivité 18 MΩ) pendant 2 min afin d'éliminer cette couche de condensation par exfoliation dans l'eau. Cette procédure de lavage est décrite sur la Figure 20.

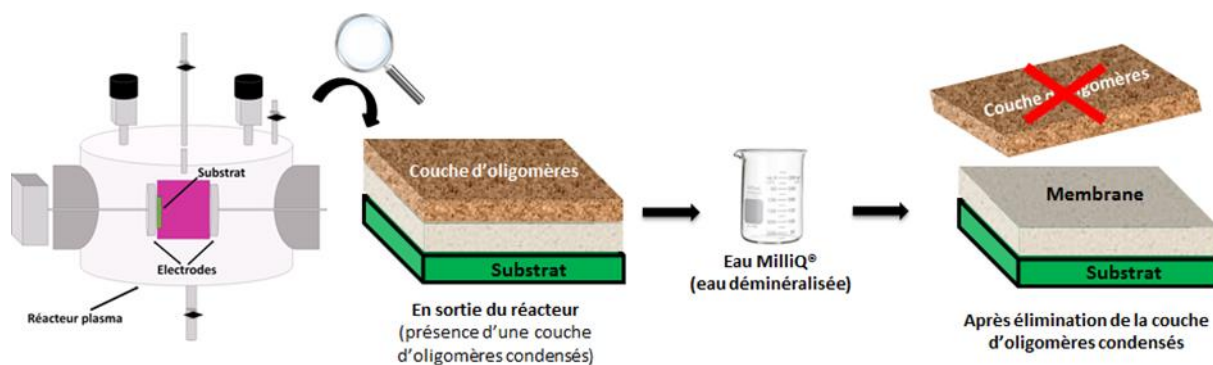


Figure 20 : Etapes d'élimination de la couche de condensation.

1.3- Conditions opératoires de dépôt

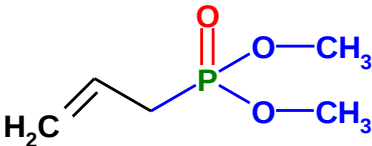
La composition, la structure et par conséquent les propriétés des films élaborés par PECVD dépendent non seulement de la nature du précurseur de départ mais aussi des conditions dans lesquelles le plasma est généré (paramètres plasma). Parmi les paramètres plasma, il y a ceux qui ont été maintenus fixes et d'autres que nous avons délibérément fait varier pour étudier leur influence sur les propriétés et les performances des films.

❖ Natures du précurseur de synthèse et du gaz porteur

Le précurseur utilisé est le diméthyl allylphosphonate produit par la société SPECIFIC POLYMERS. Ses caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 4. Le choix du précurseur est basé essentiellement sur la propriété d'usage du matériau synthétisé. Notre matériau est destiné à être un électrolyte pour électrolyseur/photo-électrolyseur fonctionnant à des

températures comprises entre l'ambiante et 120 °C. Nous visons donc idéalement un matériau comportant des groupements conducteurs protoniques de formule $-\text{PO}_3\text{H}_2$ (dont le caractère amphotère permet une conduction protonique dans des conditions anhydres). Le précurseur doit donc contenir, à défaut de fonctions acide phosphonique ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) qui induiraient une volatilité trop faible, des groupements $-\text{PO}(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)$ (où R_1 et R_2 représentent des groupes alkyles) qui par fragmentation au sein de la décharge plasma sont susceptibles de donner lieu à des fonctions acide phosphonique. Le diméthyl allylphosphonate répond à cette exigence. En outre, ce précurseur est formé de chaînes carbonées présentant des groupements « allyl » dont la rupture préférentielle en décharge plasma permet d'assurer une polymérisation aisée.

Tableau 4 : Propriétés du précurseur diméthyl allylphosphonate [S.A.R.L SPECIFIC POLYMERS].

Formules	Aspect physique	Masse molaire (g.mol^{-1})	Composition massique (wt %)	Point d'ébullition (°C)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$ 	Liquide incolore	150,11	C : 40,0 H : 7,4 O : 32,0 P : 20,6	182 (à P = 1 bar) 41 (à P = 0,6 mbar)

Ainsi le précurseur choisi présente l'avantage d'apporter simultanément l'élément de charpente du matériau (résultant de la chaîne carbonée) et la fonction de conduction ionique liée au groupe de $-\text{PO}_3(\text{CH}_3)_2$. Ceci permet d'éviter de recourir à un mélange de précurseurs (un pour constituer la matrice hydrocarbonée de la membrane et l'autre pour conférer la fonction de conduction ionique) comme c'est souvent le cas dans la littérature avec les avantages suivants qui en découlent :

- La simplification de la mise en œuvre du procédé de dépôt.
- La simplification du mécanisme de polymérisation, car en présence d'un mélange de précurseurs, l'hydrodynamique et les mécanismes réactionnels relatifs aux espèces en présence seraient très complexes.
- La simplification de l'optimisation des conditions de synthèse.
- La réduction des coûts en matières premières.

La température d'évaporation du précurseur utilisé est de 182 °C à pression atmosphérique (1 bar) et n'est que de 41 °C à une pression plus basse notamment à 0,6 mbar

[CHEMSPIDER 2018]. C'est pour garantir l'évaporation du précurseur dans les conditions du procédé plasma (sous basse pression) que celui-ci est conditionné à 70 °C dans un bain d'huile et transporté par un gaz porteur (l'argon) jusqu'à l'enceinte. Le gaz porteur doit être un gaz inerte chimiquement et non-condensable ; d'où le choix de l'argon, qui joue également le rôle de gaz diluant dans la phase plasma.

❖ Paramètres plasma maintenus fixes

Les paramètres plasma maintenus fixes dans cette étude (car ayant pour la plupart déjà fait l'objet d'une optimisation dans les travaux de thèse de J. Bassil **[BASSIL-2 2014]**) sont : la géométrie du réacteur, le débit de gaz (argon ou précurseur + argon), le temps de dépôt (1 h), la rotation du porte échantillon (7 rad.s^{-1}) et la distance inter-électrodes (2 cm) **[DANILICH 2002]**. Une autre étude paramétrique, menée avec une distance inter-électrodes de 10 cm au lieu de 2 cm, avait constitué les premières expérimentations de mes travaux de thèse. Elle s'est avérée peu pertinente car elle n'a pas permis d'obtenir des matériaux aux propriétés hiérarchisées ; elle n'est donc pas présentée dans ce manuscrit.

❖ Paramètres expérimentaux variables

Dans notre étude, seuls la puissance W et le type de décharge ont fait l'objet d'une étude paramétrique. La puissance W , appliquée par le système d'alimentation électrique de la décharge, conditionne directement le processus de fragmentation du monomère. Or le dépôt formé (épaisseur, nature) dépend largement des mécanismes de fragmentation en phase gazeuse. Une augmentation de la puissance revient à accentuer le phénomène de dissociation et à augmenter la quantité d'espèces actives dans le gaz plasmagène **[BASSIL 2014]**. Pour ce travail de thèse, nous avons appliqué une puissance dans la plage de variation : 60 W - 100 W (en-deçà de 60 W, les vitesses de croissance sont trop faibles ; au-delà de 100 W, l'intégrité de certaines pièces du réacteur n'est plus assurée) en mode de décharge continue et pulsée. En effet, de nombreux auteurs ont montré que la structure et les propriétés des polymères plasma peuvent évoluer selon le caractère continu ou pulsé de la décharge plasma, en particulier A. Ennajdaoui (doctorant à l'IEM sur la période 2006-2009) à travers ses travaux portant sur l'étude paramétrique comparative entre des dépôts de membranes électrolytes de type sulfonique préparés par PECVD avec une décharge continue et ceux élaborés à partir d'une décharge pulsée **[ENNAJDAOUI 2008]**.

Le mode pulsé consiste à effectuer les dépôts en alternant t_{on} (temps pendant lequel le plasma est allumé, égal à 5 ms dans cette étude) et t_{off} (temps pendant lequel le plasma est éteint, fixé à 5 ms). La fréquence de pulsation a été fixée à 100 Hz. Ainsi, le *duty cycle* (DC) défini par l'équation Eq. 22 est égal à 0,5 c'est-à-dire 50 %.

$$DC = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} = t_{on} \times \text{pulse frequency} \quad \text{Eq. 22}$$

Dans cette étude, la fréquence de pulsation et le duty cycle n'ont pas fait l'objet d'une étude paramétrique ; une seule valeur de chacun des paramètres (respectivement 100 Hz et 50 %) a été étudiée.

1.4- Choix et préparation des substrats

1.4.1- Choix des supports

Dans le procédé de polymérisation plasma, le matériau obtenu dépend non seulement de la nature du précurseur utilisé et des conditions expérimentales de synthèse mais aussi de la nature du support sur lequel le matériau est déposé. Chaque méthode de caractérisation nécessite l'usage d'une famille de support spécifique. En outre, les supports doivent respecter certains critères, à savoir :

- Une totale intégrité en milieu plasma.
- Dans le cas de supports poreux : une porosité pas trop élevée pour assurer le recouvrement complet des supports par les dépôts.
- Une bonne adhérence dépôt-support à sec et en solution aqueuse et une bonne tenue chimique en milieux acide et basique pour une parfaite intégrité de l'ensemble dépôt-support lors des caractérisations.

Trois types de supports ont été utilisés : substrat de silicium dopé bore de type p (100) (de Monsanto Electronic Materials, résistivité : 1-50 Ω), tissu de carbone E-Tek® (de ElectroChem, Inc.) et membrane polymère Nafion® 212 (de Sigma-Aldrich).

- ❖ Pour la caractérisation des propriétés structurales et physico-chimiques des matériaux (par MEB, IRTF, EDX, XPS, REX, ATG et ellipsométrie), il est préférable de déposer les polymères sur des substrats de silicium. Les analyses thermiques du solide nécessitent un broyage préalable des films déposés sur silicium.
- ❖ Pour la caractérisation des propriétés de transport (conduction ionique, mesure de sorption à la vapeur d'eau et de perméation d'eau), nous avons utilisé l'E-Tek® et le

Nafion[®] 212, comme supports perméables. Tous deux sont respectivement préconisés comme support d'électrode et membrane électrolyte dans les électrolyseurs et les piles à combustible.

1.4.2- Préparation des supports

Avant introduction dans le réacteur plasma, les substrats de silicium et le Nafion[®] nécessitent une préparation particulière.

- ❖ Les substrats de silicium sont nettoyés à l'acétone puis à l'éthanol et séchées à l'air ambiant.
- ❖ Le Nafion[®] est préparé selon la méthode suivante visant à le nettoyer des impuretés inhérentes à son procédé de synthèse :
 - Bain dans l'eau oxygénée H₂O₂ (3 % vol.) pendant 1 h, à 70 °C et sous agitation.
 - Rinçage 5 fois dans l'eau ultra-pure (18 MΩ) à température ambiante.
 - Bain dans l'acide nitrique HNO₃ (50 % wt.) pendant 30 min à température ambiante et sous agitation.
 - Rinçage 5 fois dans l'eau ultra-pure à température ambiante.
 - Bain dans l'acide sulfurique H₂SO₄, 1 M pendant 1 h, à 70 °C et sous agitation.
 - Rinçage 5 fois dans l'eau ultra-pure.
 - Stockage dans de l'eau ultra-pure.

Par la suite chaque support (silicium, E-Tek[®] et Nafion[®] 212) a subi un pré-traitement plasma d'argon, puis un dépôt plasma PECVD pendant 1 h de temps, ensuite un post-traitement plasma d'argon et enfin une post-immersion dans l'eau avant d'être caractérisé.

2- Techniques de caractérisation des membranes phosphoniques

L'objet de ce paragraphe est de présenter toutes les techniques de caractérisation que nous avons utilisées pour déterminer les propriétés des polymères plasma élaborés. Chacune de ces techniques est spécifique à la détermination d'une propriété particulière.

D'un point de vue structural, les polymères ont été caractérisés en termes de morphologie et d'épaisseur par microscopie électronique à balayage (MEB) et ellipsométrie. En termes de structure chimique et composition atomique, les techniques utilisées ont été : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS).

Les techniques utilisées pour étudier les propriétés physico-chimiques des polymères ont été : la réflectométrie des rayons X (RRX) pour la densité électronique, l'analyse thermogravimétrique (ATG) pour la stabilité thermique, l'ellipsométrie pour l'indice de réfraction et la méthode de l'angle de goutte qui permet de caractériser leur état de surface.

Pour ce qui est des propriétés de transport, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été utilisée pour caractériser la conduction ionique tandis que des mesures de sorption d'une part (à l'IEM par ellipsométrie couplée à l'adsorption de gaz et au PBS-UMR6270-Rouen par microbalance à quartz) et de perméation d'eau d'autre part (par l'utilisation d'un perméamètre à cellule plane au PBS-UMR6270-Rouen) ont été réalisées dans le but de sonder le comportement à l'eau des dépôts.

2.1- Techniques de caractérisation structurale des polymères

2.1.1- Microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour observer la morphologie des membranes et estimer leur épaisseur sur les trois supports envisagés, nous avons employé les microscopes à balayage Hitachi S-4800 et Carl Zeiss EVO HD 15. L'analyse d'un matériau par microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à balayer la surface du matériau par un faisceau d'électrons. Le matériau cible bombardé réémet des électrons secondaires qui, une fois collectés et analysés, permettent de former une image grâce au balayage d'un écran vidéo avec une résolution pouvant atteindre quelques nm. La tension d'excitation appliquée est entre 2 et 8 kV.

Les surfaces des échantillons ont été préalablement métallisées pendant une durée de 60 secondes par dépôt de platine (le choix du platine est lié à sa facilité à émettre des électrons secondaires) pour éviter l'accumulation des charges au cours de l'analyse. Les membranes déposées sur supports flexibles (Nafion® et E-Tek®) ont été découpées par cryofracture dans de l'azote liquide ($T < -196\text{ °C}$) afin d'obtenir une coupe nette pour la détermination de l'épaisseur (estimée avec une erreur de l'ordre de 10 %).

2.1.2- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie d'absorption infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est un outil utile pour identifier la nature chimique des groupements constituant la structure des matériaux déposés sur un substrat peu absorbant (dans notre cas le silicium). C'est une technique de caractérisation non destructive et particulièrement simple. Les énergies de vibration des

liaisons chimiques se situent généralement dans une plage de nombre d'onde entre 4000 et 400 cm^{-1} . L'appareillage utilisé dans cette étude est un spectromètre Nicolet 710 FT-IR SPECTROMETER (nombre de balayage utilisé : 128, résolution : 4 cm^{-1}). L'acquisition des spectres infrarouge est réalisée en mode transmission pour ce qui est des films déposés sur silicium et en mode ATR pour ce qui est du précurseur liquide diméthyl allylphosphonate.

Le principe du mode transmission est le suivant : sous l'effet d'un rayonnement infrarouge, le matériau absorbe une partie de l'énergie lumineuse qu'il reçoit. Cette absorption se traduit par une rotation ou une vibration forcée de certaines liaisons présentes dans le matériau. La fréquence de vibration moléculaire à laquelle l'énergie lumineuse est absorbée est fonction de l'environnement chimique, de la nature des liaisons, et de la masse des atomes mis en jeu, c'est-à-dire de la structure chimique du matériau. Nous obtenons ainsi un spectre (absorbance fonction du nombre d'onde) formé d'un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'absorbance A est définie comme étant l'opposée du logarithme de la transmittance : $A = -\ln(T/100)$; elle est proportionnelle au coefficient d'absorption et à l'épaisseur du matériau.

Le mode ATR fonctionne ainsi : le faisceau infrarouge est dirigé vers un cristal transparent en IR et avec un indice de réfraction élevé (notamment le diamant dans notre cas). Le principe de l'ATR se base sur une approximation de la loi de Descartes-Snell. Le faisceau IR est réfléchi à l'interface échantillon-cristal puis dirigé vers le détecteur. La réflexion n'est pas totale et est perturbée par la formation d'une onde progressive appelée onde évanescente. A chaque réflexion, le faisceau pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon, ce qui provoque des absorptions partielles : c'est la réflexion totale atténuée.

2.1.3- Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) utilise les rayons X générés dans un échantillon irradié par un faisceau d'électrons pour l'identification des éléments chimiques. Pour ce faire, une sonde de Castaing est couplée avec le microscope électronique à balayage Hitashi-S4500. L'analyse peut servir à déterminer la composition élémentaire du matériau analysé. En effet, le traitement des photons X permet de trier les photons par énergie et d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique, ce qui mène à une analyse qualitative. Le même traitement permet aussi de compter les photons en fonction de leur énergie (en eV) ; il est ainsi possible de procéder à une analyse chimique quantitative. Les

photons X de très basses énergies ne pouvant pas être détectés, l'analyse EDX ne prend donc pas en compte les éléments légers (comme l'hydrogène, l'hélium, etc...).

2.1.4- Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis) ou XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) est une méthode d'analyse de surface (profondeur de pénétration : ~ 10 nm) non destructive qui consiste à analyser les électrons émis lors du bombardement par un faisceau mono énergétique de photons X. Le potentiel énorme de la spectroscopie de photoélectrons X réside dans le fait qu'il est possible d'analyser quantitativement l'environnement chimique en plus de la composition chimique de la surface à une épaisseur de 10 nm. Il est également possible de déterminer les pourcentages atomiques des atomes de la surface d'un échantillon à partir des intensités correspondantes des pics de photoélectrons.

La technique XPS consiste à irradier la surface de l'échantillon à analyser par des rayons X. Le photon X permet à un électron de cœur de quitter son atome et de s'échapper de la surface de l'échantillon par un transfert d'énergie (Figure 21). Le libre parcours moyen des électrons dans la matière étant très faible, ce photo électron ne peut venir que d'un atome d'extrême surface. Il possède une énergie E_{cin} qui est la différence entre l'énergie du photon incident ($h\nu$) et l'énergie de liaison de l'électron interne E_L . L'énergie cinétique étant connue, et l'énergie du photoélectron étant mesurée expérimentalement, l'énergie de liaison E_L est donc donnée par l'équation :

$$E_L = h\nu - E_{\text{cin}} \quad \text{Eq. 23}$$

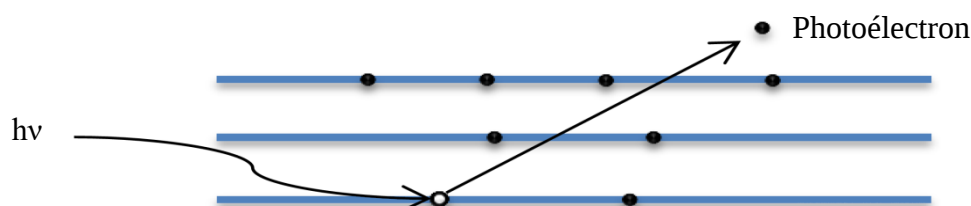


Figure 21 : Schéma représentant l'excitation et l'émission de photoélectron [BASSIL-2 2014].

L'énergie de liaison est unique pour chaque élément, alors sa connaissance mène à l'identification de ce dernier. Tous les électrons de toutes les orbitales d'un atome, ayant une énergie de liaison inférieure à celle du photon X, peuvent être excités. Les informations XPS

sont obtenues par comptage du nombre de photoélectrons émis. Ainsi l'intensité du signal est proportionnelle au nombre d'onde de photoélectrons éjectés.

Les analyses XPS ont été réalisées sur les dépôts élaborés sur des substrats de silicium avec l'appareil ESCALAB 250 Thermo Electron avec une source d'excitation monochromatique, raies Al K α (1486,6 eV). La surface analysée a un diamètre de 400 μ m. Les spectres de photoélectrons sont calibrés en énergie de liaison par rapport à l'énergie de la composante C – C du carbone C1s à 284,8 eV. La charge est composée par un faisceau d'électrons.

Par XPS, nous avons pu caractériser quantitativement l'état et l'environnement de chaque atome dans les matériaux à l'exception de l'hydrogène.

2.2- Techniques de caractérisation physico-chimique des polymères

2.2.1- Réflectométrie de rayons X rasants (RRX)

La réflectométrie des rayons-X (RRX) est une technique de diffusion utilisée depuis 1950 pour déterminer d'une façon non-destructive la densité électronique, l'épaisseur et les rugosités interfaciales de couches minces, quelle que soit leur nature : cristalline, vitreuse ou même liquide. Le principe de cette technique est le suivant : un faisceau de photons incident arrive à la surface du matériau et génère un potentiel de diffusion $V(z)$ (Scattering Potential, SP) due à la distribution des électrons dans le matériau. Son origine physique est expliquée, en faisant appel aux notions de base de la diffraction de rayons X et de l'optique, comme la loi de Bragg et la loi de Descartes-Fresnel. L'instrument utilisé pour nos mesures de réflectivité X est un diffractomètre de laboratoire Siemens/Bruker D5000 avec une source rotative CuK α ($\lambda = 0,154056$ nm). Les courbes expérimentales ont été enregistrées en balayage standard θ -2 θ , puis ajustées avec un logiciel utilisant l'algorithme récursif de Parrat [PARRAT 1954]. Nous avons utilisé les couches déposées sur des substrats de silicium pour l'analyse.

Le potentiel $V(z)$ généré dépend de la l'indice de réfraction du matériau selon l'équation :

$$n(z) = \sqrt{1 - \frac{V(z)}{k_0^2}} \quad \text{Eq. 24}$$

Où $k_0 = 2\pi/\lambda$ est la composante verticale du vecteur k_i pour une longueur d'onde λ .

De plus, pour les rayons X, si on néglige des facteurs de correction de dispersion, l'indice de réfraction est relié à la densité électronique ρ_e selon l'équation :

$$n(z) = 1 - \frac{2\pi r_0}{k_0^2} \rho_e(z) \quad \text{Eq. 25}$$

Où r_0 est la longueur de balayage Thomson électronique ($2,82 \times 10^{-6}$ nm).

Or l'angle de transmission θ'_i est donné par la loi de Snell-Decartes :

$$\cos \theta_i = n_f \cos \theta'_i \quad \text{Eq. 26}$$

Où θ_i est l'angle entre le rayon incident et la surface du film et n_f est l'indice de réfraction du matériau.

Il existe un angle critique θ_c qui vérifie l'équation 27 de sorte que la radiation incidente à des angles inférieurs à θ_c soit complètement réfléchi, tandis que la radiation incidente à des angles supérieurs à θ_c pénètre partiellement dans le matériau, et on constate alors une diminution de l'intensité réfléchi.

$$\cos \theta_c = n_f \quad \text{Eq. 27}$$

L'angle critique étant proportionnel à l'indice du matériau, il est par conséquent proportionnel à sa densité électronique. On obtient alors l'équation :

$$\theta_c = \sqrt{\frac{\lambda^2 \rho_e r_0}{\pi}} \quad \text{Eq. 28}$$

Où θ_c est l'angle critique déterminé expérimentalement (radian) et λ , la longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1,54$ Å).

Une courbe de réflectivité exprime l'intensité réfléchi en fonction de θ_i . A θ_c , on observe une chute de réflectivité puisque la radiation commence à pénétrer dans le matériau absorbant (Figure 22).

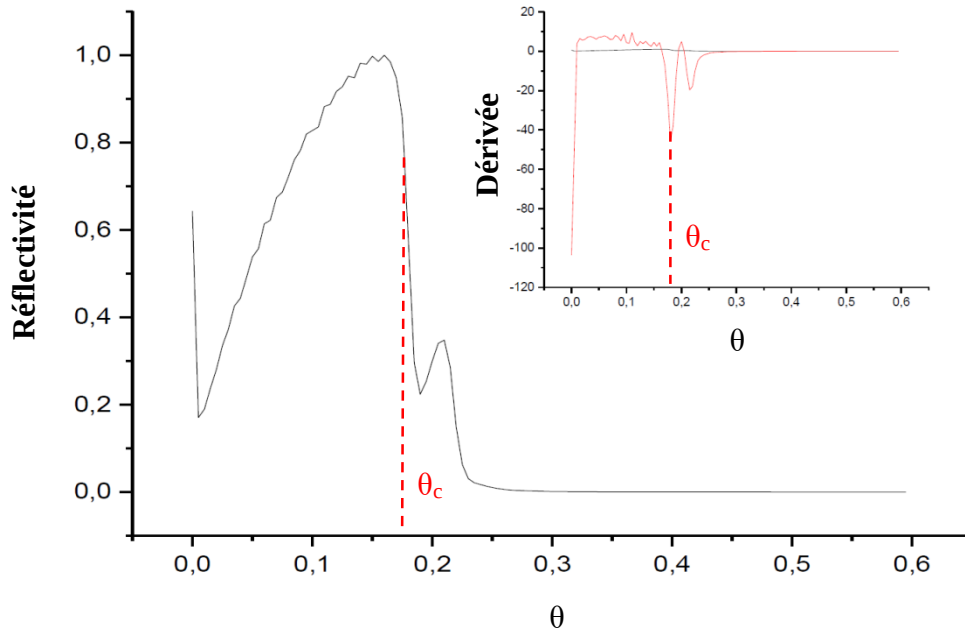


Figure 22 : Exemple d'une courbe de réflectivité et de la courbe dérivée correspondante.

Par la suite, la densité massique du matériau peut être calculée si nous connaissons la composition élémentaire exacte à partir de la densité électronique grâce à la relation :

$$\rho_e = \frac{\rho_m N_A}{\sum C_i A_i} \sum C_i (Z_i + f'_i - j f''_i) \quad \text{Eq. 29}$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro ($6,02205 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) et A_i et Z_i sont respectivement la masse atomique et le nombre atomique de l'élément i , C_i son atomicité dans la composition élémentaire du matériau. Les deux facteurs f'_i et f''_i dépendent uniquement de la longueur d'onde.

Dans notre cas nous ne connaissons pas la composition exacte du matériau dans la mesure où les polymères obtenus sont préparés par procédé plasma. De ce fait, il n'est pas possible de calculer la densité massique ρ_m , mis à part de faire une approximation grossière.

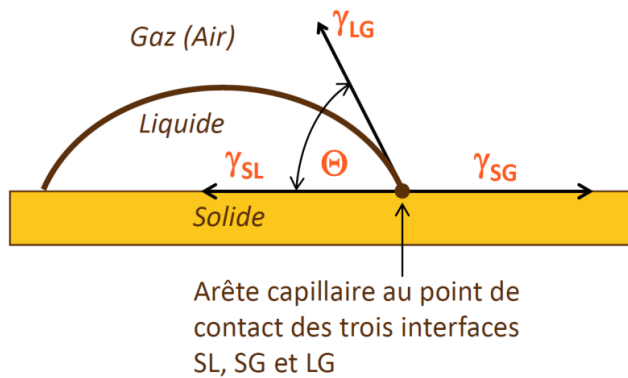
2.2.2- Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses ATG ont été réalisées avec l'appareil ATG Q500 Haute Resolution 2950 analyzer (TA Instruments) dans le but d'évaluer la stabilité thermique des films polymères plasma. Les expériences ont été faites sous air ou sous azote et sur la gamme 20-500 °C avec une montée en température de 10 °C/min. Les dépôts élaborés sur des substrats de silicium ont été broyés (dépôt + substrat) avant analyse. La masse d'échantillon analysée était de 97 mg environ. Nous avons obtenu des thermogrammes, représentant les pertes en masse (%) en

fonction de la température (°C), que nous avons analysés avec le logiciel Universal Analysis (TA Instruments).

2.2.3- Méthode d'angle de goutte d'eau

La mesure d'angle de goutte permet d'évaluer simplement la mouillabilité des surfaces, directement liée à leur énergie de surface. Son usage permet d'analyser rapidement et quantitativement l'effet d'un traitement ou d'un dépôt plasma à la surface d'un matériau, sans endommager la surface qui n'est en contact qu'avec une goutte du liquide (eau). Cela permet d'évaluer le caractère hydrophile/hydrophobe de la surface d'un matériau. Le principe de la mesure est présenté sur la Figure 23. En mode statique, cette méthode consiste à déposer délicatement une goutte d'eau sur la surface horizontale du matériau à analyser, et à mesurer l'angle de contact θ formé (l'erreur sur la mesure est estimée à $\pm 2^\circ$) [NEUMANN 1979].



Tensions interfaciales :

Solide-liquide : γ_{SL} (J.m⁻²)

Solide-gaz : γ_{SG} (J.m⁻²)

Liquide-gaz : γ_{LG} (J.m⁻²)

Figure 23 : Schéma du principe de mesure d'angle de contact.

La mouillabilité fait intervenir trois interfaces SL, SG et LG. L'énergie de surface γ_{SG} (J.m⁻²) du matériau et l'angle θ sont reliés par l'équation de Young :

$$-\gamma_{SG} + \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta = 0 \quad \text{Eq. 30}$$

Dans cette équation, seuls γ_{LG} et θ sont mesurables. Pour l'eau, $\gamma_{LG} = 72,8$ mJ.m⁻². L'estimation des inconnues γ_{SL} et γ_{SG} nécessite l'utilisation de relations supplémentaires issues des théories de Fowkes [FOWKES 1964] et de Neumann [NEUMANN 1992].

Une fois l'angle θ mesuré, il y a trois cas de figures :

- $\theta \approx 0$, le liquide mouille parfaitement le solide → surface hydrophile.
- $\theta < 90^\circ$, le liquide mouille imparfaitement le solide → surface partiellement hydrophile.

- $\theta > 90^\circ$, le liquide ne mouille pas le solide $\rightarrow$ surface hydrophobe.

L'appareillage utilisé dans cette étude a été conçu et fabriqué à l'IEM. Le protocole de mesure est le suivant : après avoir placé l'échantillon sur la platine de mesure, une petite goutte d'eau (d'environ 6 μ l) est déposée à la surface de l'échantillon puis une photo de la goutte d'eau sur l'échantillon est prise à l'aide d'une caméra. Les photos ont été réalisées pour tous les échantillons 5 secondes après le dépôt de la goutte d'eau sur l'échantillon. Par la suite les photos ont été traitées grâce au logiciel « Image J » afin de déterminer l'angle de goutte θ .

2.3- Techniques de caractérisation du comportement à l'eau des membranes

Bien que les membranes de type acide phosphonique soient à priori susceptibles de fonctionner en milieu anhydre, la présence d'eau dans ces membranes reste un facteur important de facilitation du transport protonique, permettant aux électrolyseurs et aux photo-électrolyseurs notamment de pouvoir garder une bonne performance pendant une durée de fonctionnement relativement longue [MATSUMOTO 2009].

2.3.1- Ellipsométrie couplée à la sorption d'eau

L'ellipsométrie a été utilisée, non seulement dans le but de vérifier l'épaisseur localement mesurée par MEB et d'évaluer l'indice de réfraction, mais aussi et surtout pour sonder le comportement à la sorption d'eau des polymères plasma. L'appareil utilisé, dont le schéma est présenté sur la Figure 24 [ROUESSAC 2012], est basé depuis 2012 sur un Semilab GES5E (domaine spectral : 1,23-5 eV ; lampe Xenon) assisté d'un système automatique d'adsorption-désorption avec différentes vapeurs, réalisé à l'IEM. La vapeur d'eau a été utilisée pour sonder la porosité ouverte. Avant chaque analyse de sorption d'eau, l'échantillon (film déposé sur substrat de silicium) est mis sous vide dans le but de désorber l'eau initialement contenue dans l'échantillon. Un bon vide primaire ($P_{\text{limite}} = 0,05$ mbar) est appliqué avec une pompe turbomoléculaire (Alcatel Drytel 1025). Par une vapeur d'eau ultra-pure (18 M Ω) est introduite progressivement à l'intérieur de la chambre d'analyse en contrôlant le rapport P/P_0 avec P , la pression partielle d'eau et P_0 , la pression de vapeur saturante de l'eau à la température d'analyse. L'épaisseur et l'indice de réfraction à 633 nm des polymères plasma sont simultanément calculés en utilisant le modèle optique loi de dispersion Cauchy bien adapté aux matériaux isolants transparents et enregistrés toutes les 60 s environ (temps correspondant au temps de stabilisation entre chaque palier de pression). A partir de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des polymères à différents taux d'humidité, il est

possible d'étudier les variations de ces paramètres et ainsi le comportement des polymères plasma suite à la sorption d'eau.

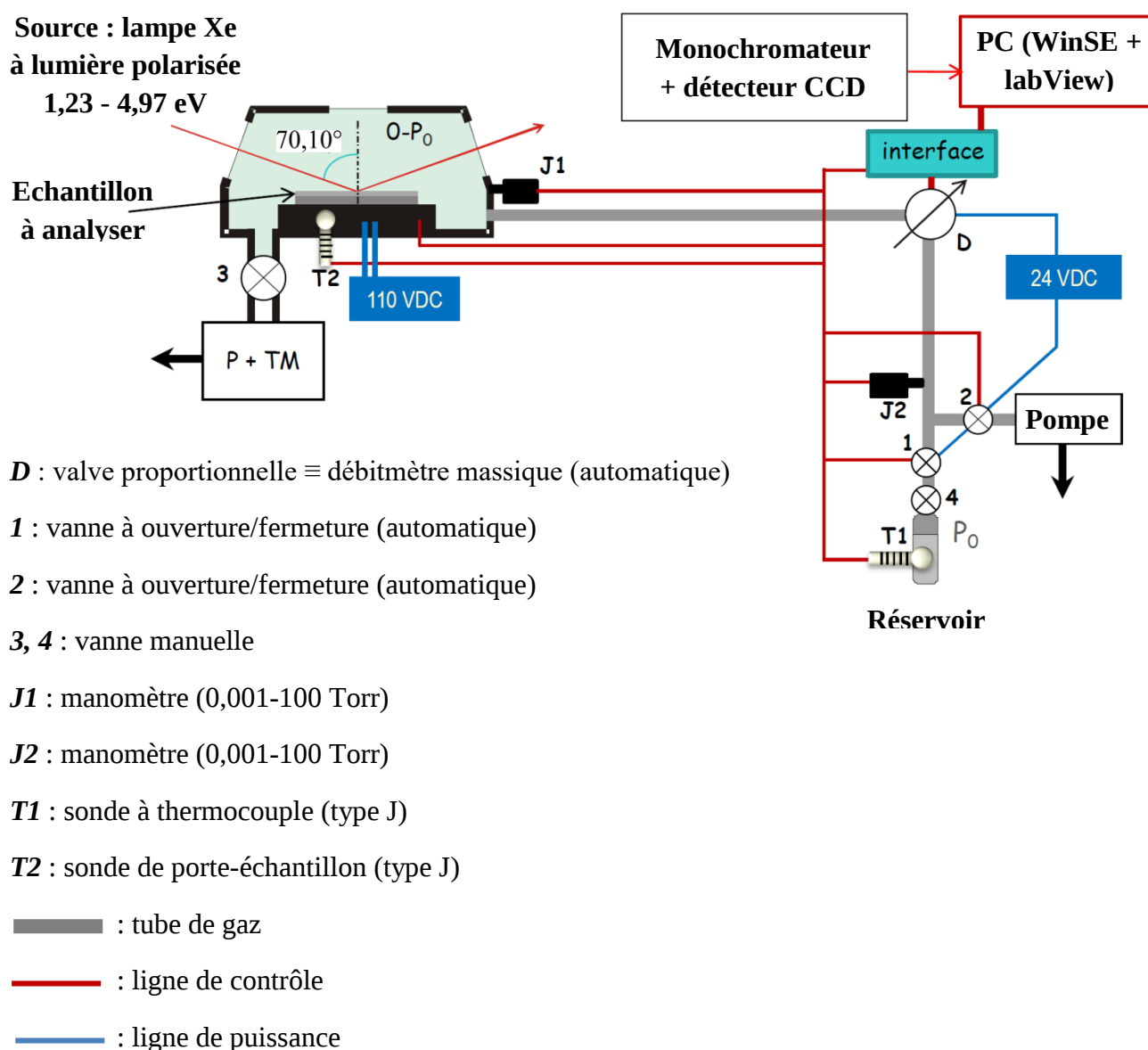


Figure 24 : Schéma représentatif de l'ellipsomètre couplé à la sorption d'eau.

2.3.2- Mesures de sorption d'eau par microbalance Cahn

Principe de la mesure et dispositif expérimental

Les mesures de sorption de vapeur d'eau à travers les membranes phosphoniques et Nafion® ont été réalisées au laboratoire PBS (UMR6270 CNRS-Université de Rouen) à l'aide d'une microbalance de type Cahn D200 à compensation électromagnétique, DVS (Dynamic Vapor Sorption), fournie par la société *Surface Measurement Systems (SMS, Angleterre)* avec une

résolution de 0,1 µg. Cet appareil permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon, consécutive à l'adsorption ou la désorption d'un pénétrant sous forme vapeur, à activité « a » imposée tel que :

$$a = \frac{p}{p_{sat}} \quad \text{Eq. 31}$$

Où p : pression variable de la vapeur d'eau et p_{sat} : pression saturante de la vapeur d'eau et à température contrôlée (dans le cas présent 25 °C).

L'appareillage (Figure 25) est composé d'une microbalance (5) placée dans une enceinte thermorégulée (6). Deux nacelles sont raccordées à la balance : la nacelle de gauche (2) accueille l'échantillon et la nacelle de droite (3) sert de référence (vide). Lors de la mesure, les deux compartiments sont parcourus par un flux de gaz constitué par un mélange de flux de gaz sec (diazote) et de flux de gaz (diazote) saturé de vapeur d'eau (1) de proportion fixée à l'aide des débitmètres massiques (humidité générée à $\pm 1,5$ %). Des sondes (4) implantées sous les nacelles permettent le suivi de la température et de l'humidité relative dans les deux compartiments. Enfin, la tête de la microbalance est balayée par un flux constant de gaz sec afin d'éviter les problèmes de dérive ou d'instabilité de la mesure générés par une accumulation d'humidité à cet endroit.

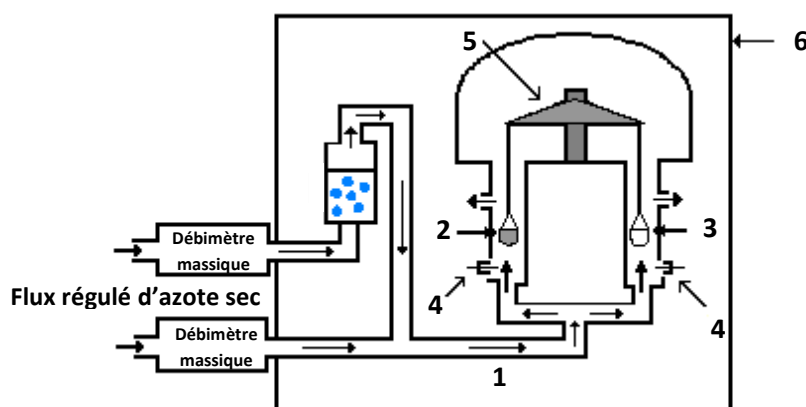


Figure 25 : Schéma de principe de la microbalance de sorption.

Protocole de mesure

L'échantillon sec (50 mg pour les membranes phosphoniques et 5 mg pour la membrane Nafion® 212) est placé dans la nacelle de mesure au sein de l'enceinte thermorégulée. Avant chaque mesure, une étape de conditionnement est réalisée en imposant un balayage d'azote sec (Azote technique, Air Product) de débit 200 cm³.min⁻¹ pour assécher l'échantillon et

enlever toute trace d'humidité dans l'appareil. La masse de l'échantillon après cette étape est enregistrée comme étant la masse sèche « M_0 ».

Une séquence d'activité en vapeur d'eau programmée de 0,05 à 0,95 est imposée à l'échantillon. Chaque palier d'activité « a » donne lieu à une variation de la masse en fonction du temps jusqu'à l'obtention d'un équilibre de sorption (Figure 26-a). A chaque palier d'activité, un équilibre de sorption est donc mesuré permettant l'établissement d'une cinétique de sorption de ce matériau et l'accès aux coefficients de diffusion. Chaque gain de masse à l'équilibre est recueilli pour construire l'isotherme de sorption permettant des interprétations physiques des mécanismes mis en jeu (Figure 26-b).

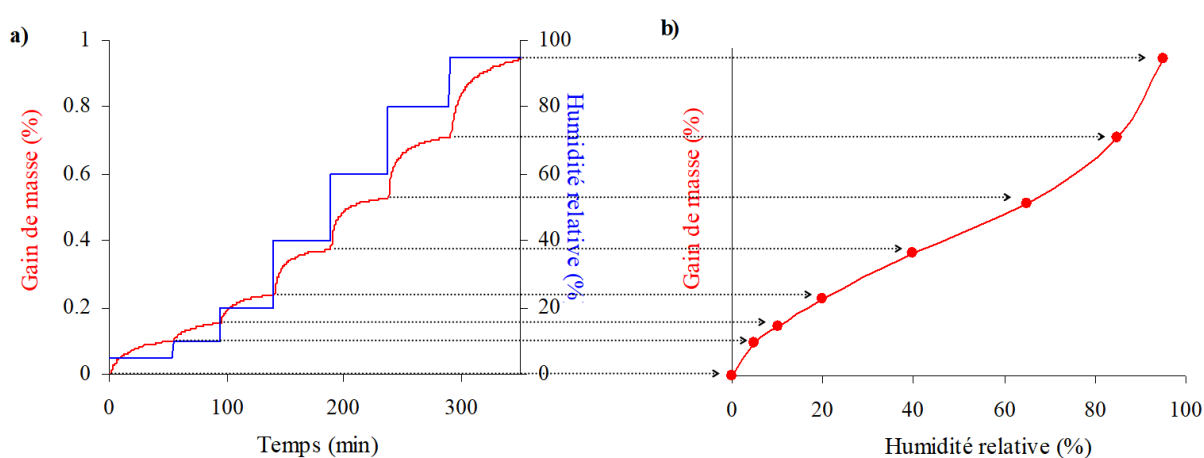


Figure 26 : Courbes obtenues au cours d'une mesure de sorption d'eau à 25 °C :
(a) cinétique de sorption, (b) isotherme de sorption d'eau vapeur obtenue à partir de la masse d'eau sorbée à l'équilibre de sorption à chaque palier.

Modélisation des isothermes de sorption

Selon la nature et la force des interactions entre pénétrant et substrat, l'allure d'une isotherme de sorption varie. Dans la littérature, différents modèles existent [BARRIE 1968] afin d'expliquer le comportement de petites molécules dans un substrat. Ces modèles ont été classifiés par Rogers [ROGERS 1965]. Compte-tenu des formes des isothermes obtenues dans cette étude, les représentations de type Dual-Mode (Figure 27) et de type BET II (Brunauer, Emmett, Teller) (Figure 28) sont pertinentes et décrites ci-dessous.

- *Cas de l'isotherme de sorption de type Dual-Mode*

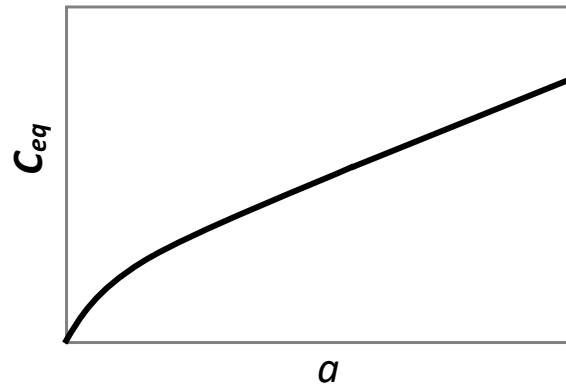


Figure 27 : Représentation d'une isotherme de sorption de type Dual-Mode.

Le mécanisme de sorption de type Dual-Mode résulte d'une combinaison des isothermes de type Henry et de type Langmuir. L'allure de l'isotherme, concave puis linéaire, est caractéristique d'un modèle à double sorption. Elle concerne généralement les polymères vitreux et obéit à la loi d'additivité :

$$M = k_H \cdot a + \frac{A_L \cdot b_L \cdot a}{1 + b_L \cdot a} \quad \text{Eq. 32}$$

Avec A_L la concentration moyenne en sites de Langmuir, b_L la constante d'affinité des molécules de pénétrant pour ces sites de Langmuir, et k_H le coefficient de solubilité ou constante de Henry.

La première partie de la courbe, aux faibles activités en eau, est caractéristique d'une sorption de type Langmuir. Aux plus fortes activités en eau, l'isotherme devient linéaire reflétant une sorption de type Henry. Concrètement, la dissolution du pénétrant dans la matrice devient prépondérante à fortes activités après saturation rapide des sites de Langmuir. Le coefficient de solubilité k_H rend compte de l'aptitude du pénétrant à se "condenser" dans la matrice alors que la sorption de Langmuir s'effectue au niveau de sites spécifiques en surface de microcavités ou de micropores où les interactions pénétrant-substrat sont prédominantes.

- Cas de l'isotherme de sorption de type BET II (Brunauer, Emmett, Teller)

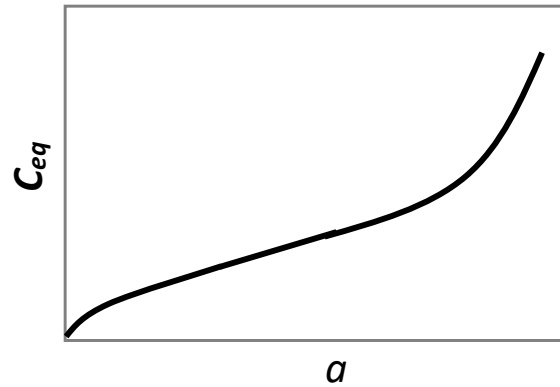


Figure 28 : Représentation d'une isotherme de sorption de type BET II (Brunauer, Emmett, Teller).

Le modèle de Park **[PARK 1986]** prend en compte la formation d'agrégats d'eau en plus de la combinaison des sorptions de type Langmuir et Henry, ou encore de type BET II. Ce modèle se rencontre dans le cas de la sorption d'eau dans des polymères hydrophiles ou présentant des fonctions ou sites polaires. Le modèle de Park peut être mathématiquement décrit sous la forme suivante :

$$M = \frac{A_L \cdot b_L \cdot a}{(1 + b_L \times a)} + k_H \cdot a + n \cdot K_a \cdot k_H^n \cdot a^n \quad \text{Eq. 33}$$

Avec « K_a » la constante d'équilibre pour la réaction d'agrégation (formation des clusters d'eau), n le nombre de molécules d'eau par agrégat et k_H la constante de Henry.

Analyse du phénomène d'agrégation : détermination du « Mean Cluster size » (MCS)

Zimm et Lundberg **[ZIMM 1956]** **[LUNDBERG 1972]** ont développé une théorie pour évaluer le degré d'agrégation de molécules de solvant dans un système binaire, tel qu'un système membrane/solvant, laquelle a ensuite été modifiée par Starkweather **[STARKWEATHER 1963]**. A partir de ces travaux, on peut calculer la taille moyenne d'un cluster, noté « Mean Cluster Size » (MCS), correspondant au nombre moyen de molécules de solvant aux alentours d'une molécule sorbée donnée en fonction de la concentration moyenne de molécules sorbées dans la membrane. Le MCS est ainsi calculé à partir de l'équation suivante, tenant compte de la fraction volumique du sorbant :

$$MCS = (1 - \Phi_s) \left(\frac{\partial \ln \Phi_s}{\partial \ln a} \right)_{p,T} \quad \text{Eq. 34}$$

$$\text{Avec } \Phi_s = \left(1 + \frac{\rho_s}{M \cdot \rho_p} \right)^{-1} \quad \text{Eq. 35}$$

Avec Φ_s la fraction volumique de sorbant, ρ_s et ρ_p les masses volumiques du solvant (eau) et de la membrane (1,6 et 1,4 g.cm⁻³ pour les membranes phosphoniques obtenues avec une décharge continue et une décharge pulsée, respectivement) et M le rapport de la masse d'eau sur la masse de la membrane sèche :

$$M = \frac{m_{eq} - M_0}{M_0} \text{ en g/g} \quad \text{Eq. 36}$$

En introduisant l'équation du modèle de Park dans l'équation précédente, le MCS est calculé comme suit :

$$MCS = \frac{(\rho_s/\rho_p)^2}{M^3 \left(1 + ((\rho_s/\rho_p)/M) \right)^2} \times \left(\frac{A_L b_L \cdot a}{(1 + b_L \cdot a)^2} + k_H \cdot a + n^2 K_a k_H^n a^n \right) \quad \text{Eq. 37}$$

2.3.3- Mesures de perméation de l'eau

Les mesures de perméation de l'eau à travers les membranes phosphoniques et Nafion® ont été également réalisées au laboratoire PBS (UMR6270 CNRS-Université de Rouen) sur un dispositif dont le principe de fonctionnement est représenté à la Figure 29.

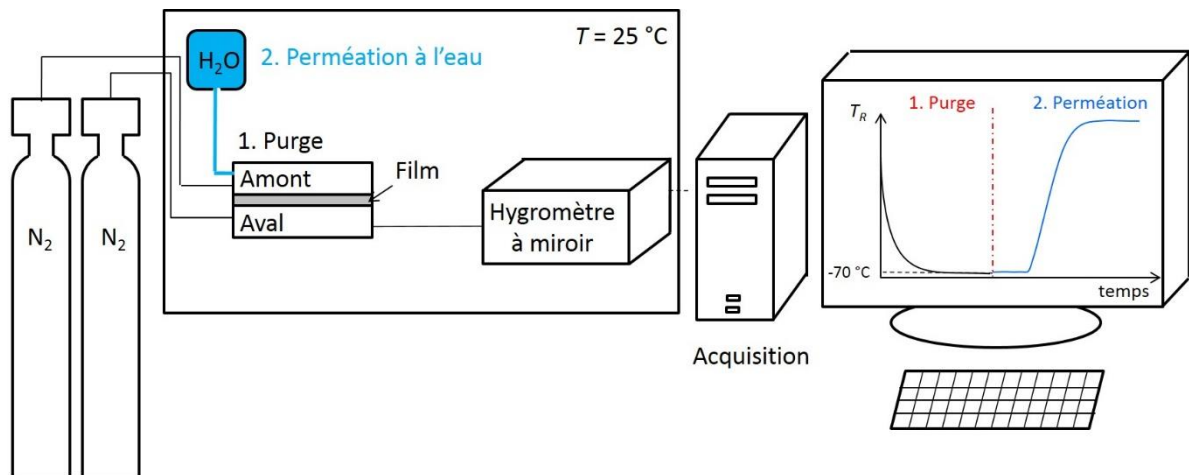


Figure 29 : Schéma du dispositif de perméation de l'eau.

Un film échantillon est placé entre deux compartiments d'une cellule de mesure elle-même insérée dans une enceinte thermostatée à 25 °C. La mesure est effectuée en deux étapes. La

première appelée « purge » consiste à assécher l'ensemble (cellule + film) par un gaz de balayage inerte et sec à un débit de 560 ml.min⁻¹ (en amont : azote technique, Air Product ; en aval : azote bip, Air Product). Un hygromètre à miroir refroidi (sonde 1311XR de General Eastern, USA) mesure en continu la température de rosée T_R dans le gaz de balayage du compartiment aval en fonction du temps. Lorsque la température de rosée T_R atteint une valeur constante et proche de -70 °C (correspondant à environ 2,5 ppmV d'eau), le flux d'azote en amont est ensuite substitué par de l'eau liquide pure (18 MΩ). Du fait du gradient de concentration en eau établi de part et d'autre de l'épaisseur du film, les molécules d'eau vont migrer à travers le film, du compartiment amont vers le compartiment aval où le flux d'azote sec se charge alors en humidité et la sonde à miroir enregistre la remontée de température de rosée T_R en fonction du temps. Le flux (densité de flux) de molécules d'eau ayant traversé le film $J(L, t)$ est déterminé par :

$$J(L, t) = \frac{d \cdot 10^{-6}}{A} \cdot \frac{x^{out} - x^{in}}{R \cdot T} \cdot p_t \quad \text{Eq. 38}$$

Où d est le débit de gaz balayant le compartiment aval ($d = 560 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), A est la surface active du film ($A = 2,5 \text{ cm}^2$), R est la constante des gaz parfaits ($R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$), p_t est la pression totale ($p_t = 1 \text{ atm}$). x^{out} et x^{in} (ppmV) sont respectivement les teneurs en eau dans le gaz de balayage à l'entrée et à la sortie du compartiment aval et sont calculées comme suit :

$$x = e^{(-\frac{b}{T_R} + c)} \quad \text{Eq. 39}$$

Où b et c ($b = 6185, 66 \text{ K}$ et $c = 31,38$) sont des constantes empiriques et valables pour un domaine de température de rosée compris entre -70 et +20 °C [INSTITUTE 1989].

Le coefficient de perméabilité P est alors directement proportionnel au flux de molécules traversant le film à l'état stationnaire J_{st} , comme indiqué par l'équation ci-dessous :

$$P = \frac{J_{st} \cdot L}{\Delta a} \quad \text{Eq. 40}$$

Dans notre cas de mesure de pervaporation, on a :

$$\Delta a = a_{am} - a_{av} \approx 1 \quad \text{Eq. 41}$$

Avec a_{am} et a_{av} représentant les activités en eau dans les compartiments amont et aval, respectivement.

Les courbes cinétiques de perméation obtenues peuvent être décrites en 3 temps : premièrement, pendant les premiers temps du régime transitoire (1), aucune molécule n'a encore traversé le film, J_{av} reste donc nul ; lorsque la désorption intervient, J_{av} augmente (2) jusqu'à atteindre le régime stationnaire J_{st} (3).

2.4- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée afin de déterminer les propriétés de conduction ionique des membranes notamment la conductivité protonique et la résistance spécifique. Avant chaque mesure, les membranes (films plasma déposés sur le tissu de carbone poreux E-Tek®) sont immergées dans une solution 1 N ou 0,5 M H_2SO_4 pendant 24 h et ensuite rincées dans de l'eau ultra-pure (18 M Ω) pendant 24 h. Par la suite, elles sont essuyées sur du papier sopalin sur les deux faces avant analyse (afin d'éviter d'avoir de l'eau sur les surfaces des membranes) puis placées dans la cellule de conductivité. La cellule de conductivité (Figure 30) est une cellule faite maison constituée de deux électrodes en acier inoxydable entre lesquelles sont prises en sandwich la membrane polymère au cœur du dispositif et deux supports de carbone E-Tek® de part et d'autre de la membrane (un étant le support de la membrane et l'autre étant un support de carbone poreux vierge accolé). Deux écrous permettent un serrage des électrodes contre la membrane de façon reproductible.

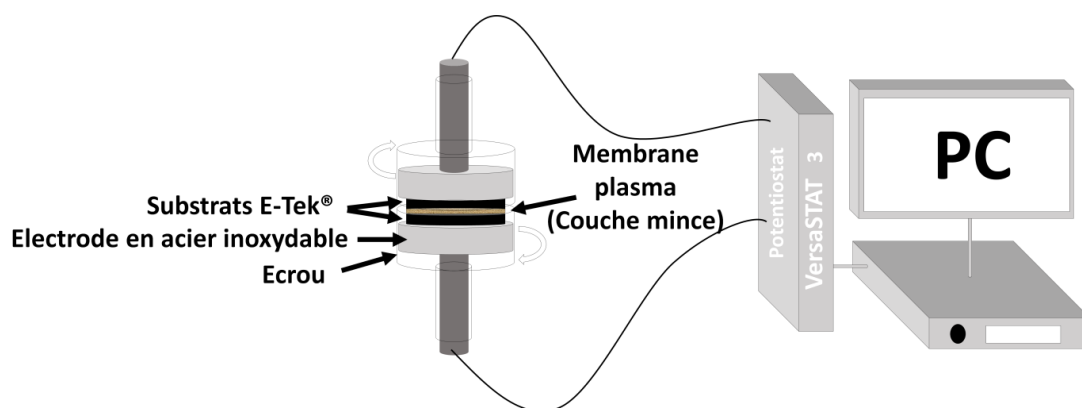


Figure 30 : Schéma du principe de la mesure de conductivité.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un analyseur d'impédance VersaSTAT 3 Potentiostat fonctionnant dans la gamme 10 μ Hz à 1 MHz avec tension contrôlée. La représentation de l'impédance $Z(f)$ dans un diagramme de Nyquist (représentant l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle) constitue le spectre d'impédance du système (Figure 31). La résistance intrinsèque de l'ensemble « E-Tek®+membrane+E-Tek® » $R_{ensemble}$ (Ω) est déterminée par l'intersection de la partie fréquence du spectre avec l'axe des

abscisses Z' (impédance réelle). La résistance de deux supports de carbone E-Tek[®] (ayant subi les mêmes conditionnements et protocole de mesure que l'ensemble « E-Tek[®]+membrane+E-Tek[®] ») $R_{E-Tek^{®}(x2)}$ (Ω) est soustraite de la résistance de l'ensemble « E-Tek[®]+membrane+E-Tek[®] » pour obtenir la résistance de la membrane $R_{membrane}$ (Ω). On a alors :

$$R_{membrane} = R_{ensemble} - R_{E-Tek^{®}(x2)} \quad \text{Eq. 42}$$

La conductivité protonique σ (mS.cm^{-1}) et la résistance spécifique R_s ($\Omega.\text{cm}^2$) des membranes sont obtenues à partir de la résistance $R_{membrane}$ (Ω) comme suit :

$$\sigma \text{ (mS. cm}^{-1}\text{)} = \frac{e}{R_{membrane} \times S} \quad \text{Eq. 43}$$

$$R_s \text{ (}\Omega.\text{cm}^2\text{)} = R_{membrane} \times S \quad \text{Eq. 44}$$

Où e est l'épaisseur de la membrane (mesurée par MEB) et S sa surface active ($0,385 \text{ cm}^2$).

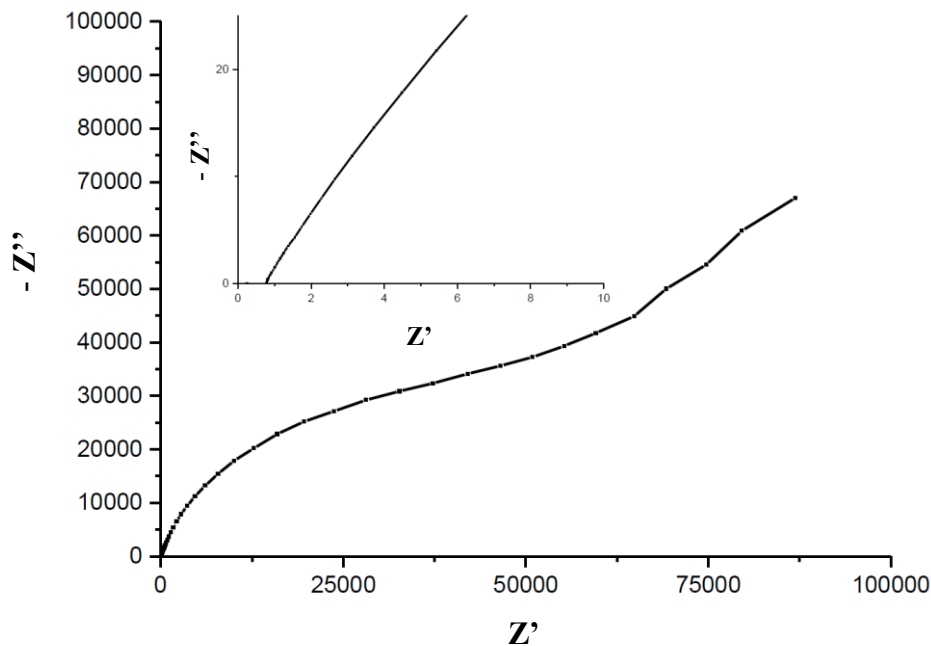


Figure 31 : Exemple d'un spectre d'impédance obtenu dans cette étude (dans la représentation de Nyquist).

Pour pouvoir mesurer la conductivité des polymères à différentes températures et différents taux d'humidité relative, la cellule de conductivité a été placée dans une enceinte climatique pour des conditions constantes à régulation programmable (BINDER, APT.lineTM KBF) afin d'éviter tout changement de conditions de température et d'humidité relative. L'enceinte climatique permet de travailler dans les conditions suivantes :

- Température : 25 - 90 °C.
- Humidité relative : 30 - 90 %.

3- Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre le réacteur de dépôt PECVD utilisé, les conditions de préparation des dépôts, ainsi que le principe, les appareils de mesure et les conditions d'analyse des différentes techniques utilisées tout au long de ce travail pour caractériser les films plasma élaborés.

Pour bilan de ce chapitre, l'ensemble des paramètres du procédé de synthèse et des traitements effectués sont regroupés dans le Tableau 5 et le Tableau 6 ci-dessous. Les techniques de caractérisation mises en œuvre sur les dépôts (après élimination de leur couche superficielle de condensation par immersion dans l'eau) et les substrats associés sont recensés dans le Tableau 7. Les techniques d'analyses décrites dans ce chapitre sont complémentaires pour déterminer les propriétés des films à la fois en termes de morphologie (MEB), de structure (IRTF, EDX et XPS), de physico-chimie (RRX, ATG, Ellipsométrie et Angle de goutte), de comportement à l'eau (sorption et perméation d'eau) et de transport protonique (SIE). Les résultats d'analyse issus de l'ensemble de ces techniques sont présentés dans le prochain chapitre (chapitre 2) afin de démontrer l'aptitude du procédé plasma à élaborer des membranes échangeuses de protons à base de groupements acide phosphonique compétitives et d'établir des corrélations entre les paramètres d'élaboration plasma et les différentes propriétés des membranes.

Tableau 5 : Bilan des conditions opératoires de synthèse.

Fréquence du générateur (MHz)	13,56 (RF)
Puissance des dépôts (W)	60 80 100
Type de décharge	continue / pulsée [DC = 50%]
Débit (argon + précurseur) (sccm)	4
Pression totale lors des dépôts (argon + précurseur) (mbar)	0,25
Durée des dépôts (min)	60
Distance inter-électrodes (cm)	2

Tableau 6 : Bilan des conditions opératoires de pré- et post-traitement.

Fréquence du générateur (MHz)	13,56 (RF)
Puissance de la décharge (W)	100
Type de décharge	continue
Débit d'argon de pré- et post-traitement (sccm)	24
Pression totale d'argon de pré et post-traitement (mbar)	0,25
Durée de pré- et post-traitement (min)	15
Distance inter-électrodes (cm)	2

Tableau 7 : Techniques analytiques mises en œuvre pour la caractérisation des membranes.

Propriétés des films	Technique d'analyse	Supports
Morphologie et vitesse de croissance	MEB	Substrat de silicium E-Tek® Nafion® 212
Densité	RRX	Substrat de silicium
Epaisseur et indice de réfraction	Ellipsométrie	Substrat de silicium
Composition chimique	IRTF	Substrat de silicium
	EDX	Substrat de silicium
	XPS	Substrat de silicium
Stabilité thermique	ATG	Substrat de silicium
Etat de surface	Angle de goutte	Substrat de silicium Nafion® 212
Sorption d'eau	Ellipsométrie couplée à la sorption d'eau	Substrat de silicium
	Microbalance Cahn	Substrat de silicium
Diffusion et perméabilité à l'eau	Mesure de perméation d'eau	Nafion® 212
Conductivité protonique	SIE	E-Tek®
Résistance spécifique	SIE	E-Tek®

Chapitre 2 : Optimisation des propriétés des membranes conductrices protoniques

Ce chapitre expose les résultats relatifs aux caractérisations réalisées sur les polymères plasma élaborés sur substrat de silicium, E-Tek[®] et Nafion[®] 212 à partir du monoprécurseur diméthyl allylphosphonate. Dans un premier temps, les propriétés structurales des films ont été étudiées, à savoir : la morphologie, la vitesse de croissance, la densité et la composition chimique. Dans un second temps, l'étude s'est focalisée sur la détermination des propriétés physico-chimiques des polymères, notamment l'état de surface et la stabilité thermique. Puis finalement, les propriétés de comportement à l'eau, à savoir la sorption et la perméation d'eau (caractéristiques sur lesquelles un accent particulier est mis) et la conduction ionique des membranes, ont été évaluées. L'objectif de ce chapitre est d'établir des corrélations entre les différentes propriétés des membranes et les paramètres d'élaboration plasma.

1- Influence des conditions de dépôt sur les propriétés structurales des films

1.1- Morphologie et vitesse de croissance des films plasma

La Figure 32 montre une vue en coupe des membranes plasma déposées pendant une durée de 1 h sur les différents supports à savoir : sur substrat de silicium (Figure 32-a), sur E-Tek[®] (Figure 32-b) et sur Nafion[®] 212 (Figure 32-c). Les images MEB montrent que les membranes polymères plasma déposées sur silicium et E-Tek[®] sont denses, uniformes, sans défaut et très adhérentes sur les supports ; leur état de surface reproduit celui du support : lisse sur silicium, rugueux sur E-Tek[®]. Pour ce qui est de la membrane déposée sur Nafion[®] 212, elle présente des fractures et un décollement du support probablement dus à la préparation de l'échantillon qui est effectuée par cryofracture dans l'azote liquide.

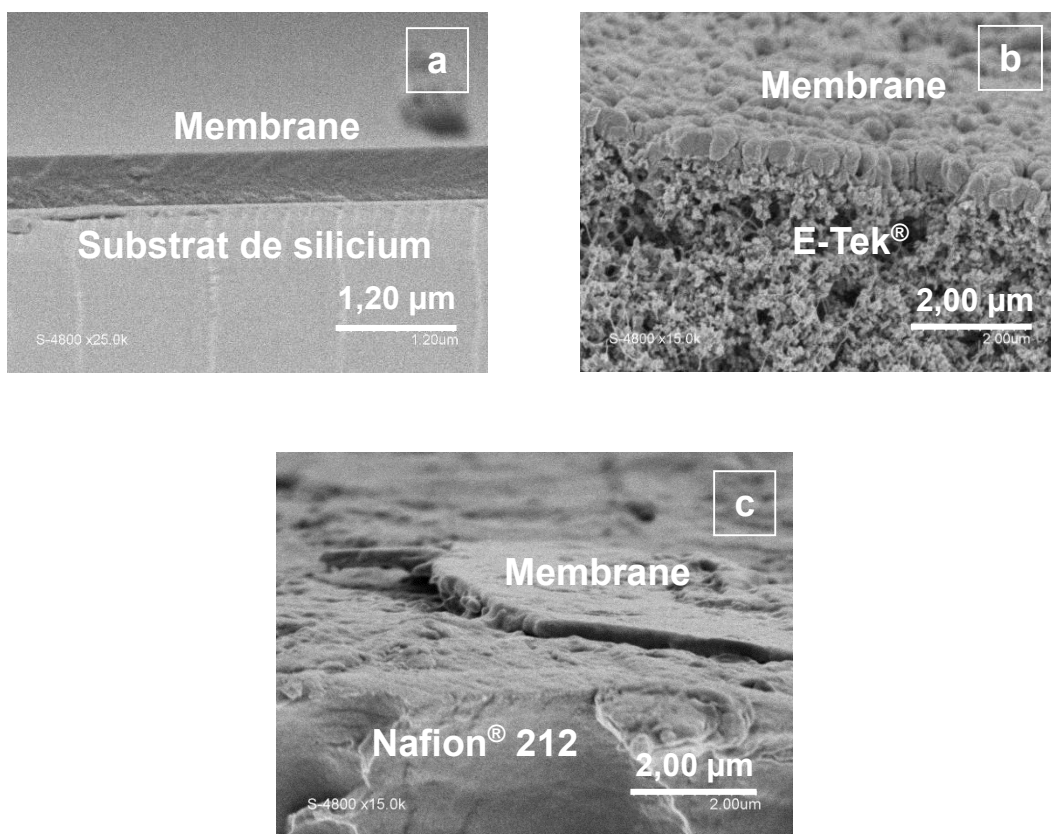


Figure 32 : Micrographies de membranes phosphoniques plasma déposées sur (a) substrat de silicium, (b) E-Tek® et (c) Nafion® 212.

Nous avons étudié l'influence de la puissance de la décharge plasma et du type de décharge sur la vitesse de croissance des couches phosphoniques sur substrat de silicium, E-Tek® et Nafion® 212. La Figure 33 présente l'évolution de la vitesse de croissance sur les différents substrats en fonction des conditions de dépôt (continu ou pulsé [$DC = 50\%$]). Pour ce qui est du support Nafion® 212, les seules membranes préparées sont celles déposées à une puissance de 100 W. Les vitesses de croissance sont obtenues à partir des épaisseurs des membranes mesurées par MEB (erreur $\sim 10\%$). Les épaisseurs des films déposés sur substrat de silicium ont été confirmées par ellipsométrie. La vitesse de croissance présente une évolution croissante en fonction de la puissance quel que soit le mode de dépôt (continu ou pulsé) et le type de substrat utilisé. Comme expliqué dans le paragraphe 3.3.2, chapitre 2 de la partie I, la polymérisation est un processus dépendant des mécanismes de fragmentation des précurseurs dans la phase gazeuse. En-deçà d'une certaine puissance (région déficitaire en énergie), une augmentation de la puissance revient à accentuer le phénomène de dissociation et donc à augmenter la quantité d'espèces réactives à l'origine de la formation du dépôt, induisant ainsi

une augmentation de la vitesse de croissance. Au-delà d'un seuil de puissance (région déficitaire en monomère), la dissociation est telle que la taille des fragments formés, (de plus en plus petite avec l'augmentation de la puissance) devient le facteur limitant de la croissance des dépôts ; la vitesse de croissance des dépôts diminue alors avec la puissance. Dans cette étude, l'intégralité de la gamme de puissance envisagée (60 – 100 W) est à l'évidence relative à la région déficitaire en énergie car la vitesse de croissance augmente avec la puissance sur l'ensemble de la gamme. Quel que soit le type de support, la vitesse de croissance est ainsi plus élevée pour les membranes préparées à 100 W qu'à 80 W ou 60 W. S'agissant de l'influence du support, les vitesses de croissance sont plus faibles sur E-Tek® et surtout sur Nafion® 212 (presque 3 fois plus faibles) comparées à celles obtenues sur substrat de silicium (17 nm.min^{-1} , correspondant à une épaisseur $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$). En effet, le mécanisme de croissance d'un dépôt PECVD, comme les dépôts élaborés par d'autres techniques par ailleurs, dépend de l'état de surface du support utilisé (de sa rugosité, sa porosité ouverte, sa chimie de surface, etc).

Intéressons-nous maintenant à l'influence du mode de décharge. L'objectif de la méthode de dépôt plasma pulsé est de moins fragmenter le précurseur dans la phase gazeuse dans le but de promouvoir une meilleure vitesse de croissance et un degré de réticulation plus faible (qui favorise généralement le transport protonique). Concrètement, cela peut être expliqué par le fait que les espèces réactives créées pendant le temps t_{on} ont une grande probabilité de diffuser pendant le temps t_{off} et de s'adsorber à la surface du substrat pour se recombinaison entre elles sans aucune autre fragmentation. En accord avec cette théorie, Retzko et al. **[RETZKO 2001]** ont obtenu les meilleures vitesses de croissance de polymères plasma de type polystyrène dans des conditions de dépôt plasma pulsé comparativement aux conditions continues. De la même façon, dans cette étude, la Figure 33 montre que le mode pulsé conduit effectivement à des vitesses de croissance supérieures (d'un facteur 1,4 à 2,3) au mode continu, et ce quels que soient le type de support et la puissance de la décharge.

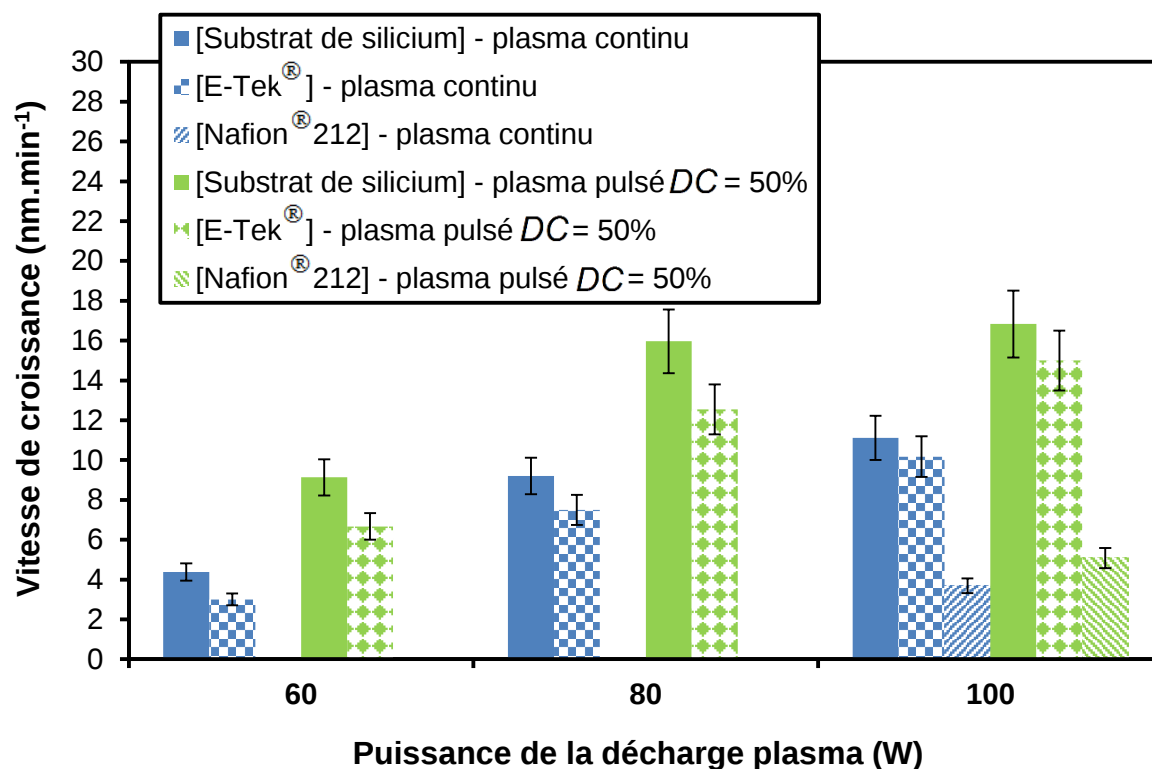


Figure 33 : Vitesse de croissance des films sur substrat de silicium, E-Tek® et Nafion® 212 en fonction des conditions de dépôt ($\epsilon \sim 10\%$).

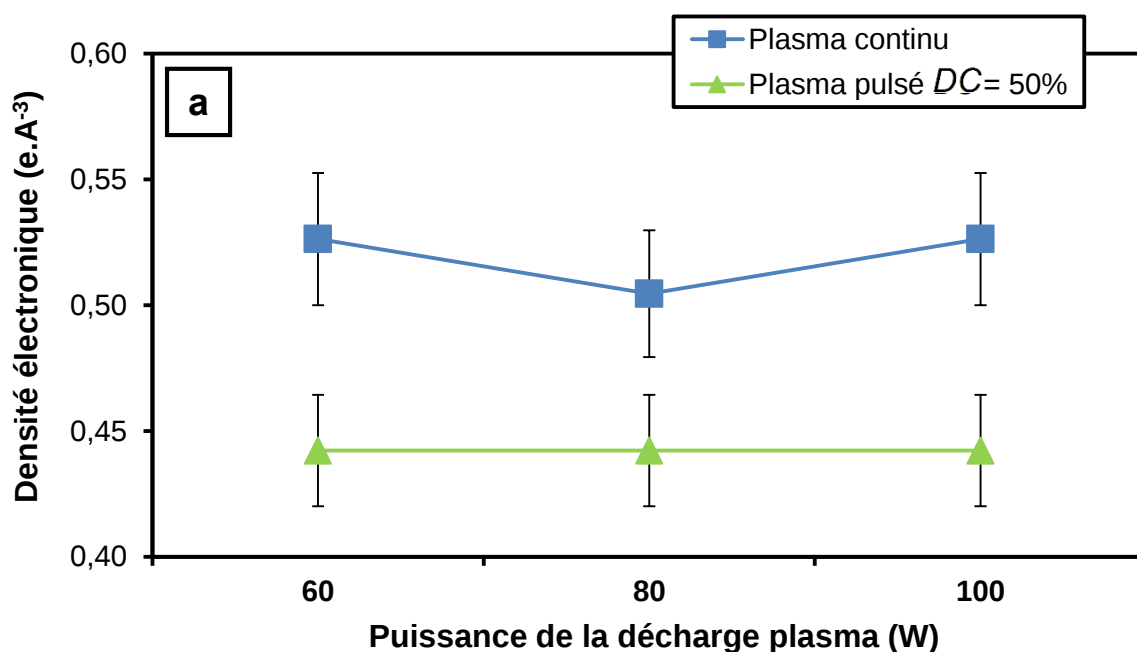
Etant donné que le mode de fragmentation est susceptible de modifier le mode de recombinaison des fragments et par conséquent la densité des films, il convient de s'intéresser à présent à la densité des films, objet du paragraphe suivant.

1.2- Densité et indice de réfraction des films plasma

La densité des films plasma est un paramètre structural important dans la mesure où elle permet de quantifier le degré de réticulation des chaînes (abstraction faite de la présence d'hydrogène dans les films) qui pourrait avoir une influence importante sur les propriétés de transport des films. Les analyses RRR ont été réalisées sur les films élaborés sur des substrats de silicium. Les densités électroniques des films plasma synthétisés (Figure 34-a), sont comprises entre $0,44 \text{ e.A}^{-3}$ et $0,53 \text{ e.A}^{-3}$ (erreur $\sim 5\%$). Ces densités sont 10 fois plus faibles que la densité électronique de l'or ($4,656 \text{ e.A}^{-3}$) mais proches de la densité électronique du silicium ($0,701 \text{ e.A}^{-3}$) mesurée par A. van der Lee et al. [A. VAN DER LEE 2012]. Ainsi les films plasma préparés sont clairement très denses. Nous n'avons pas observé de véritables variations de densité en fonction de la puissance appliquée mais l'écart est notable lorsqu'on passe d'un dépôt réalisé en mode plasma continu à un dépôt préparé en mode plasma pulsé [$DC = 50\%$]. Ainsi tous les dépôts préparés en mode plasma pulsé [$DC = 50\%$] sont moins

denses que ceux préparés en mode plasma continu. La plus faible densité des dépôts préparés en mode plasma pulsé [$DC = 50\%$] par rapport à ceux préparés en mode plasma continu est directement liée à la faible fragmentation dans la phase gazeuse [ZHANG 2003]. En effet, en décharge pulsée, les fragments sont plus gros du fait que le précurseur soit moins fragmenté et lorsque ces fragments se recombinent pour former le film, ils génèrent un volume libre plus important et par conséquent un réseau polymère de plus faible densité. Le volume libre plus important dans le cas des dépôts préparés en mode plasma pulsé [$DC = 50\%$] pourrait être un avantage dans la conduction protonique qui sera étudiée dans le paragraphe 3.3 de ce même chapitre.

Les indices de réfraction à 633 nm des films plasma étudiés (Figure 34-b) sont globalement autour de 1,4 - 1,6 à cause du degré de réticulation élevé des films plasma [PATHAK 2008]. Les films plasma préparés en mode plasma continu ont tous un indice de réfraction supérieur ou égal aux indices de réfraction des films préparés en mode plasma pulsé [$DC = 50\%$]. Cette hiérarchie est tout à fait logique. En effet, des densités plus élevées entraînent des indices de réfraction plus importants d'après la relation de Clausius-Mossotti [TROMPKINS 2005] [CECH 2010]. Cela confirme bien l'hypothèse comme quoi les films préparés en mode plasma continu sont plus denses que les films préparés en mode plasma pulsé [$DC = 50\%$].



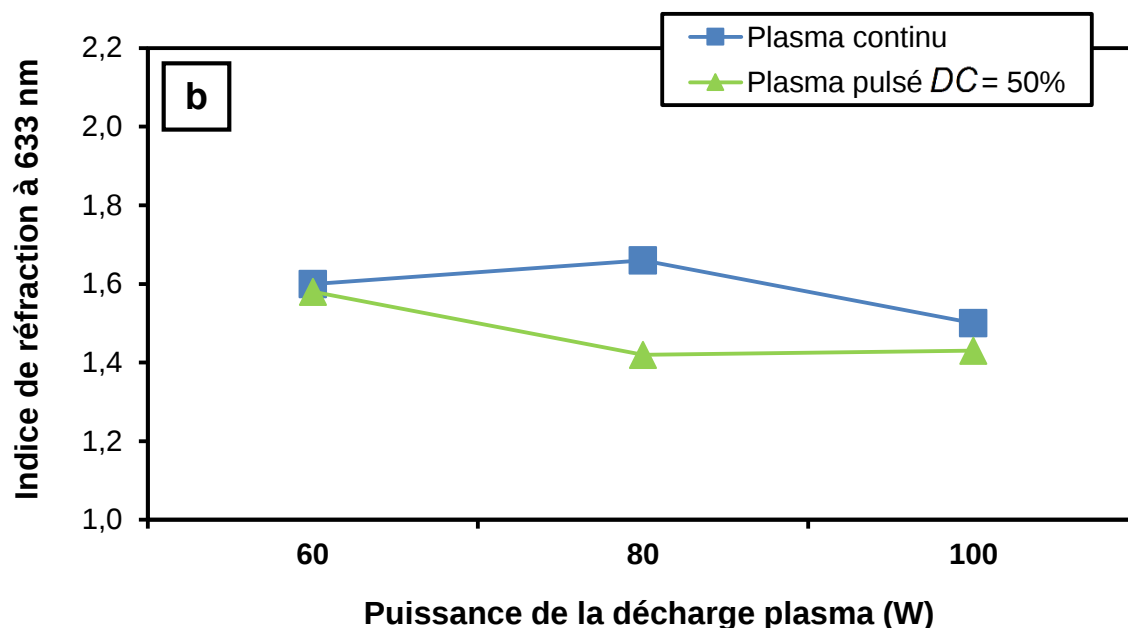


Figure 34 : Evolution (a) de la densité ($\varepsilon \sim 5\%$) et (b) de l'indice de réfraction des films en fonction des conditions de dépôt plasma.

Afin d'approfondir la connaissance de la structure des films plasma, il convient de s'intéresser à présent à leur composition chimique, objet du paragraphe suivant.

1.3- Composition chimique des films plasma

Analyse IRTF

Dans le but de caractériser qualitativement la structure chimique des polymères plasma, nous avons effectué des analyses IRTF. Comme exemple d'échantillon représentatif des autres polymères plasma (y compris ceux préparés en mode continu), la Figure 35 présente le spectre IRTF de la membrane préparée à 100 W avec la méthode de dépôt plasma pulsé [$DC = 50\%$] (enregistré en mode transmission) en comparaison avec le spectre IRTF du précurseur diméthyl allylphosphonate (enregistré en mode ATR). Il ressort que certaines liaisons présentes dans le polymère plasma proviennent directement des unités structurales du précurseur et que de nouvelles liaisons sont créées lors du procédé de polymérisation plasma. Les spectres IRTF des polymères plasma préparés contiennent de larges bandes, caractéristiques de nombreux pics qui se chevauchent, ce qui révèle que les polymères plasma sont typiquement amorphes, très réticulés et constitués d'une large variété de fonctions chimiques. Malheureusement, les larges bandes rendent complexe l'attribution des pics [AGOSTINO 1990]. Les attributions des pics sont données dans le Tableau 8 [BASSIL 2014]. On peut noter que les membranes polymères plasma préparées sont

composées d'un mélange de groupements hydrocarbonés et phosphonés et particulièrement de groupements acide phosphonique révélés par la présence de bandes d'absorption ν P-OH (vibration stretching) dans les régions suivantes : 922 cm^{-1} , 1002 cm^{-1} , $2250\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ et de bandes d'absorption relative à ν P=O (vibration stretching) dans les régions 1011 cm^{-1} et $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Les films minces préparés sont donc apparentés à des polymères à chaînes carbonées présentant des groupes pendants de type acide phosphonique, conformément à ce qui était attendu. L'existence des bandes d'absorption à $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ et $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ assignés respectivement à δ O-H (vibration bending) de l'eau solvatée et ν O-H (vibrations stretching) de l'eau libre prouve que les films polymères plasma préparés contiennent une quantité d'eau notable qui pourrait être un avantage pour la conduction protonique (qui sera étudiée dans le paragraphe 3.3 de ce même chapitre). L'analyse quantitative de la structure chimique et des environnements chimiques des polymères plasma préparés sera effectuée dans la suite de ce même paragraphe par les deux techniques de caractérisation à savoir : EDX et XPS. Ces deux analyses sont centrées autour des éléments chimiques suivants : phosphore, oxygène et carbone qui sont les principaux éléments constitutifs de la matrice polymère ; l'hydrogène ne peut pas être détecté par EDX et XPS car ces deux analyses ne prennent pas en compte les éléments légers.

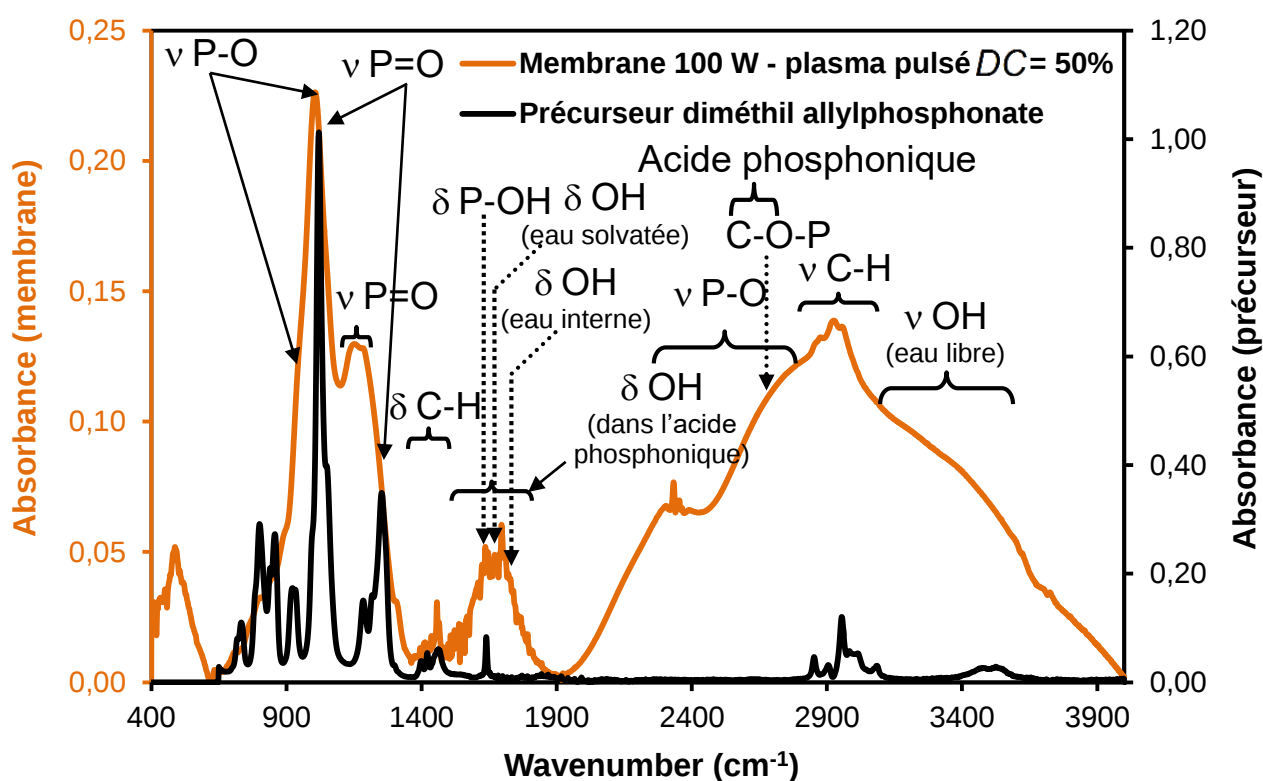


Figure 35 : Spectres d'absorption dans l'infrarouge de la membrane déposée à 100 W plasma pulsé [DC = 50%] (courbe orange) et du précurseur diméthyl allylphosphonate (courbe noire).

Tableau 8 : Attributions des pics IRTF des membranes polymères plasma préparées.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attributions
922, 1002	ν P-O dans P-O-H
1011, 1100-1200, 1250	ν P=O dans l'acide phosphonique
1350-1500	δ (C-H)
1500-1800	δ O-H dans l'acide phosphonique
1641	δ P-OH
1600-1650	δ OH (eau solvatée)
1720	δ OH (eau interne)
2250-2800	ν P-O dans P-O-H
2550-2700	Acide phosphonique
2679	C-O-P
2800-3100	ν C-H
3100-3600	ν OH (eau libre)

Analyse EDX

La Figure 36 présente l'évolution du rapport de pourcentage atomique des atomes de phosphore sur ceux de carbone (P/C) et des atomes d'oxygène sur ceux de carbone (O/C) calculés à partir des pourcentages atomiques des 3 éléments P, O et C mesurés par EDX. En dehors du rapport O/C de la membrane préparée à 80 W (qui varie peu avec le mode de décharge), tous les autres rapports de pourcentage atomique P/C et O/C des films préparés en décharge pulsée sont plus faibles que ceux des membranes préparées en décharge continue. Ceci peut être expliqué par le fait qu'en mode de dépôt plasma pulsé, le précurseur contenant des chaînes hydrocarbonées est moins fragmenté dans la phase gazeuse et ainsi le polymère obtenu après polymérisation plasma contient des chaînes hydrocarbonées plus longues, et donc, une quantité relative de carbone plus importante dans sa structure [KALE 2012]. Cette différence de longueurs de chaîne explique aussi la différence de densité observée dans le paragraphe précédent. En termes d'influence de la puissance de la décharge plasma, nous pouvons observer que les rapports de pourcentage atomique P/C et O/C les plus élevés sont logiquement obtenus pour les membranes préparées à la plus haute puissance (100 W) qui correspond aux conditions de fragmentation les plus drastiques, conduisant aux chaînes polymères les plus courtes.

Ainsi les chaînes polymères les plus longues sont favorisées d'une part par de faibles puissances de décharge (60 ou 80 W), d'autre part par le mode pulsé, conditions douces donnant certainement lieu aux matériaux les plus aérés, a priori les plus propices à la conduction protonique, du moins d'un point de vue textural.

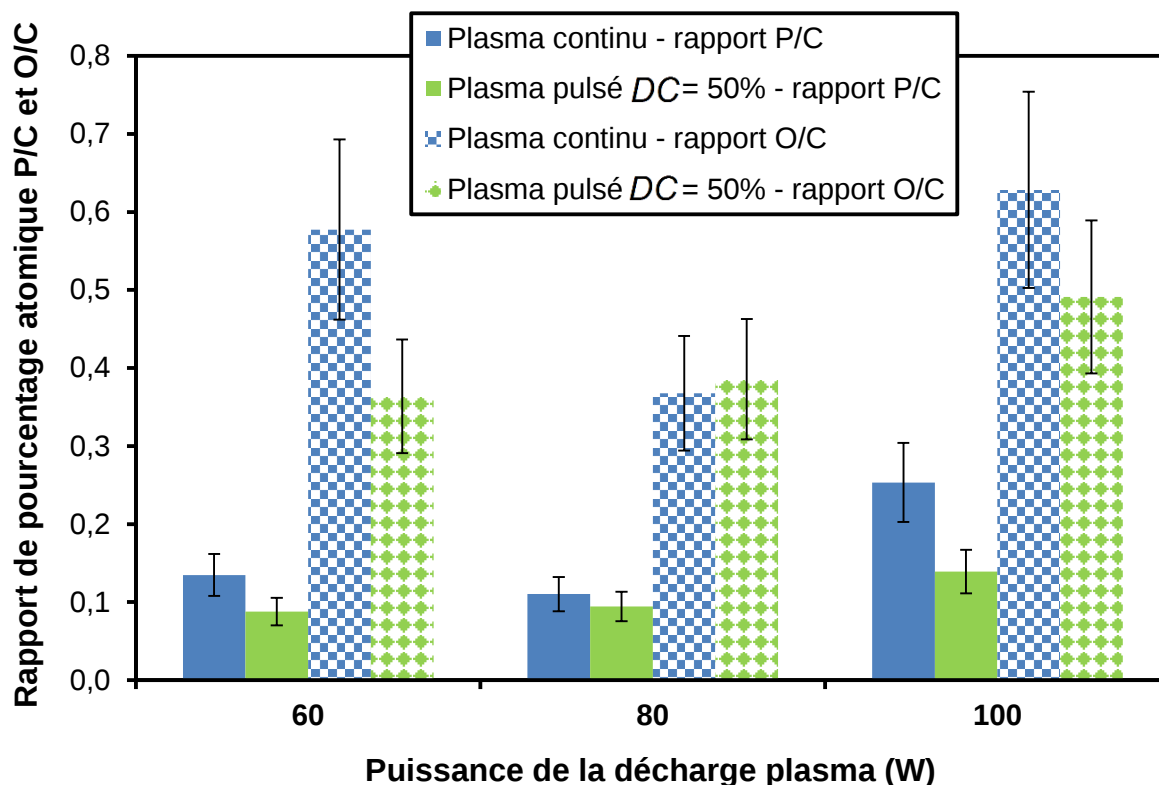


Figure 36 : Evolution du rapport de pourcentage atomique P/C et O/C en fonction des conditions de dépôt plasma calculés à partir des pourcentages atomiques mesurés par EDX ($\varepsilon \sim 20\%$).

Analyse XPS

La structure chimique des polymères plasma a été plus précisément étudiée par XPS. Les Figure 37 et Figure 38 présentent respectivement le spectre de photoélectrons XPS et la décomposition des pics de photoélectron P2p (Figure 38-a), O1s (Figure 38-b) et C1s (Figure 38-c) de la membrane préparée à 100 W avec la méthode de dépôt plasma pulsé [DC = 50%], qualitativement représentative des autres membranes préparées. Quelles que soient les conditions de dépôt plasma, deux pics différents apparaissent pour le carbone : C1s A et C1s C (Figure 38-c), et pour l'oxygène : O1s A et O1s B (Figure 38-b), indiquant la présence de deux environnements chimiques différents pour chaque élément. En ce qui concerne les environnements chimiques du phosphore (Figure 38-a), deux pics différents apparaissent (P2p3 A et P2p3 B) et un second doublet de spin (P2p1 A et P2p1 B) est requis pour fitter les données. Les énergies de liaison et leurs attributions sont données dans le Tableau 9.

L'environnement chimique du carbone C1s A (284,8 eV) correspondant aux liaisons C-C (-C) et C-H est assigné aux groupements hydrocarbonés formant la colonne vertébrale des polymères plasma avec un pourcentage élevé (42 % at.) comparé à C1s C (286,7 eV) correspondant aux liaisons C-O(-C), C-O(-P) et C-P bien moins présentes dans les polymères plasma (seulement 7 % at.) que dans le précurseur (Figure 38-c). S'agissant de l'oxygène (Figure 38-b), les doubles liaisons O=P et O=C (14 % at.) correspondant à l'environnement chimique de l'oxygène O1s A (531,5 eV) sont moins présentes dans la composition des films que les liaisons O-P et O-C (22 % at.) qui correspondent quant à elles à l'environnement chimique O1s B (532,9 eV).

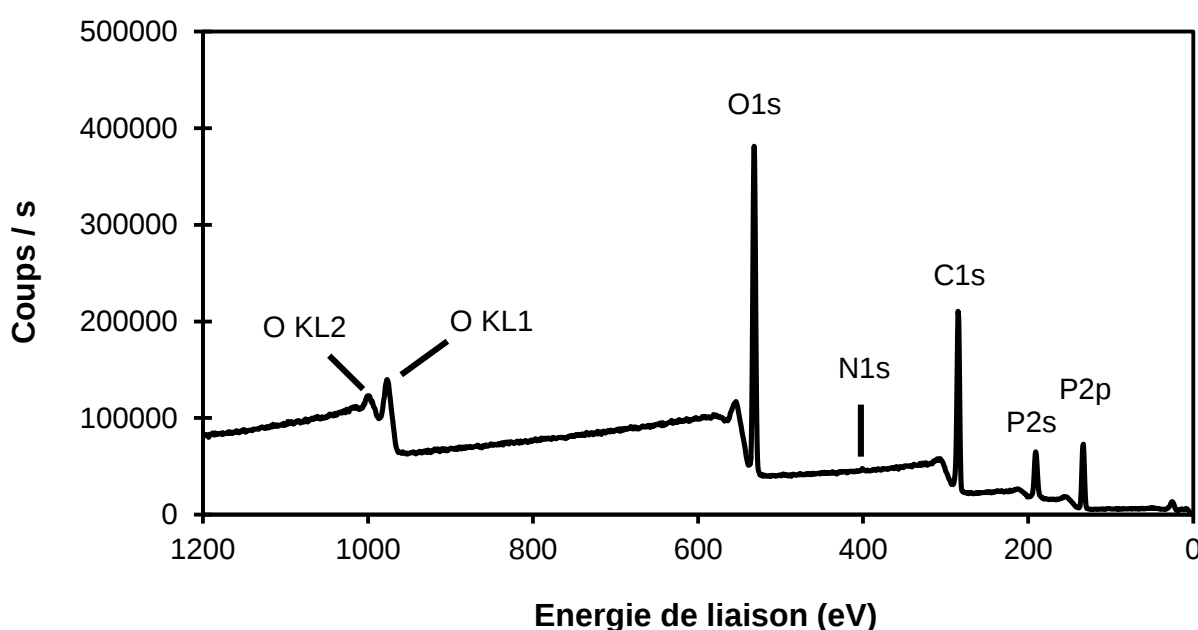


Figure 37 : Spectre de photoélectrons XPS de la membrane déposée à 100 W avec la méthode de dépôt plasma pulsé [DC = 50%].

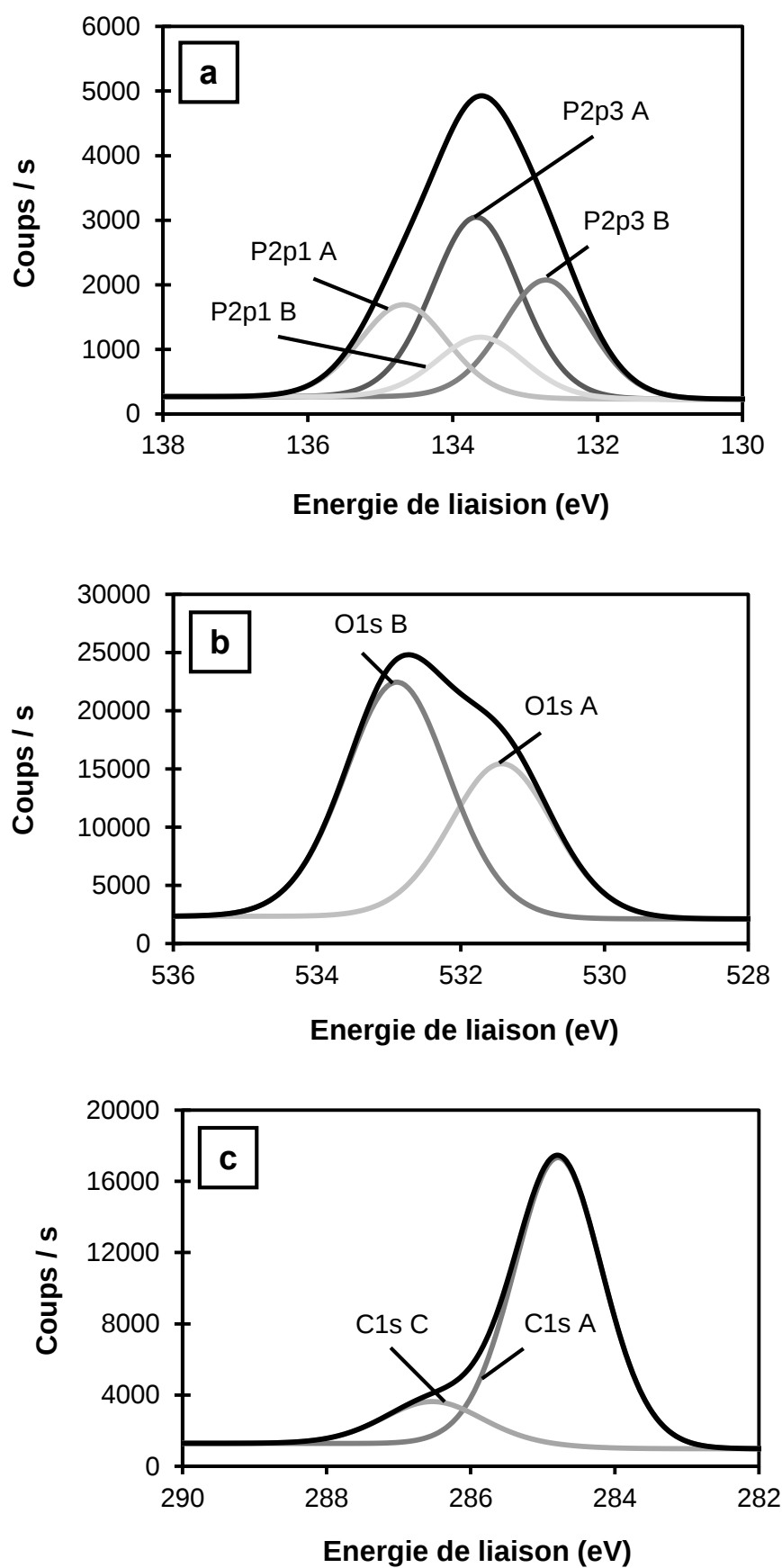


Figure 38 : Pics de photoélectrons XPS (a) P2p, (b) O1s et (c) C1s) de la membrane préparée à 100 W avec la méthode de dépôt plasma pulsé [DC = 50%].

Tableau 9 : Energies de liaison et attributions des pics de photoelectron XPS P2p, O1s et C1s des films polymères plasma.

Photoélectron	Pic	Energie de liaison (eV)	Attributions	Références
P2p3	A	133,7 ± 0,1	P=O	[VIORNERY 2002] [BASHA 2016]
	B	132,9 ± 0,1	P-C, P-O	[VIORNERY 2002] [WAGSTAFFE 2016]
O1s	A	531,5 ± 0,1	O=P, O=C	[DAVIES 2001] [VIORNERY 2002]
	B	532,9 ± 0,1	O-P, O-C	[BRIGGS 1990] [DAVIES 2001] [VIORNERY 2002]
C1s	A	284,8 ± 0,1	C-C(-C), C-H	[GERENSER 1988] [DAVIES 2001] [WAGSTAFFE 2016]
	C	286,7 ± 0,1	C-O(-C),C-O(-P), C-P	[LIU 2000] [DAVIES 2001] [WAGSTAFFE 2016]

Comme observé sur la Figure 38-a, les contributions P2p3 A (133,7 eV) correspondant aux liaisons P=O et P2p3 B (132,9 eV) relative aux liaisons P-C et P-O sont toutes deux représentées dans les films plasma. Elles sont caractéristiques de fonction phosphonées en particulier de groupements acide phosphonique, comme précédemment observé en analyse IRTF. La Figure 39-a montre l'évolution des pourcentages atomiques des environnements chimiques du phosphore en fonction des conditions de dépôt plasma, qui est peu significative. L'histogramme présentant l'évolution des rapports de pourcentage atomique P/C et O/C obtenus à partir des pourcentages atomiques mesurés par XPS en fonction des conditions de dépôt plasma est présenté à la Figure 39-b. Ces évolutions sont qualitativement les mêmes que les évolutions obtenues par EDX, mais la comparaison quantitative montre que les valeurs obtenues par XPS sont plus élevées que celles issues de l'analyse EDX. Cette différence quantitative prouve que la surface des matériaux est certainement sensiblement plus chargée en élément P et O que les films dans leur intégralité. Cela atteste également que l'XPS et l'EDX sont deux techniques complémentaires.

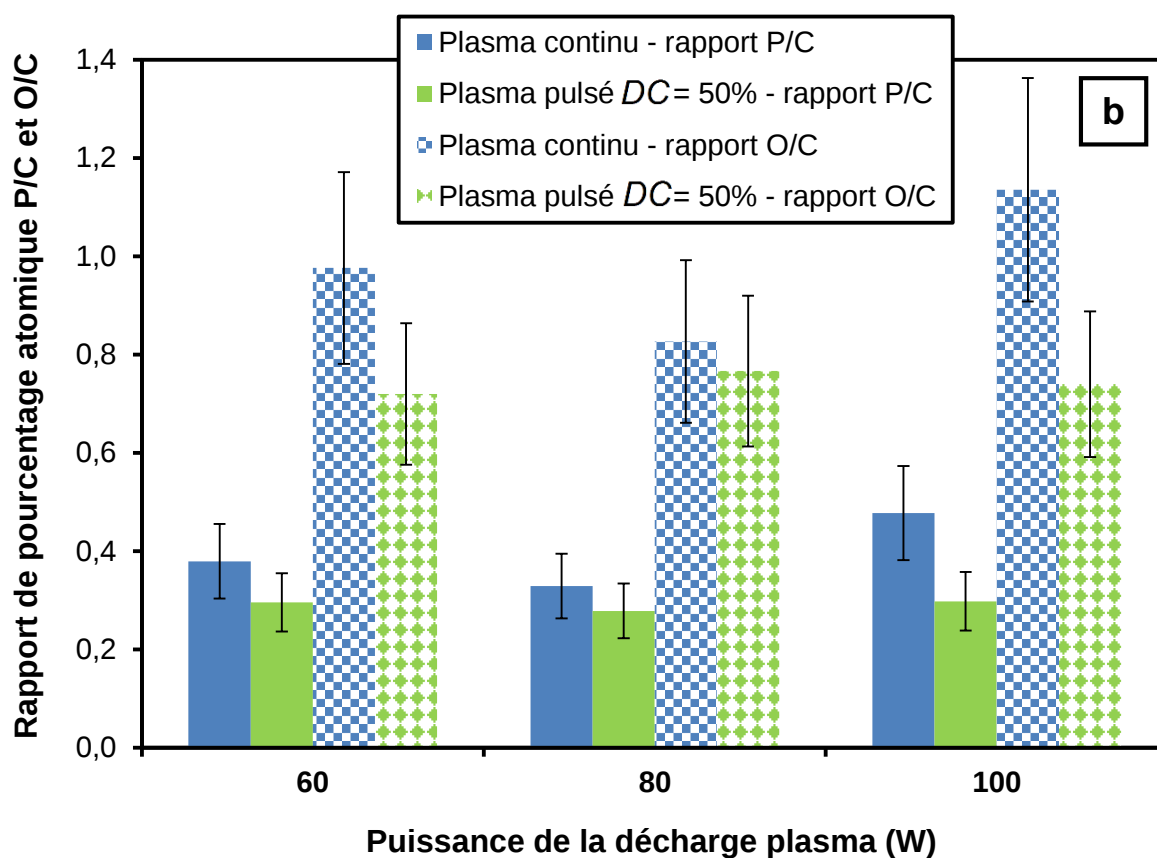
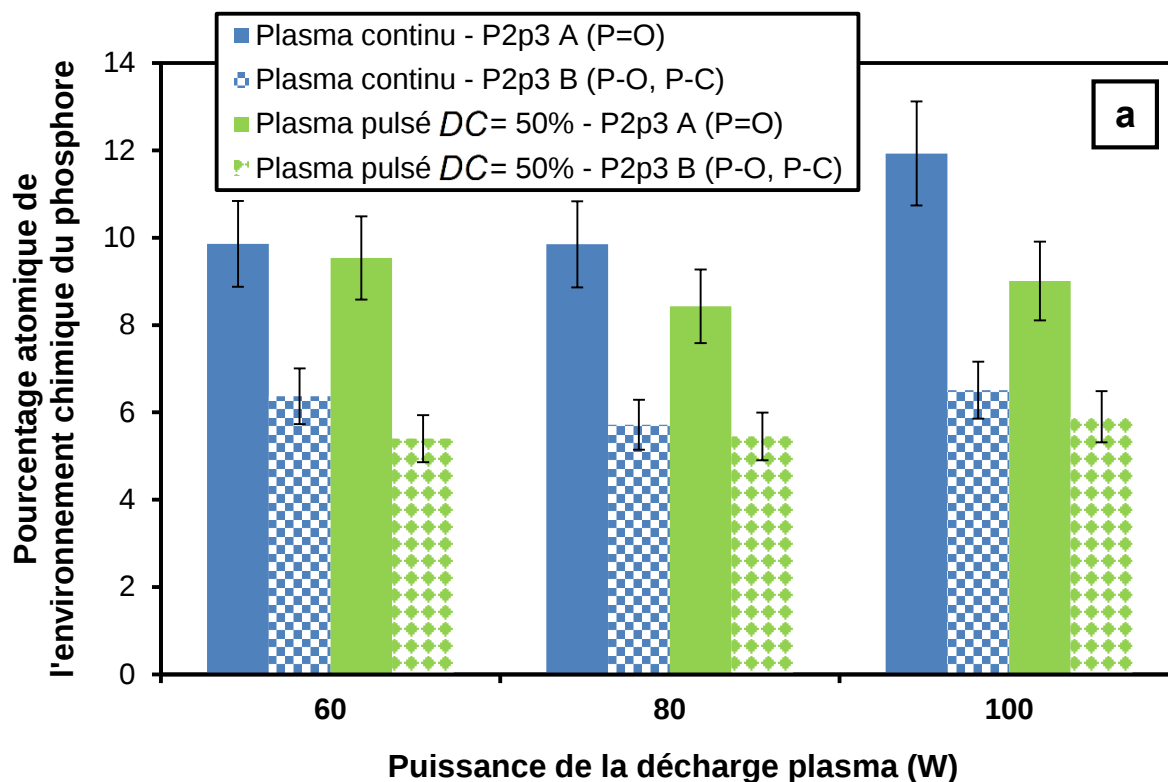


Figure 39 : Evolution (a) de pourcentage atomique des environnements chimiques du phosphore ($\varepsilon \sim 10 \%$) et (b) des rapports P/C et O/C ($\varepsilon \sim 20 \%$) calculés à partir des pourcentages atomiques mesurés par XPS en fonction des conditions de dépôt plasma.

Après avoir évalué la morphologie, la densité et la structure chimique des films plasma préparés, intéressons-nous à présent à leurs propriétés physico-chimiques (stabilité thermique et état de surface, objets du paragraphe suivant) et aux corrélations qu'il peut exister entre ces propriétés et la structure des dépôts. Nous avons choisi de mettre l'accent sur les dépôts préparés à une puissance plasma de 100 W (décharge continue et pulsée) car ils présentent les meilleures propriétés structurales, à savoir vitesse de croissance et composition chimique (rapport P/C obtenu par EDX et XPS).

2- Influence des conditions de dépôt sur les propriétés physico-chimiques des films

2.1- Stabilité thermique des membranes plasma

Dans le but de montrer que les polymères phosphoniques synthétisés par procédé plasma et porteurs de groupements acide phosphonique peuvent fonctionner dans des électrolyseurs et photo-électrolyseurs à des températures aussi élevées que 120 °C, il s'avère indispensable de démontrer la bonne tenue thermique des dépôts plasma à des températures au moins égales à 120 °C. Des analyses thermogravimétriques ATG des films élaborés ont été réalisés sous azote avec une montée en température de 10 °C/min jusqu'à 500 °C.

La Figure 40 représente le thermogramme ATG du film préparé à 100 W avec la méthode de dépôt plasma pulsé [$DC = 50\%$] représentatif des polymères plasma du même type déposés dans d'autres conditions [BASSIL 2014]. Pour l'analyse, le film déposé sur substrat de silicium est broyé complètement puis analysé par ATG. Il faut noter que les thermogrammes ATG enregistrés, ne sont que qualitativement exploitables dans la mesure où les pertes en masse sont très faibles, du fait de la masse très faible de dépôt par rapport au support (silicium) avec lequel il est analysé. Malgré cette limitation, nous observons deux principales pertes de masse :

- La première perte en masse, entre 250 °C et 350 °C, peut être attribuée au clivage des liaisons P-C à l'intérieur de la matrice polymère [PARVOLE 2008].
- La deuxième perte en masse, entre 350 °C jusqu'à 490 °C, pourrait être attribuée à la réaction d'auto-condensation, qui forme des groupements anhydres entre les molécules d'acides phosphoniques.

Par ailleurs nous n'observons pas de perte en masse entre 100 °C et 250 °C (plage de température typiquement assignée à la désorption de l'eau libre), ce qui veut dire que, soit les

polymères plasma préparés contiennent très peu d'eau (ce qui est néanmoins contradictoire avec les observations IRTF), soit ils retiennent très bien l'eau à des températures supérieures à 250 °C [WOZNIAK 1989] [AFARINKIA 1990] (plus probable donc, et certainement avantageux pour un fonctionnement en tant qu'électrolyte dans des conditions anhydres).

Toutes les autres membranes phosphoniques préparées dans d'autres conditions ont montré exactement le même comportement thermique [BASSIL 2014], ce qui permet de conclure que toutes les membranes plasma phosphoniques préparées présentent une bonne stabilité thermique jusqu'à au moins 250 °C en termes de rétention d'eau dans la membrane et d'intégrité du réseau covalent (conséquence de leur fort degré de réticulation précédemment observé par la mesure de densité).

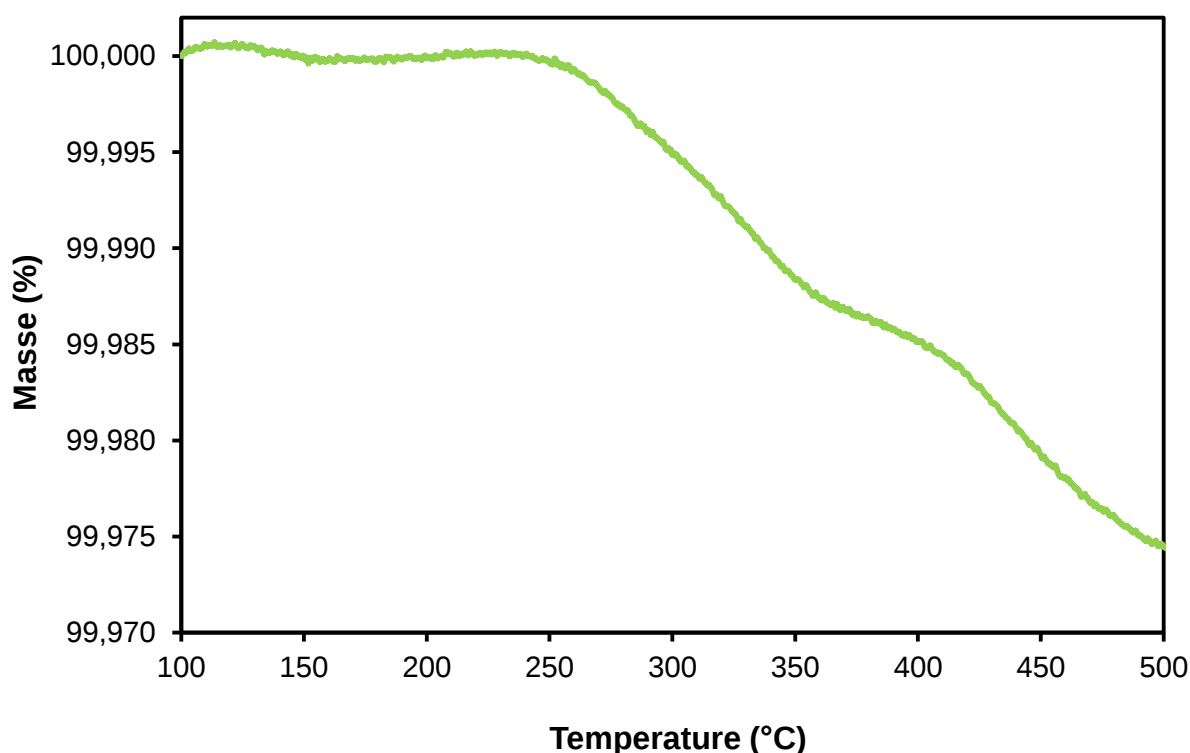


Figure 40 : Thermogramme ATG sous atmosphère d'azote du film préparé à 100 W avec la méthode de dépôt plasma pulsé [DC = 50%].

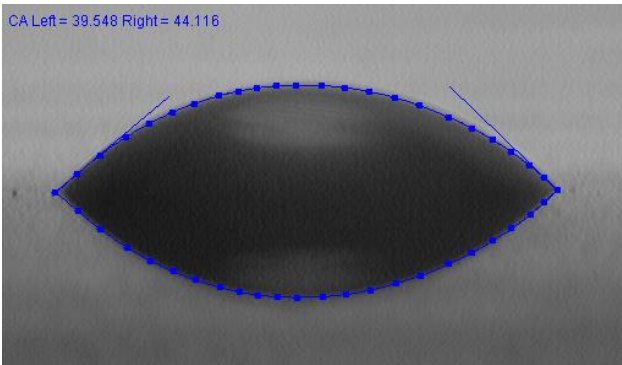
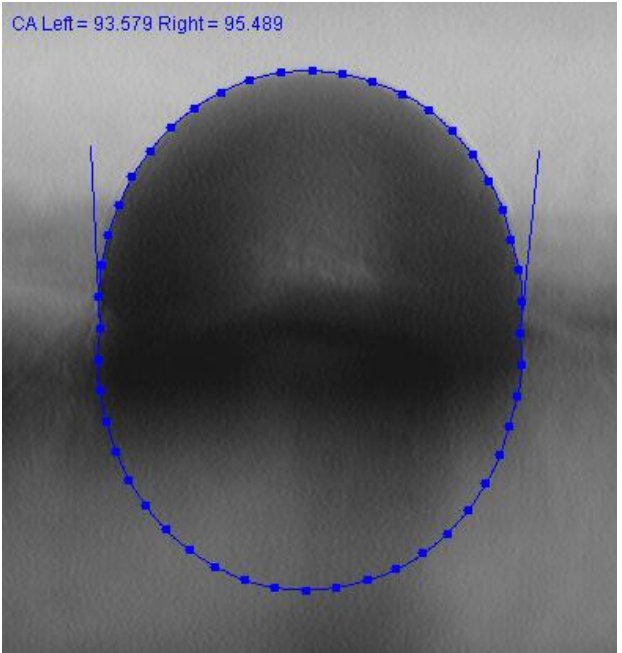
2.2- Evaluation du caractère hydrophile/hydrophobe des membranes plasma

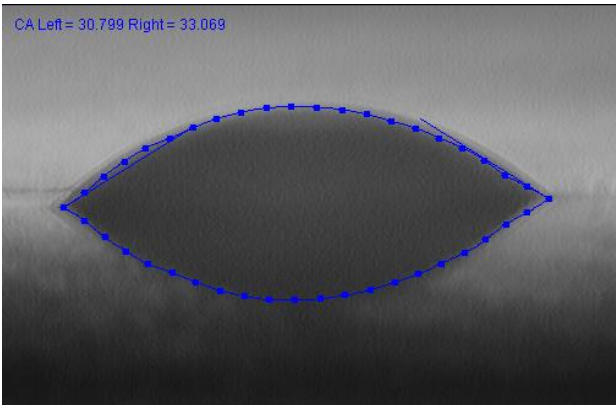
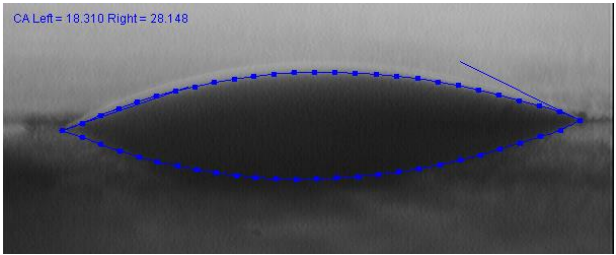
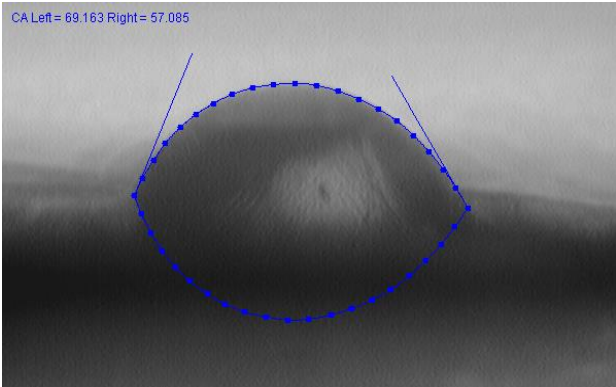
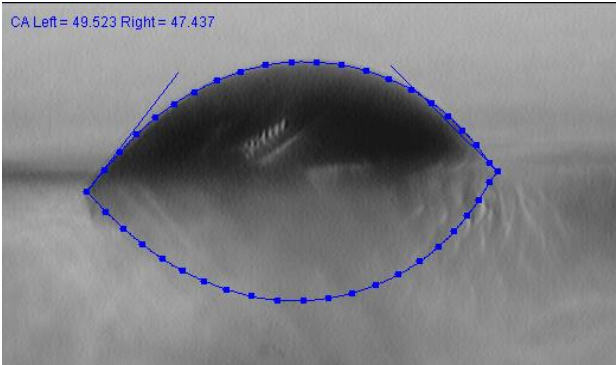
Nous avons évalué l'état de surface des membranes phosphoniques plasma préparées à 100 W et celle des supports avant dépôt, à savoir le silicium et le Nafion® 212 (traités par un plasma d'argon), afin de comparer leur hydrophilie/hydrophobie. Le traitement plasma d'argon a certainement un impact sur la rugosité de ces supports et donc sur les angles de goutte

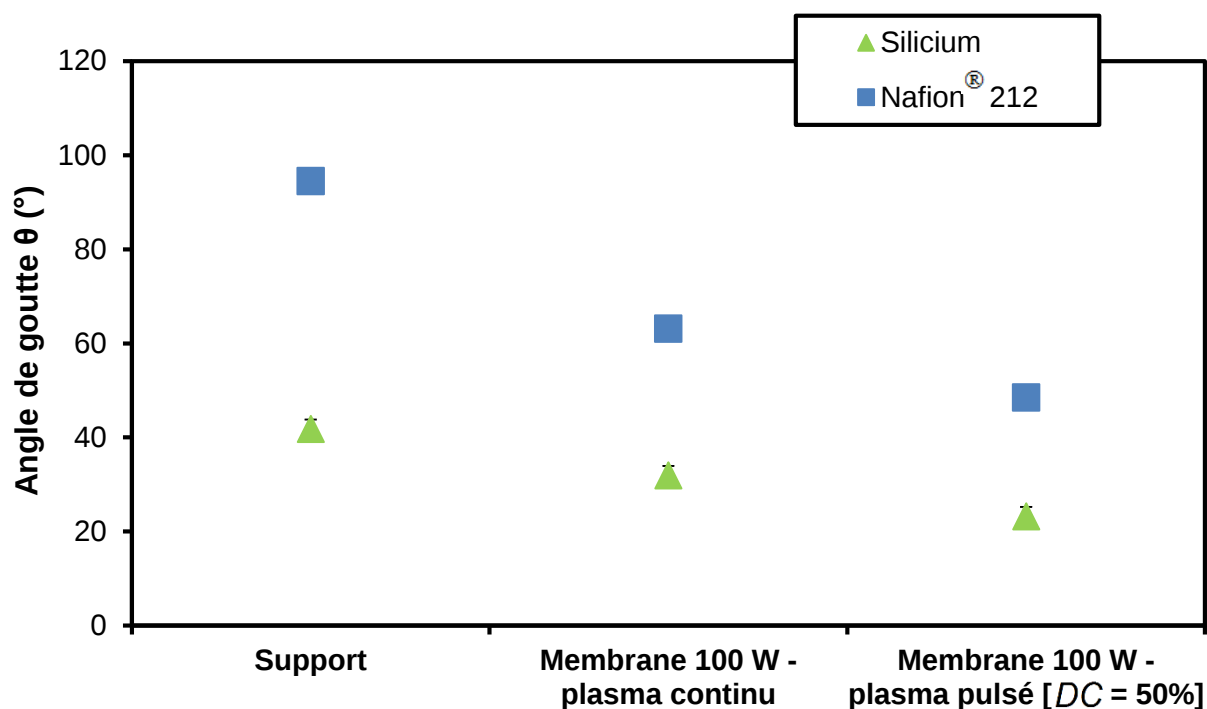
caractérisant d'une part ces supports avant dépôt et d'autre part les surfaces des dépôts réalisés sur ces supports (par effet mémoire).

Pour chaque échantillon, nous avons réalisé 3 mesures d'angle de goutte, puis fait la moyenne de l'ensemble des angles mesurés (côté gauche et côté droit) afin d'obtenir l'angle θ (°) correspondant. La Figure 41 et le Tableau 10 présentent respectivement l'évolution de l'angle de goutte et la forme de la goutte en fonction du support et des conditions de dépôt des membranes phosphoniques préparées à la puissance plasma de 100 W (décharges continue et pulsée). Afin d'obtenir des résultats reproductibles, les photos ont été réalisées pour tous les échantillons 5 secondes après le dépôt de la goutte d'eau sur l'échantillon.

Tableau 10 : Forme de la goutte et angle de goutte correspondant sur supports et dépôts de membranes phosphoniques.

Matériau	Angle θ (°)	Forme de la goutte à la surface
Silicium vierge	42 ± 2	
Nafion [®] 212	95 ± 2	

Membrane plasma déposée à 100 W et mode continu sur silicium	32 ± 2	 CA Left = 30.799 Right = 33.069
Membrane plasma déposée à 100 W et mode pulsé [DC = 50%] sur silicium	23 ± 2	 CA Left = 18.310 Right = 28.148
Membrane plasma déposée à 100 W et mode continu sur Nafion® 212	63 ± 2	 CA Left = 69.163 Right = 57.085
Membrane plasma déposée à 100 W et mode pulsé [DC = 50%] sur Nafion® 212	48 ± 2	 CA Left = 49.523 Right = 47.437



Membrane phosphique sur différents supports

Figure 41 : Evolution de l'angle de goutte en fonction du support et des conditions de dépôt.

On constate que le Nafion® 212 est le matériau qui présente la surface la plus hydrophobe avec $\theta > 90^\circ$, ce qui explique d'ailleurs pourquoi la vitesse de croissance des dépôts à sa surface soit moindre que sur silicium. On remarque également que, quel que soit le support sur lequel la membrane est déposée, l'angle de goutte de la membrane préparée à 100 W avec la méthode de dépôt plasma pulsé [DC = 50%] est plus faible que l'angle de goutte de la membrane préparée à 100 W avec la méthode de dépôt plasma continu, qui est lui-même plus faible que celui des supports (silicium ou Nafion® 212). Ainsi les surfaces des membranes préparées à 100 W avec la méthode de dépôt plasma pulsé [DC = 50%] sont plus hydrophiles que celles des membranes préparées à 100 W avec la méthode de dépôt plasma continu.

L'angle de goutte θ dépend de l'état de surface donc de la rugosité et de la présence de fonctions actives à la surface du matériau [BOGDANOVA 2011]. Kale et al. [KALE 2012] ont montré que l'utilisation d'une décharge pulsée permettait d'obtenir des polymères à base de tétraéthylorthosilicate (TEOS) et d'hexaméthylidisiloxane (HMDSO) plus hydrophiles que ceux obtenus en décharge continue à partir des mêmes précurseurs du fait de la faible densité des films et du caractère plus organique des matériaux obtenus. Tandis qu'Inagaki et al. [INAGAKI 1984] ont montré que les propriétés de surface sont plutôt liées à la chimie de surface des matériaux lorsque les films plasma sont totalement amorphes. Dans notre cas il y

a donc clairement compétition entre rugosité et chimie de surface car bien que le film préparé en mode de dépôt plasma pulsé soit moins riche en fonctions actives que celui élaboré en plasma continu, il présente néanmoins la surface la plus hydrophile.

Après avoir étudié les propriétés structurales et physico-chimiques des films phosphoniques plasma, nous allons par la suite voir si ces propriétés ont une influence sur les propriétés de transport des couches minces.

3- Influence des conditions de dépôt sur les propriétés de comportement à l'eau des films

3.1- Evaluation du comportement à la sorption d'eau des films plasma par ellipsométrie couplée à la sorption d'eau

Les propriétés de sorption d'eau des polymères plasma ont dans un premier temps été étudiées par ellipsométrie couplée à la sorption d'eau. La variation d'indice de réfraction et d'épaisseur en fonction de l'activité en eau P/P_0 du film plasma préparé à 100 W avec la méthode de dépôt plasma pulsé [$DC = 50\%$], choisi comme film représentatif de la grande majorité des matériaux préparés, est présenté sur la Figure 42. En se basant sur la forme typique des isothermes d'adsorption/désorption d'eau, le film illustré sur la Figure 42, ainsi que tous les autres films plasma préparés (excepté le film préparé à 80 W avec la méthode de dépôt plasma pulsé [$DC = 50\%$]), présentent un comportement de matériau non-poreux. Le film qui fait exception montre quant à lui un comportement typique de matériau mésoporeux (isotherme de type IV d'après la classification IUPAC). Plus précisément en observant la Figure 42, on constate que lorsque P/P_0 augmente, l'indice de réfraction du film de référence passe 1,64 à 1,59, tandis que l'épaisseur passe de 800 nm à 980 nm. En faisant l'hypothèse que l'indice de réfraction du film absorbant les molécules d'eau dans sa structure est une combinaison entre l'indice de réfraction du matériau sec (1,64) et l'indice de réfraction de l'eau liquide (1,33), la diminution de l'indice de réfraction lorsque la pression d'eau augmente est justifiée par le fait que les molécules d'eau remplacent progressivement le volume libre et s'infiltreront entre les chaînes polymères, en les dilatant fortement comme le montre la Figure 42. Par conséquent la constante diélectrique globale diminue et donc l'indice de réfraction aussi. De plus les branches de désorption d'indice et d'épaisseur se superposent aux branches d'adsorption sans hystérésis : il s'agit d'eau libre non chimisorbée.

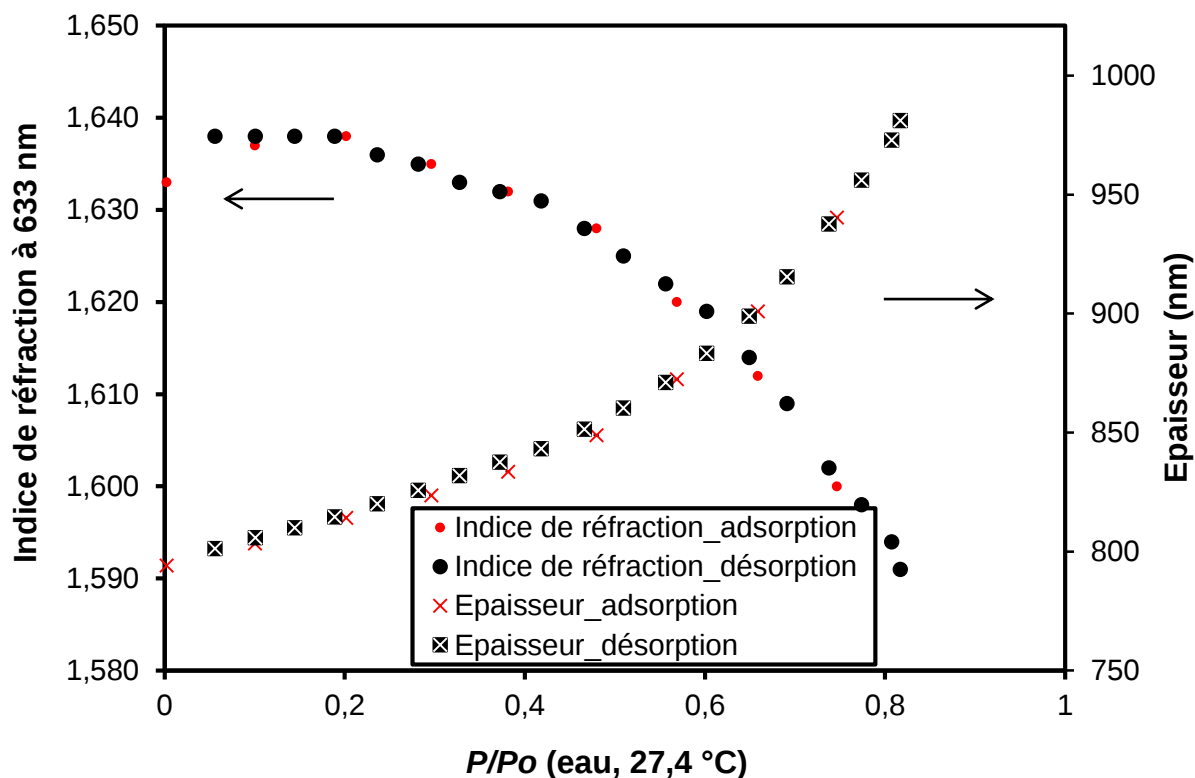
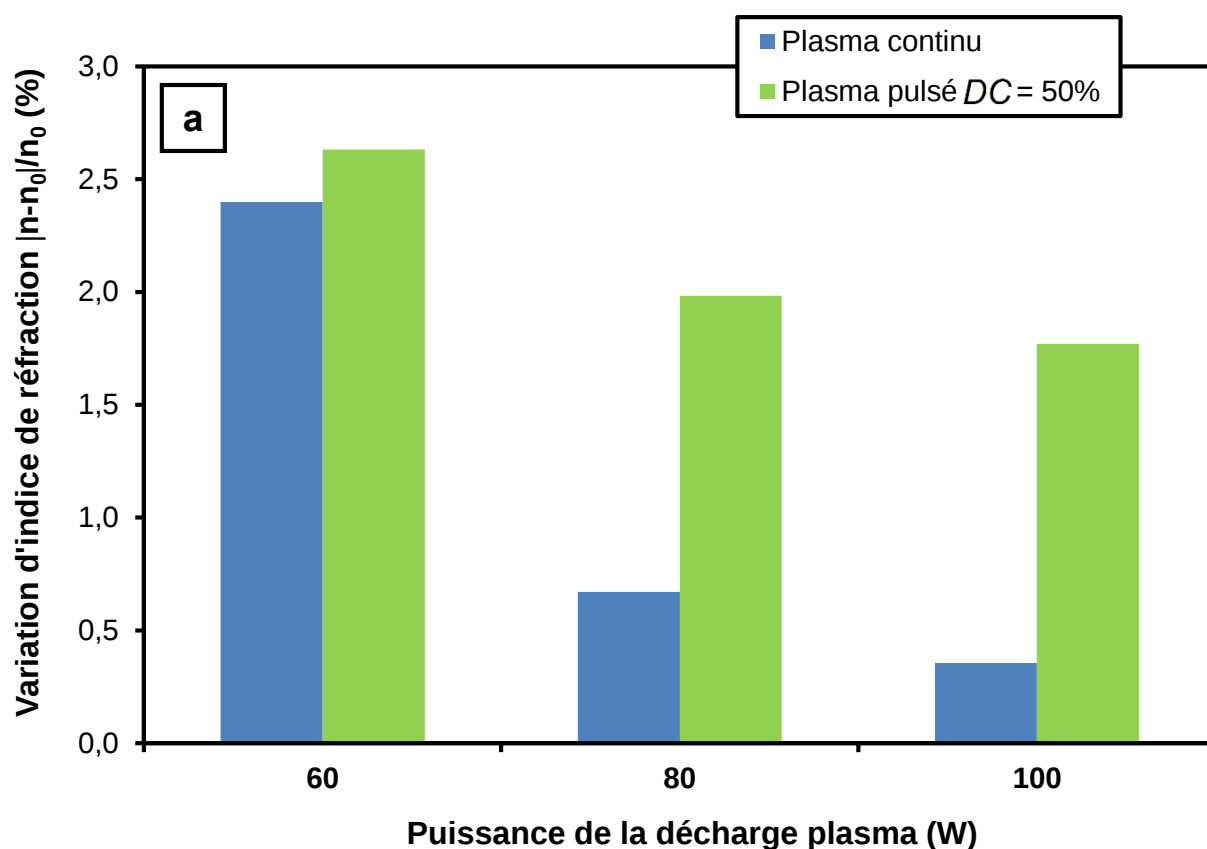


Figure 42 : Variation d'indice de réfraction (couleur grise) et d'épaisseur (couleur noire) suite à la sorption d'eau du film plasma préparé à 100 W en mode plasma pulsé [DC = 50%].

La Figure 43 présente l'évolution de la valeur absolue de la variation d'indice de réfraction et de l'épaisseur (taux de gonflement) des membranes préparées suite à la sorption d'eau pour une pression partielle d'eau $P/P_0 = 0,7$. La Figure 43-a montre de manière évidente que la variation de l'indice de réfraction, c'est-à-dire la capacité du matériau à adsorber de l'eau, est favorisée d'une part par une diminution de la puissance de dépôt (quel que soit le mode de décharge), d'autre part par le mode pulsé (par rapport au mode continu pour une puissance donnée, et ce d'autant plus que la puissance est élevée) ; de manière complémentaire, la Figure 43-b montre que, pour le mode de décharge continue (barres noires), l'effet de la puissance sur le taux de gonflement est le même que sur la variation de l'indice. Donc, en mode de décharge continue, la capacité d'adsorption d'eau est directement liée à la longueur des chaînes polymères. Des chaînes plus longues (favorisées à basse puissance comme montré par XPS précédemment) induisent certainement une flexibilité plus importante du réseau polymère et donc une variation plus prononcée du volume libre lorsque l'eau pénètre le matériau. L'hypothèse comme quoi des chaînes plus flexibles permettent une variation plus prononcée de volume libre a été prouvée par Nicole Timmerhuis et al. [TIMMERHUIS 2015] concernant la perméation d'un mélange eau-toluène à l'intérieur de films polysulfones. La Figure 43-b montre par ailleurs que le mode de décharge pulsée (barres

grises) favorise le gonflement des couches préparées à 60 et 100 W, certainement par effet de longueurs de chaîne accrues (XPS) mais aussi par effets de baisse de densité et d'accentuation du caractère hydrophile (montrés précédemment) par rapport au mode continu. En accord avec les travaux de S. C. Pathak et al. [PATHAK 2008], la variation d'indice de réfraction et du taux de gonflement des films minces dans un environnement aqueux est en effet directement liée au taux de réticulation et à la densité des films. Ce n'est pas le cas pour le film préparé à 80 W en mode pulsé (Figure 43-b), dont l'absence de gonflement est certainement due à son caractère méso-poreux permettant à l'eau de s'adsorber sans forte dilatation. Dans ce cas, en plus du gonflement, l'eau d'indice 1.33 remplit partiellement la nanoporosité d'indice 1.



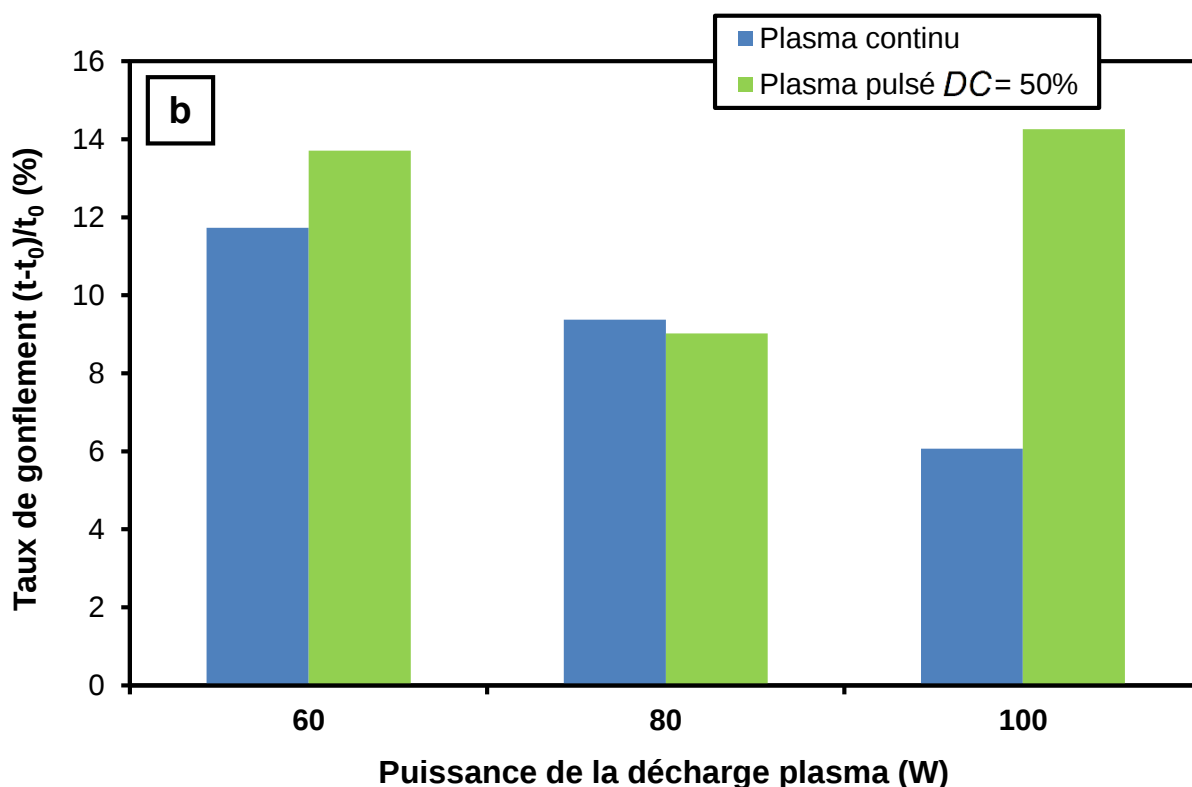


Figure 43 : Evolution de (a) la valeur absolue de la variation d'indice réfraction $|n-n_0|/n_0$ (%) et du (b) taux de gonflement $(t-t_0)/t_0$ (%) suite à la sorption d'eau des membranes plasma.

3.2- Mesures de sorption et perméation au PBS

En complément des résultats des mesures réalisées par ellipsométrie couplée à la sorption, les résultats des mesures de sorption à la vapeur d'eau à 25 °C menées au PBS à l'aide d'une microbalance de sorption sur les couches plasma phosphoniques (déposées sur wafer de silicium) et sur la membrane Nafion® 212 pré-traitée par plasma d'argon (comme matériau de comparaison) sont présentés sur la Figure 44 et la Figure 45.

Sur la Figure 44 sont reportées deux isothermes de sorption successives et une isotherme de désorption intermédiaire à la vapeur d'eau pour une membrane Nafion® 212. Ces isothermes représentent les gains de masse en eau, à l'équilibre de sorption, en fonction de l'activité en eau appliquée. On peut constater d'une part que l'isotherme de désorption est légèrement supérieure à l'isotherme de sorption, révélant une hystérèse classiquement rencontrée, et d'autre part que l'isotherme de seconde sorption se superpose à l'isotherme de première sorption, indiquant qu'il n'y a pas de rétention d'eau sorbée lors de la première sorption, et que le mécanisme de sorption-désorption est donc totalement réversible. On note également qu'il n'y a pas de remontée des isothermes de sorption d'eau à des activités en eau au-dessus de 0,7, certainement dû au pré-traitement plasma d'argon réalisé en amont du dépôt sur le

support Nafion® 212. En effet, il est généralement observé une forte remontée du gain de masse d'eau, aux plus fortes activités en eau, sachant que le Nafion® est connu pour former des clusters d'eau avec le fameux paradoxe de Schroeder entre l'état vapeur et l'état liquide de l'eau. Dans le cas de l'étude, l'effet du pré-traitement plasma d'argon conduit très certainement à une réticulation en extrême surface qui entraîne la réduction de la reprise d'eau à des activités en eau élevées. L'application de modèles mathématiques permettant de découpler les différentes contributions à la sorption en eau du Nafion® 212 en fonction de l'activité en eau a été faite. Le modèle de type Dual-Mode comprenant une contribution de Langmuir $\frac{A_L b_L}{1+b_L} a$, à faibles activités en eau (inférieures à 0,2), et une contribution de Henry, $K_H a$, pour des activités supérieures, a été appliqué. L'allure de l'isotherme, concave puis linéaire, est typiquement caractéristique de ce modèle à double mode de sorption. Concrètement, les isothermes de type Dual-Mode correspondent à une saturation rapide des sites de Langmuir avant que la dissolution du pénétrant dans la matrice devienne prépondérante.

Après application de l'équation du modèle de type Dual-Mode sur la courbe de première sorption, la courbe de modélisation se superpose parfaitement sur les points expérimentaux, tel que présenté à la Figure 44. Les différents paramètres obtenus à l'issue de la modélisation sont regroupés dans le Tableau 11. Au regard des données expérimentales et du lissage obtenu par modélisation, on peut dire que le modèle Dual-Mode est en accord parfait avec les données expérimentales et décrit au mieux les isothermes de sorption expérimentales dans toute la plage d'activité en eau (de 0 à 0,95). Chaque paramètre du modèle Dual-Mode a un effet prédominant sur une plage d'activité bien précise, à savoir : le couple de constantes A_L, b_L (contribution de Langmuir) affecte la sorption d'eau à faibles activités (inférieures à 0,2) et K_H (contribution de Henry) affecte quant à elle la sorption d'eau à des activités supérieures à 0,2 [FOLLAIN 2012].

Tableau 11 : Paramètres obtenus à l'issue de la modélisation par le modèle Dual-Mode de la courbe de première sorption de la membrane Nafion® 212.

Nafion® 212	
A_L	1,99
b_L	51,26
K_H	7,45

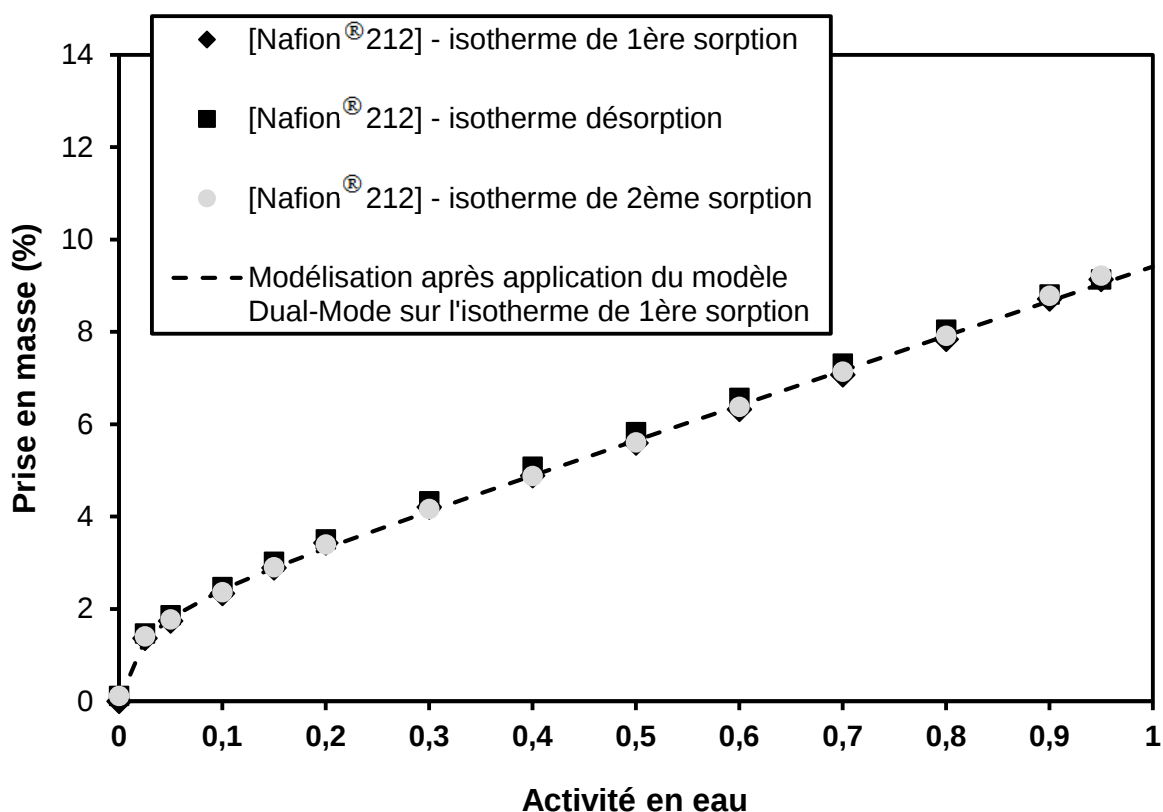


Figure 44 : Isothermes de sorption pour une membrane Nafion® 212 selon le protocole : 1^{ère} montée en activité en eau / désorption / 2nde montée en activité en eau et modélisation après application de l'équation du modèle Dual-Mode.

La Figure 45 présente les isothermes de première sorption des membranes phosphoniques (déposées sur wafer de silicium) préparées à la puissance plasma de 100 W en décharge continue ou pulsée. La sorption d'eau est effectuée sur une seule face de la membrane car le dépôt est en contact avec l'eau sur une seule face, la deuxième face étant en contact avec le wafer de silicium sur lequel il est déposé. Du fait que les dépôts sont caractérisés avec leur support silicium (de masse significativement plus importante que les dépôts eux-mêmes), les valeurs expérimentales des gains de masse sont particulièrement faibles, inférieures à 0,05 %. Des courbes dites lissées, pour lesquelles les gains de masse en eau ont été recalculés par lissage mathématique des cinétiques de sorption expérimentales, ont été ajoutées sur la Figure 45. Les gains de masse étant faibles, la différence entre les valeurs mesurées et les valeurs lissées est négligeable. D'ailleurs les isothermes de sorption, qu'elles soient issues des mesures expérimentales ou obtenues par lissage de ces mesures, présentent une allure similaire et classique de type sigmoïdale. La comparaison des isothermes selon le type de décharge plasma (continue ou pulsée) pousse à croire que les matériaux préparés en décharge pulsée ont une plus grande capacité à adsorber l'eau que ceux élaborés en décharge continue,

certainement du fait de leur réseau polymère moins dense et de leur état de surface plus hydrophile (comme cela a été précédemment observé par ellipsométrie couplée à la sorption d'eau et mesure d'angle de goutte).

D'un point de vue fondamental, l'application de modèles mathématiques sur les isothermes des dépôts phosphoniques a été effectuée en appliquant le modèle de Park. En effet, l'isotherme de sorption des films étant sigmoïdale, cela traduit une combinaison de modes de sorption spécifiques en fonction de l'activité en eau appliquée. La contribution de Langmuir à faibles activités en eau et la contribution de Henry à activités intermédiaires sont observées. Puis, la forme convexe met en évidence un phénomène d'agrégation du pénétrant dans le film à des activités en eau supérieures à 0,7. Le modèle de Park prend en compte cette hypothèse de formation d'agrégats découlant d'interactions pénétrant-pénétrant plus fortes que les interactions pénétrant-substrat. Du fait de leurs tailles, ces agrégats d'eau entraînent une restriction du transport du pénétrant à travers le substrat (membrane), ce qui induit généralement une diminution du coefficient de diffusion. Ce modèle se rencontre dans le cas de la sorption de l'eau dans des polymères hydrophiles ou présentant des fonctions polaires.

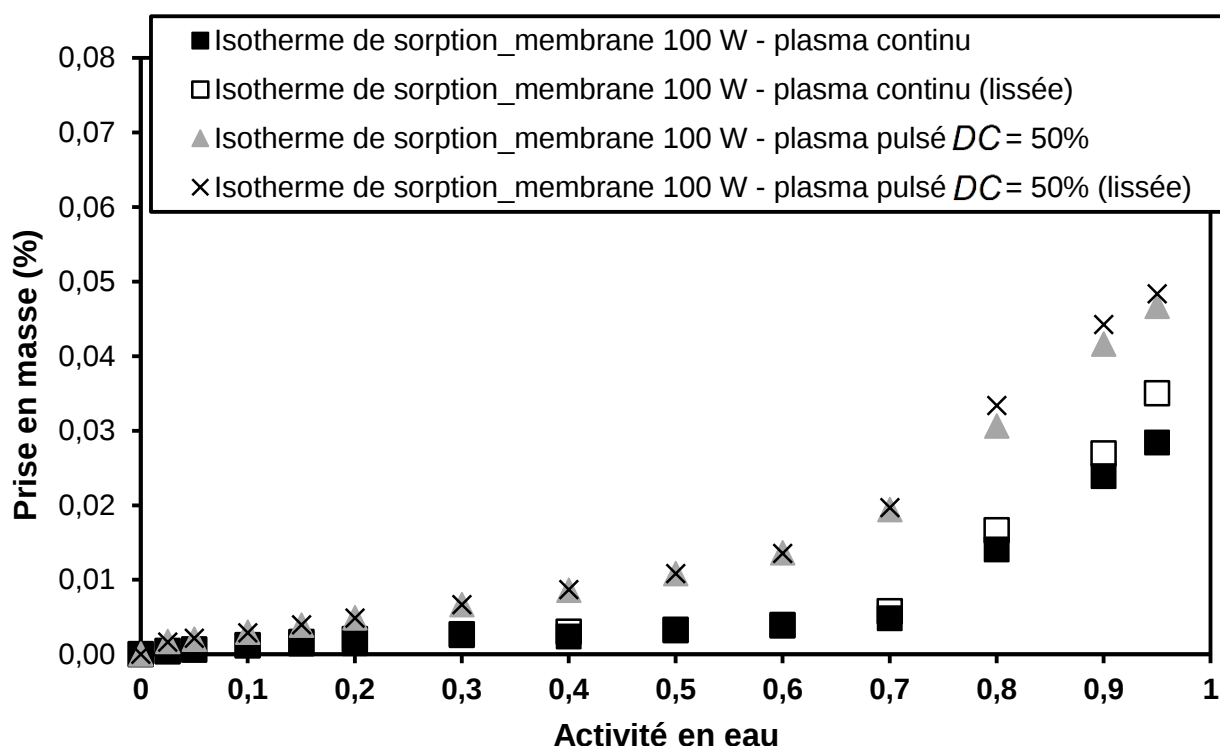


Figure 45 : Isothermes de sorption des deux membranes phosphoniques préparées à la puissance de 100 W obtenues à partir des données issues de la mesure (en %) et après lissage mathématique (en %).

Après application du modèle de Park sur les points expérimentaux de sorption, nous avons obtenu les courbes lissées présentées à la Figure 46. La simulation a été appliquée sur les données expérimentales de sorption en g/g plutôt que celles en % pour des raisons d'adéquation entre le modèle de Park et le MCS (Mean Cluster Size) qui sera calculé par la suite. Les différents paramètres issus de la modélisation sont regroupés dans le Tableau 12. La plus faible valeur du couple de constantes A_L , b_L (contribution de Langmuir), obtenue pour la membrane préparée en plasma continu en comparaison à celle obtenue pour la membrane préparée en plasma pulsé, est caractéristique de la réduction de la solubilité de surface par les molécules d'eau. En effet, les sites de Langmuir correspondent à la présence de domaines spécifiquement chargés ou des micro-vides dans lesquels les molécules d'eau peuvent être sorbées. La diminution des constantes de Langmuir A_L et b_L dans le cas de la membrane préparée en plasma continu est directement liée à son état de surface moins hydrophile et son degré de réticulation plus élevé en comparaison avec la membrane préparée en plasma pulsé. Ainsi l'affinité de surface avec les molécules d'eau est donc réduite lorsque les dépôts sont réalisés en mode continu en comparaison de ceux réalisés en mode pulsé.

En considérant que le deuxième mode de sorption est la contribution de Henry qui implique une adsorption aléatoire de molécules d'eau, la constante K_H (contribution de Henry) se trouve également affectée par le mode de dépôt continu. En effet, la valeur de K_H plus faible dans le cas du dépôt réalisé en mode continu se justifie également par l'accessibilité des molécules d'eau à l'intérieur des micro-cavités de la matrice polymère ainsi réduite du fait que le polymère soit plus réticulé donc plus dense.

En ce qui concerne le phénomène d'agrégation qui a lieu au cœur du matériau et caractérisé par la constante K_a , nous pouvons observer qu'il est élevé dans le cas de la membrane préparée en mode continu pour les mêmes raisons évoquées précédemment, à savoir que le polymère est plus réticulé et donc plus dense. Et donc l'accessibilité de l'eau au cœur du matériau n'est pas facilitée. Le nombre de molécules d'eau par agrégat (n) va dans le même sens que la constante d'agrégation K_a à savoir qu'il est plus élevé dans le cas de la membrane préparée en mode continu simplement du fait que le réseau plus réticulé et plus dense dans le cas du dépôt préparé en mode continu accentue l'agrégation des molécules d'eau au sein du matériau.

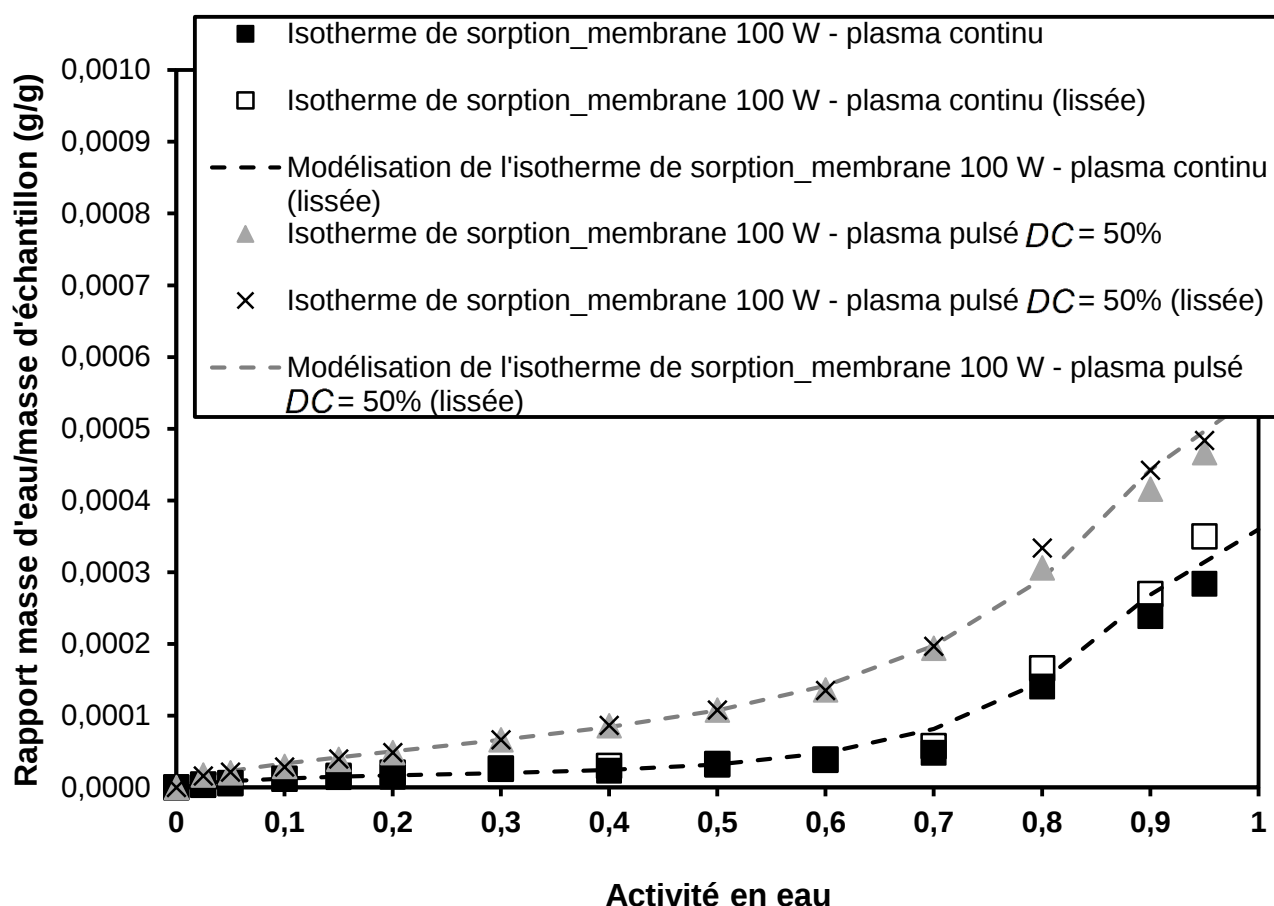


Figure 46 : Isothermes de sorption des deux membranes phosphoniques préparées à la puissance de 100 W obtenues à partir des données issues de la mesure (en g/g), après lissage mathématique (en g/g) et modélisation par application de l'équation du modèle de Park.

Tableau 12 : Paramètres obtenus à l'issue de la modélisation par le modèle de Park des courbes de sorption lissées des membranes phosphoniques plasma préparées à 100 W.

Membrane 100 W - plasma continu		Membrane 100 W - plasma pulsé DC = 50%	
A_L	0,000015	A_L	0,000022
b_L	21,4	b_L	50,0
K_H	0,000022	K_H	0,00015
$K_H^n.K_a.n$	0,00044	$K_H^n.K_a.n$	0,00051
K_a	$6,46 \times 10^{23}$	K_a	$2,36 \times 10^{17}$
n	6,0	n	5,6

A partir des données issues de la simulation selon le modèle de Park, et en tenant compte de la théorie développée par Zimm et Lundberg [ZIMM 1956] [LUNDBERG 1972], et modifiée ensuite par Starkweather [STARKWEATHER 1963] (équation Eq. 34), on peut calculer le

nombre moyen de molécules d'eau par agrégat de sorbant (*MCS* pour Mean Cluster Size) présent dans la membrane, en raison du phénomène d'agrégation aux fortes activités en eau. Il s'agit d'une méthode directe de calcul à partir de la solubilité de la molécule sorbée via la mesure de sorption. Il s'agit d'une méthode directe de calcul de la taille d'agrégats, découlant de travaux présentés par Favre et Perrin [FAVRE 1993] [PERRIN 1997] portant sur l'analyse du phénomène d'agrégation. Cette méthode s'appuie sur la mesure expérimentale de sorption au travers de la solubilité de la molécule sorbée. Ainsi, les valeurs de *MCS* peuvent être quantitativement interprétées. On peut ainsi suivre son évolution en fonction de l'activité en eau (Figure 47). Selon la littérature, une valeur supérieure à 1 met en évidence la formation d'agrégats de molécules sorbées, fréquemment associée à une augmentation de la solubilité de l'eau et diminution de la diffusion (même si ce n'est pas systématique car très dépendant des systèmes étudiés).

A des activités en eau inférieures à 0,5, les valeurs de *MCS* sont inférieures à 1. Puis, on constate une augmentation exponentielle de ces valeurs à plus hautes activités en eau ($a > 0,6$), allant jusqu'à 5,5 et 4,2 pour les deux membranes phosphoniques analysées. A partir de ce constat, le phénomène d'agrégation des molécules d'eau dans les films est confirmé. On peut également constater que l'allure des courbes *MCS* en fonction de l'activité en eau est compatible avec un mécanisme de sorption de type BET II décrit par le modèle de Park.

A partir des valeurs de *MCS* en fonction de l'activité en eau, on peut considérer que l'on a des molécules d'eau non agrégées (monomères) à faibles activités et des tailles d'agrégats allant jusqu'à 4 et 5 molécules d'eau liées aux fortes activités en eau. L'agrégation d'eau semble plus facilitée pour le film préparé en décharge continue. Ce résultat est en accord avec les valeurs de K_a du modèle de Park, constante faisant référence à l'équilibre chimique entre eau libre et eau agrégée par :



De plus, les valeurs de *MCS* aux plus fortes activités en eau sont plutôt en bon accord avec les valeurs de n du modèle de Park. La légère différence entre *MCS* et n peut être due au fait que le paramètre n est un paramètre mathématique moyenné sur l'ensemble de la gamme d'activité en eau alors que le *MCS* est calculé à chaque valeur d'activité en eau. L'insertion des molécules d'eau est favorisée pour la membrane préparée en décharge pulsée (voir isotherme de sorption) bien que la taille des agrégats d'eau soit inférieure à son homologue préparé en décharge continue. Ceci est notable pour des activités en eau supérieures à 0,6.

Considérant la membrane préparée en décharge pulsée, il semble donc qu'un réseau polymère moins dense favorise la capacité de rétention d'eau de la membrane et qu'un état de surface plus hydrophile engendre une distribution homogène d'environ 4 molécules d'eau par agrégat. Dans le cas de la membrane préparée en décharge continue, le réseau polymère, du fait de sa plus grande densité, peut certainement concentrer davantage les molécules d'eau (au nombre de 5 par agrégat) et induire une taille d'agrégat légèrement plus grande tout en limitant la capacité d'absorption.

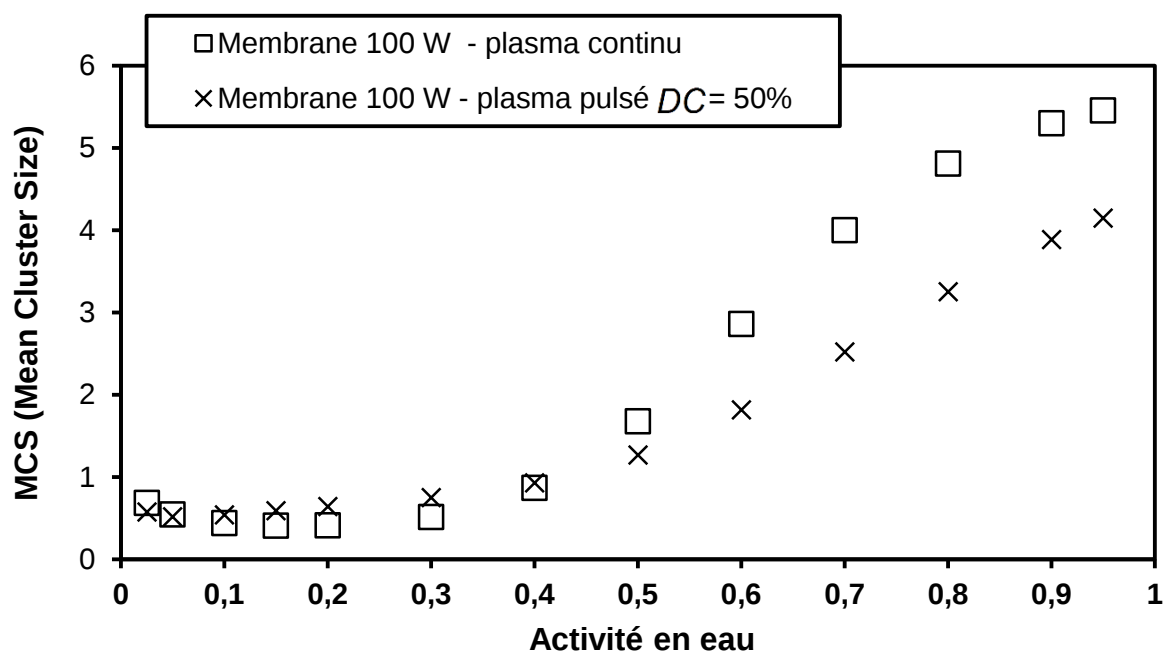


Figure 47 : Évolution de MCS en fonction de l'activité en eau pour les membranes phosphoniques préparées à la puissance de 100 W.

En observant les valeurs des constantes A_L , b_L (contribution de Langmuir) et K_H (contribution de Henry) obtenues dans les deux types de matériau, à savoir Nafion® 212 (Tableau 11) et membranes phosphoniques PECVD (Tableau 12), on constate qu'elles sont toutes beaucoup plus faibles dans le cas des membranes préparées par PECVD. Ceci peut à première vue conduire à dire que les membranes PECVD ont une plus faible capacité de sorption d'eau que le Nafion® 212. Cependant, pour une meilleure fiabilité des comparaisons entre les dépôts phosphoniques PECVD et la membrane Nafion® 212, il est préférable de raisonner sur les prises en eau des dépôts PECVD exempts de leur support, ce qui est envisagé par la suite.

Une fois la contribution du substrat de silicium soustraite (en appliquant un facteur 1000 aux données expérimentales de sorption, car après calcul, en tenant compte de la densité massique des films plasma et de leur volume estimé, nous avons obtenu un rapport masse de

dépôt/(masse de dépôt+wafer de silicium) de l'ordre de 1/1000), nous obtenons les deux isothermes de sorption présentées à la Figure 48 qui sont comparées à l'isotherme de sorption du Nafion® 212 présentée précédemment, isothermes obtenues à partir des isothermes expérimentales uniquement. Il faut tout de même préciser que la sorption d'eau est réalisée sur une seule face pour ce qui est des membranes plasma (car elles sont déposées sur substrat de silicium) tandis qu'elle est effectuée sur les deux faces pour ce qui est de la membrane Nafion®. Cela ne change rien aux résultats de sorption dans la mesure où que ce se soit une ou deux faces qui sont exposées à l'eau, l'eau s'infiltre quantitativement de la même manière à l'intérieur de la microporosité jusqu'à ce qu'elle soit entièrement remplie, mais à une vitesse plus ou moins différente en fonction du nombre de faces exposées.

D'un point de vue quantitatif, nous constatons que les membranes polymères plasma ont des prises en masse d'eau supérieures (2 à 5 fois plus à $a_w > 0,7$) à la prise en masse d'eau du Nafion® 212, qui présente pourtant, en tant que polymère conventionnel, un réseau polymère moins dense. Ceci est certainement lié au fait que le mécanisme de sorption des membranes polymères est en partie régi par la chimie de surface (présence de fonctions acides) [JIANG-2 2012] ; or les polymères phosphoniques préparés sont plus hydrophiles et potentiellement plus riches en fonctions acides que le Nafion® 212 (composition extraite de la littérature) [MORE 2011] comme en témoignent les analyses XPS reportées dans le Tableau 13, si on suppose qu'une part non négligeable des éléments P correspondent à ces groupements acide phosphonique. En outre, l'écart de prise en eau entre les deux familles de matériaux (à savoir : dépôts continu et pulsé) est plus important dans les gammes de moyennes et de fortes activités en eau ($a_w > 0,3$) de l'ordre d'un facteur 1,6 à 4.

Tableau 13 : Pourcentages atomiques des films plasma préparés à la puissance de 100 W et de la membrane commerciale Nafion® 212 mesurés par XPS.

Membrane / at. %	C	F	O	S	P	- SO ₃ H
Nafion® 212	33,2	59,9	5,8	1,1	-	~ 1 %
Membrane 100 W - plasma continu	38,2	-	43,5	-	18,3	-
Membrane 100 W - plasma pulsé DC = 50%	49,1	-	36,3	-	14,6	-

Comme confirmation des observations faites précédemment sur les isothermes de la Figure 45 et de la Figure 46 (avant soustraction de la contribution du silicium), les matériaux préparés

en décharge pulsée ont clairement une plus forte capacité à sorber l'eau que ceux élaborées en décharge continue, et ce en dépit de leur moindre concentration en fonctions acide phosphonique. Ceci est certainement dû à leur réseau polymère moins dense et à leur état de surface plus hydrophile comme déjà évoqué.

L'ensemble des observations faites sur les résultats de sorption à la vapeur d'eau montrent bien que le mécanisme de sorption est régi par trois facteurs, à savoir la présence de fonctions acides, la densité du réseau polymère (longueur/écartement/flexibilité des chaînes de polymère) et l'état de surface des membranes (hydrophile/hydrophobe) [INAGAKI 1984] [BOGDANOVA 2011].

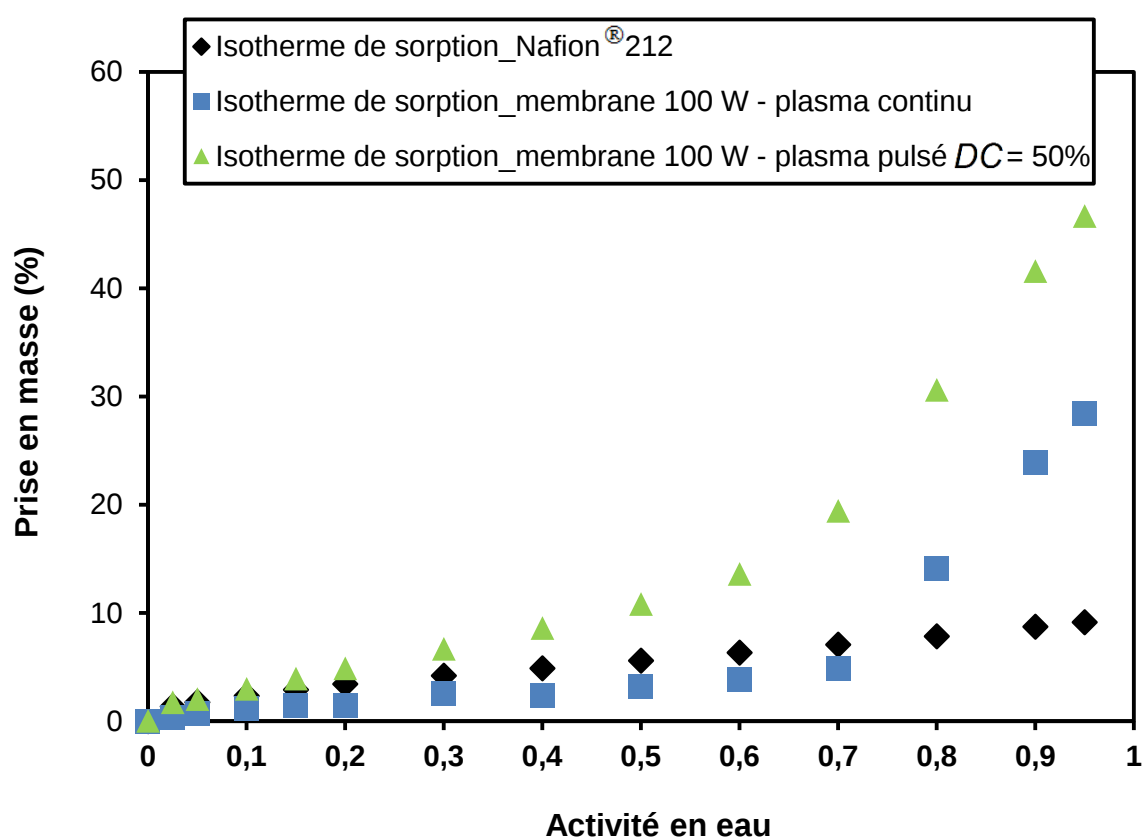


Figure 48 : Isothermes de sorption du Nafion® 212 et des membranes phosphoniques préparées à la puissance de 100 W en ayant extrait la contribution du substrat de silicium.

Par la suite des mesures de perméation d'eau ont été réalisées également au PBS à 25 °C, sur les membranes phosphoniques plasma déposées sur du Nafion® 212 et comparées au Nafion® 212 vierge. La perméation d'eau est un procédé qui s'effectue en 3 étapes : sorption d'eau, diffusion à travers la membrane et désorption d'eau [RANGEL-CARDENAS 2017]. Par l'usage d'une cellule de perméation plane, nous avons pu mesurer le flux de perméation (J) et calculer la perméabilité des matériaux. Les matériaux étant caractérisés par des flux d'eau très rapides (seulement quelques secondes pour atteindre le régime transitoire), nous

n'avons pas pu déterminer les coefficients de diffusion intrinsèques. La Figure 49 présente le flux de diffusion (densité de flux) pris à l'état stationnaire et la perméabilité ainsi déduite des membranes phosphoniques plasma préparées à 100 W (en décharge continue ou pulsée) et celle de la membrane Nafion[®] 212. Le calcul des perméabilités prend en compte les épaisseurs de couches plasma mesurées à sec par MEB et corrigées du taux de gonflement (à 100 % d'humidité relative) évalué par ellipsométrie. Ainsi les couches préparées à 100 W ont les épaisseurs suivantes : 234 nm pour le film élaboré en décharge continue, 348 nm pour le film élaboré en décharge pulsée ; le Nafion[®] 212 a quant à lui une épaisseur humide de 53 µm. On constate sur la Figure 49 que les membranes phosphoniques plasma présentent des flux de perméation 10 à 15 fois supérieurs à celui du Nafion[®] 212 et que le flux de perméation de la membrane préparée en décharge pulsée est 1,7 fois supérieur à celui de la membrane élaborée en décharge continue. Ces résultats vont dans le même sens que ceux issus des mesures de sorption d'eau précédemment présentées (Figure 48) ; les interprétations ne relèvent néanmoins pas des mêmes considérations. Concernant les deux types de dépôts phosphoniques qui ont des épaisseurs divergeant d'un facteur 1,5, on peut supposer que la hiérarchie des flux de perméation (facteur 1,7) est essentiellement liée à la différence d'épaisseur quoi que probablement dépendante aussi de l'écart de densité (propriété intrinsèque). S'agissant de l'écart de capacité de transfert entre les dépôts plasma et le Nafion[®] 212 (facteur 10 à 15 en faveur des dépôts plasma), la différence d'épaisseur (facteur 155 à 225) et celle de densité sont toutes deux des facteurs discriminants agissant de manière antagoniste. L'écart en termes d'épaisseur est tel que, bien que beaucoup plus réticulés que le Nafion[®] et donc a priori bien moins intrinsèquement aptes à la diffusion d'eau, les dépôts plasma n'en restent pas moins plus compétitifs d'un point de vue extensif.

En ce qui concerne la perméabilité vis-à-vis de l'eau (propriété intrinsèque globale), la perméabilité du Nafion[®] 212 ($5,12 \times 10^{-7} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$) est du même ordre de grandeur que celles déterminées à 27 °C dans les travaux de Rangel-Cardenas et al. **[RANGEL-CARDENAS 2017]**. Les perméabilités des membranes phosphoniques plasma sont 10 à 30 fois inférieures à celle de la membrane Nafion[®] 212. Ceci est la conséquence pour les dépôts plasma d'une capacité diffusionnelle intrinsèque très basse, que le bon pouvoir de sorption ne peut pas compenser. Pour autant, les membranes phosphoniques plasma n'en sont pas moins compétitives du fait de leur faible épaisseur. Ces résultats sont en bon accord avec des études précédentes réalisées par Roualdès et al. **[ROUALDES 2006]** et Jiang et al. **[JIANG 2010]** portant sur des membranes plasma de type sulfonique intrinsèquement au moins 10 fois moins

perméables au méthanol que le Nafion® 117. La comparaison des deux familles de polymères plasma met en évidence une légère ascendance de perméabilité pour le mode pulsé du fait des différences de propriétés intrinsèques invoquées précédemment (densité, chimie et état de surface).

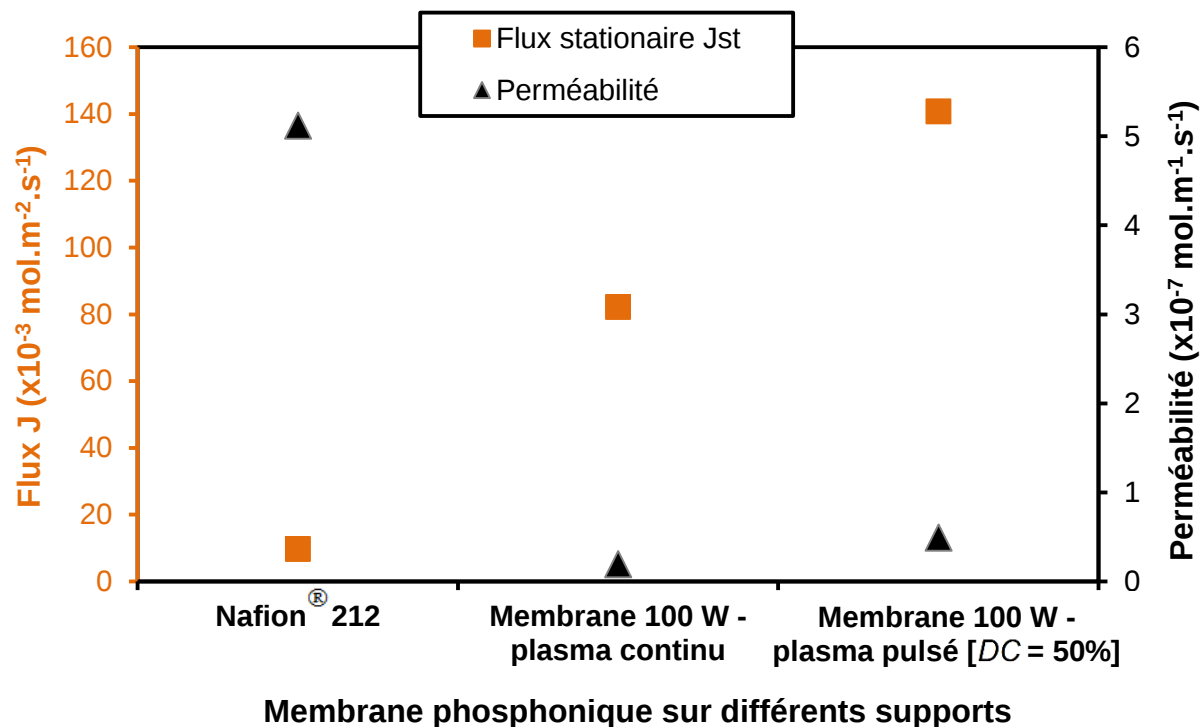


Figure 49 : Flux stationnaire Jst et perméabilité des membranes phosphoniques plasma préparées à 100 W et du Nafion® 212.

En conclusion, les résultats de sorption et de perméation d'eau sont très encourageants dans la mesure où les membranes phosphoniques plasma présentent à la fois une forte aptitude à sorber l'eau et à retenir cette eau en leur sein (comme en témoigne leur faible perméabilité, en concordance avec les résultats des analyses ATG), ce qui devrait leur octroyer de bonnes propriétés de gestion de l'eau bénéfique à la conduction protonique, étudiée après.

4- Conductivité protonique et résistance spécifique

Dans le but de caractériser les propriétés de transport protonique des membranes, nous avons réalisé des mesures de conductivité protonique et de résistance spécifique par SIE. La Figure 50-a présente l'évolution de la conductivité protonique en fonction des conditions de dépôt plasma à 25 °C et 100 % d'humidité relative (HR). Comme espéré, en considérant les propriétés structurales et physico-chimiques des membranes précédemment étudiées, tous les films plasma préparés avec la méthode de dépôt plasma pulsé [DC = 50%] montrent des conductivités protoniques supérieures à celles des films préparés avec la méthode de dépôt

plasma continu. La meilleure conductivité ($\sigma = 0,14 \text{ mS.cm}^{-1}$) est obtenue pour la membrane préparée à 100 W avec la méthode de dépôt plasma pulsé [$DC = 50\%$].

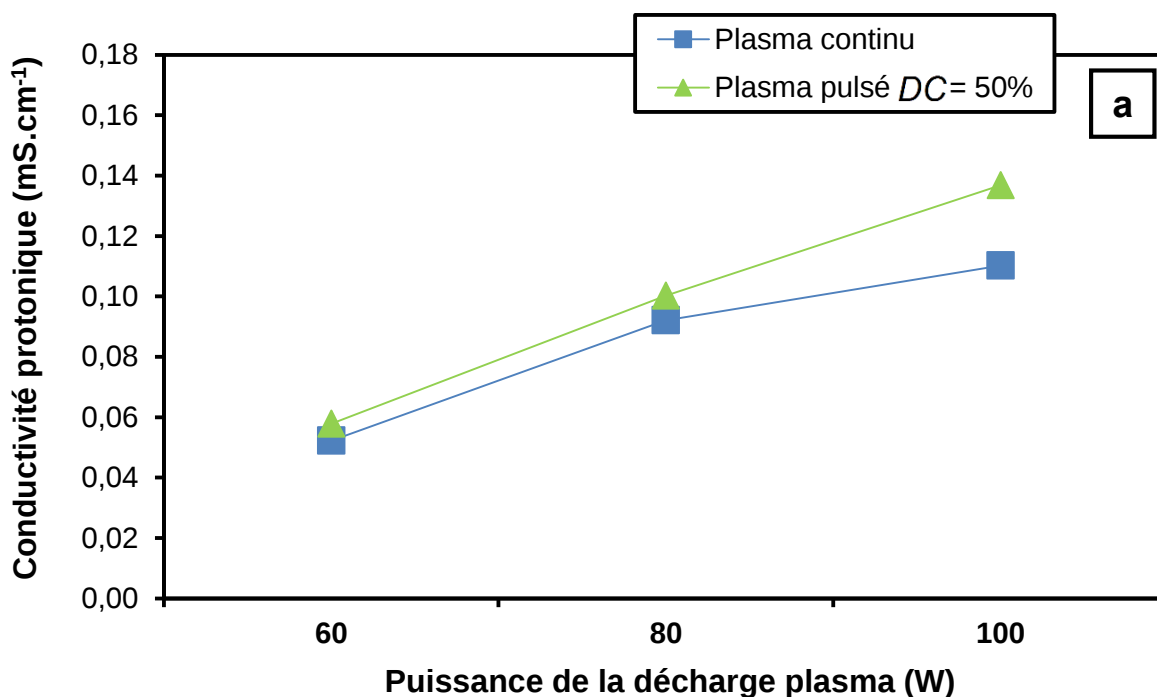
Afin de prouver que les membranes phosphoniques plasma sont capables de fonctionner à plus haute température que l'ambiante et à de faibles taux d'humidités relatives (milieu anhydre), des mesures de conductivité complémentaires ont été réalisées. La Figure 50-b présente l'évolution de la conductivité des différentes membranes plasma en fonction de la température et du taux d'humidité relative. Dans des conditions de mesure identiques, la conductivité de la membrane préparée à 60 W avec la méthode de dépôt plasma continu est du même ordre de grandeur que la même membrane préparée par Bassil et al [BASSIL 2014] ($\sigma = 0,08 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 20 °C et 90 % HR) lors des travaux précédents dans l'équipe. Nous pouvons également observer que, quelles que soient les conditions de mesure, toutes les membranes préparées avec la méthode de dépôt plasma pulsé [$DC = 50\%$] présentent des conductivités protoniques supérieures à celles préparées avec la méthode de dépôt plasma continu. Les évolutions des conductivités protoniques en température et différents taux d'humidités (Figure 50-b) ont les mêmes tendances que celles mesurées à 25 °C et 100 % HR (Figure 50-a). Les conductivités des films plasma (Figure 50-b), ne diminuent que de peu (de 10 à 50 %) en réduisant le taux d'humidité de 90 % à 30 % (en augmentant simultanément la température de 25 °C à 90 °C) en comparaison aux conductivités du Nafion® 212 (Figure 51) où on a une bien plus forte baisse de conductivité protonique (environ 75 %). Ceci est dû au fait que la conduction protonique dans les membranes de type phosphonique est basée sur le mécanisme de Grotthuss [KREUER 2004]. Autrement dit, cela prouve que la conductivité protonique des membranes phosphoniques est relativement peu dépendante du taux d'humidité et de la température, prouvant ainsi leur efficacité en milieu anhydre, ce qui n'est pas le cas pour les membranes de type sulfonique (dont le Nafion®). A 90 °C et 30 % HR, (qui sont des conditions proches de l'utilisation réelle en piles à combustible), la membrane optimale préparée à 100 W en décharge pulsée [$DC = 50\%$] est deux fois plus conductrice ($\sigma = 0,13 \text{ mS.cm}^{-1}$) que son homologue préparé en décharge continue.

En termes de propriété extensive, le Tableau 14 présente l'épaisseur et la résistance spécifique de la membrane préparée à 100 W en mode plasma pulsé [$DC = 50\%$] et de la membrane commerciale Nafion® 212, mesures effectuées à 25 °C et 90 % d'humidité relative et à 90 °C et 30 % d'humidité relative. Nous observons que la membrane plasma optimale, bien qu'intrinsèquement 40 fois moins conductrice que le Nafion® 212 (comme précédemment mis

en évidence), est compétitive d'un point de vue propriété extensive. En effet, la membrane plasma optimale présente une résistance spécifique à la conduction protonique 3 à 11 fois plus faible que celle du Nafion[®] 212, du fait de sa très faible épaisseur. Il faut tout de même noter que les conductivités mesurées avec notre cellule sont très faibles (d'un facteur 10) par rapport à celles mesurées avec d'autres cellules dans la littérature, pour le Nafion[®] 212 notamment ($\sigma = 60 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 25 °C et 95 % HR [LIN 2008]). Cela est probablement dû à un contact relativement faible entre les électrodes en acier inoxydable et l'échantillon dans notre cellule de conductimétrie.

Tableau 14 : Epaisseur et résistances spécifiques du film plasma préparé à 100 W en mode plasma pulsé [DC = 50%] et de la membrane commerciale Nafion[®] 212 à 25 °C et 90 % HR et à 90 °C et 30 % HR.

Membrane	Nafion [®] 212	Membrane 100 W - plasma pulsé [DC = 50%]
Epaisseur (μm)	50	1
Résistance spécifique R_s ($\Omega.\text{cm}^2$) à 25 °C et 90 % HR	1,52	0,66
Résistance spécifique R_s ($\Omega.\text{cm}^2$) à 90 °C et 30 % HR	7,87	0,70



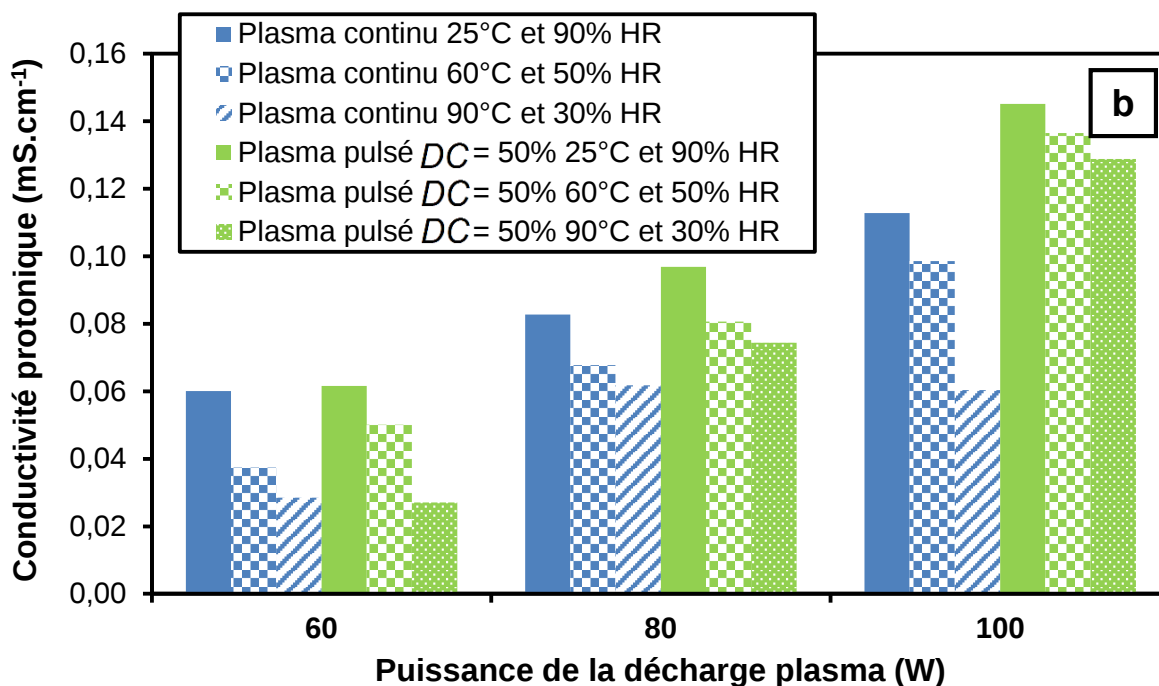


Figure 50 : Evolution des conductivités protoniques des membranes plasma (a) mesurées à 25 °C et 100 % HR et (b) mesurées à différentes températures 25-90 °C et HR 30-90 % en fonction des conditions de dépôt plasma.

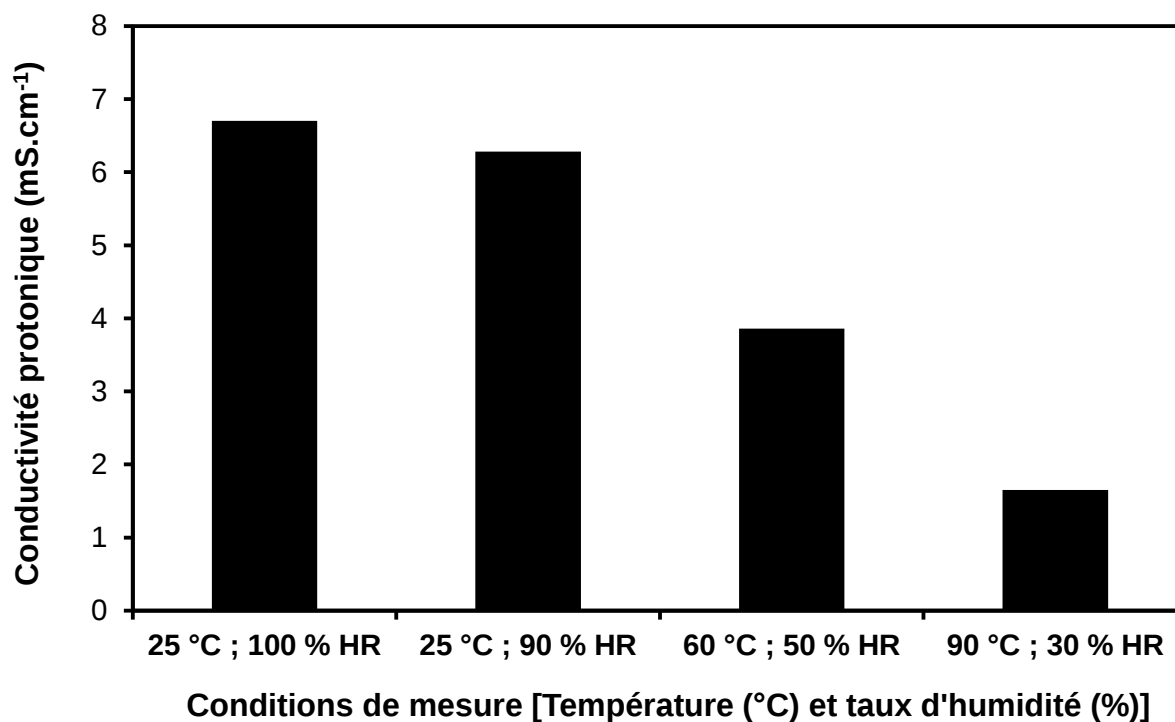


Figure 51 : Evolution des conductivités protoniques du Nafion® 212 mesurées à différentes températures 25-90 °C et HR 30-90 %.

5- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il est possible d'élaborer une large gamme de films phosphoniques plasma, de structures et propriétés variées en fonction des conditions de dépôt.

Il ressort de l'étude paramétrique (dont le bilan est présenté dans le Tableau 15 et qui a fait l'objet d'une publication référencée A.J. Kinfack Leoga, L. Youssef, S. Roualdès, V. Rouessac, Thin Solid Films, 660 (2018) 506-515 [**KINFACK LEOGA 2018**]) qu'une augmentation de la puissance plasma de 60 W à 100 W (quel que soit le type de décharge) conduit à une augmentation de la vitesse de croissance. De plus, l'utilisation d'une décharge pulsée conduit à des vitesses de croissance plus élevées qu'en décharge continue du fait du mécanisme de polymérisation plus favorable en conditions pulsées. Nous n'observons pas de véritables variations de densité en fonction de la puissance appliquée mais l'écart de densité est notable selon le type de décharge. Ainsi, en décharge pulsée, le temps relatif de fragmentation au cours d'un dépôt étant réduit, les fragments sont plus gros et lorsqu'ils se recombinaient pour former le film, ils génèrent un volume libre plus important et par conséquent, un réseau polymère de plus faible densité. Les rapports de pourcentage atomique P/C les plus faibles sont obtenus pour les membranes préparées dans les conditions plasma les plus douces (mode de décharge pulsé et faible puissance) qui, du fait d'une préservation importante du monomère, contiennent les chaînes hydrocarbonées les plus longues, et donc, la quantité relative de carbone la plus importante. La capacité d'adsorption d'eau semble être plus importante pour les films préparés en décharge pulsée car elle est directement liée à la longueur et flexibilité des chaînes polymères. En ce qui concerne les propriétés de transport des films, toutes les membranes préparées en décharge pulsée présentent de meilleures conductivités protoniques que leurs homologues préparées en décharge continue. C'est pour une puissance de décharge de 100 W, générant les matériaux les plus riches en fonctions phosphonées, que les conductivités protoniques sont les plus élevées, et ce en dépit d'un taux de réticulation défavorable.

Globalement, quelles que soient les conditions de dépôt plasma et le type de support, les membranes préparées sont très réticulées (comme en témoignent les observations MEB et les mesures RRX), ce qui doit permettre de garantir une bonne intégrité et de bonnes imperméabilités et étanchéités aux gaz et aux liquides organiques. De plus, les membranes phosphoniques plasma sont uniformes, sans défauts et très adhérentes sur les supports, ce qui pourrait faciliter leur intégration en cellule d'assemblage multicouches membrane/électrodes.

En outre, les membranes phosphoniques plasma sont stables en termes de rétention d'eau et de réseau covalent jusqu'à 250 °C (comme présenté en ATG). Toutes ces propriétés devraient permettre d'assurer de bonnes performances en cellule d'électrolyse/photo-électrolyse de l'eau pouvant fonctionner jusqu'à des températures de l'ordre de 80-120 °C.

Par la suite, les membranes phosphoniques optimales ont précisément été intégrées en cellule d'électrolyse afin de tester leur performance en termes de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau.

Tableau 15 : Récapitulatif des propriétés structurales, physico-chimiques et de transport des membranes phosphoniques plasma.

Membrane	Plasma continu			Plasma pulsé		
Puissance plasma (W)	60	80	100	60	80	100
Vitesse de croissance (nm.min ⁻¹)	4	9	11	9	16	17
Densité électronique (e.A ⁻³)	0,53	0,50	0,53	0,44	0,44	0,44
Composition chimique (P/C obtenu par XPS)	0,38	0,33	0,48	0,30	0,28	0,30
Stabilité thermique	Jusqu'à 250 °C			Jusqu'à 250 °C		
Etat de surface	-	-	hydrophile	-	-	Très hydrophile
Capacité de sorption et de rétention d'eau	Bonne aptitude			Forte aptitude		
Conductivité protonique σ à 90 °C et 30 % HR (mS.cm ⁻¹)	0,03	0,06	0,06	0,03	0,07	0,13

Partie III : Intégration et caractérisation de la membrane en cellule d'électrolyse

Cette partie est consacrée à l'intégration et caractérisation de la membrane électrolyte polymère plasma de type acide phosphonique en cellule d'électrolyse. La cellule d'électrolyse envisagée dans ces travaux est constituée de deux compartiments liquides (anodique et cathodique) séparés par la membrane phosphonique plasma (déposée sur support Nafion®). L'objectif des tests électrochimiques réalisés dans une telle cellule est de montrer que la membrane phosphonique joue à la fois son rôle de conducteur protonique et celui de barrière étanche aux gaz produits à la surface de chaque électrode (H_2 et O_2). En amont, des caractérisations structurales et des tests électrochimiques en cellule élémentaire à trois électrodes ont été réalisés sur l'anode commerciale IrO_2/Ti utilisée dans notre dispositif d'électrolyse. Cette électrode a été caractérisée par nos soins car les caractéristiques techniques fournies par le fabricant étaient insuffisantes.

Deux chapitres constituent le contenu de cette partie.

Le premier chapitre concerne la caractérisation (présentation des techniques d'analyse structurale et électrochimique, et des résultats d'analyse) de l'anode commerciale IrO_2/Ti .

Le second chapitre présente tout d'abord le matériel et les méthodes relatifs à la cellule d'électrolyse (description de la cellule, présentation des techniques de caractérisation mises en œuvre sur ce dispositif à l'exception de celles déjà décrites dans le premier chapitre), puis les résultats des caractérisations en cellule.

Chapitre 1 : Caractérisation de l'électrode commerciale d'IrO₂/Ti

L'électrode commerciale d'IrO₂/Ti (référéncée par EC-IrO₂-electrode) a été fournie par la société ElectroChem, Inc. Cette électrode est constituée d'une couche catalytique (composée d'IrO₂ et du Nafion[®] à raison de Nafion[®]/IrO₂ = 1:5) déposée sur une feuille de titane comme support. Le chargement en catalyseur d'IrO₂ est de 4 mg.cm⁻². Le support en titane est très poreux (60 % de porosité) et d'épaisseur 0,3 mm. La surface de l'électrode est de 1,75 x 1,2 = 2,1 cm². Avant intégration en cellule, cette électrode a été préalablement caractérisée d'un point de vue morphologique et électrochimique. Dans ce chapitre, nous décrirons tout d'abord les différentes techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour caractériser l'électrode, puis dans un second temps, seront présentés les résultats obtenus.

1- Techniques de caractérisation

L'électrode commerciale d'IrO₂/Ti a été caractérisée d'un point de vue structural et électrochimique. Chacune des techniques de caractérisation utilisées est spécifique à la détermination d'une propriété particulière. Les différentes techniques de caractérisation sont présentées ci-après.

1.1- Techniques de caractérisation structurale

Les deux techniques de caractérisation structurale utilisées pour caractériser l'électrode commerciale d'IrO₂/Ti sont : le MEB (caractérisation morphologique) et l'EDX (composition chimique). Nous ne décrivons pas de nouveau ces deux techniques car elles sont déjà présentées dans le paragraphe 2.1, chapitre 1 de la partie II du manuscrit.

1.2- Techniques de caractérisation électrochimique

Les tests électrochimiques ont été effectués à l'aide d'un analyseur de réponse en fréquence Solartron[®] 1260 couplé à un potentiostat Solartron[®] 1287. Le dispositif expérimental ainsi que les méthodes de caractérisation seront présentés respectivement dans le paragraphe 1.2.1 et le paragraphe 1.2.2.

1.2.1- Dispositif expérimental : cellule à trois électrodes

Afin de réaliser les caractérisations électrochimiques de l'électrode d'IrO₂/Ti, nous avons utilisé une cellule électrochimique classique à trois électrodes dont la photographie et le schéma sont présentés respectivement sur la Figure 52 et la Figure 53.



Figure 52 : Photographie de la cellule à trois électrodes.

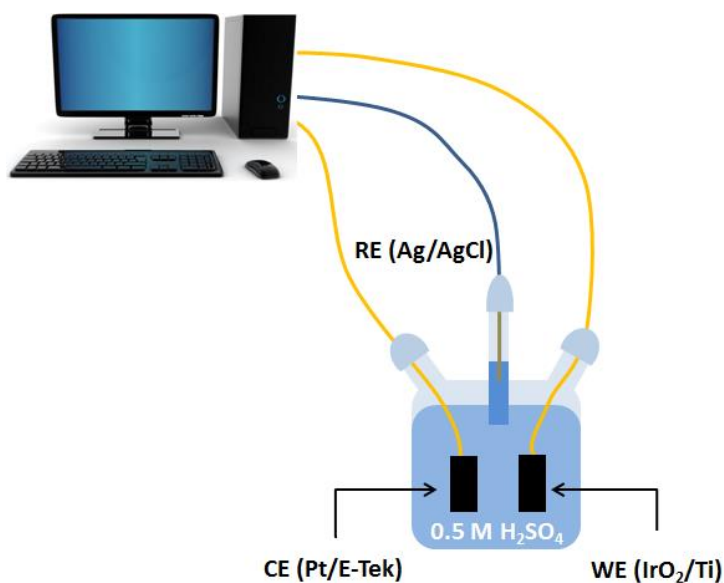


Figure 53 : Schéma de la cellule à trois électrodes.

La cellule électrochimique à trois électrodes est composée des trois principaux éléments suivants :

- ❖ Une électrode de travail ou Working Electrode (WE) : IrO₂/Ti.
- ❖ Une contre électrode ou Counter Electrode (CE) : Pt-C.
- ❖ Une électrode de référence ou Reference Electrode (RE) : Ag/AgCl.

La contre électrode Pt-C utilisée est l'électrode qui ressort des travaux d'optimisation réalisés conjointement par Loraine Youssef (doctorante dans l'équipe) et moi, et présentés dans l'Annexe du manuscrit.

L'électrolyte utilisée est de l'acide sulfurique 1 N ou 0,5 M saturée en argon (par bullage d'argon pendant 30 min). L'électrode de travail et la contre électrode sont distantes de 3 cm et reliées au potentiostat par le biais de fils d'or. La surface totale de l'électrode de travail (IrO_2/Ti) est de $2,5 \times 1,4 = 3,5 \text{ cm}^2$ et celle de la contre électrode (Pt/E-Tek[®]) est de $2,3 \times 1,4 = 3,2 \text{ cm}^2$. Les surfaces immergées dans la solution acide sont de $1,5 \times 1,4 = 2,1 \text{ cm}^2$ pour les deux électrodes, à savoir l'électrode de travail et la contre électrode.

1.2.2- Méthodes d'analyse

Plusieurs diagnostics ont été mis en place afin d'étudier le comportement électrochimique de l'électrode commerciale d' IrO_2/Ti , à savoir la voltammétrie cyclique, la voltammétrie linéaire (ou polarisation linéaire), la spectroscopie d'impédance électrochimique et la chronoampérométrie (ou mode potentiostatique).

❖ Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique permet de caractériser les phénomènes et réactions ayant lieu à la surface de l'électrode, et en particulier à l'interface entre l'électrocatalyseur et l'électrolyte. Une variation linéaire de potentiel entre deux bornes définies est imposée à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. En réponse à cette variation de potentiel, le courant traversant l'électrode de travail et la contre électrode est enregistré. L'électrode de référence n'étant traversée par aucun courant, son potentiel reste inchangé pendant l'analyse. Les deux bornes sont usuellement choisies à l'intérieur du domaine de stabilité du matériau étudié et de l'électrolyte. Un voltammogramme est obtenu lorsqu'un cycle complet est réalisé : augmentation du potentiel de la borne inférieure à la borne supérieure, puis retour à la borne inférieure. La forme du voltammogramme dépend du choix des bornes, de la vitesse de variation du potentiel et des phénomènes intervenant à la surface de l'électrode de travail.

Les courants observés sont la somme de contributions faradiques liées aux réactions d'oxydo-réduction et des contributions capacitatives dues à la nature du matériau et à la double couche à l'interface électrode/électrolyte. Par convention, les courants positifs correspondent à des oxydations tandis que les courants négatifs sont relatifs aux réactions de réduction.

L'électrode d'IrO₂/Ti a été étudiée entre -0,2 V et 1,3 V vs. ERH (ERH pour Electrode Réversible à Hydrogène). Plusieurs cycles à 10 mV.s⁻¹ ont été réalisés afin de nettoyer la surface du catalyseur et stabiliser le voltammogramme. Par la suite, le voltammogramme final a été enregistré.

❖ **Voltammétrie linéaire ou polarisation linéaire**

La voltammétrie linéaire ou polarisation linéaire est très similaire à la voltammétrie cyclique. Elle en diffère par deux points : d'une part le potentiel évolue d'une borne à l'autre sans faire de cycles ni de répétitions ; d'autre part le potentiel final peut être en dehors du domaine de stabilité du matériau ou de l'électrolyte chose qui n'est pas le cas en voltammétrie cyclique. L'objectif est d'étudier la cinétique de la réaction électrochimique à la surface de l'anode (notée OER pour Oxygen Evolution Reaction). Dans le cas présent, nous avons fait varier le potentiel en partant de 1 V vs. ERH jusqu'à 1,7 V vs. ERH avec une vitesse de 10 mV.s⁻¹.

❖ **Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)**

Nous n'allons pas de nouveau décrire le principe de la SIE, car il a déjà été présenté dans le paragraphe 2.3.2, chapitre 1 de la partie II du manuscrit. Il faut quand même noter que les mesures de SIE ont été réalisées à température ambiante dans la gamme 10 kHz à 100 mHz.

❖ **Chronoampérométrie ou mode potentiostatique**

Ce type d'analyse consiste à imposer une tension fixe et d'enregistrer les variations du courant au cours du temps. Elle permet de contrôler la stabilité des catalyseurs en cellule à trois électrodes. Dans notre cas, nous avons testé la stabilité de l'électrode à un potentiel fixe de 1,6 V vs. ERH.

2- Résultats des caractérisations de l'électrode d'IrO₂/Ti

2.1- Morphologie de la couche catalytique et du support constituant l'électrode d'IrO₂/Ti

Le support en titane constituant le support de la couche catalytique est très poreux (60% de porosité) car il est constitué de fibres entremêlées. La couche catalytique constituée essentiellement d'IrO₂ est déposée sur une des deux faces du support. La Figure 54 et la Figure 55 présentent respectivement les micrographies de la surface et les vues en coupe de l'électrode d'IrO₂/Ti. L'importance du support de catalyseur poreux est d'une part, de fournir une grande surface spécifique afin que le catalyseur soit parfaitement dispersé et d'assurer une

bonne conductivité électronique et d'autre part, de permettre le transport des réactifs et des produits. Le support de catalyseur doit être stable chimiquement (résistant à l'oxydation) et stable thermiquement. C'est pour cette raison que le fournisseur a choisi un support en titane pour le dépôt de la couche catalytique. D'après la Figure 54, on peut dire que le catalyseur d'IrO₂ est dispersé de façon homogène à la surface du support. De plus, la couche catalytique recouvre complètement les fibres de titane à la surface du support. Lorsqu'on s'intéresse cette fois à la tranche de l'électrode (Figure 55), on constate que le catalyseur d'IrO₂ est bel et bien déposé à la surface du support et un tout petit peu à l'intérieur du support fibreux qui fait 0,3 mm d'épaisseur.

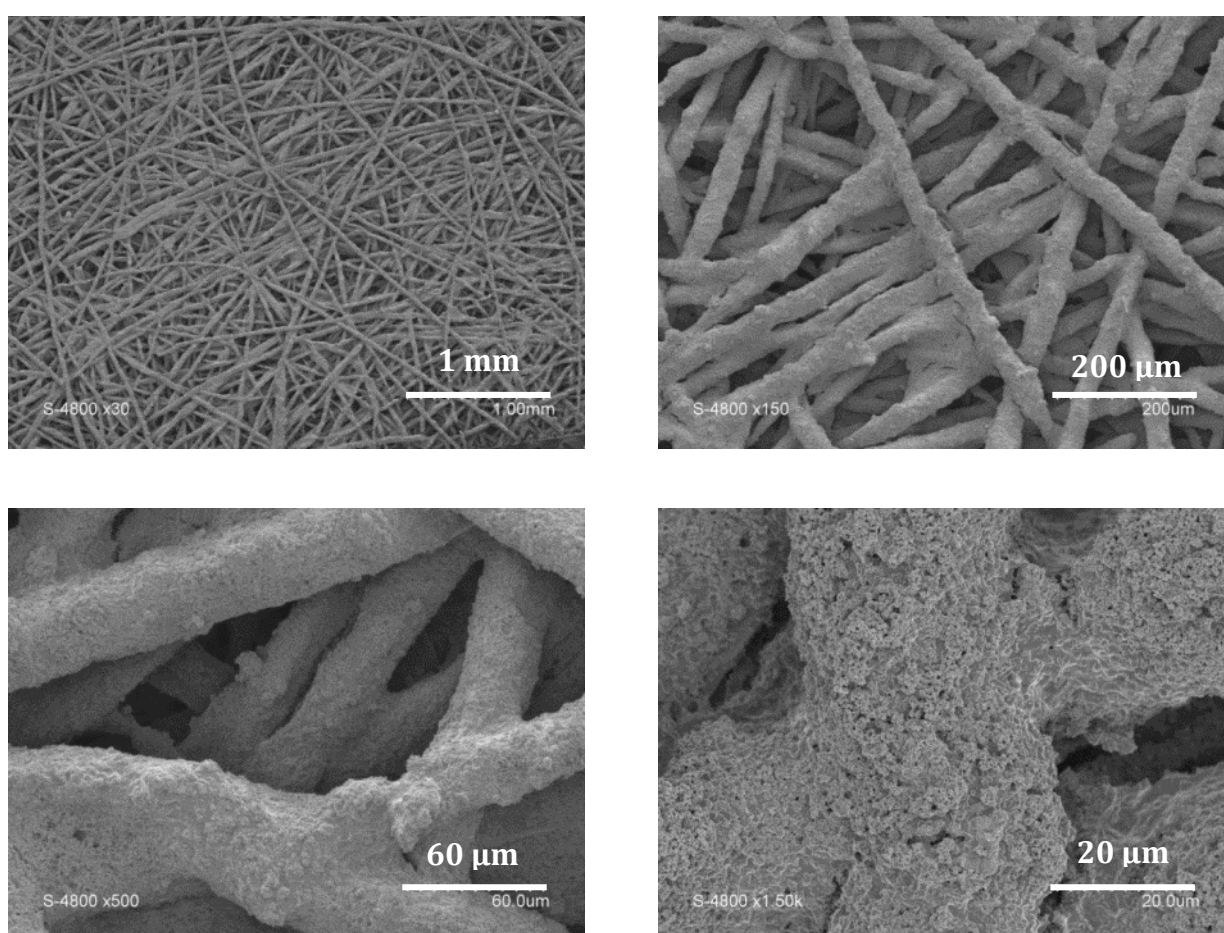


Figure 54 : Micrographies de la surface de l'électrode d'IrO₂/Ti à différents grossissements.

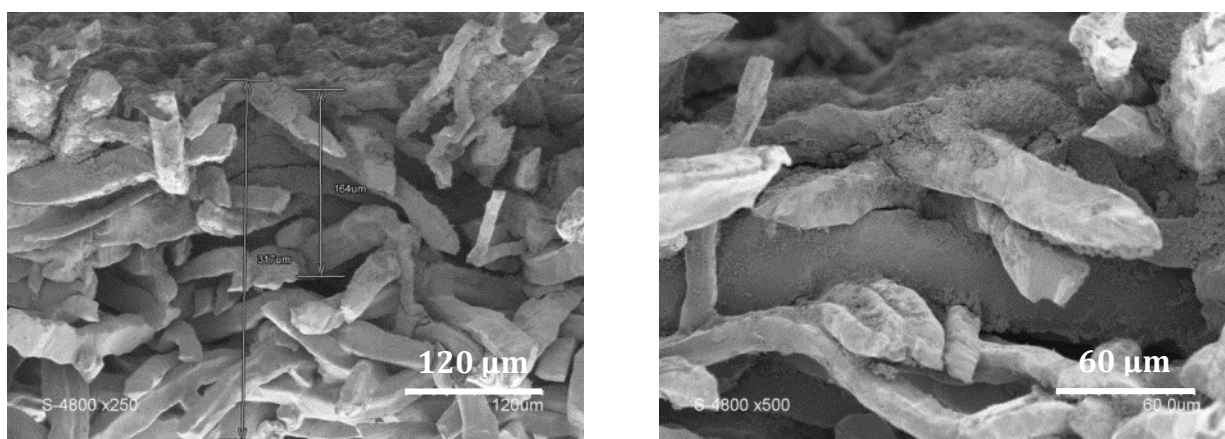


Figure 55 : Micrographies de la tranche de l'électrode d'IrO₂/Ti à différents grossissements.

Intéressons-nous maintenant à la composition chimique de la couche catalytique d'IrO₂, présente à la surface de l'électrode.

2.2- Composition chimique de l'électrode d'IrO₂/Ti

La surface de l'électrode d'IrO₂/Ti a été étudiée par EDX et les éléments chimiques détectés ainsi que leurs pourcentages atomiques sont présentés dans le Tableau 16. La couche catalytique est composée des cinq éléments chimiques suivants : le carbone, l'oxygène, le fluor, le soufre et l'iridium. Le titane détecté en très faible quantité par EDX provient du support. Le fluor, le carbone et le soufre détectés dans la couche catalytique proviennent du Nafion[®] qui a été incorporé à la composition de la couche catalytique afin d'assurer un continuum conduction électronique - conduction ionique à l'interface électrode - électrolyte en cellule d'électrolyse [GUENOT 2017].

Tableau 16 : Composition chimique de l'électrode d'IrO₂/Ti.

Elément chimique	Pourcentage atomique (%)
C	32,7
O	16,5
F	35,5
S	0,8
Ti	1,5
Ir	13,0
Total	100,0

Une fois les propriétés microstructurales de l'électrode d'IrO₂/Ti étudiées, il convient également de sonder ses caractéristiques d'un point de vue électrochimique.

2.3- Caractérisations électrochimiques

Les tests électrochimiques ont été réalisés dans la cellule à trois électrodes présentée dans le paragraphe 1.2.1 de ce chapitre ; l'électrolyte utilisé est de l'acide sulfurique 1 N ou 0,5 M dégazé à l'argon pendant 30 min (et donc exempt d'oxygène dissous) avant toute mesure électrochimique. Nous avons tout de même évalué la résistance ohmique qu'on aurait obtenue si l'électrolyte avait été de l'eau pure (18 MΩ).

2.3.1- Etude du comportement électrochimique de l'électrode commerciale d'IrO₂/Ti : courbe de voltammétrie cyclique

Dans un premier temps, l'électrode subit plusieurs cycles à 10 mV.s⁻¹ entre -0,2 V et 1,3 V vs. ERH afin d'activer l'électrode et d'éliminer d'éventuelles impuretés, tout en donnant une première indication sur la qualité et la stabilité du catalyseur. Une fois le voltammogramme stabilisé, le dernier voltammogramme est enregistré afin d'être exploité. La Figure 56 présente le voltammogramme cyclique enregistré à 10 mV.s⁻¹ dans la gamme -0,2 à 1,3 V vs. ERH.

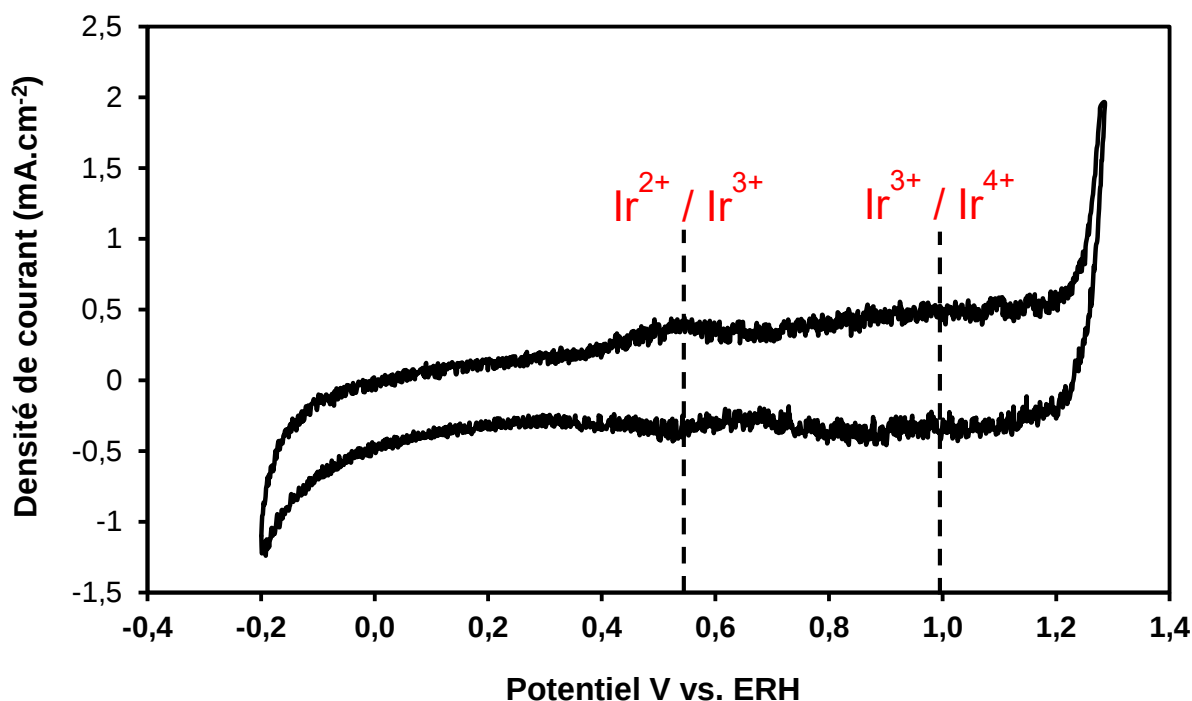


Figure 56 : Voltammogramme enregistré à 10 mV.s⁻¹ dans 0,5 M H₂SO₄ à 25 °C dans la gamme -0,2 V à 1,3 V vs. ERH.

Deux paires de pics redox anodiques et cathodiques réversibles sont observés à 0,55 V et 1 V vs. ERH environ. Ces courants faradiques sont liés à une variation du degré d'oxydation de l'iridium par la formation des hydroxydes de surface. Deux transitions sont décrites dans la littérature : la réaction redox $\text{Ir}^{2+}/\text{Ir}^{3+}$ à $\sim 0,6$ V vs. ERH et la réaction redox $\text{Ir}^{3+}/\text{Ir}^{4+}$ à 1 V vs. ERH [YUAN 2017]. Les densités de courant observées sont la somme des contributions faradiques et capacitatives liées à la formation de la double couche à l'interface électrode/électrolyte. Nous constatons que le début d'oxydation est autour de 1,3 V vs. ERH et la réaction de réduction des protons en hydrogène H_2 est aux alentours de -0,2 V vs. ERH (soit une différence de $1,3 - (-0,2) = 1,5$ V) qui est relativement élevé comparativement à la tension thermodynamique standard de la réaction d'oxydation de l'eau qui est de 1,23 V.

La réaction de dégagement d'oxygène (OER) se produit à une tension supérieure à la différence de potentiel thermodynamique (1,23 V) du fait de l'apparition de limitations cinétiques, également appelées surtensions de polarisation, qui provoquent une augmentation de la tension totale de cellule. Les principaux mécanismes responsables des augmentations de tension sont les surtensions d'activation et la chute ohmique [ROZAIN 2013].

- ❖ Les surtensions d'activation sont prédominantes à faibles densités de courant lorsque les réactions débutent.
- ❖ A plus fortes densités de courant, les surtensions ohmiques liées aux résistances électroniques et ioniques dans la cellule constituent la source la plus significative de dégradation des performances. Ces pertes sont causées par la résistance de la membrane Nafion® 212, la résistance de l'électrolyte liquide, la résistance des fils électriques mais aussi des résistances des couches catalytiques et de la couche de diffusion.

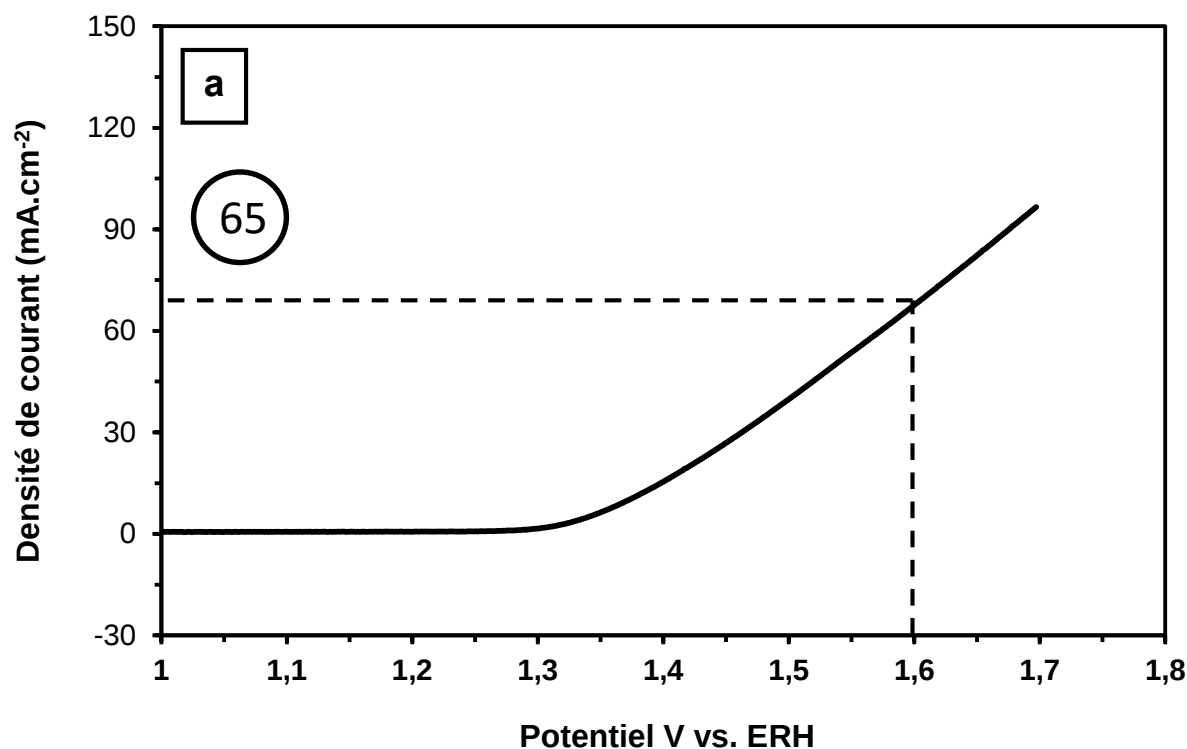
2.3.2- Evaluation des performances électrochimiques de l'électrode commerciale d'IrO₂/Ti : courbe de polarisation linéaire

Les propriétés électrocatalytiques de l'oxyde d'iridium pour la réaction d'oxydation de l'eau ont été étudiées. La Figure 57-a et la Figure 57-b présentent respectivement la courbe de polarisation linéaire et la courbe de polarisation normalisée par la masse de catalyseur IrO₂ en fonction de la tension appliquée.

Concernant la densité de courant (Figure 57-a), elle est constante entre 1 V et 1,25 V vs. ERH, et vaut environ $0,6 \text{ mA.cm}^{-2}$. Ce n'est qu'à partir de 1,3 V vs. ERH (confirmé en voltammétrie cyclique), que l'OER est déclenchée. En effet, l'électrode commerciale d'IrO₂/Ti étudiée est

tout aussi efficace que celle optimisée en laboratoire et présentée dans les travaux de K. B. Kokoh et al. [AUDICHON 2016] où la réaction d'oxydation de l'eau commence aux alentours de 1,35 V vs. ERH. A 1,6 V vs. ERH, la densité de courant atteint les 65 mA.cm⁻², valeur bien plus élevée que la densité de courant de l'électrode d'IrO₂ préparée par Hu et al. [HU 2014] qui n'ont obtenu qu'une densité de courant autour de 50 mA.cm⁻². Au-delà de 1,6 V vs. ERH, on a eu un dégagement plus intense d'oxygène à l'électrode de travail (IrO₂/Ti). Cela n'a pas perturbé la mesure, car la surface du catalyseur est tout le temps en contact avec électrolyte et les bulles d'oxygène sont parfaitement évacuées vu que le support est suffisamment poreux.

Lorsqu'on normalise la densité de courant par rapport à la masse de catalyseur (Figure 57-b), on obtient des densités de courant plus faibles (17 A.g⁻¹ IrO₂) car le chargement en catalyseur par unité de surface est très élevé (4 mg.cm⁻²). Afin de vérifier cette hypothèse nous avons effectué une coupe de quelques fibres de titane entourées du catalyseur puis observées par MEB. La Figure 58 présente une vue en coupe d'une fibre de titane entourée du catalyseur IrO₂. On constate qu'effectivement le chargement en catalyseur est très élevé (épaisseur autour de 5 µm), notablement plus élevé que les chargements communément rencontrés dans la littérature. Une erreur dans la procédure de fabrication de notre électrode est à l'origine de cette spécificité.



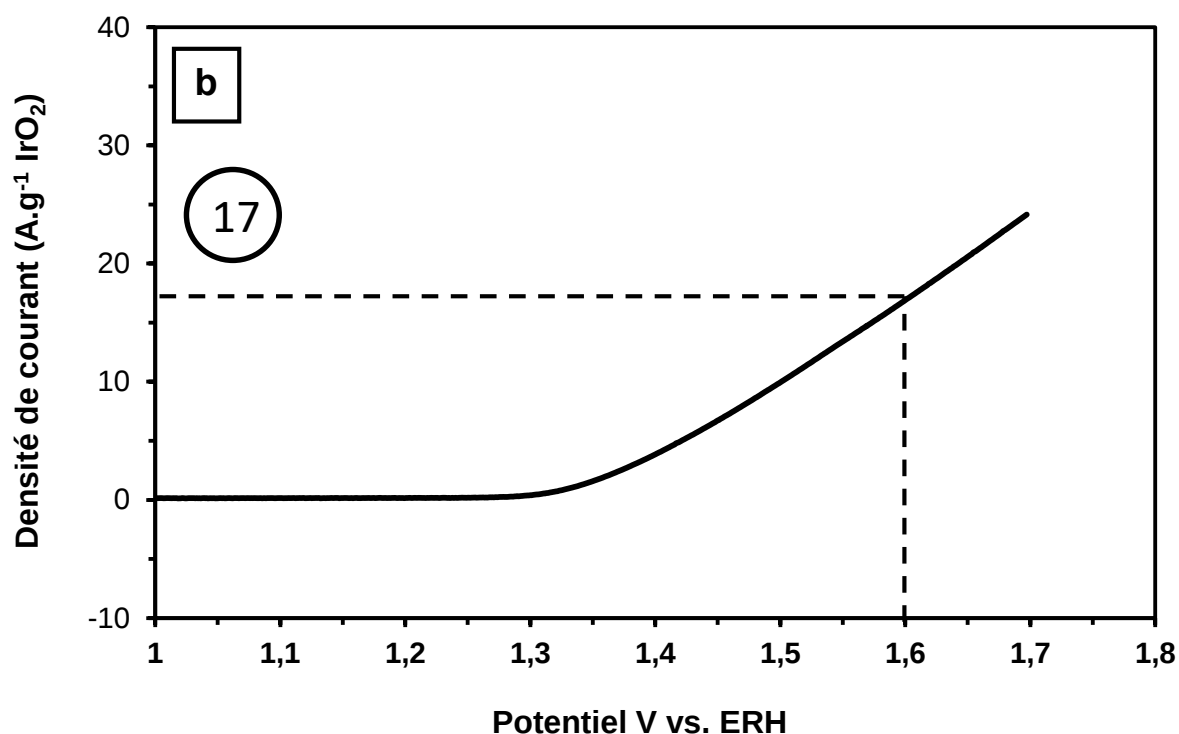


Figure 57 : Courbe de polarisation linéaire (a) et courbe de polarisation normalisée par la masse de catalyseur (b) enregistrées à 10 mV.s^{-1} dans $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ à 25°C dans la gamme 1 V à 1,7 V vs. ERH.

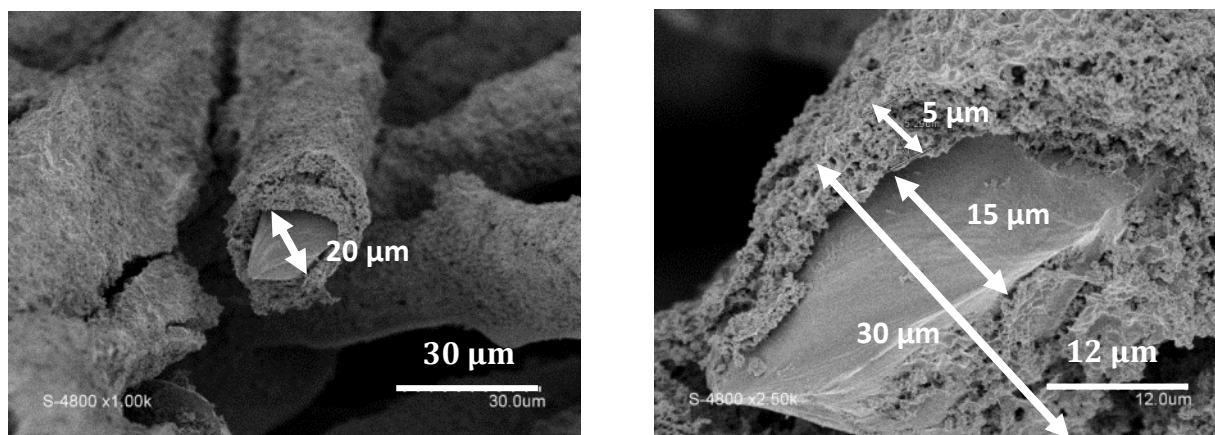


Figure 58 : Vue en coupe d'une fibre de titane entourée de catalyseur IrO_2 .

Intéressons-nous maintenant aux éléments limitants de la réaction d'oxydation de l'eau.

2.3.3- Mesure des résistances

Les deux principaux éléments limitants dans la réaction d'oxydation de l'eau sont : la résistance ohmique et la résistance au transfert de charge. Afin d'évaluer ces deux résistances,

des mesures d'impédance ont été réalisées par SIE, en faisant varier la fréquence entre 10 kHz et 100 mHz ; les résultats sont présentés sur la Figure 59.

Le Tableau 17 présente les résistances R_{Ω} et R_{ct} obtenues représentant respectivement : la résistance ohmique (électrolyte + oxyde + câbles + cellule) et la résistance au transfert de charge mesurées dans la gamme 1,2 V à 1,4 V vs. ERH c'est-à-dire pendant la réaction d'oxydation de l'eau. Ces résistances sont obtenues après modélisation des spectres d'impédance (Figure 59) avec le circuit électrique équivalent. Globalement, on a obtenu une résistance ohmique autour de 2,4 Ω représentée majoritairement par la résistance de l'électrolyte. Quant à la résistance au transfert de charge, elle reste relativement élevée entre 1,2 V et 1,25 V vs. ERH ; ce n'est qu'à partir de 1,275 à 1,3 V vs. ERH qu'elle diminue de façon drastique, ce qui confirme bien le début de la réaction d'oxydation de l'eau aux alentours de 1,3 V vs. ERH. Les résistances au transfert de charge obtenues sont bien inférieures à celles obtenues dans les travaux de K. B. Kokoh et al. [AUDICHON 2016], après démarrage de l'OER.

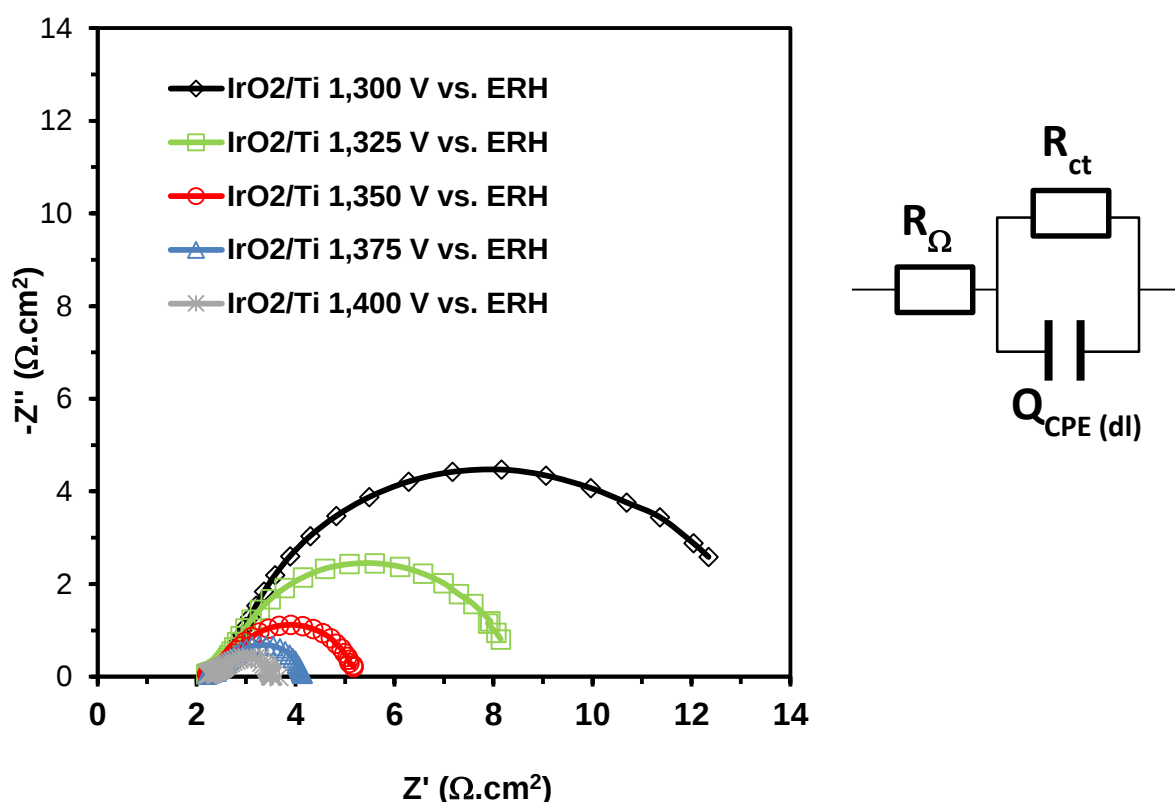


Figure 59 : Diagrammes de Nyquist pour l'électrode d'IrO₂/Ti enregistrés dans la gamme 1,3 V à 1,4 V vs. ERH pendant l'OER dans 0,5 M H₂SO₄ à 25 °C. Les marqueurs ($\diamond \square \circ \Delta$) correspondent aux points expérimentaux et les traits pleins (—) correspondent à la modélisation.

Tableau 17 : Résistances ohmiques R_{Ω} et résistances au transfert de charge R_{ct} obtenues après modélisation du diagramme de Nyquist par le circuit équivalent.

Potentiel (V vs. ERH)	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
1,200	2,3	850,2
1,250	2,4	154,9
1,275	2,3	49,2
1,300	2,4	12,2
1,325	2,3	6,4
1,350	2,5	2,7
1,375	2,4	1,7
1,400	2,4	1,1

Nous avons également évalué la résistance ohmique qu'on aurait obtenue si l'électrolyte avait été de l'eau ultra-pure (18 M Ω). Le diagramme de Nyquist de l'électrode IrO₂/Ti dans de l'eau ultra-pure est représenté à la Figure 60. La résistance ohmique obtenue avec de l'eau pure comme électrolyte est comparée à celle obtenue avec de l'eau acide (0,5 M H₂SO₄) et les valeurs sont récapitulées dans le Tableau 18. La résistance ohmique obtenue avec de l'eau pure est 230 fois plus élevée que celle obtenue avec de l'eau acide. Cela justifie le choix d'étudier l'électrolyse de l'eau en milieu acide.

Tableau 18 : Résistances ohmiques de l'électrode d'IrO₂/Ti induites par l'eau acide (0,5 M H₂SO₄) et l'eau ultra-pure.

Electrolyte	R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
0,5 M H ₂ SO ₄	2,4
Eau ultra-pure (système de purification Milli-Q [®] , Millipore)	550

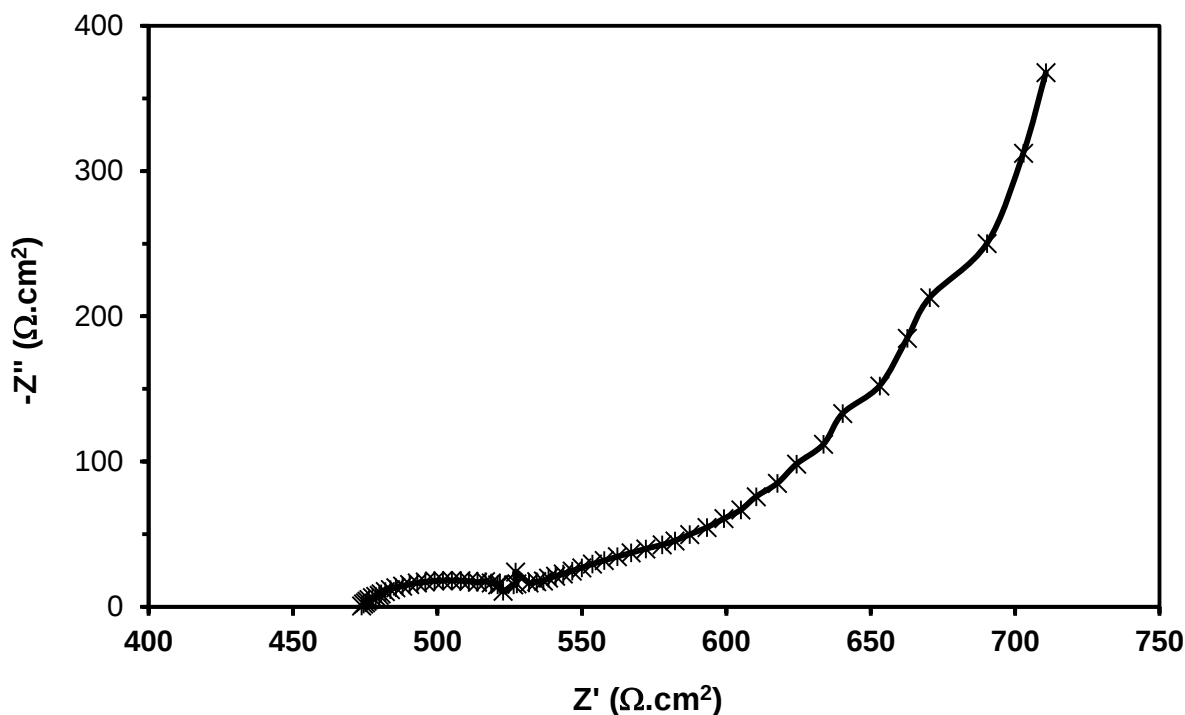


Figure 60 : Diagramme de Nyquist pour l'électrode d'IrO₂/Ti enregistré à 1,3 V vs. ERH dans de l'eau ultra-pure à 25 °C.

2.3.4- Courbes de polarisation corrigées

Les courbes de polarisation ont été corrigées en soustrayant aux courbes initiales, les contributions faradiques et capacitives liées à la réaction d'oxydation de l'iridium et la résistance ohmique déterminées dans les paragraphes 2.3.1 et 2.3.3. On obtient les courbes de polarisation de la Figure 61.

Après avoir corrigé les courbes de polarisation, les densités de courant à 1,6 V vs. ERH propres à la réaction d'oxydation de l'eau sont désormais respectivement de 95 mA.cm⁻² (Figure 61-a) et 25 A.g⁻¹ IrO₂ (Figure 61-b) plutôt que 65 mA.cm⁻² (Figure 57-a) et 17 A.g⁻¹ IrO₂ (Figure 57-b) annoncées dans le paragraphe 2.3.2. Soit une perte en densité de courant de près de 30 % dues aux chutes ohmiques au potentiel considéré.

Au regard de la densité de courant de 95 mA.cm⁻² à 1,6 V vs. ERH (Figure 61-a), nous pouvons dire que l'électrode commerciale d'IrO₂/Ti étudiée est deux fois plus efficace que l'électrode d'IrO₂ préparée dans les travaux de Hu et al. [HU 2014].

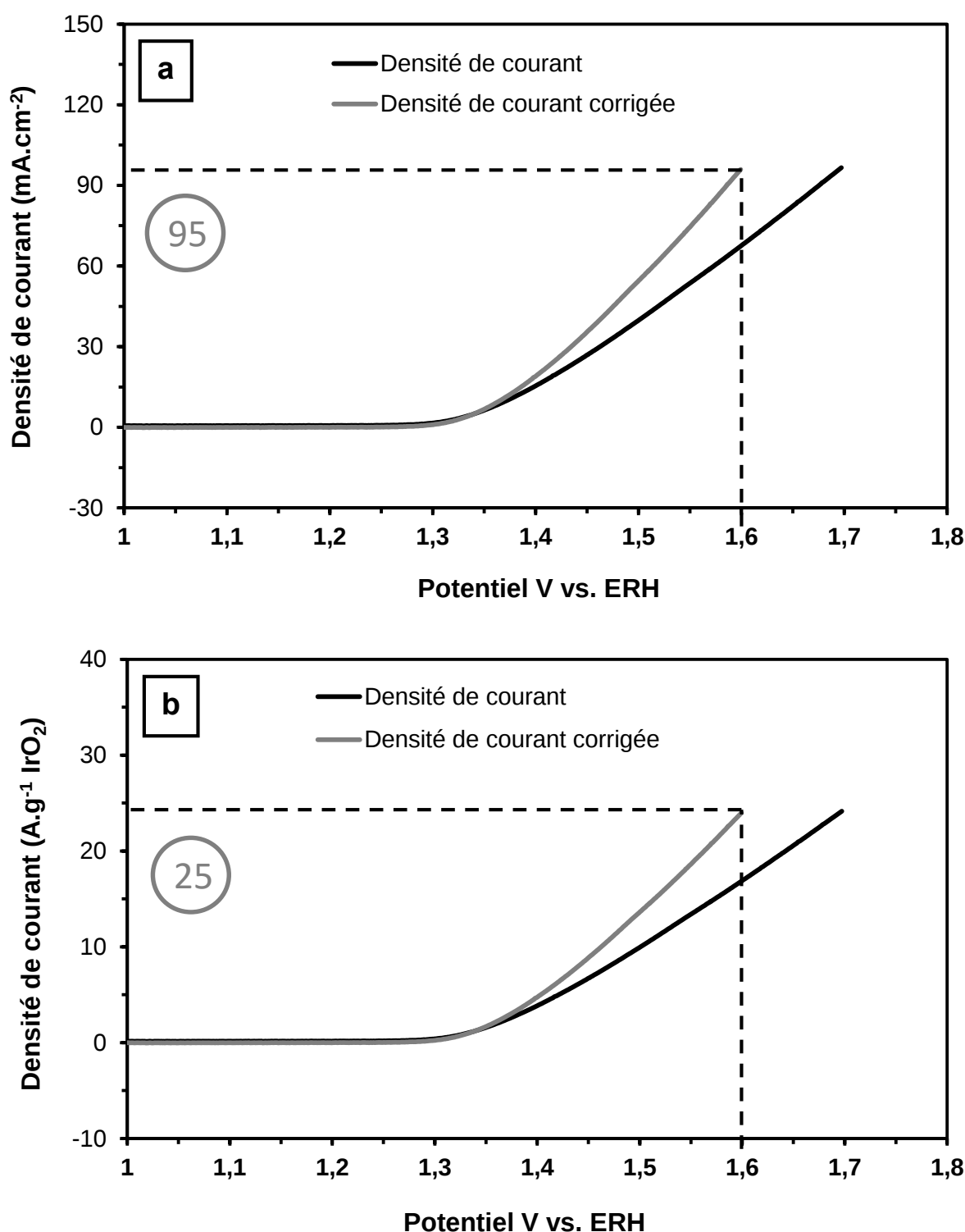


Figure 61 : Courbe de polarisation linéaire corrigée (a) et courbe de polarisation normalisée par la masse de catalyseur corrigée (b) enregistrées à 10 mV.s⁻¹ dans 0,5 M H₂SO₄ à 25 °C dans la gamme 1 V à 1,7 V vs. ERH.

En conclusion, bien que l'électrode d'IrO₂/Ti commerciale soit très chargée en catalyseur, elle reste compétitive car elle permet d'atteindre des densités de courant environ 2 fois plus

élevées que les densités de courant des électrodes d'IrO₂ habituellement rencontrées dans la littérature, du fait de sa surface spécifique élevée.

Une fois la cinétique de la réaction électrochimique d'oxydation de l'eau à la surface de l'électrode étudiée, il faut évaluer la stabilité de l'électrode dans le temps.

2.3.5- Tests de stabilité de l'électrode d'IrO₂/Ti

Pour évaluer la stabilité de l'électrode dans le temps, nous avons imposé au système une tension fixe de 1,6 V vs. ERH et enregistré l'évolution de la densité de courant en fonction du temps (Figure 62). Au-delà de 4 h de fonctionnement, la densité de courant semble être stabilisée. Au bout de 5 h de temps, l'électrode d'IrO₂/Ti conserve au moins 60 % de ses performances catalytiques initiales (passage de 60 mA.cm⁻² à 35 mA.cm⁻² environ). Cela est très bien dans la mesure où la plupart des électrodes d'IrO₂ présentées dans la littérature perdent jusqu'à 50 % de leurs performances au bout du même temps d'électrolyse [HU 2014] et par la suite, on a un état stationnaire.

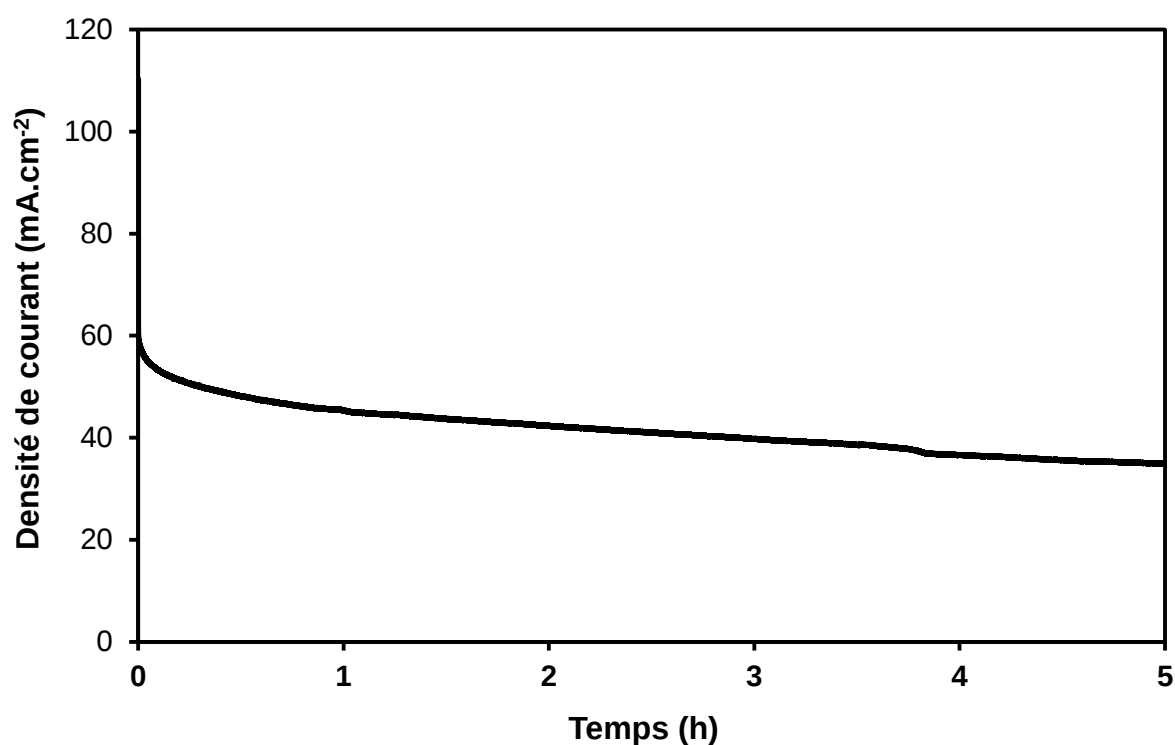


Figure 62 : Chronoampérométrie de l'électrode commerciale d'IrO₂/Ti dans 0,5 M H₂SO₄ à 25 °C à un potentiel de 1,6 V vs. ERH pendant 5 h de temps.

3- Conclusion

L'électrode commerciale d'IrO₂/Ti a été caractérisée d'un point de vue structural et fonctionnel. Elle est constituée d'une couche de catalyseur IrO₂ déposée sur un support poreux constitué de fibres métalliques de titane. Il s'avère que cette électrode présente de bonnes propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de l'OER. En effet, de par sa grande surface spécifique, elle permet d'atteindre des densités de courant autour de 95 mA.cm⁻² à 1,6 V vs. ERH. Enfin, grâce au test de chronoampérométrie, nous avons démontré la bonne stabilité de cette électrode vis-à-vis de l'électrolyse en milieu acide. Cette électrode est donc tout à fait adaptée à une intégration en cellule d'électrolyse étudiée dans le chapitre suivant.

Chapitre 2 : Mise en œuvre et caractérisation de la cellule d'électrolyse

Le présent chapitre a pour objectif de caractériser la cellule d'électrolyse intégrant la membrane phosphonique plasma. Avant cela, il s'agit de présenter le dispositif expérimental (cellule d'électrolyse) ainsi que les conditions opératoires et les différentes techniques de caractérisation électrochimiques ayant permis de caractériser la cellule d'électrolyse (à l'exception de celles déjà décrites dans le chapitre 1).

1- Description de la cellule d'électrolyse et des conditions opératoires afférentes

La cellule d'électrolyse utilisée dans ces travaux est une cellule d'électrolyse à deux compartiments. Elle est constituée d'une anode commerciale d'IrO₂/Ti, d'une cathode de carbone platiné Pt-C et de la membrane phosphonique PECVD déposée sur le Nafion[®] 212 qui est insérée entre les compartiments anodique et cathodique remplis d'une solution acide. Bien qu'il aurait été préférable de le positionner côté cathode (à visée d'étanchéité vis-à-vis de l'hydrogène), le dépôt phosphonique fait face à l'anode car il sera directement déposé sur l'anode dans l'AME tout solide envisagé dans les travaux futurs. La photographie et le schéma de principe de la cellule d'électrolyse sont présentés respectivement sur la Figure 63 et la Figure 64. Les deux électrodes sont distantes de 15 cm et reliées à l'appareil de mesure électrochimique par le biais de fils d'or car l'or est résistant à l'oxydation en milieu acide et a une faible résistance électronique.

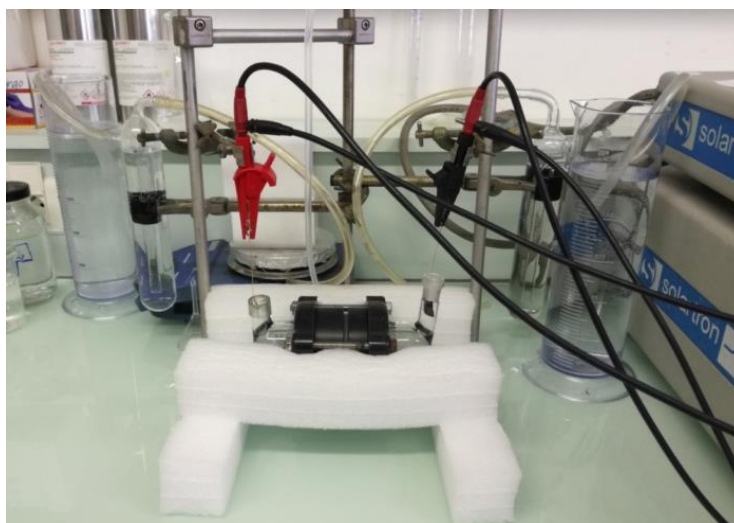


Figure 63 : Photographie de la cellule d'électrolyse à deux compartiments.

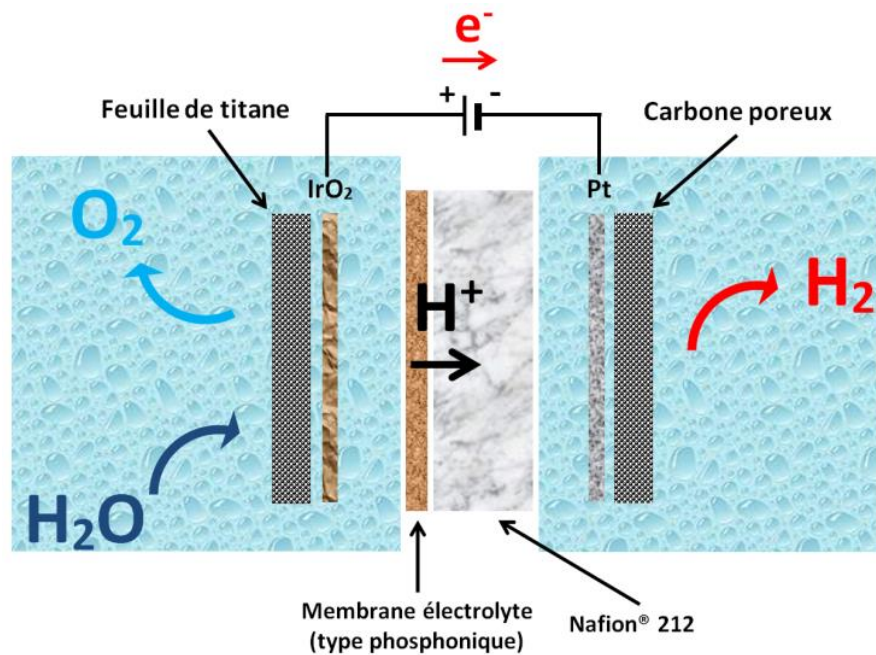


Figure 64 : Schéma de principe de la cellule d'électrolyse à deux compartiments.

1.1- Matériaux d'électrodes

Les électrodes sont le siège des réactions électrochimiques. Elles sont composées d'une couche de matériau catalytique (catalyseurs + ionomère dans certains cas) et d'une couche de diffusion. La couche de diffusion est utilisée pour faciliter le transport des réactifs et des produits tout en permettant le passage du courant électrique.

Le choix des catalyseurs nécessite la prise en compte de plusieurs facteurs [ROZAIN 2013] :

- L'activité catalytique vis-à-vis des réactions concernées.
- La stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte et des produits de la réaction.
- La stabilité électrochimique en fonction du potentiel des électrodes.
- Le coût.
- La facilité à former des dépôts homogènes et adhérents ayant des surfaces spécifiques importantes.
- La stabilité mécanique sous fort dégagement gazeux.
- La conductivité électronique.
- La sensibilité à l'empoisonnement.
- La morphologie (taille des cristaux, cristallinité, réseaux, etc).

D'un point de vue thermodynamique, l'électrolyse de l'eau peut être réalisée à partir de 1,23 V (tension de cellule) dans les conditions standards de température et de pression.

Cependant, les potentiels de fonctionnement sont toujours supérieurs à cette valeur idéale à cause de l'apparition de différentes surtensions. Ainsi, les tensions réelles de fonctionnement sont comprises entre 1,4 et 2 V (tension de cellule) [ROZAIN 2013] ce qui impose de fortes contraintes dans le choix des matériaux. La problématique du choix des matériaux n'est donc pas la même à l'anode et à la cathode puisque les potentiels des électrodes sont différents à savoir : supérieurs à 1,4 V vs. ERH à l'anode et inférieurs à 0 V vs. ERH à la cathode. C'est pour cette raison que nous avons choisi comme anode pour notre cellule d'électrolyse, une électrode d'IrO₂/Ti et une cathode de carbone platiné Pt-C. La caractérisation de l'anode a fait l'objet du chapitre précédent.

La cathode de carbone platiné Pt-C quant à elle est constituée d'une couche de platine déposée par pulvérisation cathodique sur un support de carbone commercial poreux E-Tek® (de ElectroChem, Inc.). Cette électrode préparée à l'IEM a fait l'objet d'une étude paramétrique (menées conjointement par Loraine Youssef, doctorante à l'IEM, et moi) dont les résultats sont présentés en Annexe et c'est l'électrode optimisée suite à cette étude qui a été choisie pour intégration en cellule d'électrolyse. La surface de la cathode est la même que celle de l'anode à savoir $1,75 \times 1,2 = 2,1 \text{ cm}^2$.

1.2- Membrane électrolyte

La membrane sert à la fois d'électrolyte à conduction ionique et de séparateur des gaz produits par la réaction d'électrolyse. La membrane électrolyte de notre cellule d'électrolyse est constituée de la membrane phosphonique PECVD ayant fait l'objet d'optimisation (voir partie II du manuscrit), déposée sur une membrane Nafion® 212 car les membranes plasma ne sont pas auto-supportées. Le diamètre de la membrane est de 2,7 cm mais l'orifice entre les deux compartiments de la cellule n'est que de 2 cm de diamètre, ce qui correspond à une surface utile de la membrane de 3,1 cm².

1.3- Conditions opératoires

L'eau pure étant très faiblement conductrice, la présence d'ions est nécessaire pour s'affranchir des fortes résistances lors de son électrolyse. Afin d'avoir une solution aqueuse ionique, on utilise donc une solution acide, basique ou neutre. Dans notre cas il s'agit de l'électrolyse de l'eau en milieu acide et la solution acide choisie est un mélange eau + acide sulfurique H₂SO₄ de concentration 0,5 M. A l'anode, l'eau est oxydée en dioxygène et en protons tout en fournissant des électrons. Les ions SO₄²⁻ dits spectateurs ne participent pas à la

réaction. Avant chaque campagne d'analyse électrochimique, la solution 0,5 M H_2SO_4 est introduite dans chaque compartiment de la cellule électrochimique, puis, nous faisons buller de l'argon pendant 30 min à l'intérieur de la solution, compartiment après compartiment afin de vider complètement l'électrolyte liquide de l'oxygène dissout et de saturer la solution en argon.

Nous décrivons par la suite l'ensemble des techniques de caractérisation ayant été utilisées pour caractériser les différents éléments de la cellule électrochimique.

2- Techniques de caractérisation électrochimique et d'identification des gaz formés

Comme pour le cas de la cellule à trois électrodes (paragraphe 1.2, chapitre 1 de cette même partie III), les tests électrochimiques ont été effectués à l'aide d'un analyseur de réponse en fréquence Solartron[®] 1260 couplé à un potentiostat Solartron[®] 1287. Plusieurs diagnostics ont été mis en place à savoir : la voltammétrie linéaire (ou polarisation linéaire), la spectroscopie d'impédance électrochimique et la chronopotentiométrie (ou mode galvanostatique). Les gaz formés aux électrodes ont quant à eux été caractérisés par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG). Ces techniques sont présentées ci-dessous.

2.1- Voltammétrie linéaire ou polarisation linéaire

Nous ne décrivons pas de nouveau cette technique car elle a déjà été décrite dans le paragraphe 1.2.2, chapitre 1 de cette partie III. Il faut tout de même noter que l'OER sur l'électrode d' IrO_2/Ti a été étudiée en cellule d'électrolyse en partant du potentiel initial de 1 V vs. Cathode et en montant jusqu'à 2,5 V vs. Cathode avec une vitesse de 10 mV.s^{-1} .

2.2- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Nous ne décrivons pas de nouveau le principe de la SIE, car elle a déjà été présentée dans le paragraphe 2.3.2, chapitre 1 de la partie II du manuscrit. Il faut tout de même noter que les mesures de SIE ont été réalisées à température ambiante en faisant varier la fréquence dans la gamme 10 kHz à 100 mHz.

2.3- Chronopotentiométrie ou mode galvanostatique

Ce type d'analyse consiste à imposer un courant fixe et d'enregistrer les variations du potentiel au cours du temps. Elle permet de contrôler la stabilité de l'ensemble électrodes +

électrolyte en cellule électrochimique. Nous avons testé différents courants à savoir : 10 mA, 30 mA et 50 mA.

2.4- Caractérisation des gaz formés par CPG

La composition chimique des gaz produits lors de l'électrolyse de l'eau peut être sondée par chromatographie gazeuse. La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode de séparation dont les principes généraux sont les mêmes que ceux énoncés pour la chromatographie en général, c'est-à-dire fondés sur la migration différentielle des constituants du mélange à analyser au travers d'un substrat choisi. La particularité du procédé est d'opérer en totalité sur des produits volatilisés, ce qui implique de maintenir une température minimale convenable, mais sans qu'il y ait volatilisation du substrat, et de travailler en circuit étanche aux gaz [TRANCHANT 1996].

❖ Principe de la chromatographie en phase gazeuse

Les mesures de chromatographie en phase gazeuse ont été réalisées à l'aide d'un chromatographe Perkinelmer Clarus 400 couplé à un spectromètre de masse Perkinelmer Clarus 600 T. Ses caractéristiques sont les suivantes :

- Colonne : ShinCarbon ST, 100/120 mesh 2m, 1mm ID micropacked
- Température injecteur : 100 °C
- Gaz vecteur : Hélium
- Débit du gaz vecteur : 10 mL/min
- Température du four : 40 °C (maintien pendant 3 min) jusqu'à 200 °C à 8 °C/min (maintien pendant 10 min)
- Volume d'échantillon : 100 µL

Son schéma de principe est présenté à la Figure 65.

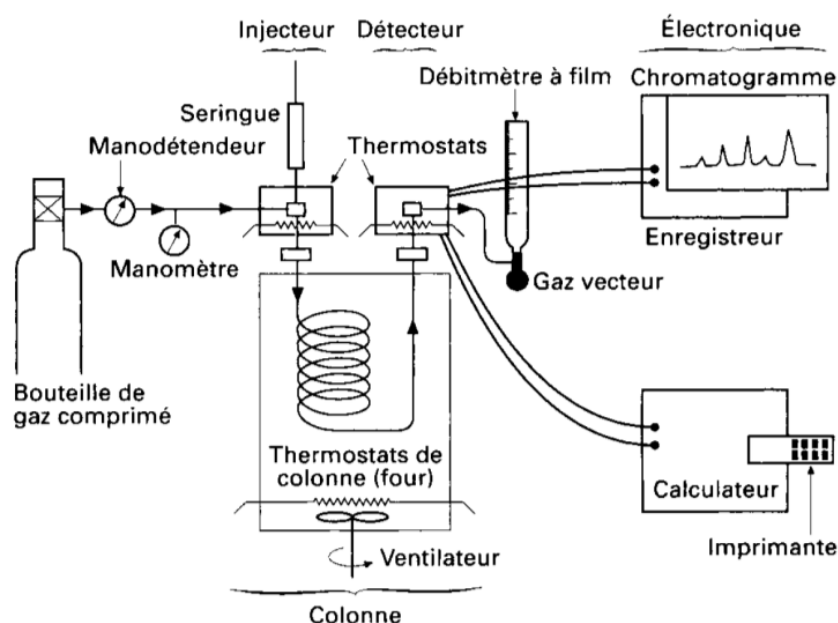


Figure 65 : Schéma de principe du chromatographe.

La CPG repose sur l'équilibre de partage des analytes entre une phase stationnaire et une phase mobile gazeuse. La séparation des analytes repose sur la différence d'affinité de ces composés pour la phase mobile et pour la phase stationnaire. Le mélange sous forme gazeuse à analyser est transporté à travers une colonne renfermant une substance liquide ou solide qui constitue la phase stationnaire. Le transport se fait à l'aide d'un gaz inerte, appelé « gaz vecteur », (l'hélium dans notre cas) qui constitue la phase mobile. Le partage est un équilibre dynamique entre l'analyte A dans la phase stationnaire A (phase stationnaire) et le même analyte dans la phase mobile A (phase mobile) : $A \text{ (phase stationnaire)} \rightleftharpoons A \text{ (phase mobile)}$ [GEORGE 2017].

Le coefficient de partage K est la constante d'équilibre associée à cet équilibre.

Plus la molécule a d'affinité pour la phase stationnaire, moins elle est entraînée par le gaz vecteur et donc plus elle est retenue sur la colonne. Ainsi, sur colonne polaire, les analytes apolaires sortent en premier, alors que sur colonne apolaire, les analytes polaires sortent en premier. Par ailleurs, plus la température est haute, plus on déplace l'équilibre de partage vers A (phase mobile), et donc plus l'analyte A est entraîné par le gaz vecteur.

❖ *Protocole de la mesure*

Avant chaque test de production d'hydrogène et d'oxygène, les compartiments anodiques et cathodiques sont fermés de façon étanche grâce aux bouchons à jupes. Deux aiguilles sont introduites dans chaque compartiment afin d'effectuer un balayage d'hélium pendant 15 min

dans le but de vider complètement les compartiments de tout air qui s'y trouvait. Une fois les gaz produits dans chaque compartiment de la cellule d'électrolyse (pendant 35 min), un volume de 100 μL de gaz à analyser est prélevé puis injecté à l'intérieur de la colonne du chromatographe pour analyse. Les analytes ayant des coefficients de partage différents, leurs durées de parcours dans la colonne sont donc différentes. Ainsi les analytes se séparent puis sortent de la colonne les uns après les autres. La durée entre la date d'injection et celle de sortie de la colonne d'un analyte A est son « temps de rétention ».

3- Résultats des caractérisations électrochimiques en cellule d'électrolyse à deux compartiments

Trois différentes configurations de cellule d'électrolyse ont été testées dans le but de comparer les performances de la cellule avec ou sans la membrane polymère plasma de type phosphonique :

- Cellule 1 : IrO_2 /membrane Nafion[®] 212/Pt-C.
- Cellule 2 : IrO_2 /membrane phosphonique (continue)-Nafion[®] 212/Pt-C.
- Cellule 3 : IrO_2 /membrane phosphonique (pulsée [DC = 50%])-Nafion[®] 212/Pt-C.

Dans un premier temps, nous présenterons les courbes de polarisation ainsi que les mesures de résistance. Dans un second temps sont abordés le test de stabilité des différentes cellules et la caractérisation des gaz générés lors de l'OER et l'HER (HER pour Hydrogen Evolution Reaction). Les gaz produits sont qualifiés par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

3.1- Evaluation des performances électrochimiques

3.1.1- Courbe de polarisation de la cellule 1

Pour rappel, la cellule 1 est : IrO_2 /membrane Nafion[®] 212/Pt-C à savoir la cellule électrochimique sans membrane phosphonique plasma. La Figure 66 présente la courbe de polarisation linéaire en fonction de la tension de cellule appliquée. La tension de cellule correspond à la différence de potentiel entre l'anode et la cathode. Nous constatons que la réaction d'oxydation de l'eau commence aux alentours de 1,6 V vs. Cathode. Ceci est tout à fait cohérent et en accord avec les résultats des caractérisations électrochimiques réalisées sur l'électrode commerciale d' IrO_2 (chapitre 1 de cette partie III).

Il est difficile de comparer les performances de notre cellule à celles de la littérature du fait des conditions d'expérience, de configuration et de taille des dispositifs qui ne sont jamais les

mêmes. Les densités de courant obtenues dans notre cellule (10 mA.cm^{-2} à $1,8 \text{ V}$ vs. Cathode) sont beaucoup plus faibles (d'un facteur 50) que celles obtenues dans un AME de type IrO_2 /membrane Nafion[®]/Pt-C par Siracusano et al. [SIRACUSANO 2013]. Cela est certainement dû aux résistances ohmiques induites par la distance inter-électrodes (15 cm) et le contact entre le fil d'or et les électrodes. Cela justifie d'autant plus l'intérêt final du projet qui consiste à intégrer les membranes phosphoniques PECVD dans un AME tout plasma (voir perspectives de ces travaux de thèse en fin de manuscrit).

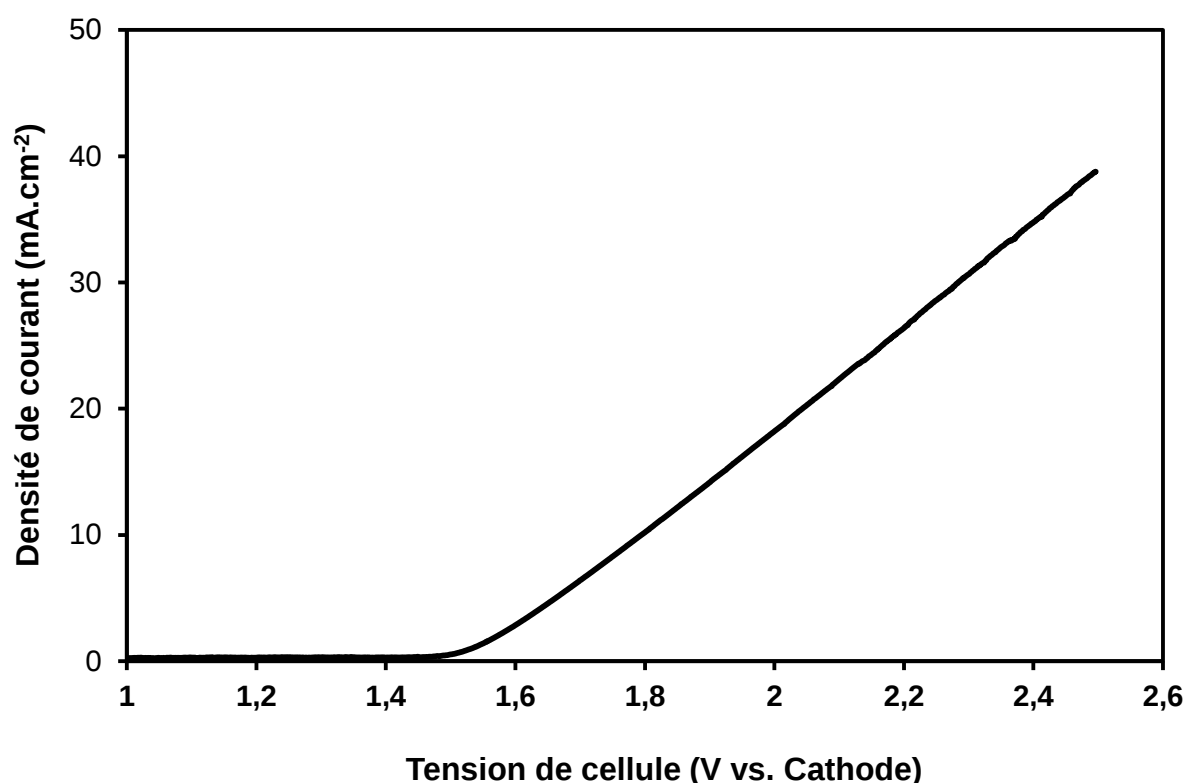


Figure 66 : Courbe de polarisation linéaire de la cellule 1 enregistrée à 10 mV.s^{-1} dans $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ à 25°C dans la gamme 1 V à $2,5 \text{ V}$ (tension de cellule).

Par la suite, nous avons testé les performances de la cellule avec des dépôts de membrane phosphonique sur Nafion[®] 212 et comparé aux performances de la cellule sans dépôt de membrane phosphonique.

3.1.2- Courbes de polarisation des cellules 2 et 3

Pour rappel, les cellules 2 et 3 sont les cellules contenant les membranes phosphoniques PECVD, on a :

- ❖ Cellule 2 : IrO_2 /membrane phosphonique (continue)-Nafion[®] 212/Pt-C
- ❖ Cellule 3 : IrO_2 /membrane phosphonique (pulsée [$DC = 50\%$])-Nafion[®] 212/Pt-C

La Figure 67 présente les courbes de polarisation des cellules 2 et 3 (avec membranes phosphoniques) qui sont comparées à la courbe de polarisation de la cellule 1 (sans membrane phosphonique). Il ressort que les performances des cellules 2 et 3 sont assez proches. Cela est justifié par le fait que les conductivités protoniques et les résistances spécifiques des deux membranes PECVD sont du même ordre de grandeur (voir paragraphe 3.3, chapitre 2 de la partie II du manuscrit). Nous aurions probablement mieux distingué l'influence du dépôt phosphonique PECVD en mode pulsé sur les performances électrochimiques de la cellule d'électrolyse, si nous avions travaillé avec un AME. Car, avec l'AME, nous aurions eu absence des contributions liées aux chutes ohmiques.

Lorsqu'on compare les performances des cellules électrochimiques avec membrane phosphonique à celle sans membrane phosphonique, on constate un écart assez faible entre les densités de courants. Cela prouve que les membranes phosphoniques PECVD ne sont pas limitantes vis-à-vis de l'électrolyse de l'eau, preuve que la couche plasma phosphonique est tout aussi propice au transport protonique que la membrane Nafion[®]. Ceci n'est pas étonnant étant donnée la compétitivité des membranes phosphoniques plasma démontrée dans la partie II, d'une part en termes de résistance spécifique au transport protonique, d'autre part en termes de capacité de sorption et de rétention d'eau.

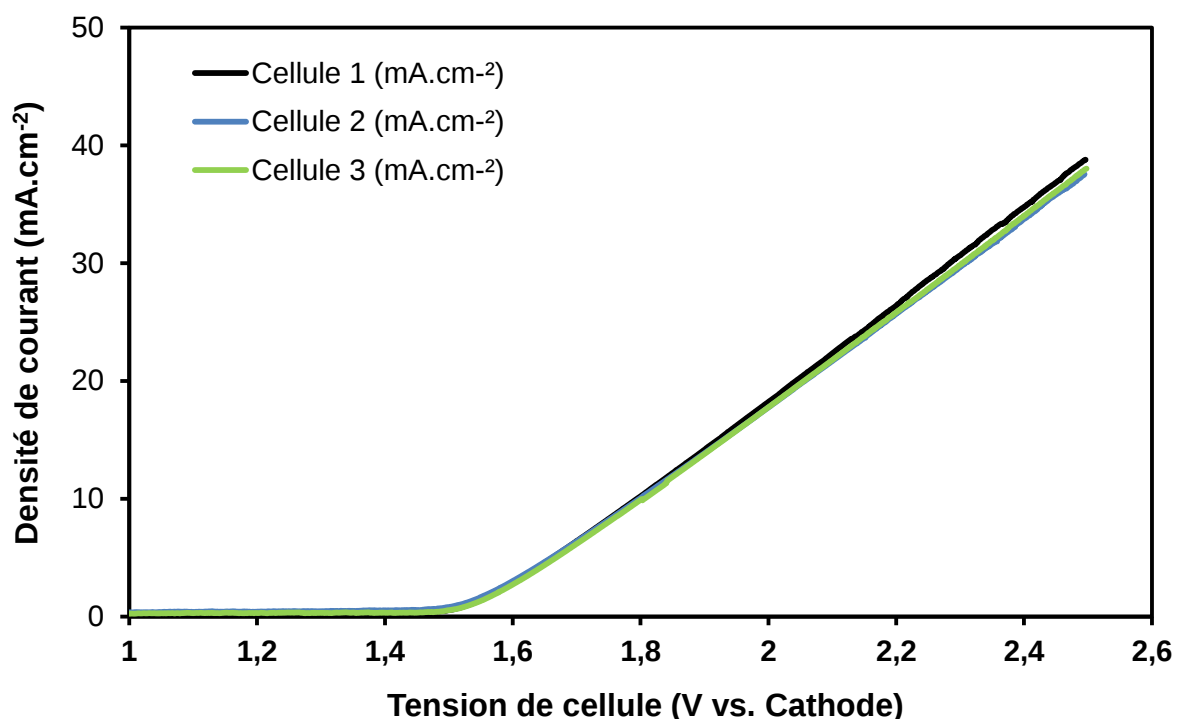


Figure 67 : Comparaison des courbes de polarisation linéaire des cellules 1, 2 et 3 enregistrées à 10 mV.s^{-1} dans $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ à 25°C dans la gamme 1 V à 2,5 V (tension de cellule).

3.2- Mesure des résistances

Afin d'évaluer la résistance ohmique et la résistance au transfert de charge qui sont les deux principales limitations des réactions électrochimiques en cellule d'électrolyse, des mesures d'impédance ont été réalisées par SIE, en faisant varier la fréquence entre 10 kHz et 100 mHz. Les résultats des mesures de la cellule 1 uniquement sont présentés à la Figure 68 et ceux de l'ensemble des cellules 1, 2 et 3 sont récapitulés dans le Tableau 19 et le Tableau 20. R_{Ω} et R_{ct} représentent respectivement : la résistance ohmique (électrolytes + oxydes + câbles + cellule) et la résistance au transfert de charge mesurées dans la gamme 1,5 V à 1,9 V vs. Cathode.

Ces résistances sont obtenues après modélisation des spectres d'impédance avec le circuit équivalent tel que représenté à la Figure 68.

Globalement, on a obtenu une résistance ohmique autour de 22,9 Ω dans le cas de la cellule 1, cas sans membrane phosphonique (Tableau 19). Un calcul théorique de la résistance ohmique de l'électrolyte liquide (non présenté dans le manuscrit) donne une valeur de résistance comparable et permet donc de dire que la chute ohmique obtenue expérimentalement est essentiellement liée à la résistance de l'électrolyte liquide. La résistance ohmique de la membrane électrolyte Nafion[®] est donc quasi négligeable. En effet, elle est d'environ 0,065 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour une membrane Nafion[®] 212 à 25 °C et 100 % d'humidité relative d'après Rozain et al. [ROZAIN 2013]. La résistance ohmique est légèrement plus élevée dans le cas des cellules 2 et 3 (cas avec membranes phosphoniques) tout simplement à cause de l'ajout de la couche phosphonique plasma au système mais reste néanmoins négligeable devant la résistance ohmique de l'électrolyte liquide. Dans tous les cas, ces résistances sont environ 10 fois supérieures à la résistance ohmique obtenue en cellule d'électrolyse à 3 électrodes (chapitre 1 de cette même partie III) du fait d'une distance inter-électrodes nettement plus grande, et près de 100 fois supérieures à celle obtenue dans les travaux de Siracusano et al. [SIRACUSANO 2013] et Lee et al. [Lee 2016] pour des AME solides de type IrO₂/membrane Nafion[®]/Pt-C. Cela justifie une fois de plus, l'intérêt d'envisager un AME « tout solide » afin de réduire les pertes de performance dues aux chutes ohmiques.

Quant à la résistance au transfert de charge (Tableau 20), elle reste relativement élevée entre 1,5 V et 1,55 V vs. Cathode dans les trois cas de cellule (avec ou sans membrane phosphonique) et ce n'est qu'à partir de 1,575 V vs. Cathode que la résistance au transfert de charge diminue de façon drastique, ce qui confirme bien le début de la réaction d'oxydation de l'eau aux alentours de 1,6 V vs. Cathode énoncé dans la partie 3.1 de ce chapitre. De plus,

elle est du même ordre de grandeur dans les trois types de cellule d'électrolyse (avec ou sans membrane phosphonique). Cela confirme une fois de plus que les membranes phosphoniques PECVD ne sont pas limitantes vis-à-vis de l'électrolyse de l'eau.

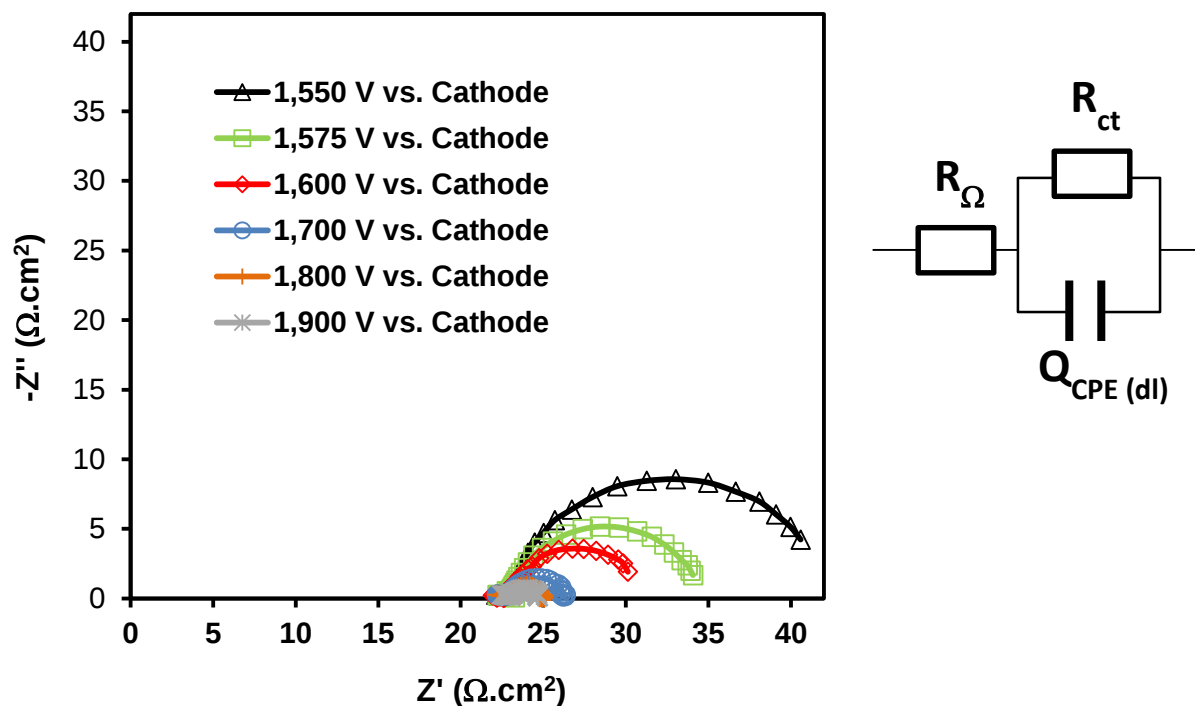


Figure 68 : Diagrammes de Nyquist de la cellule 1 enregistrés dans la gamme 1,55 V à 1,9 V vs. Cathode dans 0,5 M H₂SO₄ à 25 °C. Les marqueurs ($\Delta \square \diamond \circ | *$) correspondent aux points expérimentaux et les traits pleins (—) correspondent à la modélisation.

Tableau 19 : Résistances ohmiques R_{Ω} des cellules 1, 2 et 3 obtenues après modélisation du diagramme de Nyquist par le circuit équivalent.

Potentiel (V vs. Cathode)	R_{Ω} cellule 1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{Ω} cellule 2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{Ω} cellule 3 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
1,500	22,5	23,4	23,2
1,525	23,2	23,4	23,2
1,550	23,0	23,3	23,2
1,575	23,0	23,3	23,2
1,600	22,9	23,2	23,2
1,700	22,9	23,4	23,4
1,800	22,8	23,4	23,3
1,900	23,1	23,8	23,6

Tableau 20 : Résistances au transfert de charge R_{ct} des cellules 1, 2 et 3 obtenues après modélisation du diagramme de Nyquist par le circuit équivalent.

Potentiel (V vs. Cathode)	R_{ct} cellule 1 ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} cellule 2 ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} cellule 3 ($\Omega.cm^2$)
1,500	102,3	93	109,4
1,525	38,5	36,5	44,6
1,550	19,2	19,3	21,8
1,575	11,5	11,9	12,9
1,600	8,4	8,5	8,8
1,700	3,6	3,7	3,4
1,800	2,3	2,4	2,2
1,900	1,7	1,7	1,7

Par la suite nous avons testé la stabilité des différentes cellules d'électrolyse en condition de production d'hydrogène. Les gaz produits (O_2 à l'anode, H_2 à la cathode) ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

3.3- Stabilité des cellules électrochimiques vis-à-vis de l'OER et HER et composition des gaz produits

La Figure 69 présente les courbes de chronopotentiométrie (ou mode galvanostatique) des trois cellules d'électrolyse à différents courants : 10 mA, 30 mA et 50 mA. On constate dans tous les cas que la tension de cellule atteint un état stationnaire d'électrolyse très rapidement. Par la suite l'augmentation du potentiel avec le temps est très faible voir insignifiant. Ce qui veut dire que l'ensemble électrodes+électrolyte est très stable. En augmentant le courant, c'est-à-dire en passant de 10 mA à 30 mA puis 50 mA, on a augmentation du potentiel. Le potentiel (U_{cell}) étant directement lié à l'énergie consommée (W_e), par l'équation Eq. 46 [LAMY 2014], il faudrait travailler de préférence à des potentiels bas pour ainsi consommer moins d'énergie.

$$W_e \text{ (en kWh/Nm}^3\text{)} = \frac{\tilde{n}F}{3600 V_m x 10^3} U_{cell} (j) \approx 2,364 U_{cell}(j) \quad \text{Eq. 46}$$

Avec V_m ($= 22,675 \times 10^{-3} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$) le volume molaire d'un gaz idéal à la température de 0 °C et une pression de 10^5 Pa, F ($= 96485$ C par mole d'électron) la constante de Faraday, et $\tilde{n}$ le nombre moyen de Faradays par mole d'hydrogène produit ($\tilde{n} = 2$ dans notre cas).

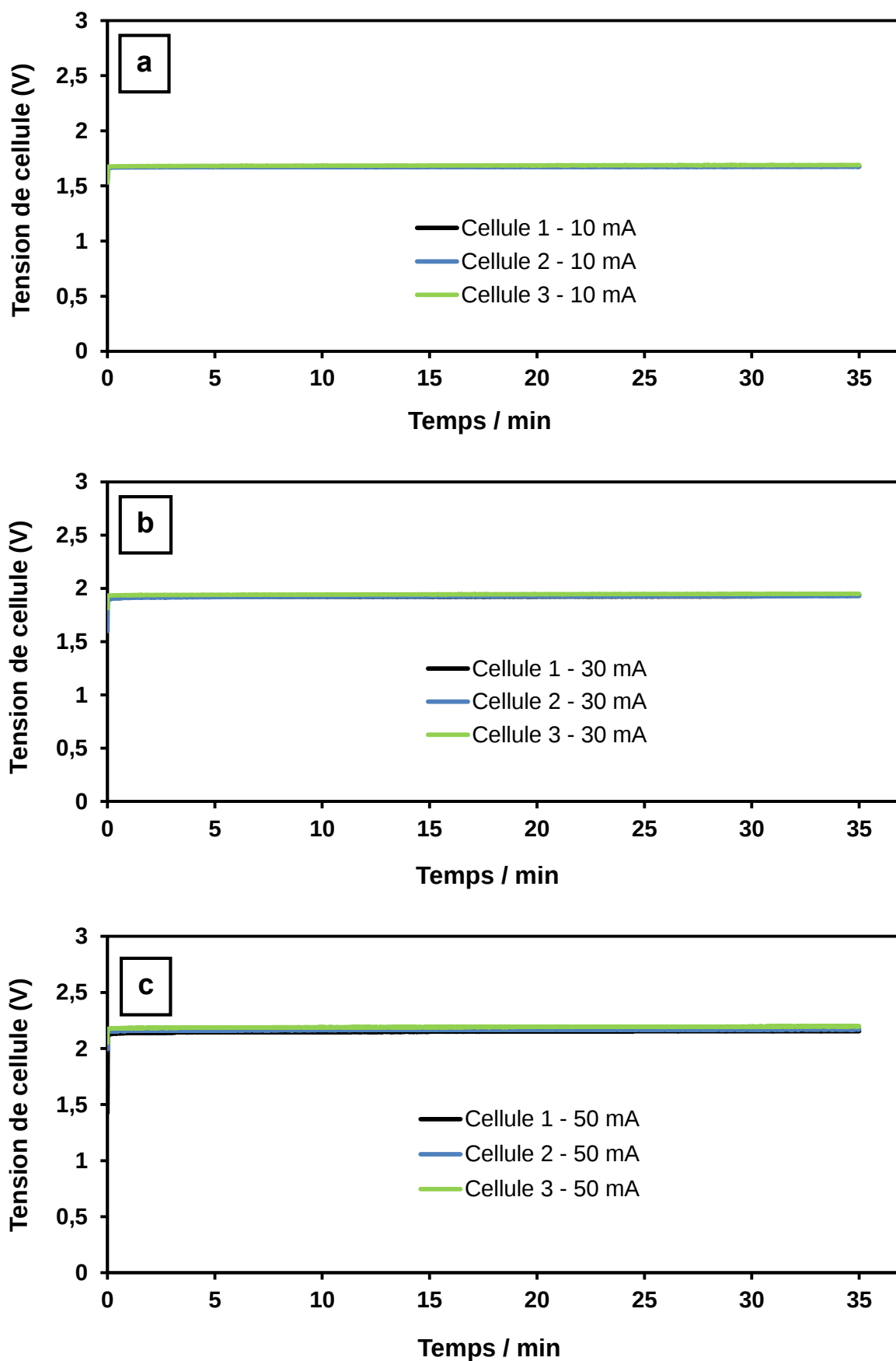


Figure 69 : Courbes de chronopotentiométrie dans 0,5 M H_2SO_4 à 25 °C des cellules 1, 2 et 3 réalisées à (a) 10 mA, (b) 30 mA et (c) 50 mA pendant 35 min.

Le Tableau 21 récapitule l'énergie consommée We en kWh (Nm³)⁻¹ pour chacune des cellules d'électrolyse en fonction du courant appliqué et de la tension moyenne (U_{cell}) sur une durée de 35 min, énergie calculée à partir de l'équation 46.

Tableau 21 : Tension de cellule et énergie consommée en fonction du courant appliqué des cellules 1, 2 et 3.

	Cellule 1		Cellule 2		Cellule 3	
Courant	U_{cell} (V)	We kWh (Nm ³) ⁻¹	U_{cell} (V)	We kWh (Nm ³) ⁻¹	U_{cell} (V)	We kWh (Nm ³) ⁻¹
10 mA	1,67	3,96	1,67	3,95	1,69	3,98
30 mA	1,92	4,55	1,92	4,54	1,94	4,60
50 mA	2,15	5,08	2,17	5,12	2,19	5,18

En augmentant le courant, on a augmentation de la tension de cellule et par conséquent augmentation de l'énergie consommée. L'énergie consommée dans les deux types de cellule avec membranes phosphoniques (cellules 2 et 3) est légèrement supérieure à l'énergie consommée avec la membrane Nafion® uniquement (cellule 1), mais l'écart reste faible voir insignifiant. En conclusion, on démontre ici de nouveau que les membranes phosphoniques PECVD ne sont pas limitantes vis-à-vis de l'électrolyse de l'eau et de plus qu'il serait peut-être mieux de travailler aux tensions de cellule les plus basses possibles (typiquement $U_{cell} < 2$ V) afin de consommer moins d'énergie.

Par la suite les gaz produits dans chaque compartiment des différentes cellules électrochimiques (cellules 1, 2 et 3) ont été prélevés puis analysés par chromatographie gazeuse. Les résultats d'analyse obtenus pour la cellule 1 (IrO₂/membrane Nafion® 212/Pt-C) à titre d'exemple sont présentés sur la Figure 70 (compartiment cathodique) et la Figure 71 (compartiment anodique).

Qualitativement parlant, le compartiment cathodique où est produit l'hydrogène (Figure 70) présente plusieurs composés à savoir l'hydrogène (H₂), l'oxygène (O₂) et l'azote (N₂). L'oxygène et l'azote détectés proviennent certainement de l'air résiduel contenu dans le compartiment cathodique malgré le balayage d'hélium réalisé en amont dans chaque compartiment. Concernant le compartiment anodique (Figure 71), on a la présence de deux composés à savoir l'oxygène en quantité majoritaire et l'azote en moindre quantité. Il n'est malheureusement pas possible de différencier l'oxygène issu de l'électrolyse de l'eau à celui

issu de l'air résiduel. On constate également côté anode un léger pic d'hydrogène, qui indique la présence d'hydrogène en faible quantité provenant certainement d'un défaut d'étanchéité de la membrane électrolyte.

Les résultats des analyses des gaz produits dans les cellules 2 et 3 (avec membrane phosphonique plasma) ont montré des tendances similaires à ceux de la cellule 1 à la seule différence qu'il n'y a absolument aucune trace d'hydrogène dans les compartiments anodiques de ces deux cellules. Ceci prouve que les membranes phosphoniques plasma assurent bien leur fonction d'étanchéité aux gaz en plus de leur fonction de conduction protonique.

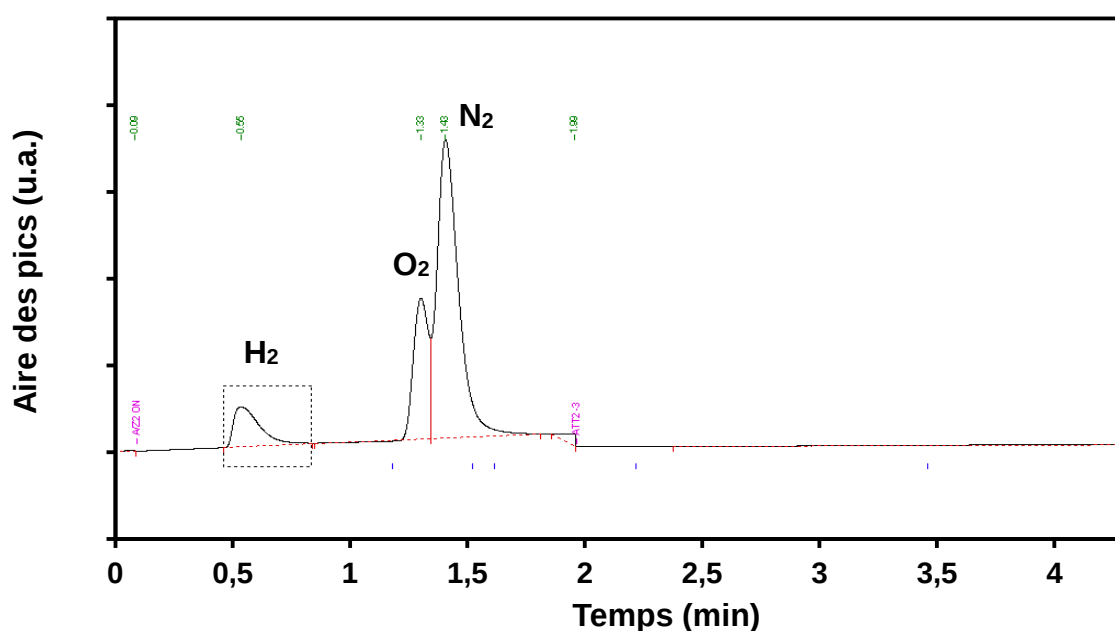


Figure 70 : Chromatogramme obtenu après analyse de 100 µL de gaz prélevé du compartiment cathodique de la cellule 1.

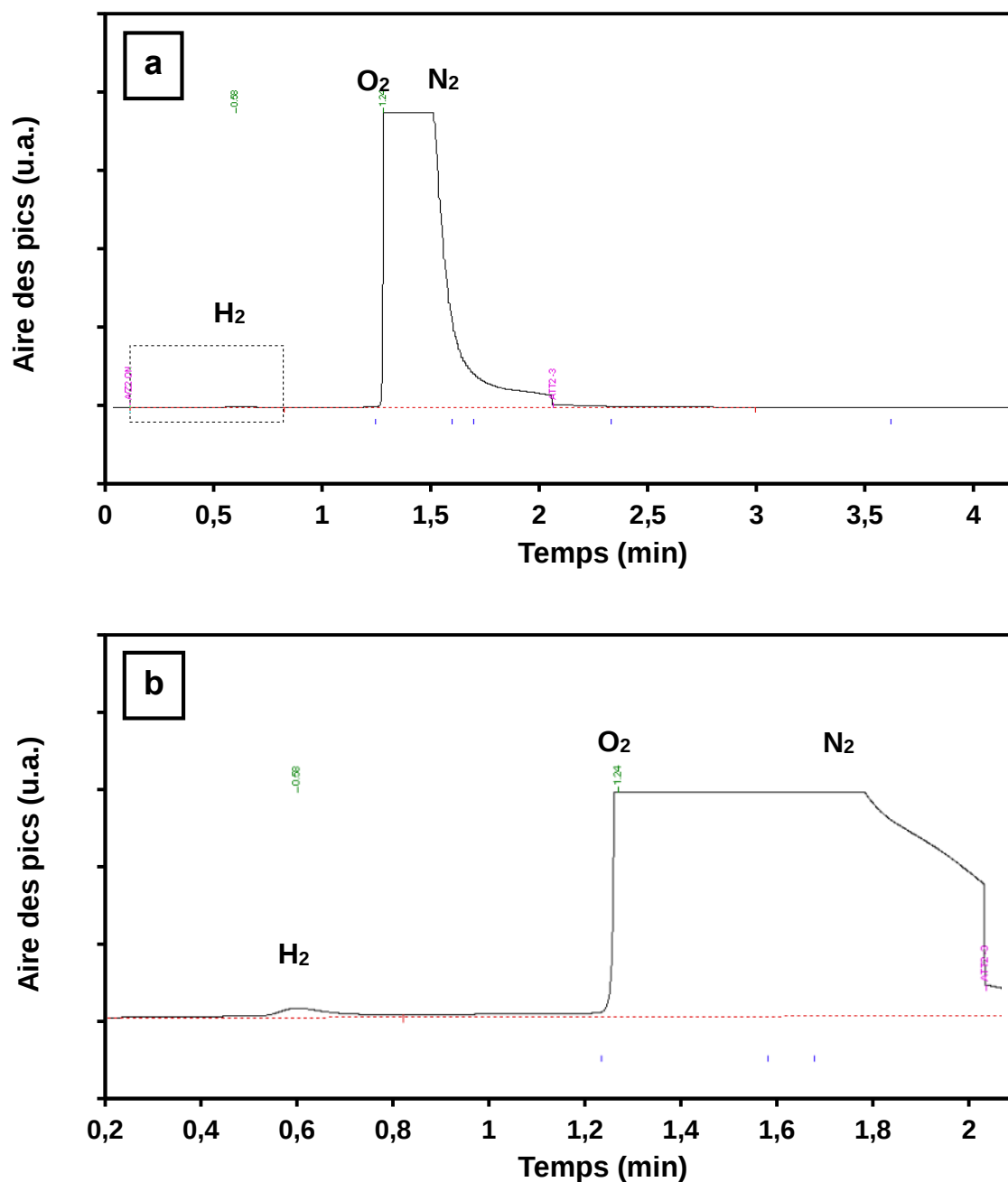


Figure 71 : Chromatogramme obtenu après analyse de 100 μ L de gaz prélevé du compartiment anodique de la cellule 1 (a) et zoom du pic de H_2 détecté (b).

D'un point de vue quantitatif, une courbe d'étalonnage d'hydrogène (Figure 72), représentant l'aire du pic d'hydrogène théorique en fonction du volume de gaz échantillonné, a été réalisée dans le but de déterminer quantitativement les proportions d'hydrogène contenues dans chaque composition de gaz à partir de l'aire des pics déterminés sur les différents chromatogrammes. Sur la base d'une production d'hydrogène enregistrée pendant 35 min, après calcul, nous avons obtenu des compositions d'hydrogène proches des 100 % dans les compartiments cathodiques de toutes les cellules électrochimiques testées (cellules 1, 2 et 3).

Ceci signifie que les proportions d'air résiduel contenu dans les compartiments cathodiques sont négligeables. Pour ce qui est de l'hydrogène détecté dans le compartiment anodique de la cellule 1 (Figure 71), il est également insignifiant (proche de 0 %).

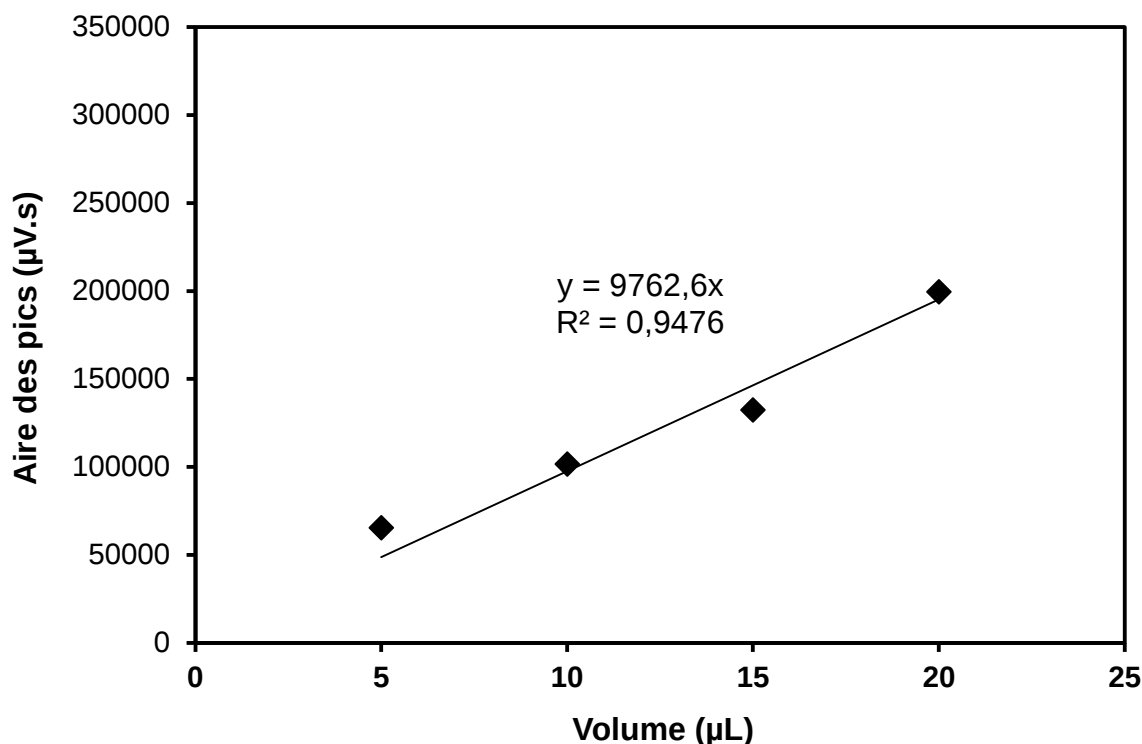


Figure 72 : Courbe d'étalonnage d'hydrogène réalisée à l'IEM par chromatographie gazeuse.

4- Conclusion

Ce chapitre regroupe l'ensemble des caractérisations électrochimiques réalisées sur les différentes configurations de cellules d'électrolyse testées. Il ressort que les membranes phosphoniques PECVD ne sont pas limitantes vis-à-vis de l'électrolyse de l'eau. En effet, les courbes de polarisation et les mesures de résistance par SIE ont montré que les densités de courant et les résistances au transfert de charge sont du même ordre de grandeur dans les trois types de cellule d'électrolyse testées (à savoir avec ou sans membrane phosphonique) bien que les membranes phosphoniques PECVD soient intrinsèquement moins conductrices protoniques que la membrane Nafion® 212. Cela est justifié du fait de la faible résistance à la conduction protonique et de la forte capacité de sorption et de rétention d'eau des membranes phosphoniques PECVD. De plus, les membranes phosphoniques plasma sont étanches aux gaz, ce qui justifie bien leur intérêt pour utilisation en cellule d'électrolyse/photo-électrolyse de l'eau de type PEM, soit en tant que membrane électrolyte à part entière, soit en tant que couche barrière déposée sur Nafion®.

Conclusion générale et perspectives

La membrane électrolyte généralement utilisée dans les électrolyseurs, les photo-électrolyseurs et les piles à combustible de type PEM est la membrane commerciale perfluorosulfonique Nafion[®]. Cette membrane présente de nombreux avantages. Néanmoins sa conduction protonique est fortement dépendante de son niveau d'hydratation du fait que les fonctions acide sulfonique sont fortement acides et faiblement amphotères. Ainsi lorsque la température de fonctionnement dépasse les 80 °C, le défaut d'hydratation de la membrane Nafion[®] provoque une chute drastique de sa conduction protonique. Cela a conduit les chercheurs à s'aventurer vers la quête de nouvelles membranes dont le mécanisme de conduction soit le moins possible dépendant de l'état d'hydratation de la membrane et par conséquent permettraient un fonctionnement des systèmes à des températures au-dessus de 80 °C. Dans ce contexte, l'intérêt des membranes porteuses de groupements de type acide phosphonique prend tout son sens, du fait du caractère amphotère de ces groupements. Par ailleurs, les membranes phosphoniques développées jusqu'à présent par des méthodes conventionnelles présentent certes de nombreuses solutions aux limitations du Nafion[®] (notamment un niveau de la conduction stable au-delà de 80 °C) mais souffrent cependant de mauvaises stabilités thermique et mécanique, et de défauts d'adhérence sur les électrodes et même d'étanchéité aux liquides et aux gaz. D'où l'intérêt des procédés plasma, bien connus pour l'obtention de matériaux stables, denses, homogène, parfaitement adhérents sur tous types de support et présentant de bonnes stabilités thermique, chimique et mécanique.

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce cadre. Il concerne la synthèse de polymères plasma de type phosphonique par PECVD radio-fréquence en décharges continue et pulsée à partir du monoprécurseur diméthyl allylphosphonate, puis leur intégration en cellule d'électrolyse de l'eau, dans le contexte de la production d'hydrogène pur, envisagé comme vecteur énergétique du futur.

La partie bibliographique (partie I) a permis de faire un état de l'art général sur les différentes techniques de production d'hydrogène ainsi que sur les membranes électrolytes pour application en électrolyseur et photo-électrolyseur. Il ressort que la pureté de l'hydrogène dépend non seulement de la technique de production utilisée pour la produire mais également de sa source. L'électrolyse et la photo-électrolyse PEM de l'eau apparaissent comme étant les deux techniques les plus prometteuses permettant l'obtention de l'hydrogène de haute pureté. Par ailleurs, il a été mis en évidence l'intérêt du développement de membranes conductrices

protoniques dont la conduction protonique soit moins sensible à l'eau afin de rendre plus compétitif les électrolyseurs et photo-électrolyseurs de l'eau. Ainsi, les membranes possédant des fonctions phosphoniques semblent être de bons candidats pour une telle application. Initialement préparées par des méthodes conventionnelles, les membranes phosphoniques présentaient de nombreuses solutions aux limitations des membranes perfluorosulfonique Nafion[®], mais également certains inconvénients comme notamment la faible stabilité thermique, mécanique et défaut d'étanchéité aux liquides et aux gaz qui entraînent une baisse de performance en cellule électro/photo-électrochimique. Sur ces points durs, il apparaît que la synthèse ou modification des membranes de type acide phosphonique par des procédés plasma (notamment par PECVD) peut apporter des solutions intéressantes pour l'obtention de membranes aux propriétés structurales et physico-chimiques compétitives pour une intégration en cellule d'électrolyse et photo-électrolyse de l'eau pouvant fonctionner à des températures comprises entre l'ambiante et 120 °C.

La partie expérimentale de la thèse est subdivisée en deux grandes parties à savoir : une première partie (partie II) qui concerne la préparation et caractérisation de membranes électrolytes de type acide phosphonique par polymérisation plasma (PECVD) et une seconde partie (partie III) qui concerne l'intégration en cellule d'électrolyse de la membrane phosphonique plasma. Concernant la première partie, une étude paramétrique a été réalisée dans le but d'optimiser les propriétés structurales, physico-chimiques et de transport des films. Pour ce faire, nous avons fait varier la puissance de la décharge plasma dans la gamme 60 W à 100 W et le type de décharge, à savoir continu ou pulsé. Il est clairement mis en évidence l'intérêt de l'utilisation d'une décharge pulsée pour l'obtention de matériaux moins denses (du fait de la faible fragmentation du précurseur dans la phase plasma entraînant des chaînes polymères plus longues et mieux espacées), favorables à la sorption et rétention d'eau (liée à la longueur et flexibilité des chaînes polymères) et présentant de meilleures conductivités protoniques. Ainsi, toutes les membranes préparées en décharge pulsée présentent de meilleures conductivités protoniques que leurs homologues préparées en décharge continue. De plus la puissance de la décharge de 100 W (puissance permettant de générer les matériaux les plus riches en fonctions phosphonées) est la puissance permettant d'obtenir la conductivité protonique la plus élevée, à savoir $\sigma = 0,13 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 90 °C et 30 % d'humidité relative (conditions anhydres), qui est près de deux fois supérieure à celle obtenue par Bassil et al. [BASSIL 2014] [BASSIL-2 2014] pour des membranes phosphoniques préparées en décharge continue. Bien que cette conductivité protonique

optimale (propriété intrinsèque) soit bien plus faible (d'un facteur 40) que celle obtenue pour le Nafion® 212 (du fait du taux de réticulation élevé des matériaux plasma), cette membrane n'en demeure pas moins compétitive car elle présente une résistance spécifique à la conduction protonique (propriété extensive), $R_s = 1,52 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 3 fois plus faible que celle du Nafion® 212, du fait de sa très faible épaisseur. Il a été démontré également que les membranes phosphoniques plasma sont stables des points de vue de la rétention d'eau et de l'intégrité du réseau covalent jusqu'à 250 °C qui approuve donc leur fort potentiel d'utilisation en cellule d'électrolyse/photo-électrolyse de l'eau pouvant fonctionner jusqu'à 120 °C. Cette partie optimisation de la membrane phosphonique par PECVD a fait l'objet d'une publication [KINFACK LEOGA 2018]. En outre, un accent particulier a été mis sur la caractérisation du comportement à l'eau des membranes phosphoniques plasma puis comparée au comportement à l'eau du Nafion® 212. Une seconde publication concernant les caractérisations de sorption et de perméation d'eau réalisées sur ces membranes en collaboration avec le laboratoire PBS de Rouen (S. Marais et N. Follain) pourra être rédigée et soumise très prochainement. Il ressort de l'étude sur le comportement à l'eau des membranes que la capacité d'adsorption d'eau est plus importante pour les films préparés en décharge pulsée par rapport à celle des films préparés en décharge continue car elle est directement liée à la longueur et flexibilité des chaînes polymères. Néanmoins, indépendamment du type de décharge, les membranes phosphoniques plasma présentent une forte aptitude à sorber l'eau et à retenir cette eau en leur sein comparativement au Nafion® 212, ce qui ne peut être que favorable à la conduction protonique en particulier, et au fonctionnement des membranes en (photo)-électrolyse en général. Dans le second volet de cette partie expérimentale de la thèse consistant en l'intégration des membranes phosphoniques plasma en cellule d'électrolyse, il a été démontré que les membranes phosphoniques plasma ne sont pas limitantes vis-à-vis de la conduction protonique et assurent bel et bien leur fonction de barrière d'étanchéité aux gaz (confirmé par chromatographie gazeuse) qui est un critère très important pour leur utilisation en tant que membrane électrolyte en cellule d'électrolyse/photo-électrolyse de l'eau de type PEM.

Les perspectives envisageables dans le cadre de ce travail sont nombreuses.

D'un point de vue matériau, nous pouvons encore optimiser les propriétés structurales et de transport des membranes phosphoniques PECVD en jouant sur les paramètres plasma et en particulier sur les caractéristiques du pulse, comme par exemple tester des *duty cycle* compris entre 10 et 50 % sachant que diminuer le *duty cycle* entraîne une fragmentation moins

importante du précurseur et par conséquent un polymère plasma mieux « aéré » (donc moins compact) et potentiellement plus favorable à la sorption et rétention d'eau et à la conduction protonique. Nous pouvons également envisager de travailler avec d'autres précurseurs en particulier à chaînes alkyles plus longues et/ou de type phosphonique qui seraient alors directement injectés sous forme liquide dans le réacteur de dépôt. De manière plus fondamentale, il faudrait envisager de réaliser des analyses AFM (Atomic Force Microscopy) afin d'approfondir l'analyse topographique des surfaces des membranes et des mesures de porosimétrie mercure permettant de caractériser la porosité des membranes et de déterminer leur volume libre. Il serait également intéressant de sonder le mouvement de l'eau et des ions au sein de la membrane électrolyte par analyse Raman confocal afin de mieux comprendre, pour ces matériaux spécifiques, le comportement à l'eau d'une part et le mécanisme de transport protonique d'autre part. En effet, ces phénomènes constituent des problématiques majeures dans le domaine des membranes électrolytes pour électrolyseur/photo-électrolyseur ou même piles à combustible de type PEM.

D'un point de vue application, les travaux futurs de l'équipe s'orientent vers l'intégration de la membrane phosphonique PECVD dans un AME « tout solide », l'anode pouvant être de type IrO_2 (comme c'est le cas dans ces travaux de thèse) pour une application en électrolyse, ou de type TiO_2 (éventuellement dopé N) pour une application en photo-électrolyse. Dans le second cas, l'ensemble des couches actives du système seront préparées par des techniques de dépôts en voie sèche (PVD, PECVD ou CVD) dans le cadre de partenariats déjà établis et en voie de renforcement avec le CIRIMAT Toulouse qui développe des photo-anodes par CVD, le LCPM à l'Université Libanaise vers qui un transfert technologique de la technologie PECVD vient d'être établie dans le cadre de la thèse de Loraine Youssef, ou encore l'INRS-EMT au Canada qui développe des photo-anodes par PVD. Dans ce contexte de mise en œuvre et d'étude d'AME, l'optimisation d'un système permettant de récupérer les gaz produits de façon très précise et reproductible pour analyse en chromatographie gazeuse est primordial afin d'éviter toute fuite d'air qui entame la fiabilité des analyses quantitatives d'oxygène et d'hydrogène produits.

Enfin, de tels matériaux peuvent également s'envisager comme liants d'électrode ou électrolytes solide de pile à combustible PEM, dans le contexte du développement de nouveaux systèmes de génération d'énergie.

Références bibliographiques

[AFARINKIA 1990] K. Afarinkia, C.W. Rees, J.I.G. Cadogan, Tetrahedron, 46 (1990) 7175-7196.

[AFHYPAC 2016] AFHYPAC (Association Française pour l'Hydrogène et les piles à combustibles), Production et consommation d'hydrogène aujourd'hui. Memento de l'Hydrogène, 2016, Fiche 1.3. Document consulté le 07/07/2017.

[AGMON 1995] N. Agmon, Chemical Physics Letters, 244 (1995) 456-462.

[AGOSTINO 1990] R. d'Agostino, Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers Academic Press, Boston, USA (1990).

[ALLCOCK 2002] H.R. Allcock, M.A. Hofmann, C.M. Ambler, S.N. Lvov, X.Y. Zhou, E. Chalkova, J. Weston, Journal of Membrane Science, 201 (2002) 47-54.

[ANDERSON 2013] E. Anderson, K. Ayers, C. Capuano, R&D Focus Areas Based on 60,000 hr Life PEM Water Electrolysis Stack Experience. Int. Work Shop Durab. Degrad. Issues PEM Electrolysis Cells its Components ; Freiburg, Germ. (2013).

[ANTONUCCI 1999] P.L. Antonucci, A.S. Aricò, P. Cretì, E. Ramunni, V. Antonucci, Solid State Ionics, 125 (1999) 431-437.

[A. VAN DER LEE 2012] A. van der Lee, Analyse structurale de couches minces par réflectométrie de rayons-X, Institut Européen des Membranes Montpellier (2012) 186.

[AUDICHON 2016] T. Audichon, T.W. Napporn, C. Canaff, C. Morais, C. Comminges, K.B. Kokoh, The Journal of Physical Chemistry C, 120 (2016) 2562-2573.

[BARMAN 2014] T. Barman, A.R. Pal, J. Chutia, Comparative study of structural and optical properties of pulsed and RF plasma polymerized aniline films, Applied Surface Science 313 (2014) 286-292.

[BARRIE 1968] J.A. Barrie. Diffusion in polymers. Dans Water in polymers, Eds J. Crank, G.S. Park ; Academic Press: London/New York, 1968, pp. 259-313.

[BASHA 2016] M.H. Basha, N.O. Gopal, D.B. Nimbalkar, S.-C. Ke, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28 (2017) 987-993.

[BASSIL 2014] J. Bassil, S. Roualdès, V. Flaud, J. Durand, Journal of Membrane Science, 461 (2014) 1-9.

[BASSIL-2 2014] J. Bassil, Développement par procédés plasma de polymères conducteurs protoniques de type phosphonique pour piles à combustible. Université de Montpellier 2 thèse de doctorat, Chimie et physicochimie des matériaux (2014).

- [BASSIL 2016]** J. Bassil, E. Labalme, J. Souquet-Grumey, S. Roualdès, G. David, J. Bigarré, P. Buvat, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 15593-15604.
- [BOGDANOVA 2011]** Y. Bogdanova, V. Dolzhikova, D. Tsvetkova, I. Karzov, A. Alent'ev, *Journal of Structural Chemistry*, 52 (2011) 1187-1194.
- [BOSC 2004]** Florence BOSC, Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques et mesostructurées à base de TiO₂ anatase. Thèse Université de Montpellier 2 (2004).
- [BUQUET 2010]** C. Lixon Buquet, K. Fatyeyeva, F. Poncin-Epaillard, P. Schaetzel, E. Dargent, D. Langevin, Q. T. Nguyen, S. Marais, *Journal of Membrane Science*, 351 (2010), 1-10.
- [BRIGGS 1990]** D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Chichester, UK, (1990).
- [CARTER 2002]** R. Carter, R. Wycisk, H. Yoo, P.N. Pintauro, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5 (2002) A195-A197.
- [CAVARROC 2009]** M. Cavarroc, A. Ennadjaoui, M. Mougnot, P. Brault, R. Escalier, Y. Tessier, J. Durand, S. Roualdès, T. Sauvage, C. Coutanceau, *Electrochemistry Communications*, 11 (2009) 859-861.
- [CECH 2010]** V. Cech, S. Lichovnikova, R. Trivedi, V. Perina, J. Zemek, P. Mikulik, O. Caha, *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) S177-S181.
- [CHAREYRE 2013]** L. Chareyre, S. Cerneaux, D. Cornu, V. Rouessac, *Thin Solid Films*, 527 (2013) 87-91.
- [CHEMSPIDER 2018]** <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.120338.html>, Page consultée le 13/03/2018.
- [CHIARELLO 2014]** G.L. Chiarello, M.V. Dozzi, M. Scavini, J.-D. Grunwaldt, E. Selli, *Applied Catalysis B: Environmental*, 160 (2014) 144-151.
- [CLARK 2003]** D.T. Clark, A. Dilks, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 15 (2003) 2321-2345.
- [CRUZ 2011]** J. C. Cruz, V. Baglio, S. Siracusano, R. Ornelas, L. Ortiz-Frade, L. G. Arriaga, V. Antonucci, A. S. Aricò, *Journal of Nanoparticle Research*, 13 (2011) 1639-1646.
- [DANILICH 2002]** M.J. Danilich, R.E. Marchant, *Plasmas and Polymers*, 7 (2002) 127-149.
- [DAVIES 1997]** T. A. Davis, J. D. Genders, D. Pletcher, *A First Course In Ion Permeable Membranes*, The Electrochemical consultancy, 1997.
- [DAVIES 2001]** P.R. Davies, N.G. Newton, *Applied Surface Science* 181 (2001) 296.

[DEBE 2012] M. K. Debe, S. M. Hendricks, G. D. Vernstrom, M. Meyers, M. Brostrom, M. Stephens, Q. Chan, J. Willey, M. Hamden, C. K. Mittelsteadt, C. B. Capuano, K. E. Ayers, E. B. Anderson, Journal of The Electrochemical Society, 159 (2012), K165-K176.

[DICKO 2013] Moussa Dicko, Farida Darkrim-Lamari, Pierre Malbrunot, Combustible hydrogène -Production, Techniques de l'ingénieur, Réf. : BE8565 V2 (2013).

[ENERGIES 2016] http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/hydrogene_-energie, Page consultée le 16/09/2016 à 11h18.

[ENNAJDAOUI 2008] A. Ennajdaoui, J. Larrieu, S. Roualdes, J. Durand, Eur. Phys. J. Appl. Phys., 42 (2008) 9-15.

[ENNAJDAOUI 2010] A. Ennajdaoui, S. Roualdes, P. Brault, J. Durand, Journal of Power Sources, 195 (2010) 232-238.

[FATYEYEVA 2011] K. Fatyeyeva, C. Chappey, F. Poncin-Epaillard, D. Langevin, J.-M. Valleton, S. Marais, Journal of Membrane Science, 369 (2011) 155-166.

[FATYEYEVA-2 2011] K. Fatyeyeva, J. Bigarré, B. Blondel, H. Galiano, D. Gaud, M. Lecardeur, F. Poncin-Epaillard, Journal of Membrane Science, 366 (2011), 33-42.

[FAVRE 1993] E. Favre, R. Clément, Q.T. Nguyen, P. Schaetzel, J. Néel, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 89 (1993) 4347-4353.

[FEDKIN 2002] M.V. Fedkin, X. Zhou, M.A. Hofmann, E. Chalkova, J.A. Weston, H.R. Allcock, S.N. Lvov, Materials Letters, 52 (2002) 192-196.

[FOLLAIN 2012] N. Follain, S. Roualdes, S. Marais, J. Frugier, M. Reinholdt, J. Durand, The Journal of Physical Chemistry C, 116 (2012) 8510-8522.

[FOWKES 1964] F.M. Fowkes, Industrial & Engineering Chemistry, 56 (1964) 40-52.

[FUJIHARA 1998] K. Fujihara, T. Ohno, M. Matsumura, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 94 (1998) 3705-3709.

[FUJISHIMA 1969] Honda K, Fujishima A, Kikuchi S., Kogyo Kagaku Zasshi. 1969 ; 72:108-113.

[FUJISHIMA 1972] A. Fujishima, K. Honda, Nature, 238 (1972) 37.

[GANDIA 2013] L. M. Gandia, G. Arzamendi, P. M. Dieguez, (2013). Renewable Hydrogen Technologies. Amsterdam: Elsevier Science, chapter 15, pp 24.

[GEBEL 2000] G. Gebel, Polymer, 41 (2000) 5829-5838.

[GEORGE 2017] Guillaume GEORGE, professeur agrégé de sciences physiques, relu par Jean-Bernard BAUDIN, professeur de chimie à l'École Normale Supérieure. La chromatographie en phase gazeuse : principe et exemples d'applications. Article publié le 15/12/2017.

- [GERENSER 1988]** L.J. Gerenser, An x-ray photoemission spectroscopy study of chemical interactions at silver/plasma modified polyethylene interfaces: correlations with adhesion, *J. Vac. Sci. Technol. A6* (1988) 2897-2903.
- [GRIGORIEV 2006]** S.A. Grigoriev, V.I. Porembsky, V.N. Fateev, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 171-175.
- [GRÖNING 1995]** P. Gröning, O.M. Küttel, M. Collaud-Coen, G. Dietler, L. Schlapbach, *Applied Surface Science*, 89 (1995) 83-91.
- [GUENOT 2017]** Benoit Guenot, Étude de matériaux catalytiques pour la conversion électrochimique de l'énergie, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, pp. 226 (2017).
- [GUO 1999]** Q. Guo, P. N. Pintauro, H. Tang, S. O'Connor, *Journal of Membrane Science*, 154 (1999) 175-181.
- [GUO 2005]** J.W. Guo, T.S. Zhao, J. Prabhuram, C.W. Wong, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 1973-1983.
- [HAACKÉ 2015]** Mathias HAACKÉ, Membranes PECVD à base de a-SiC_xNy:H pour la séparation de l'hydrogène, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, pp. 184 (2015).
- [HAACKÉ-2 2015]** M. Haacké, R. Coustel, V. Rouessac, M. Drobek, S. Roualdès, A. Julbe, *The European Physical Journal Special Topics*, 224 (2015) 1935-1943.
- [HERATH 2007]** M. B. Herath, A. S. Rettenbacher, S. E. Creager, D. D. DesMarteau, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 24-27, 2007.
- [HINO 2004]** R. Hino, K. Haga, H. Aita, K. Sekita, *Nuclear Engineering and Design*, 233 (2004) 363-375.
- [HSIEN 2001]** Y.-H. Hsien, C.-F. Chang, Y.-H. Chen, S. Cheng, *Applied Catalysis B: Environmental*, 31 (2001) 241-249.
- [HOLLÄNDER 2003]** A. Holländer, J.E. Klemberg-Sapieha, M.R. Wertheimer, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 33 (2003) 2013-2025.
- [HU 2014]** W. Hu, S. Chen, Q. Xia, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 6967-6976.
- [HYDE 2008]** T.I.M. Hyde, *Platinum Metals Review*, 52 (2008) 129-130.
- [ICDD 2018]** International Center for Diffraction Data, Online Data Submission App – Genie disponible sur le site : <http://www.icdd.com/>, consulté le 20 juin 2018.
- [IFP 2016]** <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Espace-Decouverte/Les-cles-pour-comprendre/Les-sources-d-energie/L-hydrogene>, Page consultée le 08 janvier 2016 à 11h40
- [INAGAKI 1984]** N. Inagaki, S. Kondo, T. Murakami, *Journal of Applied Polymer Science*, 29 (1984) 3595-3605.

[INSTITUTE 1989] American Institute of Physics Handbook, Ed. D. E. Gray, Mc Graw-Hill: New York, 1989.

[ITOH 2008] T. Itoh, K. Hirai, M. Tamura, T. Uno, M. Kubo, Y. Aihara, Journal of Power Sources, 178 (2008) 627-633.

[IWU 2013] K.O. Iwu, A. Galeckas, A.Y. Kuznetsov, T. Norby, Electrochimica Acta, 97 (2013) 320-325.

[IWU 2014] K.O. Iwu, A. Galeckas, S. Diplas, F. Seland, A.Y. Kuznetsov, T. Norby, Electrochimica Acta, 115 (2014) 66-74.

[JIANG 2010] Z. Jiang, Z.j. Jiang, X. Yu, Y. Meng, Preparation of Proton Exchange Membranes by a Plasma Polymerization Method and Application in Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs), Plasma Processes and Polymers 7 (2010) 382-389.

[JIANG 2012] Z. Jiang, Z.-j. Jiang, Synthesis and optimization of proton exchange membranes by a pulsed plasma enhanced chemical vapor deposition technique, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 11276-11289.

[JIANG-2 2012] Z. Jiang, Z.-j. Jiang, International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012) 11276-11289.

[JIANG 2014] Z. Jiang, Z.-J. Jiang, Journal of Membrane Science, 456 (2014) 85-106.

[JUNG 2003] D.H. Jung, S.Y. Cho, D.H. Peck, D.R. Shin, J.S. Kim, Journal of Power Sources, 118 (2003) 205-211.

[KAFROUNI 2009] W. Kafrouni, V. Rouessac, A. Julbe, J. Durand, Journal of Membrane Science, 329 (2009) 130-137.

[KALE 2012] K.H. Kale, S.S. Palaskar, The Journal of The Textile Institute, 103 (2012) 1088-1098.

[KALINCI 2009] Y. Kalinci, A. Hepbasli, I. Dincer, International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) 8799-8817.

[KIM 2003] Y.S. Kim, L. Dong, M.A. Hickner, B.S. Pivovar, J.E. McGrath, Polymer, 44 (2003) 5729-5736.

[KINFACK LEOGA 2018] A.J. Kinfack Leoga, L. Youssef, S. Roualdès, V. Rouessac, Thin Solid Films, 660 (2018) 506-515.

[KOTOV 1997] S.V. Kotov, S.D. Pedersen, W. Qiu, Z.-M. Qiu, D.J. Burton, Journal of Fluorine Chemistry, 82 (1997) 13-19.

[KREUER 2004] K.-D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, Chemical Reviews, 104 (2004) 4637-4678.

- [LAMY 2014]** C. Lamy, T. Jaubert, S. Baranton, C. Coutanceau, *Journal of Power Sources*, 245 (2014) 927-936.
- [LAMY 2016]** C. Lamy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) 15415-15425.
- [LEE 2012]** S.-I. Lee, K.-H. Yoon, M. Song, H. Peng, K.A. Page, C.L. Soles, D.Y. Yoon, *Chemistry of Materials*, 24 (2012) 115-122.
- [LEE 2016]** B.-S. Lee, H.-Y. Park, I. Choi, M.K. Cho, H.-J. Kim, S.J. Yoo, D. Henkensmeier, J.Y. Kim, S.W. Nam, S. Park, K.-Y. Lee, J.H. Jang, *Journal of Power Sources*, 309 (2016) 127-134.
- [LIN 2006]** J. Lin, J.K. Lee, M. Kellner, R. Wycisk, P.N. Pintauro, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006) A1325-A1331.
- [LIN 2008]** J. Lin, P.-H. Wu, R. Wycisk, P. Pintauro, *PEM Fuel Cell Properties of Pre-Stretched Recast Nafion[®]*, *ECS Transactions* 16 (2008) 1195-1204.
- [LIU 2000]** C.H. Liu, C. Huang, *Structural changes of boron carbide induced by Zr incorporation*, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 387-390.
- [LUNDBERG 1972]** J.L. Lundberg, *Molecular clustering and segregation in sorption systems*, in: *Pure and Applied Chemistry*, 1972, pp. 261.
- [MATSUMOTO 2009]** K. Matsumoto, T. Higashihara, M. Ueda, *Macromolecules*, 42 (2009) 1161-1166.
- [MEX 1999]** L. Mex, J. Müller, *Membrane Technology*, 1999 (1999) 5-9.
- [MEX 2003]** L. Mex, M. Sussiek, J. Müller, *Chemical Engineering Communications*, 190 (2003) 1085-1095.
- [MILLET 2006]** Pierre MILLET, *Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau sur membrane acide*, *Questions de sciences, découverte n° 343* (2006).
- [MILLET 2007]** Pierre Millet, *Techniques de l'ingénieur Réacteurs chimiques, base documentaire : TIB330DUO* (2007).
- [MORE 2011]** Karren L. More, Juan Carlos Idrobo, MiaofangChi, Kelly Perry, Dave Cullen, Harry Meyer, and Shawn Reeves, *Oak Ridge National Laboratory Oak Ridge, TN, DOE Annual Merit Review* (2011).
- [MORVEAU 1787]** L.B. Guyton de Morveau ; A.L. Lavoisier ; C.L. Berthollet ; A.F. de Fourcroy. *Méthode de nomenclature chimique*. Grenoble : Librairie CUCHET (1787).
- [MULDER 1991]** M. Mulder, *Principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers, 1991.

- [NEUMANN 1979]** A.W. Neumann, R.J. Good, Techniques of Measuring Contact Angles, in: R.J. Good, R.R. Stromberg (Eds.) Surface and Colloid Science: Volume 11: Experimental Methods, Springer US, Boston, MA, 1979, pp. 31-91.
- [NEUMANN 1992]** Spelt, Li and Neumann, Modern approaches to wettability Theory and Applications, Schrader and Loeb Eds., Plenum press, 1 (1992).
- [PADDISON 2006]** S.J. Paddison, K.-D. Kreuer, J. Maier, Physical Chemistry Chemical Physics, 8 (2006) 4530-4542.
- [PARK 1986]** G.S. Park, Transport principles-solution, diffusion and permeation in polymer membranes, in: PM. Bungary, et al. (Eds), Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications, Reidel, Holland, 1986, pp. 57-107.
- [PARRAT 1954]** L.G. Parratt, Physical Review, 95 (1954) 359-369.
- [PARVOLE 2008]** J. Parvole, P. Jannasch, Journal of Materials Chemistry, 18 (2008) 5547-5556.
- [PATHAK 2008]** S. C. Pathak and D. W. Hess, ECS Transactions, 6 (2008) 1-12.
- [PERRIN 1997]** P. Laurent, N.Q. Trong, S. Daniel, L. Pierre, Polymer International, 42 (1997) 9-16.
- [PRAKASH 2008]** S. Prakash, W.E. Mustain, S. Park, P.A. Kohl, Journal of Power Sources, 175 (2008) 91-97.
- [QUIÑONES 2011]** C. Quiñones, W. Vallejo, F. Mesa, Applied Surface Science, 257 (2011) 7545-7550.
- [RANGEL-CARDENAS 2017]** A.L. Rangel-Cárdenas, G.J.M. Koper, Materials, 10 (2017) 576.
- [RETZKO 2001]** I. Retzko, J.F. Friedrich, A. Lippitz, W.E.S. Unger, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 121 (2001) 111-129.
- [ROGERS 1965]** C.E. Rogers, "Solubility and diffusivity", in Physics and chemistry of the organic solid state, Interscience publishers, New York, (1965), Chap.6 509-635.
- [ROZAIN 2013]** Caroline Rozain, Développement de Nouveaux Matériaux d'Electrodes pour la Production d'Hydrogène par Electrolyse de l'Eau, UNIVERSITE PARIS-SUD XI – CEA (2013).
- [ROUALDES 2006]** S. Roualdes, I. Topala, H. Mahdjoub, V. Rouessac, P. Sistat, J. Durand, Journal of Power Sources, 158 (2006) 1270-1281.
- [ROUESSAC 2012]** V. Rouessac, Porosimétrie de couches minces par ellipsométrie et microbalance à quartz, Institut Européen des Membranes, Atelier AMC, 2012.
- [ROY 2008]** S. Roy, T. M. Ataul, F. Mller-Plathe, J. Phys. Chem., 112, 7403-7409, 2008.

- [RUFFMANN 2003]** B. Ruffmann, H. Silva, B. Schulte, S.P. Nunes, Solid State Ionics, 162-163 (2003) 269-275.
- [RUSSEL 1973]** Russel, J. H., Nuttall, L. J. & Fickett, A. P. Hydrogen generation by solid polymer electrolyte water electrolysis. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr. 18, 24–40 (1973).
- [SAMMS 1996]** S.R. Samms, S. Wasmus, R.F. Savinell, Journal of The Electrochemical Society, 143 (1996) 1498-1504.
- [SATA 1996]** T. Sata, T. Yoshida, K. Matsusaki, Journal of Membrane Science, 120 (1996) 101-110.
- [SCHLICHTING 2010]** G.J. Schlichting, J.L. Horan, A.M. Herring, ECS Transactions, 33 (2010) 777-781.
- [SCHMIDT-NAAKE 2005]** G. Schmidt-Naake, M. Böhme, A. Cabrera, Chemical Engineering & Technology, 28 (2005) 720-724.
- [SCHUSTER 2005]** M. Schuster, T. Rager, A. Noda, K. D. Kreuer, J. Maier, Fuel Cells, 5 (2005) 355-365.
- [SCOTT 2000]** K. Scott, W.M. Taama, P. Argyropoulos, Journal of Membrane Science, 171 (2000) 119-130.
- [SEGUI 1985]** Y. Segui. Polymerisation of thin films by the technique of low temperature plasmas. Le Vide les Couches Minces, 1985, Vol. 40, N° 227, pp 367-80.
- [SELLI 2007]** E. Selli, G.L. Chiarello, E. Quartarone, P. Mustarelli, I. Rossetti, L. Forni, Chemical Communications, (2007) 5022-5024.
- [SIRACUSANO 2010]** S. Siracusano, V. Baglio, A. Di Blasi, N. Briguglio, A. Stassi, R. Ornelas, E. Trifoni, V. Antonucci, A. S. Aricò, International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 5558-5568.
- [SIRACUSANO 2011]** S. Siracusano, V. Baglio, A. Stassi, R. Ornelas, V. Antonucci, A. S. Aricò, International Journal of Hydrogen Energy, 36 (2011) 7822-7831.
- [SIRACUSANO 2013]** S. Siracusano, V. Baglio, F. Lufrano, P. Staiti, A.S. Aricò, Journal of Membrane Science, 448 (2013) 209-214.
- [SLAVCHEVA 2007]** E. Slavcheva, I. Radev, S. Bliznakov, G. Topalov, P. Andreev, E. Budevski, Electrochimica Acta, 52 (2007) 3889-3894.
- [SONG 2003]** M.-K. Song, Y.-T. Kim, J.M. Fenton, H.R. Kunz, H.-W. Rhee, Journal of Power Sources, 117 (2003) 14-21.
- [STARKWEATHER 1963]** S.H. W., Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 1 (1963) 133-138.

[STEININGER 2007] H. Steininger, M. Schuster, K.D. Kreuer, A. Kaltbeitzel, B. Bingol, W.H. Meyer, S. Schauff, G. Brunklaus, J. Maier, H.W. Spiess, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (2007) 1764-1773.

[STRATHMANN 2004] H. Strathmann, *Ion-Exchange Membrane Separation Processes*, Membrane Science and Technology series 9, Elsevier, 2004.

[TANKSALE 2010] A. Tanksale, J.N. Beltramini, G.M. Lu, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 166-182.

[TAYOUO-DJINSU 2009] R. Tayouo-Djinsu, *Synthèses et caractérisations de nouvelles membranes fluorées porteuses de groupements acide phosphonique pour une application en pile à combustible type PEMFC*, thèse, Université Montpellier II, 2009.

[TAYOUO 2010] R. Tayouo, G. David, B. Améduri, *European Polymer Journal*, 46 (2010) 1111-1118.

[THORSTEN 2007] B. Thorsten, M. Helmut, M. Rolf, *Macromolecular Chemistry and Physics* 2007, 208, 1324-1340.

[TIGREAT 2008] D. TIGREAT, *les techniques de production de l'hydrogène et les risques associés*, rapport d'étude INERIS, Verneuil en Halatte Oise, France (2008).

[TIMMERHUIS 2015] Nicole Timmerhuis, *In-situ characterization of thin layer polysulfone in water-toluene mixtures*, Bachelor assignment *Inorganic Membranes* (2015) 35.

[TODE 2010] R. Tode, A. Ebrahimi, S. Fukumoto, K. Iyatani, M. Takeuchi, M. Matsuoka, C.H. Lee, C.-S. Jiang, M. Anpo, *Catalysis Letters*, 135 (2010) 10-15.

[TRANCHANT 1996] Jean TRANCHANT, *Techniques de l'ingénieur Chromatographie et techniques séparatives*, base documentaire : TIB385DUO (1996).

[TRICOLI 2003] V. Tricoli, F. Nannetti, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 2625-2633.

[TROMPKINS 2005] H.G. Tompkins, E.A. Irene (Eds.), *Handbook of Ellipsometry*, William Andrew/Springer, Norwich (2005) 573.

[UMEDA 2003] M. Umeda, M. Kokubo, M. Mohamedi, I. Uchida, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 1367-1374.

[UNIVERSALIS 2017] *Encyclopédie Universalis, Découverte de l'hydrogène par Cavendish*. Document consulté le 12/10/2017 à 17h20.

[UTGIKAR 2006] V. Utgikar, T. Thiesen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 939-944.

[VIORNERY 2002] C. Viornery, Y. Chevolot, D. Léonard, B.-O. Aronsson, P. Péchy, H.J. Mathieu, P. Descouts, M. Grätzel, *Langmuir*, 18 (2002) 2582-2589.

- [VISEUR 2008]** Mathieu VISEUR, Etude de faisabilité de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur alternatif d'énergie, Mémoire de Fin d'Etudes de Master en Sciences et Gestion de l'Environnement, Université Libre de Bruxelles (2008).
- [WAGSTAFFE 2016]** M. Wagstaffe, A.G. Thomas, M.J. Jackman, M. Torres-Molina, K.L. Syres, K. Handrup, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 1693.
- [WOO 2003]** Y. Woo, S.Y. Oh, Y.S. Kang, B. Jung, *Journal of Membrane Science*, 220 (2003) 31-45.
- [WOZNIAK 1989]** L. Woźniak, J. Chojnowski, *Tetrahedron*, 45 (1989) 2465-2524.
- [XU 2017]** K. Xu, A. Chatzitakis, T. Norby, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 16 (2017) 10-16.
- [YAMABE 2000]** M. Yamabe, K. Akiyama, Y. Akatsuka, M. Kato, *European Polymer Journal*, 36 (2000) 1035-1041.
- [YAMADA 2005]** M. Yamada, I. Honma, *Polymer*, 46 (2005) 2986-2992.
- [YANG 2003]** B. Yang, A. Manthiram, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6 (2003) A229-A231.
- [YASUDA 1978]** Y. H., H. Toshihiro, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 16 (1978) 743-759.
- [YASUDA 1982]** H. Yasuda, M. Gazicki, *Biomaterials*, 3 (1982) 68-77.
- [YOUSSEF 2017]** L. Youssef, A.J. Kinfack Leoga, S. Roualdès, J. Bassil, M. Zakhour, V. Rouessac, A. Ayral, M. Nakhl, *Journal of the European Ceramic Society*, 37 (2017) 5289-5303.
- [YUAN 2017]** M. Yuan, Y. Zhu, L. Deng, R. Ming, A. Zhang, W. Li, B. Chai, Z. Ren, *New Journal of Chemistry*, 41 (2017) 6152-6159.
- [ZAHID 2010]** M. Zahid, J. Schefold, A. Brisse, High-temperature water electrolysis using planar solid oxide fuel cell technology, A review, in "Hydrogen and Fuel Cells", D. Stolten, Ed. Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag, 2010, pp. 227–242.
- [ZENG 2006]** J. Zeng, J.Y. Lee, W. Zhou, *Applied Catalysis A: General*, 308 (2006) 99-104.
- [ZHANG 2003]** J. Zhang, X. Feng, H. Xie, Y. Shi, T. Pu, Y. Guo, *Thin Solid Films*, 435 (2003) 108-115.
- [ZHOU 2015]** M. Zhou, S. Roualdès, J. Zhao, V. Autès, A. Ayral, *Thin Solid Films*, 589 (2015) 770-777.
- [ZIMM 1956]** B.H. Zimm, J.L. Lundberg, *The Journal of Physical Chemistry*, 60 (1956) 425-428.
- [ZINI 2012]** Gabriele Zini, Paolo Tartarini, *Solar Hydrogen Energy Systems, Science and Technology for the Hydrogen Economy*, Springer-Verlag Mailand (2012).

Annexe : Optimisation de l'électrode de carbone platiné Pt-C

Cette annexe présente un bilan des travaux d'optimisation de l'électrode de carbone platiné Pt-C envisagée comme cathode dans la cellule d'électrolyse de l'eau. Ces travaux ont été conjointement menés par moi et Mademoiselle Loraine Youssef, doctorante dans l'équipe ; chacun de nous a intégré à sa façon les résultats relatifs à cette étude en annexe de son propre manuscrit. Dans un premier temps est présenté le dispositif expérimental et le protocole de synthèse des films minces de platine sur substrat de silicium et carbone poreux E-Tek[®] comme support. Dans un second temps, nous décrivons les différentes techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour caractériser les différents films préparés. Enfin, sont présentés les résultats issus des différentes caractérisations réalisées.

1- Réacteur de dépôt PVD et mode opératoire

La technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces de platine est la pulvérisation cathodique qui est une technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Son principe, le protocole de dépôt ainsi que le dispositif expérimental sont décrits ici.

1.1- Description du dispositif PVD

Le réacteur de dépôt PVD est un bâti classique de pulvérisation cathodique de marque Edwards (modèle Scancoat Six) dont les caractéristiques électriques sont les suivantes : tension 2 kV HT et courant 50 mA. La photographie et le schéma de principe du réacteur sont présentés respectivement sur la Figure 73 et la Figure 74.



Figure 73 : Photographie du dispositif PVD.

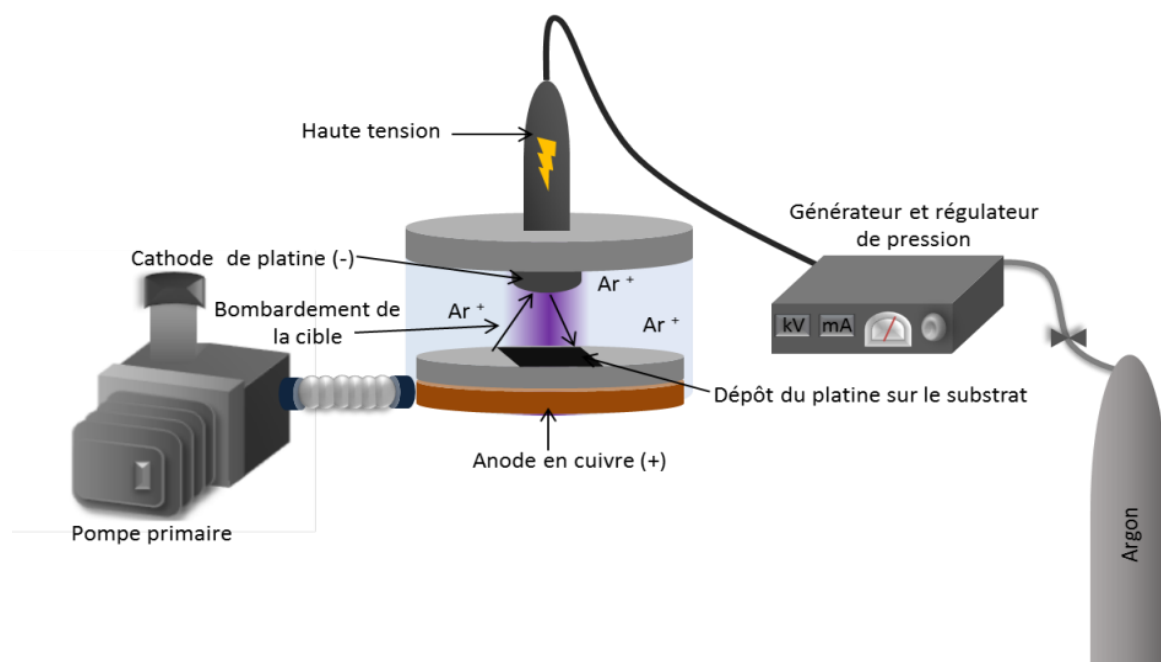


Figure 74 : Schéma de principe du dispositif PVD.

Le système est équipé d'une pompe à vide primaire rotative Alcatel Adixen OME 25 S qui permet d'atteindre un vide limite de 6-7 Pa après 15 min de pompage. L'anode est constituée d'un disque en cuivre. Les substrats sont fixés sur l'anode grâce au scotch Kapton® qui est stable thermiquement et mécaniquement. La cible de platine (pure à 99,9 %) est fixée à la cathode sur laquelle est appliquée une tension de polarisation négative. La distance inter-électrodes est maintenue constante à 4 cm.

1.2- Protocole de dépôt

Deux types de supports ont été utilisés à savoir : le substrat de silicium dopé bore de type p (100) (de Monsanto Electronic Materials, résistivité : 1-50 Ω) et le tissu de carbone poreux E-Tek® (de ElectroChem, Inc.).

Après avoir effectué un vide suffisant (environ 6-7 Pa), l'argon est introduit à l'intérieur de la chambre de dépôt à différentes pressions 10, 20, 30, 40 Pa. Par la suite, il faut régler le temps de dépôt avec une minuterie entre 0 et 1 000 s puis déclencher la décharge plasma. Ainsi, lorsque la décharge est déclenchée, l'argon est ionisé en cations Ar^+ qui sont attirées par la cathode et pulvérisent la cible de platine. Les atomes de platine (neutres) sont arrachés de la cible et viennent se déposer sur le substrat ; on a ainsi formation du film. Pour des dépôts au-delà de 1 000 s, il faut répéter à nouveau la procédure jusqu'à ce que le temps de dépôt souhaité soit atteint.

La pression de dépôt sur carbone poreux E-Tek[®] a été fixée sur la base de l'optimisation préalablement réalisée sur substrat de silicium. L'ensemble des paramètres de dépôt est récapitulé dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Conditions de dépôt du platine sur substrat de silicium et sur E-Tek[®].

Type de substrat	Silicium	E-Tek [®]
Temps de dépôt (s)	300, 600, 900, 1800, 2700	300, 600, 900, 1800, 2700
Pression d'argon (Pa)	10, 20, 30, 40	20
Tension de bias (kV)	1,6 ; 1,5 ; 1,3 ; 1	1,5
Courant (mA)	40, 25, 20, 5	20
Température du substrat (°C)	Température ambiante	Température ambiante

Une fois les dépôts réalisés sur différents supports, ils ont été caractérisés par les différents diagnostics qui sont décrits dans la suite du document.

2- Techniques de caractérisation du film de platine supporté

2.1- Techniques de caractérisation structurale

2.1.1- MEB, ellipsométrie et EDX

L'épaisseur des films de Pt sur différents substrats a été obtenue grâce aux deux techniques d'analyse, à savoir le MEB et l'ellipsométrie. Le microscope et l'ellipsomètre utilisés sont les mêmes que ceux déjà décrits dans les paragraphes 2.1.1 et 2.2.4, chapitre 1 de la partie II du manuscrit, à savoir respectivement le microscope Hitachi S-4800 et l'ellipsomètre Semilab GES5E (domaine spectral : 1,23-5 eV ; lampe Xenon). L'ellipsomètre a été également utilisé pour estimer la porosité des films de Pt en réalisant des mesures d'ellipsométrie-porosimétrie avec de l'éthanol comme molécule sonde (car l'éthanol permet une stabilisation plus rapide de la pression à chaque palier de pression comparativement à l'eau). Enfin, la morphologie de la surface des films de Pt a été étudiée par le biais du microscope Carl Zeiss EVO HD 15 équipé d'une sonde EDX permettant d'évaluer la composition chimique élémentaire des films de Pt.

2.1.2- Diffraction des Rayons X (DRX)

La structure cristalline des films de Pt a été identifiée par DRX en utilisant un diffractomètre X'Pert pro Philips PANalytical avec des raies CuK α , Bragg-Brentano. La taille des cristallites

a été calculée en utilisant l'équation de Debye-Scherrer. Le principe de la DRX est le suivant : l'échantillon sous forme de couche mince déposée sur substrat de silicium est irradié par un faisceau monochromatique de rayons X. Les familles de plans réticulaires caractéristiques de la matière à l'état cristallin causent la diffraction du faisceau incident. Il en découle des phénomènes d'interférences constructives et destructives entre les faisceaux de rayons X diffractés. Chaque pic observé sur le diffractogramme est le résultat d'interférences constructives liées à la diffraction sur une famille de plans réticulaires définie par ses indices de Miller (hkl). La relation de Bragg permet de relier la position angulaire du pic et la distance inter-réticulaire caractéristique de la famille de plans réticulaires correspondante :

$$2d_{hkl} \times \sin \theta_p = p\lambda \quad \text{Eq. 47}$$

Avec d_{hkl} la distance inter-réticulaire de la famille de plan d'indices de Miller (hkl), θ_p la position angulaire du pic correspondant, p l'ordre d'interférence (seules les interférences d'ordre 1 sont considérées) et λ la longueur d'onde du faisceau incident.

2.1.3- Réflectométrie de rayons X rasants (RRX)

Les densités des couches minces de Pt ont été déterminées par RRX en utilisant l'équipement Siemens/Bruker D5000 avec une source rotative $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154056 \text{ nm}$) qui est le même équipement déjà utilisé précédemment pour caractériser les membranes phosphoniques préparées par PECVD.

2.2- Techniques de caractérisation électronique et électrochimique

2.2.1- Détermination de la résistance électrique

Le dispositif expérimental utilisé pour mesurer la résistance intrinsèque des films de platine déposés sur le carbone poreux E-Tek[®] est la cellule de conductimétrie décrite dans le paragraphe 2.3.2, chapitre 1 de la partie II du manuscrit. Les mesures ont été réalisées par SIE. Nous ne décrivons pas de nouveau le principe de la SIE car, il est déjà décrit dans le paragraphe 2.3.2, chapitre 1 de la partie II du manuscrit.

2.2.2- Caractérisation électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé pour la caractérisation électrochimique des films minces de Pt déposés sur du carbone poreux E-Tek[®] est une cellule d'électrolyse à trois électrodes de même configuration que celle déjà décrite dans le paragraphe 1.2.1, chapitre 1 de la partie III

du manuscrit à la seule différence que l'électrode de travail ou Working Electrode (WE) est ici le film de Pt déposé sur E-Tek® (Pt-C), la contre électrode ou Counter Electrode (CE) est une plaque en carbone vitreux et l'électrode de référence ou Reference Electrode (RE) est une électrode réversible à hydrogène (ERH). La seule méthode de caractérisation électrochimique utilisée est la voltammétrie cyclique. Son principe est décrit dans le paragraphe 1.2.2, chapitre 1 de la partie III du manuscrit.

Les résultats obtenus à l'issue des différentes caractérisations réalisées sont présentés ci-après.

3- Résultats des caractérisations des films de Pt

3.1- Influence de la pression et du temps de dépôt sur les propriétés structurales

3.1.1- Morphologie et épaisseur des couches de Pt

Les dépôts de platine ont été réalisés dans un premier temps sur substrat de silicium. La morphologie de la surface et de la tranche des différents dépôts est présentée sur la Figure 75. On constate que la rugosité de surface augmente lorsque l'on augmente le temps de dépôt de 900 s à 2700 s pour les trois pressions d'argon, à savoir 20, 30 et 40 Pa. Concernant les dépôts réalisés à 10 Pa d'argon, une morphologie dense est obtenue quel que soit le temps de dépôt. Afin d'expliquer l'évolution de la rugosité en fonction du temps à la même pression, des étapes de nucléation doivent être considérées [QUIÑONES 2011]. Ainsi, pendant la première étape de nucléation, de petits clusters sont déposés à la surface du substrat ; par la suite de plus gros clusters sont progressivement déposés par empilement de petits clusters les uns sur les autres formant ainsi des colonnes. C'est pour cette raison qu'à plus faible temps de dépôt les films sont plus denses et ont une surface plus lisse tandis que lorsqu'on augmente le temps de dépôt on a des dépôts globalement moins denses et des surfaces plus rugueuses (du fait du développement des colonnes). Ainsi, la croissance colonnaire entraîne un grossissement de la surface lorsque l'on passe de 900 s à 2700 s. La morphologie dense observée dans tous les dépôts préparés à 10 Pa peut être justifiée de la manière suivante : à faible pression de dépôt, le nombre d'espèces réactives Ar^+ générés dans la phase plasma n'est pas suffisant pour bombarder de façon efficace la cible de Pt comparé au nombre d'espèces générées lorsqu'on a une pression d'argon plus importante dans la chambre. Cela entraîne des vitesses de croissance plus faibles même à des temps de dépôt plus importants (jusqu'à 2700 s).

La meilleure morphologie d'un point de vue porosité (surface) et croissance colonnaire (tranche) est obtenue pour les dépôts préparés à la pression d'argon de 20 Pa.

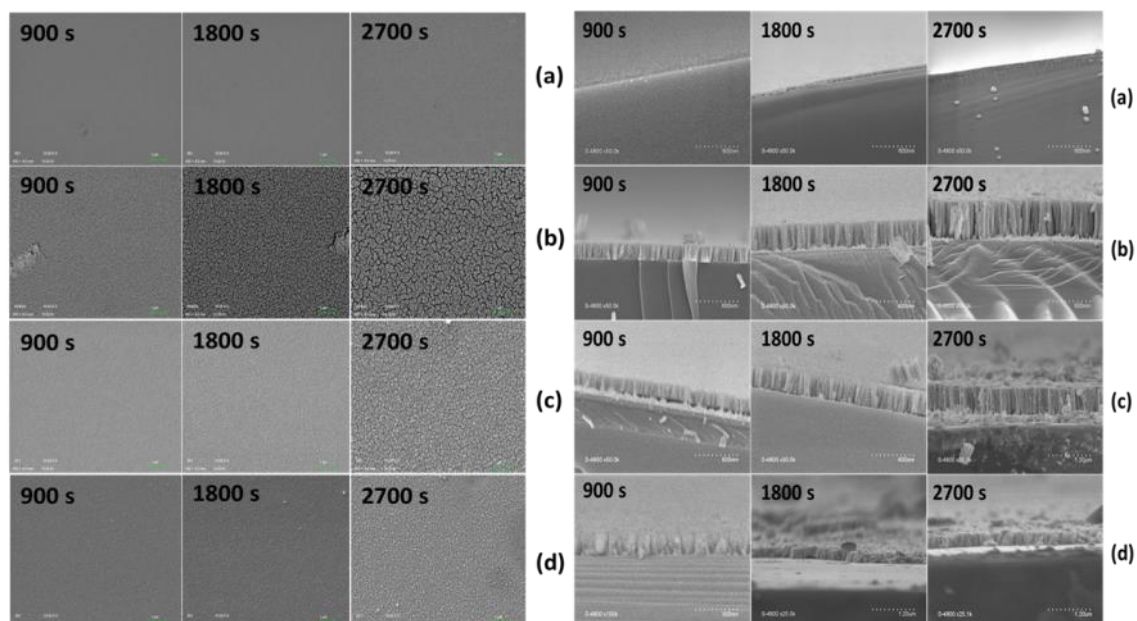


Figure 75 : Surfaces (gauche) et tranches (droite) des dépôts de Pt réalisés sur substrat de silicium pour des temps de dépôt : 900 s, 1800 s et 2700 s et pour différentes pressions d'argon (a) 10 Pa, (b) 20 Pa, (c) 30 Pa et (d) 40 Pa.

L'évolution des épaisseurs des films de Pt sur substrat de silicium en fonction du temps et de la pression de dépôt est présentée sur la Figure 76. Nous pouvons clairement observer que quelle que soit la pression de dépôt (en dehors des dépôts préparés à 10 Pa d'argon), on a une évolution croissante des épaisseurs en fonction du temps de dépôt ; en outre, les meilleures épaisseurs sont obtenues pour les dépôts réalisés à 20 Pa et 30 Pa d'argon. Pour un temps de dépôt plus faible, à savoir entre 900 s et 1800 s, les meilleures épaisseurs sont obtenues pour les dépôts préparés à 20 Pa d'argon.

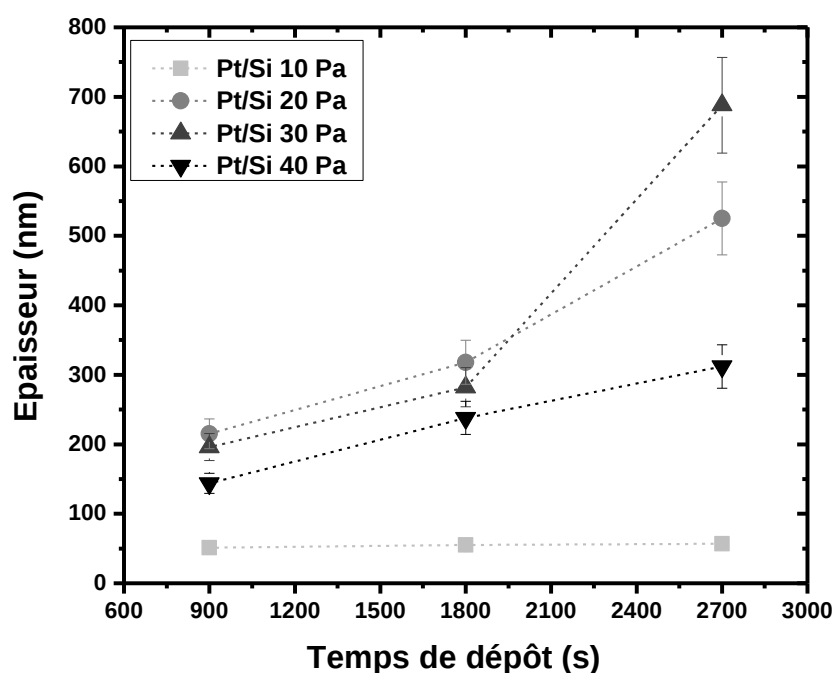


Figure 76 : Evolution des épaisseurs des films de Pt sur substrat de silicium en fonction de la pression de dépôt (10, 20, 30 et 40 Pa) et du temps de dépôt 900 s, 1800 s et 2700.

D'un point de vue morphologie et vitesse de croissance, la pression optimale de dépôt est 20 Pa d'argon et le temps de dépôt suffisant pour obtenir des films minces homogènes et d'épaisseurs au moins égales à 200 nm est de 900 s. Par la suite des dépôts ont été réalisés à la pression optimale (20 Pa d'argon) et des temps de dépôt plus courts (à savoir : 300 s et 600 s) ont été envisagés (en plus des temps déjà testés) dans le but de chercher à économiser le Pt dont le coût est prohibitif. Les dépôts ont par la suite été caractérisés par DRX.

3.1.2- Cristallinité des couches de Pt

La Figure 77 présente les diffractogrammes DRX des différents dépôts réalisés à la pression de 20 Pa d'argon et des temps de dépôt de 300 s, 600 s, 900 s, 1800 s et 2700 s sur substrat de silicium pour un intervalle de scan 2θ compris entre 36° et 50° . Selon le Comité mixte sur les normes de données de diffraction des poudres [ICDD 2018], les pics les plus larges, à savoir aux deux positions : $2\theta = 40^\circ$ (faible intensité) et $2\theta = 46,1^\circ$ (haute intensité), sont respectivement caractéristiques des plans (111) et (200) de la phase métallique du Pt. Les meilleures phases cristallines sont obtenues pour les dépôts réalisés à partir de 900 s. De plus l'intensité et la largeur du pic sont directement liées à la qualité de la phase cristalline [HYDE 2008] ; ainsi le temps de dépôt de 900 s reste le temps minimum permettant d'obtenir des films parfaitement cristallisés.

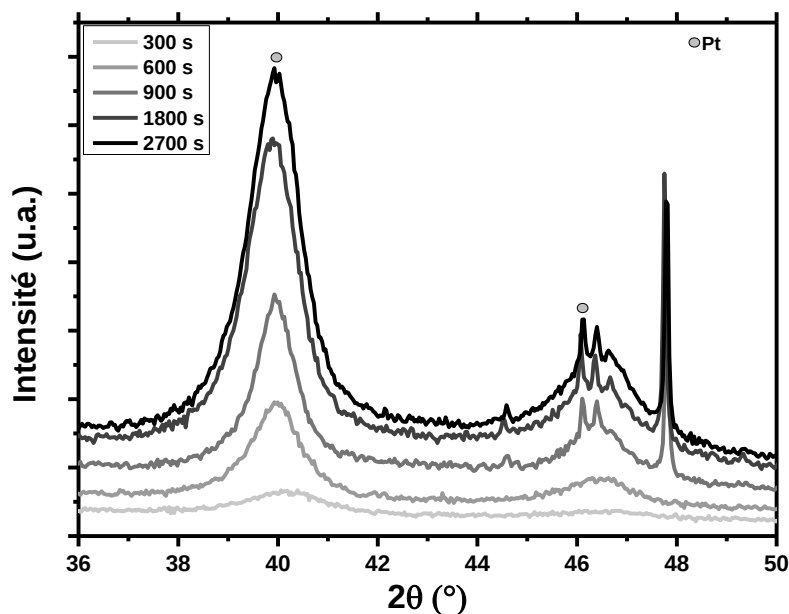


Figure 77 : Diffractogrammes DRX des dépôts de Pt sur substrat de silicium à 20 Pa d'argon pour différents temps de dépôts 300 s, 600 s, 900 s, 1800 s et 2700 s.

A partir des différents diffractogrammes, nous avons pu calculer la taille des cristallites qui est comprise dans la gamme 6 - 9 nm pour les dépôts effectués entre 900 s et 2700 s. Le point le plus remarquable est que l'on a réussi à préparer des films minces de Pt ayant des tailles de cristallites en dessous de 10 nm avec un bâti de pulvérisation cathodique basique (ne permettant pas d'optimiser les conditions électriques de la décharge). Cela est tout à fait encourageant au vu de la littérature et vis-à-vis de l'application visée. En effet, les cristallites de taille inférieure à 10 nm sont généralement mieux dispersés sur le support que ceux de taille plus importante et permettent donc de développer de meilleures surfaces spécifiques, ce qui conduit généralement aux meilleures performances catalytiques et électrochimiques [CAVARROC 2009].

Les films déposés à 10, 30 et 40 Pa d'argon ont montré les mêmes tendances que ceux préparés à 20 Pa à savoir que les films sont mieux cristallisés lorsqu'on augmente le temps de dépôt. Quel que soit le temps de dépôt, les films préparés à 20 Pa d'argon restent néanmoins les films les mieux cristallisés de tous.

Etant donné l'application visée qui est l'électrolyse/photo-électrolyse de l'eau, les dépôts de Pt ont été également préparés sur carbone poreux E-Tek® à une pression de 20 Pa d'argon. Les diffractogrammes DRX des dépôts de Pt sur E-Tek® sont présentés à la Figure 78. Les pics aux deux positions : $2\theta = 25,5^\circ$ (faible intensité) et $2\theta = 43,2^\circ$ (haute intensité) correspondent respectivement aux plans de diffraction (002) et (100) du carbone graphite

contenu dans le tissu de carbone poreux E-Tek®. Les deux pics visibles aux faibles angles, à savoir $2\theta < 25^\circ$, sont attribués au porte-échantillon. Les pics aux deux positions $2\theta = 39,9^\circ$ (faible intensité) et $2\theta = 46,3^\circ$ (haute intensité) sont attribués quant à eux aux plans (111) et (200) du Pt. Certes les pics de Pt commencent à apparaître à partir de 300 s, mais ce n'est qu'à partir de 900 s que ces deux pics sont parfaitement définis. L'intensité des pics de graphite diminue progressivement avec l'augmentation du temps de dépôt car le tissu de carbone est progressivement recouvert par les particules métalliques de Pt.

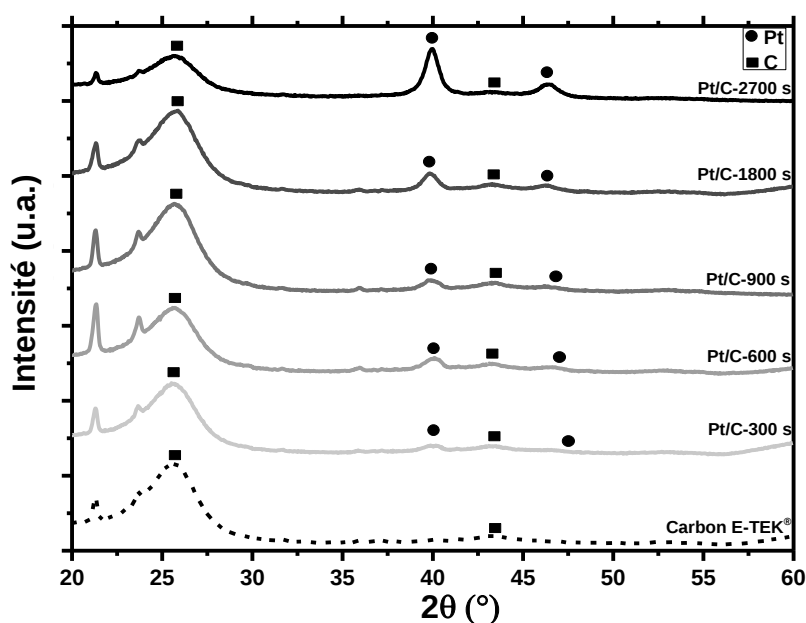


Figure 78 : Diffractogrammes DRX des dépôts de Pt sur carbone poreux E-Tek® à 20 Pa d'argon pour différents temps de dépôts 300 s, 600 s, 900 s, 1800 s et 2700 s.

3.1.3- Densité massique et porosité des couches de Pt

La densité et la porosité des films de Pt peuvent affecter directement les performances catalytiques des systèmes électrochimiques à travers l'augmentation/réduction de la surface spécifique.

La densité théorique du platine massif est de $21,45 \text{ g.cm}^{-3}$. Le Tableau 23 présente la densité des films de Pt préparés par PVD à 20 Pa d'argon sur substrat de silicium à différents temps de dépôt. Il ressort que les densités des films préparés par PVD sont 4 à 6 fois plus faibles que la densité théorique du Pt massif. Cela suggère que les films préparés par PVD ont des volumes libres très importants et par conséquent sont poreux, ce qui est tout à fait logique du fait de leur morphologie colonnaire.

Tableau 23 : Densité massique des films de Pt déposé sur substrat de silicium à 20 Pa d'argon et différents temps de dépôt 300 s, 600 s, 900 s, 1800 s et 2700 s.

Temps de dépôt (s)	Substrat de silicium
300	3,47 g.cm ⁻³
600	4,45 g.cm ⁻³
900	4,91 g.cm ⁻³
1800	6,5 g.cm ⁻³
2700	5,45 g.cm ⁻³

Le film de Pt déposé sur substrat de silicium à 20 Pa d'argon et 2700 s a été analysé par ellipsométrie-porosimétrie car, étant le plus épais et donc le plus chargé en Pt, il est supposé être le plus sensible à l'analyse. Il ressort que ce film ne présente ni de microporosité, ni de mésoporosité mais de la macroporosité. Cela est en accord avec les résultats de morphologie précédemment investigués. Les autres films déposés à des temps plus courts ont montré des comportements assez similaires.

Intéressons-nous à présent à la composition chimique des différents films préparés.

3.1.4- Composition atomique des couches de Pt

Le Tableau 24 présente l'évolution des pourcentages atomiques des différents films de Pt déposés sur substrat de silicium et carbone poreux E-Tek® à 20 Pa d'argon et différents temps de dépôt. Les autres éléments détectés tels que l'oxygène, le carbone et le silicium ne sont pas présentés car ne font pas partie de la couche de Pt mais plutôt du support. On constate une augmentation du pourcentage de Pt (chargement en Pt) en augmentant le temps de dépôt quel que soit le type de support. Le pourcentage en Pt semble ne plus progresser de beaucoup au-delà de 1800 s.

Finalement 900 s est le temps qui a été choisi comme optimal au vu de l'ensemble des caractérisations structurales ; il donne lieu à un dépôt d'une vingtaine de pourcents en Pt, ce qui semble suffisant pour une utilisation en tant que catalyseur d'électrode en cellule d'électrolyse.

Tableau 24 : Pourcentage atomique de Pt déposé sur substrat de silicium et carbone poreux E-Tek® à 20 Pa d'argon et différents temps de dépôt 300 s, 600 s, 900 s, 1800 s et 2700 s.

Temps de dépôt (s)	Substrat de silicium	Support E-Tek®
300	6,8 %	4,7 %
600	19,4 %	14,9 %
900	22,3 %	25,1 %
1800	46,5 %	50,2 %
2700	46,3 %	55,5 %

3.2- Influence des conditions de dépôt sur les propriétés électroniques et électrochimiques des films de Pt

3.2.1- Evaluation des propriétés électroniques des couches de Pt

Dans le but d'étudier l'influence du temps de dépôt sur les propriétés électroniques des couches minces de Pt, nous avons réalisé des mesures de résistance ohmiques par SIE. Le Tableau 25 présente l'évolution de la résistance ohmique et de l'épaisseur des couches de Pt en fonction du temps de dépôt. Ces valeurs de résistance sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Rozain et al. [ROZAIN 2013]. Lorsque l'on augmente le temps de dépôt on a augmentation de l'épaisseur du film et ainsi, diminution progressive de la résistance ohmique. Cela peut être justifié par le fait que le platine étant un métal, le chargement progressif en Pt entraîne une augmentation des charges libres (électrons libres) dans le matériau et ainsi une augmentation de la conductivité et par conséquent une diminution de la résistance. Au-delà de 900 s, il n'y a plus de baisse significative de la résistance. Ce qui justifie qu'un dépôt de 900 s est suffisant pour obtenir de faibles résistances. Des temps de dépôts de 1800 s et 2700 s ne sont donc pas nécessaires.

Tableau 25 : Résistance ohmique et épaisseur des couches de Pt déposés sur carbone poreux E-Tek® à 20 Pa d'argon et différents temps de dépôt 300 s, 600 s, 900 s, 1800 s et 2700 s.

Temps de dépôt (s)	Epaisseur sur E-Tek®	Résistance ohmique ($m\Omega.cm^2$)
300	122	173
600	188	86
900	230	47
1800	339	39
2700	450	31

3.2.2- Caractérisations électrochimiques des couches de Pt

La Figure 79 présente les voltammogrammes cycliques des différentes couches de Pt enregistrés dans la plage 0,05 V à 1,4 V vs. ERH. Les deux principales parties des voltammogrammes sont : 0,05 V - 0,4 V vs. ERH (adsorption/désorption de l'hydrogène) et 0,6 V - 0,9 V vs. ERH (oxydation de platine/réduction des oxydes de platine).

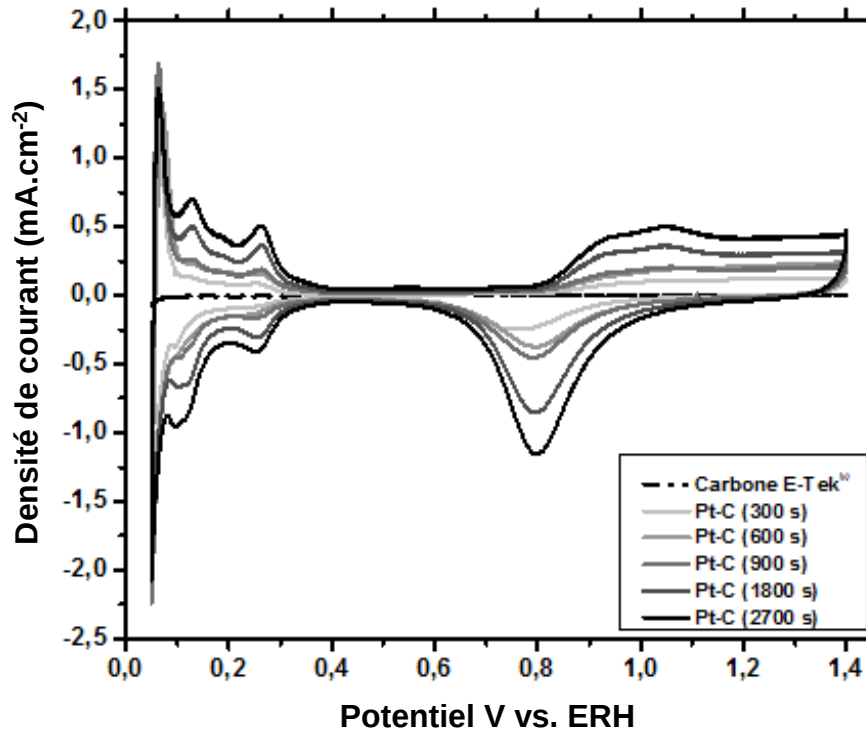


Figure 79 : Voltammogrammes enregistrés à 5 mV.s^{-1} dans $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ à 25°C dans la gamme 0,05 V à 1,4 V vs. ERH des dépôts de Pt sur carbone poreux E-Tek® à 20 Pa d'argon pour différents temps de dépôts 300 s, 600 s, 900 s, 1800 s et 2700 s.

La surface électrochimiquement active (EASA) a été par la suite calculée en intégrant le pic de platine Pt-H^+ [UMEDA 2003] entre 0,05 V et 0,4 V vs. ERH d'après la formule Eq. 48 :

$$EASA (\text{m}^2.\text{g}^{-1}) = \frac{\int IdV}{\text{Vitesse de balayage}} \times \frac{1}{210 \times 10^4 \times mPt} \quad \text{Eq. 48}$$

Avec la vitesse de balayage égale à 5 mV.s^{-1} , I en $\mu\text{C.s}^{-1}$ ($\int IdV$ est la surface du pic), dV en V, QH^+ en $\mu\text{C.m}^{-2}$ et mPt la masse de Pt estimée en g.

Les valeurs d'EASA obtenues après calcul, ainsi que les épaisseurs et les chargements en Pt des différents films sont rassemblés dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Epaisseur, chargement en Pt et EASA des films de Pt déposés sur carbone poreux E-Tek® à 20 Pa d'argon et différents temps de dépôt 300 s, 600 s, 900 s, 1800 s et 2700 s.

Temps de dépôt (s)	Epaisseur (nm)	Chargement en Pt ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)	EASA ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
300	122	39	40
600	188	80	30
900	230	111	23
1800	339	207	18
2700	450	247	20

Les valeurs d'EASA obtenues sont proches de celles obtenues dans la littérature [GUO 2005]. De plus l'EASA diminue lorsque le temps de dépôt augmente. Cette tendance est confirmée par les observations déjà faites par Umeda et al. [UMEDA 2003] et Zeng et al. [ZENG 2006] qui ont montré que les activités électrochimiques normalisées par la masse de catalyseur sont directement liées à la taille des particules de Pt et donc au chargement en Pt. Ainsi un chargement en Pt plus important conduit à des tailles de particules plus importantes et par conséquent à une baisse d'activité (EASA). Un temps de dépôt de 900 s semble suffisant pour avoir de bonnes performances électro-catalytiques.

4- Conclusion

Dans cette annexe, nous avons montré qu'il est possible d'élaborer une large gamme de films de Pt sur support carboné, pour application en tant que cathode en cellule d'électrolyse/photo-électrolyse de l'eau. Dans un souci de consommer le minimum de Pt et d'assurer de bonnes performances à la fois catalytiques et électrochimiques, le dépôt optimisé est celui réalisé pendant 15 min (900 s) à une pression d'argon de 20 Pa et déposé sur du carbone poreux E-Tek®. Cette électrode a été utilisée comme contre-électrode en cellule à trois électrodes pour la caractérisation de l'électrode commerciale d'IrO₂/Ti (chapitre 1 de la partie III) puis intégrée comme cathode en cellule d'électrolyse à deux compartiments afin de tester les performances de la membrane phosphonique PECVD vis-à-vis de l'électrolyse de l'eau (chapitre 2 de la partie III).

Développement par PECVD de membranes conductrices protoniques de type phosphonique pour la production d'hydrogène par (photo-)électrolyse de l'eau

Le but de ces travaux était de développer des membranes conductrices protoniques de type phosphonique par PECVD radio-fréquence en décharges continue et pulsée à partir du mono-précurseur diméthyl allylphosphonate. De telles membranes sont pressenties comme pouvant avantageusement remplacer la membrane Nafion® ou les membranes conventionnelles de type sulfonique ou phosphonique classiquement utilisées dans les dispositifs piles à combustible ou électrolyseur de type PEM. Ainsi, une étude paramétrique visant à établir des corrélations entre les propriétés des films et les paramètres de dépôt a été menée. Il ressort de cette étude paramétrique que l'utilisation d'une décharge pulsée est favorable à une vitesse de croissance plus élevée et une densité des films plus faible que le mode de décharge continue, favorisant ainsi la conduction protonique. Nous avons également démontré que les dépôts réalisés en mode de décharge pulsée présentent de meilleures capacités de sorption et de rétention d'eau, ce qui est bénéfique pour l'application visée qui est la (photo-)électrolyse de l'eau. Par ailleurs toutes les membranes phosphoniques plasma préparées sont stables d'un point de vue rétention d'eau et réseau covalent jusqu'à au moins 250 °C, ce qui garantit leur utilisation dans des systèmes pouvant fonctionner jusqu'à 120 °C. Par la suite les membranes phosphoniques plasma ont été intégrées en cellule d'électrolyse de l'eau, associées au Nafion® en tant qu'électrolyte. Les caractérisations électrochimiques en cellule ont montré que les membranes phosphoniques plasma sont suffisamment compétitives pour être envisagées dans le futur comme électrolytes solides à part entière dans des AME « tout solide ».

Mots clés : PECVD, Membrane phosphonique, (Photo-)électrolyse, Production d'hydrogène

Development by PECVD of phosphonic acid-type proton conductive membranes for hydrogen production by water (photo-)electrolysis

The purpose of this work was to develop phosphonic-type proton conductive membranes by radio-frequency PECVD in a continuous or pulsed discharge from the single precursor dimethyl allylphosphonate. Such membranes could advantageously replace the Nafion® membrane or conventional sulfonic-type or phosphonic acid-type membranes, more classically used in PEM fuel cells and electrolysis devices. A parametric study was carried out in order to establish correlations between the properties of the films and the deposition parameters. It appears that the use of a pulsed discharge promotes better films properties, namely higher growth rate and lower density, than the continuous discharge, thus promoting proton conduction. It was also noticed that the deposits prepared in a pulsed discharge have the highest sorption and water retention capacities, which is particularly beneficial for the intended application i.e. the (photo-) electrolysis of water. Furthermore, all the plasma phosphonic membranes prepared are stable in terms of water retention and covalent network up to at least 250 °C, which ensures their use in systems able to operate up to 120 °C. Subsequently the plasma phosphonic membranes, deposited on the Nafion® as mechanical support, were integrated as electrolyte membrane into a water electrolysis cell. It turns out that plasma phosphonic membranes are competitive enough to be envisaged in the future as integral solid electrolytes in solid membrane-electrodes assemblies.

Keywords: PECVD, Phosphonic membrane, (Photo-)electrolysis, Hydrogen production