HAL
open science

# Élaboration et caractérisation de nouvelles membranes composites à conduction protonique pour les piles à combustible

Ibitissam Ressam

## To cite this version:

Ibitissam Ressam. Élaboration et caractérisation de nouvelles membranes composites à conduction protonique pour les piles à combustible. Polymères. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI; Université Cadi Ayyad (Marrakech, Maroc), 2017. Français. NNT : 2017PA066732 . tel-02489752

**HAL Id: tel-02489752**

**https://theses.hal.science/tel-02489752v1**

Submitted on 24 Feb 2020

**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.

UNIVERSITE CADI AYYAD
MARRAKECH
جامعة القاضي عياض
مراكش
Faculté des Sciences Semlalia
كلية العلوم السملالية

UPMC
SORBONNE UNIVERSITÉS
Université
Pierre et Marie Curie

# THÈSE EN COTUTELLE

Présentée pour obtenir le grade de :

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE CADI AYYAD (MAROC)**
**ET**
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE, PARIS 6 (FRANCE)**

UFR/CED : Sciences et techniques
ED : Ecole doctorale 388 – Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre
Spécialité : Chimie et développement

# Élaboration et caractérisation de nouvelles membranes composites à conduction protonique pour les piles à combustible.

Présentée par :
**Ibtissam RESSAM**

Soutenance prévue le 23 Septembre 2017 devant le jury composé de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Président** | Pr. M. RAIHANE | PES | Université Cadi Ayyad, Marrakech |
| **Rapporteur** | Pr. K. DRAOUI | PES | Université Abdelmalek Essaadi, Tetouan |
| **Rapporteur** | Dr. S. LYONNARD | HDR | Cea, Grenoble |
| **Rapporteur** | Pr. I. SAADOUNE | PES | Université Cadi Ayyad, Marrakech |
| **Examinateur** | Dr. T. AZAIS | MCF HDR | Université Pierre et Marie Curie, Paris |
| **Directeurs de thèse** | Pr. M. LAHCINI | PES | Université Cadi Ayyad, Marrakech |
| | Dr.O. SEL | CR1 CNRS | Université Pierre et Marie Curie, Paris |
| | Dr. H. PERROT | DR2 CNRS | Université Pierre et Marie Curie, Paris |

***À la mémoire de mon père……...***

***À ma maman chérie……***

***À mon âme sœur Amir OUARZAZI...***

***À mes frères…….***

## ***Remerciements***

*Je remercie mes directeurs de thèse à savoir, Hubert PERROT, qui a été plus qu'un encadrant pour moi et avec qui j'ai beaucoup appris tant sur les plans Humain, personnel que scientifique et Mohammed LAHCINI, qui a toujours cru en moi et qui m'a permis d'avancer grâce à ses conseils et la confiance qu'il a placée en ma personne faisant état d'une grande pédagogie.*

*Je suis extrêmement reconnaissante à Mme Ozlem SEL pour avoir accepté mon encadrement et d'avoir suivi avec grand intérêt le déroulement des travaux. Merci pour le soutien, la gentillesse, Ses remarques avisées, sa rigueur et ses compétences scientifiques m'ont permis d'acquérir des connaissances dans plusieurs domaines.*

*J'aimerais remercier Monsieur François HUET pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour avoir mis à ma disposition tout le matériel nécessaire pour la réalisation de ce travail.*

*Mes respects aux membres de Jury qui ont bien voulu me consacrer de leur temps pour juger mon travail.*

*De même, je remercie chaleureusement tout mes collègues thésard-e-s, stagiaires de l'équipe LISE et l'équipe LCO2MC avec qui j'ai travaillé au cours de ces années. Les collègues de bureau : Asmae et Sara, Béa qui m'ont initié au savoir-vivre-sa-thèse; Nour ..Merci à ; Achraf pour tous les services rendus.*

*Je souhaite aussi remercier à travers ces lignes les personnes qui m'ont aidée et soutenue afin de bien mener ce travail de thèse effectué au sein du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) à l'Université Pierre et Marie Curie.*

*Pour finir, je voudrais honorer ma mère et mes deux frères Mohammed et Soufiane pour les sacrifices et les efforts consentis et sans qui je ne serais pas là et qui ont toujours tout fait pour que je sois heureuse : les mots ne suffiront jamais pour vous dire au combien je vous suis reconnaissante alors j'espère que mes actes dépasseront mes paroles.*

*À toi Mon mari, Je te suis profondément reconnaissante pour ce que tu as fait pour moi. Une chose est sure : je n'oublierais jamais ! Ton aide à ce moment si particulier de ma vie est un véritable cadeau. Je te suis très reconnaissante pour le temps que tu as pris pour m'aider à réaliser mon projet. Je n'aurais pas avancé aussi rapidement si tu n'avais pas été là. Mes remerciements ne pourront jamais égaler ton grand coeur qui m'a apporté du soutien au moment où j'avais besoin d'aide. Ce fut une période difficile et ton aide fut plus qu'appréciable. C'est si bon de savoir que tu étais présent à mes côtés. Sache que cette main tendue restera à jamais dans mon cœur. Tu es mon ange gardien ! Merci encore !*

*Enfin, s'il y a bien des personnes qui peuvent ne pas être oublié lors de ces remerciements c'est bien Ma wiwi, Nadiaaaaz et MounMoun Ouarzazi. C'est elles qui ont éclairé mon chemin lors des périodes sombres de la thèse.*

# Sommaire

Introduction Générale ..... 11

Références bibliographiques ..... 15

CHAPITRE I ..... 17

Introduction ..... 19

I. Piles à combustible ..... 20

I.1 Définition ..... 20

I.2 Les différents types de piles à combustible ..... 20

I.3 Domaines d'application ..... 22

I.4 Principe d'une pile à combustible échangeuse de protons ..... 23

I.5 Composants d'une pile PEMFC ..... 25

**I.5.1 Membrane** ..... 26

**I.5.2 Les électrodes** ..... 26

**I.5.3 La plaque bipolaire** ..... 26

II. Membrane polymère : Elément du cœur de la pile ..... 27

II.1 Nafion : membrane de référence ..... 27

II.2 Limitations Nafion ..... 29

II.3 Morphologie du Nafion ..... 29

II.4 Mécanisme de conduction ionique dans les électrolytes polymères ..... 31

II.5 Membranes alternatives au Nafion utilisées pour les PEMFC ..... 33

**II.5.1 1 Les membranes à squelette perfluoré** ..... 33

**II.5.2 2 Les membranes aromatiques sulfonées** ..... 34

**II. 5.2.a Les Polysulfones** ..... 35

**II.5.2.b Les polystyrène(PS) sulfoné** ..... 36

**II.5.2.c Les polybenzimidazoles (PBI) sulfonés** ..... 37

**II.5.2.d Les polyimides (PI) sulfonés** ..... 37

III. Les membranes composites ..... 38

III.1 Membranes polymères perfluorés ou aromatiques sulfonées associées à des charges minérales ..... 39

III.1.1 Structure des argiles ..... 39

**III.1.1.a 1.a La montmorillonite (MMT)** ..... 40

**III.1.1.b Halloysite Nanotubes** ..... 41

III.1.2 Membrane composite SPEEK associée à l'HNTs ..... 42

III.1.3 Membranes composite à base de Nafion et de Sépiolite ..... 43

III.1.4 Membranes composites à base de Nafion et de MMT ..... 44

III.2 Membranes hybrides à base de Nafion associé et d'oxydes ..... 45

III.3 Membranes polymères organiques (Chitosane) associés aux matériaux conducteurs . 46

III.3.1 Le chitosane ..... 47

III.3.2 Membrane Chitosane associé à de l'oxyde de graphène ..... 48

Conclusion ..... 50

Références bibliographiques ..... 51

CHAPITRE II ..... 59

I. Réactifs de base ..... 61

I.1 Le Nafion ..... 61

I.2 Le Chitosane ..... 61

I.3 Les argiles ..... 62

I.4 Les solvants utilisés ..... 62

I.5 Les agents de modification chimique ..... 63

II. Mode Opératoire pour l'élaboration des membranes composites à base de Nafion ..... 63

II.1 Membranes Nafion/chitosane fonctionnalisé ..... 64

II.1.1 Fonctionnalisation du chitosane ..... 64

II.1.2 Élaboration de la membrane Nafion avec 5wt% chitosane modifié ..... 64

II.2 Membranes Nafion/nanotubes d'Halloysite.....65

II.2.1 Fonctionnalisation du HNT .....65

II.2.2 Élaboration de la membrane Nafion + 5wt% HNTs modifiée..... 66

III. aractérisations structurales .....66

III.1 Spectroscopie infrarouge ATR-FTIR .....66

III.2 Diffraction des rayons X ou DRX .....67

III.3 Microscope électronique à balayage : MEB.....68

III.4 Analyse dispersive en énergie : EDS.....68

III.5 Microscope électronique à transmission : MET.....68

III.6 Diffusion aux petits angles des rayons X : SAXS.....69

III.7 Angle de contact.....70

IV. . Caractérisations du transport de protons ..... 70

IV.1 1 Conductivité protonique..... 71

IV.1.1 Préparation de l'échantillon.....72

IV.1.2 2 Calibration électronique du dispositif de mesure.....73

**IV.1.2.a Mesure d'une résistance électrique étalon de 50 Ω**..... 73

**IV.1.2.b Mesures de la résistance ionique d'une membrane de Nafion 212** ..... 74

**IV.1.2.c Dispersion de la mesure de conductivité protonique** ..... 75

**IV.1.2.d Mesure de la conductivité protonique et comparaison de deux membranes de Nafion 212**..... 76

**IV.1.2.e Conductivité protonique en fonction de la température** .....79

IV.2 2 Capacité d'échange ionique ..... 80

IV.3 Énergie d'activation de conduction protonique..... 80

IV.4 Détermination de coefficient de diffusion protonique, D, par mesure de l'impédance électrochimique .....81

IV.4.1 Élaboration électrochimique du film médiateur Ppy-HPA ..... 83

IV.4.2 Elaboration de la bicouche Ppy-HPA/Nafion-Chitosane.....85

V. Caractérisations gravimétriques .....85

V.1 Microbalance à quartz classique .....86

V.2 Modélisation et caractérisation d'un résonateur à quartz chargé .....87

V.2.1 Modélisation de type Butterworth-Van-Dyke (BVD) ou de type circuit équivalent . 87

V.2.2 Modélisation de type viscoélastique ..... 89

V.3 Détermination de l'adsorption d'eau d'un ionomère par des mesures électroacoustiques ..... 90

Références bibliographiques .....91

Chapitre III ..... 95

Introduction .....97

I. Modification du chitosane et l'utilisation comme additif membranaire.....99

I.1 Modification du chitosane en présence de l'acide sulfosuccinique.....99

I.2 Structure chimique du chitosane modifié : analyse par FTIR..... 100

II. Synthèse et caractérisation des membranes composites .....102

II.1 Préparation membrane composite à base de Nafion/CS-$SO_3H$ ..... 102

II.2 Morphologie des membranes par MEB ..... 103

II.3 Analyse par FTIR de membrane Nafion en présence et absence de CS- $SO_3H$ ..... 104

II.4 Test de mouillabilité des membranes par mesures d'angle de contact.....105

II.5 Mesure de la conductivité protonique .....106

II.6 6 Capacité d'échange ionique des membranes .....112

II.7 Prise d'eau et gonflement de membrane par mesure électroacoustique.....113

II.8 8 Caractérisation structurale des membranes par SAXS..... 116

II.9 Mécanisme et d'Énergie d'activation de la conduction protonique .....117

II.10 Détermination du coefficient de diffusion par impédance électrochimique.....120

Conclusion .....127

Références bibliographiques .....129

Chapitre IV ..... 135

Introduction .....137

I. Modification des Nanotubes de Halloysite et l'utilisation comme additif membranaire ... 139

I.1 Modification des HNTs avec les fonctions amines (-$NH_2$) et acides sulfoniques.....139

I.2 Nanostructure et fonctionnalisation d'HNTs observée par microscope électronique en transmission (MET)..... 141

I.3 Caractérisation d'HNTs natifs et fonctionnalisés par FTIR ..... 143

II. Élaboration et caractérisation des membranes composites .....146

II.1 Préparation membrane composite à base de Nafion/HNTs natives ou modifiées..... 146

II.2 Morphologie des membranes par MEB ..... 147

II.3 3 Cartographie et analyse élémentaire EDX des membranes..... 148

II.4 4 Caractérisation des membranes composites par IRTF ..... 150

II.5 Structuration de l'argile au sein de la membrane Nafion par DRX .....151

II.6 Test de mouillabilité des membranes par mesures d'angle de contact ..... 153

II.7 Mesure de conductivité protonique et d'énergie d'activation de la conduction protonique..... 154

II.8 8 Capacité d'échange ionique de la membrane .....159

Conclusions .....161

Références bibliographiques .....162

Conclusion générale .....167

Conclusion générale et persepectives.....169

Étude préliminaire sur des membranes composites ternaires et perspectives de ce travail de thèse .....173

I. Membrane Nafion associé au nanocomposite MMT-CS .....175

I.1 Modification de la montmorillonite avec du chitosane.....175

I.2 Préparation d'une membrane composite à base de Nafion+CS/MMT.....175

I.3 Analyse par diffraction des rayons X..... 176

I.4 Test de mouillabilité des membranes par mesures d'angle de contact .....177

I.5 Mesure de conductivité protonique de la membrane composite Nafion+CS/MMT .....177

II. Membrane Nafion associé au CS/$Al_2O_3$ .....178

II.1 Élaboration de matériaux hybrides CS /$Al_2O_3$ ..... 179

II.2 Préparation de la membrane composite à base de Nafion+CS/$Al_2O_3$ ..... 179

II.3 Mesure de la conductivité protonique de la membrane composite Nafion+ CS/$Al_2O_3$ ..... 180

Références bibliographiques ..... 182

# Introduction Générale

# Introduction Générale

La demande mondiale croissante en énergie et l'impact environnemental qui en découle posent de sérieux problèmes au niveau de la santé humaine, de la sécurité énergétique, de la protection de l'environnement et de la durabilité des ressources naturelles. Pour ces raisons, ces dernières années de nombreux chercheurs et industriels ont été amenés à favoriser la recherche sur la production d'énergies renouvelables et non polluantes. De nouvelles alternatives ont été mises en place surtout après un constat alarmant vis-à-vis de l'épuisement annoncé des ressources fossiles et de l'utilisation accrue de l'énergie. De plus, la prise de conscience des problèmes de réchauffement climatique a conduit à réfléchir à une réduction des émissions de gaz à effet de serre comme le gaz carbonique. Dans ce contexte, les piles à combustible (PAC), système de conversion électrochimique de l'énergie qui transforme l'énergie chimique en énergie électrique, représentent une source d'énergie intéressante et alternative.

Le développement des piles à combustible (PAC) et de la filière hydrogène a démarré au milieu des années 1990 dans le but de limiter notre production de $CO_2$. Il est important de rappeler que le développement des piles à combustible est étroitement lié à son combustible, l'hydrogène [1][2]. Les difficultés actuelles à résoudre pour un large développement résident dans une fabrication à bas coût (il varie de 2 à 10 euros/kg en fonction de son mode de production et de transport) avec une empreinte carbone minimale, son stockage, sa distribution et la réglementation associée [3].

Des états comme le Japon, l'Allemagne, les États-Unis ont compris l'importance de l'hydrogène et allouent des budgets importants au développement de sa production et de son stockage : mise en service de plus de 100000 piles à combustible pour la cogénération résidentielle au Japon, plus de 5000 chariots élévateurs en service aux États-Unis, 400 stations de recharge d'hydrogène prévues en Allemagne à l'horizon 2023. Tout en poursuivant les efforts de recherche, la France qui est un acteur majeur de la recherche et de l'innovation dans les technologies de l'hydrogène (électrolyseurs, piles à combustibles et leurs applications, moyens de stockage, etc…) doit maintenant s'engager plus résolument dans le déploiement industriel pour développer les emplois, réussir la transition énergétique et améliorer la qualité de vie des Français [4].

La France compte aujourd'hui 6 stations hydrogène publiques et une vingtaine seront installées en 2016 selon l'information donnée par l'Afhypac (Association française pour l'hydrogène et les piles à combustible) ce qui montre l'engagement vers le développement de piles à combustible [5]. L'objectif du plan appelé Mobilité de la France est de prévoir 100 stations, 1000 véhicules en 2022 et 600 stations, 800 000 véhicules en 2030.

De son côté le Maroc est le 29ème pays le plus attractif au monde dans les énergies renouvelables. Il est classé premier dans la région Moyen Orient et Afrique du Nord et deuxième en Afrique, selon la nouvelle édition du baromètre des énergies renouvelables « Renewable Energy Country Attractiveness Index » établi par le cabinet Ernst&Young en 2014. Ces valeurs montrent que les efforts du Maroc pour le développement des énergies renouvelables ont porté leurs fruits. En effet, ces dernières années, l'accélération du développement économique et social du Maroc a engendré une progression significative de la demande en énergie. En effet, le Maroc dispose d'un potentiel important en énergies renouvelables dont l'exploitation permettra de couvrir une part substantielle de ses besoins croissants et de contribuer à la protection de l'environnement en se substituant aux énergies fossiles.

Un des avantages des piles à combustible est de pouvoir fonctionner sur le long terme, en régime continu, en visant une autonomie de fonctionnement de plusieurs centaines de kilomètres contrairement aux batteries (systèmes de stockage électrochimique de l'énergie) dont les puissances énergétiques sont encore faibles. Parmi les différents types de pile à combustible, celles utilisant une membrane polymère échangeuse de protons (PEMFC) représentent le système le plus étudié et le plus prometteur. Cela concerne plus particulièrement le domaine des applications mobiles et stationnaires. Cependant, l'expansion des PEMFC est freinée par un certain nombre de facteurs dont les plus importants sont d'ordre économique. Certains sont liés à la membrane polymère, qui fait l'objet de ce travail.

En effet, la membrane polymère doit présenter plusieurs propriétés en particulier un transport efficace des protons de l'anode vers la cathode ce qui se traduit par une grande conductivité protonique. De plus, la membrane doit être imperméable aux gaz (hydrogène et oxygène).

Actuellement, la membrane polymère de référence pour les PEMFC est à base d'un ionomère perfluorosulfonique, le Nafion produit par DuPont. Les inconvénients majeurs de ce type d'ionomère sont liés à la conductivité protonique et aux propriétés mécaniques qui diminuent drastiquement au cours du temps et dans des conditions extrêmes. Ceci est certainement dû à des changements morphologiques et d'assèchement de la membrane.

L'objectif de cette thèse était donc de lever ces verrous en mettant au point des membranes alternatives conductrices de protons ; ces membranes devaient fournir des performances suffisantes en PEMFC. L'approche choisie pour répondre à cette problématique est l'utilisation de charges organiques et inorganiques sulfonées dans une matrice polymère de type Nafion et de valider cette approche.

Ce manuscrit de thèse s'articulera autour de 4 chapitres.

- Le **premier chapitre** de cette thèse présente l'état de l'art de la technologie des piles à combustible. L'intérêt de ces dispositifs est présenté et les différents types de piles seront décrits. Les composantes des piles sont décrites et les études sur la morphologie de la membrane électrolyte, le Nafion, sont détaillées. Enfin, un état de l'art sur les membranes polymères alternatives est exposé avec une description détaillée des différents types de membranes existantes associées aux principales utilisations et performances.

- Le **deuxième chapitre** se focalise sur le choix des matériaux et décrira les protocoles expérimentaux utilisés pour réaliser la sulfonation des différents additifs ajoutés à la matrice Nafion. La méthode d'élaboration des membranes composites à base de ces additifs et la matrice Nafion est décrite. Une cellule de mesure de conductivité a été mise au point et les différentes étapes de la validation de la cellule sont détaillées dans ce chapitre. Nous l'avons utilisé par la suite pour caractériser la conductivité des membranes composites réalisées et testées. Ce deuxième chapitre évoque également les techniques de caractérisation structurales mises en œuvre avant de décrire les techniques de caractérisation électrochimique employées dans ce travail.

- Le **troisième chapitre** est consacré à l'étude de l'influence de la présence d'un additif organique biodégradable issue de la biomasse (Chitosane) dans une membrane Nafion. L'étape de fonctionnalisation du Chitosane est décrite en détail. Les membranes composites élaborées par la méthode coulée-évaporation ont été soumises à une batterie de méthodes de caractérisation structurale et morphologique. L'influence de la structure chimique du polymère biodégradable sur les propriétés chimiques et la morphologie des membranes a été discutée. Du point de vue électrochimique, l'impact de cet additif sur la conductivité protonique des membranes composites a été examiné. La variation de masse des membranes composites en fonction de l'humidité relative et de la prise d'eau, a été mesurée *via* des mesures électroacoustiques. Le coefficient de diffusion des protons dans les membranes composites a été étudié en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans une configuration bicouche à l'aide d'un film conducteur ionique et électronique mixte. Ces deux dernières méthodes non-traditionnelles (*i.e.* électroacoustiques et SIE en configuration bicouche) ont été suggérées à la « communauté membrane de PAC » comme outils de diagnostic. Ce chapitre a fait l'objet de deux publications scientifiques.

- Le **quatrième chapitre** porte sur l'influence de l'ajout de charges inorganiques (Argile HNTs (structure tubulaire comme les halloysites)) au sein de la membrane Nafion. Les étapes de modifications de ces nanotubes d'argile et leurs propriétés sont tout d'abord discutés. Des membranes hybrides à base de Nafion avec des argiles minérales de structure tubulaire comme les halloysites (HNTs) ont été élaborées.Trois membranes composites distinctes de Nafion avec l'argile HNT (à l'état natif (HNTs), aminées (HNTs-$NH_2$) et sulfonées (HNTs-$SO_3H$)) ont été évaluées en termes de conductivité protonique à différents taux d'humidité relative et à différentes températures. Les membranes ont été étudiées par diverses techniques (électro)chimiques visant à améliorer leurs propriétés physiques et chimiques et par conséquent, leurs performances en tant qu'électrolyte pour PEMFC.

Enfin, pour conclure, au-delà d'énoncer le meilleur additif en termes de performances, les perspectives de développements ouvertes par ces travaux, sur la réalisation de nouvelles membranes PEMFC, seront discutées.

L'ensemble de ce travail devra montrer l'intérêt de modifier les charges ajoutées à la matrice pour l'amélioration des électrolytes polymères dans le cas des piles à combustible.

# Références bibliographiques

[1] Fouletier J., Piles à combustible, L'Act. Chim., mars 2002, p. 138.

[2] Nouvelles technologies de l'énergie, Clefs CEA, hiver 2000-2001, n° 44.

[3] www.strategie.gouv.fr/sites/strategie.gouv.fr/files/atoms/files/201-08-06na-fs-hydrogene-hd.pdf

[4]http://www.afhypac.org/actualites/articles/transition-energetique-l-hydrogene-c-est-aujourd-hui-52/

[5] http://www.afhypac.org/actualites/articles/la-pile-a-combustible-ne-sauvera-pas-le-monde-mais-elle-pourra-y-contribuer-38/

# CHAPITRE I

## État de l’art

# Introduction

Dans le contexte d'une utilisation de sources d'énergie respectueuses de l'environnement, les piles à combustible (PAC) sont de plus en plus utilisées et ce, dans divers secteurs industriels. En effet, l'utilisation des ressources fossiles pour la production d'énergie électrique et pour la propulsion des voitures est une des plus importantes causes de la pollution de l'environnement. De ce fait des sources alternatives sont recherchées.

En outre, le développement de dispositifs pour la production d'énergie renouvelable est de plus en plus une nécessité en vue de palier à une possible pénurie due à l'exploitation intensive des ressources naturelles de type fossile. Ainsi la pile à combustible est considérée comme une alternative prometteuse. Un des avantages de ces piles à combustible est de pouvoir fonctionner sur le long terme en régime continu en gardant une autonomie de fonctionnement de plusieurs centaines de kilomètres, dans le cas des voitures, contrairement aux batteries (systèmes de stockage électrochimique de l'énergie) dont les durées d'utilisation restent encore faibles.

C'est ainsi, que dans ce premier chapitre bibliographique, il sera présenté les différents types de piles à combustible existantes. Les avantages et les inconvénients de chacune d'elles seront détaillés. Plus particulièrement, une présentation de la Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) dite pile à combustible à membrane échangeuse de protons est donnée ici. Son principe de son fonctionnement ainsi que les différents composants qui la constituent et les réactions aux électrodes sont présentées. Néanmoins, cette technologie montre encore des verrous technologiques qui restent à résoudre, dont certains sont liés à la membrane polymère. C'est sur cette problématique bien précise que repose ce travail de thèse.

Dans ce but, le chapitre bibliographique, présentera un état de l'art sur les piles à combustible et plus précisément le fonctionnement de la PEMFC, il fera le point sur les membranes Nafion et les limitations qu'elles présentent. Puis, se focalisera sur les différentes membranes alternatives au Nafion présentant une conductivité suffisante, sans toutefois préciser les différentes charges organiques et inorganiques qu'on ajoutera à la matrice Nafion.

# I. Piles à combustible

## I.1 Définition

Les piles à combustible sont des systèmes découverts au milieu du XIXe siècle, vers 1839, par Sir William Grove juriste au Royal Institut de Londres [1-2]. Elles représentent aujourd'hui un enjeu considérable dans le cadre du développement des énergies renouvelables peu polluantes. Mais il a fallu attendre les années 1960 et les missions spatiales Gemini (1963) et Apollo (1969) de la NASA pour que cette technologie suscite à nouveau un intérêt.

La pile à combustible (PAC) est un système électrochimique capable de convertir directement l'énergie chimique d'un carburant de type hydrogène ou méthanol en énergie électrique avec un haut rendement et une faible émission de polluants. Elle est constituée d'un empilement de différents éléments, anode, électrolyte solide et cathode, reliés par l'intermédiaire d'inter connecteurs formant ainsi un dispositif désigné le plus souvent par le terme anglais « Stacking ». Il est à noter que, le choix du combustible utilisé, la nature de l'électrolyte et la température de fonctionnement sont fonction du domaine d'application de la pile.

En effet, cette approche de type PAC représente aujourd'hui un enjeu considérable dans le cadre du développement des énergies renouvelables peu polluantes [3] et considérée comme une technologie prometteuse pour réduire les émissions de gaz à effet de serre.

## I.2 Les différents types de piles à combustible

Les piles à combustible sont des systèmes électrochimiques convertissant en électricité et en chaleur l'énergie chimique issue de réactions d'oxydo-réduction. L'hydrogène est oxydé à l'anode, tandis qu'à la cathode, l'oxygène est réduit dans son approche la plus classique [4]. La réaction globale des piles à combustible est donc :

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$$

Ces systèmes sont propres et ne rejettent le plus souvent que de l'eau.

Il existe donc un grand nombre de familles de piles à combustible répertoriées dans le **Tableau 1**. Elles diffèrent de par la nature de électrolyte solide qu'elles utilisent, la température de fonctionnement et les réactions chimiques intermédiaires mises en jeu, mais le principe général reste inchangé [5].

Une caractéristique utilisée pour classer les piles est leur température de fonctionnement. En effet nous distinguons les PAC hautes températures ayant une température de fonctionnement supérieure à 250 °C telles que les piles à combustible à oxyde solide (SOFC), les piles à carbonate fondu (MCFC) ou encore les piles à combustible à céramique conductrice de protons (PCFC) et les PAC ayant une température de fonctionnement inférieure à 250 °C constituées par les piles à acide phosphorique (PAFC), les piles à combustible à membrane électrolyte polymère (PEMFC), les piles à combustible à méthanol direct et au final, les piles à combustible alcaline (AFC) [6-9].

***Tableau 1:*** *Différents types de pile à combustible [7].*

| Type de PAC | Ion mis en œuvre | Electrolyte | Température de fonctionnement | Domaine d'application |
|---|---|---|---|---|
| **SOFC : Pile à combustible à oxyde solide** | $O^{2-}$ | Céramique | 500-1000 °C | Stationnaire |
| **MCFC : Pile à combustible à carbonate fondu** | $CO_3^{2-}$ | Carbonate de métaux alcalins | 650 °C | Cogénération, production centralisée d'électricité, maritime |
| **PAFC : Pile à combustible à acide phosphorique** | $H^+$ | Acide phosphorique solide | 200 °C | Cogénération, transport Stationnaire |
| **PEMFC : Pile à combustible à membrane d'échange de protons** | $H^+$ | Membrane polymère ou hybride | 60-100 °C | Automobile, portable, cogénération, maritime |
| **DMFC : Pile à combustible à méthanol direct** | $H^+$ | Membrane polymère | 90-120 °C | Portable, transport Stationnaire |
| **AFC : Pile à combustible alcaline** | $OH^-$ | Hydroxyde de potassium | 65-90 °C | Portable, transport |

Les différentes réactions à l'anode et à la cathode pour les différents types de piles à combustible sont présentées dans le **Tableau 2**.

***Tableau 2 :*** *Réaction à l'anode et la cathode pour chaque type de PAC [7].*

| Nom | Réaction à l'anode | Réaction à la cathode |
|---|---|---|
| SOFC | $H_2 + O^{2-} \longrightarrow H_2O + 2\,e^-$ | $\frac{1}{2}\,O_2 + 2\,e^- \longrightarrow O_2^-$ |
| MCFC | $H_2 + CO_3^{2-} \longrightarrow H_2O + CO_2 + 2\,e^-$ | $\frac{1}{2}\,O_2 + CO_2 + 2\,e^- \longrightarrow CO_3^{2-}$ |
| PAFC | $H_2 \longrightarrow 2\,H^+ + 2\,e^-$ | $\frac{1}{2}\,O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2O$ |
| PEMFC | $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2\,e^-$ | $\frac{1}{2}\,O_2 + 2H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2O$ |
| DMFC | $CH_3OH + H_2O \longrightarrow 6H^+ + 6CO_2 + 6\,e^-$ | $3/2\,O_2 + 6H^+ + 6\,e^- \longrightarrow 3H_2O$ |
| AFC | $H_2 + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O + 2\,e^-$ | $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow 2OH^-$ |

## I.3 Domaines d'application

Les piles à combustible (PAC) sont de plus en plus utilisées et ce dans divers secteurs industriels. Cependant, la majorité des études restent, pour l'instant, à l'échelle pilote du fait que ces systèmes ne sont pas technologiquement aboutis. En effet, le système PAC est encombrant ce qui limite ses champs d'utilisation à quelques secteurs où l'encombrement ne constitue pas un facteur limitant tel que le secteur aérospatial. Il permet aussi un meilleur rendement avec plus d'autonomie, le tout avec peu ou sans pollution par rapport aux batteries actuelles. De plus, les piles à combustibles n'ont pas besoin d'être rechargées, elles fonctionnent en continu et ce, tant qu'il reste du combustible.

Les applications de telles piles sont nombreuses, et ont été envisagées pratiquement dans tous les secteurs économiques. Nous distinguons trois grands domaines d'applications : stationnaire, transport et portable. Pour les applications stationnaires, nous retrouverons préférentiellement les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) et les piles à carbonate fondu (MCFC). Leur température de fonctionnement très élevée permet l'utilisation de gaz naturel comme combustible sans reformage préalable.

La pile de type PEMFC et sa « cousine » à combustion directe du méthanol (DMFC) ont été retenues par tous les grands constructeurs automobiles comme convertisseur électrochimique pour des véhicules légers et par toutes les grandes sociétés de matériel électronique pour l'alimentation de leurs produits portables (téléphones, etc.).

Mes travaux de thèse portent sur la pile PEMFC qui présente de nombreux avantages : i) aucune émission de dioxyde de carbone ii) un dispositif compact, léger et silencieux et iii) un électrolyte solide ce qui induit un assemblage plus facile et moins cher de ce type de dispositif. Sa description détaillée est présentée dans le paragraphe ci-après.

## I.4 Principe d'une pile à combustible échangeuse de protons

La mise au point de piles à combustible à membrane à échangeuse de protons (PEMFC), performantes représente une étape critique dans le domaine des économies d'énergie proposées [10]. Elles sont aussi appelées piles à combustible à polymère solide (SPFC). Ces dispositifs ont été développés et fabriqués à petite échelle par General Electric aux États-Unis dans les années 1960 pour être utilisés par la NASA sur leurs premiers véhicules spatiaux habités.

Ce type de pile fait actuellement l'objet des plus gros efforts de développement car elle permet de convertir l'énergie chimique d'un carburant (hydrogène, méthanol ou acide formique) en énergie électrique avec un haut rendement (60 %) et un minimum de pollution environnementale. Étant donné que les PEMFC sont modulaires et ont un design simple, elles peuvent être adaptées en fonction des exigences pour une variété d'applications ; elles ont le potentiel de révolutionner le transport, qui consomme 60 % de la production de pétrole dans le monde [11], d'améliorer la production d'électricité en mode stationnaire et peuvent aussi être utilisées pour des productions à petite échelle [12-13].

La commercialisation généralisée et faciles des PEMFC a été bloquée par un coût de production élevé, notamment à cause des métaux précieux utilisés, la nécessité de progrès significatifs dans la production et le stockage de l'hydrogène et une durée de vie limitée en conditions de fonctionnement.

Le cœur de la PEMFC repose sur une membrane électrolyte polymère (PEM) qui sépare les gaz réactifs et permet de conduire les protons comme il est montré dans la **Figure 1**.

L'hydrogène joue le rôle d'un combustible (côté anode) et les protons générés se déplacent vers la cathode à travers cette membrane électrolyte polymère, pour participer à la réduction de l'oxygène afin de produire le courant électrique et l'eau comme sous produit [14-15].

Le système de production d'énergie dans la PEMFC est une réaction électrochimique impliquant l'hydrogène mais il est possible d'utiliser des solvants organiques comme le méthanol ou l'éthanol pour ce faire. Les réactions se produisant dans la pile à combustible à hydrogène pourraient être décrites comme suit [16]:

À l'anode : oxydation catalytique, en présence de platine, de l'hydrogène qui libère des protons et des électrons

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

À la cathode : réduction catalytique, en présence de platine, de l'oxygène qui capture les ions $H^+$ qui ont traversé la membrane électrolyte et les électrons arrivant du circuit extérieur.

$$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$$

Le dispositif produit au final de la chaleur et de l'eau :

$$\frac{1}{2} O_2 + -H_2 \rightarrow H_2O + Q \text{ (chaleur)}$$

Le principe de fonctionnement de la pile à combustible est illustré schématiquement dans la Figure **1**.

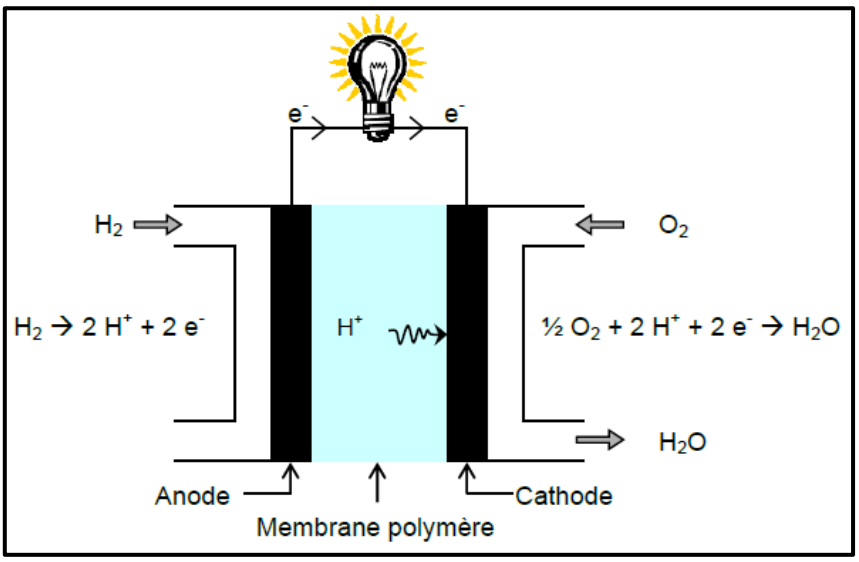



**Figure 1 :** Principe de fonctionnement d'une pile à combustible de type PEMFC.

Comme mentionné précédemment, le cœur d'une pile à combustible PEMFC est basé sur une membrane électrolyte polymère (membrane ionomère) possédant des groupements ioniques, en général des fonctions acides, donneurs de protons. En effet, les fonctions acides sont à l'origine de propriétés électriques et physicochimiques spécifiques du matériau. Par exemple la conductivité (la plus élevée possible) et le gonflement (le moins élevé possible), sont des caractéristiques essentielles pour un bon fonctionnement de la pile à combustible.

Cette membrane d'électrolyte assure le transfert des protons de l'anode à la cathode, et constitue un obstacle au passage des électrons et du carburant. Par conséquent, de nombreux travaux ont été menés pour optimiser les propriétés physico-chimiques de ses membranes électrolytiques polymères comme une faible perméabilité au carburant, une haute stabilité à l'oxydation, une bonne tenue mécanique, un faible coût de fabrication de cet électrolyte membranaire et de son assemblage et enfin, des performances élevées en termes de conductivité protonique [16]. Face à de telles exigences, deux grandes classes de polymères peuvent satisfaire à un tel cahier des charges : les polymères fluorés et les polymères aromatiques.

## I.5 Composants d'une pile PEMFC

Une pile de type « Proton Exchange Membrane Fuel Cell » (PEMFC) est un système électrochimique composé de différents éléments. Dans le cas le plus simple les principaux composants sont deux électrodes séparées par une membrane électrolyte (isolant électronique) au travers duquel s'effectue le transport ionique, les plaques bipolaires et les couches de diffusion (backing) (**Figure 2**).

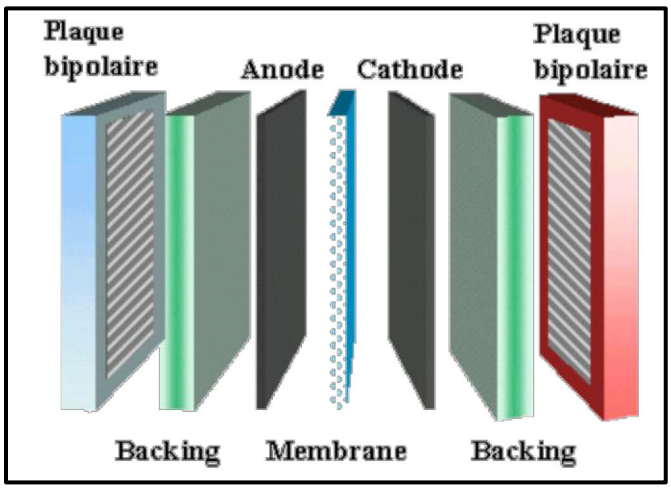



**Figure 2 :** Principaux éléments constitutifs d'une pile à combustible.

### I.5.1 Membrane

La membrane jouant un rôle essentiel dans le fonctionnement de la pile à combustible [17], il est indispensable d'en connaître ses caractéristiques et propriétés qui doivent rester intactes au cours de l'utilisation de la pile. Cette membrane doit assurer plusieurs fonctions : isoler électriquement les deux électrodes, assurer la conductivité ionique en permettant le transfert des ions d'une électrode vers l'autre. Elle doit également posséder une faible perméabilité aux gaz, une bonne stabilité chimique, électrochimique et mécanique, et être la plus fine possible pour diminuer la chute ohmique tout en évitant la perméabilité aux gaz $H_2$ et $O_2$ « cross-over ». La faible épaisseur de la membrane favorise la gestion de l'eau, qui doit correctement arriver à l'anode mais ne doit pas s'accumuler à la cathode. Enfin, la membrane doit résister aux milieux acides et à des températures de l'ordre de 90 °C pendant plusieurs milliers d'heures.

### I.5.2 Les électrodes

Les électrodes sont généralement composées de deux couches : une couche catalytique siège des réactions d'oxydoréduction et une couche de diffusion des gaz. La couche catalytique est composée de nanoparticules de platine dispersées sur du charbon actif [18], dont la face en contact avec l'électrolyte polymère conducteur de protons est enduite du polymère hydrophobe polytétrafluoroéthylene (PTFE) ce qui permet d'éliminer l'eau du catalyseur.

La couche de diffusion est constituée de feutre de carbone ce qui autorise de véhiculer les gaz vers le catalyseur et d'évacuer l'eau produite ainsi que de libérer les gaz en excès vers la plaque bipolaire. C'est un bon conducteur électrique qui doit aussi assurer le transfert des électrons vers la plaque bipolaire et donc vers le circuit électrique externe.

### I.5.3 La plaque bipolaire

Les plaques bipolaires jouent le rôle de conducteur électronique entre l'anode productrice d'électrons et la cathode consommatrice d'électrons de la cellule voisine. Elles permettent ainsi la distribution homogène des gaz sur les électrodes et la séparation de gaz entre l'anode et la cathode [19]. Les matériaux de ces plaques bipolaires doivent donc répondre à un cahier des charges très rigoureux. Rigidité et légèreté, résistance aux phénomènes d'oxydation et de réduction à température élevée (90 °C), imperméabilité aux gaz, résistance aux vibrations sont des propriétés requises et recherchées [20].

Elles sont généralement en graphite [21] ; sa faible densité, sa bonne résistance chimique et sa bonne conductivité électrique/thermique sont ses principaux atouts [22]. Les plaques bipolaires supportent des canaux d'alimentation en gaz situés sur les deux côtés car elles sont constituées d'une entrée et d'une sortie entre lesquelles circule le gaz. En plus de leur propriété de conduction électrique, elles doivent être imperméables aux gaz et inertes chimiquement afin de résister à l'agressivité du milieu. Enfin, ces plaques doivent être fabriquées à un coût raisonnable.

# II. Membrane polymère : Elément du cœur de la pile

L'électrolyte polymère est un élément clé dans le fonctionnement des PEMFCs. Dans ce type de pile, l'électrolyte est une membrane polymère généralement à base d'ionomères présentant dans leur structure des groupements acide sulfonique ($-SO_3H$).

Dans cette étude, nous utiliserons le Nafion comme un élément de base matrice pour les membranes composites. Il est donc nécessaire de détailler les spécificités du Nafion et de mettre en relief ses avantages ainsi que ses limites.

## II.1 Nafion : membrane de référence

Les polymères perfluorés présentent des stabilités chimiques et thermiques remarquables. Le Nafion, en est un exemple. Son utilisation comme membrane pour pile à combustible a très rapidement été adoptée, à tel point qu'à ce jour quasiment tous les prototypes de Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) fonctionnent avec des membranes Nafion [23].

L'ionomère Nafion a été découvert en 1968 par Dupont de Nemours et développé par cette même compagnie. Il s'agit d'un polymère obtenu par polymérisation radicalaire. La fonction ionique est obtenue par transformation des groupes pendants $-SO_2F$ en $-SO_3Na$ avec une solution d'hydroxyde de sodium, suivi d'un échange acide à l'aide d'une solution d'acide nitrique pour obtenir la forme finale $-SO_3H$ appelé groupement sulfonique [24].

Ce ionomère possède un squelette de type polytétrafluoroéthylène (PTFE) hydrophobe dense qui fournit la stabilité morphologique de l'ensemble. Les chaînes pendantes constituées de monomères perfluorovinyl éther se terminent par un groupement sulfonate (hydrophile) qui facilite le transport des protons à travers la membrane via l'eau résiduelle de la membrane. L'interface entre ces deux domaines hydrophobe/hydrophile joue un grand rôle dans les performances de la membrane. Sa structure chimique est présentée dans la **Figure 3** [25-26]. Par ailleurs, la stabilité chimique des membranes Nafion est due à la structure perfluorosulfonique et au squelette PTFE de l'ionomère relativement inertes d'un point de vue chimique.

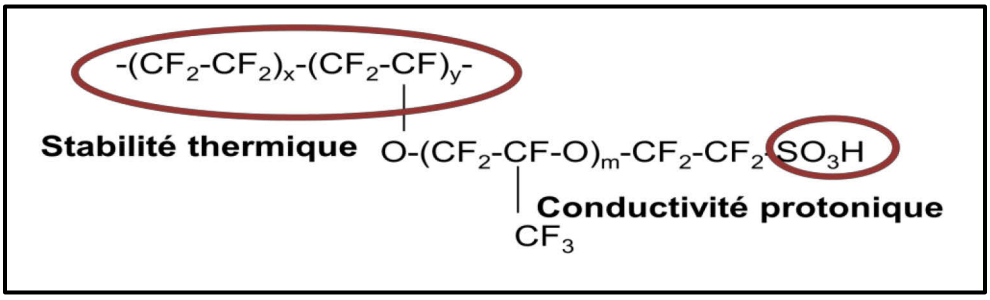



**Figure 3 :** Structure chimique du Nafion.

Ils existent plusieurs paramètres qui nous permettent de classifier les membranes Nafion, à savoir : i) la mise en forme (membrane, solution), ii) l'épaisseur et iii) le procédé de fabrication iv) le renforcement avec du Téflon.

En effet, les membranes Nafion sont désignées par un numéro permettant d'indiquer les caractéristiques techniques. Par exemple : Nafion 212 où les deux premiers chiffres indiquent le poids équivalent de la membrane (ou EW pour « Equivalent Weight »). Cette grandeur est définie comme le poids de la membrane contenant une mole de groupements échangeuses d'ions. Elle correspond donc à l'inverse de la capacité d'échange d'ionique (CEI) du produit membranaire. Dans le cas des membranes Nafion 212 par exemple, le poids équivalent vaut 2,1 g/mol et le dernier chiffre (2) indique l'épaisseur de la membrane en millipouces (soit 55 µm pour 2 millipouces). La masse molaire du Nafion a été estimée entre 105 et 106 g/mol.

## II.2 Limitations Nafion

Bien que le Nafion présente des propriétés remarquables pour la réalisation des PEMFC telles que i) une bonne sélectivité lors de l'échange des ions ii) une bonne tenue mécanique à basse température iii) une bonne stabilité chimique, thermique et électrochimique à basse température et iv) une bonne conductivité protonique à basse température (T < 80 °C), les membranes de Nafion présentent quelques limitations qui restent à résoudre pour les PEMFC du futur. En effet, ces dispositifs devront fonctionner dans des conditions plus sévères et avec des coûts de fabrication/fonctionnement plus réduits [26].

Les points cruciaux se situent à différents points : les faibles performances à haute température (T > 80 °C), la conductivité protonique insuffisante à de faibles taux d'humidité et une perméabilité aux gaz relativement élevée et donc déficiente. Par ailleurs, les stabilités membranaires sont des problèmes majeurs des membranes Nafion pour l'usage à long terme des PEMFC [23][27].

De plus, la déstructuration du matériau induit une perte des propriétés mécaniques limitant la durée de vie. Enfin, le prix des membranes (environ 600 euros le $m^2$) est prohibitif pour la commercialisation des PEMFC destinées au grand public. La raison provient de la synthèse de ses composés en plusieurs étapes ce qui augmente les temps de synthèse de manière drastique [28].

Partant du fait que le polymère Nafion perd ses propriétés à partir de 80 °C, les recherches se sont élargies vers d'autres types de membranes de façon à assurer un fonctionnement des PEMFCs à des températures plus élevées en considérant par ailleurs que les nouveaux polymères synthétisés doivent être non toxiques et peu coûteux.

## II.3 Morphologie du Nafion

Comme nous l'avons signalé précédemment, le polymère Nafion est considéré comme une longue chaine fluorée flexible (hydrophobe) sur laquelle sont disposés des groupements ioniques (hydrophiles). Cette combinaison d'un squelette souple et hydrophobe et de fonctions acides très hydrophiles permet la formation d'une morphologie très particulière des membranes. La stabilité mécanique est attribuée à la partie hydrophobe, même dans des conditions humides et la partie hydrophile est responsable de la conductivité protonique élevée qui dépend essentiellement de la teneur en eau de la membrane.

Il est à noter que la morphologie du Nafion a été beaucoup étudiée en utilisant plusieurs techniques spectroscopiques comme la diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS), la diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles (respectivement SAXS et SANS) ainsi que la diffusion des rayons X aux très petits angles (USAXS). Or toutes ces techniques indirectes et complexes nécessitent l'utilisation de modèle afin d'interpréter les différentes mesures.

Le spectre de diffusion du Nafion sur une très large gamme du vecteur de diffusion a été mesuré par Rubatat et al. [29]**.** Cependant sur la base des mesures de diffusion des rayons X et des neutrons, plusieurs modèles morphologiques qui décrivent la structure hydratée des ionomères perfluorés comme le Nafion ont été proposés dans la littérature.

Au niveau microscopique, il s'agit d'une matrice polymère amorphe et hydrophobe sur laquelle sont attachés des groupements ioniques (hydrophiles). En contact avec l'eau, la phase hydrophile gonfle constituant ainsi un réseau conducteur ionique au sein de la matrice.

Le modèle morphologique le plus connu, a été développé par Gierke [30] et reste encore classiquement retenu. Dans ce cas, le matériau est divisé en deux parties, une première zone contenant le squelette fluoré hydrophobe de la chaîne et une deuxième zone constituée de clusters ioniques où la majorité des sites échangeurs d'ions est confinée.

Lors de l'hydratation du Nafion les sites ioniques et l'eau s'associent pour former des clusters (de 30 à 50 Å), interconnectés par des pores cylindriques (de 1 nm de diamètre) avec des canaux courts et étroits au sein de la matrice hydrophobe. Ces clusters et canaux sont les responsables de la conduction protonique (**Figure 4**).

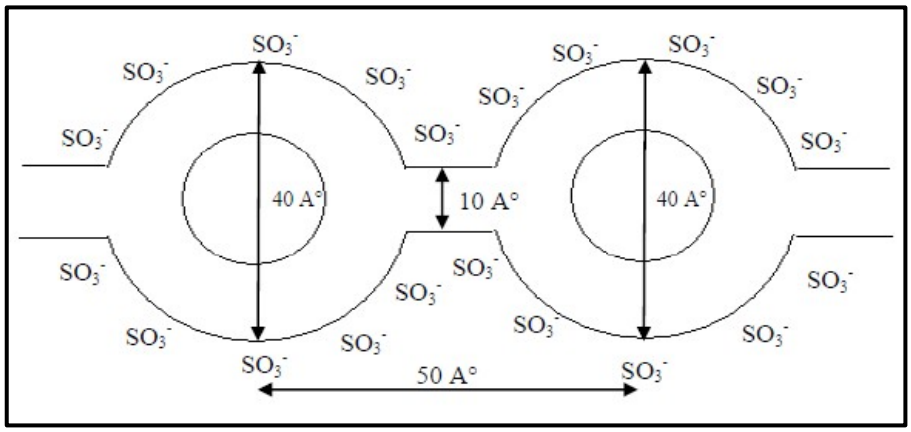



**Figure 4 :** Modèle de Gierke de la structure du Nafion.

Néanmoins ce modèle se révèle être très incomplet. Des études récentes menées par Gebel et Diat [31-32], basées sur le caractère anisotrope du Nafion, proposent une structure présentant des agrégats fibrillaires arrangés parallèlement entre eux et qui se dissocient à des taux de gonflement élevés (**Figure 5**). Les fibrilles se dissocient à fort taux d'hydratation en gardant le même sens d'orientation. En effet, si l'hydratation continue, des changements morphologiques apparaissent tels qu'un réseau de bâtonnets de Nafion reliés entre eux avec un diamètre est de l'ordre d'une dizaine d'angströms, puis, un ensemble de bâtonnets colloïdaux dispersés dans l'eau. Cette évolution de la morphologie a été suivie par des mesures de diffraction de rayons X et de neutrons aux petits angles.

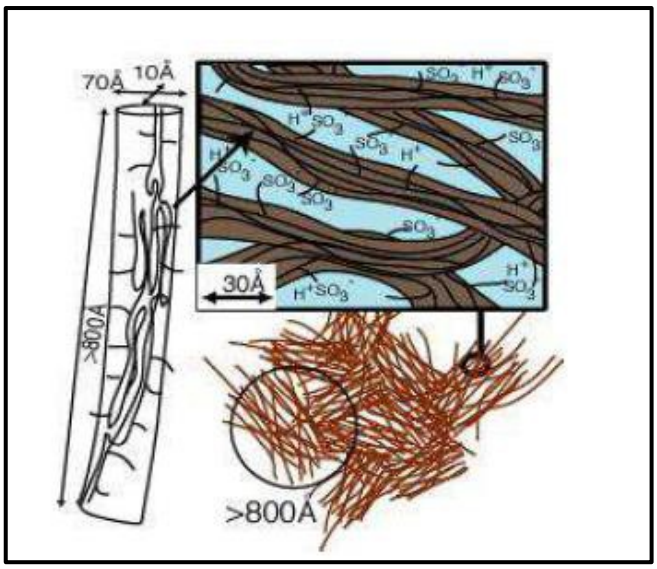



**Figure 5 :** Modèle de Gebel et Diat à différentes échelles [31].

Enfin, un autre type de morphologie selon Hiller montre que la conductivité est due au transfert de protons tout au long de la membrane. La partie hydrophile assure la conductivité protonique à travers la formation de zones aqueuses. Tandis que la phase hydrophobe est prise en sandwich entre les groupements ioniques sulfoniques [33].

## II.4 Mécanisme de conduction ionique dans les électrolytes polymères

Les piles à combustible sont basées sur le transport de proton de l'anode à la cathode, ce transport étant assuré par la membrane électrolyte polymère. Dans le cadre des PEMFC, la membrane polymère est donc capable d'échanger et de transporter des protons.

Le transport de protons au sein d'une matrice polymère s'effectue selon deux mécanismes de conduction qui se déroulent en même temps dans la membrane, l'un de type **transport véhiculaire** (diffusion) et l'autre de **type Grotthuss** (sauts). Ces mécanismes de transport protonique nous permettent d'expliquer la dépendance de la conductivité ionique en fonction de l'état de gonflement du Nafion [34-37]. En premier lieu, nous allons parler du transport véhiculaire. Ce type de transport se produit lorsque le proton hydraté diffuse à travers un milieu aqueux ou un autre liquide en réponse à une différence de potentiel électrochimique. Le proton est associé à une molécule d'eau en formant un ion hydronium, et circule à travers la membrane (**Figure 6**).

Par conséquent, le transport des protons via ce mécanisme dépend de la valeur du coefficient de diffusion véhiculaire et de l'existence de volumes libres dans les chaines de polymère.

Ensuite, en ce qui concerne le transport dit de Grotthuss, les protons sont échangés par des sauts de sites acides en sites acides comme montré **Figure 6**. Ce transport est facilité quand la capacité d'échange ionique (CEI) de la membrane est élevée. Le proton se déplace d'un ion hydronium à une molécule d'eau, par rotation et réorganisation des liaisons hydrogène. L'environnement des molécules d'eau autour de l'ion hydronium crée des chemins continus de déplacement du proton.

Le mécanisme du transport de protons est basé sur les propriétés superficielles et chimiques de l'interface entre les phases inorganiques et organiques au sein du système hybride. Les nanoparticules hydrophiles constituées de branches ioniques d'acide sulfonique sont interconnectées par un réseau de canaux dans le domaine hydrophobe de la membrane polymère.

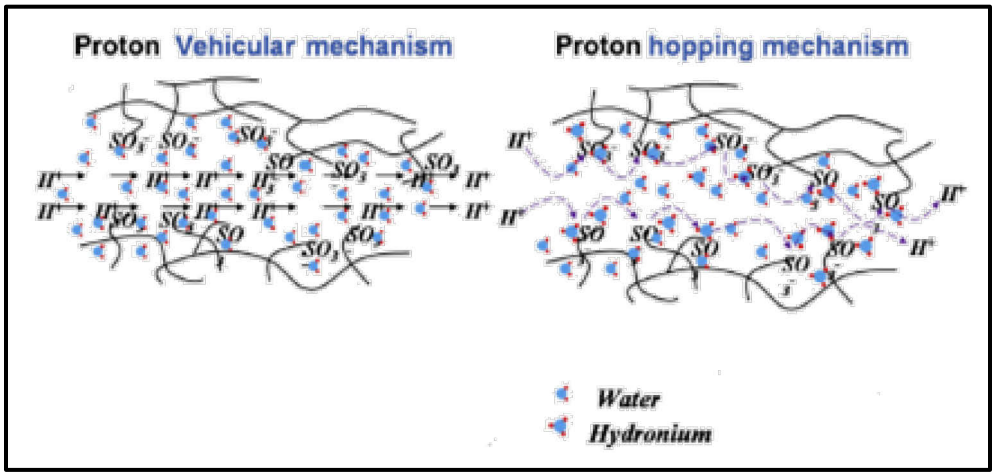



**Figure 6 :** Schéma des mécanismes de transport Véhiculaire et le transport de type Grotthuss.

Quels que soient la structure et le mécanisme exact de gonflement, la présence de « nanostructuration » de la matière, avec des zones hydrophobes et hydrophiles, paraît capitale pour assurer une bonne conduction protonique.

## II.5 Membranes alternatives au Nafion utilisées pour les PEMFC

Malgré les nombreuses avancées réalisées sur les PEMFC, celles-ci souffrent encore de certaines limitations. L'une d'elles concerne la membrane électrolytique qui limite leur température d'utilisation. L'augmentation de cette température permettrait entre autres de mieux valoriser la chaleur produite, de réduire la taille des systèmes de refroidissement ou encore de limiter les problèmes d'empoisonnement du catalyseur. Cependant les membranes classiquement utilisées à base de Nafion ne sont pas stables à de hautes températures. Cela nécessite donc de développer des membranes alternatives au Nafion largement employée jusqu'à présent.

Ainsi, les chercheurs ont diversifié leurs efforts pour créer de nouveaux types de membranes en faisant varier la chimie des polymères mis en jeu, les méthodes de mise en forme ou de fonctionnalisation de ces polymères.

De plus de nouvelles stratégies sont explorées : la membrane peut être constituée de copolymères à blocs, d'un mélange de polymères ou encore de matériaux hybrides. Ainsi la diversité des systèmes testés pour l'utilisation en pile à combustible est très grande. Ces systèmes très divers peuvent cependant être classés en grandes familles de membranes dont nous présentons ici celles qui sont le plus citées dans la littérature : les membranes à squelette perfluoré, les membranes aromatiques sulfonées, les membranes composites ou encore membranes hybrides.

Chacune de ces familles de membrane est succinctement décrite dans la suite.

### II.5.1 Les membranes à squelette perfluoré

Plusieurs déclinaisons du Nafion existent et diffèrent selon les valeurs de n, m (**Figure 7**) (et par conséquent de la CEI et de la masse molaire) et de l'épaisseur de la membrane. Les plus utilisées sont les Nafion 112, 115 et 117 (CEI de 0,91 méq $H^+.g^{-1}$) et le Nafion 212 (CEI de 0,48 méq $H^+.g^{-1}$).

Mis à part le Nafion, nous trouvons d'autres membranes à squelette perfluoré d'une structure similaire à celle du Nafion comme la membrane Dow® (Dow Chemical) [38] qui possède une conductivité ionique et une capacité de rétention d'eau légèrement supérieure à celle du Nafion. La membrane Aciplex® [39] qui a été développée par Asahi Kasei et Flemion® [40] et commercialisée par Asahi Glass Company au Japon.

Ces matériaux présentent une bonne stabilité chimique grâce à leurs liaisons perfluorées. Leurs caractéristiques diffèrent de celles du Nafion par les valeurs de x, y, z et n comme indiqué sur la **Figure 7**.

Ces variations de composition ont sensiblement modifié les propriétés mécaniques de la membrane. Cependant le prix de ces trois dernières membranes reste comparable à celui du Nafion.

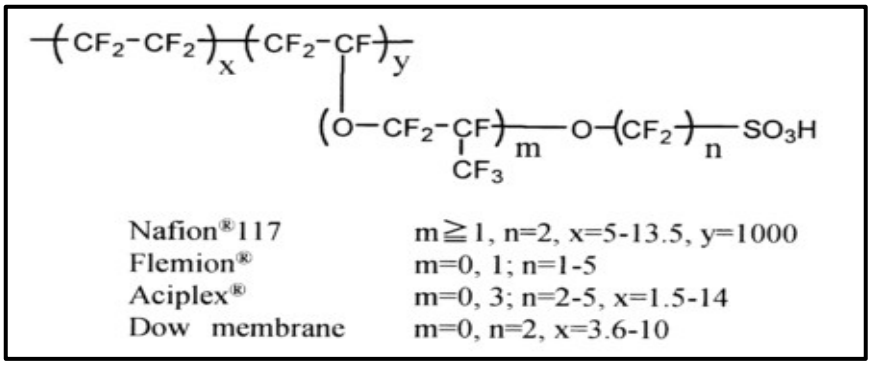



**Figure 7 :** Structure chimique de membranes commerciales constituées à partir de polymères perfluorés sulfoniques (PFSA) [41].

Les membranes perfluorées présentent à ce jour les meilleurs résultats en termes de rendement et de longévité mais leur coût élevé, leurs performances à température supérieure à 80 °C et leur toxicité freinent le développement des PEMFC. Pour cette raison, la recherche s'est étendue à d'autres matériaux.

## II.5.2 Les membranes aromatiques sulfonées

Il s'agit de familles de polymères aromatiques ou hétérocycliques thermostables, fonctionnalisés afin de leurs attribuer des propriétés de conduction protonique. Dans la grande majorité des cas, cette conductivité est obtenue en introduisant des fonctions acides sulfoniques $-SO_3H$ sur leurs noyaux aromatiques, soit par polymérisation de monomères contenant cette fonction dans sa structure, soit par sulfonation.

La morphologie des membranes ionomères aromatiques sulfonées est caractérisée par une plus faible séparation de phase entre les domaines hydrophiles et les domaines hydrophobes par rapport au Nafion 117.

En effet, ceci est dû essentiellement à: i) la plus forte rigidité de la chaine aromatique, ii) la plus faible acidité de la fonction acide arylsulfonique par rapport a la fonction acide perfluorosulfonique et iii) la plus faible hydrophobicité du squelette aromatique par rapport à la chaine PTFE du Nafion117 [42].

Ces composés englobent principalement les poly(étheréthercétones) sulfonés (SPEEK) (**Figure 8**). Ils sont probablement ceux qui ont reçus le plus d'attention. De par leur structure, ces polymères bénéficient d'une forte stabilité chimique combinée à une bonne tenue mécanique, le tout pour un coût relativement faible. Toutefois, la faible concentration en groupements sulfoniques engendre une conductivité réduite par rapport aux membranes polymères perfluorés sulfonés [43].

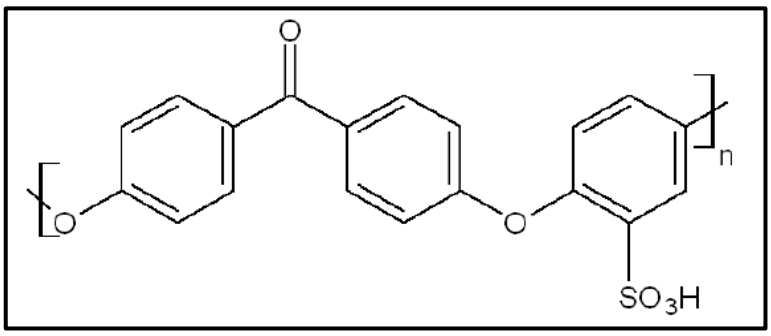



**Figure 8 :** Structure de la polyétheréthercétone sulfonée (SPEEK).

D'autres membranes aromatiques sulfonées ont été décrites dans la littérature :

## II. 5.2.a Les Polysulfones

Ces membranes sont des polymères aromatiques qui comprennent le polysulfone, le polyéthersulfone et le polyphénylsulfone (**Figure 9**). Ce sont de polymères amorphes qui présentent de très bonnes propriétés mécaniques et une haute stabilité thermique du fait de leur température de transition vitreuse élevée autour de 230 °C.

Ces membranes résistent bien à l'hydrolyse et à l'oxydation et sont relativement facilement modifiées par des groupements ioniques de type sulfonate.

Le polysulfone sulfoné pourrait être un polymère alternatif au polymère Nafion dû fait de sa stabilité chimique, thermique et mécanique. Toutefois, il présente des durées de vie en pile faible [44-46].

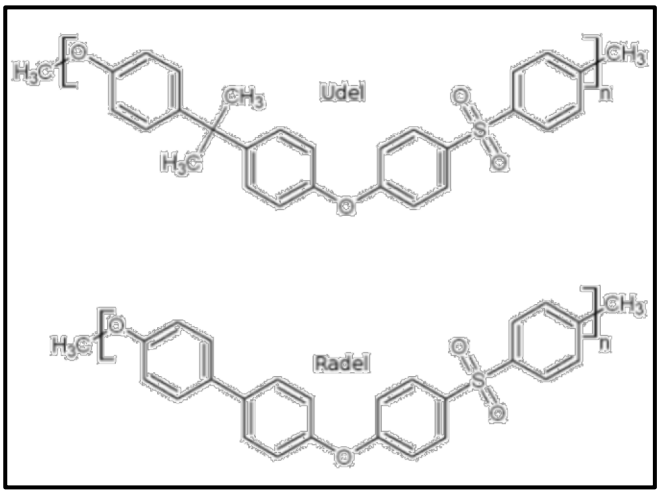
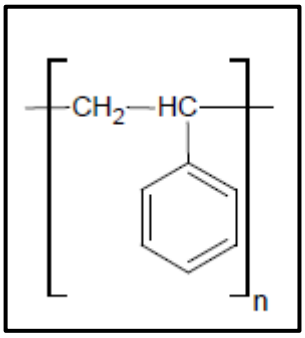



**Figure 9 :** Structures des polysulfones Udel® et Radel®.

## II.5.2.b Les polystyrène(PS) sulfoné

Ces membranes sont obtenues par la sulfonation d'un copolymère du styrène et du divinylbenzène (**Figure 10**). Elles ont fait partie des premières membranes envisagées pour la PEMFC durant les années 1960. Cependant, les performances obtenues en pile sont très faibles.

Ces membranes, aux propriétés insuffisantes pour une application en pile, ont présenté des durées de vie de 200 heures à 60 °C et des densités de puissance comprises entre 1,5 et 9,3 $mW.cm^{-2}$ en PEMFC. De plus, leur stabilité à l'oxydation est très faible. Toutefois, ces matériaux ont été les premiers utilisés dans les navettes spatiales américaines pour le programme GEMINI des années 1970.



ıre 13 : Structure des polystyrènes

**Figure 10 :** Structure des polystyrènes.

## II.5.2.c Les polybenzimidazoles (PBI) sulfonés

Ces membranes montrent une adsorption d'eau raisonnable, un taux de gonflement modéré, une conductivité protonique appropriée et de bonnes propriétés mécaniques (**Figure 11**). Elles ont été testées comme matériau potentiel pour des applications de type pile à combustible à des températures élevées (supérieures à 150 °C) [47]. Cependant, leurs faibles performances à basses températures (inférieure à 100 °C) limitent fortement pour le moment leurs domaines d'utilisations.

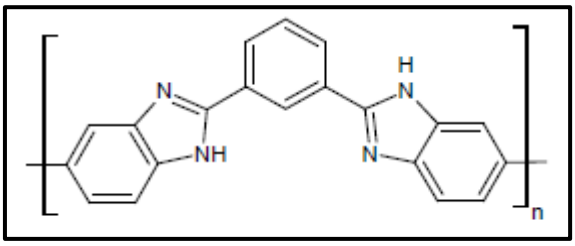



Figure 14 : Structure des polybenzimidazole

**Figure 11 :** Structure des polybenimidazole.

## II.5.2.d Les polyimides (PI) sulfonés

Les polyimides sont des polymères qui ont été largement étudiés dans des domaines d'applications divers comme l'électronique, l'aérospatiale, etc. Compte tenu de leurs bonnes propriétés thermiques, mécaniques et chimiques, leur utilisation en tant que membrane de PAC a fait l'objet de nombreux travaux (**Figure 12**).

Les polyimides sulfonés ont été envisagé dans le but d'améliorer la stabilité à l'hydrolyse. Lorsqu'ils sont de nature phtalique, leur dégradation en pile est rapide tandis que le phénomène de dégradation se révèle plus lent que dans le cas de la structure naphtalénique [48].

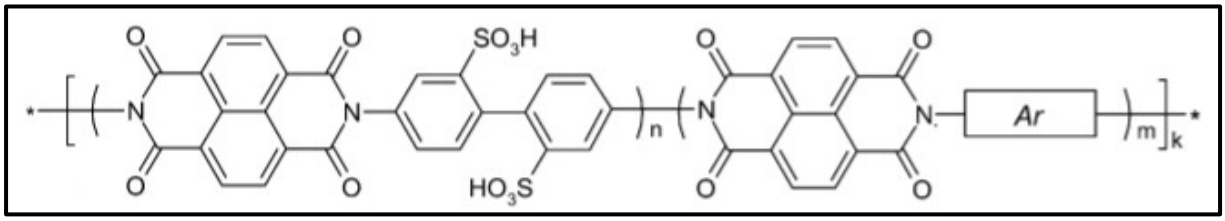



**Figure 12 :** Structure des sPI (Ar = cycle aromatique).

# III. Les membranes composites

Bien que les polymères fluorés possèdent plusieurs avantages comme membrane des PEMFC, ils présentent néanmoins des inconvénients tels qu'une faible conductivité protonique à haute température en raison de la faible teneur en eau sous ces conditions. Pour résoudre ce problème, de nombreux chercheurs se sont concentrés sur le développement et la fabrication de membranes alternatives à haute performance. A cet effet, plusieurs approches ont été envisagées : utilisation de nouveaux polymères ou de matériaux composites par introduction de matériaux inorganiques comme charges dans une matrice polymère déjà connue. En effet, les membranes composites ou encore hybrides reposent sur l'assemblage d'au moins de deux matériaux.

L'élaboration des composites repose le plus souvent sur la dispersion d'une charge inorganique telles des argiles (Montmorillonite (MMT), Sépiolite, Halloysite Nanotubes (HNTs)) [49-51], des oxydes ($TiO_2$, $SnO_2$, $ZrO_2$) [52-54] ou bien des nanotubes de carbone [55] et une matrice à base de n'importe quel polymère cité dans les parties précédentes ou bien dans un mélange d'un polymère organique et d'un ionomère sulfoné avec une charge inorganique [56]. Le mélange de deux matériaux permet d'améliorer certaines propriétés telles que, la résistance thermique, les propriétés mécaniques, la rétention d'eau ou les valeurs de la conductivité protonique.

Dans un système composite, les interactions entre la matrice et la charge peuvent aller des plus fortes (liaisons covalentes ou ioniques) aux plus faibles. Le procédé de préparation de ces matériaux hybrides est simple à réaliser car il repose sur la dispersion de la charge inorganique au sein d'une matrice polymère préalablement dissoute dans l'eau ou un solvant organique. Les membranes sont obtenues par la suite par la méthode coulée-évaporation.

L'intérêt de cette association est d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques des membranes tout en diminuant le taux de gonflement de celles-ci. L'objectif de nos travaux était donc de préparer et d'évaluer des membranes composites binaires à base de Nafion-halloysite nanotube (HNT) ou bien de Nafion-Chitosane (CS)-$SO_3H$ ainsi que membranes composites ternaires à base de Nafion + CS-montmorillonite (MMT) ou bien Nafion + CS-Alumine ($Al_2O_3$) capables de fonctionner à haute température sous faible humidité relative et avec une bonne perméabilité vis-à-vis des gaz utilisés pour assurer un bon fonctionnement des systèmes.

## III.1 Membranes polymères perfluorés ou aromatiques sulfonées associées à des charges minérales

Différentes charges minérales peuvent être utilisées dans les matrices polymères parmi lesquelles nous trouvons des argiles (aluminosilicates). L'intérêt d'ajouter ces charges inorganiques au sein de la matrice polymère est d'augmenter la résistance mécanique de la membrane, de diminuer sa perméabilité aux gaz, d'augmenter la biodégradabilité des polymères et finalement le point le plus important est d'améliorer la conductivité protonique en modifiant ces charges minérales avec des fonctions sulfoniques acides.

### III.1.1 Structure des argiles

Les argiles sont principalement constituées de grains fins dont la taille est inférieure à deux microns. Elles sont employées dans une grande variété d'applications. Ils appartiennent à la famille des silicates lamellaires (phyllosilicates, **Tableau 2**) la classification des minéraux argileux a fait l'objet de plusieurs propositions en se basant sur des paramètres comme la porosité, le gonflement, etc.

Les grandes classes sont définies selon les épaisseurs des feuillets :

- **Groupe de minéraux à 7Å de type 1 :1 :** leurs structures consistent en une couche tétraédrique « T » juxtaposé à une autre couche octaédrique « O » relié par leur base T-O. Nous pouvons citer la kaolinite, l'antigorite, l'halloysite.

- **Groupe de minéraux à 10 Å de type 2 :1 :** ces argiles appartiennent au groupe des smectites. Elles sont caractérisées principalement par un feuillet constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédrique T-O-T. Nous pouvons cité par exemple : la pyrophylite, la montmorillonite, la beidellite [57] .

- **Groupe de minéraux à 14 Å de type 2 :1 :1 :** ces argiles sont constituées de deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques T-O-T-O. Dans ce cas, la structure est de type 2:1 avec une couche additionnelle de brucite ou de gibbsite occupant l'espace interfoliaire 2:1. Nous avons comme exemples dans ce groupe : les chlorites vraies et les chlorites gonflantes [58].

***Tableau 2 :*** *Classification des phyllosilicates 1/1 et 2/1.*

| Feuillet | Charge par maille | Dioctaédriques | Trioctaédriques |
|---|---|---|---|
| 1: 1 | 0 | Kaolinite<br>$(Si_4)(Al_4)0_{10}(OH)_8$ | Antigorite<br>$(Si_4)(Mg_3)0_{10}(OH)_8$ |
| | #0 | | Berthierines<br>$(Si_{4-x}Al_x)(Mg^{2+}{}_{6-x}M^{3+}{}_x)0_{10}(OH)_8$ |
| | #0 | Pyrophyllite<br>$(Si_8)(Al_4)0_{20}(OH)_4$ | Talc<br>$(Si_8)(Mg_6)0_{20}(OH)_4$ |
| 2: 1 | | SMECTITES | |
| | 0.4 à 1.2 | Montmorillonite<br>$(Si_8)(Al_{4-y}Mg_y)O_{20}(OH)_4,M_y^+$<br>Beidellite<br>$(Si_{8-x}Al_x)Al_4\ O_{20}(OH)_4,M_x^+$ | Hectorite<br>$(Si_8)\ (Mg_{6-y}Li_y)O_{20}(OH)_4M_y^+$<br>Saponite<br>$(Si_{8-x}Al_x)(Mg_6)O_{20}(OH)_4,M_x^+$ |
| | 1.2 a 1.8 | Illites<br>$(Si_{8-x}Al_x)(Al_{4-y}M^{2+}{}_y)O_{20}(OH)_4$<br>$K^+{}_{x-y}$ | Vermiculites<br>$(Si_{8-x}Al_x)(Mg_{6-y}M^{3-}{}_y)O_{20}(OH)_4$<br>$K^-{}_{x-y}$ |
| | | MICAS | |
| | 2 | Muscovite<br>$(Si_6Al_2)(Al_4)0_{20}(OH)_2K^-{}_2$ | Phlogopite<br>$(Si_6Al_2)(Mg_6)0_{20}(OH)_2K^+{}_2$ |
| | 4 | Margarite<br>$(Si_4Al_4)(Al_4)0_{20}(OH)_2Ca^{2+}{}_2$ | Clintonite<br>$(Si_4Al_4)(Mg_6)0_{20}(OH)_2Ca^{2-}{}_2$ |

Au cours ce travail de thèse, nous nous sommes focalisés deux variétés d'argiles comme charges inorganiques dispersées au sein de la matrice polymère : des argiles tubulaires de type HNT et des argiles lamellaires de type MMT.

## III.1.1.a La montmorillonite (MMT)

La montmorillonite figure parmi les matériaux lamellaires les plus étudiés comme renfort dans les nanocomposites [59-60]. C'est une argile naturelle, appartenant à la famille des smectites. Ce sont des minéraux voisins des micas. Elle est composée d'unités constituées de deux couches de silicium tétraédriques et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique. Sa composition chimique, $Si_4O_{10}Al^{3+}{}_{(2-x)}Mg^{2+}x\ (OH)_2$, dépend du gisement dont elle est extraite. Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation.

D'une manière générale, elle est structurée en feuillets (ou plaquettes), en particules primaires ou agrégats [61]. Ces différentes unités structurales sont représentées schématiquement sur la **Figure 13**.

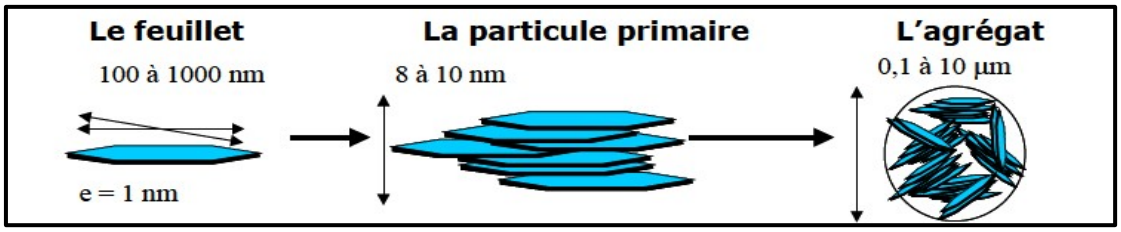



**Figure 13** : Structure multi-échelle de la montmorillonite.

## III.1.1.b Halloysite Nanotubes

Les Nanotubes d'Halloysite (HNTs) sont des nanotubes non toxiques d'origine naturelle, ont des taux de libération accordables et les taux d'adsorption d'eau rapides, inoffensifs pour la santé humaine. Ils sont caractérisés par des tubes dans la gamme du nanomètre creux d'un diamètre généralement inférieur à 100 nanomètres, avec des longueurs allant généralement de 500 nanomètres à plus de 1,2 micron.

Ces nanomatériaux sont chimiquement liés au kaolin et leur formule chimique est $Al_2Si_2O_5(OH)_4.2H_2O$. Ce minéral se forme par altération de la kaolinite, suite à l'addition de couches d'eau entre les feuillets (**Figure 14**). L'espace basal augmente en conséquence. Ce minéral se présente sous forme de spirale. Après chauffage, l'halloysite se déshydrate irréversiblement en kaolinite.

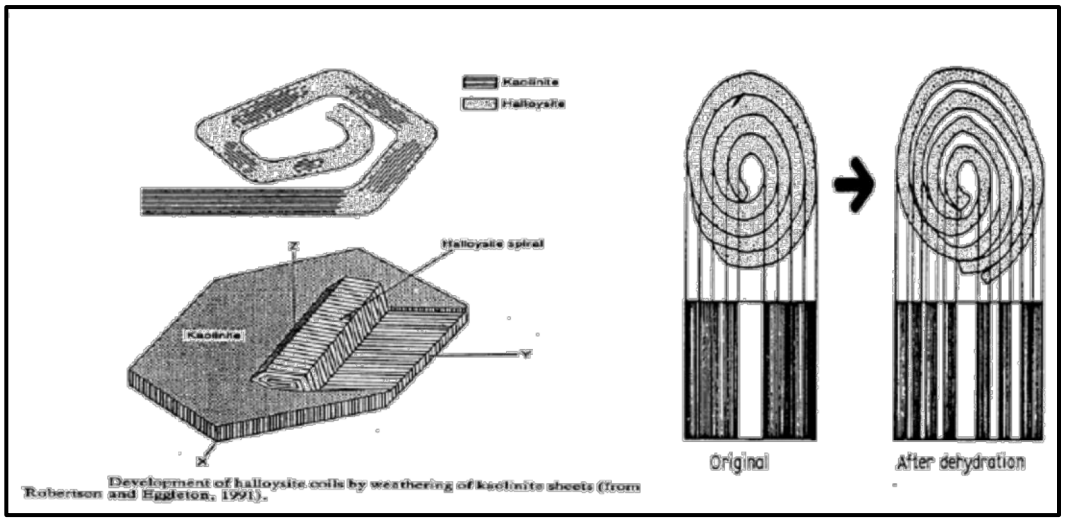



**Figure14 :** Formation de l'Halloysite.

La structure tubulaire de ces nanotubes (**Figure 15**) présente deux types de groupes hydroxyles : des groupes hydroxyles dits internes et externes, qui sont situés respectivement entre les couches et sur la surface des ces derniers [62].

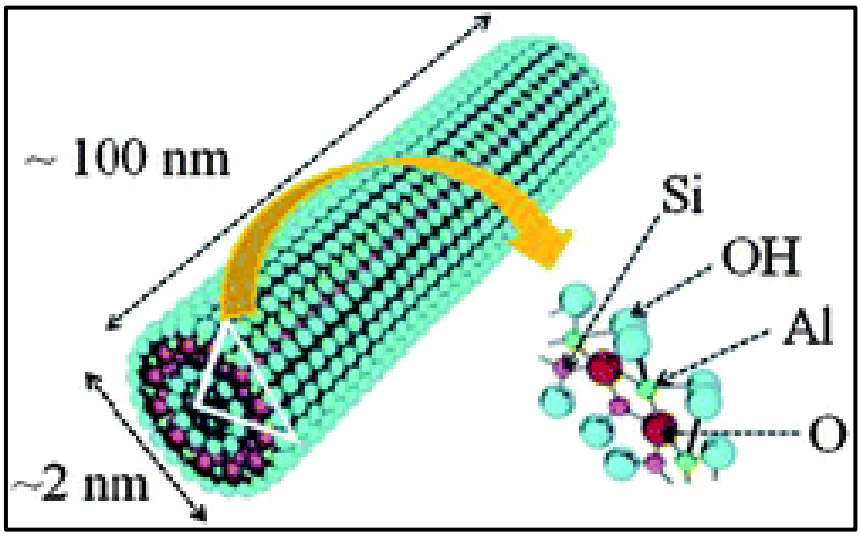



**Figure 15 :** Structure tubulaire de l'argile HNT ($Al_2Si_2O_5$ $(OH)_4$. $2H_2O$).

## III.1.2 Membrane composite SPEEK associée à l'HNTs

Parmi les membranes composites contenant l'argile HNTs comme renfort, les membranes composites à base de SPEEK et HNTs sulfoné ont été les plus étudiées.

Haouquin et al. [51] ont rapporté que l'incorporation des nanocharges d'HNTs au sein d'une matrice PEEK préalablement sulfonée par greffage simple des groupements acide sulfonique dans les chaines latérales du polyéther éther cétone, a permis d'améliorer la conductivité de la membrane SPEEK. Cependant la sulfonation d'argile HNTs est réalisée à partir d'une simple polymérisation distillation-précipitation. Les nanotubes d'halloysite sulfonés (SHNT) sont imprégnés par la suite dans la matrice SPEEK pour élaborer la membrane composite (**Figure 16**). En outre, l'incorporation de cette argile au sein de la matrice SPEEK a amélioré la stabilité thermique et mécanique des membranes composites ainsi que la conductivité protonique.

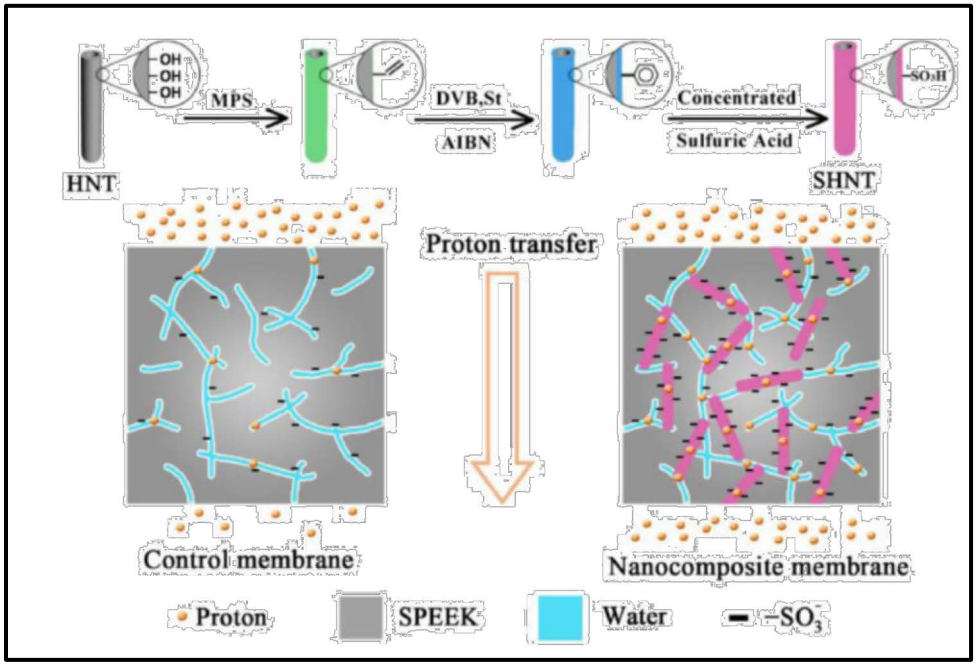



**Figure 16 :** Processus de sulfonation de nanotubes d'Halloysite et élaboration de la membrane composite à base de SPEEK et SHNT [51].

Outre les membranes composites SPEEK/argiles, d'autres membranes composites à base de Nafion ont été décrites avec des charges à base de différentes argiles (MMT ou Sépiolite) modifiées avec des groupements acides sulfoniques. Il en résultait une amélioration de la conductivité protonique et une réduction de la perméabilité au méthanol par rapport au Nafion seul. Comme les argiles sont hydrophiles, avec peu d'affinité pour les polymères hydrophobes, une modification organique est nécessaire pour améliorer la compatibilité avec ces matériaux polymères.

## III.1.3 Membranes composite à base de Nafion et de Sépiolite

La sépiolite est une argile fibreuse fortement hydrophile. Ajoutée au Nafion elle permet de retenir l'eau au sein de la membrane. Sa fonctionnalisation (sulfonation) est rendue inévitable par la nécessité de conserver une bonne conduction protonique assurée dans le Nafion par les groupements sulfoniques.

C. Beauger et al. [63] ont préparé des membranes Nafion-Sépiolite à partir d'une dispersion de Nafion dans l'alcool additionnée de sépiolite fonctionnalisée par évaporation de solvant. Elles ont été insérées dans des assemblages membrane-électrodes (AMEs) et testées sur banc de test monocellule dans les conditions de fonctionnement des piles à combustible.

L'introduction de la sépiolite vierge dans le Nafion a déjà montré des effets bénéfiques. D'une part, l'absorption d'eau a mieux été maîtrisée et les propriétés mécaniques ont été améliorées. D'autre part, la CEI a été sensiblement diminuée. Dans le cas de la sulfonation de la sépiolite (**Figure 17**) la conductivité des protons a été augmentée pour une valeur de CEI diminuée. Cela a entraîné une amélioration des performances des piles à combustible par rapport aux composites préparées avec une sépiolite vierge particulièrement à haute température et faible humidité relative. La compatibilité entre la sépiolite sulfonée et Nafion devrait donc être optimisé afin d'augmenter les performances MEA.

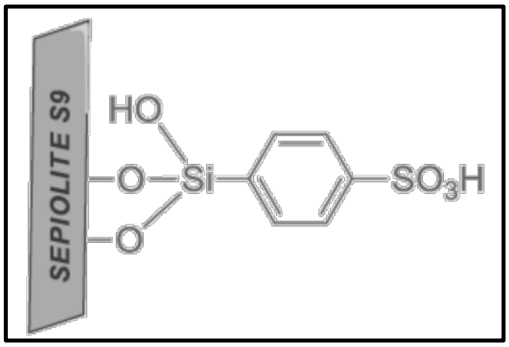



**Figure 17 :** Sulfonation de la sépiolite décrite par Fermandez-Carretero et al. [64].

## III.1.4 Membranes composites à base de Nafion et de MMT

Récemment, certains auteurs se sont intéressés à l'élaboration des membranes composites à base d'argile lamellaire de type MMT et le Nafion [49-50][65]. En effet, dans le but d'avoir une membrane composite électrolyte, l'argile MMT a été préalablement fonctionnalisée par des groupements acides sulfoniques (MMT-$SO_3H$).

Cette membrane composite a été fabriquée pour augmenter la conductivité protonique et réduire la perméabilité au méthanol par rapport au Nafion seul. Comme les argiles sont hydrophiles avec une faible affinité avec les polymères hydrophobes, une modification organique de la MMT s'impose pour améliorer sa compatibilité/insertion avec ces polymères.

Yu-Feng et al. [66] ont rapporté la méthode de modification de la MMT, en présence d'un agent intercalent sulfoné via l'ouverture du cycle de 1,3-propane sultone (PS). Cet agent sulfoné est bien un sel d'ammonium quaternaire noté POPD400-PS.

Ces membranes composites présentent une sélectivité plus élevée que le Nafion seul. Ceci est dû principalement à l'augmentation de la conductivité protonique et à la diminution de la perméabilité au méthanol de la membrane composite par rapport à celle du Nafion pur.

## III.2 Membranes hybrides à base de Nafion associé et d'oxydes

Une autre approche pour réaliser des matériaux hybrides repose sur l'incorporation d'oxydes métalliques hygroscopiques tels que $SiO_2$, $TiO_2$, $SnO_2$ ou $ZrO_2$ de différentes morphologies. L'intérêt de cette association est d'améliorer la rétention d'eau de l'électrolyte polymère (tel que le Nafion) et permettre un fonctionnement de PEMFC à des températures élevées sous de faibles taux d'humidité relative [67-69].

Le dioxyde de titane est considéré comme un bon candidat comme additif hydrophile dans du Nafion. Cela vient du fait qu'il permet une hydratation appropriée de la membrane sous les conditions de fonctionnement habituelles des piles à combustible. Les études sur les membranes composites à base de Nafion/$TiO_2$ ont attiré l'attention de nombreux groupes de recherche.

Les résultats montrent que les propriétés morphologiques des additifs jouent un rôle clé dans la performance de ces membranes composites fonctionnant à températures élevées [70]. Santiago et al. [71] ont incorporé le $TiO_2$ dans du Nafion par un procédé sol-gel afin de fabriquer une membrane composite présentant des performances en cellule améliorées à 130 °C. Alors que, Barbora et al. [72] ont réussi à élaborer des membranes composites à base de Nafion/$TiO_2$ par la méthode de coulée-évaporation pour des applications dans le domaine des piles DAFC (Direct Alcohol Fuel Cells).

M. Amjadi et al. [73] ont rapporté une étude sur l'élaboration des membranes nanocomposites Nafion/$TiO_2$ par dopage du Nafion par des particules de $TiO_2$ synthétisées *in situ* par procédé sol gel (**Figure 18**). En outre, il existe une autre méthode pour la préparation des membranes composites dite coulée en solution.

Certes, la méthode de préparation a un effet important sur la distribution des particules au sein de la matrice. Par conséquent, la quantité de particules et le niveau de dopage a été optimisé pour une absorption maximale d'eau.

Les résultats montrent que la méthode sol-gel est meilleure que la coulée-évaporation due à la formation de particules fines et bonne distribution de particules de $TiO_2$ au sein de la matrice polymère.

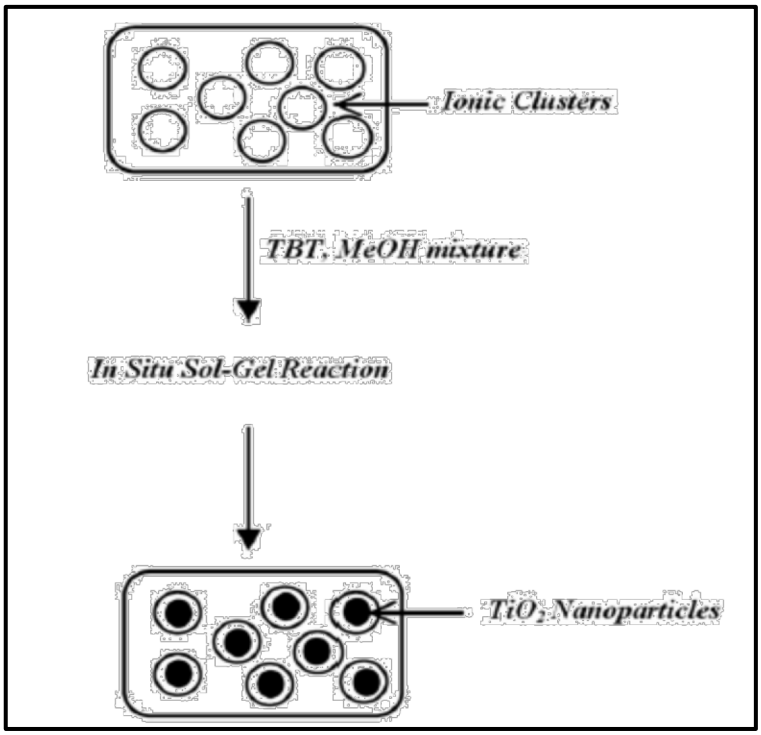



**Figure 18 :** Schéma de la membrane composite Nafion/$TiO_2$ synthétisées *in situ* par procédé sol gel [73].

## III.3 Membranes polymères organiques (Chitosane) associés aux matériaux conducteurs

L'électrolyte à base d'un polymère conducteur ionique est un des éléments les plus importants dans de nombreux dispositifs électrochimiques de stockage ou de génération d'énergie. Au cours des dernières années, beaucoup de recherches se focalisent sur le développement d'électrolytes à base de polymère à faible cout provenant de l'environnement et qui peuvent devenir un substitut prometteur pour les polymères synthétiques dont le but de les utiliser dans des dispositifs électrochimiques impliquant la génération d'énergie et le stockage à faible cout et rentable.

Parmi ces polymères naturels, nous citons les polysaccharides font partie des meilleurs candidats en raison de leur abondance dans l'environnement. Parmi des polysaccharides les plus utilisés nous trouvons le chitosane (CS) qui a attiré et attire jusqu'à présent un intérêt considérable pour un large éventail d'applications, telles que l'utilisation dans les domaines médicaux ou pharmaceutiques, l'ingénierie de l'eau et les technologies de séparation.

Au cours de ces dernières années, le CS a été largement étudié comme électrolyte polymère solide pour les piles à combustible fonctionnant à températures élevées.

En outre, le CS a été aussi employé dans les cellules de biocarburants. Les différents avantages qui ont motivé à l'utilisation du chitosane comme membrane d'électrolyte polymère sont : i) le CS est un matériau peu onéreux et respectueux de l'environnement ii) l'hydrophilie du chitosane est une propriété souhaitable pour les piles à combustible pour une utilisation à haute température et à faible taux d'humidité relative iii) le CS a une faible perméabilité au méthanol et iv) le CS a certains groupes fonctionnels qui permettent des modifications chimique pour adapter ses propriétés. Plusieurs travaux dans la littérature ont été axés sur des membranes à base de chitosane avec des applications dans le domaine des piles à combustible.

## III.3.1 Le chitosane

Le chitosane est le dérivé N-désacétylé de la chitine avec un degré d'acétylation inférieur à 35 % [74]. La chitine est le deuxième polysaccharide naturel le plus abondant, généralement trouvé dans des coquilles de crustacés, des insectes, des organes de mollusques et des champignons. La chitine est un poly (β- (1-4) -N-acétyl-d-glucosamine) et le CS est un copolymère de glucosamine et de N-acétylglucosamine. Les structures chimiques de la chitine et de chitosane sont représentées dans la **Figure 19**. Les caractéristiques du CS sont influencées par un certain nombre de paramètres tels que son poids moléculaire et son degré d'acétylation [74].

Le chitosane est insoluble dans l'eau à pH neutre et basique du fait des nombreuses liaisons hydrogène entre les fonctions hydroxyle, amine, acétamide et éther. Il est cependant soluble en milieu acide, par exemple en milieu acide acétique 3 %, grâce à la protonation de ses fonctions amine libres. Le chitosane contient trois différents groupes fonctionnels polaires, à savoir le groupement hydroxyle (-OH), amine primaire ($-NH_2$) et éther (-C-O-C).

En raison de la présence de ces groupements fonctionnels, le CS a une forte capacité d'interactions attractives avec les molécules d'eau.

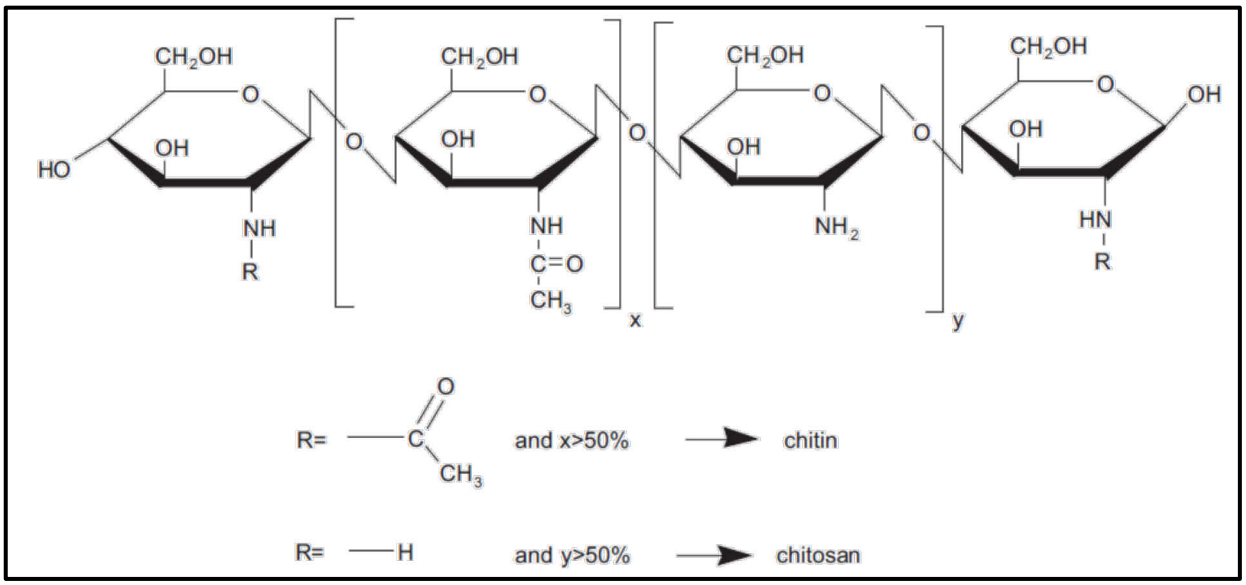



**Figure 19 :** Structures chimiques de la chitine (a) et du chitosane (b)

Comme cité précédemment, la présence des groupements fonctionnels -OH et -$NH_2$ dans le chitosane autorise diverses modifications chimiques du CS pour l'adapter à des applications spécifiques. De nombreux articles et revues ont décrit les réactions de modification chimique possibles sur le chitosane [75-77].

Dans le présent travail nous mettons l'accent sur la sulfonation du chitosane qui est nécessaire pour l'obtention des membranes composites Nafion/CS à conductivité protonique améliorée.

## III.3.2 Membrane Chitosane associé à de l'oxyde de graphène

Récemment, le chitosane a été exploré pour usage dans les membrane échangeuse de protons, compte tenu de ses excellentes propriétés de formation de film et de barrière de carburant [78-79]. Cependant, la capacité de conduction des protons du CS vierge (valeur de conductivité environ 0,0117 S $cm^{-1}$) est faible en raison de l'absence des voies de transfert continu pour les protons et la faible capacité de conduction des groupements basique (-$NH_2$) [56]. Pour surmonter ces lacunes, la modification du chitosane est indispensable pour son utilisation en tant que membranes pour les PAC [80-81].

Pour résumer, les groupements acides peuvent être incorporés en mélangeant des polymères acides, greffage de chaînes ramifiées acides ou encore incorporation de nanocharges acides.

Parmi les méthodes élaborées, nous considérons que l'incorporation de nanocharges acides est considérée comme l'approche la plus prometteuse à condition que ces nanocharges soient compatibles avec la matrice CS pour assurer une dispersion homogène et créer des voies de transfert à longue distance. Récemment, l'oxyde de graphène (OG) a été développé comme une nanocharge attractive pour membrane échangeuse protonique en raison de sa structure unique plane graphitisée et sa stabilité mécanique [82-83].

Y. Liu et al. [84] ont utilisé l'oxyde de graphène sulfoné (SGO) comme nanocharges pour améliorer la conductivité protonique de la membrane CS (**Figure 20)**. De ce fait, il a été démontré que le SGO a conduit à une amélioration significative de la conduction protonique ainsi que des propriétés thermiques et mécaniques de la membrane CS/SGO.

Par ailleurs, il a été aussi rapporté que l'incorporation des nanocharges SGO dans une matrice CS conduit à une hausse significative de la conductivité protonique dans les conditions hydratées et anhydres. Ceci est dû principalement à la bonne dispersion des SGO dans la matrice chitosane.

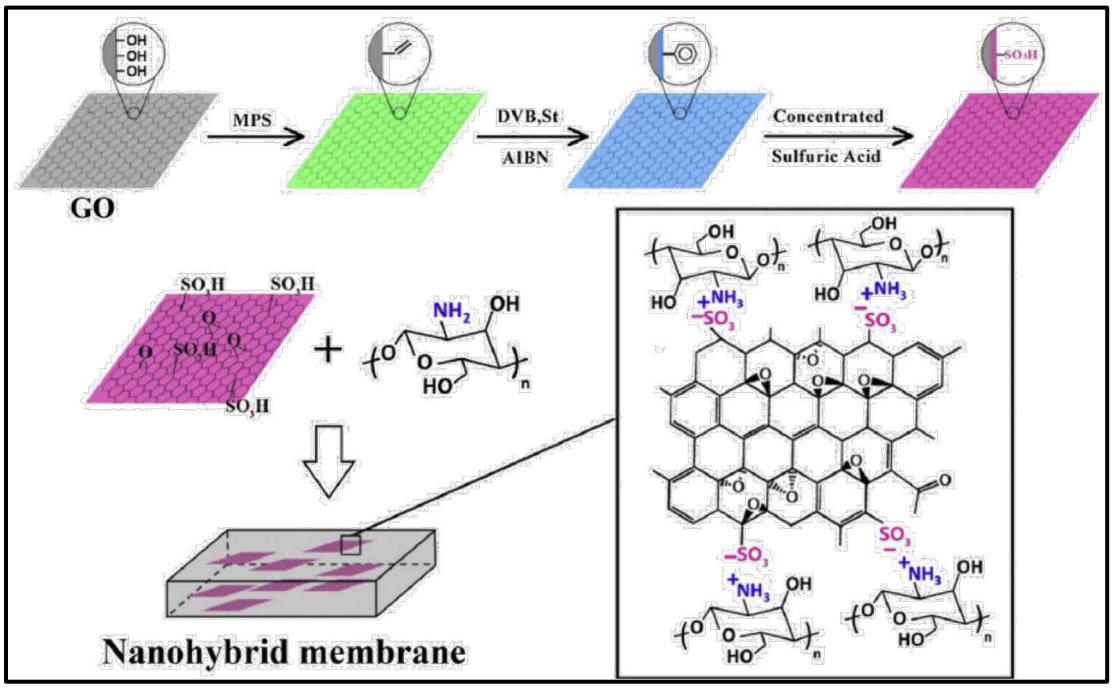



**Figure 20 :** Préparation de SGO et la membrane hybride CS-SGO [84].

# Conclusion

A travers cette étude bibliographique, nous en déduisons que parmi les différents types de pile, nous avons vu les avantages des piles à électrolyte polymère solide appelées PEMFC (proton exchange membrane fuel cell). Ces piles ont déjà fait leurs preuves : des prototypes de PEMFC sont en fonctionnement. Cependant, des verrous technologiques subsistent, liés notamment au coût des piles. Ce coût élevé est dû principalement à la membrane utilisée actuellement qui est le Nafion. Bien que le Nafion soit considéré autant qu'un matériau modèle pour les PEMFC, il présente cependant, plusieurs limitations telles que son cout élevé, une diminution de ses performances quand la température de fonctionnement des piles dépasse 80 °C ainsi qu'à des bas taux d'humidité.

Trouver une alternative au Nafion est devenu un thème de recherche très attractif. Dans ce sens de nombreux matériaux polymères conducteurs protoniques ont été développés et étudiés ces dernières années. Les polymères linéaires aromatiques sulfonés ou hybrides ont fait l'objet d'une attention particulière. Bien que certains d'entre eux possèdent de bonnes propriétés conductrices, d'autres présentent un taux de gonflement excessif à l'eau ce qui limite leur utilisation en tant que membrane de PEMFC.

Ces différentes études nous ont orientés vers le choix de membranes composites. Par conséquent, notre objectif est d'élaborer des composites fabriqués par coulée-évaporation afin de remplacer le Nafion (une partie de Nafion) ou bien améliorer ses propriétés.

Dans ce contexte, l'un des objectifs de ma thèse est de concevoir de nouvelles membranes composites présentant des performances supérieures (ex. conduction protonique plus élevé) à celles relevées dans la littérature.

Nous avons donc choisi d'élaborer des membranes composites à base de Nafion associées à des charges organiques (Chitosane) ou des charges inorganiques (HNT). Ces charges seront modifiées par des fonctions acides sulfoniques. Cette association doit nous permettre d'améliorer les propriétés de la membrane et atteindre des conductivités protoniques plus élevées à des bas taux d'humidité et éventuellement à une large gamme de température par rapport au Nafion native.

# Références bibliographiques

[1] W. R. Grove, "XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum," *London Edinburgh Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 14, no. 86, pp. 127–130, 1839.

[2] W. R. Grove, "LXXII. On a gaseous voltaic battery," 1842.

[3] K. Kordesch and G. R. Simader, "Fuel cells and their applications," 1996.

[4] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, and M. Cassir, "Piles à combustible," *Tech. l'ingénieur. Génie électrique*, vol. 5, no. D3340, pp. D3340-1, 2000.

[5] B. C. H. Steele and A. Heinzel, "Materials for fuel-cell technologies," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 345–352, 2001.

[6] A. L. Dicks, "The role of carbon in fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 156, no. 2, pp. 128–141, 2006.

[7] A. J. Appleby, "Fuel cell handbook," 1988.

[8] V. A. Danilov and M. O. Tade, "An alternative way of estimating anodic and cathodic transfer coefficients from PEMFC polarization curves," *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 2, pp. 496–499, 2010.

[9] S. Litster and G. McLean, "PEM fuel cell electrodes," *J. Power Sources*, vol. 130, no. 1, pp. 61–76, 2004.

[10] R. Devanathan, "Recent developments in proton exchange membranes for fuel cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 101–119, 2008.

[11] J. A. Carpenter, J. Gibbs, A. A. Pesaran, L. D. Marlino, and K. Kelly, "Road transportation vehicles," *MRS Bull.*, vol. 33, no. 4, pp. 439–444, 2008.

[12] J.-K. Koh, D.-K. Roh, R. Patel, Y.-G. Shul, and J.-H. Kim, "Preparation and Characterization of Graft Copolymer/$ TiO_2 $ Nanocomposite Polymer Electrolyte Membranes," *Membr. J.*, vol. 20, 2009.

[13] M.-S. Kim, S.-J. Lee, J.-U. Kang, and K.-J. Bae, "Preparations of polypropylene membrane with high porosity in supercritical CO2 and its application for PEMFC," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 11, no. 2, pp. 187–193, 2005.

[14] S.-Y. Jang and S.-H. Han, "Preparation of high styrenic sulfonated polySEPS/clay composite film for proton exchange membranes (PEMs)," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 18, no. 4, pp. 1280–1285, 2012.

[15] H. J. Kim, "Research Articles: PBI Derivatives: Polymer Electrolyte Fuel Cell Membrane for High Temperature Operation," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 10, no. 7, pp. 1081–1085, 2004.

[16] D. J. Kim, M. J. Jo, and S. Y. Nam, "A review of polymer–nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, pp. 36–52, 2015.

[17] C. G. Vayenas, M. N. Tsampas, and A. Katsaounis, "First principles analytical prediction of the conductivity of Nafion membranes," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 6, pp. 2244–2256, 2007.

[18] F. Collette, "Vieillissement hygrothermique du Nafion." Arts et Métiers ParisTech, 2008.

[19] P. Serre-Combe, M. Pineri, G. Gebel, F. Jousse, "Les piles basse température PEMFC," *Clefs CEA*, vol. 44, pp. 48–56, 2000.

[20] V. M. Vishnyakov, "Proton exchange membrane fuel cells," *Vacuum*, vol. 80, no. 10, pp. 1053–1065, 2006.

[21] M. G. Santarelli and M. F. Torchio, "Experimental analysis of the effects of the operating variables on the performance of a single PEMFC," *Energy Convers. Manag.*, vol. 48, no. 1, pp. 40–51, 2007.

[22] A. Heinzel, F. Mahlendorf, and C. Jansen, "Bipolar plates," *Fuel Cells—Proton-Exchange Membr. Fuel Cells, Elsevier, New York*, 2009.

[23] J. Marcinkoski, B. D. James, J. A. Kalinoski, W. Podolski, T. Benjamin, and J. Kopasz, "Manufacturing process assumptions used in fuel cell system cost analyses," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 12, pp. 5282–5292, 2011.

[24] D. E. Curtin, R. D. Lousenberg, T. J. Henry, P. C. Tangeman, and M. E. Tisack, "Advanced materials for improved PEMFC performance and life," *J. Power Sources*, vol. 131, no. 1, pp. 41–48, 2004.

[25] K. A. Mauritz and R. B. Moore, "State of understanding of Nafion," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4535–4586, 2004.

[26] T. Makinouchi, M. Tanaka, and H. Kawakami, "Improvement in characteristics of a Nafion membrane by proton conductive nanofibers for fuel cell applications," *J. Memb. Sci.*, vol. 530, pp. 65–72, 2017.

[27] M. P. Rodgers, L. J. Bonville, H. R. Kunz, D. K. Slattery, and J. M. Fenton, "Fuel cell perfluorinated sulfonic acid membrane degradation correlating accelerated stress testing and lifetime," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 11, pp. 6075–6103, 2012.

[28] A. E. Steck, "New materials for fuel cell systems I," in *Proc. 1st Inter. Symp*, 1995.

[29] L. Rubatat, "Nouveau modèle structural des membranes Nafion®, polymère de référence pour l'application pile à combustible basse température." Université Joseph Fourier (Grenoble), 2003.

[30] W. Y. Hsu and T. D. Gierke, “Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 13, no. 3, pp. 307–326, 1983.

[31] G. Gebel, “Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution,” *Polymer (Guildf).*, vol. 41, no. 15, pp. 5829–5838, 2000.

[32] G. Gebel and O. Diat, “Neutron and X-ray Scattering: Suitable Tools for Studying Ionomer Membranes,” *Fuel Cells*, vol. 5, no. 2, pp. 261–276, 2005.

[33] H.-G. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth, and P. Hiller, “Nano structure of Nafion: a SAXS study,” *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 10, pp. 1559–1563, 2001.

[34] P. Knauth and J. Schoonman, Nanocomposites: ionic conducting materials and structural spectroscopies. S*pringer Science & Business Media,* 2007.

[35] S. J. Paddison and R. Paul, “The nature of proton transport in fully hydrated Nafion®,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 7, pp. 1158–1163, 2002.

[36] K.-D. Kreuer, “Proton conductivity: materials and applications,” *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 610–641, 1996.

[37] Y. G. Jin, S. Z. Qiao, J. C. D. da Costa, B. J. Wood, B. P. Ladewig, and G. Q. Lu, “Hydrolytically stable phosphorylated hybrid silicas for proton conduction,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 16, pp. 3304–3311, 2007.

[38] B. R. Ezzell, W. P. Carl, and W. A. Mod, “Sulfonic acid electrolytic cell having flourinated polymer membrane with hydration product less than 22,000.” Google Patents, 09-Nov-1982.

[39] M. Wakizoe, O. A. Velev, and S. Srinivasan, “Analysis of proton exchange membrane fuel cell performance with alternate membranes,” *Electrochim. Acta*, vol. 40, no. 3, pp. 335–344, 1995.

[40] N. Yoshida, T. Ishisaki, A. Watakabe, and M. Yoshitake, “Characterization of Flemion® membranes for PEFC,” *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 24, pp. 3749–3754, 1998.

[41] M. Rikukawa and K. Sanui, “Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 25, no. 10, pp. 1463–1502, 2000.

[42] K. D. Kreuer, “On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells,” *J. Memb. Sci.*, vol. 185, no. 1, pp. 29–39, 2001.

[43] M. J. Parnian, S. Rowshanzamir, and F. Gashoul, “Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications,” *Energy*, vol. 125, pp. 614–628, 2017.

[44] W. Mabrouk, L. Ogier, S. Vidal, C. Sollogoub, F. Matoussi, and J. F. Fauvarque, "Ion exchange membranes based upon crosslinked sulfonated polyethersulfone for electrochemical applications," *J. Memb. Sci.*, vol. 452, pp. 263–270, 2014.

[45] F. Lufrano, V. Baglio, O. Di Blasi, P. Staiti, V. Antonucci, and A. S. Aricò, "Solid polymer electrolyte based on sulfonated polysulfone membranes and acidic silica for direct methanol fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 216, pp. 90–94, 2012.

[46] P. Bhavani and D. Sangeetha, "Preparation and characterization of proton exchange membrane based on SPSEBS/PSU blends for fuel cell applications," *Energy*, vol. 36, no. 5, pp. 3360–3369, 2011.

[47] G. Wang, G. Xiao, and D. Yan, "Synthesis and properties of soluble sulfonated polybenzimidazoles derived from asymmetric dicarboxylic acid monomers with sulfonate group as proton exchange membrane," *J. Memb. Sci.*, vol. 369, no. 1, pp. 388–396, 2011.

[48] C.-H. Lee, S. H. Chen, Y. Z. Wang, C.C. Lin, C. K. Huang, C. N. Chuang, C. K. Wang, K. H. Hsieh, "Preparation and characterization of proton exchange membranes based on semi-interpenetrating sulfonated poly (imide-siloxane)/epoxy polymer networks," *Energy*, vol. 55, pp. 905–915, 2013.

[49] C. Felice, S. Ye, and D. Qu, "Nafion− montmorillonite nanocomposite membrane for the effective reduction of fuel crossover," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 4, pp. 1514–1519, 2010.

[50] A. Kelarakis, R. HERRERA ALONSO, L. HUIQIN, E. Burgaz, L. Estevez, and E. P. Giannelis, "Nanohybrid nafion membranes for fuel cells," in *ACS symposium series*, 2010, vol. 1034, pp. 171–185.

[51] H. Zhang, C. Ma, J. Wang, X. Wang, H. Bai, and J. Liu, "Enhancement of proton conductivity of polymer electrolyte membrane enabled by sulfonated nanotubes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 2, pp. 974–986, 2014.

[52] Y. Wei, S. Matar, L. Shen, X. Zhang, Z. Guo, H. Zhu, H. Liu, "A novel membrane for DMFC–Na 2 Ti 3 O 7 Nanotubes/Nafion® composite membrane: performances studies," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 2, pp. 1857–1864, 2012.

[53] S. Hara, S. Takano, and M. Miyayama, "Proton-conducting properties and microstructure of hydrated tin dioxide and hydrated zirconia," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 18, pp. 5634–5639, 2004.

[54] R. R. Abbaraju, N. Dasgupta, and A. V Virkar, "Composite Nafion Membranes Containing Nanosize TiO2⁄ SnO2 for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 12, pp. B1307–B1313, 2008.

[55] R. Kumar, C. Xu, and K. Scott, "Graphite oxide/Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 23, pp. 8777–8782, 2012.

[56] H. Bai, H. Zhang, Y. He, J. Liu, B. Zhang, and J. Wang, "Enhanced proton conduction of chitosan membrane enabled by halloysite nanotubes bearing sulfonate polyelectrolyte brushes," *J. Memb. Sci.*, vol. 454, pp. 220–232, 2014.

[57] J. Gaombalet, "Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage." Palaiseau, Ecole polytechnique, 2004.

[58] M. H. Avila, "Etude De Melanges Ternaires Epoxyde/Pmma/Montmorillonite. Elaboration, Controle De La Morphologie Et Des Proprietes" INSA de Lyon, 2007.

[59] M. Alexandre and P. Dubois, "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 28, no. 1, pp. 1–63, 2000.

[60] E. Chabert, "Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère: approche expérimentale et modélisation." Villeurbanne, INSA, 2002.

[61] E. Reynaud, "Etude des relations Structure- Propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques." 2000.

[62] M. Liu, Z. Jia, D. Jia, and C. Zhou, "Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 8, pp. 1498–1525, 2014.

[63] C. Beauger, G. Lainé, A. Burr, A. Taguet, B. Otazaghine, and A. Rigacci, "Nafion®–sepiolite composite membranes for improved proton exchange membrane fuel cell performance," *J. Memb. Sci.*, vol. 430, pp. 167–179, 2013.

[64] F. J. Fernandez-Carretero, V. Compan, and E. Riande, "Hybrid ion-exchange membranes for fuel cells and separation processes," *J. Power Sources*, vol. 173, no. 1, pp. 68–76, 2007.

[65] Y.-F. Lin, C.-Y. Yen, C.-C. M. Ma, S.-H. Liao, C.-H. Hung, and Y.-H. Hsiao, "Preparation and properties of high performance nanocomposite proton exchange membrane for fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 165, no. 2, pp. 692–700, 2007.

[66] Y.-F. Lin, C.-Y. Yen, C.-H. Hung, Y.-H. Hsiao, and C.-C. M. Ma, "A novel composite membranes based on sulfonated montmorillonite modified Nafion® for DMFCs," *J. Power Sources*, vol. 168, no. 1, pp. 162–166, 2007.

[67] R. Souzy and B. Ameduri, "Functional fluoropolymers for fuel cell membranes," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 6, pp. 644–687, 2005.

[68] Y. Shao, G. Yin, Z. Wang, and Y. Gao, "Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: material challenges," *J. Power Sources*, vol. 167, no. 2, pp. 235–242, 2007.

[69] P. L. Shao, K. A. Mauritz, and R. B. Moore, "[Perfluorosulfonate ionomer]/[$SiO_2$-$TiO_2$] nanocomposites via polymer-in situ sol-gel chemistry: Sequential alkoxide procedure," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 34, no. 5, pp. 873–882, 1996.

[70] S. Y. Chen, C. C. Han, C. H. Tsai, J. Huang, and Y. W. Chen-Yang, "Effect of morphological properties of ionic liquid-templated mesoporous anatase TiO 2 on performance of PEMFC with Nafion/TiO2 composite membrane at elevated temperature and low relative humidity," *J. Power Sources*, vol. 171, no. 2, pp. 363–372, 2007.

[71] E. I. Santiago, R. A. Isidoro, M. A. Dresch, B. R. Matos, M. Linardi, and F. C. Fonseca, "Nafion–$TiO_2$ hybrid electrolytes for stable operation of PEM fuel cells at high temperature," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 16, pp. 4111–4117, 2009.

[72] L. Barbora, S. Acharya, and A. Verma, "Synthesis and Ex-situ Characterization of Nafion/$TiO_2$ Composite Membranes for Direct Ethanol Fuel Cell," in *Macromolecular symposia*, vol. 277, no. 1, pp. 177–189, 2009.

[73] M. Amjadi, S. Rowshanzamir, S. J. Peighambardoust, M. G. Hosseini, and M. H. Eikani, "Investigation of physical properties and cell performance of Nafion/$TiO_2$ nanocomposite membranes for high temperature PEM fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 17, pp. 9252–9260, 2010.

[74] C. K. S. Pillai, W. Paul, and C. P. Sharma, "Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 7, pp. 641–678, 2009.

[75] K. V. H. Prashanth and R. N. Tharanathan, "Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential—an overview," *Trends food Sci. Technol.*, vol. 18, no. 3, pp. 117–131, 2007.

[76] R. Jayakumar, N. Nwe, S. Tokura, and H. Tamura, "Sulfated chitin and chitosan as novel biomaterials," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 40, no. 3, pp. 175–181, 2007.

[77] H. Tsai, Y. Wang, J. Lin, and W. Lien, "Preparation and properties of sulfopropyl chitosan derivatives with various sulfonation degree," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 3, pp. 1686–1693, 2010.

[78] T. Srinophakun and S. Martkumchan, "Ionic conductivity in a chitosan membrane for a PEM fuel cell using molecular dynamics simulation," *Carbohydr. Polym.*, vol. 88, no. 1, pp. 194–200, 2012.

[79] B. P. Tripathi and V. K. Shahi, "Organic–inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 7, pp. 945–979, 2011.

[80] H. Wu, W. Hou, J. Wang, L. Xiao, and Z. Jiang, "Preparation and properties of hybrid direct methanol fuel cell membranes by embedding organophosphorylated titania submicrospheres into a chitosan polymer matrix," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 13, pp. 4104–4113, 2010.

[81] Y. Wan, B. Peppley, K. A. M. Creber, V. T. Bui, and E. Halliop, "Preliminary evaluation of an alkaline chitosan-based membrane fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 162, no. 1, pp. 105–113, 2006.

[82] Z. Jiang, X. Zhao, Y. Fu, and A. Manthiram, “Composite membranes based on sulfonated poly (ether ether ketone) and SDBS-adsorbed graphene oxide for direct methanol fuel cells,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 47, pp. 24862–24869, 2012.

[83] D. C. Lee, H. N. Yang, S. H. Park, and W. J. Kim, “Nafion/graphene oxide composite membranes for low humidifying polymer electrolyte membrane fuel cell,” *J. Memb. Sci.*, vol. 452, pp. 20–28, 2014.

[84] Y. Liu, J. Wang, H. Zhang, C. Ma, J. Liu, S. Cao, X. Zhang, “Enhancement of proton conductivity of chitosan membrane enabled by sulfonated graphene oxide under both hydrated and anhydrous conditions,” *J. Power Sources*, vol. 269, pp. 898–911, 2014.

# CHAPITRE II

## Méthodes expérimentales et mise au point d'une cellule électrochimique à conductivité protonique

Ce chapitre est consacré à la présentation des réactifs et des méthodes de caractérisation utilisés au cours de ce travail de thèse. Ce chapitre est structuré en deux parties. La première présente les réactifs retenus dans ce travail et les approches employées pour élaborer les additifs ajoutés au Nafion. La seconde partie présente les différentes méthodes de caractérisation chimiques, structurales et électrochimiques utilisées pour examiner les différentes étapes de fonctionnalisation des additifs ainsi que les différentes membranes obtenues.

# I. Réactifs de base

## I.1 Le Nafion

Il existe à l'état liquide solubilisé dans l'alcool aliphatique et à l'état solide sous forme de membrane. Ils sont fournis par Sigma-Aldrich. Les caractéristiques de ce polymère sont regroupées dans le **Tableau 1** ci-dessous :

***Tableau 1 :*** *Caractéristiques physico-chimiques du Nafion.*

| **Nom commercial** | Nafion 212 membrane | Nafion 117 solution |
|---|---|---|
| **Formule chimique**<br>**Poids équivalent**<br>**Densité** | $C_7HF_{13}O_5S\ .C_2F_4$<br>1,1 $g.mol^{-1}$<br>---------- | $C_7HF_{13}O_5S\ .C_2F_4$<br>0 ,9 $g.mol^{-1}$<br>0,874 $g.cm^{-3}$à 25 °C |
| **Concentration** | ---------- | 5% en masse dans l'alcool et l'eau |

## I.2 Le Chitosane

Il est fourni par Sigma-Aldrich. Les caractéristiques de ce polymère sont regroupées dans le **Tableau 2** ci-dessous :

***Tableau 2 :*** *Caractéristiques physico-chimiques du Chitosane.*

| **Nom commercial** | Chitosane |
|---|---|
| **Formule chimique** | Poly [β-(1→4)-2-amino-2-déoxy-Dglucopyranose |
| **Degré désacétylation**<br>**Densité** | ~ 80%<br>0,15-0,3 $g.cm^{-3}$ |
| **Solubilisation** | Soluble dans l'acide acétique 2 % en v volume |

## I.3 Les argiles

Les argiles utilisées durant cette étude sont la montmorillonite (MMT) et des nanotubes d'halloysite (HNTs) dont les caractéristiques sont présentées dans le **Tableau 3** suivant :

***Tableau 3 :*** *Caractéristiques physico-chimiques des argiles utilisées.*

| **Nom commercial** | Nanotubes d'Halloysite | Montmorillonite |
|---|---|---|
| **Catégorie** | Phyllosilicates Kaolinite-serpentine | Phyllosiclicates smectite |
| **Formule chimique**<br>**Densité** | $Al_2Si_2O_5(OH)_4$<br>De 2,55 à 2,57 g.cm$^{-3}$ | $(Na,Ca)_{0,33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$<br>De 2 à 2,7 g.cm$^{-3}$ |
| **Forme** | Tubes creux | Feuillets type 2/1, TOT (Tétraèdre/Octaèdre/Tétraèdre) |

## I.4 Les solvants utilisés

Les solvants utilisés comme reçus durant cette étude sont fournis par Sigma-Aldrich et sont présentés dans le **Tableau 4** ci-dessous :

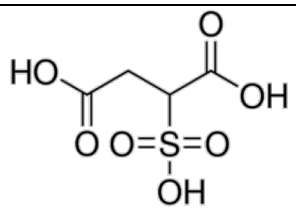
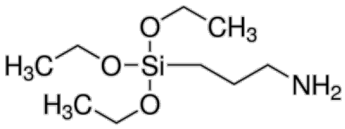
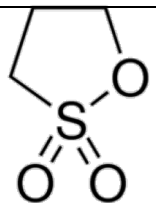
***Tableau 4 :*** *Caractéristiques physico-chimiques des solvants utilisés.*

| **Nom commercial** | Acide acétique | Diméthylacetamide | Diméthylformamide | Ethanol |
|---|---|---|---|---|
| **Formule chimique**<br>**Masse molaire** | $C_2H_4O_2$<br>60,052 g.mol$^{-1}$ | $C_4H_9NO$<br>87,12 g.mol$^{-1}$ | $C_3H_7NO$<br>73,09 g.mol$^{-1}$ | $C_2H_6O$<br>46,06 g.mol$^{-1}$ |
| **Température de fusion** | 16,64 °C | -20 °C | -61 °C | -114 °C |
| **Température d'ébullition**<br>**Densité** | 117,9 °C<br>1,0492 g.cm$^{-3}$ | 164,5 °C<br>0,937 g.cm$^{-3}$ | 153 °C<br>0,944g.cm$^{-3}$ | 78,37 °C<br>0,789 g.cm$^{-3}$ |
| **Aspect à T°ambiante** | Liquide | Liquide | Liquide | Liquide |

## I.5 Les agents de modification chimique

Il faut préciser que nous voulons fonctionnaliser le chitosane et les HNTs afin d'améliorer la mobilité/la quantité des protons. Le 1,3 propane sultone et l'acide sulfosuccinique sont des composés organiques utilisés pour réaliser successivement la sulfonation du chitosane et de l'argile de type HNT. Le 3-aminopropyltriéthoxysilane a été utilisé au préalable pour donner aux HNTs des fonctions amines, comme nous allons le détailler par la suite. Les trois agents de modification sont fournis par Sigma-Aldrich. Les caractéristiques de ces composés sont regroupées dans le **Tableau 5** suivant :

***Tableau 5 :*** *Caractéristiques physico-chimiques des agents de modification.*

| **Nom commercial** | Acide sulfosuccinique | 3-aminopropyltriéthoxysilane | 1,3-Propane sultone |
|---|---|---|---|
| **Formule Chimique** | $HOOCCH_2CH(SO_3H)COOH$ | $C_9H_{23}NO_3Si$ | $(CH_2)_3SO_3$ |
| **Composé chimique** |  |  |  |
| **Masse molaire** | 198,15 $g.mol^{-1}$ | 221,37 $g.mol^{-1}$ | 122,14 $g.mol^{-1}$ |
| **Densité** | 1.438 $g.cm^{-3}$ | 0.946 $g.cm^{-3}$ | 1.392 $g.cm^{-3}$ |
| **Solubilisation** | Soluble dans l'eau | ---------- | Soluble dans l'eau |

# II. Mode Opératoire pour l'élaboration des membranes composites à base de Nafion

La membrane Nafion comprend deux domaines l'un hydrophile et l'autre hydrophobe. Les domaines hydrophobes sont composés essentiellement des chaines fluorocarbonées tandis que les domaines hydrophiles regroupent des séquences latérales sulfonées.

La stabilité mécanique est attribuée à la partie hydrophobe, alors que la partie hydrophile hydratée est responsable de la conductivité protonique. Cette dernière dépend essentiellement de la teneur en eau de la membrane. En effet, pour avoir une meilleure conductivité il faut avoir une certaine teneur en eau dans la membrane permettant d'avoir une bonne conductivité sans pour autant nuire à ses propriétés mécaniques [1-2]. L'intérêt de notre étude est donc d'ajouter au Nafion des matériaux biodégradables et biocompatibles comme le chitosane ou les HNT tout en les modifiant pour leur conférer des fonctions sulfoniques acides dont le but d'améliorer la conductivité protonique du Nafion.

## II.1 Membranes Nafion/chitosane fonctionnalisé

### II.1.1 Fonctionnalisation du chitosane

La sulfonation du chitosane est réalisée en présence de l'acide sulfosuccinique (ASS) par réaction entre la fonction acide carboxylique du ASS et la fonction amine du chitosane afin de créer ces fonctions acides sulfoniques. Le mode opératoire de cette fonctionnalisation est décrit ci-dessous :

Dans un ballon monocol rodé de 50 ml équipé d'un réfrigérant et d'un système d'agitation magnétique nous introduisons 12,5 ml d'acide acétique à 2 % (v : v) et 0,1 g de chitosane (équivalent à 0,58 mmol de $NH_2$). Le mélange dans le ballon est ensuite placé dans un bain d'huile et laissé sous agitation pendant 24 h à 70 °C. Après l'acide sulfosuccinique est ajouté au milieu réactionnel en respectant le rapport n(CS) = n(SSA) = 0,58 mmol en laissant agiter pendant 24 h à la même température. Finalement, la solution visqueuse du chitosane modifiée est placée dans une étuve réglée à 60 °C pendant 24 h et ensuite séchée dans une étuve sous vide réglée à 100 °C pendant 2 h afin de récupérer le chitosane modifié.

### II.1.2 Élaboration de la membrane Nafion avec 5wt% chitosane modifié

L'élaboration de toutes les membranes a été réalisée par la méthode dite de « coulée-évaporation ». 5 wt% de chitosane sulfoné ($CS\text{-}SO_3H$) soit (4,6 mg) de polymère sont solubilisées dans 2 ml de solution Nafion (5 wt% dans l'alcool aliphatique et l'eau) jusqu'à dispersion totale. La solution est versée dans un moule en Téflon® (dimensions 2x1cm).

Le séchage est ensuite réalisé dans une étuve à 80 °C pendant 6 h. Après retour à température ambiante, la membrane est décollée délicatement du téflon et ensuite, conservée dans une boite en plastique préalablement nettoyée à l'éthanol. Une membrane homogène d'épaisseur moyenne 70 µm est ainsi obtenue.

## II.2 Membranes Nafion/nanotubes d'Halloysite

Les argiles sont de nature hydrophile et afin d'obtenir une bonne dispersion de l'argile dans le polymère, il a été nécessaire de la modifier d'une part, pour augmenter son affinité vis-à-vis du Nafion en la rendant organophile et d'autre part, lui conférer des fonctions acides sulfonique permettant d'augmenter la conductivité protonique de la membrane composite fabriquée.

### II.2.1 Fonctionnalisation du HNT

Avant fonctionnalisation des HNTs par les groupements acides sulfoniques, les argiles HNTs ont été préalablement fonctionnalisées avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) afin d'introduire des fonctions amine en surface (HNTs-$NH_2$). Cette étape est nécessaire avant l'étape de couplage avec le propane sultone. Le mode opératoire suivi dans notre étude est détaillé ci-dessous :

***(i) Greffage des fonctions amine via le 3-aminopropyltriéthoxysilane***

Dans un réacteur nous introduisons 120 ml de toluène anhydre, 4 ml de 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) et 5 g de HNTs préalablement séchées à l'étuve. La suspension obtenue est dispersée et homogénéisée pendant 30 minutes dans un bain à ultrasons. Ensuite, elle subit un traitement thermique à reflux, à 120 °C et sous agitation constante pendant 20 h. Au final, le matériau argileux est récupéré par filtration, puis, lavé 6 fois avec du toluène anhydre. Nous procédons ensuite au séchage de l'argile aminée (HNTs-$NH_2$) à l'étuve à 120 °C pendant 12 h [3].

***(ii) Sulfonation par ouverture du cycle du propane sultone***

Dans un bécher de 50 ml contenant 10 ml de toluène anhydre 0,1 g de HNTs-$NH_2$ est dispersée en utilisant le bain à ultrasons pendant 30 minutes. Ensuite, nous ajoutons 106 mg (0,87 mmol) de propane sultone au mélange et nous laissons agiter sous azote à 70 °C pendant 24 h.

La suspension est filtrée et est rincée 6 fois avec du toluène anhydre. Enfin, l'argile sulfonée (HNTs-$SO_3H$) est séchée dans une étuve à 120 °C pendant 12 h.

### II.2.2 Élaboration de la membrane Nafion + 5wt% HNTs modifiée

Une fois que l'argile HNTs est modifiée, trois types de membranes ont été préparées : **Nafion/HNTs**, **Nafion/HNTs-$NH_2$** et **Nafion/HNTs-$SO_3H$**. À chaque fois le mode opératoire suivant a été suivi :

Dans trois béchers de 20 ml nous dispersons par ultrasons 4,6 mg de HNTs, HNTs-$NH_2$ et HNTs-$SO_3H$ dans un mélange de Nafion/DMA/DMF/éthanol avec un rapport en volume 1/4/4/1 pendant 30 minutes. Une fois les solutions homogénéisées nous laissons agiter à 100 °C pendant 3 h jusqu'à dispersion totale. Finalement, les membranes sont préparées par « coulée-évaporation » dans des moules en téflon et séchées au four à 90 °C pendant 7 h.

Toutes les membranes composites sont activées systématiquement avant la mesure de conductivité après conditionnement de celles-ci dans une solution d'acide nitrique $HNO_3$ (1M, 50 ml) pendant 4 heures. Ensuite, nos membranes sont rincées avec de l'eau bidistillée afin d'éliminer l'excès d'acide et jusqu'à ce que le pH de la solution de rinçage soit le même que celui de l'eau bidistillée. Les membranes ainsi obtenues peuvent alors être séchées et conservées dans des sacs en plastiques pour une utilisation ultérieure.

## III. Caractérisations structurales

### III.1 Spectroscopie infrarouge ATR-FTIR

L'appareil utilisé dans ce but est un spectromètre de la marque Perkin Elmer (Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR). Le cristal est en zinc-sélénium et deux modes d'observation sont possibles, en ATR et en transmission.

Les spectres sont enregistrés pour des longueurs d'onde comprises entre 400 et 4000 $cm^{-1}$ avec 4 scans et une résolution de 2 $cm^{-1}$. L'appareil est couplé à un ordinateur utilisant un logiciel pour l'acquisition des résultats.

Cet appareil présente l'avantage de mettre l'échantillon préparé directement sur le cristal sans passer par une étape de préparation de l'échantillon. L'intérêt de la caractérisation par infrarouge est d'observer aux longueurs d'onde où l'échantillon absorbe et qui sont caractéristiques des différents groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent ensuite d'attribuer les pics d'absorption aux différents groupes chimiques.

L'utilisation de cette technique a permis de mettre en évidence la fonctionnalisation de nos additifs qui seront ensuite ajoutés à la matrice polymère du Nafion.

## III.2 Diffraction des rayons X ou DRX

Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées avec un générateur de rayons X de modèle Empyrean de chez Panalytical avec une tension de 45 kV, une intensité de 40 mA à l'aide d'un tube à cathode cuivre lambda 1,54 Angström. Dans le cas de l'analyse d'une poudre d'argile (**Figure 1**), celle-ci est compactée dans un moule en acier démagnétisé cylindrique (avec lequel un 1$^{er}$ spectre RX initial a été réalisé) et qui contient un creux de 1 mm de profondeur. La poudre y est introduite et ajustée à une hauteur de référence.

Dans le cas de l'analyse des membranes composites, nous avons utilisé une méthode basée sur des incidences de RX rasants avec le collimateur plan (**Figure 2**), pour des analyses aux petits angles. Les membranes sont fixées à l'aide de « patafix » sur un anneau afin de rendre la surface plane pour des durées d'acquisition longues.

L'intérêt de la diffraction des rayons X est que cette méthode permet d'étudier l'évolution de la structure des argiles HNT avant et après fonctionnalisation. Dans le cas des membranes composites à base d'argile, la DRX permet aussi d'évaluer la dispersion de l'argile au sein de la matrice polymère et de savoir s'il s'agit d'une simple intercalation ou d'une exfoliation partielle ou complète. Un déplacement de la réflexion vers les petits angles signifie que le système est intercalé alors que l'absence de cette raie indique l'exfoliation du minéral argileux au sein de la matrice polymère [4].

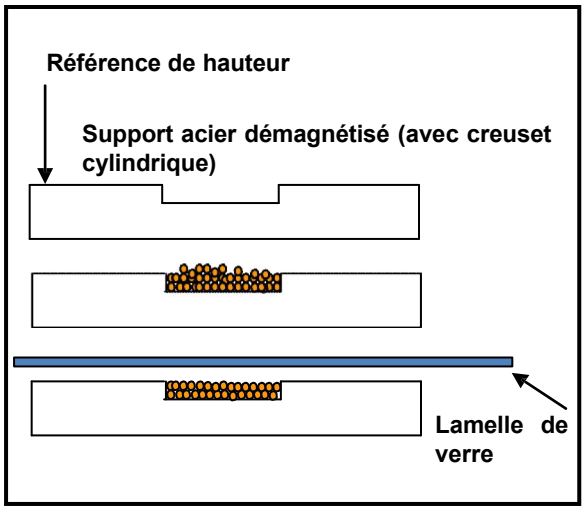



**Figure 1 :** Mode opératoire utilisé pour les analyses DRX des poudres d'argile.

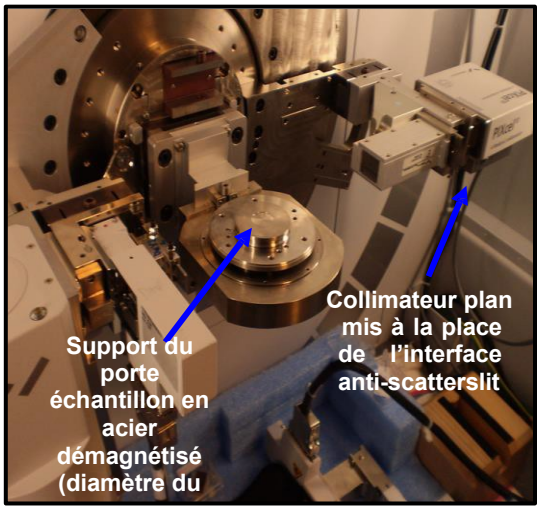



**Figure 2 :** Collimateur plan installé pour les mesures en incidence rasante des membranes.

## III.3 Microscope électronique à balayage : MEB

L'appareil utilisé est un Zeiss, modèle Supra 5 à canon à émission de champ (Field Emission Gun). La tension accélératrice est variable selon la conductivité de l'échantillon à analyser. Les échantillons sont rendus conducteurs grâce à un recouvrement par un film fin d'or ou de carbone afin d'évacuer les charges. L'échantillon est ensuite déposé sur le porte échantillon. L'appareil a été utilisé afin d'investiguer la morphologie et l'épaisseur des membranes composites élaborées ainsi que la répartition des additifs au sein de la matrice.

## III.4 Analyse dispersive en énergie : EDS

L'analyse élémentaire des membranes composites a été réalisée avec le MEB Zeiss équipé d'un détecteur à dispersion d'énergie de rayon X. Une analyse complémentaire qui nous permet de déterminer la composition élémentaire des espèces chimiques présentent à la surface des nanotubes d'argile ou bien des membranes composites.

## III.5 Microscope électronique à transmission : MET

Un microscope électronique à transmission à haute résolution (HR- TEM) de marque JEOL 2010 UHR) a été utilisé. Il fonctionne à une tension de 200 kV et est équipé d'une caméra TCD. Cette technique a été utilisée pour vérifier si les nanotubes d'argile conservent toujours leur structure tubulaire après les avoir modifiés chimiquement.

## III.6 Diffusion aux petits angles des rayons X : SAXS

Cette technique complémentaire a été utilisée pour étudier la structuration des membranes composites. L'analyse SAXS a été réalisée à l'aide d'un système RIGAKU sous le nom S-MAX3000. Il est équipé d'un détecteur 2D à gaz de type Gabriel et d'un tube microfoyer (20 microns x 20 microns) au Cuivre (lambda = 1.54056 Å). Les échantillons gonflés d'eau et secs ont été utilisés dans un porte échantillon scellé à 25 °C. L'intensité de la diffusion des rayons X est tracée en fonction du vecteur de diffusion, q, définie par $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$, où $\lambda$ est la longueur d'onde des rayons X et $2\theta$ est l'angle de diffusion. La longueur de séparation caractéristique d (nm), à savoir l'espacement de Bragg, est calculée en utilisant : $d = 2\pi / q$. Les corrections habituelles ont été appliquées aux différentes mesures : soustraction du bruit de fond et normalisation.

Rubatat [5] a pu proposer un nouveau modèle de structuration du Nafion de l'échelle moléculaire à l'échelle micrométrique aussi appelé modèle de rubans. Par exemple, un pic ionomère caractéristique est situé à q=0,15 $Å^{-1}$. Ce pic évolue en fonction de la teneur en eau et il est lié à la distance entre les agrégats de la chaîne polymère (**Figure 3**).

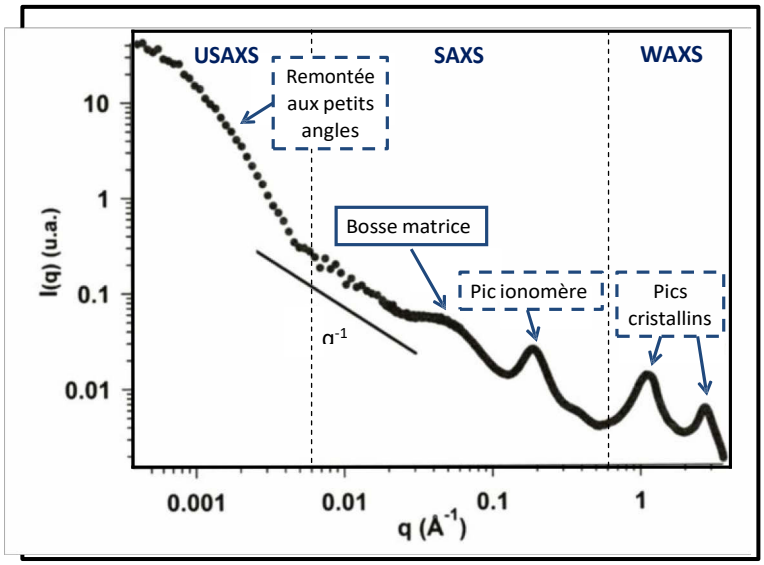



**Figure 3 :** Spectre de diffusion SAXS du Nafion sur une large gamme du vecteur de diffusion q obtenue grâce à plusieurs spectromètres. Figure extraite d'après la référence [5].

### III.7 Angle de contact

Les mesures d'angle de contact ont été effectuées à l'aide d'un instrument de type « Kruss Easy Drop » à température ambiante. Il rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface et ainsi de caractériser sa mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte, déposée sur un substrat, avec la surface de celui-ci. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide. Elle permet aussi la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide/solide. Nous pouvons ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'un matériau. Ce dernier point nous intéresse dans ce travail.

La surface de l'échantillon doit être plane avec une surface homogène. Celui-ci est déposé sur une lamelle en verre préalablement nettoyée avec de l'éthanol et de l'acétone. Le liquide utilisé pour nos mesures est l'eau distillée qui est déposée à l'aide d'une seringue graduée. Un faisceau lumineux éclaire la goutte de liquide dont l'image est captée par la caméra. Une carte d'acquisition placée dans un ordinateur permet ensuite le traitement de l'image et la mesure de l'angle de contact.

## IV. Caractérisations du transport de protons

Dans le cadre de ce travail nous avons mis au point une cellule de mesure de conductivité placée dans une enceinte climatique afin de contrôler parfaitement la température et l'humidité de nos membranes. Pour cela afin de valider les mesures de ce nouveau dispositif nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'étude de la conductivité protonique d'une membrane échangeuse de protons, le Nafion 212. Ce matériau est un conducteur ionique et toujours utilisé en tant qu'électrolyte de référence pour les piles à combustible [6]. Cette partie du travail de thèse est considérée comme une étape préliminaire et de référence. Ainsi, nous pourrons comparer les mesures de conductivité protonique de nos nouvelles membranes avec celles du Nafion et ainsi qu'avec les valeurs obtenues dans la littérature.

## IV.1 Conductivité protonique

La membrane de Nafion 212 à analyser (dimensions : 2cmx1cm) est connectée à deux électrodes en or déposées sur un circuit imprimé en verre époxyde. Un couvercle en téflon permet de maintenir notre film et isole les contacts électriques du milieu environnant. Notre cellule possède une ouverture qui laisse apparaître la partie active de la membrane à caractériser. Ce montage est placé dans une chambre climatique (CLIMACELL, Fisher Bioblock Scientific) afin de maintenir la température et l'humidité à des valeurs constantes (**Figure 4**).

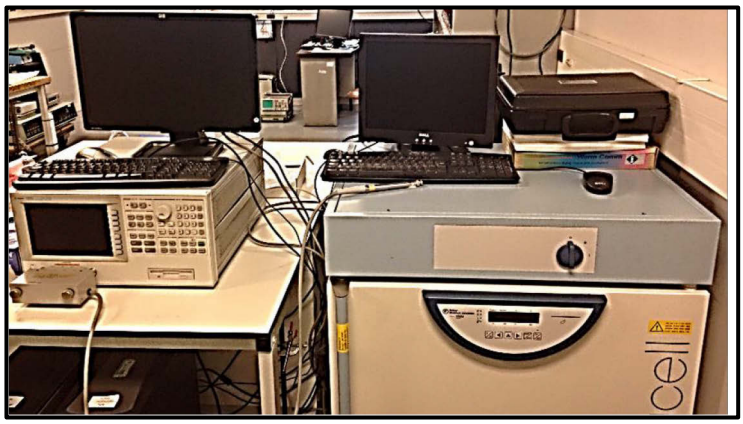



**Figure 4 :** Analyseur de réseau Agilent connecté à la chambre climatique CLIMACELL.

Notre cellule de mesure est connectée, grâce à un connecteur BNC et un passage étanche dans la paroi de l'enceinte, à une sonde de mesure d'un analyseur de réseau (Agilent, 4294 A) comme indiqué (**Figure 5**). Le balayage en fréquence est réalisé entre 40 Hz et 100 MHz, avec une amplitude du signal de perturbation de 30 mV rms.

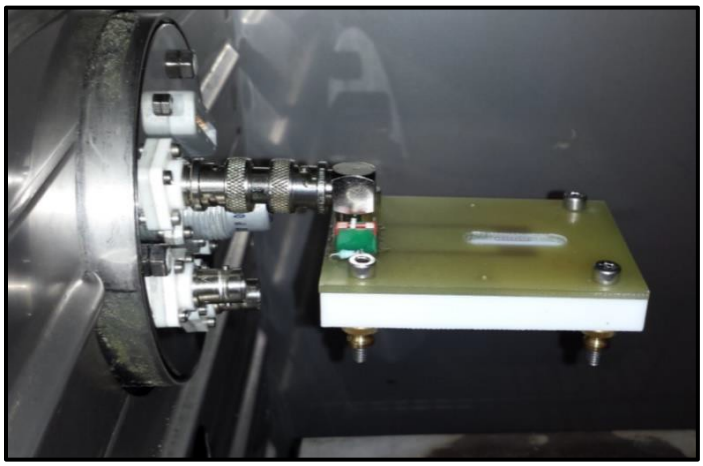


**Figure 5 :** Cellule de mesure de conduction protonique et disposition dans la chambre climatique.

L'impédance électrique est mesurée pour différentes fréquences et il est ainsi possible de déterminer la résistance de notre membrane par extrapolation de la valeur basse fréquence correspondant au premier demi-cercle sur le diagramme de Nyquist.

La conductivité ionique, σ, ($S.cm^{-1}$) de la membrane a été déterminée par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{d}{R \times e \times L} \qquad \text{Eq. (II. 1)}$$

Où e est l'épaisseur de la membrane (cm), d est la distance entre les deux électrodes de cuivre, zone considérée comme la partie active de la membrane, L est la largeur de la membrane active et R est la résistance de la membrane mesurée avec le dispositif décrit précédemment (Ω) (**Figure 6**).

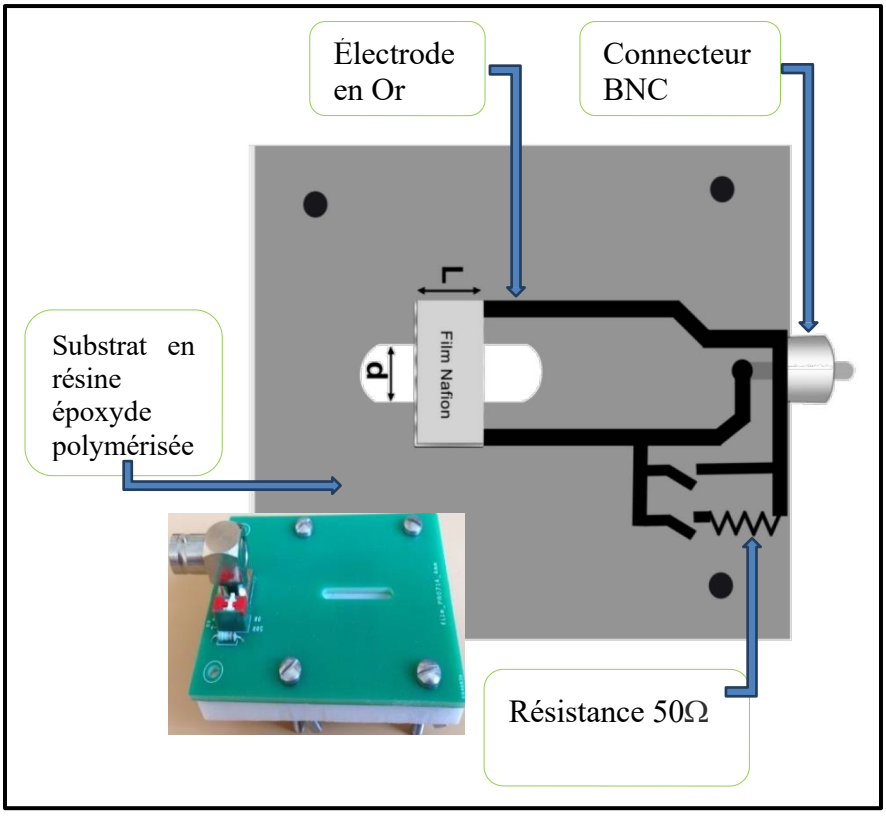



**Figure 6 :** Schéma de la cellule de mesure de conductivité contenant la membrane active à tester.

## IV.1.1 Préparation de l'échantillon

La membrane de Nafion 212 (Sigma Aldrich) est découpée pour obtenir un morceau de dimension calibré : (1cmx2cm). Puis, il est déposé sur les électrodes de la cellule de mesure connectée au dispositif de mesure de l'analyseur de réseau (Agilent, 4294A).

Chaque échantillon est testé sous différentes températures 30 °C et 80 °C ainsi qu'à différents taux relatifs d'humidité (30 % - 90 %).

## IV.1.2 Calibration électronique du dispositif de mesure

Avant d'effectuer ces mesures sur les films de Nafion, une procédure de calibration à l'aide de trois composants électroniques parfaitement calibrés a été entreprise. Ces trois tests sont effectués à 0 Ω, en circuit ouvert et à 50 Ω. Un « switch » mécanique intégré au dispositif de mesure permet de réaliser ces trois étapes (**Figure 7**) directement dans l'enceinte climatique. Il s'agit de retirer la contribution d'éléments parasites et d'extraire uniquement la réponse électrique relative au Nafion ou aux membranes testées par la suite.

## IV.1.2.a Mesure d'une résistance électrique étalon de 50 Ω

Avant de mesurer la conductivité de la membrane de Nafion 212 nous avons commencé par mesurer une résistance de 50 Ω intégrée au dispositif dans la gamme de fréquence usitée c'est-à-dire de 100 MHz à 40 Hz. Il s'agissait de savoir si notre système mis au point était juste (**Figure 7a-c**). Les réponses obtenues sont représentées sous le diagramme de type Nyquist. Cette représentation consiste à représenter l'ensemble des Z(ω) dans le plan complexe orthonormé : –Im(Z(ω)) en fonction de Re(Z(ω)) est alors tracé. Comme les phénomènes capacitifs sont plus fréquents que les phénomènes inductifs, il convient de représenter l'opposé de la partie imaginaire, pour que la courbe soit dans le premier quadrant.

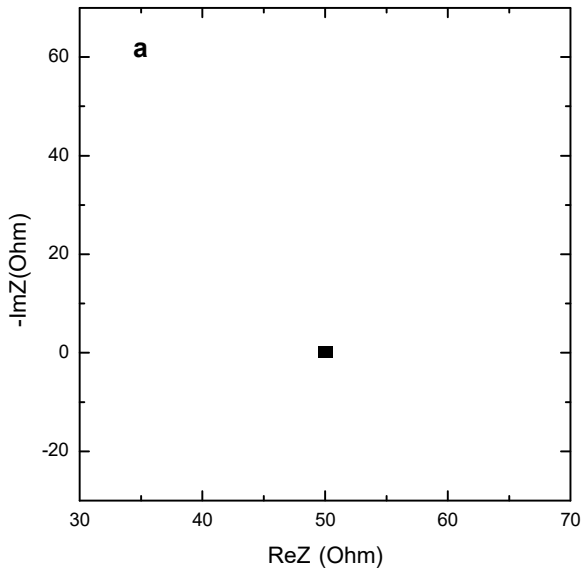



**Figure 7-a :** Représentation de type Nyquist de l'impédance électrique d'une résistance de 50 Ω.

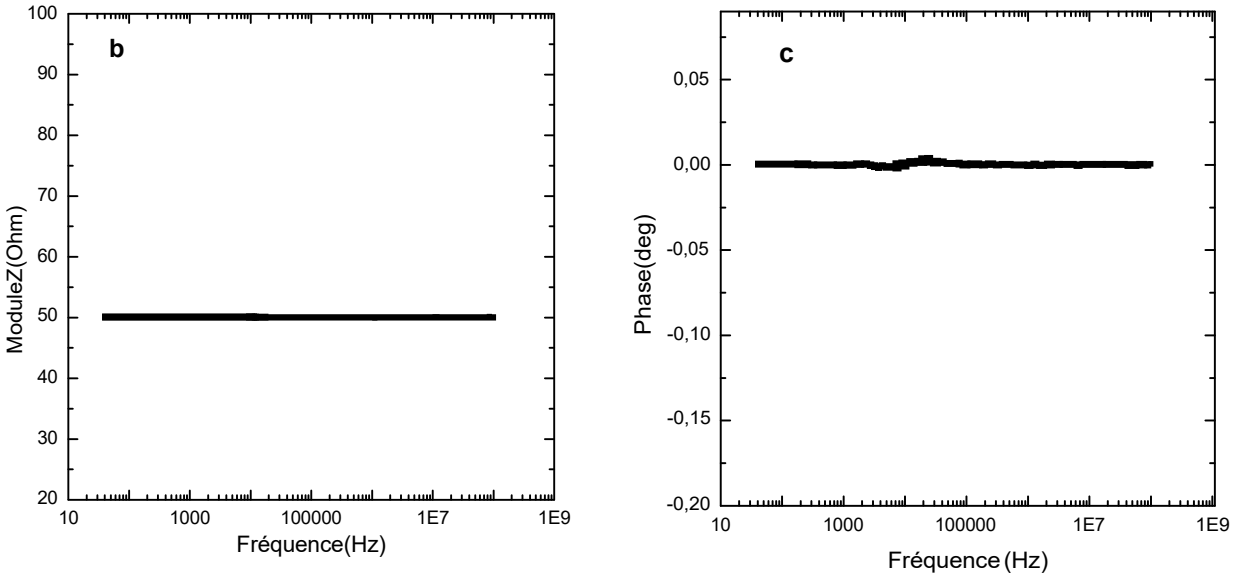



**Figure 7-b et 7-c :** Représentation de type bode de l'impédance électrique d'une résistance de 50 Ω.

On mesure bien 50 Ω et en représentation de Bode nous ne voyons pratiquement aucun changement du module et de la phase sur l'ensemble de la gamme de fréquence. Cela indique que notre processus de calibration est bon et que nous pouvons commencer des mesures sur des membranes réelles.

## IV.1.2.b Mesures de la résistance ionique d'une membrane de Nafion 212

Pour un taux d'humidité de 40 % et une température de 30 °C, plusieurs mesures successives ont été effectuées pour mieux définir la valeur de la résistance de la membrane de Nafion 212. La **Figure 8** présente la superposition de trois différents diagrammes d'impédances électriques pour des mesures effectuées sur la membrane de Nafion 212 testé à T= 30 °C et RH= 40 %.

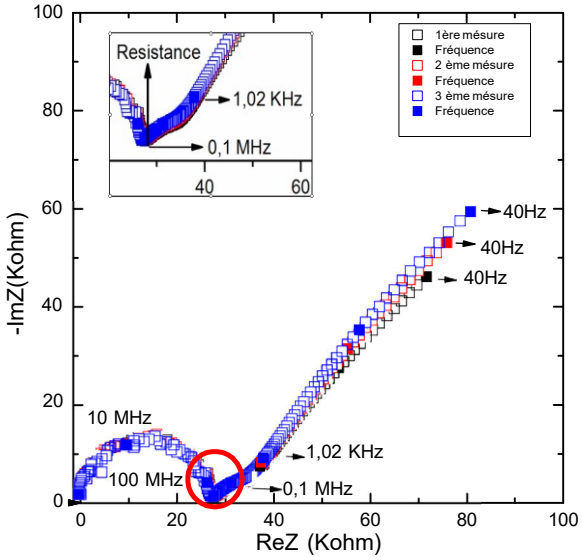



**Figure 8 :** Représentation de type Nyquist de trois mesures successives d'impédances électriques pour une gamme de fréquence de 100 MHz à 40 Hz, à T=30 °C et RH=40 %. **Membrane Nafion 212**.

À partir des courbes d'impédance électriques présentées dans la **Figure 8** nous remarquons une bonne superposition de celles-ci. Une valeur de résistance de 27730 Ω est déterminée par extrapolation de la valeur de la résistance relative à la fréquence limite du demi-cercle bien défini de la boucle capacitive. Un écart type a aussi été calculé à partir de trois mesures successives et il vaut 224 Ω, ce qui permet d'estimer l'incertitude sur la mesure de résistance.

## IV.1.2.c Dispersion de la mesure de conductivité protonique

À partir des diagrammes d'impédances électriques obtenus précédemment et suite à des mesures successives, la valeur de la résistance du Nafion 212, R, a été évaluée par extrapolation. Ensuite, suite à des mesures successives, une résistance moyenne et un écart type ont été calculés. L'écart type sur la conductivité, Δσ, a été déterminée à partir de l'equation (II.1) vu précédemment et vaut :

$$\Delta\sigma = \frac{d \times \Delta R}{R^2 \times e \times L} \qquad \text{Eq. (II. 2)}$$

### IV.1.2.d Mesure de la conductivité protonique et comparaison de deux membranes de Nafion 212

Le Tableau ci-dessous englobe les différentes valeurs de résistances, R, d'écart type, ΔR, de conductivité, σ et d'écart type, Δσ en fonction du taux d'humidité à T= 30 °C. Deux membranes différentes de Nafion 212 ont aussi été testées pour la première fois (aucune mesure préalable sur ces membranes) : Nafion 212a et Nafion 212b. Pour chaque membrane deux mesures successives ont été réalisées : test 1 et test 2.

***Tableau 6 :*** *Mesures de conductivité protonique de deux membranes de Nafion 212 en fonction de HR.*

| **Nafion 212** | **Taux d'humidité (RH%)** | **R (moyenne)/Ω** | **ΔR/ Ω** | **σ (moyenne)** /mScm$^{-1}$ | **Δσ**/mScm$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Nafion 212a test 1 | 30 % | 32764 | 1670 | 3,3 | 0,17 |
| Nafion 212b test 1 | | 33661 | 7336 | 3,2 | 0,7 |
| Nafion 212b test 2 | | 71933 | 53 | 1,5 | 1,11 $10^{-3}$ |
| Nafion 212a test 1 | 40 % | 19094 | 125 | 5,8 | 3,74 $10^{-2}$ |
| Nafion 212b test 1 | | 18857 | 177 | 5,8 | 5,43 $10^{-2}$ |
| Nafion 212b test 2 | | 27730 | 224 | 4 | 3,17 $10^{-2}$ |
| Nafion 212a test 1 | 50% | 10303 | 106 | 10,6 | 0,1 |
| Nafion 212b test 1 | | 18798 | 281 | 5,8 | 8,67 $10^{-2}$ |
| Nafion 212b test 2 | | 13893 | 26 | 7,9 | 1,46 $10^{-2}$ |
| Nafion 212a test 1 | 60% | 6694 | 211 | 16,3 | 0,51 |
| Nafion 212b test 1 | | 6686 | 340 | 16,3 | 0,83 |
| Nafion 212b test 2 | | 7787 | 176 | 14 | 0,32 |
| Nafion 212a test 1 | 70% | 4278 | 49 | 25,51 | 0,29 |
| Nafion 212b test 1 | | 4057 | 0 | 27 | 0 |
| Nafion 212b test 2 | | 4714 | 22 | 23,1 | 0,1 |
| Nafion 212a test 1 | 80% | 2734 | 25 | 40 | 0,36 |
| Nafion 212b test 1 | | 2782 | 36 | 39,2 | 0,5 |
| Nafion 212b test 2 | | 3087 | 18 | 35,4 | 0,2 |
| Nafion 212a test 1 | 90% | 1734 | 0,6 | 63 | 2 $10^{-2}$ |
| Nafion 212b test 1 | | 1704 | 2 | 64 | 7,51 $10^{-2}$ |
| Nafion 212b test 2 | | 1913 | 6 | 57 | 0,18 |

Les **Figures 8-a** et **8-b** illustrent la variation de la conductivité des deux films, Nafion 212a et Nafion 212b ; en fonction du taux d'humidité à une température de 30 °C.

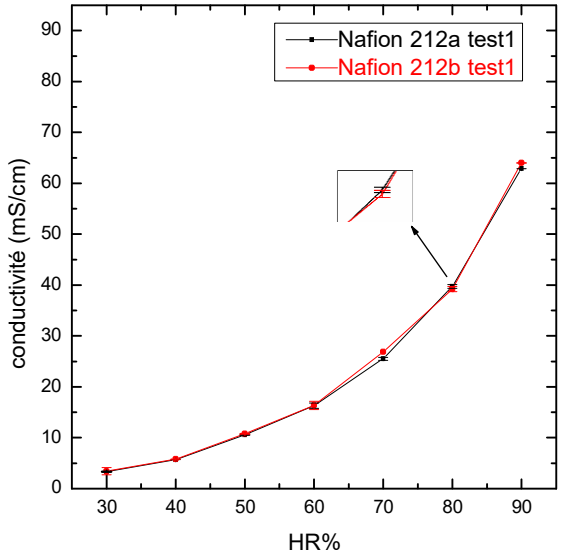



**Figure 8-a :** Conductivité protonique de deux membranes de Nafion 212 en fonction du taux d'humidité à T= 30 °C. Membranes fraîchement conditionnées et testées pour la première fois.

Une bonne superposition des deux courbes de mesure de la conductivité protonique des deux films est observée. Nous pouvons conclure que notre système de mesure est reproductible avec des films conditionnés de la même façon et dans le même état.

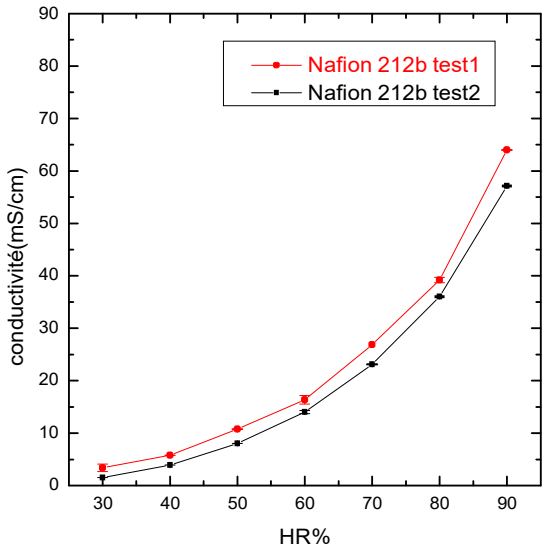



**Figure 8-b :** Conductivité protonique de la même membrane Nafion 212 en fonction du taux d'humidité, à T= 30 °C et testée successivement.

Cependant, on constate un léger écart entre les deux courbes de mesures de la même membrane de Nafion 212 est observé. Ceci peut être dû à des phénomènes d'hystérésis concernant les propriétés du film après la première mesure et certainement à une évolution du film après la première mesure.

### IV.1.2.e Conductivité protonique en fonction de la température

La **Figure 9-a** illustre la variation de la conductivité protonique de la même membrane de Nafion 212 en fonction du taux d'humidité à différentes températures. Les mesures d'impédances électriques ont été effectuées à l'aide de la cellule ayant une ouverture *d=0.6cm*.

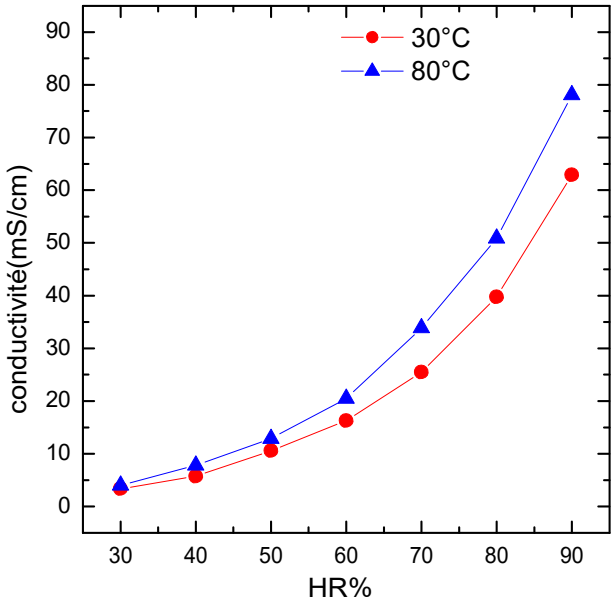



**Figure 9-a :** Conductivité protonique du film Nafion 212 en fonction du taux d'humidité et à différentes.

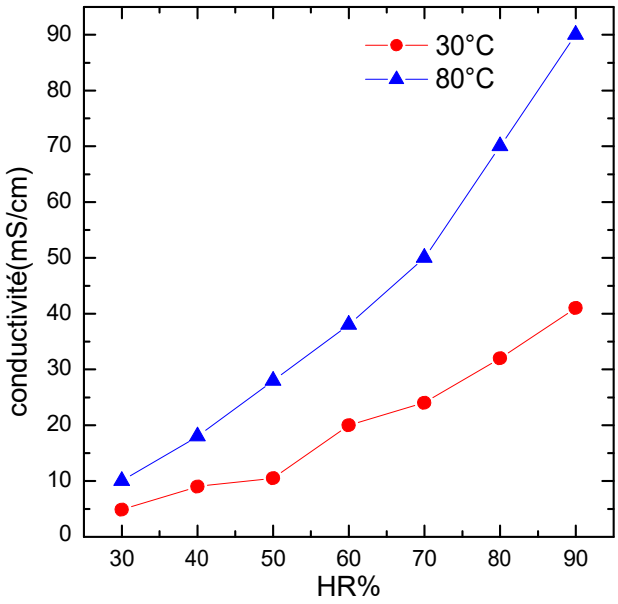



**Figure 9-b :** Conductivité protonique du Nafion 212 testé avec un dispositif commercial BekkTech LLC (Fuel celltesting station).

D'après l'allure des courbes obtenues nous remarquons que la conductivité protonique du film de Nafion 212 augmente au fur et à mesure que le taux d'humidité augmente, et également en fonction de la température. Ce qui est cohérent avec les mesures trouvées dans la littérature.

De plus, nous avons comparé, pour ces mêmes membranes, avec des mesures effectuées avec un dispositif commercial BekkTechLLC (Fuel celltesting station).

En comparant les valeurs des conductivités obtenues par notre méthode basée sur l'Agilent 4294A (**Figure 9-a**) et le système BekkTech (**Figure 9-b**) nous en déduisons que nos résultats sont comparables (dans le même ordre de grandeur). Dans la suite du travail nous avons utilisé le montage basé sur l'Agilent 4294A afin d'avoir un comparatif fiable des conductivités protoniques pour toutes les membranes testées par la suite.

## IV.2 Capacité d'échange ionique

La capacité d'échange ionique, notée CEI, est définie comme étant le rapport entre le nombre d'ions $H^+$ en mmol et lamasse de la membrane sèche (mmol de $H^+$ par gramme de membrane sèche).

La membrane est tout d'abord immergée dans une solution de NaCl (0,01 M) pendant 48 h. Les protons libérés par la réaction d'échange avec les ions $Na^+$ont été titrés par une solution de NaOH (0,01 M) en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur de pH. La valeur de la CEI a été calculée en utilisant l'équation ci-dessous où a est le volume de la solution de NaOH utilisée [7].

$$\text{IEC expérimentale (mmol } \frac{H^+}{g}) = \frac{aN_{NaOH}}{\text{poids (membrane sèche)}} \quad \text{Eq. (II. 3)}$$

## IV.3 Énergie d'activation de conduction protonique

La variation de la conductivité en fonction de la température, sous une grande valeur d'humidité, nous permet de déterminer l'énergie d'activation correspondant à la conduction protonique, $E_a$, de nos différentes membranes à partir de l'équation d'Arrhenius présentée ci-dessous :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. (II. 4)}$$

En faisant varier la température, T, de l'échantillon lors de la mesure de conductivité et en traçant le logarithme de la conductivité en fonction de la température, nous pouvons estimer cette énergie d'activation à partir de la relation ci-dessous :

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Eq. (II. 5)}$$

## IV.4 Détermination de coefficient de diffusion protonique, D, par mesure de l'impédance électrochimique

L'impédance électrochimique (SIE) nous permet de caractériser le transport des espèces chargées au sein de nos membranes composites, et d'estimer le coefficient de diffusion des protons, $\overline{D}^{MC}_{H^+}$. Il est à noter que cette technique se base normalement sur un transfert d'électrons à l'interface électrode de travail métallique/films. Comme nos membranes composites sont uniquement des conductrices d'ions, il a été nécessaire pour réaliser nos mesures de les déposer sur un film médiateur conducteur mixte qui recouvre cette électrode de travail. En effet, le film médiateur, jouera le rôle de réservoir de protons et assurera ainsi leur transfert au sein des membranes élaborées en jouant sur le potentiel électrochimique imposé.

Cette approche dynamique nous a permis d'étudier les phénomènes de transport du proton dans nos membranes composites. Ainsi, ce film électroactif médiateur est assimilé à une « pompe à protons » avec un électrolyte protoné ($HClO_4$ 0,5 M) sous polarisation. Cette méthode de caractérisation a déjà été employée avec succès dans des travaux antérieurs, effectués au sein du laboratoire interfaces et systèmes électrochimiques (LISE), sur des membranes de Nafion et des membranes hybrides organiques et inorganiques [8-9].

Cette approche originale et inédite pour caractériser ces matériaux nous a permis d'aborder l'élaboration de nos films d'une manière plus efficace et pertinente. Cela a permis aussi de comparer avec des méthodes d'analyse plus classiques. En effet, les expériences relatives à la SIE ont été réalisées dans une cellule classique à trois électrodes en utilisant une solution de $HClO_4$ 0,5 M comme électrolyte. L'électrode de travail est une électrode d'or déposée sur un cristal de quartz qui peut éventuellement être utilisé comme microbalance à quartz. Dans un premier temps, un film médiateur est déposé par voie électrochimique sur l'électrode d'or puis recouvert par nos membranes composites par une technique de « coulée- évaporation ».

Il est à signaler que le film médiateur est un film mince électroactif de polypyrrole dopé avec des hétéropolyanions ($HPA\text{-}SiMo_{12}O_{40}^{4-}$). Il sera nommé par la suite Ppy-HPA. En effet, ce film électrogénéré joue le rôle d'une matrice conductrice. Les hétéropolyanions peuvent être oxydés ou réduits ce qui permet de générer des protons via le potentiel imposé. Par conséquent, la force motrice de transfert des protons induite par le potentiel va faire diffuser

ces derniers dans la membrane composite (MC). Par exemple, si une polarisation cathodique est imposée les HPA sont réduits.

Comme cette réaction a besoin de deux protons à des fins de compensation de charge cela entraîne une variation de la concentration de protons dans la membrane composite (MC). L'ensemble des réactions pour le HPA est réversible :

$$SiMo^{VI}_{12}O_{40}^{4-} + 2\,H^{+} + 2\,e^{-} \leftrightarrows H_2SiMo^{VI}_{10}Mo^{V}_{2}O_{40}^{4-}$$

$$H_2SiMo^{VI}_{10}Mo^{V}_{2}O_{40}^{4-} + 2\,H^{+} + 2\,e^{-} \leftrightarrows H_4SiMo^{VI}_{8}Mo^{V}_{4}O_{40}^{4-}$$

Le Ppy-HPA joue le rôle de « réservoir à protons », donc lors d'une polarisation cathodique le proton présent dans l'électrolyte traverse la membrane jusqu'à l'interface PPy-HPA/MC où il sera inséré. Le phénomène inverse se produit quand il s'agit d'une polarisation anodique. Si la membrane composite est assez épaisse le transport des protons est limité par les phénomènes de diffusion [10-11] (**Figure 10**).

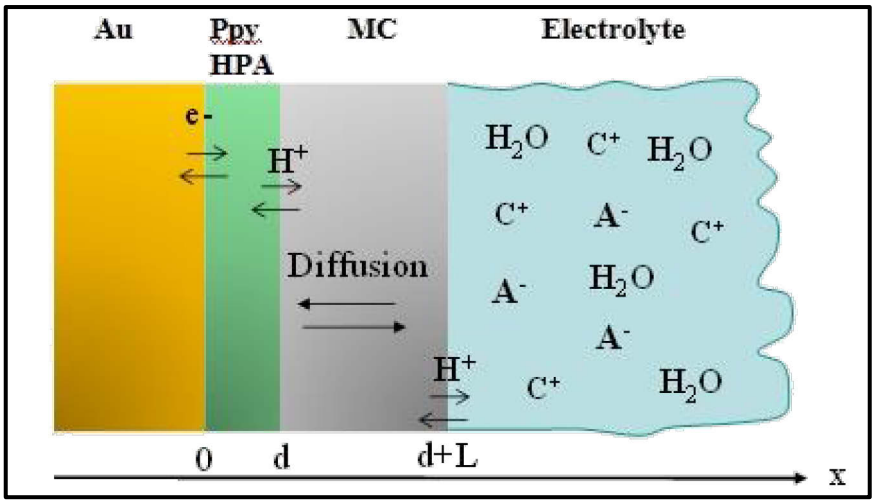



**Figure 10 :** Schéma représentant les interfaces de l'électrode **Au/Ppy-HPA/MC.**

La réponse électrochimique du film Ppy-HPA en milieu acide a déjà été étudiée par voltammétrie cyclique et par *ac*-électrogravimétrie [12]. Par contre dans ce travail, il n'a pas été possible d'employer la technique *ac*-électrogravimétrie pour nos membranes composites en raison d'une épaisseur trop importante qui empêche la microbalance à quartz de fonctionner correctement. Pour cette raison, seules les mesures d'impédance électrochimique ont été utilisées. Ces mesures ont été effectuées en utilisant un système classique à trois électrodes qui nous a permis de déterminer le coefficient de diffusion des protons à l'échelle macroscopique et à température ambiante, dans les membranes composites.

Une électrode au calomel saturé (ECS) est utilisée comme électrode de référence et une grille de platine (dimension 2×4cm) comme contre électrode. La cellule électrochimique à trois électrodes est reliée à un potentiostat (SOTELEM-PG-STAT.Z1) qui permet de polariser l'électrode de travail modifiée et d'appliquer une perturbation sinusoidale (80 mV rms) à celle-ci. Un analyseur de fonction de transfert (AFT, Solartron 1254) relié aux sorties courants et tensions du SOTELEM permet de mesurer l'impédance électrochimique de notre système.

Afin d'extraire le coefficient de diffusion, $D_{H^+}^{MC}$, de nos mesures d'impédances électrochimiques, un modèle a été utilisé afin de l'ajuster aux mesures expérimentales. Donc les données d'impédance électrochimique expérimentales sont ajustées en utilisant l'expression théorique de l'impédance électrochimique faradique représentée ci-dessous à l'aide d'un logiciel (Simad) développé au sein du laboratoire LISE [13].

$$\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega) = \frac{1}{FG_{H^+}^{MC}} \left( \frac{1 - M_{H^+}^{MC}}{\sqrt{j\omega D_{H^+}^{MC}}} \cdot \frac{\tan\left(-L\sqrt{\frac{j\omega}{D_{H^+}^{MC}}}\right)}{\sqrt{j\omega D_{H^+}^{MC}}} - \frac{K_{H^+}^{HPA}}{j\omega G_{H^+}^{HPA}} \right) \qquad \text{Eq. (II. 6)}$$

## IV.4.1 Élaboration électrochimique du film médiateur Ppy-HPA

Le film médiateur (Ppy-HPA) a été déposé électrochimiquement sur une électrode d'or couvrant sur un cristal de quartz (0,2 $cm^2$), préalablement nettoyée par une solution piranha ($H_2O_2$ /$H_2SO_4$). La solution aqueuse de dépôt contient 0,02 mol $L^{-1}$ de HPA ($H_4SiMo_{12}O_{40}$, Sigma Aldrich) et 0,02 mol $L^{-1}$ de pyrrole fraichement distillé. Le film médiateur a été obtenu sous mode galvanostatique en appliquant un courant de 15 µA pendant 1250 s.

Un film de couleur verte est ainsi obtenu. La **Figure 11** présente une image MEB en tranche permettant de déterminer l'épaisseur du film médiateur autour d'une centaine de nanomètres.

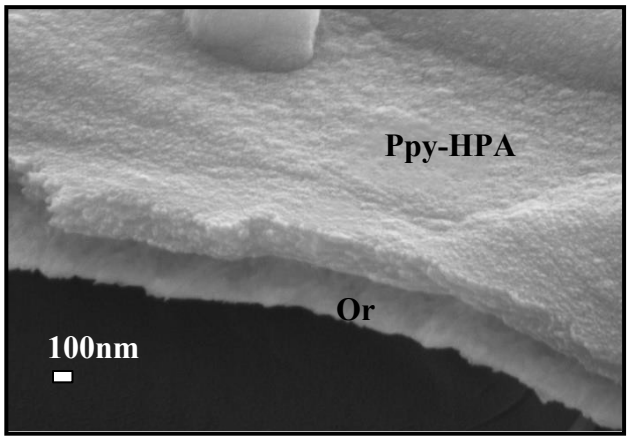



**Figure 11 :** Image en coupe obtenue par MEB d'un film de Ppy-HPA.

L'hétéropolyanion est stabilisé dans le film de polypyrrol eau contact d'une solution de $HClO_4$ 0,5M par voltamétrie cyclique : pendant au moins 25 cycles entre 0,05 et de 0,4 V par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS) et pour une vitesse de balayage de 20 $mV.s^{-1}$(**Figure 12**). Nous constatons que le courant se stabilise après 25 cycles. Il est alors possible de déposer les membranes composites dans la foulée.

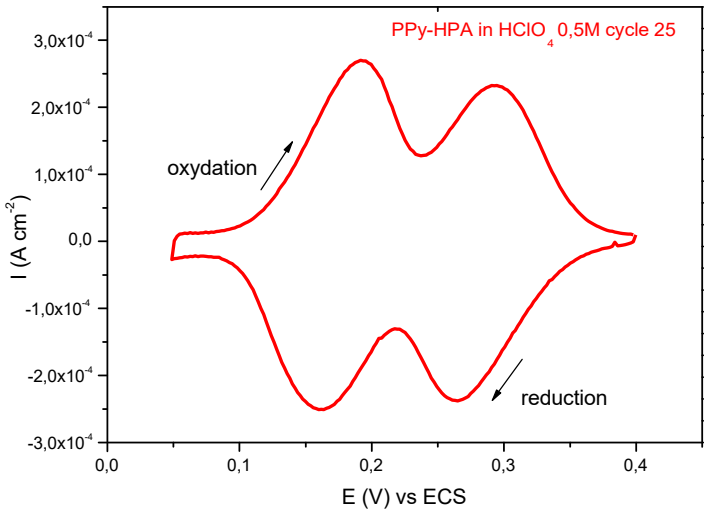



**Figure 12 :** Stabilisation électrochimique du film Ppy-HPA suite à 25 cycles en voltammétrie cyclique dans une solution de $HCLO_4$ à 0,5 M.

### IV.4.2 Elaboration de la bicouche Ppy-HPA/Nafion-Chitosane

La membrane composite est déposée par la méthode dite de « coulée-évaporation » sur le film de polypyrrole dopé par les hétéropolyanions ($SiMo_{12}O_{40}^{4-}$) en plaçant le résonateur à quartz dans un masque en téflon réalisé au sein du laboratoire (**Figure 13-a**). Six microlitres de la solution de Nafion et 5% en masse de chitosane modifiée a été déposée sur le film médiateur à l'aide d'une micropipette Eppendorf Research (1-10 µL). Notre membrane composite est obtenue après séchage à température ambiante pendant 12 h. L'épaisseur de la membrane composite est déterminée à partir de l'image MEB en coupe présentée dans la **Figure 13-b**. L'épaisseur de la membrane composite Nafion/chitosane modifiée est de 1,1 µm.

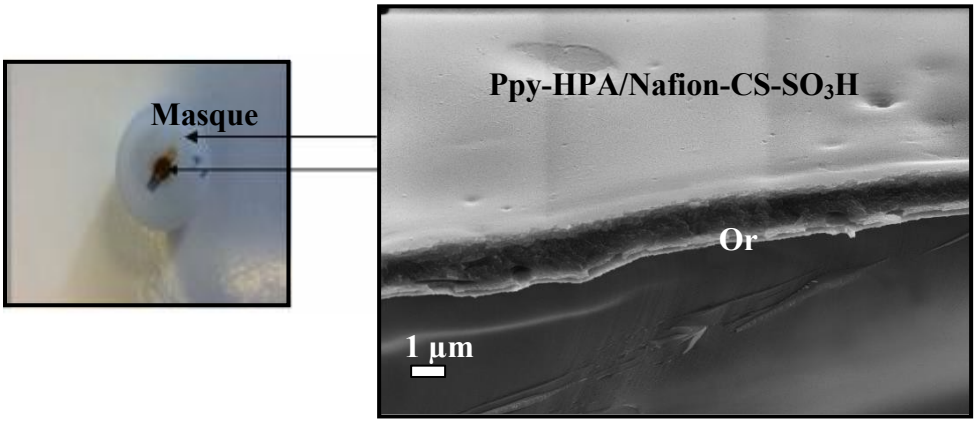



**Figure 13 :** a) Masque contenant le résonateur à quartz avec l'électrode d'Or recouverte de Ppy-HPA/MC b) Image MEB de la MC sur Ppy-HPA.

## V.Caractérisations gravimétriques

La microbalance à quartz est un transducteur gravimétrique de plus en plus utilisé notamment dans le domaine de l'électrochimie et de la chimie. Il s'agit aussi d'une technique d'analyse prometteuse pour étudier l'absorption d'eau dans un film mince déposé sur un résonateur à quartz. En effet, les variations de masse inhérentes à ces prises d'eau sont quantifiables par une mesure de la fréquence de résonance du dispositif. Le grand intérêt de cette approche repose sur sa grande sensibilité pour étudier *in situ* et en temps réel ces processus.

De plus, sous certaines conditions, il est possible d'extraire en plus des variations de masse les changements des propriétés mécaniques de ces films. Dans ce cas, des mesures d'impédances électroacoustiques doivent être entreprises. Pour ce faire, un analyseur de réseau Agilent, cité précédemment pour les mesures de conduction protonique, a été utilisé pour caractériser les résonateurs à quartz sur lesquels sont déposés les films composites [14].

## V.1 Microbalance à quartz classique

Cette technique permet de transformer une variation de masse en un signal facilement mesurable, en l'occurrence une variation de fréquence. Le grand intérêt de ce dispositif repose sur sa grande sensibilité pour étudier in situ et en temps réel un processus électrochimique/physico-chimique. Le principe de mesure fait appel à des techniques de type "chronométrie" : un résonateur, en général un cristal de quartz, est inséré dans un circuit électronique qui délivre un signal de fréquence très stable dans le temps, l'ensemble formant un oscillateur. Toute perturbation à la surface du cristal se répercute immédiatement sur la fréquence d'oscillation, grandeur mesurée. Il est possible d'établir une relation linéaire, dite de Sauerbrey [15], si la perturbation est faible, entre la variation de masse et celle de cette fréquence. Pour une rotation simple (coupe AT), la variation entre la variation de masse et celle de la fréquence est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta f_m = -k_{th}^{S} \times \Delta m = -\left(\frac{2 \times f_0^2}{S \times n \times \sqrt{\mu \times \rho}}\right) \times \Delta m \qquad \text{Eq. (II. 7)}$$

Où $\Delta f_m$ est la variation de fréquence de la microbalance (Hz), S est la surface donnée par les électrodes métalliques déposées sur le quartz ($cm^2$), $\rho_q$ est la densité du quartz (2,648 g $cm^{-3}$), $\mu_q$ est le module de cisaillement du quartz ($2{,}947\times10^{11}$ g $s^{-2}$ $cm^{-1}$), n est le numéro de l'harmonique et $f_0$ est la fréquence de la microbalance dans l'air. Plus concrètement, avec une microbalance opérant à 9 MHz, une variation de 1 Hz correspond à une variation de masse de 1,1ng pour 0,2 $cm^2$ de surface active, ce qui représente une fraction de monocouche d'oxygène adsorbée. La surface dite active, où l'essentiel de la vibration acoustique est concentré, est délimitée par l'ensemble des deux électrodes métalliques déposées en vis-à-vis de part et d'autre du cristal de quartz.

Ces dispositifs gravimétriques utilisés jusqu'à maintenant présentent quelques inconvénients. Le principal concerne la réponse obtenue qui reste une information globale et ne correspond pas toujours à une réponse purement massique. En d'autres termes, le changement de fréquence mesuré à l'aide de la microbalance, faisant suite à un processus électrochimique, peut dépendre d'autres paramètres comme le produit viscosité×densité de la solution ou la viscoélasticité du film. Plusieurs études relativement récentes ont montré des résultats surprenants pour certains films [16-17].

Dans notre étude, cette approche microbalance n'a pas été utilisée car le caractère gravimétrique de la réponse doit être respecté et de plus, elle ne permet de caractériser que des films fins. Pour pallier ces deux problèmes il a été décidé de mener des mesures électrocaoustiques sur des résonateurs à quartz 9 MHz recouvert par nos films composites.

## V.2 Modélisation et caractérisation d'un résonateur à quartz chargé

Le but est double : d'une part, accéder aux caractéristiques microrhéologiques des films déposés sur le résonateur en contact avec la solution en termes d'épaisseur, de densité, de coefficient de cisaillement et d'autre part, valider les mesures gravimétriques qui pourraient être réalisées avec une microbalance classique sur nos films.

### V.2.1 Modélisation de type Butterworth-Van-Dyke (BVD) ou de type circuit équivalent

Afin de manipuler plus aisément les mesures d'admittance électroacoustique, la première approche a consisté à déterminer le circuit électrique équivalent du résonateur à quartz grâce à un ajustement des valeurs du circuit équivalent sur la mesure expérimentale, $Y_e(\omega)$ [18].

Le circuit électrique utilisé est présenté dans la **figure 14** :

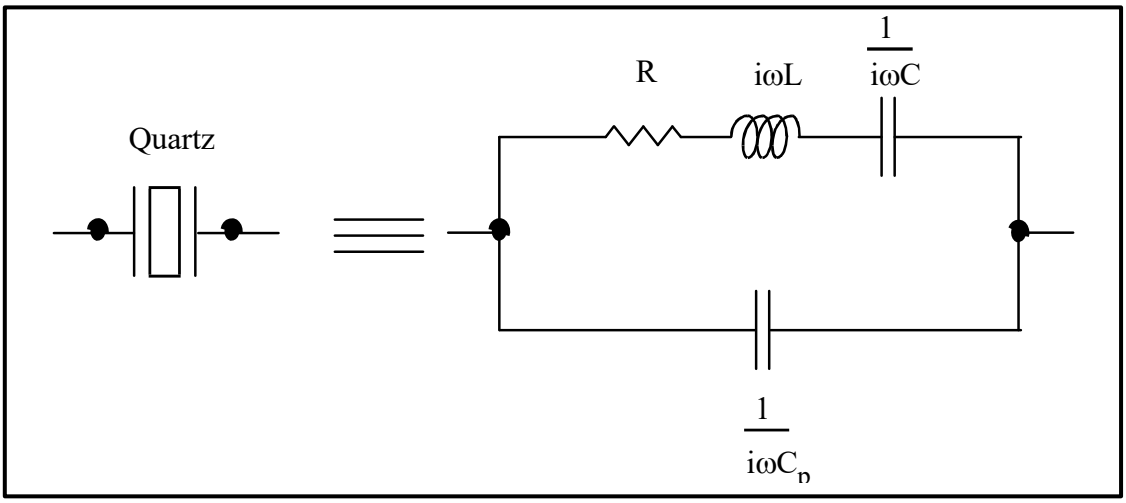



**Figure 14 :** Circuit électrique équivalent d'un quartz non chargé où les composants sont donnés en termes d'impédance.

Deux parties peuvent être distinguées dans ce schéma : une branche dite dynamique, caractéristique des phénomènes électroacoustiques et sensible aux modifications de l'interface résonateur/solution, et une branche dite statique, caractéristique des propriétés diélectriques du cristal disposé entre les deux électrodes métalliques. Alors, l'admittance électroacoustique théorique calculée à l'aide du modèle BVD, $Y_{th}^{BVD}(\omega)$, est donnée par la relation suivante :

$$Y_{th}^{BVD}(\omega) = i \times \omega \times C_p + \frac{1}{R + i \times \omega \times L + \frac{1}{i \times \omega \times C}} = i \times \omega \times C_p + \frac{1}{Z_{th}^{BVD}(\omega)} \quad \text{Eq. (II. 8)}$$

Où la branche dynamique est caractérisée par son impédance électrique, $Z_d^{BVD}(\omega)$. Il est aussi possible de définir une fréquence de résonance série, $f_s$, proche de la fréquence microbalance, par la relation :

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{L\,C}} \quad \text{Eq. (II. 9)}$$

Pour nos microbalances, la fréquence, $f_m^{BVD}$, peut être calculée par la relation suivante [19-20]:

$$f_m^{BVD} = f_s^{BVD} \times \left(1 + \frac{C}{2 \times C_p} - \frac{R^2}{2 \times (L \times 2 \times \pi \times f_s^{BVD})^2}\right) \quad \text{Eq. (II. 10)}$$

## V.2.2 Modélisation de type viscoélastique

Une modélisation physico-chimique complète du résonateur chargé en milieu liquide permet une autre approche avec ces mesures d'admittances électroacoustiques [21-22]. Cela permet une caractérisation précise des couches minces formées en termes de densité, d'épaisseur et de propriétés mécaniques. Cette approche sera surtout utilisée dans le cas où les films minces déposés sur la microbalance, et étudiés grâce à elle, ne présentent pas un caractère idéalement élastique. Dans ces conditions, la microbalance peut donner des informations massiques erronées si elle est utilisée comme un capteur purement massique.

Dans ce cas, l'impédance de la branche dynamique, $Z_{th}^{V}(\omega)$, se calcule alors de la manière suivante :

$$Z_{th}^{V}(\omega) = \frac{h_q^2}{4 \times e_q^2 \times A} \times Z^f \times \frac{Z_s + Z_f \times \tanh(\theta_f \times h_f)}{Z_f + Z_s \times \tanh(\theta_f \times h_f)} \qquad \text{Eq. (II. 11)}$$

où $h_q$ est l'épaisseur du quartz, $e_q$ est la constante piézo-électrique du quartz, A est la surface active, $Z_f$ est l'impédance acoustique du film, $Z_s$ est l'impédance acoustique du liquide, $\theta_f$ est la constante de propagation complexe de l'onde ultrasonore dans un film d'épaisseur $h_f$.

Plus précisément, nous avons $Z_f = \sqrt{\rho_f \times G_f}$ et $\theta_f = \sqrt{\frac{\rho_f}{G_f}}$ où $\rho_f$ est la densité du film et $G_f$ est le coefficient de cisaillement du film qui peut s'écrire $G_f = G_1 + i \times G_2$ où $G_1$ est le terme élastique et $G_2$ le terme de perte.

Il vient alors pour l'expression de l'admittance électroacoustique théorique correspondant à ce modèle :

$$Y_{th}^{V}(\omega) == i \times \omega \times C_p + \frac{1}{Z_{th}^{V}(\omega)} \qquad \text{Eq. (II. 12)}$$

A partir des mesures d'admittances électroacoustiques expérimentales, il est possible d'extraire les paramètres du circuit électrique équivalent, y compris la fréquence de résonnance série, au cours d'un processus d'adsorption sur un résonateur à quartz recouvert d'un film composite, l'ensemble étant placé dans l'enceinte climatique pour moduler la température et l'humidité. Afin d'extraire les paramètres viscoélastiques et la prise de masse réelle, le logiciel SIMAD sera utilisé pour ajuster le modèle viscoélastique aux données expérimentales.

## V.3 Détermination de l'adsorption d'eau d'un ionomère par des mesures électroacoustiques

L'absorption d'eau d'un ionomère, λ, est définie comme étant le nombre de moles d'eau adsorbées par mole de groupe fonctionnel présent (mol / mol) dans la membrane. Il fournit un moyen utile de comparer directement les propriétés de sorption en eau différentes membranes et selon des épaisseurs variables. Ce coefficient d'adsorption d'eau du ionomère, λ, est calculé en utilisant l'équation ci-dessous [23]:

$$\lambda = \frac{m_w}{CEI \times m_d \times M_w} \qquad \text{Eq. (II. 13)}$$

Où la CEI représente la teneur en ions par gramme de polymère (mmol. $g^{-1}$), $M_w$ la masse molaire d'eau, $m_d$ et $m_w$ représentent respectivement, la masse de la membrane sèche et la masse d'eau dans la membrane à une humidité/température donnée.

Les dispositifs gravimétriques de type microbalance, utilisés jusqu'à maintenant, présentent quelques inconvénients. Le principal concerne la réponse obtenue qui reste une information globale qui ne correspond pas toujours à une réponse purement massique. En d'autres termes, le changement de fréquence mesuré à l'aide de la microbalance, faisant suite à un processus d'adsorption, peut dépendre d'autres paramètres comme le produit viscosité × densité de la solution ou la viscoélasticité du film. Plusieurs études ont montré des résultats surprenants pour certains films [16-17] dans des applications dans le domaine de l'électrochimie.

# Références bibliographiques

[1] H.-G. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth, and P. Hiller, "Nano structure of NAFION: a SAXS study," *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 10, pp. 1559–1563, 2001.

[2] D. Liu, S. Kyriakides, S. W. Case, J. J. Lesko, Y. Li, and J. E. McGrath, "Tensile behavior of Nafion and sulfonated poly (arylene ether sulfone) copolymer membranes and its morphological correlations," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 44, no. 10, pp. 1453–1465, 2006.

[3] V. Vergaro, E. Abdullayev, Y. M. Lvov, A. Zeitoun, R. Cingolani, R. Rinaldi, S. Leporatti, "Cytocompatibility and uptake of halloysite clay nanotubes," Biomacromolecules, vol. 11, no. 3, pp. 820–826, 2010.

[4] D. R. Paul and L. M. Robeson, "Polymer nanotechnology: nanocomposites," *Polymer (Guildf).*, vol. 49, no. 15, pp. 3187–3204, 2008.

[5] L. Rubatat, "Nouveau modèle structural des membranes Nafion®, polymère de référence pour l'application pile à combustible basse température." Université Joseph Fourier (Grenoble), 2003.

[6] C. Heitner-Wirguin, "Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications," *J. Memb. Sci.*, vol. 120, no. 1, pp. 1–33, 1996.

[7] O. Sel, C. Laberty-Robert, T. Azais, and C. Sanchez, "Designing meso-and macropore architectures in hybrid organic–inorganic membranes by combining surfactant and breath figure templating (BFT)," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 19, pp. 3733–3741, 2009.

[8] L. To Thi Kim, C. Debiemme-Chouvy, C. Gabrielli, and H. Perrot, "Redox Switching of Heteropolyanions Entrapped in Polypyrrole Films Investigated by ac Electrogravimetry," *Langmuir*, vol. 28, no. 38, pp. 13746–13757, 2012.

[9] L. T. T. Kim, O. Sel, C. Debiemme-Chouvy, C. Gabrielli, C. Laberty-Robert, H. Perrot, C. Sanchez, "Proton transport properties in hybrid membranes investigated by ac-electrogravimetry," *Electrochem. commun.*, vol. 12, no. 8, pp. 1136–1139, 2010.

[10] O. Sel, L. To Thi Kim, C. Debiemme-Chouvy, C. Gabrielli, C. Laberty-Robert, and H. Perrot, "Determination of the diffusion coefficient of protons in Nafion thin films by ac-electrogravimetry," *Langmuir*, vol. 29, no. 45, pp. 13655–13660, 2013.

[11] L. Dos Santos, C. Laberty-Robert, M. Maréchal, H. Perrot, and O. Sel, "Proton Diffusion Coefficient in Electrospun Hybrid Membranes by Electrochemical Impedance Spectroscopy.," *Langmuir*, vol. 31, no. 36, pp. 9737–9741, 2015.

[12] C. Debiemme-Chouvy, A. Rubin, H. Perrot, C. Deslouis, and H. Cachet, "ac-Electrogravimetry study of ionic and solvent motion in polypyrrole films doped with an heteropolyanion, SiMo 12 O 40 4−," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 11, pp. 3836–3843, 2008.

[13] W. Qafsaoui, M. W. Kendig, H. Perrot, and H. Takenouti, “Effect of 1-pyrrolidine dithiocarbamate on the galvanic coupling resistance of intermetallics–Aluminum matrix during corrosion of AA 2024-T3 in a dilute NaCl,” *Corros. Sci.*, vol. 92, pp. 245–255, 2015.

[14] C. Gabrielli, A. A. O. Magalhaes, I. C. P. Margarit, H. Perrot, and B. Tribollet, “Study of chromate–zinc conversion process through microbalance/electroacoustic impedance coupling measurements,” *Electrochem. commun.*, vol. 6, no. 5, pp. 492–498, 2004.

[15] G. Sauerbrey, “Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung,” *Zeitschrift für Phys.*, vol. 155, no. 2, pp. 206–222, 1959.

[16] R. A. Etchenique and E. J. Calvo, “Gravimetric measurement in redox polymer electrodes with the EQCM beyond the Sauerbrey limit,” *Electrochem. commun.*, vol. 1, no. 5, pp. 167–170, 1999.

[17] R. Lucklum, C. Behling, and P. Hauptmann, “Role of mass accumulation and viscoelastic film properties for the response of acoustic-wave-based chemical sensors,” *Anal. Chem.*, vol. 71, no. 13, pp. 2488–2496, 1999.

[18] B. Parzen, Design of crystal and other harmonic oscillators. John Wiley & Sons Inc, 1983.

[19] H. Ehahoun, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Perrot, and P. Rousseau, “Performances and limits of a parallel oscillator for electrochemical quartz crystal microbalances,” *Anal. Chem.*, vol. 74, no. 5, pp. 1119–1127, 2002.

[20] C. Filiâtre, G. Bardèche, and M. Valentin, “Transmission-line model for immersed quartz-crystal sensors,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 44, no. 2, pp. 137–144, 1994.

[21] V. E. Granstaff and S. J. Martin, “Characterization of a thickness-shear mode quartz resonator with multiple nonpiezoelectric layers,” *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 3, pp. 1319–1329, 1994.

[22] M. Valentin and C. Filiâtre, “Application of the impedance transformation on transmission lines to electrochemical microbalance,” *J. Phys. III*, vol. 4, no. 7, pp. 1305–1319, 1994.

[23] V. J. Bharath, J. Millichamp, T.P. Neville, T.J. Mason, P.R. Shearing, R.J.C Brown, G.Manos, D.J.L. Brett, “Measurement of water uptake in thin-film Nafion and anion alkaline exchange membranes using the quartz crystal microbalance,” *J. Memb. Sci.*, vol. 497, pp. 229–238, 2016.

# Chapitre III

## Élaboration et Caractérisation des Membranes Composites à base de Nafion/Chitosane Fonctionnalisé

# Introduction

Comme nous l'avons cité précédemment, les membranes de références pour les piles à combustibles sont de type Nafion, car ce sont elles qui offrent actuellement le plus de satisfaction en termes de performances et de durée de vie. Elles possèdent une stabilité chimique/mécanique acceptable pendant le fonctionnement de la pile et une bonne conductivité ionique à de forts taux d'hydratation.

Cependant, malgré ces bonnes propriétés, le Nafion possède un inconvénient majeur ; c'est un matériau qui n'est pas adapté pour fonctionner à des températures > 80 °C. En effet, l'utilisation du Nafion à des températures élevées conduit à l'évaporation de l'eau de la membrane et par conséquence une diminution de la conductivité ionique membranaire et donc à une chute de performance de la pile [1]. En outre, en absence d'eau, la membrane se contracte et craque en perdant ses propriétés mécaniques, ce qui permet la diffusion d'$H_2$ et $O_2$ conduisant ainsi à l'arrêt de la pile.

L'un des objectifs de notre travail de recherche était donc de préparer et d'exploiter de nouvelles membranes composites à base de Nafion qui contribuent à l'amélioration de la conductivité protonique à bas taux d'humidité avec des performances comparables à celle du Nafion, membrane de référence. Dans cette partie nous avons développé, élaboré et évalué des membranes composites, à base de Nafion-chitosane, capables de fonctionner à bas taux d'humidité. Le chitosane qui est un amino-carbohydrate extrait des carapaces de crustacés, fortement hydrophile, présentant des fonctions -OH et -$NH_2$ permettant sa modification chimique et l'obtention d'une grande diversité de dérivés. Ajouté au Nafion le chitosane peut permet de retenir l'eau au sein de la membrane grâce à ces groupes hydrophiles. Sa fonctionnalisation (par sulfonation) est nécessaire pour conserver une bonne conduction protonique assurée dans le Nafion par les groupements sulfoniques. En effet, le chitosane modifié, possédant des acides sulfoniques et carboxyliques ainsi que des fonctions hydroxyles, paraît adapté pour améliorer la conduction protonique notamment à faible humidité relative (inférieure à 50 %), pour renforcer les propriétés mécaniques ainsi que le compromis d'hydrophilicité-hydrophobicité de ces membranes. Cette dernière propriété est en effet essentielle pour l'organisation des chaines durant la formation du film et pour assurer une bonne conductivité des membranes.

Par conséquent, la première partie de ce chapitre est consacrée à la modification chimique de la chitosane et à identifier sa présence dans la matrice Nafion. Son effet sur la tenue mécanique de la membrane et la conductivité seront présentés à différentes valeurs d'humidité relative et à différentes températures.

Le chitosane étant un polysaccharide, il est attendu que son ajout au Nafion contribue à une amélioration de la tenue mécanique tandis que sa modification avec des fonctions sulfoniques acides pourrait permettre d'augmenter des propriétés de conduction protonique des membranes composites obtenues. Par conséquent, la modification du chitosane avec des groupements fonctionnels acides semble être une stratégie appropriée pour exploiter les capacités de ce polymère biodégradable, plutôt que son emploi en tant que matrice polymère native.

Pour évaluer l'effet de cet additif sur les propriétés électriques de Nafion, la conductivité protonique a été mesurée en fonction du pourcentage d'humidité relative et de la température. Les propriétés électriques de conduction protonique sont liées aux propriétés physiques des membranes comme la (micro)structure, la prise d'eau et la quantité/répartition des groupes fonctionnels ioniques.

Par conséquent, les membranes obtenues ont été caractérisées par plusieurs approches analytiques. De telles études approfondies sur les membranes composites offrent une meilleure compréhension des mécanismes de conduction des protons dans celles-ci à savoir véhiculaire contre Grotthuss (Chapitre I-II.4). Ceci s'articulera en deux grandes parties détaillées par la suite.

# I. Modification du chitosane et l'utilisation comme additif membranaire

## I.1 Modification du chitosane en présence de l'acide sulfosuccinique

Le chitosane (CS) est un sous-produit provenant des déchets de la pêche et obtenu par désacétylation de la chitine [2]. Il est le deuxième polysaccharide le plus abondant après la cellulose [3–6], et il est considéré comme un élément constitutif rentable et respectueux de l'environnement.

Plus précisément, la présence de groupements amine sur le squelette de ce biopolymère, lui confèrent plusieurs avantages, notamment une fonctionnalisation aisée, une forte affinité pour les métaux de transition, une facilité de mise en œuvre sous forme de film, de colloïdes, flocons, perles de verre, fibres de gel, monolithes et microsphères ainsi qu'une activité catalytique biologique [7–10].

D'un autre côté, le constituant principal de la membrane des PEMFC est le Nafion. Il s'agit d'un polymère perfluoré sulfoné composé d'une chaîne fluoro-carbonée (type Téflon®) sur laquelle sont greffées des chaînes pendantes (perfluorovinyléther) terminées par un groupe ionique sulfonate. Ce dernier est en effet, celui qui confère au Nafion les propriétés de conduction protonique.

Dans le but d'améliorer la propriété de la conduction protonique de Nafion, nous avons procédé dans un premier temps à la fonctionnalisation (sulfonation) du chitosane qui sera suivie de son utilisation comme additif fonctionnel à Nafion. Le schéma réactionnel qui résume la fonctionnalisation du chitosane est représenté sur la **Figure 1**. Le biopolymère chitosane a été amené à réagir avec de l'acide sulfosuccinique (ASS) pour générer les groupements acides sulfoniques. Dans un premier temps, les fonctions acides plus réactives provenant du ASS réagissent avec les fonctions amines (base de Lewis). Ensuite, le groupement acide carboxylique du ASS réagi avec un autre groupement du $-NH_2$ du CS formant ainsi un ammonium et du carboxylate.

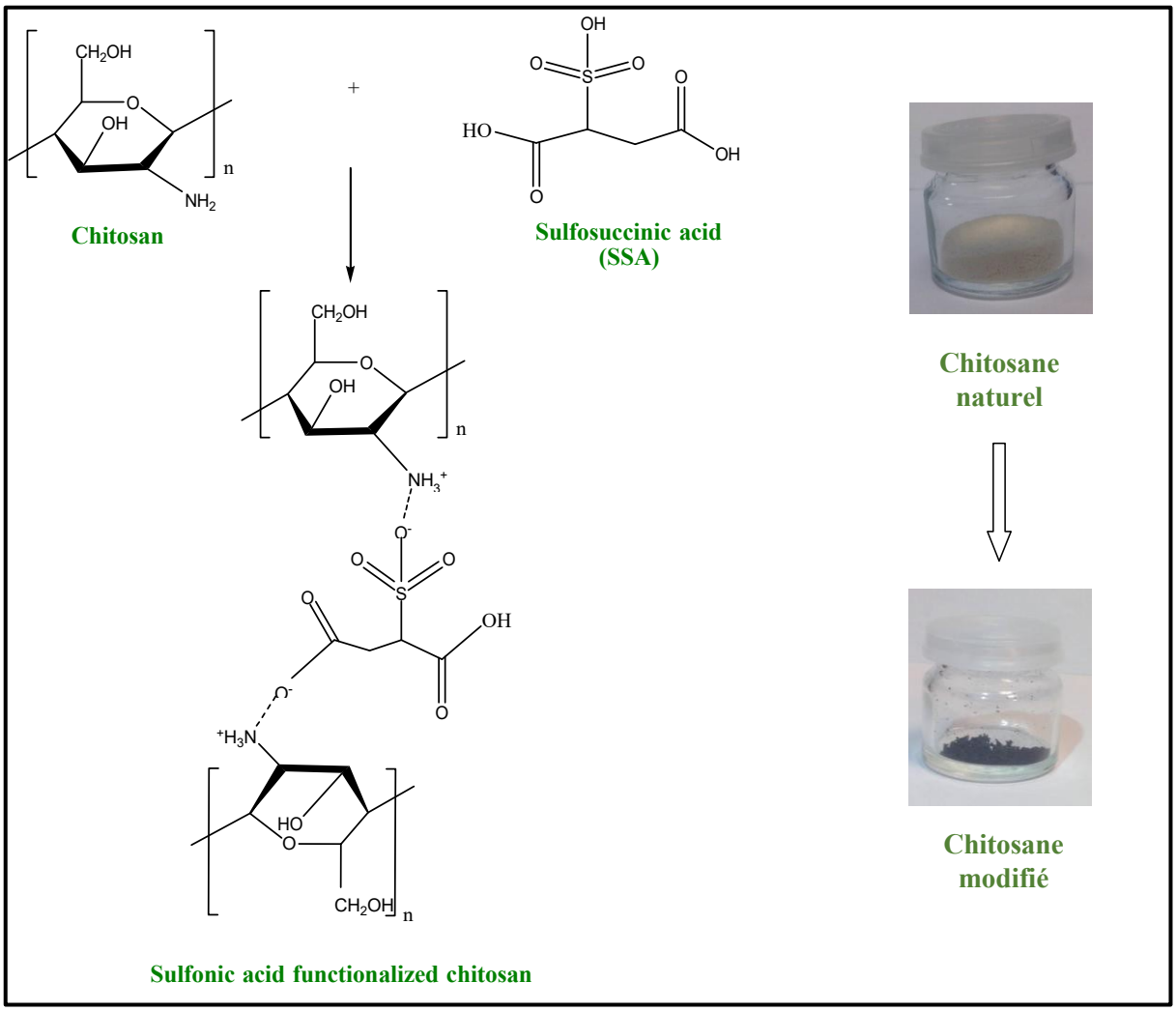



**Figure 1** : Sulfonation du chitosane en présence d'acide sulfosuccinique (ASS) conduisant au chitosane réticulé portant des groupes latéraux acide sulfonique.

## I.2 Structure chimique du chitosane modifié : analyse par FTIR

Il s'agissait dans cette partie de vérifier que la modification du chitosane était effective. Les spectres IR correspondants au chitosane naturel et modifié sont représentés dans la **Figure 2**. Ils nous ont permis de vérifier la présence des groupements sulfoniques acides après modification du chitosane naturel. La présence et les valeurs des différentes bandes sont indiquées sur les spectres. En effet, le spectre du chitosane naturel présente une large bande centrée à ~ 3350 $cm^{-1}$ assignable à des bandes d'élongation des liaisons N-H ($\nu_{N-H}$) et O-H ($\nu_{O-H}$) ainsi qu'une bande située à 2900 $cm^{-1}$qui est typique de l'élongation asymétrique de la liaison C-H ( $\nu_{C-H}$) du chitosane [11].

Nous avons aussi l'apparition de deux bandes à 1657 et 1573 $cm^{-1}$, qui présentent respectivement la vibration de valence de C=O des groupements amide restant après désacétylation de la chitine, et la bande d'élongation N-H ($\delta_{N-H}$) des groupes $-NH_2$ du chitosane. Finalement la bande apparaissant à ~ 1020 $cm^{-1}$ est liée à la vibration d'élongation C-O-C de la structure saccharidique du biopolymère chitosane.

Dans le cas du chitosane modifié ($CS-SO_3H$) nous observons un élargissement et un déplacement des bandes de vibration d'élongation de O-H ($v_{O-H}$) et N-H ($v_{N-H}$) vers les bas nombre d'onde situé entre 3600-3000 $cm^{-1}$ [12]. La bande d'absorption situé à 1507 $cm^{-1}$ peut être attribuée aux vibrations de déformation symétrique de N-H ($\delta_{N-H}$)des groupements $NH_3^+$ qui remplacent la vibration de flexion déformation des groupes amine du chitosane naturel après réaction avec l'acide sulfossucinique [13]. En outre, la faible bande située à 1650 $cm^{-1}$ qui est liée aux groupements C=O de la bande d'élongation de la fonction amide restant dans le chitosane après désacétylation est chevauchée avec la nouvelle bande intense correspondante à la vibration de déformation symétrique de N-H ($\delta_{N-H}$) du groupement -$NH_3^+$. Nous notons aussi dans le spectre du chitosane $-SO_3H$, la présence d'une nouvelle bande large relative aux groupements ester (-CO-O-) qui apparait à 1717 $cm^{-1}$. Ces différences suggèrent que la fonctionnalisation du chitosane a été réalisée avec succès [14]. En outre, la présence d'une large bande, située entre 1550 $cm^{-1}$ et 1750 $cm^{-1}$,indique l'existence de l'eau adsorbée dans le chitosane modifié ($\delta_{H-O-H}$ flexion) à ~ 1640 $cm^{-1}$ [15]. Ceci montre une amélioration du caractère hydrophile du chitosane après modification, ce qui est un des objectifs de cette réaction. Il est à noter aussi l'apparition de deux nouvelles bandes d'absorption à 698 et 1040 $cm^{-1}$, attribuables respectivement aux bandes d'élongation ($v_{C-S}$) de C-S et ($v_{S-O}$) de la liaison S-O du groupement acide sulfonique [16] confirme bien l'incorporation des groupements sulfoniques sur le squelette du biopolymère.

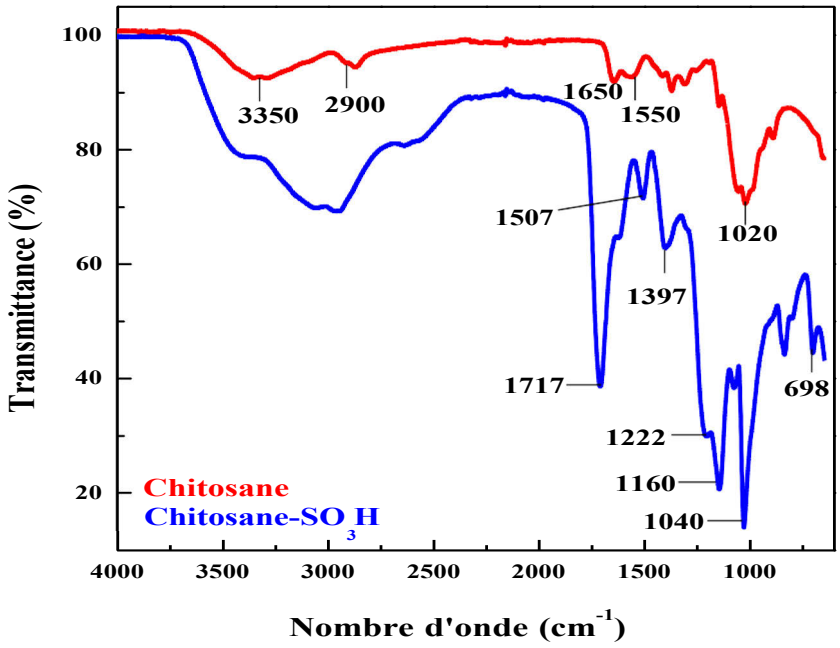



**Figure 2** : Spectres FTIR du chitosane avant et après modification avec les groupements sulfoniques.

# II. Synthèse et caractérisation des membranes composites

## II.1 Préparation membrane composite à base de Nafion/CS-$SO_3H$

La caractérisation par infrarouge du chitosane modifié (CS-$SO_3H$) a mis en évidence la présence des groupements fonctionnels qui doivent permettre d'obtenir des caractéristiques physico-chimiques souhaitées, telles que la présence : i) des groupes -$SO_3H$, qui sont bénéfiques pour la conductivité protonique et ii) des groupes -OH et -COOH pour une meilleure adsorption de l'eau ce qui contribue à équilibrer le caractère hydrophile et hydrophobe du système et par conséquent offrir potentiellement une meilleure souplesse de la membrane. De ce fait, les membranes composites à base de CS-$SO_3H$ et de Nafion ont été élaborées en utilisant trois pourcentages massiques de CS-$SO_3H$ (3, 5 et 7 %). L'élaboration de ces membranes composites a été réalisée par la méthode coulée-évaporation. Les membranes résultantes sont souples, homogènes et montrent une bonne résistance mécanique plus précisément celles contenant 3 % et 5 % massique de CS-$SO_3H$ dans le Nafion. Il est à signaler que le taux massique optimal des additifs dépend fortement de leur taille et de leur forme, ce qui joue un effet direct sur la nanostructuration finale de la membrane [17].

Il a été aussi reporté dans la littérature qu'on obtient une membrane composite ayant de bonnes propriétés à l'usage de 3-5 % en masse de montmorillonite modifiée au Nafion avec une meilleure conductivité protonique à 5 % en masse de ces nanocharges [18]. Dans notre étude, les membranes composites contenant 5 % en masse de CS-$SO_3H$ ont montré les meilleures propriétés mécaniques. Lors de la suite de notre travail se sont celles qui ont été soumises à des analyses approfondies.

La photo numérique de la membrane composite est représentée dans la **Figure 3**. La membrane est de couleur marron, d'apparence homogène et flexible. L'épaisseur de la membrane dépend du volume de la solution déposée dans le moule en téflon. Dans notre cas elle mesure une dizaine de microns en utilisant le pied à coulisse. Toutes les membranes fabriquées ont subi le même protocole de lavage et de stockage décrit auparavant dans la partie expérimentale (Chapitre II-II.2).

**Figure 3** : Membrane composite Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$ préparée par la méthode de « coulée-évaporation ».

## II.2 Morphologie des membranes par MEB

La microstructure de ces membranes composites a tout d'abord été caractérisée par l'analyse de microscopie électronique à balayage (MEB), les images de surface et la section transversale de membranes composites révèlent qu'elles sont homogènes et denses dans toute la tranche. Il est important de souligner que l'image de la surface de la membrane composite indique une répartition uniforme du biopolymère chitosane modifié (CS-$SO_3H$) à l'échelle des analyses représentée dans la **Figure 4**. Notons que la valeur des épaisseurs de la membrane Nafion et la membrane Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$ sont respectivement de l'ordre de (20 µm et 40 µm).

En effet, l'étape de sonication d'additif dans le Nafion avant le processus de « coulée-évaporation » de la membrane est primordiale pour la bonne dispersion de CS-$SO_3H$ dans le Nafion. Cela ne laisse pas apparaitre une séparation de phase macroscopique des constituants de la membrane (**Figure 4**).

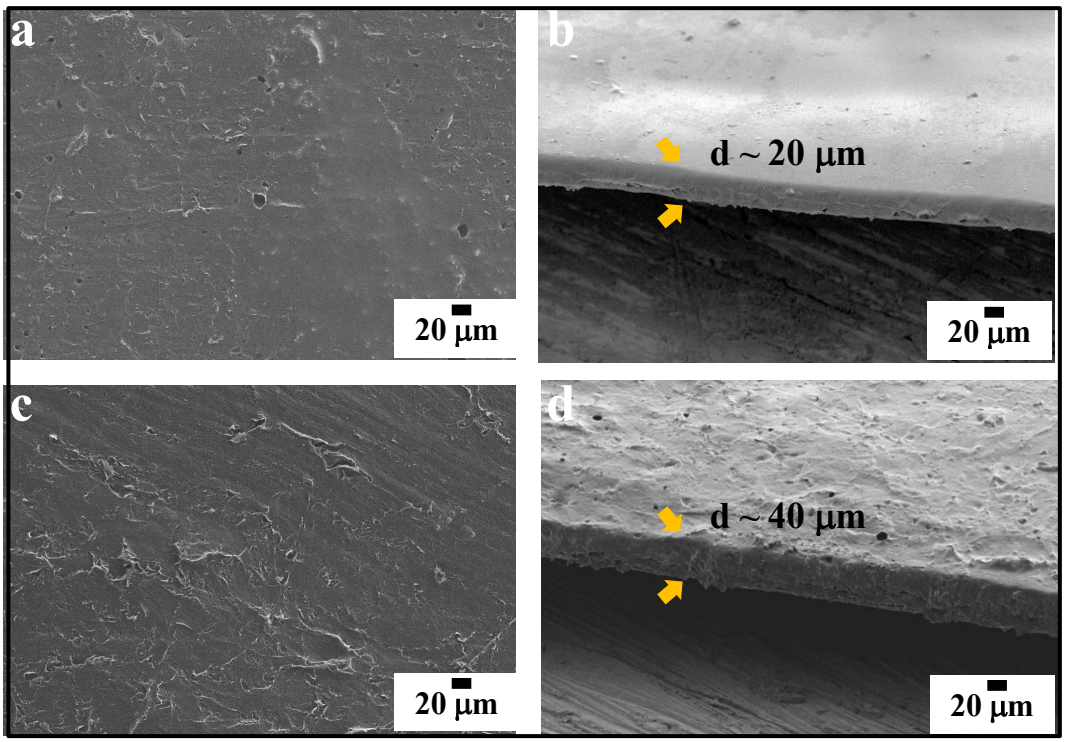



**Figure 4** : Images de membranes obtenues par MEB (grossissement x500) : a) Surface de la membrane de Nafion, b) Section transversale de la membrane Nafion, c) Surface de la membrane Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$, d) Section transversale de la membrane Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$.

## II.3 Analyse par FTIR de membrane Nafion en présence et absence de CS-$SO_3H$

L'analyse infrarouge permet de confirmer la présence de la charge CS-$SO_3H$ au sein de la structure de la membrane composite et de déterminer sa dispersion. Ceci dit, la comparaison entre les spectres FTIR de Nafion et Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$ (**Figure 5**) indique la présence du chitosane modifié dans la membrane composite. La présence de CS-$SO_3H$ est confirmée par la présence du pic à ~ 1720 $cm^{-1}$ qui est attribué à la bande -CO-O- du ASS. Il faut noter que ce pic est présent dans le spectre du chitosane modifié (**Figure 2**) et on le trouve également dans la membrane composite (**Figure 5**).

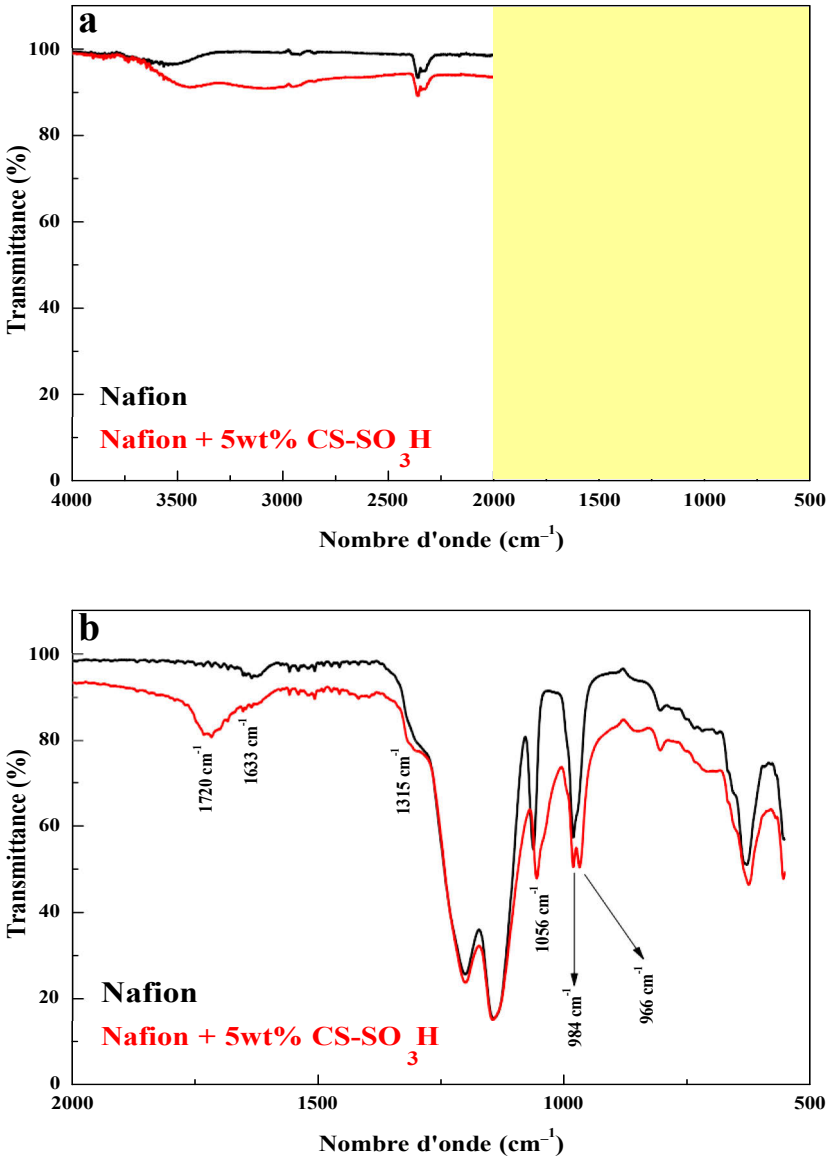



**Figure 5** : Spectres FTIR des membranes en absence et en présence de CS-$SO_3H$. Le graphe (b) est le zoom de la partie indiquée dans le graphe (a).

## II.4 Test de mouillabilité des membranes par mesures d'angle de contact

Des mesures d'angle de contact ont été réalisées à température ambiante en déposant une goutte d'eau comme solvant sur les membranes échangeuses de protons, qui sont dans notre cas : une membrane de Nafion seul et une membrane composite Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$. Cette mesure permet de déterminer le caractère hydrophile/hydrophobe de la membrane composite mais également de caractériser la morphologie de la surface observée.

La **Figure 6** compare l'aptitude d'étalement de la goutte d'eau sur la surface de la membrane entre le Nafion et le Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. À partir de la **Figure 6** la membrane Nafion est caractérisée par un angle de contact de 88° ± 5°, une mesure comparable avec les valeurs trouvées dans la littérature [19-20], tandis que l'angle de contact de la membrane Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$ est de 76° ± 5°. Nous remarquons dans ce dernier cas un étalement de la goutte d'eau sur la surface, indiquant que cette dernière est plus hydrophile par rapport à celle du Nafion seul ce qui se traduit par la diminution de l'angle de contact.

L'introduction de CS-$SO_3H$ a permis donc de modifier les propriétés de mouillabilité de la membrane Nafion en la rendant plus hydrophile. L'additif CS-$SO_3H$ a un effet sur l'équilibre hydrophile/hydrophobe de la membrane composite qui est considérée comme un point critique par rapport aux performances de conduction du proton en fonction du taux d'humidité relatif.

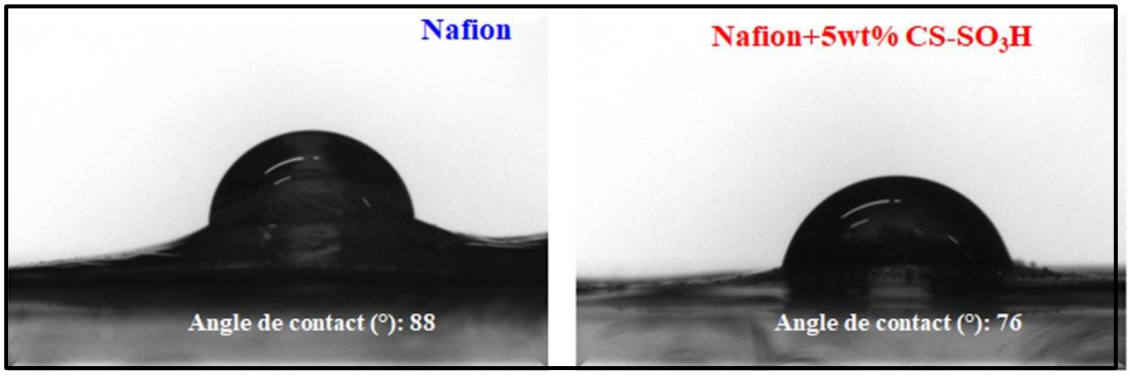



**Figure 6** : Comparaison des mesures d'angle de contact de membranes sèches, en présence et en absence du CS-$SO_3H$ (5 % en masse).

## II.5 Mesure de la conductivité protonique

L'un des critères les plus importants pour évaluer les propriétés de la membrane dans une application de type PEMFC est la conductivité protonique. Celle-ci dépend du nombre de porteurs de charge dans le volume de la membrane ainsi que la facilité de déplacement de ceux-ci au sein de cette membrane. Or l'eau est un porteur de protons sous forme d'ion hydronium et influe sur la conductivité protonique de la membrane car elle joue sur la formation, les dimensions et la connectivité des voies de protons au sein du Nafion.

De plus, si les molécules d'eau sont présentes, ses cluster d'eau croissent en taille et le matériau Nafion se sépare en régions hydrophobes et hydrophiles remplies d'eau [21–24]. Le Nafion avec une faible teneur en eau ne contient que de petits amas d'eau isolés et se comporte comme un isolant. L'ajout du chitosane fonctionnalisée au Nafion doit permettre de diminuer le seuil de percolation pour la conductivité protonique à des faibles niveaux d'humidité relative dans le but d'atteindre un réseau hydrophile continue et efficace.

Les mesures de conductivité ont été réalisées à différentes températures (30 °C et 80 °C) et à des taux d'humidités variables en utilisant la cellule de mesure que nous avons mis au point au sein du laboratoire (LISE). Le principe de la mesure est détaillé auparavant dans le chapitre II-IV.1. La conductivité protonique est fortement influencée par la présence du chitosane modifié (CS-$SO_3H$) dans les membranes composites comme il est présenté dans la **Figure 7**. Afin de calculer la conductivité protonique des différentes membranes nous utiliserons la relation eq.(II.1) citée dans le chapitre II à partir de la valeur de résistance.

En effet, les valeurs de résistance ont été déterminées à partir des diagrammes de Nyquist d'impédance électrique à différentes température (30 °C et 80 °C) et à différents taux d'humidité relative (30 % - 90 %). Par extrapolation, la valeur de la résistance est déterminée et elle correspond à la limite basse fréquence du demi-cercle qui apparaît à haute fréquence. La **Figure 7-a** montre une réponse de l'impédance électrique mesurée à 40 % HR et à 80 °C. Les valeurs de la conductivité protonique sont ainsi déterminées : les valeurs pour les membranes composites Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$ sont presque 2 fois plus élevées que celles du Nafion seul (mesurée avec le même montage expérimental) pour les deux températures retenues et à tous les niveaux d'humidité relative mesurée. Par exemple, la présence de CS-$SO_3H$ conduit à une valeur de conductivité protonique de 82 mS $cm^{-1}$ alors qu'elle n'est que de 49 mS $cm^{-1}$ pour la membrane Nafion à 80 °C et 90 % HR. Il est également important de souligner que le biopolymère modifié améliore la conductivité protonique à des faibles taux d'humidité relative (aussi bas que ~ 40 % HR) (**Figure 7-c**). Cette augmentation peut s'expliquer par l'accroissement de la Capacité d'Échange Ionique (CEI) qui induit une augmentation de la quantité de protons libres présents dans la membrane, ainsi que la mobilité des protons a été augmentée grâce à un meilleur réseau percolé en présence du chitosane fonctionnalisée. Ces valeurs théoriques de CEI sont détaillées par la suite. Il est important de noter aussi que l'amélioration des propriétés de conduction de protons dans le Nafion à faible taux d'humidité relative est la principale motivation de nombreuses études et nécessite de grands efforts en termes de (micro)structure et de modification chimique.

Ces améliorations de conductivité ne sont pas trop observées avec d'autres additifs tels que dans le cas des composites Laponite/Nafion où la contribution bénéfique de la conductivité se perd au-delà d'une nouvelle baisse d'humidité relative (en dessous de 70 %) [25].

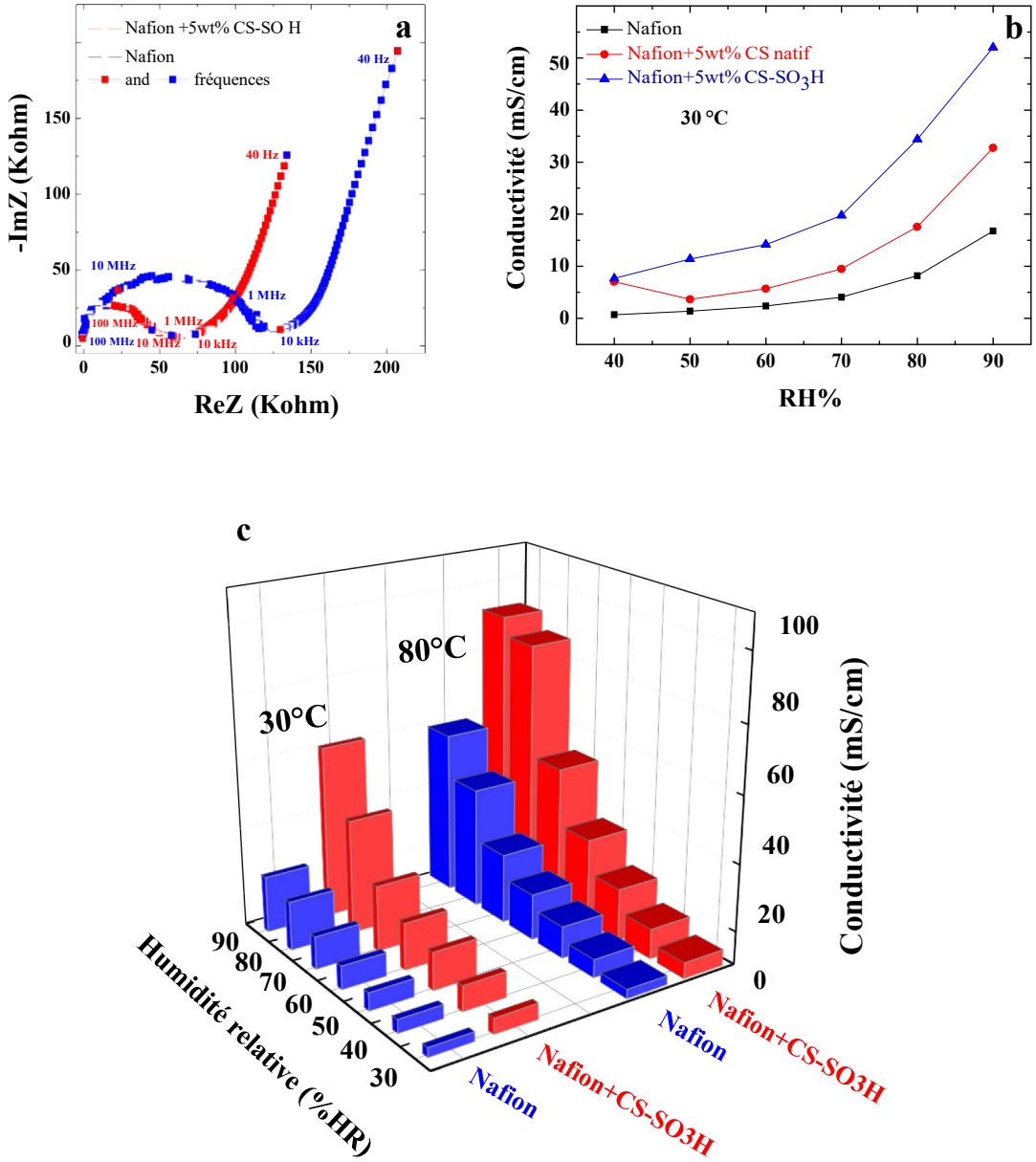



**Figure 7** : (a) Représentation de type Nyquist de l'impédance électrique du Nafion et d'une membrane composite Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$. Mesurés à 40 % HR et 80 °C et (b) Comparaison de la conductivité protonique entre la membrane composite Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$ et la membrane Nafion à 30 °C et 80 °C et à différents taux d'humidité (30 %-90 %). (c) Comparaison de la conductivité protonique entre la membrane composite à base de CS natif et CS modifié et la membrane Nafion à 30 °C et à différents taux d'humidité (30 %-90 %).

***Tableau 1*** *: Comparaison des performances des membranes composites.*

| Type de Membrane | $o_{H^+}$ $\left(S.cm^{-1}\right)$ | Commentaire sur la performance des composites | Données faible %RH | Ref. |
|---|---|---|---|---|
| **Nafion recast**<br>**Nafion/CS-$SO_3H$**<br><br>**Nafion recast**<br>**Nafion/CS-$SO_3H$** | 49 x $10^{-3}$, 80°C, 90 %HR<br>82 x $10^{-3}$, 80°C, 90 %HR<br><br>3 x $10^{-3}$, 80°C, 30 %HR<br>5 x $10^{-3}$, 80°C, 30 %HR | 67% d'amélioration $\sigma_H^+$ par rapport au Nafion<br><br>66% d'amélioration $\sigma_H^+$par rapport au Nafion | Oui | Notre travail |
| **Nafion**<br>**Chitosane (CS)**<br>**CS-PAA[a]**<br><br>**Nafion**<br>**CS-PAA[a]** | 86 x $10^{-3}$, 30°C, 100 %HR<br>31 x $10^{-3}$, 30°C, 100 %HR<br>38 x $10^{-3}$, 30°C, 100 %HR<br><br>140 x $10^{-3}$, 80°C, 100 %HR<br>65x$10^{-3}$, 80°C, 100 %HR | 55% de diminution $\sigma_H^+$ par rapport au Nafion, 18 % d'amélioration par rapport au chitosane<br><br>54% de diminution $\sigma_H^+$ par rapport au Nafion | Non | 26 |
| **Chitosane (CS)**<br>**CS/HNT[b]**<br>**CS/S-HNT[c]**<br><br>**Chitosane (CS)**<br>**CS/HNT[b]**<br>**CS/S-HNT[c]** | 11 x $10^{-3}$, 25°C, 100 %HR<br>10 x $10^{-3}$, 25°C, 100 %HR<br>16 x $10^{-3}$, 25°C, 100 %HR<br><br>24 x $10^{-3}$, 80°C, 100 %HR<br>15 x $10^{-3}$, 80°C, 100 %HR<br>42 x $10^{-3}$, 80°C, 100 %HR | 45% d'amélioration $\sigma_H^+$par rapport au chitosane avec S-HNT<br><br>75% d'amélioration $\sigma_H^+$ par rapport au chitosane avec S-HNT | Non | 27 |
| **Nafion recast**<br>**Nafion/GO[d]**<br><br>**Nafion recast**<br>**Nafion/GO[d]** | 40x$10^{-3}$, 30°C, 100 %HR<br>65 x$10^{-3}$, 30°C, 100 %HR<br><br>90x$10^{-3}$, 80°C, 100 %HR<br>150 x$10^{-3}$, 80°C, 100 %HR | 62 % d'amélioration $\sigma_H^+$par rapport au Nafion<br><br>66 % d'amélioration $\sigma_H^+$ par rapport au Nafion | Non | 28 |
| **Nafion 212**<br>**Nafion/5wt% MMT[e]** | 13,47 x$10^{-3}$, 18°C, 33%HR<br>1,68 x$10^{-3}$, 18°C, 33 %HR | 87 % dediminution$\sigma_H^+$ par rapport au Nafion 212<br>Aucune donnée à 80 °C | Oui | 29 |
| **Nafion**<br>**Nafion/5wt% MMT**<br>**Nafion/TEOS:SIT[f]** | 80 x $10^{-3}$, 25°C, 100%HR<br>60 x $10^{-3}$, 25°C, 100%HR<br>105 x $10^{-3}$, 25°C, 100%HR | 31 % d'amélioration $\sigma_H^+$par rapport au Nafion avec TEOS:SIT;<br>25 % de diminution $\sigma_H^+$ par rapport au Nafion avec MMT<br>Aucune donnée à 80 °C | Non | 30 |
| **SPEEK[g]**<br>**SPEEK/5wt% HNT[b]**<br>**SPEEK/5wt% S-HNT[c]**<br><br>**SPEEK**<br>**SPEEK/10wt% S-HNT[c]** | 15 x $10^{-3}$, 25°C, 100%HR<br>11 x $10^{-3}$, 25°C, 100%HR<br>19 x $10^{-3}$, 25°C, 100%HR<br><br>36 x $10^{-3}$, 80°C, 100%HR<br>52 x $10^{-3}$, 80°C, 100%HR | 26 % d'amélioration $\sigma_H^+$ par rapport au SPEEK avec 5 wt% S-HNT<br><br>44 % d'amélioration $\sigma_H^+$par rapport au SPEEK avec 10 wt% S-HNT | Non | 31 |
| **Aquivion**<br>**DS-PAEK[h]**<br>**Aquivions/15 wt% DS-PAEK**<br><br>**Aquivion**<br>**DS-PAEK[h]**<br>**Aquivion/15 wt% DS-PAEK** | 15 x $10^{-3}$, 21°C, 80%HR<br>2 x $10^{-3}$, 21°C, 80%HR<br>12 x $10^{-3}$, 21°C, 80%HR<br><br>6 x $10^{-3}$, 21°C, 40%HR<br>0.1 x $10^{-3}$, 21°C, 40%HR<br>6 x $10^{-3}$, 21°C, 40%HR | 20 % de diminution $\sigma_H^+$de la composite par rapport au Aquivion<br><br>Aucune chance par rapport au Aquivion<br>Aucune donnée à 80 °C | Oui | 32 |

[a] acide Polyacrylique (PAA) (50/50 Chitosane/PAA),[b]6wt% nanotubes Halloysites (HNT), [c]S-HNT (HNT- $SO_3H$ fonctionnalisé ),[d]GO (Oxyde de graphène) (6 wt% w.r.t Nafion), [e]MMT (Montmorillonite), [f]TEOS:SIT (charge de silice, 16 wt% dans Nafion),[g]poly(etheretherketone) sulfoné (SPEEK), [h]poly(aryletherketone) disulfoné lineaire (DS-PAEK).

Afin de mieux positionner les améliorations qui ont été obtenues lors de notre étude, nous avons fait une sélection des membranes composites disponibles dans la littérature afin de les comparer aux performances de nos membranes composites Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$ (**Tableau 1**).

Une première comparaison pertinente est basée sur des membranes à base du polymère chitosane avec des additifs. B. Smitha et al. [26] rapporte que la membrane chitosane/acide polyacrylique (50/50 % en poids) présente une amélioration de 18 % de la conductivité protonique ($\sigma_H^+$) par rapport au chitosane vierge à 30 °C et 100 % d'humidité relative.

Cependant, la membrane composite CS-APA présente une diminution de $\sigma_H^+$ d'environ 54 % par rapport aux membranes Nafion à 30 °C et 80 °C, à 100 % HR [26]. D'autres membranes composites à base de chitosane incluant 6 % en poids de nanotubes halloysite (HNT) et des nanotubes halloysite fonctionnalisés avec de l'acide sulfonique (S-HNT) ont été étudiées.

En effet, l'addition d'HNT natif au chitosane ne conduit pas à une amélioration de la conductivité protonique alors que l'addition d'HNT fonctionnalisé par l'acide sulfonique conduit respectivement à une amélioration de 45 % et 75 % de $\sigma_H^+$ par rapport au chitosane à 25 °C et 80 °C à 100 % d'humidité relative [27]. Ces membranes composites à base de chitosane/HNT présentent certains avantages par rapport au chitosane natif à 100 % HR, mais aucune donnée n'a été signalés à de faibles taux d'humidité [26-27]. Par ailleurs, la conductivité protonique de ces composites est beaucoup plus faible par rapport au Nafion pur. Ceci est probablement lié à l'absence du groupement protonique conducteur efficace dans le chitosane vierge. En outre, ces observations mettent en évidence l'intérêt de la modification du chitosane appliquée dans notre étude avec des groupements fonctionnels acides. Cela semble être une stratégie appropriée pour exploiter les capacités de ce polymère biodégradable, plutôt que son emploi comme matrice polymère native.

Par ailleurs il a été rapporté que l'ajout de 6 % en poids des additifs tels que l'oxyde de graphène (OG) dans le Nafion, entraine une amélioration de 62 % et 66 % de $\sigma_H^+$ à 30 °C et 80 °C sous une humidité relative de 100 % HR [28]. Les améliorations observées à 100 % RH après l'ajout d'OG dans la matrice Nafion sont par contre observées dans notre étude en ajoutant du chitosane sulfoné au Nafion à bas taux d'humidité (30 %).

Deux autres types de membranes composites basés sur un mélange Nafion/montmorillonite (MMT) et Nafion/silice sont élaborées comme il est rapporté dans la référence [29].

Malgré que ces membranes montrent une perméabilité au méthanol et à l'hydrogène réduit, ils présentent une diminution drastique de 87 % de la valeur de $\sigma_H^+$ par rapport au Nafion seul à 33 % d'humidité et à 18 °C. Par ailleurs, la membrane composite à base de Nafion/MMT étudiée dans la référence [30] n'a pas non plus apporté d'amélioration en termes de conductivité protonique alors qu'en utilisant des charges de silice il a été rapporté que la $\sigma_H^+$ est améliorée à 25 °C et à 100 % HR. Cependant, cette étude ne présente pas de données à température élevée ou à faible taux d'humidité de ces mêmes membranes [30].

Outre que les composites à base de matrice Nafion, un autre type d'argiles fibreuses, des nanotubes halloysite sulfonés (S-HNT) et non sulfonés, ont été incorporées dans une matrice polysulfoné (polyétheréthercétone) (SPEEK) afin de préparer de nouvelles membranes nanocomposites [31]. Similairement à la membrane à base de chitosane rapportée dans la référence [26], l'ajout d'HNT au SPEEK a conduit à une diminution de la conductivité protonique tandis que l'ajout d'HNT sulfoné (S-HNTS) dans la matrice SPEEK conduit à respectivement une augmentation de la $\sigma_H^+$ de 26 % et de 44 % $\sigma_H^+$ à 25 °C et 80 °C à 100 % d'humidité relative par rapport à la membrane SPEEK toute seule.

En ce qui concerne les ionomères perfluorés sulfoniques acides (PFSA) autres que le Nafion, une étude récente a été réalisée sur des composites Aquivion contenant du disulfoné poly(aryléthercétone) (DS-PAEK) [32]. Les membranes composites à base d'Aquivion avec 15 % en poids de DS-PAEK montrent une diminution de 20 % de $\sigma_H^+$ par rapport à la membrane Aquivion seule à 21 °C et 80 % RH. Cependant aucune donnée de $\sigma_H^+$ n'a été rapportée à haute température dans ce travail [32].

Les comparaisons ci-dessus et en **Tableau 1** indiquent que les membranes composites à base de Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$ utilisées dans notre travail ont amélioré les performances en termes de conductivité protonique. Il est à remarquer que cette amélioration persiste pour l'ensemble des valeurs d'humidité relative et cela jusqu'à au moins 80 °C et 30 % RH (**voir Tableau 1**).

Nous tenons à rappeler que nous avons aussi testé les membranes composites contenant 5 % en masse de chitosane à l'état natif, ces dernières présentent des valeurs de conductivité plus faibles que celles à base du chitosane sulfoné comme il est montré dans la **Figure 7-b**, cela est en accord avec les résultats obtenus dans la littérature [33-34]. Ces observations soulignent l'intérêt de la modification du chitosane par l'acide sulfonique.

## II.6 Capacité d'échange ionique des membranes

La valeur de capacité d'échange ionique de la membrane (CEI) nous donne une indication sur la concentration de protons libres échangeables et présents dans la matrice polymère qui participent notablement à la conduction protonique. Autrement dit la CEI est aussi elle-même dépendante du nombre de fonction sulfonique à la surface de notre polymère et du taux de dissociation de ces fonctions acides.

Les valeurs expérimentales de la CEI ($CEI_{exp}$) des membranes élaborées sont déterminées en utilisant la méthode décrite dans le Chapitre II-IV.2 Nous trouvons que la $CEI_{exp}$ de la membrane composite Nafion + 5 wt% CS-$SO_3H$ est égale à 1,2 $meq.g^{-1}$, cette dernière est supérieure à celle du Nafion qui est égale à 0,9 $meq.g^{-1}$ comme il est illustré dans le **Tableau 2**.

À partir du tableau ci-dessous nous déduisons que la conductivité protonique de la membrane Nafion + 5 wt% CS-$SO_3H$ est deux fois plus élevée que celle du Nafion lorsque la valeur CEI de la membrane n'augmente que de 25 %. Cette caractéristique de la membrane composite est tout à fait appropriée et attrayante, étant donné que les valeurs de la conductivité obtenues sont plus élevées sans augmentation significative de la CEI de la membrane.

Il est vrai que le gonflement dimensionnel excessif de la membrane échangeuse de protons (MEP) peut se produire lorsque la CEI dépasse une certaine valeur, chose qui n'est pas souhaitable dans les conditions de fonctionnement du dispositif [35]. Cependant au-delà d'un certain degré de sulfonation, les membranes échangeuses de protons ont tendance à absorber trop d'eau ou sont encore solubles dans l'eau, ce qui affecte leur résistance mécanique et leur résistance à l'eau [36–39].

Par conséquent, les résultats présents de conductivité protonique ($\sigma_{H^+}$) indiquent que l'augmentation des groupements -$SO_3H$ supplémentaires dans la membrane composite grâce à la présence du CS-$SO_3H$ contribuent à l'amélioration de la conduction des protons et construisent une voie de conduction protonique plus efficace sans créer aucune perturbation de l'équilibre hydrophile/hydrophobe au sein de la membrane. Cela souligne sans doute d'avantage l'importance de la répartition des sites d'échange, ainsi que leur quantité [40].

***Tableau 2** : Comparaison de la capacité d'échange ionique (CEI) de membranes Nafion et Nafion + 5 wt% CS-$SO_3H$.*

| Type de membrane | Contenance CS-$SO_3H$ (wt%) | $CEI_{th}$ (meq $g^{-1}$) | $CEI_{exp}$ (meq $g^{-1}$) | $CEI_{exp}/CEI_{th}$ (%) | $\sigma_{H^+}$(mS/cm) à 80°C et 90% HR |
|---|---|---|---|---|---|
| **Nafion** | 0 | 0,9 | 0,9 | 100 | 49 |
| **Nafion / CS-$SO_3H$** | 5 | 1,3 | 1,2 | 92,6 | 82 |

## II.7 Prise d'eau et gonflement de membrane par mesure électroacoustique

Il est connu que la prise d'eau est étroitement liée aux caractéristiques de la membrane et que la conductivité des protons à travers la membrane dépend fortement de la quantité d'eau absorbée par la membrane. En effet, l'eau influence la microstructure de la membrane ionomère et la formation d'agrégats, et donc, plastifie la membrane et modifie ses propriétés mécaniques [35]. L'effet du chitosane modifié CS-$SO_3H$ sur la propriété d'absorption d'eau de la membrane (déposée sous forme d'un film mince par la méthode « coulée-évaporation » sur une électrode d'or d'un résonateur à quartz) a été évaluée en utilisant la microbalance à cristal de quartz (QCM) [41-42].

Cette technique est considérée plus appropriée par rapport à la méthode classique qu'on retrouve dans plusieurs travaux et qui dépend d'une simple pesée de la membrane avant et après immersion dans l'eau. La méthode utilisée dans notre travail est basée sur des mesures électroacoustiques et a été explicitée dans le Chapitre II-V.3. La prise d'eau (λ), de la membrane composite est réalisée à différents taux d'humidité relative et à températures 25 °C et 80 °C et calculée à partir de la relation Eq. (II.13) mentionnée dans le chapitre II. A partir de la relation de Sauerbrey [42] Eq.(II.7) nous avons pu remonter à la variation de masse pour chacune des membranes comme il est montré dans la **Figure 8a et c**, où nous remarquons que la variation de masse relative de la membrane composite à base de Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$ est à peu près 4 fois plus grande que celle de la membrane Nafion.

Nous en déduisons que le nombre de moles de molécules d'eau par groupement acide sulfonique a été augmenté de près de 4 fois, en présence de CS-$SO_3H$. En effet, la valeur de la prise d'eau λ, obtenue à 25 °Cet 90 % HR est de ~ 3 et ~ 14 respectivement pour le Nafion et la membrane composite. Les valeurs numériques sont données dans la **Figure 8b et d**.

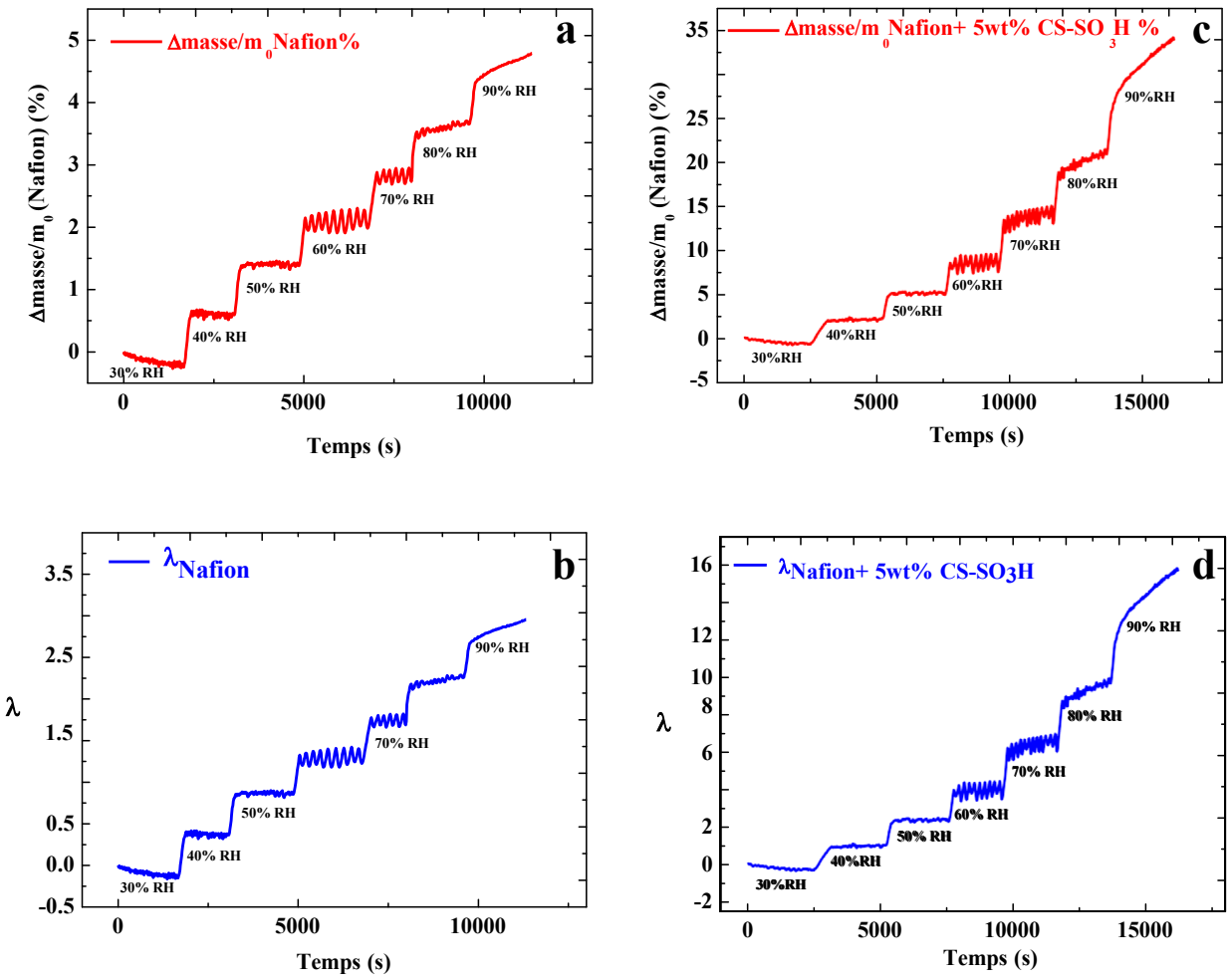



**Figure 8** : (a) (c) Variation de masse des membranes Nafion et Nafion + 5%wt CS-$SO_3H$ dans une large gamme d'humidité relative *via* des mesures électroacoustiques (b)(d) Prise d'eau, λ, de la membrane Nafion et de la membrane composite Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$ mesurés par mesures électroacoustiques à température ambiante et à différent taux d'humidité.

La valeur de prise d'eau (λ= 3) obtenue dans notre étude pour le film mince de Nafion est en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature concernant les films minces de Nafion mesurés avec des dispositifs de microbalance à quartz [43-44]. L'épaisseur de nos films utilisés pour étudier la prise d'eau avec notre dispositif acoustique est d'environ 1 µm. Par conséquent, les résultats sont applicables aux membranes plus épaisses. Cette amélioration en prise d'eau peut être attribuée aux groupements -$SO_3H$ supplémentaires présents dans la région interfaciale hydrophobe/hydrophile de la membrane composite. La présence des groupements hydroxyles et acides carboxyliques dans le biopolymère modifié CS-$SO_3H$ est également un atout pour attirer fortement les molécules de $H_2O$ par des liaisons hydrogènes, comme il est illustré dans le **Schéma I**.

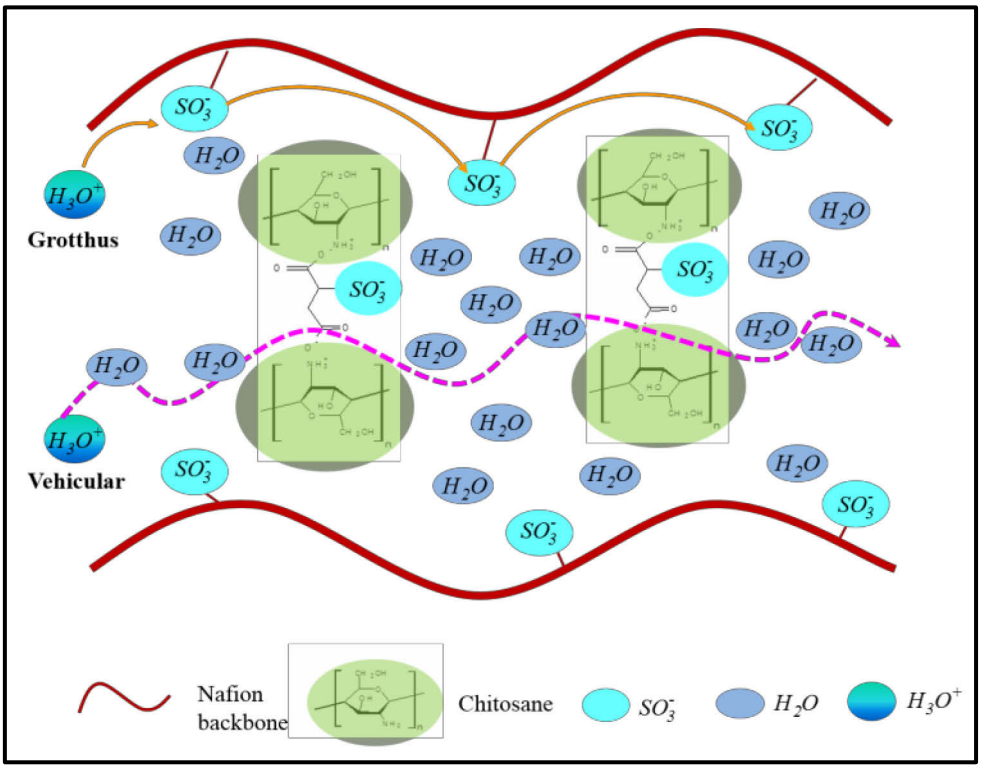



**Schéma I** : Représentation schématique des mécanismes de transport possibles dans les membranes composites Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$

De ce fait, l'amélioration de l'absorption d'eau dans la membrane composite Nafion + 5 %wt CS-$SO_3H$ peut être liée aux modifications des régions hybrides, autrement dit la répartition des domaines entre les parties hydrophiles et hydrophobes, ce qui conduit à de plus grandes cavités pour retenir l'eau. Comme il a été rapporté par McKeen et al. [35,45], la présence des groupements hydroxyles est aussi essentielle pour obtenir une conductivité protonique élevée. Ceci est probablement dû à la formation d'un réseau ionique réseaux ioniques plus continus grâce à l'interconnexion des liaisons hydrogènes présentes dans le matériau avec les nombreux groupements hydroxyles latéraux (-OH) permettant l'obtention d'une meilleure saturation en eau à l'intérieur de la membrane.

Ainsi, une illustration de la microstructure de la membrane composite est suggérée dans le **Schéma I**. La présence de plus grandes cavités dans la membrane composite permet d'augmenter la rétention d'eau par rapport à ce qui se produit dans une membrane Nafion classique. Ceci peut expliquer les résultats de conductivité protonique obtenus auparavant en présence du chitosane modifié. En effet, une valeur élevée de la conductivité protonique est atteinte dans la membrane composite sans augmenter significativement la valeur de CEI comme illustré dans le **Tableau 2**.

Cela suggère que l'amélioration de la conductivité protonique est plutôt due à une meilleure répartition des sites d'échanges dans la membrane composite par rapport à la membrane Nafion.

## II.8 Caractérisation structurale des membranes par SAXS

Les mesures de diffusions des rayons X aux petits angles des rayons X (SAXS) ont été effectuées afin d'évaluer la microstructure ionomère et la formation d'agrégats au sein des membranes composites Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$, selon la teneur en eau. Les mesures SAXS présentent respectivement un maximum de diffusion centrée à q ~ 0,18 $Å^{-1}$ et q ~ 0,13 $Å^{-1}$ sous des conditions sèches et humides (**Figure 9**). La présence de ce maximum de diffusion est en bon accord avec ce qui a été reporté dans la littérature ; il est en effet, attribué à ce qu'on appelle le pic ionomère et associé à une position de « q » qui dépend du niveau d'hydratation de la membrane ($0,1 < q < 0,2$ $Å^{-1}$) [46–48]. Ce pic de corrélation est lié à la microstructure ionomère de la membrane et provient de la nanoséparation de phase hydrophobe-hydrophile. Sa position « q » est associée à un espacement de Bragg, "$d = 2\pi / q$", qui est la distance moyenne de séparation entre les domaines ioniques interconnectés. L'intensité et la position du pic ionomère sont substantiellement modifiées lorsqu'elles sont mesurées sous des conditions humides (**Figure 9**). L'intensité du pic augmente avec un décalage de la valeur, d de 3,5 nm à 4,8 nm indiquant une nano-séparation de phase efficace (**Figure 9**). Cette augmentation de 30 % de la distance de séparation moyenne, d, des domaines ioniques interconnectés dans la membrane renforce l'idée que de grandes cavités sont formées dans la membrane composite. Cela peut induire une rétention d'eau plus facile (**Figure 8**) et par conséquent une amélioration de la conductivité protonique en présence du chitosane fonctionnalisé avec les fonctions sulfoniques acides. Ainsi, de larges cavités peuvent accueillir l'additif fonctionnalisé, fournir non seulement des groupements -$SO_3H$, mais aussi des groupements -COOH et -OH afin de participer à la conduction des protons dans la membrane composite (**Schéma 1**).

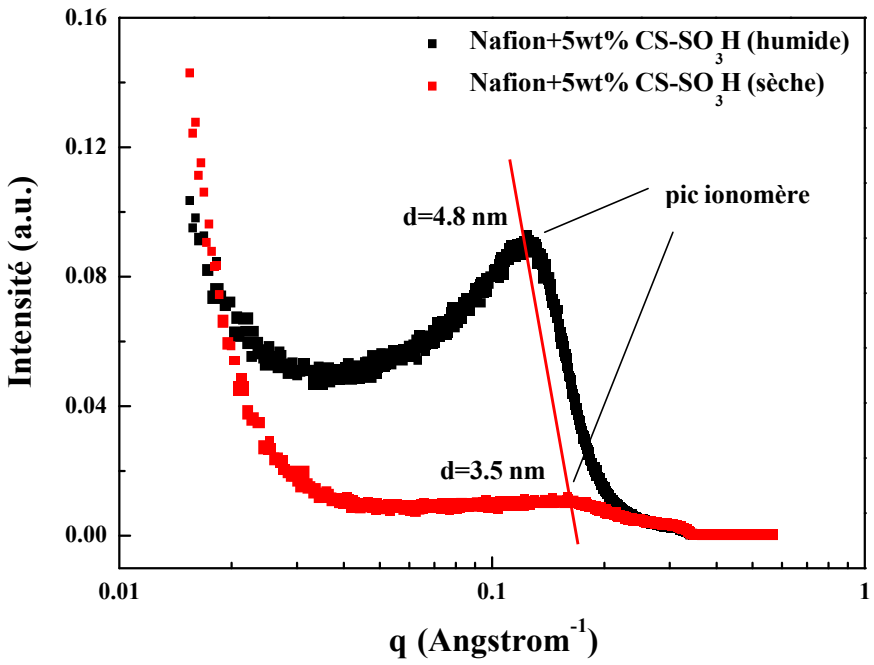



**Figure 9** : Diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) d'une membrane composite Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$ mesurées dans des conditions sèches et humides à T ambiante.

## II.9 Mécanisme et d'Énergie d'activation de la conduction protonique

*Mécanisme de la conduction protonique :* la microstructure, la distribution des groupements fonctionnels anioniques et les capacités de rétention d'eau sont des facteurs fondamentaux qui influencent les mécanismes de la conduction des protons au sein des membranes. Une compréhension des mécanismes de conduction de ce polymère est indispensable afin d'élaborer de nouvelles membranes plus performantes.

Au niveau moléculaire, la conduction de protons dans la membrane échangeuse de protons (MEP) est décrite selon deux mécanismes : de type transport véhiculaire (diffusion) et de type Grotthuss (sauts) [49–52]. Des études antérieures ont démontré que les mécanismes véhiculaires et Grotthuss régissent conjointement le transport des protons dans la membrane chitosane [27][53-54].

Dans le mécanisme de transport véhiculaire, les protons se déplacent entourés d'un nombre variable de porteurs/accepteurs de type $H_2O$. D'une manière plus précise, les protons diffusent conjointement avec des molécules de solvant sous la forme d'ion hydronium en formant un complexe tel que $H_5O^{2+}$ et $H_9O^{4+}$.

Tandis que dans le mécanisme de transport coopératif Grotthuss, les protons passent directement d'un porteur à l'autre qui deviennent alors alternativement donneurs et accepteurs, plus explicitement les protons sautent d'une molécule de solvant ou d'un groupe fonctionnel à l'autre par la formation et la rupture des liaisons hydrogènes [49-50].

La conductivité protonique au sein des membranes à base de chitosane est principalement liée à : (i) la taille des cavités libres présentes dans le chitosane (comparable ou inférieure à la taille des ions hydronium comme $H_5O^{2+}$ et $H_9O^{4+}$ ce qui rend le transport véhiculaire plus difficile en raison de la résistance élevée à la diffusion des ions hydronium et (ii) à la nature du groupement conducteur protonique (par exemple, $-NH_2$ base et $-NH_3^+$) qui ont de faibles capacités pour dissocier le proton $H^+$ et pouvoir former un réseau de protons en comparaison avec les groupements acides de type $-SO_3H$ ce qui entraîne un transport lent de type Grotthuss [27] .

Une des stratégies établies pour améliorer les performances des membranes à base du chitosane a été proposée par Wang et al. en utilisant de l'oxyde de graphène sulfoné comme charge au sein de la matrice chitosane [55]. Comme alternative, il semble que la modification du chitosane avec des groupements fonctionnels acides être une stratégie appropriée pour exploiter les propriétés ce polymère biodégradable plutôt que son emploi autant que matrice polymère natif.

*L'Énergie d'activation de la conduction protonique :* la variation de la conductivité protonique en fonction de la température permet le calcul de l'énergie d'activation ($E_a$) de la conduction protonique. Ainsi, il est possible d'estimer le type de mécanisme prépondérant en termes de conduction : transport véhiculaire contre mécanisme de type Grotthuss. Les propriétés de transport des protons à travers les membranes sont caractérisées par cette énergie d'activation qui est déduite à partir de la loi d'Arrhenius $\ln(\sigma)=\ln(\sigma_0)-\frac{E_a}{RT}$ où R vaut 8,314 J $K^{-1}$. $mol^{-1}$, σ est la conductivité protonique, $\sigma_0$ est le facteur pré-exponentiel, T est la température en degré K et $E_a$ est l'énergie d'activation.

Il est ainsi possible de calculer celle-ci à partir des courbes de conductivité protonique en fonction de la température. La **Figure 10** nous montre que la conductivité de la membrane Nafion et de la membrane Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$ mesurée à 80 % HR en fonction de la température suit bien la relation d'Arrhenius. L'énergie d'activation, $E_a$, des membranes Nafion et Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$ a été estimée respectivement à 0,23 eV (22 kJ $mol^{-1}$) et à 0,08 eV (8 kJ $mol^{-1}$).

Il faut souligner que la valeur d'énergie d'activation, $E_a$, déterminée pour le Nafion dans la présente étude est en bon accord avec celle obtenue dans la littérature pour ce même matériau [49].

Le mécanisme de transport de proton au sein de la membrane Nafion a été décrit comme étant une combinaison de la diffusion de surface, Grothuss (saut) et la diffusion Véhiculaire/en masse [49-52] [56-59]. Chaque mécanisme a sa propre énergie d'activation caractéristique et le mécanisme de transport dominant varie avec le teneur en eau au sein de la membrane Nafion, qui dépend à la fois des conditions d'environnement local ainsi la nanostructure du polymère [56]. Par conséquent, la variation soit dans la nanostructure/orientation, soit dans le mécanisme de transport peut changer l'énergie d'activation [56].

Dans la présente étude, l'énergie d'activation, $E_a$, de la membrane composite Nafion/CS-$SO_3H$ à 80 % d'humidité relative est égale à 0,08eV (8 kJ $mol^{-1}$) contrairement à celle du Nafion qui est plus élevée dans les mêmes conditions (0,23 eV (22 kJ $mol^{-1}$)). Ceci indique que la présence de l'additif CS-$SO_3H$ au sein de la membrane Nafion modifie le mécanisme de transport de protons dominant c'est-à-dire, diffusion de surface, mécanisme véhiculaire ou Grotthus et facilite la conduction du proton à des bas taux d'humidité relative.

Ce comportement peut être attribué à la présence de fonctions supplémentaires hydrophiles, groupements carboxyliques et acides sulfoniques dans les membranes composites et qui présentent une forte propension à retenir l'eau, et par la suite à limiter la dépendance de la conductivité protonique sur l'hydratation (**Schéma 1**). Il n'est pas évident de déterminer le type de mécanisme de conduction protonique qui domine. Toutefois, la faible énergie d'activation de la conduction protonique de la membrane composite indique simplement que le mécanisme n'est pas lié à la diffusion de surface. Probablement les deux autres mécanismes Grothuss (saut) et diffusion véhiculaire régissent conjointement la conductivité protonique. Toutefois, leur contribution individuelle au mécanisme global diffère comparativement à ce qui se passe dans le Nafion pur.

Par conséquent, les membranes composites ayant une faible énergie d'activation montrent une amélioration de la conductivité protonique qui est 2 fois plus élevée à chaque taux d'humidité relative compris entre 30 % et 90 %. (**Figure 7b et c**). Ces résultats sont en bon accord avec les rétentions d'eau élevées qui sont présentées dans le **Tableau 2** et avec la forte augmentation de la distance moyenne de séparation (d) des domaines ioniques interconnectés dans la membrane (**Figure 9**).

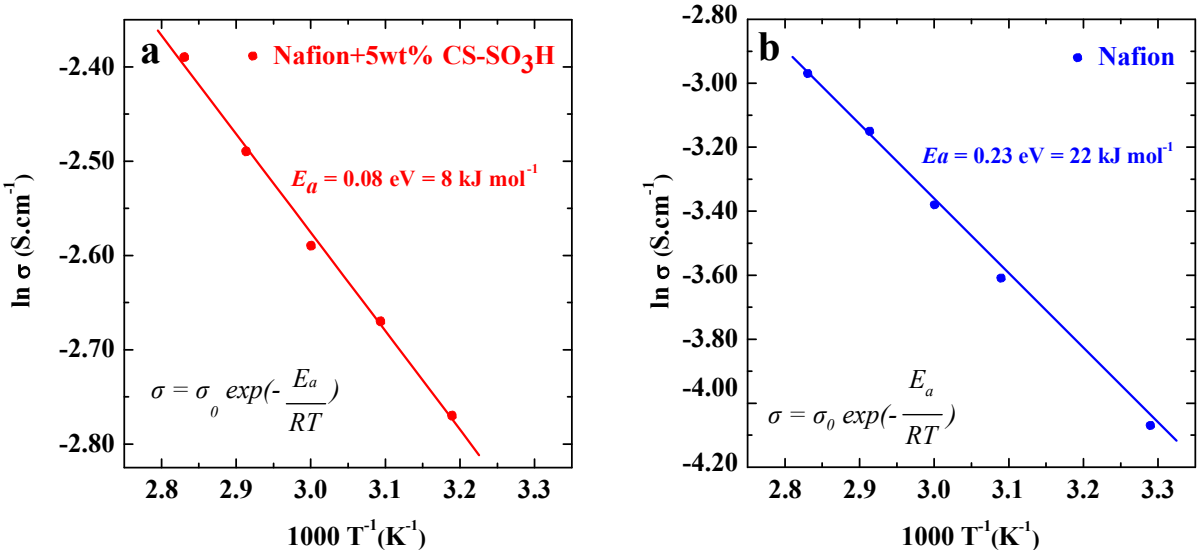



**Figure 10** : Diagrammes d'Arrhenius qui présentent des mesures de conductivité protonique en fonction de la température des membranes Nafion (a) et Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$ (b) à 80 % RH [60].

## II.10 Détermination du coefficient de diffusion par impédance électrochimique

Pour mieux comprendre le mécanisme de transport des protons, nous avons étudié le coefficient de diffusion des protons dans les films minces de Nafion et composites en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Cette technique impose l'existence d'un transfert électronique entre l'électrode de travail constituée d'un métal noble et la membrane à caractériser. Or les membranes synthétisées au cours de notre étude sont uniquement des conducteurs ioniques, ce qui nous impose d'utiliser une configuration bicouches. Cela consiste à utiliser un film médiateur, conducteur électronique et ionique, qui se placera entre l'électrode de travail et le film à conduction protonique.

C'est une façon non conventionnelle d'utiliser la SIE. La **Figure 11** nous montre une illustration schématique d'une électrode d'or sur laquel a été déposé par voie électrochimique un film médiateur (polypyrrole dopé par des hétéropolyanions) PPy-HPA.

Ce dernier film, conducteur électronique et ionique, permet d'assurer le transfert électronique et permet de générer ou d'extraire des protons par modification du potentiel imposé. Ensuite, la membrane de Nafion ou la membrane composite à base de Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$ est déposéepar la méthode dite « coulée-évaporation ».

Dans une solution acide, les réactions associées à la réduction de HPA piégé dans la matrice Ppy peuvent être représentées comme suit :

$$SiMo^{VI}_{12}O_{40}^{4-} + 2\,H^{+} + 2\,e^{-} \leftrightarrows H_2SiMo^{VI}_{10}Mo^{V}_{2}O_{40}^{4-} \qquad (1)$$

$$H_2SiMo^{VI}_{10}Mo^{V}_{2}O_{40}^{4-} + 2\,H^{+} + 2\,e^{-} \leftrightarrows H_4SiMo^{VI}_{8}Mo^{V}_{4}O_{40}^{4-} \qquad (2)$$

**Réactions 1 et 2** : Réaction d'oxydoréduction de l'hétéropolyanion (HPA).

Sous une polarisation cathodique, le HPA est réduit et les protons requis pour la compensation de charge sont transportés à travers la couche Nafion ou Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$ en contact avec l'électrolyte et atteignent l'interface Ppy-HPA/film conducteur de protons (**Figure 11a-d**).

Les **Figures 11-a et 11-b** présentent les images MEB des bicouches Ppy-HPA/Nafion et Ppy-HPA/Nafion-CS-$SO_3H$ qui sont assez homogènes avec une épaisseur moyenne d'un micromètre. Les différentes interfaces considérées dans notre étude sont schématisées sur les **Figures 11c-d** correspondant aux configurations bicouches étudiées [61].

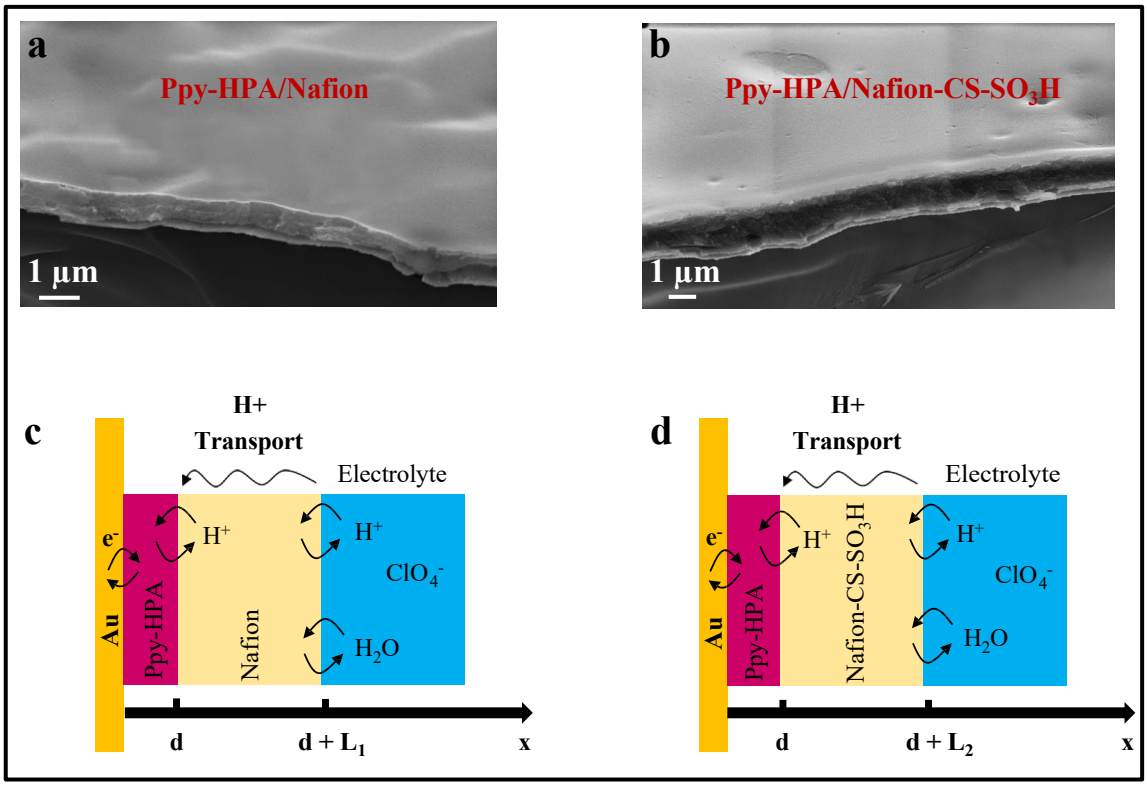
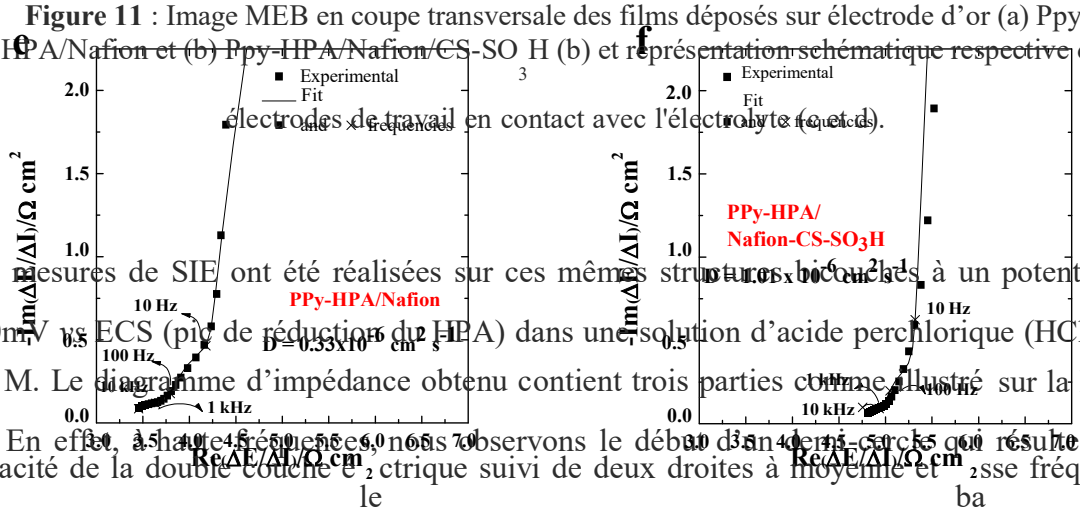



**Figure 11** : Image MEB en coupe transversale des films déposés sur électrode d'or (a) Ppy-HPA/Nafion et (b) Ppy-HPA/Nafion/CS-SO H (b) et représentation schématique respective des électrodes de travail en contact avec l'électrolyte (c et d).




Les mesures de SIE ont été réalisées sur ces mêmes structures hybrides à un potentiel de 300mV vs ECS (pic de réduction du HPA) dans une solution d'acide perchlorique ($HClO_4$) à 0,5 M. Le diagramme d'impédance obtenu contient trois parties comme illustré sur la Figure 12. En effet, à haute fréquence, nous observons le début d'un demi-cercle qui résulte de la capacité de la double couche électrique suivi de deux droites à moyenne et basse fréquence ayant des pentes différentes : la droite à moyenne fréquence correspond à la diffusion du proton dans la membrane tandis que celle à basse fréquence traduit les phénomènes de transfert à l'interface film médiateur/membrane à conduction protonique.

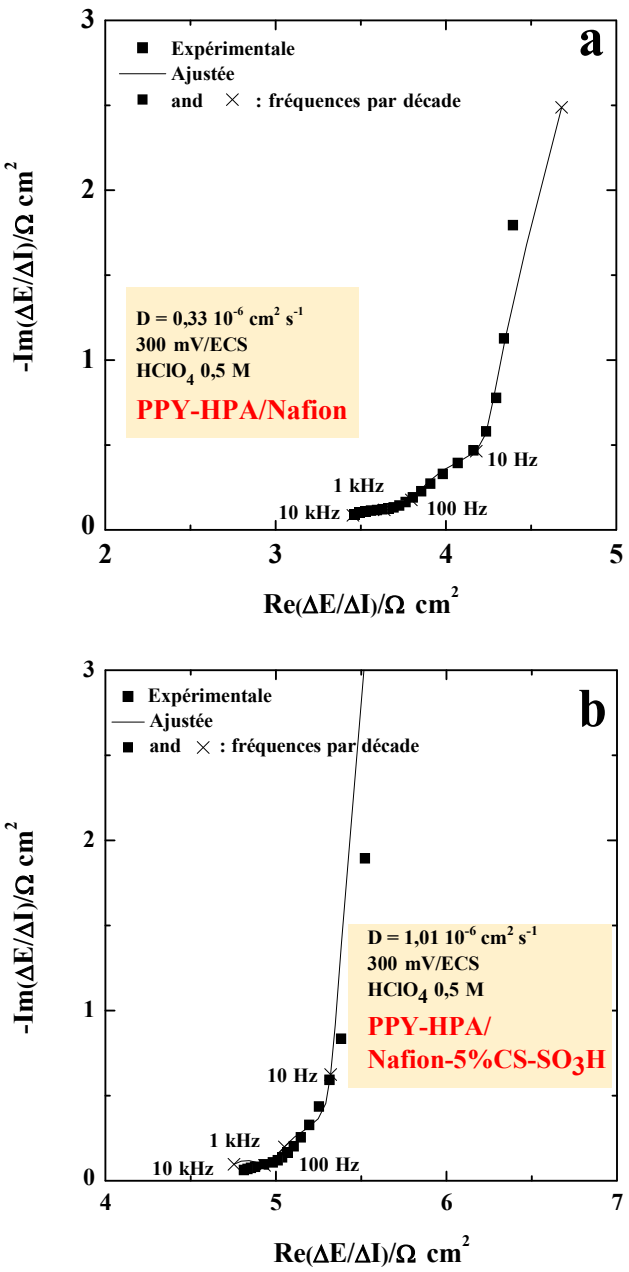



**Figure 12** : Diagrammes d'impédance électrochimique à 300 mV *vs* ECS illustrant les valeurs expérimentales et les résultats obtenus après ajustement selon modèle.

Les données expérimentales (**Figure 12**) ont été ajustées en utilisant le logiciel Simad et l'équation (III.1) correspondant à une impédance électrochimique faradique théorique. Cette approche a été utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion des protons dans une membrane de Nafion et composite Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$ [60].

L'impédance électrochimique faradique tenant compte de la diffusion vaut alors :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega) = \frac{1}{F G_{H^+}^{\frac{HPA}{CM}}}\left(1 - M_{H^+}^{\frac{HPA}{CM}} \frac{\tan\left(-L\sqrt{\frac{j\omega}{D_{H^+}^{CM}}}\right)}{\sqrt{j\omega D_{H^+}^{CM}}}\right) - \frac{K_{H^+}^{\frac{HPA}{CM}}}{j\omega G_{H^+}^{\frac{HPA}{CM}}} \qquad \text{Eq. (III.1)}$$

Les résultats après ajustement sont présentés dans le **Tableau 3**. Les valeurs des coefficients de diffusion sont alors obtenues pour la membrane Nafion et la membrane composite Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$ [62].

***Tableau 3 :*** *Caractéristiques des membranes et des structures bicouches obtenues par mesures d'impédance électrochimique.*

| | **Ppy-HPA/Nafion** | **Ppy-HPA/Nafion+5wt%CS-$SO_3H$** | **Recast Nafion** | **Recast Nafion-CS-$SO_3H$** |
|---|---|---|---|---|
| **Epaisseur (L)** [a] | 0.75 µm | 1.1µm | 30 µm | 35 µm |
| **$D_{H^+}$ ($cm^2\ s^{-1}$)** | $0.33 \times 10^{-6} \pm 0.03 \times 10^{-6}$ | $1.01 \times 10^{-6} \pm 0.10 \times 10^{-6}$ | - | - |
| **$IEC_{exp}$(meq $g^{-1}$)** | - | - | 0.9 | 1.2 |
| **$C_{H^+}$ (membrane) (mmol $cm^{-3}$)** [b] | 11.7 | 15.6 | 11.7 | 15.6 |
| **$\sigma_{H^+}$ (mS $cm^{-1}$) à 30 °C, 90 %HR** | 15[c] | 59[c] | 17[d] | 52[d] |
| **$K_{H^+}^{PPyHPA/membrane}$** | $1.42 \times 10^{-3}$ cm $s^{-1}$ | $2.65 \times 10^{-3}$ cm $s^{-1}$ | - | - |
| **$G_{H^+}^{PPyHPA/membrane}$** | $3.93 \times 10^{-5}$mol $s^{-1}$ $cm^{-2}$ $V^{-1}$ | $6.12 \times 10^{-5}$mol $s^{-1}$ $cm^{-2}$ $V^{-1}$ | - | - |
| **$M_{H^+}^{PPyHPA/membrane}$** | $1.13 \times 10^{-2}$ cm $s^{-1}$ | $2.09 \times 10^{-2}$ cm $s^{-1}$ | - | - |

[a] Les mesures sont basées sur les images MEB (dans les conditions de séchage sous vide) [b] Calculée en utilisant la capacité d'échange d'ions (CEI) et les dimensions de l'échantillon [c] Calculée à partir de l'équation (III.2) en utilisant les mesures SIE et les concentrations de protons dans les couches Nafion et Nafion-CS-$SO_3H$ [d] Mesuré avec la spectroscopie d'impédance électrique à 30 °C et 90 % HR.

Nous remarquons que le coefficient de diffusion, $D_{H^+}$, est plus grand dans la membrane composite que dans la membrane de Nafion seul. Cela atteste que la mobilité du proton sera meilleure dans ces membranes composites, et souligne ainsi, l'importance d'ajouter des additifs modifiés dans la fabrication des membranes pour PEMFC. Ces résultats sont en bonne concordance avec les valeurs de conductivité mesurées à 30 °C à différents taux d'humidité (**Figure 7-c**) : les membranes composites à base de Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$ présentent des meilleures conductivités par rapport à la membrane Nafion pur.

Afin d'évaluer l'effet des additives, nous avons utilisé les valeurs de ces coefficients de diffusion dans la relation de Nernst-Einstein, détaillée ci-dessous, pour pouvoir (re)calculer les conductivités protoniques des deux membranes testées ici : avec et sans CS-$SO_3H$ à 30 °C et à 100 % HR. Dans ce cas, il faut aussi prendre en considération la concentration de protons, $C_{H^+}^{MEMBRANE}$ (voir **Tableau 3**). La relation de Nernst-Einstein est :

$$\sigma = \frac{x \times F^2 \times D}{R \times T} \qquad \text{Eq. (III. 2)}$$

où σ : conductivité protonique ($S.cm^{-1}$), x : densité volumique de porteurs de charge ($mol.\ cm^{-3}$), D: coefficient de diffusion des porteurs de charges ($cm^2.s^{-1}$), F : constante de Faraday (96500C), T : température (°K) et R : constante des gaz parfaits (8,314 $J.\ mol^{-1}.K^{-1}$). Le ratio de la conductivité protonique par mesures SIE, $\frac{\sigma_{H^+}(Nafion+CS)}{\sigma_{H^+}(Nafion)}$, des films minces de Nafion et Nafion-CS-$SO_3H$ a été calculé et vaut ~ 3.9. Dans ce calcul, deux ratios expérimentaux ont été utilisés : le ratio des coefficients de diffusion, $\frac{D_{H^+}(Nafion+CS)}{D_{H^+}(Nafion)}$ ~ 3.0 déterminé via les mesures d'impédances électrochimiques (SIE) et le ratio des concentrations protoniques, $\frac{C_{H^+}(Nafion+CS)}{C_{H^+}(Nafion)}$ ~ 1.3 estimées par dosage chimique. Ensuite, la valeur du ratio des conductivités estimées par mesures SIE a été comparé avec le ratio expérimental des conductivités estimé par mesures d'impédance électrique à 30 °C et 90 % HR (**Figure 7-c**) comme le montre le calcul ci-dessous :

**Ratio de conductivité calculé en présence et en absence du CS-$SO_3H$ en utilisant la relation de Nerst-Einstein dans les conditions de la mesure SIE :**

$$\frac{\sigma_{Nafion+CS}}{\sigma_{Nafion}} = \frac{D^{Nafion+CS}}{D^{Nafion}} \times \frac{C_{H^+}^{Nafion+CS}}{C_{H^+}^{Nafion}} = \frac{1{,}01}{0{,}33} \times \frac{0{,}078 + 0{,}026}{0{,}078} = 3{,}9$$

**Ratio de conductivité calculé en présence et en absence du CS-$SO_3H$ mesuré par la mesure d'impédance électrique à 30°C et 90 % HR :**

$$\frac{\sigma_{Nafion+CS}}{\sigma_{Nafion}} = 3{,}23$$

Comme nous pouvons le constater la conductivité protonique a triplement augmenté ceci est lié au coefficient de diffusion qui est 3 fois supérieur en présence du CS-$SO_3H$ : les valeurs de ratio obtenues par les deux méthodes sont en bon accord : impédance électrochimique et impédance électrique HF.

Ce rapport (3,9) obtenu à partir de l'étude SIE sur les films minces composites présente un bon accord avec celui obtenu pour les mesures de $\sigma_{H^+}$ des membranes en bulk (~ 3,23) mesuré à 30 °C et 90 % HR (**Figure 7c**). L'accord entre les deux ratios valide notre méthodologie pour l'estimation de coefficient de diffusion par l'SIE. Il est à noter que nous n'observons pas de différence significative en termes de conductivité entre des films minces de quelques centaines de nanomètres immergés en plein bain et des membranes micrométriques à 90 % de HR.

Cette étude nous permet aussi de dire que la conductivité de la membrane composite a augmenté non pas en raison de l'augmentation significative de la concentration des protons

(, $\frac{C_{H^+}(Nafion+CS)}{C_{H^+}(Nafion)}$ ~ 1.3), mais plus en raison d'une augmentation de la mobilité des protons ( $\frac{D_{H^+}(Nafion+CS)}{D_{H^+}(Nafion)}$ ~ 3.0) due à la meilleure connectivité des groupements –$SO_3H$ en présence d'additifs.

Cette approche basée sur des mesures d'impédance électrochimique reste avantageuse et complémentaire par rapport à d'autres méthodes comme la RMN ou la diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS).

Toutefois, ces mesures de type SIE permettent de caractériser le transport du proton dans les membranes élaborées dans une configuration proche ou analogue à celle d'une pile à combustible à température ambiante.

# Conclusion

Le polymère biodégradable chitosane a été modifié chimiquement en utilisant de l'acide sulfosuccinique pour obtenir des fonctions supplémentaires -$SO_3H$, -OH et –COOH et afin de présenter des caractéristiques physicochimiques adaptées à la conduction protonique. En effet, ces fonctions doivent contribuer à améliorer la conduction du proton et équilibrer les propriétés hydrophobe/hydrophile de la membrane. Nous avons observé que les membranes composites à base de Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$ présentent une conductivité protonique au moins 2 fois plus élevée que celle du Nafion tout seul à différents taux d'humidité et à différentes températures (30 °C et 80 °C). Il faut ajouter que ces membranes composites ont montré une plus faible énergie d'activation de la conduction protonique. De telles améliorations en termes de performance, en particulier pour des valeurs de HR inférieure à 70 %, sont très difficiles à obtenir sans un chargement ionique élevé de la membrane qui est néfaste à sa stabilité. En effet, la membrane a été élaborée sans augmenter de façon significative la valeur de la CEI.

Dans notre cas, une meilleure répartition des sites d'échange dans la membrane composite a été obtenue sans un gonflement excessif. Bien que l'absorption d'eau soit significativement plus élevée, le changement dimensionnel des membranes n'est pas significatif par rapport au Nafion vierge ce qui implique une gestion améliorée de l'eau au sein de la membrane composite. Cette amélioration peut être attribuée à la forte propension de la membrane composite à retenir l'eau. Ce concept a été validé par (i) une augmentation de la rétention d'eau en présence d'additif par des mesures électroacoustiques (à base de QCM) et (ii) une augmentation de la distance de séparation moyenne, d, des domaines ioniques interconnectés dans la membrane par des mesures SAXS.

Les membranes composites actuelles ont démontré une plus faible énergie d'activation pour la conductivité protonique ce qui indique que le transport de protons est facilité en présence des groupements -$SO_3H$ du chitosane modifié. Pour mieux comprendre le mécanisme de transport des protons, nous avons étudié le coefficient de diffusion protonique dans les films minces de Nafion et des composites en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Nous avons constaté que le coefficient de diffusion, $D_{H^+}$, est ~3 fois plus grand en présence d'additif (CS-$SO_3H$) par rapport au nafion pur. En outre, cette étude nous a permis de calculer le ratio de la conductivité protonique des films minces Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$ et Nafion.

Un bon accord de ce rapport a été obtenu avec le ratio calculé à partir des mesures de $\sigma_{H^+}$ des membranes mesurées à 30 °C et 90 % HR.

Dans les conditions expérimentales de cette étude, l'évolution de la conductivité protonique dans les membranes et les films micrométriques est du même ordre de grandeur.

Il est à noter que la mesure de conductivité selon les deux méthodes, mesure SIE sur bicouche mince et impédance électrique sur membrane, permet de dire : (i) Les films minces composites (d~1 μm) présentent les mêmes caractéristiques que les membranes plus épaisses (d~20 μm). Il est donc possible de travailler sur ces films minces avec des techniques sophistiquées de SEI pour mieux comprendre les différents phénomènes interfaciaux et de transport des ions. De plus, ces films fins peuvent être utilisés dans des dispositifs miniaturisés. Toutefois, pour des films minces nanométriques il serait nécessaire de confirmer ce résultat avec des mesures complémentaires.

Enfin, les mesures des conductivités transverses (SEI) et longitudinales (Impédance électrique) donnent des résultats proches ce qui indique qu'il n'y a pas d'orientation privilégiée avec cet additif.

L'introduction d'un polymère biodégradable « chitosane » modifié dans la matrice Nafion améliore les performances de la membrane avec pour un cout réduit. De plus, il peut être considéré comme un additif inoffensif pour l'environnement. Ces résultats impliquent que les nouveaux composites Nafion + 5wt% CS-$SO_3H$ sont prometteurs pour le développement de PEMFC de nouvelle génération et potentiellement applicables dans le domaine de l'électrodialyse, de l'électrolyse de l'eau et ainsi que dans les batteries en tant que séparateurs.

# Références bibliographiques

[1] C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, "Approaches and technical challenges to high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 103, no. 1, pp. 1–9, 2001.

[2] S. Meenakshi, S. D. Bhat, A. K. Sahu, P. Sridhar, S. Pitchumani, and A. K. Shukla, "Chitosan-polyvinyl alcohol-sulfonated polyethersulfone mixed-matrix membranes as methanol-barrier electrolytes for DMFCs," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 124, no. S1, 2012.

[3] M. Dash, F. Chiellini, R. M. Ottenbrite, and E. Chiellini, "Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 8, pp. 981–1014, 2011.

[4] Y. Deng, B. A. Helms, and M. Rolandi, "Synthesis of pyridine chitosan and its protonic conductivity," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 53, no. 2, pp. 211–214, 2015.

[5] H. Vaghari, H. Jafarizadeh-Malmiri, A. Berenjian, and N. Anarjan, "Recent advances in application of chitosan in fuel cells," *Sustain. Chem. Process.*, vol. 1, no. 1, p. 1, 2013.

[6] P. K. Varshney and S. Gupta, "Natural polymer-based electrolytes for electrochemical devices: a review," *Ionics (Kiel).*, vol. 17, no. 6, pp. 479–483, 2011.

[7] A. El Kadib, "Chitosan as a sustainable organocatalyst: a concise overview," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 2, pp. 217–244, 2015.

[8] A. El Kadib and M. Bousmina, "Chitosan Bio-Based Organic–Inorganic Hybrid Aerogel Microspheres," *Chem. Eur. J.*, vol. 18, no. 27, pp. 8264–8277, 2012.

[9] R. Jayakumar, N. Selvamurugan, S. V Nair, S. Tokura, and H. Tamura, "Preparative methods of phosphorylated chitin and chitosan—An overview," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 43, no. 3, pp. 221–225, 2008.

[10] A. El Kadib, M. Bousmina, and D. Brunel, "Recent progress in chitosan bio-based soft nanomaterials," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 1, pp. 308–331, 2014.

[11] X.-F. Zheng, Q. Lian, and H. Yang, "Correction: Synthesis of chitosan–gelatin molecularly imprinted membranes for extraction of L-tyrosine," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 3, p. 2038, 2014.

[12] Z. Cui, Y. Xiang, and T. Zhang, "Investigation on proton conductivity behavior of sulfuric acid crosslinked chitosan membrane," *ACTA Chim. Sin. Ed.*, vol. 65, no. 17, p. 1902, 2007.

[13] M. Yamada and I. Honma, "Anhydrous proton conductive membrane consisting of chitosan," *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 14, pp. 2837–2841, 2005.

[14] C. S. Caetano *et al.*, "Esterification of free fatty acids over chitosan with sulfonic acid groups," *Chem. Eng. J.*, vol. 230, pp. 567–572, 2013.

[15] D. S. Kim, H. B. Park, Y. M. Lee, Y. H. Park, and J. Rhim, "Preparation and characterization of PVDF/silica hybrid membranes containing sulfonic acid groups," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 93, no. 1, pp. 209–218, 2004.

[16] Y.-F. Lin, C.-Y. Yen, C.-H. Hung, Y.-H. Hsiao, and C.-C. M. Ma, "A novel composite membranes based on sulfonated montmorillonite modified Nafion® for DMFCs," *J. Power Sources*, vol. 168, no. 1, pp. 162–166, 2007.

[17] M. Maréchal, C. Laberty-Robert, and S. Livi, "Hybrid Electrolytes," 2015.

[18] C. H. Rhee, H. K. Kim, H. Chang, and J. S. Lee, "Nafion/sulfonated montmorillonite composite: a new concept electrolyte membrane for direct methanol fuel cells," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 7, pp. 1691–1697, 2005.

[19] J. Xu, H. Cheng, L. Ma, H. Han, and Z. Wang, "Construction of a new continuous proton transport channel through a covalent crosslinking reaction between carboxyl and amino groups," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 24, pp. 10092–10103, 2013.

[20] S. Goswami, S. Klaus, and J. Benziger, "Wetting and absorption of water drops on Nafion films," *Langmuir*, vol. 24, no. 16, pp. 8627–8633, 2008.

[21] T. D. Gierke, G. E. Munn, and Fc. Wilson, "The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide-and small-angle x-ray studies," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 19, no. 11, pp. 1687–1704, 1981.

[22] H.-G. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth, and P. Hiller, "Nano structure of NAFION: a SAXS study," *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 10, pp. 1559–1563, 2001.

[23] G. Gebel, "Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution," *Polymer (Guildf).*, vol. 41, no. 15, pp. 5829–5838, 2000.

[24] M. Eikerling, A. A. Kornyshev, and U. Stimming, "Electrophysical properties of polymer electrolyte membranes: a random network model," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 50, pp. 10807–10820, 1997.

[25] P. Bébin, M. Caravanier, and H. Galiano, "Nafion®/clay-SO 3 H membrane for proton exchange membrane fuel cell application," *J. Memb. Sci.*, vol. 278, no. 1, pp. 35–42, 2006.

[26] B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, "Polyelectrolyte complexes of chitosan and poly (acrylic acid) as proton exchange membranes for fuel cells," *Macromolecules*, vol. 37, no. 6, pp. 2233–2239, 2004.

[27] H. Bai, H. Zhang, Y. He, J. Liu, B. Zhang, and J. Wang, "Enhanced proton conduction of chitosan membrane enabled by halloysite nanotubes bearing sulfonate polyelectrolyte brushes," *J. Memb. Sci.*, vol. 454, pp. 220–232, 2014.

[28] R. Kumar, C. Xu, and K. Scott, "Graphite oxide/Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 23, pp. 8777–8782, 2012.

[29] C. Felice, S. Ye, and D. Qu, "Nafion− montmorillonite nanocomposite membrane for the effective reduction of fuel crossover," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 4, pp. 1514–1519, 2010.

[30] A. Kelarakis, R. H. ALONSO, L. HUIQIN, E. Burgaz, L. Estevez, and E. P. Giannelis, "Nanohybrid nafion membranes for fuel cells," in *ACS symposium series*, vol. 1034, pp. 171–185, 2010.

[31] H. Zhang, C. Ma, J. Wang, X. Wang, H. Bai, and J. Liu, "Enhancement of proton conductivity of polymer electrolyte membrane enabled by sulfonated nanotubes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 2, pp. 974–986, 2014.

[32] A. Guimet, L. Chikh, A. Morin, and O. Fichet, "Strengthening of perfluorosulfonic acid ionomer with sulfonated hydrocarbon polyelectrolyte for application in medium-temperature fuel cell," *J. Memb. Sci.*, vol. 514, pp. 358–365, 2016.

[33] F. G. Üçtuğ and S. M. Holmes, "Characterization and fuel cell performance analysis of polyvinylalcohol–mordenite mixed-matrix membranes for direct methanol fuel cell use," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 24, pp. 8446–8456, 2011.

[34] J. F. Du, Y. Bai, W. Y. Chu, and L. J. Qiao, "The structure and electric characters of proton conducting chitosan membranes with various ammonium salts as complexant," *J. Polym. Sci. Part B Polym*. Phys., vol. 48, no. 8, pp. 880–885, 2010.

[35] O. Sel, A. Soules, B. Améduri, B. Boutevin, C. Laberty-Robert, G. Gebel, C. Sanchez, "Original Fuel Cell Membranes from Crosslinked Terpolymers via a 'Sol–gel' Strategy," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 7, pp. 1090–1098, 2010.

[36] R. Y. M. Huang, P. Shao, C. M. Burns, and X. Feng, "Sulfonation of poly (ether ether ketone)(PEEK): kinetic study and characterization," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, no. 11, pp. 2651–2660, 2001.

[37] A. D. Liyanage, J. P. Ferraris, I. H. Musselman, D. J. Yang, T. E. Andersson, D. Y. Son, K. J. Balkus, "Nafion-sulfonated dendrimer composite membranes for fuel cell applications," *J. Memb. Sci.*, vol. 392, pp. 175–180, 2012.

[38] K. Nakabayashi, K. Matsumoto, T. Higashihara, and M. Ueda, "Influence of Polymer Structure in Sulfonated Block Copoly (ether sulfone) Membranes for Fuel Cell Application," *Polym. J.*, vol. 41, no. 4, pp. 332–337, 2009.

[39] B. Yang and A. Manthiram, "Sulfonated poly (ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cells," *Electrochem. solid-state Lett.*, vol. 6, no. 11, pp. A229–A231, 2003.

[40] L. Gubler and G. G. Scherer, "A proton-conducting polymer membrane as solid electrolyte–function and required properties," in *Fuel Cells I*, Springer, 2008, pp. 1–14.

[41] O. Sel, L. T. T. Kim, C. Debiemme-Chouvy, C. Gabrielli, C. Laberty-Robert, H. Perrot, C. Sanchez, "Proton insertion properties in a hybrid membrane/conducting polymer bilayer investigated by ac electrogravimetry," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 7, pp. F69–F76, 2010.

[42] G. Sauerbrey, "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 155, no. 2, pp. 206–222, 1959.

[43] G. C. Abuin, M. C. Fuertes, and H. R. Corti, "Substrate effect on the swelling and water sorption of Nafion nanomembranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 428, pp. 507–515, 2013.

[44] P. Krtil, A. Trojánek, and Z. Samec, "Kinetics of water sorption in nafionthin films-quartz crystal microbalance study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 33, pp. 7979–7983, 2001.

[45] J. C. McKeen, Y. S. Yan, and M. E. Davis, "Proton conductivity in sulfonic acid-functionalized zeolite beta: effect of hydroxyl group," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 12, pp. 3791–3793, 2008.

[46] L. Rubatat, A. L. Rollet, G. Gebel, and O. Diat, "Evidence of elongated polymeric aggregates in Nafion," *Macromolecules*, vol. 35, no. 10, pp. 4050–4055, 2002.

[47] G. Gebel, S. Lyonnard, H. Mendil-Jakani, and A. Morin, "The kinetics of water sorption in Nafion membranes: A small-angle neutron scattering study," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 23, no. 23, p. 234107, 2011.

[48] T. Mochizuki, K. Kakinuma, M. Uchida, S. Deki, M. Watanabe, and K. Miyatake, "Temperature and Humidity Controlled SAXS Analysis of Proton-Conductive Ionomer Membranes for Fuel Cells," *ChemSusChem*, vol. 7, no. 3, pp. 729–733, 2014.

[49] P. Knauth and J. Schoonman, *Nanocomposites: ionic conducting materials and structural spectroscopies*. Springer Science & Business Media, 2007.

[50] S. J. Paddison and R. Paul, "The nature of proton transport in fully hydrated Nafion®," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 7, pp. 1158–1163, 2002.

[51] K.-D. Kreuer, "Proton conductivity: materials and applications," *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 610–641, 1996.

[52] Y. G. Jin, S. Z. Qiao, J. C. D. da Costa, B. J. Wood, B. P. Ladewig, and G. Q. Lu, "Hydrolytically stable phosphorylated hybrid silicas for proton conduction," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 16, pp. 3304–3311, 2007.

[53] J. Ramirez-Salgado, "Study of basic biopolymer as proton membrane for fuel cell systems," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 11, pp. 3766–3778, 2007.

[54] Y. Wan, K. A. M. Creber, B. Peppley, and V. T. Bui, "Ionic conductivity of chitosan membranes," *Polymer (Guildf).*, vol. 44, no. 4, pp. 1057–1065, 2003.

[55] Y. Liu, J. Wang, H. Zhang, C. Ma, J. Liu, S. Cao, X. Zhang, "Enhancement of proton conductivity of chitosan membrane enabled by sulfonated graphene oxide under both hydrated and anhydrous conditions," *J. Power Sources*, vol. 269, pp. 898–911, 2014.

[56] D. K. Paul, R. McCreery, and K. Karan, "Proton transport property in supported Nafion nanothin films by electrochemical impedance spectroscopy," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 14, pp. F1395–F1402, 2014.

[57] P. Choi, N. H. Jalani, and R. Datta, "Thermodynamics and proton transport in Nafion II. Proton diffusion mechanisms and conductivity," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 3, pp. E123–E130, 2005.

[58] M. Eikerling, A. A. Kornyshev, A. M. Kuznetsov, J. Ulstrup, and S. Walbran, "Mechanisms of proton conductance in polymer electrolyte membranes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 17, pp. 3646–3662, 2001.

[59] K.-D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, and M. Schuster, "Transport in proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4637–4678, 2004.

[60] I. Ressam, N Krins, C Laberty-Robert, M. Selmane, M. Lahcini, M. Raihane, A. El kadib, H. Perrot, O. Sel, "Sulfonic Acid Functionalized Chitosan as a Sustainable Component for Proton Conductivity Management in PEMs," *ChemistrySelect*, vol. 2, no. 8, pp. 2503–2511, 2017.

[61] O. Sel, L. To Thi Kim, C. Debiemme-Chouvy, C. Gabrielli, C. Laberty-Robert, and H. Perrot, "Determination of the diffusion coefficient of protons in Nafion thin films by ac-electrogravimetry," *Langmuir*, vol. 29, no. 45, pp. 13655–13660, 2013.

[62] I. Ressam, M. Lahcini, A. Belen Jorge, H. Perrot, O. Sel, "Correlation between the Proton Conductivity and Diffusion Coefficient of Sulfonic Acid Functionalized Chitosan and Nafion Composites via Impedance Spectroscopy Measurements", *IONICS*, 2017.

# Chapitre IV

# Élaboration et Caractérisation des Membranes Composites à base de Nafion/Nanotubes de Halloysite Fonctionnalisées

# Introduction

Dans les piles à combustibles à membrane échangeuse de protons (PEMFC), la membrane échangeuse de protons est le cœur de la cellule. En effet, comme cité précédemment les membranes communément utilisées dans les PEMFC sont des polymères perfluorés contenant des groupements de type acide sulfonique sur les chaînes latérales, tel que le Nafion. Toutefois, celles-ci présentent une diminution des performances à des températures supérieures à 100 °C du fait de la détérioration des propriétés mécaniques ainsi que de la diminution de la conductivité liée à l'humidité relative. En effet, pour un fonctionnement optimal de ces piles, il est nécessaire d'avoir une teneur en eau élevée afin de maintenir une conduction protonique satisfaisante. De plus, pour des températures supérieures à 80 °C, la conduction protonique du Nafion est souvent instable. En outre, de bonnes propriétés mécaniques, chimiques et thermiques sont nécessaires pour garantir une grande durée de vie du dispositif. L'introduction de particules inorganiques à caractère hydrophile est une possibilité pour conserver une bonne conductivité à des bas taux d'humidité. Dans ce cas, il est possible de maintenir des pressions en gaz raisonnables avec une humidité relative des gaz qui alimentant la pile modérée tout en conservant les propriétés thermomécaniques de la membrane.

Au cours de ces dernières décennies, l'attention s'est portée sur l'étude des matériaux hybrides organiques-inorganiques comme membranes de piles à combustible afin de pouvoir travailler à des températures élevées (près de 100 °C) grâce à des propriétés d'hydratation et thermomécaniques améliorées [1]. Ces systèmes composites sont en effet, basés sur une phase polymère organique conductrice protonique et une phase inorganique avec des propriétés de rétention d'eau améliorées. La famille des argiles qui ont une grande capacité de rétention d'eau est un bon candidat comme additif aux membranes organiques. La présence d'argile dans la matrice de Nafion a montré des gains significatifs au niveau des propriétés thermique et mécaniques [2] et a permis d'améliorer la rétention d'eau [3] dans les membranes nanocomposites résultantes.

En effet, ces argiles sont très efficaces comme additifs dans des électrolytes solides, utilisables dans les piles à combustible, en raison de leur dimension nanométrique, de leur bonne conductivité protonique, et de leur potentiel à réduire la perméabilité aux gaz [4]. En outre, plusieurs types d'argiles avec des structures différentes ont été utilisés dans ce sens.

Le groupe de Lin [5] a développé des membranes composites à base de Nafion et de Montmorillonite (MMT). Cette argile à structure lamellaire a subi une modification organique afin d'augmenter son affinité avec les polymères [6]. Ensuite, elle est fonctionnalisée avec de l'acide sulfonique afin d'améliorer la conductivité protonique et de réduire la perméabilité au méthanol par rapport à une membrane classique de Nafion. D'autres argiles de type fibreuse telles que la palygorskite [7] et la sépiolite [8] ont été ajoutées au Nafion. Celles-ci sont connues pour être hygroscopique et leur morphologie tubulaire permet d'améliorer la résistance mécanique de ces membranes composites. La palygorskite a déjà été utilisée en tant qu'additif pour le Nafion [7] et en comparaison avec la membrane de Nafion vierge, la membrane composite a montré plusieurs avantages : une meilleure capacité à absorber l'eau, une amélioration des propriétés mécaniques et une augmentation de la conductivité protonique à de très faibles taux d'humidité relative.

L'objectif de cette partie de mon travail de thèse a été d'élaborer des membranes hybrides à base de Nafion en y ajoutant des argiles minérales de structure tubulaires comme les halloysites (HNTs). Il s'agissait d'améliorer les propriétés physiques et chimiques de ces membranes afin d'augmenter la conductivité protonique. L'argile HNTs peut apparaître sous différentes formes selon les états de fonctionnalisation : à l'état natif (HNTs), aminés (HNTs-$NH_2$) et sulfonés (HNTs-$SO_3H$). Notons que l'ajout de ce type d'argile a déjà conféré à la membrane une conductivité protonique élevée en construisant de larges voies continues de conduction [9]. Ces additifs inorganiques ont conduit également à l'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques des membranes échangeuses de protons [10].

Dans ce travail, trois membranes composites distinctes (Nafion avec l'argile HNT (à l'état natif (HNTs), aminés (HNTs-$NH_2$) et sulfonés (HNTs-$SO_3H$)) ont été évaluées en termes de conductivité protonique à différents taux d'humidité relative (HR%) et à des températures de 30 °C et 80 °C. Elles ont été étudiées par diverses techniques de caractérisation afin de montrer que les propriétés physiques et électrochimiques de ces membranes sont améliorées et par conséquent, leurs performances en tant qu'électrolyte pour PEMFC.

# I. Modification des Nanotubes de Halloysite et l'utilisation comme additif membranaire

## I.1 Modification des HNTs avec les fonctions amines ($-NH_2$) et acides sulfoniques

L'argile de type Halloysite Nanotubes utilisée dans notre étude est un aluminosilicate. Elle est d'origine naturelle ayant généralement une morphologie tubulaire et extraite d'une mine appelé « Dragon » située au nord de l'Utah aux Etats Unis. Cela explique d'où vient son nom commercial « Argile Dragonite ». Elle est naturellement exfoliée et n'a pas à être séparée chimiquement. Dans ce cas aucune modification chimique n'est utilisée et donc, aucun problème de migration de produits chimiques n'aura lieu. La formule chimique d'HNTs peut être exprimée sous la forme $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. $nH_2O$, où $n$ est égal, respectivement à 2 ou 0 pour les états hydratés et déshydratés. Les propriétés typiques de notre argile HNTs sont : un diamètre intérieur entre 15 et 45 nm, un diamètre extérieur entre 50 et 70 nm, une longueur entre 0,2 et 2 µm ainsi qu'une Capacité d'Echange Cationique (CEC) de 11 meq/100g de produit.

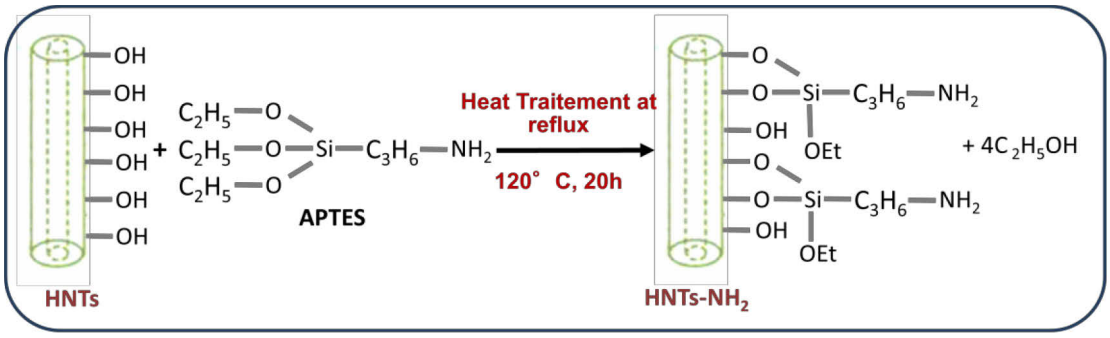
L'argile de type Halloysite Nanotubes a été utilisée de longue date comme « nanocharge » dans divers domaines de la recherche sur les matériaux nanocomposites. En raison de son excellente stabilité thermique et mécanique, elle est utilisée comme charge nanométrique pour fabriquer des nanocomposites à base de polymères.

Comme il existe dans le Nafion des fonctions acides sulfoniques, responsables de la conductivité protonique, nous avons songé à modifier dans un premier temps les nanotubes d'argile en leurs conférant ces mêmes fonctions acides sulfoniques et de les ajouter ensuite à la matrice Nafion. L'idée est d'améliorer la conductivité protonique de nos nanocomposites. Le processus de modification des HNTs est détaillé dans la partie expérimentale (Chapitre II-II.2) et est réalisé selon la procédure appliquée pour le greffage de matériaux à base de silice [11].

En effet, dans un premier temps il a fallu greffer les fonctions amines ($-NH_2$) par réaction entre les fonctions hydroxyles (-OH) existantes à la surface des d'HNTs et les groupements éthoxysilanes de l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) [12-13] (voir **Figure 1**, étape I).

Ensuite, le greffage des fonctions acides sulfoniques sur le HNTs s'effectue par réaction du propane sultone avec les fonctions amines greffés précédemment sur la surface de HNTs. En effet, les fonctions amines du HNTs modifié ouvrent facilement le propane sultone en le transformant en amine comportant des fonctions acides sulfoniques en bout de chaîne (voir **Figure 1**, étape II). L'introduction des fonctions acides sulfoniques au bout de la chaîne devrait permettre d'améliorer la conduction protonique de nos membranes nanocomposites, lorsque le HNT modifié est utilisé comme additif au sein de la matrice Nafion.

### i. Etape I : modification du HNTs en utilisant l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES)




### ii. Etape II : modification du HNTs-$NH_2$ par ouverture de cycle en utilisant le propane sultone (PS)

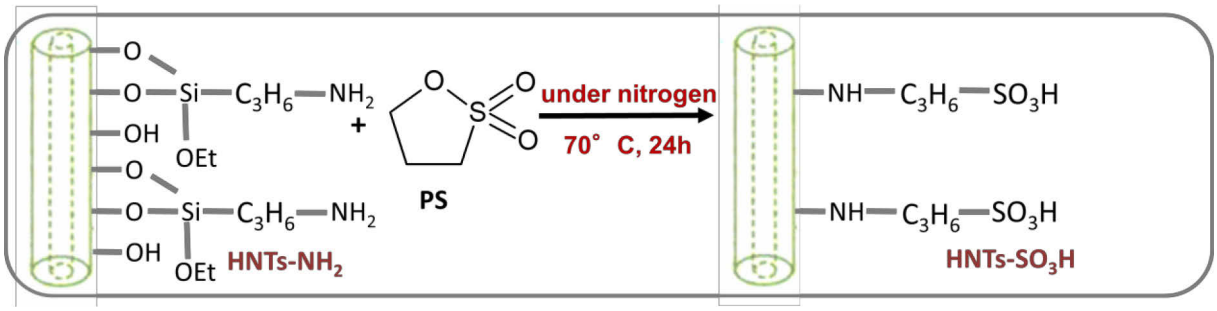



**Figure 1 :** Schéma réactionnel détaillant la modification d'HNTs en deux étapes résultant le HNTs-$NH_2$ et HNTs-$SO_3H$ qui seront utilisés comme additifs membranaires.

## I.2 Nanostructure et fonctionnalisation d'HNTs observée par microscope électronique en transmission (MET)

Les HNTs avant et après modification ont été observées par MET. La **Figure 2 et Figure 3** montrent des exemples d'images MET et leurs spectres EDX correspondant pour HNTs et HNTs-$SO_3H$.

La **Figure 2 (a-c)** révèle clairement que les argiles nanotubes natifs HNTs possèdent une structure tubulaire bien définie avec une longueur entre 100 et 500 nm. Elles présentent un diamètre interne et externe moyen de 20 nm et 50-60 nm respectivement. Après le processus de fonctionnalisation en deux étapes avec (i) APTES pour les fonctions -$NH_2$ et (ii) propane sultone (PS) pour les groupements sulfoniques, des changements évidents des nanotubes sont observés (**Figure 2 (c-f)**). Bien que la structure tubulaire soit généralement conservée sans destruction, des ponts apparaissent de manière transverse dans les nanotubes. Cette modification donne lieu à des mésopores de 10 nm à l'intérieur des nanotubes (**Figure 2-e et f**). Par conséquent, les dimensions des pores conduisent à des architectures hiérarchiques illustrées sur la **Figure 2-g**. Ces points de liaison « ponts » sont formés très probablement au cours de la première étape de fonctionnalisation des HNTs avec l'APTES. En outre, les HNTs sont constituées d'aluminosilicates qui se caractérisent par des fonctions -OH dites internes et externes qui peuvent réagir avec l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) pour former des ponts de silice fonctionnels. Les images MET suggèrent que cette réaction se produit de manière favorable avec les fonctions -OH internes d'HNTs (**Figure 2 e et f)**. Bien qu'il soit difficile de prédire la localisation exacte des groupements sulfoniques des HNTs-$SO_3H$, à l'étape II de la fonctionnalisation, les fonctions -$NH_2$ des ponts de silice peuvent être converties en groupements fonctionnels acide sulfonique. Cette voie proposée est décrite schématiquement sur la **Figure 2g** et n'exclut pas la fonctionnalisation sur la surface externe ou intérieure des nanotubes.

Les compositions élémentaires sont obtenues par EDX (à la fois en % massique et en % atomique) pour les argiles d'HNTs avant et après fonctionnalisation. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 1**. Il est à noter que la formule chimique du HNT natif peut être exprimée sous la forme $Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$. Les données de composition élémentaire pour l'oxygène, le silicium et l'aluminium ne peuvent donc pas être utilisées directement pour évaluer si la fonctionnalisation avec les groupements -$SO_3H$ est réussie ou non (la présence du cuivre dans les spectres EDX est due à la grille du MET).

Cependant, une augmentation du rapport Si sur Al a été observée pour les HNTs-$SO_3H$ (~ 5 %) ce qui peut suggérer que la réaction est réussie (**Tableau 1**). En outre, les résultats présentés dans le **Tableau 1** montrent l'absence du souffre pour les HNTs non modifiées, alors qu'une petite quantité de soufre dans les HNTs-$SO_3H$ est observée. La présence du soufre après l'étape II de la fonctionnalisation peut être considérée comme une indication de la réussite de la réaction entre les groupements -$NH_2$ d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) et le propane sultone (PS).

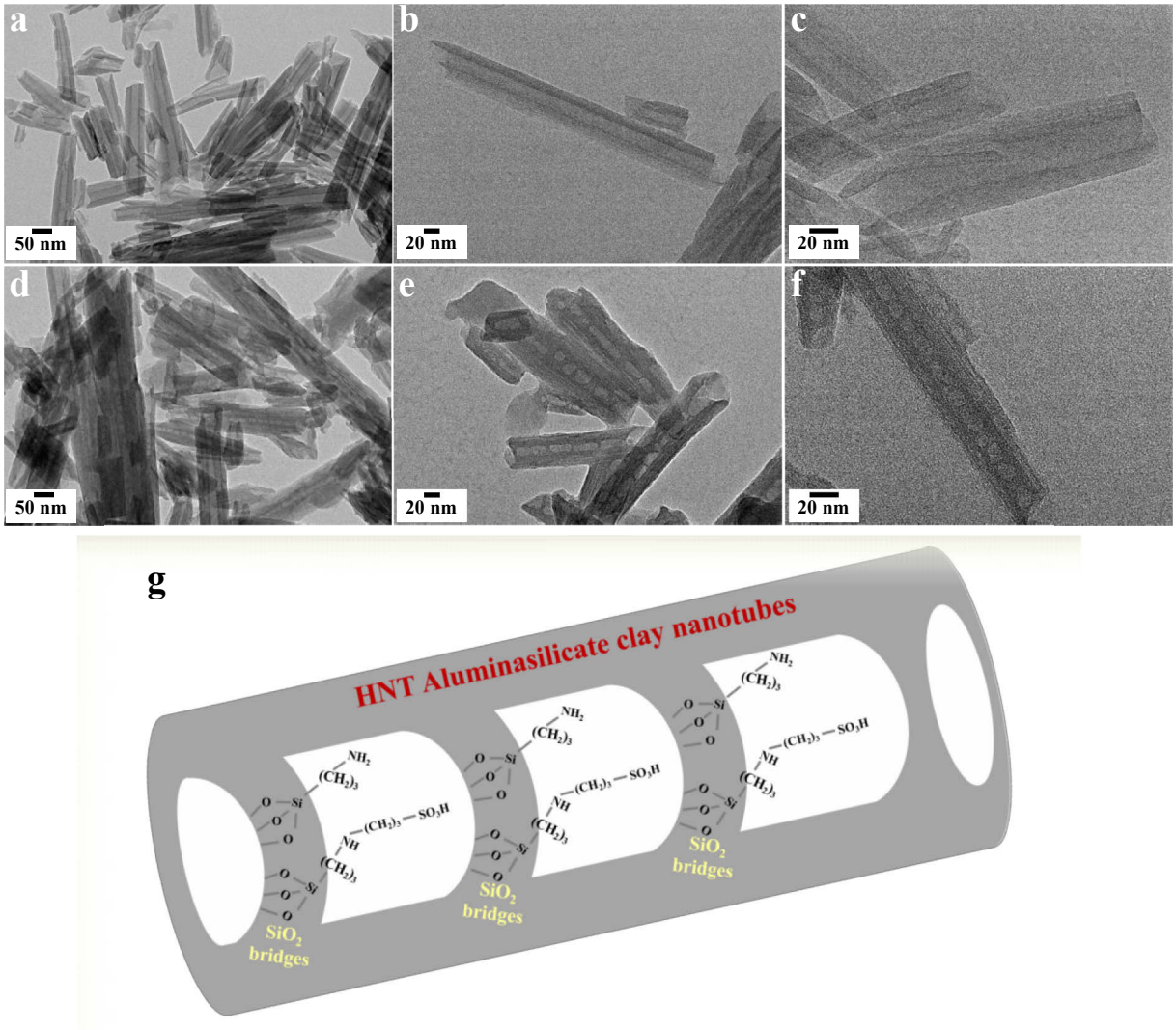



**Figure 2 :** Images MET de HNTs (a, b et c), HNTs-$SO_3H$ (d, e et f) et structure proposée pour les nanotubes d'aluminosilicate fonctionnalisés (HNTs-$SO_3H$) (g). Les groupements fonctionnels correspondant à l'étape I et à l'étape II de la fonctionnalisation sont présentés (groupements -$NH_2$ et -$SO_3H$).

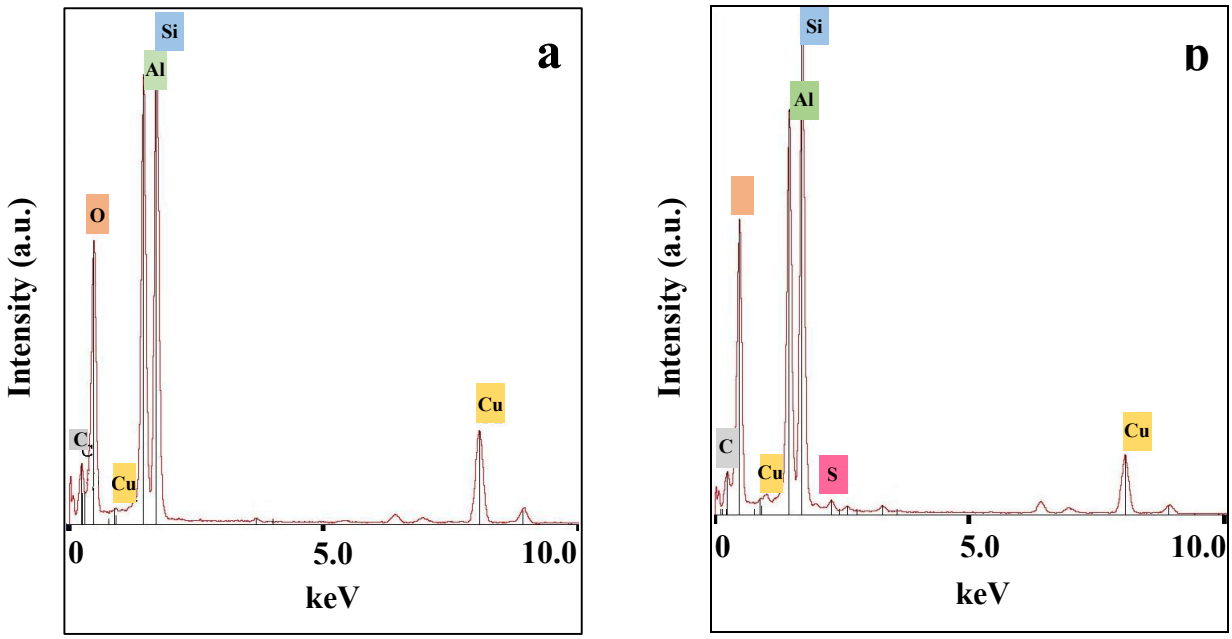



**Figure 3 :** Spectres EDX de (a) HNTs et (b) HNTs-$SO_3H$.

***Tableau 1.*** *Analyse élémentaire EDX (wt % et at %) d'HNTs et HNTs-$SO_3H$.*

| **Eléments** | **HNTs** | | **HNTs-$SO_3H$** | |
|---|---|---|---|---|
| | **wt%** | **at%** | **wt%** | **wt%** |
| **S** | 0 | 0 | 0,47 | 0,29 |
| **O** | 52 | 65,38 | 53 | 66,45 |
| **Si** | 23 | 16,73 | 23 | 16,88 |
| **Al** | 24 | 17,90 | 22 | 16,38 |
| **Rapport Si/Al** | 0,95 | 0,93 | 1,04 | 1,03 |

## I.3 Caractérisation d'HNTs natifs et fonctionnalisés par FTIR

Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été réalisées pour caractériser les nanotubes d'argiles HNTs à l'état natif et modifié par le 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) comprenant des groupements aminosiloxane (étape I, **Figure 1**) (HNTs-$NH_2$) ainsi que des groupements acides sulfonique après réaction de HNTs-$NH_2$ avec le propane sultone (PS) (étape II, **Figure 1**) (HNTs-$SO_3H$).

La **Figure 3** montre l'existence des groupements chimiques importants sur la structure tubulaire d'halloysite (HNTs). Des pics caractéristiques des argiles Halloysite natifs apparaissent. Ils correspondent à des bandes d'étirement perpendiculaire relatives à Si-O observées à 693 $cm^{-1}$, 754 $cm^{-1}$ et 1115 $cm^{-1}$ ainsi que la bande d'étirement plane Si-O vers 1030 $cm^{-1}$. Nous observons aussi la présence d'un pic à 910 $cm^{-1}$ caractéristique de la vibration de déformation O-H des groupements Al-OH interne [14-16].

Le pic qui apparait vers 468 $cm^{-1}$ est assigné à la déformation du groupement Si-O-Si présent sur les surfaces extérieures des tubes d'HNTs. Un autre pic est observé vers 545 $cm^{-1}$ et est attribué à la déformation Al-OH présent sur les surfaces internes des tubes, au niveau des bords des tubes et également sur les défauts de surface à l'extérieur des tubes. La large bande comprise entre 1630 $cm^{-1}$ et 3454 $cm^{-1}$ provient de l'eau adsorbée. Au final, les deux pics apparaissant à 3621 $cm^{-1}$ et 3695 $cm^{-1}$ sont assimilés respectivement à la bande d'étirement O-H des groupements hydroxyles internes et à la bande d'étirement O-H de la surface intérieure des groupements hydroxyles. Ces deux pics liés aux groupements -OH d'HNTs sont modifiés lors des étapes de fonctionnalisation. Cela nous indique que l'APTES (**Figure 1 (i)**) a bel et bien réagi avec les groupements -OH d'HNTs (**Figure 3a**).

Étant donné que le pic à 3621 $cm^{-1}$ (lié aux groupements hydroxyles internes) diminue d'intensité, l'APTES a probablement réagit de manière préférentielle avec les groupements –OH internes, ceci est en accord avec les observations MET et le schéma illustré à la **Figure 2 e, f et g**. Après fonctionnalisation des HNTs par l'APTES, nous remarquons aussi des changements dans les régions du spectre où les pics relatifs aux groupements $-NH_2$ devraient apparaître : (i) nous observons la disparition de la bande attribuée au groupement O-H libre située à 3454 $cm^{-1}$ et celle assimilée à O-H située à 1630 $cm^{-1}$ et (ii) bien que ce ne soit pas très évident, la large bande située à 3346 $cm^{-1}$ qui est attribuée à la vibration d'étirement asymétrique N-H et le pic à 1560 $cm^{-1}$ qui est attribuée à la bande de déformation du groupement amine ($-NH_2$) apparaissent (**Figure 3** HNTs-$NH_2$).

Toutes ces observations montrent indirectement que l'aminosilanisation d'HNTs est réussie. Concernant le spectre d'HNTs sulfoné (HNTs-$SO_3H$), il ne nous a pas permis d'observer les pics de vibration associés au groupement O=S=O de $-SO_3H$ qui devraient apparaitre à 1223, 1070, 1024 $cm^{-1}$ puisqu'ils sont masqués par le pic large et intense d'HNTs à 1030 $cm^{-1}$ [13] (**Figure 3b**).

Ce problème a également été observé dans le travail de Bai et al. [9] et l'augmentation de la valeur d'IEC (capacité d'échange ionique) du HNT-$SO_3H$ est considérée comme une indication de la fonctionnalisation des nanotubes avec l'acide sulfonique. La capacité d'échange ionique de nos différentes membranes composites sera discutée dans la partie IV.II-5 de ce chapitre.

Par ailleurs les argiles HNTs-$NH_2$et HNTs-$SO_3H$ montrent plus d'indication sur l'eau adsorbée (i.e. la bande à 3453 $cm^{-1}$), ce qui peut être bénéfique pour la conductivité du proton.

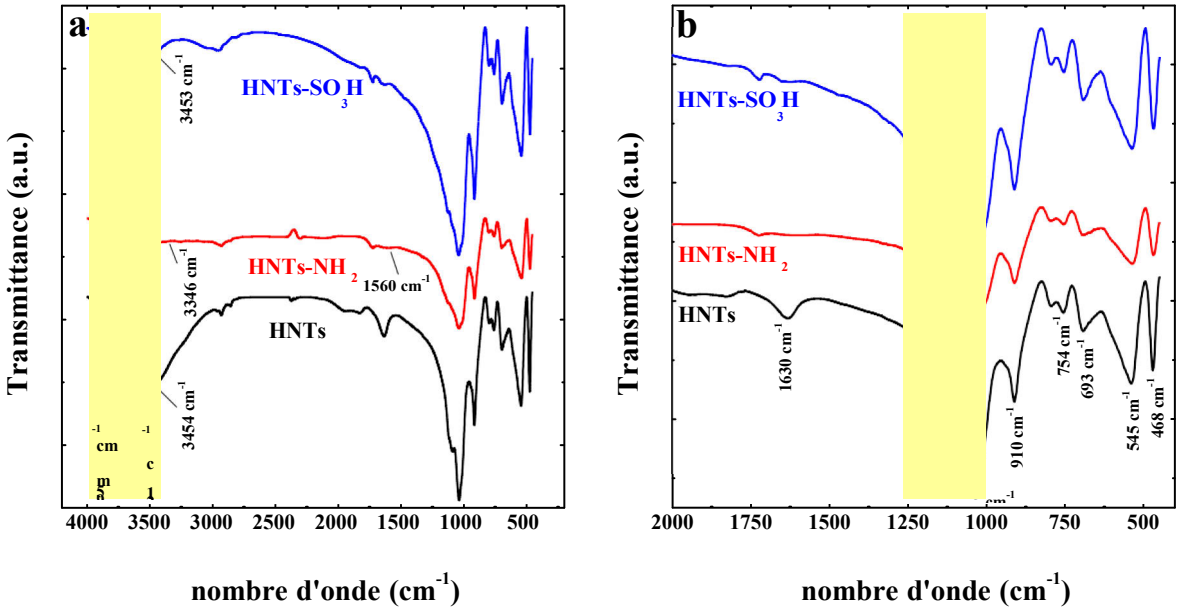



**Figure 3 :** Spectres IRTF d'argile HNTs avant et après modification (b) et le zoom d'une partie du spectre (a). La région en couleur dans (a) montre les bandes liées aux groupes -OH internes et externes d'HNTs et celui dans (b) correspond à la région -$SO_3H$ qui est masquée par les grandes et intenses bandes d'HNTs.

# II. Élaboration et caractérisation des membranes composites

## II.1 Préparation membrane composite à base de Nafion/HNTs natives ou modifiées

Une fois que l'argile Halloysite nanotubes a été modifiée, trois types de membranes composites à base de **Nafion/HNTs**, **Nafion/HNTs-$NH_2$** et **Nafion/HNTs-$SO_3H$** ont été préparées par la méthode « coulée évaporation » en suivant le mode opératoire décrit dans le chapitre II-II.2.2 Les images MEB des additifs membranaires (**HNTs**, **HNTs-$NH_2$** et **HNTs-$SO_3H$**) utilisés dans Nafion sont représentées sur la **Figure 4.**

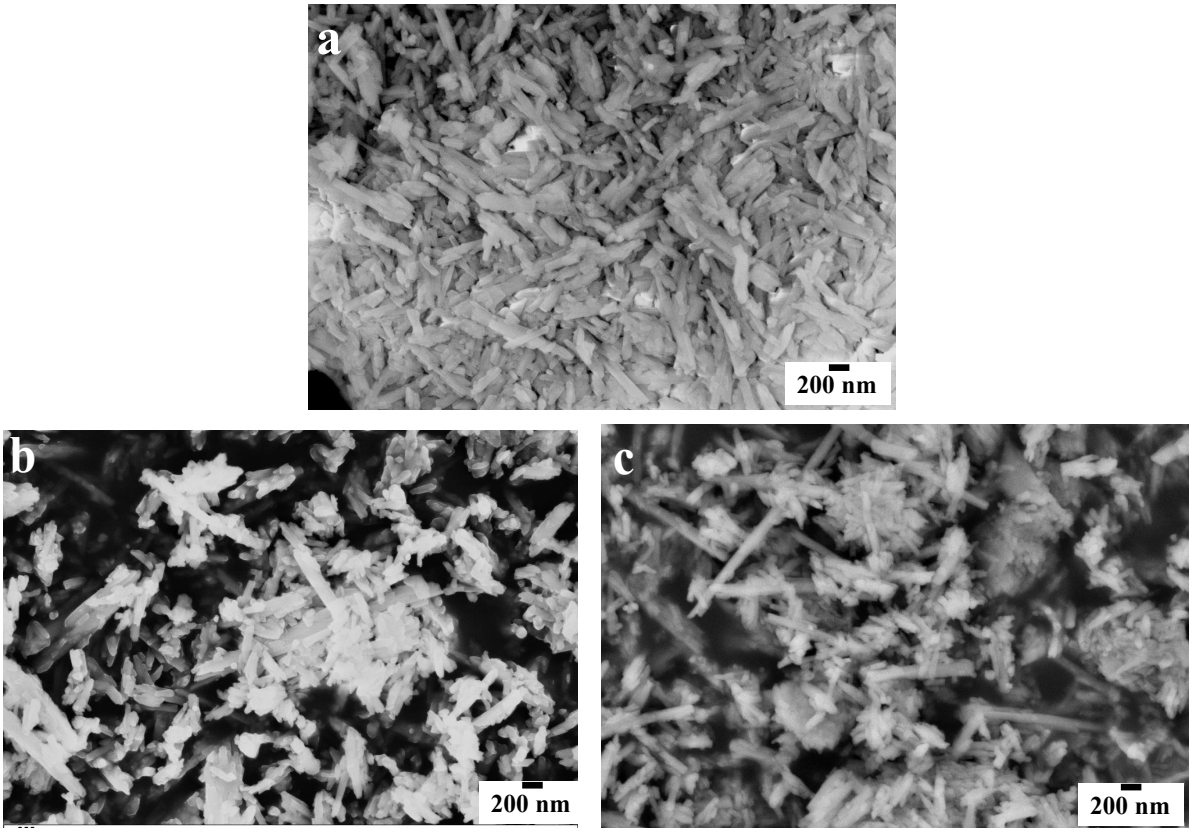



**Figure 4 :** Images des poudres à base d'HNTs par MEB (grossissement x50000) (a) HNTs, (b) HNTs-$NH_2$ et (c) HNTs-$SO_3H$.

Dans notre étude, les membranes composites contenant 5% en masse de **HNTs fonctionnalisé** ont montré les meilleures propriétés mécaniques. Lors de la suite de notre travail se sont celles qui ont été soumises à des analyses approfondies.

La **Figure 5** présente un cliché de la membrane composite à base de **Nafion + 5wt% HNTs-$SO_3H$**. La membrane est transparente, d'apparence homogène et flexible, et peuvent être préparées dans différentes dimensions et d'épaisseur. Ici, elle mesure une dizaine de microns d'épaisseur et peut être variée.

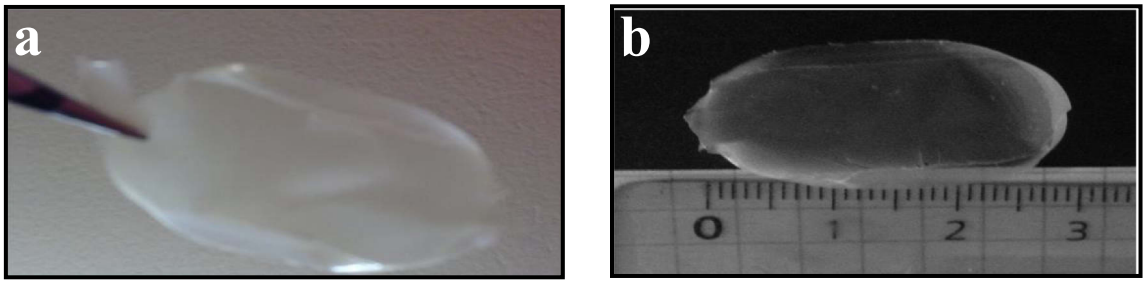



**Figure 5 :** Photo digitale des membranes composites Nafion + 5wt% HNTs-$SO_3H$ (a et b) synthétisée par « coulée-évaporation ».

## II.2 Morphologie des membranes par MEB

Les morphologies des membranes préparées sont observées au MEB et présentées en **Figure 6 et 7**. La **Figure 6** a révèle que la membrane de Nafion est dense, sans fissure ou granulation évidente. L'image de la surface de la membrane composite à base de Nafion + 5%wt HNTs-$SO_3H$ (**Figure 6b**) suggère que la surface de la membrane est dense et uniforme, sans défauts observables dans cette zone. Nous notons juste que la surface est légèrement rugueuse et présente de petites protubérances (**Figure 6c).** Cette observation est attribuée à la présence des nanotubes d'argiles. Un phénomène similaire a été observé en surface d'autres membranes remplies de nanotubes telles que des membranes composites à base de polyetherimide (PEI), de nanotubes d'argile modifié S-HNTs et de Nafion avec des charges de carbone comme additifs [16-18].

L'image en coupe transversale présentée en **Figure 7** révèle que les HNTs-$SO_3H$ conservent une structure tubulaire intacte. Cela doit permettre de conserver et améliorer la continuité des voies protoniques à l'intérieur de la matrice Nafion. Il est aussi possible de déduire que les argiles HNTs-$SO_3H$ affichent une bonne dispersion au sein de la matrice Nafion, sans trop agglomération de nanotubes. La présence des fonctions sulfoniques acides devrait aussi contribuer à cette bonne dispersion.

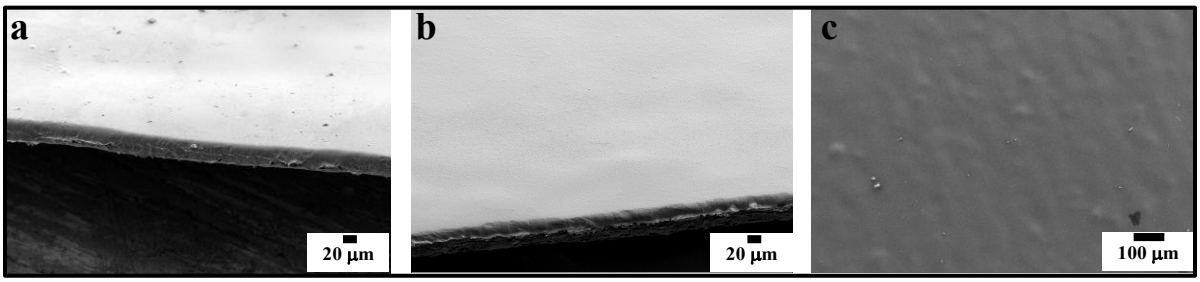



**Figure 6 :** Images de membranes obtenues par MEB (a) Surface et tranche d'une membrane Nafion, (b et c) Surface et tranche d'une membrane Nafion + 5wt% HNTs-$SO_3H$ avec différents grossissements.

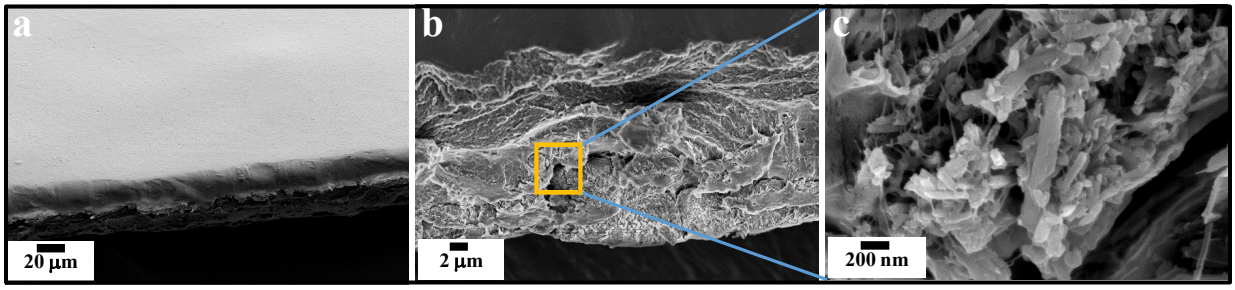



**Figure 7 :** Images de membranes obtenues par MEB (a) Surface et (b et c) tranche d'une membrane Nafion + 5wt% HNTs-$SO_3H$.

## II.3 Cartographie et analyse élémentaire EDX des membranes

Les analyses en microscopie électronique à balayage (MEB) couplées à la spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X (EDX) nous ont permis de déterminer à l'échelle micrométrique la distribution des différents éléments chimiques spécifiques de l'argile HNTs-$SO_3H$ au sein de la matrice polymère Nafion pour une membrane composite à base de Nafion + 5wt% HNTs-$SO_3H$ (**Figure 8**). En effet, nous remarquons une répartition homogène et uniforme des éléments caractérisant l'HNTs-$SO_3H$ tels que le silicium et l'aluminium ainsi que l'élément principal du Nafion qui est le Fluor (**Figure 8 (b, c et d)**).

La cartographie EDX de la membrane a démontré la présence de domaines granulaires riches en silicium et en aluminium (**Figure 8e et f**) et la répartition des domaines de la silice et de l'alumine dans la membrane était assez homogène, ce qui indique que le HNTs-$SO_3H$ est bien réparti au sein du Nafion.

Par rapport aux spectres EDX des poudres HNTs et HNTs-$SO_3H$ de la **Figure 3**, on peut constater la présence du fluor dans le Nafion + 5wt% HNTs et Nafion + 5wt% HNTs-$SO_3H$ **(Figure 9)** indiquant ainsi la formation des membranes composites.

En outre, nous déduisons à partir du spectre EDX (**Figure 9**) la présence du soufre dans la membrane composite. Cependant, il est difficile de distinguer entre le soufre provenant du Nafion et de l'HNT fonctionnalisé avec du -$SO_3H$.

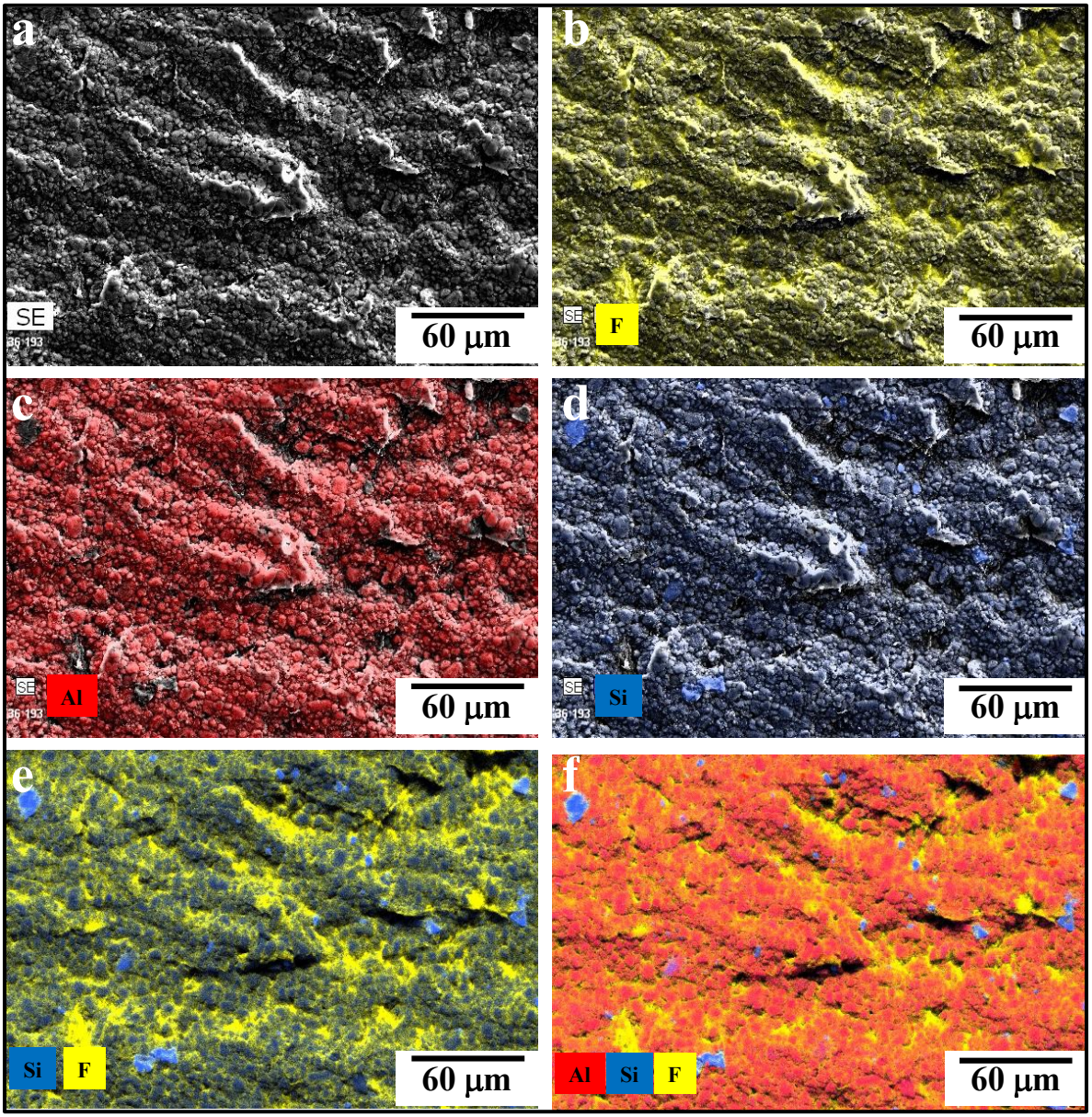



**Figure 8 :** Image obtenues par spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X de la membrane composite Nafion + 5wt% HNTs-$SO_3H$ (a-f).

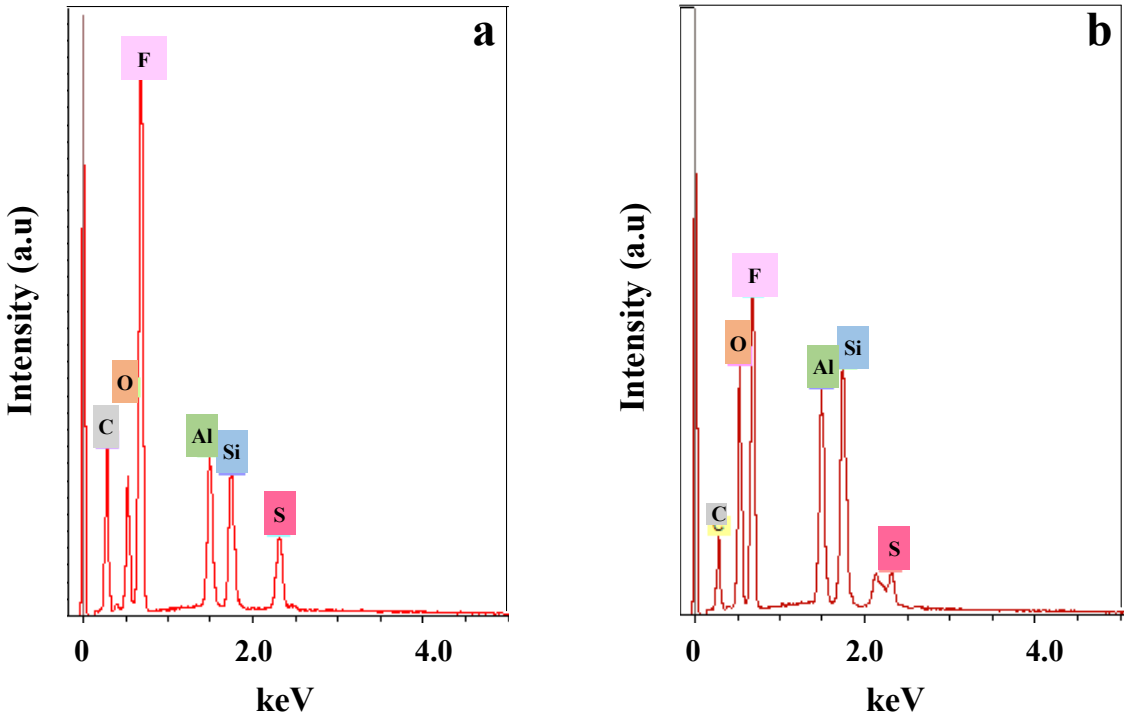



**Figure 9 :** Spectres EDX de la membrane composite (a) Nafion + 5wt% HNTs et Nafion + 5wt% HNTs-$SO_3H$ (b).

## II.4 Caractérisation des membranes composites par IRTF

Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ont été réalisées pour caractériser les membranes composites afin de les comparer avec la membrane Nafion natif et la poudre d'HNTs-$SO_3H$ (**Figure 10**). En ce qui concerne le spectre de référence du Nafion les bandes d'absorption qui apparaissent à 1142 et 1208 $cm^{-1}$ correspondent aux vibrations symétriques et asymétriques des groupements -$CF_2$ présents dans le squelette hydrophobe du fluorocarbone. Nous observons aussi la présence d'un pic à 1059 $cm^{-1}$ qui correspond à la bande d'étirement symétrique du groupe sulfonate. Le pic double à 969 et 982 $cm^{-1}$ est dû à la présence de deux liaisons éther (-C-O-C-) dans la chaîne latérale du Nafion [19]. Le spectre d'HNTs sulfonés (HNTs-$SO_3H$) a été discuté dans la section IV-I.3 précédente de ce chapitre et il a montré des pics caractéristiques correspondant aux nanotubes Halloysite. Le spectre de la membrane composite (Nafion + 5wt% HNTs-$SO_3H$) présente les signatures des deux composants Nafion et HNTs-$SO_3H$ (**Figure 10**) ce qui indique l'intégration réussie de l'HNTs modifiée au sein du Nafion.

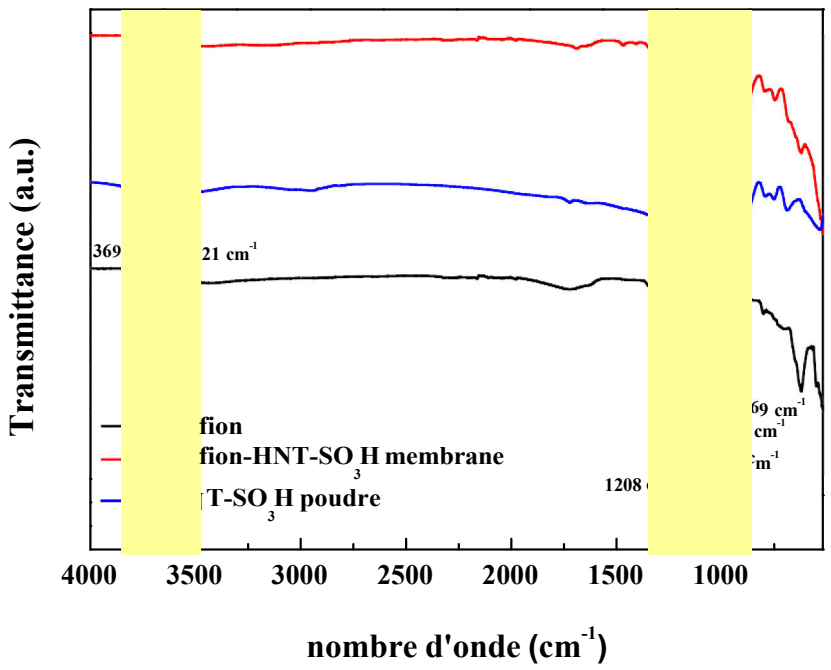



**Figure 10 :** Spectres IRTF de la membrane composite (Nafion + 5wt% HNTs-$SO_3H$) en comparaison avec la membrane native du Nafion et la HNTs-$SO_3H$ poudre.

## II.5 Structuration de l'argile au sein de la membrane Nafion par DRX

L'Halloysite naturelle a une structure et une composition similaire à la kaolinite (une espèce minérale composée de silicate d'aluminium) avec des couches unitaires séparées par des molécules d'eau comme il est présenté dans la **Figure 15** du chapitre I. Ainsi, l'Halloysite hydratée à une distance basale ($d_{001}$) de 10 Å au lieu de 7Å par rapport à la kaolinite. Cependant, l'Halloysite hydratée peut facilement se déshydrater, et se transformer en Halloysite déshydraté, avec un espacement basal de 7Å, comme la kaolinite [17]. Il est à rappeler que l'espacement d entre les plans cristallins a été calculé en utilisant l'équation de Bragg :

$$d = \frac{n\,\lambda}{2\,\sin\theta} \qquad \text{Eq. (IV. 3)}$$

Où n est un entier déterminé par l'ordre de réflexion, $\lambda$ est la longueur d'onde de la source de rayonnement à base de Cu ($\lambda$=1,54 Å) et θ est l'angle entre le rayon incident et les plans de diffusion.

La **Figure 11** montre les diffractogrammes de rayons X pour l'argile Halloysite native (HNTs) et à l'état modifié (HNTs-$NH_2$, HNTs-$SO_3H$). A ce niveau, il faut observer que le diffractogramme d'HNTs non modifié révèle un pic intense à 2θ = 12° ce qui correspond à la réflexion basale $d_{001}$ = 7,34 Å et à l'espace entre deux tubes concentriques d'HNTs.

Donc nous pouvons dire que l'argile HNTs utilisé dans cette étude est une Halloysite d'espace basale de 7Å et probablement sous une forme déshydratée (**Figure 11a**). La présence de la réflexion ($d_{020}$) à 2θ = 20° (4,4 Å) confirme également l'état déshydraté, qui est caractéristique de la forme tubulaire concentrique de Halloysite [20]. Après la fonctionnalisation, tous les échantillons présentent des profils DRX similaires (**Figure 11a**), ce qui indique que globalement la structure cristalline des HNT n'a pas été modifiée de manière significative. Cependant, nous remarquons que l'argile HNTs révèle un déplacement de la réflexion basale $d_{001}$ de 7,34 Å à (2θ = 12°) 7,24 Å (2θ = 12,20°) après modification chimique confirmant la contraction de l'espace basale d'HNTs. Ce léger changement s'explique par l'évacuation continue de l'eau des espaces entre les tubes concentriques. Ceci est en accord avec les observations de Wang *et al.* [21].

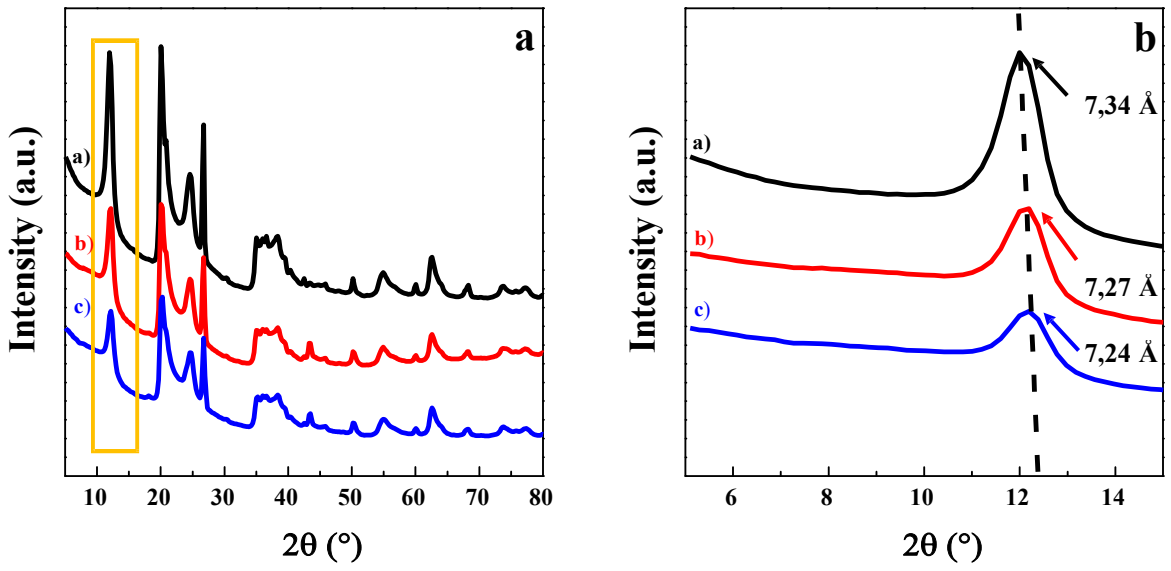



**Figure 11:** Diffractogrammes de rayons X de a) Argile Halloysite native (HNTs) b) Halloysite aminée (HNTs-$NH_2$) et c) Halloysite sulfonée (HNTs-$SO_3H$) (a) zoom

## II.6 Test de mouillabilité des membranes par mesures d'angle de contact

Comme nous l'avions détaillé auparavant la mesure d'angle de contact est réalisée à température ambiante en déposant une goutte d'eau comme solvant sur la surface de nos membranes échangeuses de protons. La **Figure 12** compare l'aptitude d'étalement de la goutte d'eau sur la surface de la membrane en fonction du temps entre les membranes Nafion + 5wt% HNTs, Nafion + 5wt% HNTs-$NH_2$, Nafion + 5wt% HNTs-$SO_3H$ et membrane Nafion native. A partir de la **Figure 12-a** nous déduisons que lorsque la goutte d'eau établie un contact avec la surface du Nafion, la goutte d'eau a été diffusée lentement dans la membrane Nafion et la valeur d'angle de contact de cette dernière est de 89° ± 5° et en prenant en considération les conditions de mesure nous pourrions déduire que la valeur obtenue est à peu près comparable à celle trouvée dans la littérature [22].

Concernant les membranes composites Nafion + 5wt% HNTs (**Figure 12-b**), Nafion + 5wt% HNTs-$NH_2$ (**Figure 12-c**), nous remarquons que leurs valeurs d'angles de contact sont respectivement de 89° ± 5° et 106° ± 5°. D'autre part, la goutte d'eau était tout à fait stable à la surface de la membrane composite Nafion + 5wt% HNTs-$SO_3H$, cette mesure nous a permis de voir que la goutte diffuse plus rapidement sous les mêmes conditions et l'angle de contact diminue pour atteindre une valeur de 85° ± 5° (**Figure 12-c**), ce qui signifie que l'ajout de HNTs-$SO_3H$ au Nafion augmente le caractère hydrophile de notre film.

Cette propriété aura un effet positif sur l'équilibre hydrophile/hydrophobe de la membrane composite qui peut être bénéfique pour une bonne conductivité protonique de la membrane.

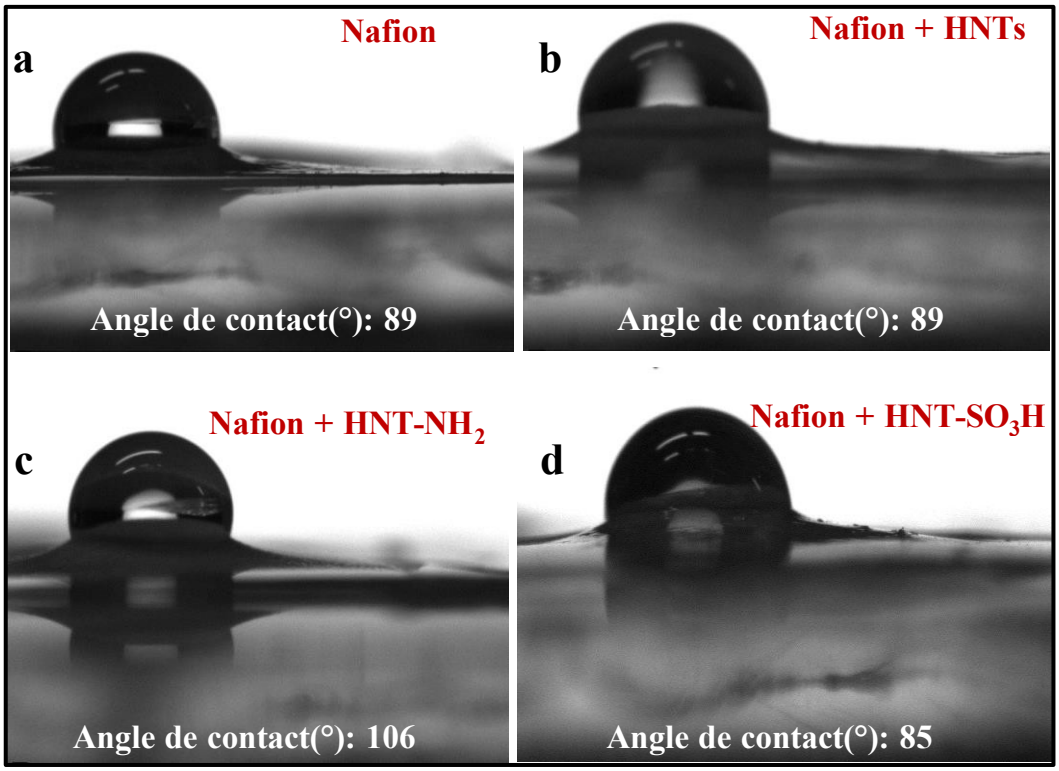



**Figure 12 :** Comparaison des angles de contact de membranes, (a) Nafion, (b) avec argile Halloysite native (HNTs), (c) avec Halloysite aminé (HNTs-$NH_2$) et (c) Halloysite sulfoné (HNTs-$SO_3H$) (5 % en masse).

## II.7 Mesure de conductivité protonique et d'énergie d'activation de la conduction protonique

La conductivité protonique est l'un des principaux paramètres évaluateurs des performances des membranes échangeuses de protons. La **Figure 13** représente la conductivité protonique des différentes membranes composites à base de Nafion + 5wt% HNTs, Nafion + 5wt% HNTs-$NH_2$ et Nafion + 5wt% HNTs-$SO_3H$ ainsi que le Nafion seul à deux températures, 30 °C, 80 °C et à différents taux d'humidité. La membrane de référence Nafion atteint respectivement une conductivité d'environ 17 $mS.cm^{-1}$ et 49 $mS.cm^{-1}$ à 30 °C et 80 °C à 90 % HR dans les conditions de ces mesures. Alors que l'incorporation de différentes HNTs natives ou modifiées dans le Nafion facilite le transport des protons conduisant ainsi à une conductivité deux fois plus élevée que celle du Nafion seul à 30 °C et à 90 % HR. En effet, les membranes Nafion + 5wt% HNTs, Nafion + 5wt% HNTs-$NH_2$ et Nafion + 5wt% HNTs-$SO_3H$ atteignent respectivement des conductivités de l'ordre de 36 $mS.cm^{-1}$, 37 $mS.cm^{-1}$ et 40 $mS.cm^{-1}$.

L'incorporation d'HNTs-$SO_3H$ révèle la conductivité la plus élevée indiquant un meilleur transport de protons (**Figure 13**). Ces résultats proviennent de la présence des nanotubes d'argile sulfonés au sein de la matrice Nafion. L'amélioration de la conductivité protonique que nous constatons en présence des HNTs-$SO_3H$ est probablement liée à la morphologie de l'additif fonctionnalisé (**Figure 2**). Les « ponts » créés au sein des nanotubes après l'étape de fonctionnalisation doivent faciliter la conduction protonique (**Figure 2-g**). Bien qu'il soit difficile de prédire la localisation exacte des groupements sulfoniques des HNTs-$SO_3H$, ils peuvent être soit en surface, soit à l'intérieur des nanotubes ou à la surface de ces « ponts ». Une fois l'additif HNTs-$SO_3H$ dispersé dans le Nafion, il va probablement se placer dans une région hydrophile de ce dernier. Les réseaux interconnectés créés agissent alors comme des voies continues pour mieux transporter les protons et ainsi donner de faibles valeurs de résistance ionique. Dans ce sens, nous notons que l'introduction d'HNTs-$SO_3H$ dans la matrice Nafion favorise le transport des protons au sein de la membrane composite à 80 °C et 90% HR. Cela se traduit par une conductivité protonique élevée d'environ 73 $mS.cm^{-1}$, soit 49 % supérieure à celle de la membrane Nafion pure mesurée dans les mêmes conditions.

En accord avec nos résultats, la littérature indique que l'addition d'HNTs à d'autres matrices telles que le Chitosane ou le SPEEK (les polyéthercétones sulfonées) améliore la conductivité protonique [9][23].

Par exemple, Haoqin et al. [23] montrent que l'ajout d'HNT sulfoné (S-HNTS) dans la matrice SPEEK présente respectivement une augmentation de 26 % et 44 % de la conductivité protonique à 25 °C et 80 °C sous 100 % HR par rapport à la membrane matrice SPEEK natif. D'autre part, Huijuan et al. [9] montrent que l'addition d'HNTs-$SO_3H$ à une matrice Chitosane conduit respectivement à une amélioration de 45 % et 75 % de la conductivité protonique à 25 °C et 80 °C à 100 % HR par rapport à la matrice chitosane pure. Des résultats ont été montrés dans ce sens dans les travaux précédents [9][23] sous de très haut taux d'humidité, mais aucun résultat n'apparait lorsque le taux est faible.

Dans notre travail, la conductivité protonique est améliorée lorsque le taux d'humidité est soit élevé et faible. Nous constatons d'ailleurs que la valeur de la conductivité protonique double dans la région à faible taux humidité (30-50 % HR) et à 80 °C (**Figure 13b**).

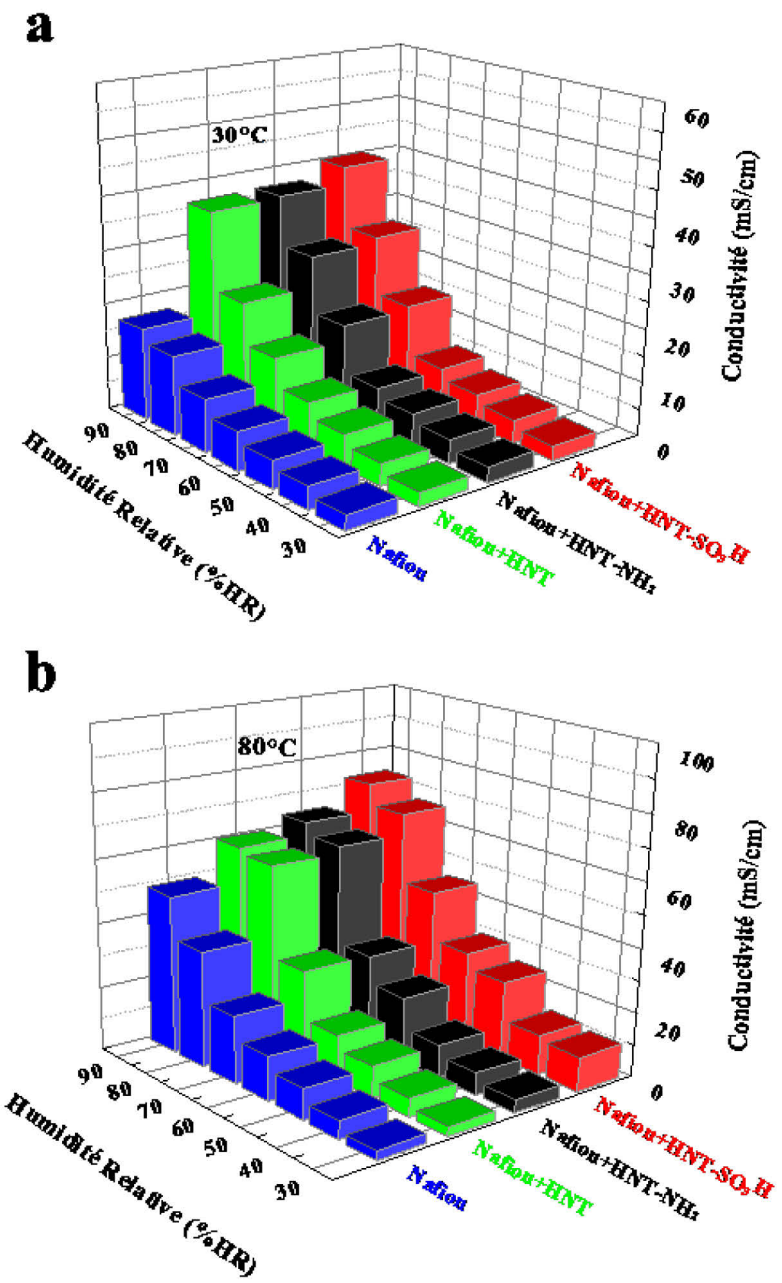



**Figure 13** : Comparaison de la conductivité protonique entre les membranes composites Nafion+ 5wt% HNTs, Nafion + 5wt% HNTs-$NH_2$, Nafion + 5wt% HNTs-$SO_3H$ et la membrane Nafion pur à 30 °C (a) et 80 °C (b) selon différents taux d'humidité (30 %-90 %) HR.

Nous avons étudié les propriétés de transport du proton à travers les membranes en déterminant l'énergie d'activation ($E_a$) qui est obtenue à partir des courbes de conductivité en fonction de la température à humidité fixe en utilisant l'équation d'Arrhenius : $\ln(\sigma)=\ln(\sigma_0)-\frac{E_a}{RT}$ où R vaut 8,314 J $K^{-1}$. $mol^{-1}$, σ est la conductivité protonique, $\sigma_0$ est le facteur pré-exponentiel, T est la température en degré K et $E_a$ est l'énergie d'activation.

Comme nous le voyons sur la **Figure 14**, toutes ces membranes présentent une conductivité qui augmente progressivement avec la température à 80 % d'humidité relative. Les valeurs d'énergie d'activation ($E_a$) des membranes Nafion et Nafion + 5wt% HNTs-$SO_3H$ ont été estimées respectivement à 0,23 eV (22 kJ $mol^{-1}$) et à 0,11 eV (10,57 kJ $mol^{-1}$). La valeur obtenue pour le Nafion seul dans notre étude est en bon accord avec celle obtenue dans la littérature pour le Nafion 117 à HR = 80 % [24]. En comparant ces valeurs, nous en déduisons que l'incorporation de l'argile HNTs-$SO_3H$ dans la matrice Nafion réduit notablement la valeur de $E_a$.

Le transport des protons dans la membrane du Nafion a été décrit comme une combinaison de différents mécanismes, soit la diffusion en surface, soit le Grotthuss ou le véhiculaire [25] [26]. Chaque mécanisme a une énergie d'activation propre et dépend de différents facteurs comme la teneur en eau du Nafion, les conditions environnementales locales et la nanostructure des polymères. Par conséquent, une variation dans la nanostructure, ainsi que dans le mécanisme de transport peuvent changer l'énergie d'activation. Nous notons que la valeur $E_a$ de la membrane composite (Nafion + 5wt% HNTs-$SO_3H$) est dans la limite inférieure de celle correspondant au mécanisme de type Grotthuss dont la valeur $E_a$ est comprise entre ~0.1 et ~0.4 eV [27]. Ceci indique que la présence de l'additif modifie le mécanisme dominant de la conduction protonique.

Ce comportement peut être attribué à la présence de groupements -$SO_3H$ supplémentaires dans les membranes composites qui ont une plus grande propension à retenir l'eau puis à limiter la dépendance de l'hydratation. Il n'est pas évident que dire quelle est le mécanisme de conduction dominant ; mais une énergie d'activation inférieure dans la membrane composite indique que le mécanisme de conduction en surface peut être éliminé. Ceci peut s'interpréter par la coexistence des deux modes de transport du protons de type Grotthuss et véhiculaire au sein de cette membrane composite [9] Toutefois, la contribution individuelle au mécanisme global diffère par rapport au Nafion natif.

Par conséquent, les membranes composites avec une valeur de $E_a$ inférieure à celle du Nafion montrent une amélioration de la conductivité protonique $\sigma_{H^+}$. Une valeur 2 fois plus élevée à chaque niveau d'humidité relative dans la plage de 30 % à 60 % (**Figure 13**) est obtenue. En outre, nous remarquons que la valeur réduite de l'énergie d'activation ($E_a$) ainsi que l'amélioration de la conductivité protonique de la membrane composite confirment un effet positif sur le transport du proton après l'ajout d'HNTs-$SO_3H$. Cela peut s'expliquer par l'interconnexion des canaux ioniques grâce aux groupements sulfoniques intégré dans les nanotubes : l'adsorption d'eau est facilitée et cela conduit à des chemins de transport ionique plus continus.

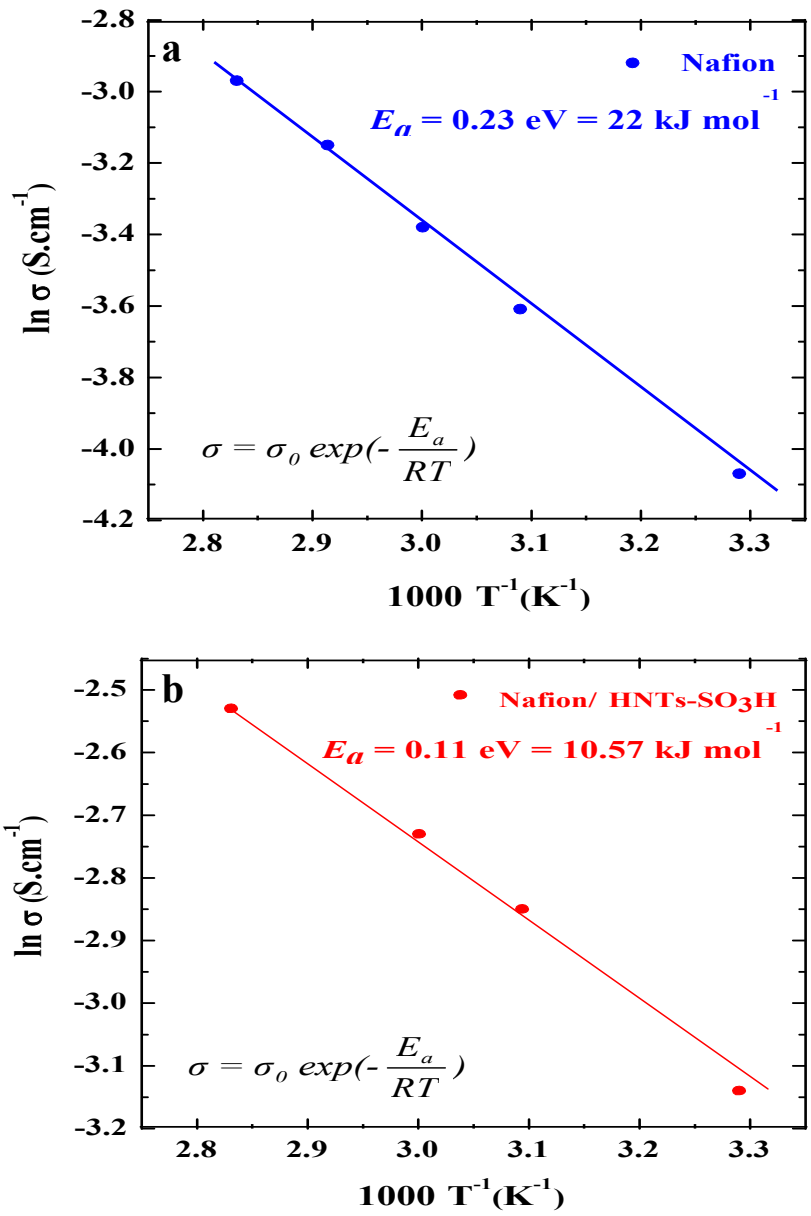



**Figure 14 :** Diagrammes d'Arrhenius de la conductivité protonique en fonction de la température des membranes (a) Nafion et (b) Nafion/HNTs- $SO_3H$ à 80 % RH.

## II.8 Capacité d'échange ionique de la membrane

Le nombre de groupements d'ions échangeables et de protons disponibles sont caractérisés par une grandeur notée CEI (Capacité d'Echange ionique). Celle-ci influence fortement le transport de protons au sein des membrane échangeuse de protons surtout dans le cas particulier du mécanisme de type Grotthuss [28]. Les valeurs de CEI sont mesurées par la méthode de titration classique comme détaillée dans le chapitre II-IV.2 et présenté dans le **Tableau 2**. Il est noté que la membrane de Nafion a une valeur de CEI de 0,90 $meq.g^{-1}$. Cependant, la présence de nanotubes d'HNTs dans la matrice Nafion améliore moyennement (ou dans le même ordre de grandeur) la valeur de CEI qui s'établit à 0,91 $meq.g^{-1}$.

Par contre, l'incorporation d'HNTs-$NH_2$ dans la matrice Nafion donne une valeur de 0,85 $meq.g^{-1}$. Cela s'explique en raison de la faible dissociation des protons ($H^+$). Dans des conditions identiques, la membrane composite à base de HNTs-$SO_3H$ possède la valeur la plus élevée de CEI qui s'établit à 1,04 $meq.g^{-1}$ (**Tableau 2)**. Cette valeur augmente de 14% par rapport à celle de la membrane Nafion pure. Néanmoins, la **Figure 13** nous révèle une légère augmentation de la conductivité protonique dans différentes conditions en présence des nanotubes d'argile HNTs et HNTs-$NH_2$ dans la matrice Nafion par rapport à la membrane Nafion toute seul. Par contre, sous les mêmes conditions de mesures nous remarquons que l'ajout d'HNTs-$SO_3H$ à la matrice Nafion montre une hausse surprenante de la conductivité protonique par rapport au Nafion. Toutefois, il convient de noter que l'amélioration de la conductivité lors de l'incorporation HNTs-$SO_3H$ est beaucoup plus élevée que l'augmentation de la CEI. Dans ce cas nous notons une amélioration de la conductivité protonique de 57% à 30°C et 33% à 80°C) tandis que la variation de la CEI est de 14% à température ambiante.

L'ensemble de ces analyses suggèrent que les nanotubes d'argiles sont modifiés avec succès et leur ajout confère à la membrane Nafion une mobilité protonique élevée, probablement due à des voies de transfert de protons plus continues.

***Tableau 2 :*** *Comparaison de la capacité d'échange ionique (CEI) et de la conductivité protonique de membranes Nafion et Nafion/HNTs modifiés ou non.*

| Type de membrane | Contenance (HNTs–X) (wt%) | $CEI_{exp}$ (meq $g^{-1}$) | $\sigma_{H^+}$(mS/cm) (30°C et 90%HR) | $\sigma_{H^+}$(mS/cm) (80°C et 90% HR) |
|---|---|---|---|---|
| **Nafion** | 0 | 0,90 | 17,0 | 49,0 |
| **Nafion / HNTs** | 5 | 0,91 | 6,3 | 59,9 |
| **Nafion / HNTs-$NH_2$** | 5 | 0,85 | 36,6 | 64,0 |
| **Nafion / HNTs-$SO_3H$** | 5 | 1,04 | 40,2 | 73,0 |

# Conclusions

Dans ce chapitre, nous nous sommes concentrés sur l'effet d'ajout d'additifs inorganiques sur la conductivité protonique des membranes composites à base de Nafion. L'additif inorganique choisi a une morphologie tubulaire (nanotubes de halloysite) conférant une surface spécifique élevée. Ces nanotubes ont été fonctionnalisées afin d'ajouter des caractéristiques similaires à celles qui existent dans le Nafion (telles que les groupements -$SO_3H$).

La fonctionnalisation de l'argile HNTs a été réalisée en deux étapes : dans la première étape nous obtiendrons une argile aminée (HNTs-$NH_2$) et dans la seconde étape une argile sulfonée (HNTs-$SO_3H$). Après l'étape de fonctionnalisation, nous avons observé des structures similaires à des « ponts » créés au sein des nanotubes qui doivent faciliter la conduction protonique (**Figure 2-g**). Bien qu'il soit difficile de prévoir une localisation exacte des groupements fonctionnels, ils peuvent être sur la surface intérieure ou extérieure des nanotubes ainsi que sur la surface des ponts formés à l'intérieur des nanotubes. Une fois l'additif HNTs-$SO_3H$ dispersé dans la matrice Nafion, nous avons noté que son introduction montre un transport des protons favorisé au sein de la membrane composite à 80 °C et 90 % HR. Cela se traduit par une conductivité protonique élevée d'environ 73 $mS.cm^{-1}$, soit 49 % supérieure à celle de la membrane Nafion pure mesuré dans les mêmes conditions. En plus, la conductivité protonique est améliorée que ce soit à des taux d'humidité est élevé ou faible. D'ailleurs, nous avons constaté que la valeur de conductivité protonique double dans la région à faible humidité (30 % -50 %) et à 80 °C (**Figure 13-b**).

Nous avons aussi étudié les propriétés de transport des protons à travers les membranes en déterminant l'énergie d'activation ($E_a$). L'énergie d'activation ($E_a$) des membranes Nafion et Nafion + 5wt% HNTs-$SO_3H$ ont été estimées respectivement à 0,23 eV (22 kJ $mol^{-1}$) et à 0,11 eV (10,57 kJ $mol^{-1}$).

La valeur réduite de l'énergie d'activation ($E_a$) ainsi que l'amélioration de la conductivité protonique de la membrane composite confirment un effet positif sur le transport du proton après l'ajout d'HNTs-$SO_3H$. Cela peut s'expliquer par l'interconnexion des canaux ioniques grâce aux groupements sulfoniques intégrés dans les nanotubes : l'adsorption d'eau est facilitée et cela conduit à des chemins de transport ionique plus continus.

# Références bibliographiques

[1] Y. M. Kim, S. H. Choi, H. C. Lee, M. Z. Hong, K. Kim, and H.-I. Lee, "Organic–inorganic composite membranes as addition of SiO2 for high temperature-operation in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs)," Electrochim. Acta, vol. 49, no. 26, pp. 4787–4796, 2004.

[2] M.-K. Song, S.-B. Park, Y.-T. Kim, K.-H. Kim, S.-K. Min, and H.-W. Rhee, "Characterization of polymer-layered silicate nanocomposite membranes for direct methanol fuel cells," Electrochim. Acta, vol. 50, no. 2, pp. 639–643, 2004.

[3] R. Gosalawit, S. Chirachanchai, S. Shishatskiy, and S. P. Nunes, "Krytox–Montmorillonite–Nafion® nanocomposite membrane for effective methanol crossover reduction in DMFCs," Solid State Ionics, vol. 178, no. 29, pp. 1627–1635, 2007.

[4] R. H. Alonso, L. Estevez, H. Lian, A. Kelarakis, and E. P. Giannelis, "Nafion–clay nanocomposite membranes: morphology and properties," Polymer (Guildf)., vol. 50, no. 11, pp. 2402–2410, 2009.

[5] Y.-F. Lin, C.-Y. Yen, C.-H. Hung, Y.-H. Hsiao, and C.-C. M. Ma, "A novel composite membranes based on sulfonated montmorillonite modified Nafion® for DMFCs," J. Power Sources, vol. 168, no. 1, pp. 162–166, 2007.

[6] C. Chou, M. Chiang, and J. Lin, "Unusual Intercalation of Cationic Smectite Clays with Detergent-Ranged Carboxylic Ions," Macromol. Rapid Commun., vol. 26, no. 23, pp. 1841–1845, 2005.

[7] F. Xu, S. Mu, and M. Pan, "Mineral nanofibre reinforced composite polymer electrolyte membranes with enhanced water retention capability in PEM fuel cells," J. Memb. Sci., vol. 377, no. 1, pp. 134–140, 2011.

[8] C. Beauger, G. Lainé, A. Burr, A. Taguet, B. Otazaghine, and A. Rigacci, "Nafion®–sepiolite composite membranes for improved proton exchange membrane fuel cell performance," J. Memb. Sci., vol. 430, pp. 167–179, 2013.

[9] H. Bai, H. Zhang, Y. He, J. Liu, B. Zhang, and J. Wang, "Enhanced proton conduction of chitosan membrane enabled by halloysite nanotubes bearing sulfonate polyelectrolyte brushes," J. Memb. Sci., vol. 454, pp. 220–232, 2014.

[10] W. Zhang, M. K. S. Li, P.-L. Yue, and P. Gao, "Exfoliated Pt-clay/Nafion nanocomposite membrane for self-humidifying polymer electrolyte fuel cells," Langmuir, vol. 24, no. 6, pp. 2663–2670, 2008.

[11] P. Yuan, P. D Southon, Z. Liu, M. E. R. Green, J. M. Hook, S. J. Antill, C. J. Kepert, "Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ-aminopropyltriethoxysilane," J. Phys. Chem. C, vol. 112, no. 40, pp. 15742–15751, 2008.

[12] V. Vergaro, E. Abdullayev, Y. M. Lvov, A. Zeitoun, R. Cingolani, R. Rinaldi, S. Leporatti, "Cytocompatibility and uptake of halloysite clay nanotubes," *Biomacromolecules*, vol. 11, no. 3, pp. 820–826, 2010.

[13] L. L. Li, S. H. Chen, W. J. Ma, Y.H. Cheng, Y. P. Tao, T. Z. Wu, W. P. Chen, Z. Zhou, M. F. Zhu, "A novel reduced graphene oxide decorated with halloysite nanotubes (HNTs-d-rGO) hybrid composite and its flame-retardant application for polyamide! 6.," *Express Polym. Lett.*, vol. 8, no. 6, 2014.

[14] A. Riza Erdogan, I. Kaygusuz, and C. Kaynak, "Influences of aminosilanization of halloysite nanotubes on the mechanical properties of polyamide-6 nanocomposites," *Polym. Compos.*, vol. 35, no. 7, pp. 1350–1361, 2014.

[15] Y. Zhang, Y. Xie, A. Tang, Y. Zhou, J. Ouyang, and H. Yang, "Precious-metal nanoparticles anchored onto functionalized halloysite nanotubes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 13, pp. 5507–5514, 2014.

[16] S. A. Hashemifard, A. F. Ismail, and T. Matsuura, "Mixed matrix membrane incorporated with large pore size halloysite nanotubes (HNT) as filler for gas separation: experimental," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 359, no. 2, pp. 359–370, 2011.

[17] S. Barrientos-Ramírez, G. M. de Oca-Ramírez, E. V Ramos-Fernández, A. Sepúlveda-Escribano, M. M. Pastor-Blas, and A. González-Montiel, "Surface modification of natural halloysite clay nanotubes with aminosilanes. Application as catalyst supports in the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 406, no. 1, pp. 22–33, 2011.

[18] X. Li, F. Feng, K. Zhang, S. Ye, D. Y. Kwok, and V. Birss, "Wettability of Nafion and Nafion/Vulcan carbon composite films," *Langmuir*, vol. 28, no. 16, pp. 6698–6705, 2012.

[19] N. Ramaswamy, M. Arruda, W. Wen, N. Hakim, M. Saha, A. Gulla, S. Mukerjee, "Enhanced activity and interfacial durability study of ultra low Pt based electrocatalysts prepared by ion beam assisted deposition (IBAD) method," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 26, pp. 6756–6766, 2009.

[20] E. Abdullayev, A. Joshi, W. Wei, Y. Zhao, and Y. Lvov, "Enlargement of halloysite clay nanotube lumen by selective etching of aluminum oxide," *ACS Nano*, vol. 6, no. 8, pp. 7216–7226, 2012.

[21] P. Sun, G. Liu, D. Lv, X. Dong, J. Wu, and D. Wang, "Effective activation of halloysite nanotubes by piranha solution for amine modification via silane coupling chemistry," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 65, pp. 52916–52925, 2015.

[22] H. M. Yu, C. Ziegler, M. Oszcipok, M. Zobel, and C. Hebling, "Hydrophilicity and hydrophobicity study of catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 7, pp. 1199–1207, 2006.

[23] H. Zhang, C. Ma, J. Wang, X. Wang, H. Bai, and J. Liu, "Enhancement of proton conductivity of polymer electrolyte membrane enabled by sulfonated nanotubes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 2, pp. 974–986, 2014.

[24] G. Blumenthal, M. Cappadonia, and M. Lehmann, "Investigation of the proton transport in nafion® membranes as a function of direction, temperature and relative humidity," *Ionics (Kiel).*, vol. 2, no. 2, pp. 102–106, 1996.

[25] P. Knauth and J. Schoonman, *Nanocomposites: ionic conducting materials and structural spectroscopies*. Springer Science & Business Media, 2007.

[26] S. J. Paddison and R. Paul, "The nature of proton transport in fully hydrated Nafion®," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 7, pp. 1158–1163, 2002.

[27] Y. G. Jin, S. Z. Qiao, J. C. D. da Costa, B. J. Wood, B. P. Ladewig, and G. Q. Lu, "Hydrolytically stable phosphorylated hybrid silicas for proton conduction," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 16, pp. 3304–3311, 2007.

[28] C. Zhao, H. Lin, K. Shao, X. Li, H. Ni, Z. Wang, H. Na, "Block sulfonated poly (ether ether ketone) s (SPEEK) ionomers with high ion-exchange capacities for proton exchange membranes," *J. Power Sources*, vol. 162, no. 2, pp. 1003–1009, 2006.

# Conclusion générale et persepectives

# Conclusion générale et persepectives

A l'heure actuelle, la membrane polymère est considérée comme un des verrous qui empêche un large développement des piles à combustible à membrane échangeuse de protons. Des progrès notables sont particulièrement attendus sur les matériaux constituant le cœur de pile, avec notamment la nécessité de developper de nouvelles membranes d'électrolyte alternatives au Nafion. Il s'agit de gagner en termes de performance, de longevité, de faible coût et d'un meilleur fonctionnement à des bas taux d'humidité. Des études antérieures proposent plusieurs alternatives aux membranes perfluorées classiques : des membranes à base de polymères linéaires aromatiques sulfonés ou hybrides ont fait l'objet d'une attention particulière. Bien que certains d'entre elles possèdent de bonnes propriétés conductrices, d'autres présentent un taux de gonflement excessif à l'eau ce qui limite leur utilisation en tant que membrane de PEMFC.

L'objectif de cette étude consistait à synthétiser et à évaluer les performances électrochimiques de membranes composites à base de Nafion. Ce polymère de base a été associé à des charges organiques comme un biopolymère issu de la biomasse, le chitosane sulfoné ($CS\text{-}SO_3H$) ou bien des charges inorganiques comme des argiles naturelles biocompatibles de structure tubulaire Halloysite sulfonée ($HNT\text{-}SO_3H$).

Dans cette optique, les membranes composites fluorées ont été élaborées par la méthode dite coulée-évaporation, après avoir procéder dans un premier temps à la sulfonation du chitosane afin d'améliorer la propriété de conduction protonique de Nafion. La fonctionnalisation (sulfonation) du chitosane est réalisée en présence d'acide sulfosuccinique, afin de générer les fonctions acides sulfoniques.

En ce qui concerne l'argile Halloysite, la sulfonation est plus compliquée car réalisée en deux étapes. En effet, dans un premier temps il a fallu greffer les fonctions amines ($-NH_2$) par réaction entre les fonctions hydroxyles (-OH) d'HNTs et les groupements éthoxysilanes de l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Ensuite, le greffage des fonctions acides sulfoniques sur le HNTs s'effectue par réaction du propane sultone avec les fonctions amines greffées précédemment sur d'HNTs.

Des caractérisations par spectroscopie infrarouge et microscope électronique à transmission ou à balayage associés à la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) ont confirmé la modification des charges additives, notamment la présence des fonctions sulfoniques acides dans les membranes composites obtenues.

L'introduction d'un polymère biodégradable comme le chitosane modifié dans la matrice Nafion améliore les performances de la membrane pour un cout de revient réduit. Les nouvelles membranes composites Nafion+5wt% CS-$SO_3H$ présentent des caractéristiques électrochimiques prometteuses du fait que celles-ci contribuent à l'amélioration de la conduction des protons et à l'équilibre des propriétés hydrophobe/hydrophile de la membrane. D'une manière plus précise, les résultats montrent que les membranes à base de Nafion+ 5wt% CS-$SO_3H$ présentent une conductivité protonique au moins 2 fois plus élevée que celle du Nafion pur à différents taux d'humidité et à différentes températures (30°C et 80°C). Ajouter à cela ces membranes ont montré une faible énergie d'activation sans augmenter significativement la valeur de CEI. Cette amélioration indique que le transport des protons est facilité en présence des groupements -$SO_3H$ au sein du chitosane. Cela montre que l'ajout d'additif est important pour la gestion de la conduction protonique notamment à bas taux d'humidité.

L'incorporation de l'argile halloysite à l'état natif ou modifiée au sein de la matrice Nafion participe à l'augmentation de la nature hygroscopique des membranes composites ce qui influence positivement la conduction du proton. La présence des nanotubes d'argiles permet de créer des voies de transport de protons plus continues au sein de la membrane composite. De plus, l'ajout de nanotubes d'argile présente une amélioration notable de la conductivité protonique à différents taux d'humidité et à différentes températures (30°C et 80°C). Par exemple l'ajout de l'argile HNTs-$SO_3H$ permet d'atteindre une conductivité protonique élevée d'environ 73 $mS.cm^{-1}$, soit 49 % supérieure à celle de la membrane Nafion pure mesuré dans les mêmes conditions. En plus, la conductivité protonique est améliorée que ce soit à des taux d'humidité est élevé ou faible. D'ailleurs, nous avons constaté que la valeur de conductivité protonique double dans la région à faible humidité (30 % -50 %) et à 80 °C

En bilan, l'ajout de charges sulfonées organiques ou inorganiques à la matrice Nafion permet d'améliorer significativement les propriétés physico-chimiques, mécaniques et les performances électrochimiques des membranes composites comparativement au Nafion pur.

Au vu des résultats précédents, une étude préliminaire a été menée dans une configuration de type pile avec ces membranes composites. Il en ressort une amélioration des performances à bas tôt d'humidité ainsi qu'une bonne étanchéité de ces membranes.

L'ensemble de ces résultats est prometteur et ouvre un champ de perspectives important pour l'élaboration d'autres membranes composites, en se basant cette fois ci sur l'utilisation de composés ternaires. Quelques essais préliminaires ont été entamés pour de nouvelles membranes à base de nanocomposite Chitosane/Montmorillonite (MMT) et Nafion ou bien et Nafion ainsi que Chitosane/$Al_2O_3$ et Nafion. Dans un premier temps, elles ont été étudiées en termes de conductivité, d'où la suite de nos travaux se focalisera sur une étude plus approfondie comprenant l'ensemble des études structurale ainsi les différentes techniques électrochimiques.

# Étude préliminaire sur des membranes composites ternaires et perspectives de ce travail de thèse

# I. Membrane Nafion associé au nanocomposite MMT-CS

L'idée d'incorporer de la montmorillonite (MMT) dans des polymères est née au début des années 90 avec son incorporation dans des matrices polyamide 6-6 au centre de recherche de Toyota [1]. Afin d'améliorer les propriétés mécaniques/thermiques de ces membranes, il a été décidé d'ajouter le chitosane à la MMT et de réaliser des membranes ternaires de Nafion.

## I.1 Modification de la montmorillonite avec du chitosane

4 g de chitosane (CS) et 196 ml de solution à 2 % v/v d'acide acétique/eau sont placés dans un ballon de 250 ml munit d'un agitateur magnétique. Après agitation jusqu'à dissolution totale du chitosane, nous ajoutons à la solution 2,5 g d'argile MMT préalablement dispersée par ultrasons dans 100 ml d'eau distillée. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 24 h à 60 °C. Le produit de la réaction CS-MMT est ensuite lavée par des cycles de centrifugation-redispersion (4000 tours.min$^{-1}$ pendant 15min) avec de l'eau distillées jusqu'à un pH neutre avant d'être séchée sous cloche à vide à 60 °C pendant 48 heures. Finalement une poudre grise correspondant au nanocomposite CS/MMT est obtenue (**Figure 1**).

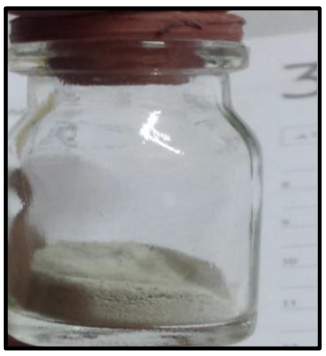


**Figure 1 :** Poudre nanocomposite CS/MMT.

## I.2 Préparation d'une membrane composite à base de Nafion+CS/MMT

Dans un ballon monocol rodé nous dispersons 5 % en poids de CS/MMT dans 2 ml de solution de Nafion. Le mélange est laissé sous agitation à 60 °C jusqu'à dispersion totale et l'ensemble est maintenu sous agitation pour une 1h de plus. La suspension homogène est coulée dans un moule en Téflon et laissée séchée dans une étuve à 60 °C pendant 3 h. Ensuite, la membrane composite est retirée délicatement du moule et une membrane homogène est obtenue. Elle présente une bonne tenue mécanique, comme il est montré sur les images ci-dessous (**Figure 2**).

**Figure 2 :** Membrane composite Nafion+5wt% CS/MMT.

## I.3 Analyse par diffraction des rayons X

D'après le diagramme DRX (**Figure 3**) nous remarquons un pic intense sur le spectre de la MMT non modifiée vers 2θ = 8,6°. Cela correspond à une distance interplanaire $d_{001}$ = 10,3 Å. Le diffractogramme de rayons X a montré un déplacement de ce pic caractéristique de la montmorillonite vers les petits angles, indiquant l'intercalation du chitosane.

Le pic initialement à 2θ = 8,6° s'est déplacée vers une valeur de 2θ = 6,4°, correspondant à un espacement $d_{001}$=13,8 Å. Cela confirme l'expansion de l'espace interfoliaire de la MMT suite à l'intercalation du chitosane sans détruire la structure du MMT.

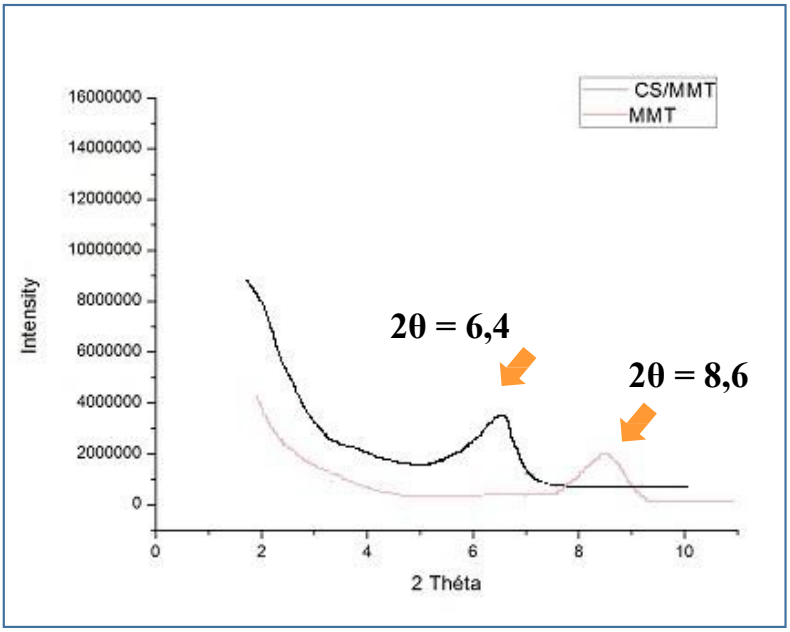



**Figure 3 :** DRX de l'argile MMT et nanocomposite CS/MMT.

## I.4 Test de mouillabilité des membranes par mesures d'angle de contact

Les mesures d'angle de contact ont été effectuées sur des membranes sèches en utilisant l'eau comme solvant. À partir de la **Figure 4,** la membrane Nafion est caractérisée par un angle de contact de 88° ± 5°, tandis que l'angle de contact de la membrane Nafion + 5wt% CS-MMT est de 77° ± 5°.

Ces résultats montrent que la membrane Nafion + 5wt% CS/MMT est plus hydrophile que la membrane Nafion. Cela est probablement dû à l'incorporation de la MMT modifiée par le chitosane qui est connue par son caractère hydrophile.

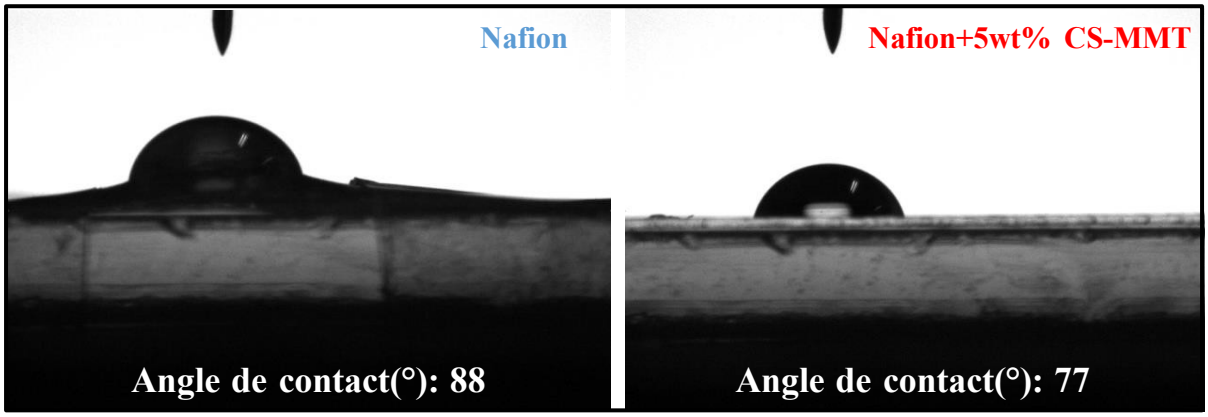



**Figure 4 :** Comparaison des mesures d'angle de contact de membranes sèches, en présence et en absence du CS-MMT (5 % en masse).

## I.5 Mesure de conductivité protonique de la membrane composite Nafion+CS/MMT

La conductivité protonique a été mesurée à différents taux d'humidité et à deux températures (30 °C et 80 °C) comme il est présenté dans la **Figure 5.** Les valeurs de conductivité pour les membranes composites Nafion + 5wt% CS-MMT sont presque 2 fois plus élevés que celles du Nafion seul pour les deux températures retenues et à tous les niveaux d'humidité relative mesurée.

L'analyse des résultats de la **Figure 5** montre que l'amélioration de la conductivité de la membrane a été bien observée à des taux d'humidité faibles, ce qui implique probablement que le pouvoir hygroscopique de l'argile conduit à une augmentation de la rétention en eau dans la matrice Nafion.

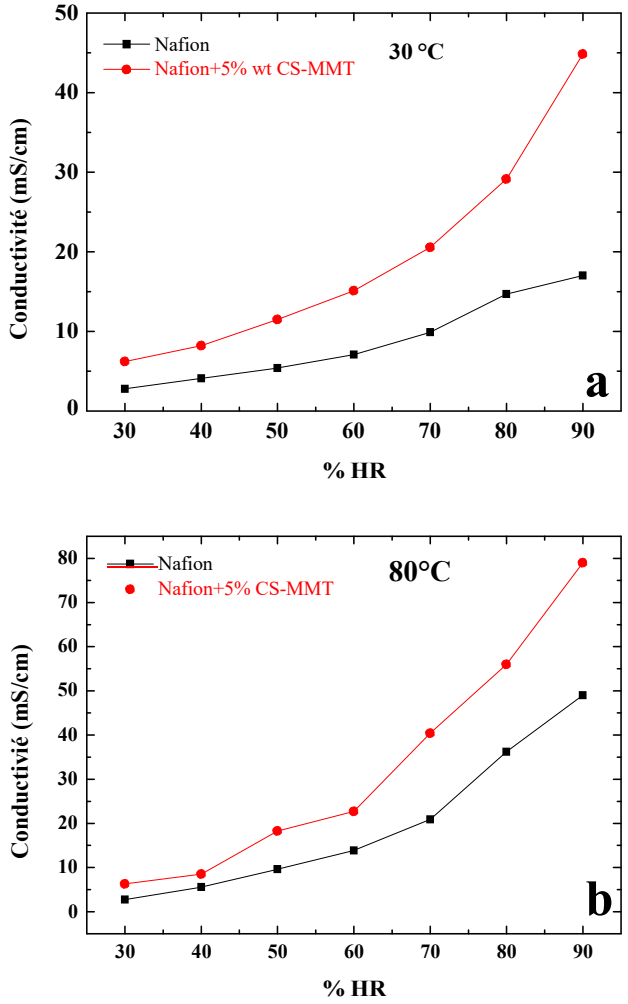



**Figure 5 :** Mesure de la conductivité ionique des membranes Nafion et Nafion + 5% CS-MMT en fonction du taux d'humidité à T=30 °C et T=80 °C.

## II. Membrane Nafion associé au CS/$Al_2O_3$

Une autre approche pour améliorer les membranes de Nafion est basée sur l'incorporation de particules d'oxydes de métaux $SiO_2$, $ZrO_2$, $TiO_2$ au sein du domaine hydrophile de la membrane polymère électrolyte afin d'augmenter la rétention d'eau du Nafion à des températures élevées et des bas taux d'humidité et la stabilité thermique [2-4]. Nous avons testé dans cette petite étude préliminaire l'influence de l'incorporation de particules d'alumine dans du Nafion en association avec le chitosane. Ce dernier est ajouté dans le but de favoriser la tenue mécanique de ces films.

## II.1 Élaboration de matériaux hybrides CS /$Al_2O_3$

Dans un ballon rodé, 3 g de chitosane est solubilisé dans 140 ml d'une solution d'acide acétique/eau (2% v/v) pendant 4 h. Ensuite, nous ajoutons 3 g d'alumine préalablement mis en suspension dans une solution de NaOH (2 N). Le mélange est laissé sous agitation à 60 °C pour 24 h. La poudre de CS-$Al_2O_3$ est lavée 3 fois avec de l'eau distillée et subit des cycles de centrifugation-redispersion (4000 tours.$min^{-1}$ pendant 15 min). Enfin, elle est séchée sous une cloche à vide. Finalement la poudre CS-$Al_2O_3$ obtenue est fine et de couleur blanche (**Figure 6**).

**Figure 6 :** Poudre de CS/$Al_2O_3$.

## II.2 Préparation de la membrane composite à base de Nafion+CS/$Al_2O_3$

Dans un ballon rodé monocol nous mettons en suspension 7%, 5% et 3% en poids de CS-/$Al_2O_3$ dans 2 ml d'une solution de Nafion. L'ensemble est laissé sous agitation à 60 °C jusqu'à dispersion totale. Ensuite, la suspension homogène est coulée dans un moule en Téflon (**Figure 7-a**), et laissée sécher à l'étuve à 60 °C pendant 3h pour obtenir de membrane composite (**Figure 7-b**).

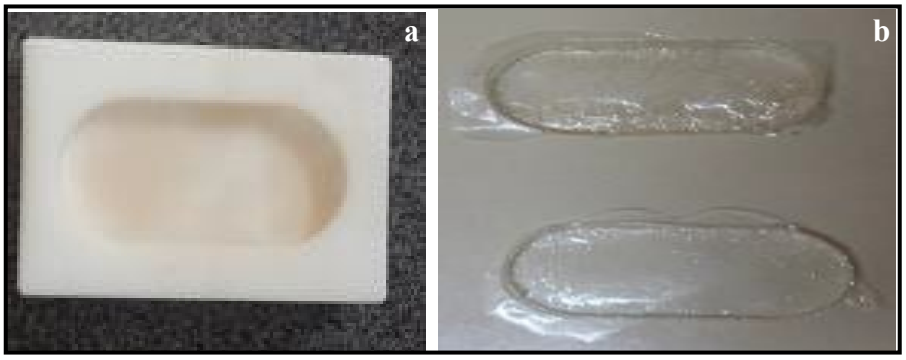



**Figure 7 :** Images de membranes Nafion+CS/Alumine.

## II.3 Mesure de la conductivité protonique de la membrane composite Nafion+ CS/$Al_2O_3$

À partir des résultats présentés ci-dessous **(Figure 8)** nous remarquons que la valeur de conductivité protonique des membranes composite à base de CS/$Al_2O_3$ est effectivement supérieure à celle du Nafion surtout à bas taux d'humidité pour deux températures (30 °C et 80 °C). Nous pouvons dire que l'ajout d'oxyde métallique permet d'améliorer la conductivité de ces membranes nanocomposites pour toute la gamme de HR% et ceux pour les deux températures de test. Dans de futurs travaux, il serait adapté de tester ces membranes à des températures plus élevées comme 120 °C.

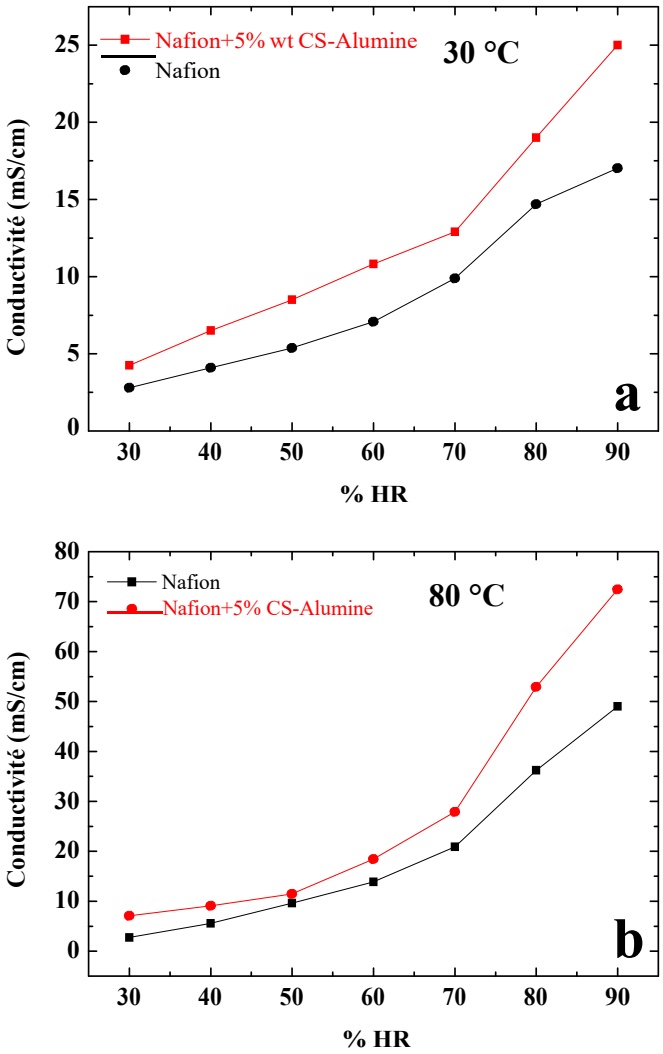



**Figure 8 :** Mesure de la conductivité ionique des membranes Nafion+5% CS-MMT En fonction de taux d'humidité à T=30 °C et T=80 °C.

# Références bibliographiques

[1] A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauch, Nylon 6-clay hybrid. In: *Mater Res Soc Proc*, p. 45-50, 1990.

[2] I. Honma, H. Nakajima, O. Nishikawa, T. Sugimoto, S. Nomura, "Organic/inorganic nano-composites for high temperature proton conducting polymer electrolytes", *Solid State Ionics,* 162–163:237–45, 2003.

[3] Krishnan L. Ph.D. Thesis, Univ. Princeton; 2005.

[4] V. Singaram, J. K. Hyoung, Y. L. Sang, "Operation of a proton exchange membrane fuel cell under non-humidified conditions using membrane electrode assemblies with composite membrane and electrode", *J Power Sources,*167:325–9, 2007.