



**HAL**  
open science

# Membranes hybrides nanostructurées pour application en piles à combustible

Alia Akrouf

► **To cite this version:**

Alia Akrouf. Membranes hybrides nanostructurées pour application en piles à combustible. Matériaux. Université Montpellier, 2020. Français. NNT : 2020MONT014 . tel-03139964

**HAL Id: tel-03139964**

**<https://theses.hal.science/tel-03139964v1>**

Submitted on 12 Feb 2021

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

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

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

En Chimie des Matériaux

École doctorale Science Chimiques Balard ED 459

Unité de recherche UMR 5253 ICGM

## MEMBRANES HYBRIDES NANOSTRUCTUREES POUR APPLICATION EN PILES A COMBUSTIBLE

Présentée par Alia AKROUT

Le 07 Juillet 2020

Sous la direction de Sara CAVALIERE  
et Mélanie TAILLADES

Devant le jury composé de

Christian BEAUGER, Maître de Recherche, MINES ParisTech

Guy SCHLATTER, Professeur des universités, Université de Strasbourg

Renaut MOSDALE, Symbio

Deborah JONES, Directrice de Recherche, CNRS Montpellier

Jacques ROZIERE, Professeur émérite, Université de Montpellier

Sara CAVALIERE, Maître de conférences, Université de Montpellier

Mélanie TAILLADES, Maître de conférences, Université de Montpellier

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Présidente

Examineur

Directrice de thèse

Invitée



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER



## REMERCIEMENTS

A l'issue de la rédaction de ce travail de recherche, je reste convaincue que la thèse est loin d'être un travail solitaire. Il est donc de rigueur d'adresser à travers ces quelques lignes les remerciements à toutes ces personnes dont la générosité, la bienveillance et l'intérêt manifestés pour ces travaux m'ont permis de progresser dans cette phase délicate.

En premier lieu, je tiens à remercier mes directeurs de thèse, sans qui toute cette aventure n'aurait pu avoir lieu. Docteur Sara CAVALIERE, je n'aurai pu rêver meilleure directrice, malgré ton emploi du temps très chargé tu as su te trouver toujours disponible pour moi, et ce à toute heure, je t'en suis extrêmement reconnaissante. J'ai été très sensible à tes qualités humaines et ta simplicité car tu as su me rassurer et me guider dans les moments de doute.

Je tiens à exprimer ma gratitude au Professeur Jacques ROZIERE, sachez que pour moi ça été un réel honneur de pouvoir travailler avec vous, j'ai beaucoup appris grâce à vous, et je suis reconnaissante pour le temps que vous m'avez consacré au cours de cette thèse et lors de la correction du manuscrit. Vous avez su me transmettre à moi et à l'ensemble des membres de l'équipe vos connaissances et votre savoir. Pour tout cela merci !

Je tiens également à remercier mon encadrante, Dr Mélanie TAILLADES, je n'oublierai jamais ton soutien et ta bienveillance lors de ma première communication orale en Italie, tu as cru en moi et ta confiance m'a permis de dépasser mon stress et d'apprécier ce moment comme il se doit.

Je remercie Dr Deborah JONES, de m'avoir accepté au sein de l'équipe AIME et d'avoir été présente lors des nombreuses discussions scientifiques ainsi que tous ses conseils et ses recommandations au cours de ces quelques années. Je tiens également à lui exprimer ma gratitude pour avoir accepté de présider mon jury de soutenance.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des membres du Jury, Dr Christian BEAUGER et Prof Guy SCHLATTER pour avoir accepté de rapporter ces travaux de recherche et Dr Renaut MOSDALE pour l'avoir examiné. Vos questions, remarques et éloges ont fait justice à toutes ces années de travail et je vous en suis reconnaissante.

Un bon travail expérimental est principalement dû à l'aide précieuse d'ingénieurs et de techniciens, qui s'assurent que les doctorants obtiennent les meilleurs résultats possibles de leurs expériences. Pour cela, je tiens à exprimer ma gratitude au Dr Marta ZATON, la meilleure d'entre nous, tu as été là pour répondre à mes questions, me former et m'aider pour mener à bien ces travaux. Je suis extrêmement reconnaissante aux Dr Marc DUPONT, Dr Nicolas DONZEL et Mr Frédéric LECOEUR pour le temps qu'ils ont consacré à ces

travaux lors de la phase la plus délicate que sont les test en pile, Merci pour vos conseils et le partage de vos connaissances avec nous, sachez que sans vous on serait perdu. Mes remerciements vont également à Julien FULLENWARTH pour les nombreuses mesures de XRF, Dr Bernard FRAISSE pour la DRX, Dr Philippe GAVAU pour la RMN, Didier COT pour les clichés MEB et Mickael BIGOT pour les mesures ICP/MS.

Bien entendu, je m'adresse maintenant à l'ensemble de mes collègues, amis et familles que sont devenus les membres de l'équipe AIME. Francesco SPANU avec qui j'ai partagé ce parcours long et périlleux, thank you brutta merda (comme tu aimes si bien le dire)! You have been the best pal I could wish for during this harsh time, all the love from AFRICA! Charlotte BODIN, Pierre LANNELONGUE, Fatima HAIDAR, Rahma HACHICHA et Filippo FARINA, groupe de choc, vous avez été un pilier pour moi, je vous aime tout simplement. Luca PASQUINI, de m'avoir tellement appris et fait rire tous les jours, je t'adore!! Merci Pietro SANTORI, Carmen FERNANDEZ et Paul PERS, les journées auraient semblé tellement plus longues sans votre présence et votre soutien dans le bureau lors de la rédaction. Fanny DUQUET, la meilleure des stagiaire je suis sûre que ta thèse sera géniale. Merci à Ismahan, Aaron, Mathieu, Svitlana, Nacho, Stefano, Marie Carmen, Raphael, Alice, Anna, Aude, Gaël, Vincent pour tous ces beaux moments. Ce bout de chemin avec vous a été riche en souvenirs. Merci à Marie Pierre pour ta bonne humeur et ton sourire radieux tous les jours, tu as illuminé nos journées dans les moments les plus sombres. Merci à Catherine ANDREUX, notre deuxième maman, la bienveillance incarnée, ton bureau a été mon refuge ainsi que celui de nombreux doctorants. On a de la chance de t'avoir Cathy !!

Ces remerciements perdraient sans doute tout leur sens s'ils n'étaient pas clôturés par la mention des personnes qui sont les plus importantes et les plus chères à mon cœur, ma famille. Tout d'abord, mes parents, ma raison de vivre et ma fierté ! Vous m'avez soutenu à chaque étape de ma vie. Vous avez été les premiers à croire en moi et mes capacités jusqu'à cette dernière marche de ma vie scolaire, mon diplôme de doctorat. Je vous aime ma rose blanche et mon Sadok plus que vous ne pourrez un jour l'imaginer. Mes grandes sœurs, Sélima et Jouda vous êtes les meilleures tout simplement, vous me gâtez encore aujourd'hui et je suis tellement fière d'être votre petite sœur car je n'aurai rêvé meilleure exemple à suivre. Merci à mes beaux-frères Anis et Omar, vous êtes les fils et frères que dieu a choisi de mettre sur notre chemin et je pense que nous sommes pour cela les plus chanceux. Merci à mon fiancé, Mustapha, tu as été là pour essuyer mes larmes dans les moments les plus difficiles et pour me faire sourire par ta bienveillance et ton amour infaillible, tu as été le meilleur partenaire pour moi et pour cela je t'en serai à jamais reconnaissante.



# Table des matières

Objectif de l'étude.....	12
--------------------------	----

## Chapitre 1: Etat de l'art

1.1. Introduction.....	18
1.2. Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) .....	20
1.2.1. Principe de fonctionnement des PEMFC.....	20
1.2.2. Assemblage Membrane Electrode (AME) .....	22
1.2.3. Assemblage en stack.....	23
1.3. Les membranes acides perfluorosulfonique (PFSA).....	24
1.3.1. Morphologie des membranes PFSA .....	27
1.3.2. Prise en eau des membranes PFSA .....	29
1.3.3. Conductivité protonique.....	31
1.4. Dégradation de la membrane PFSA.....	33
1.4.1. Dégradation mécanique .....	34
1.4.2. Dégradation chimique .....	35
1.4.2.1. Formation du peroxyde d'hydrogène dans l'AME .....	35
1.4.2.2. Attaque radicalaire sur la structure du polymère .....	38
1.5. Remédiation à la dégradation.....	45
1.5.1. Stabilisation mécanique des membranes PFSA .....	45
1.5.1.1. Réticulation chimique.....	45
1.5.1.2. Stabilisation thermique .....	46
1.5.1.3. Incorporation de matériaux inorganiques.....	46
1.5.1.4. Renfort polymère .....	47

1.5.1.5. Incorporation d'un renfort de nanofibres préparés par électrofilage .....	47
1.5.2. Stabilisation chimique des membranes PFSA.....	51
1.5.2.1. Diminution de la perméabilité aux gaz des membranes .....	51
1.5.2.2. Amélioration de la stabilité membranaire : développement des polymères à chaîne latérale courte (PFSA SSC).....	52
1.5.2.3. Incorporation dans l'AME d'un catalyseur de décomposition du peroxyde d'hydrogène (HPDC) ou d'un inhibiteur de radicaux.....	52
1.6. Références bibliographiques .....	67

## **Chapitre 2: Préparation des argiles fonctionnalisées par les pièges à radicaux et leur caractérisation**

2.1. Introduction.....	85
2.1.1. Les argiles smectites.....	85
2.1.2. Les argiles tubulaires 1D.....	87
2.2. Techniques expérimentales.....	97
2.2.1. Diffraction des rayons X .....	97
2.2.2. Microscopie électronique .....	97
<i>Microscope électronique à balayage (MEB)</i> .....	97
<i>Microscopie Electronique à Transmission (MET)</i> .....	97
2.2.3. Adsorption/Désorption d'Azote .....	98
2.2.4. Spectroscopie à Fluorescence X .....	98
2.2.5. Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) .....	98
2.2.6. Analyse Élémentaire (AE) .....	99
2.2.7. Spectrométrie Infrarouge (IR) .....	99
2.2.8. Analyse ThermoGravimétrique (ATG).....	99
2.2.9. Potentiel zêta .....	100
2.2.10. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide .....	100

2.3. Caractérisation des halloysites naturelles.....	102
2.3.1. Caractérisation morphologique .....	103
2.3.2. Caractérisation structurale .....	104
2.3.3. Composition chimique.....	105
2.4. Préparations et caractérisations des HNts fonctionnalisées .....	106
2.4.1. Prétraitement des HNts.....	106
2.4.2. Préparation de CeO <sub>2</sub> @HNt.....	110
2.4.2.1. Protocole expérimental pour la fonctionnalisation interne des HNts... 112	
2.4.2.2. Caractérisation des HNts fonctionnalisées par le cérium (Ce <sup>3+</sup> @HNt et CeO <sub>2</sub> @HNt).....	113
2.4.3. Préparation de CeO <sub>2</sub> @HNt-NH <sub>2</sub> .....	118
2.4.3.1. Protocole expérimental pour la fonctionnalisation de la surface des HNts par un agent de couplage.....	121
2.4.3.2. Caractérisation de APTMS-HNt.....	122
2.4.3.3. Caractérisation de CeO <sub>2</sub> @HNt-NH <sub>2</sub> .....	127
2.4.4. Préparation de CeO <sub>2</sub> @HNt-Trolox.....	130
2.4.4.1. Protocole expérimental du greffage du Trolox.....	132
2.4.4.2. Caractérisation des HNts greffées par le Trolox .....	133
2.5. Conclusions .....	138
2.6. Références bibliographiques .....	140

### **Chapitre 3: Préparation et caractérisation *ex situ* des membranes composites PFSA – HNts fonctionnalisées par les pièges à radicaux**

3.1. Introduction.....	154
3.2. Méthodes expérimentales.....	158
3.2.1. Préparation des membranes .....	158
3.2.2. Test de Fenton : test <i>ex situ</i> de dégradation chimique.....	158

3.2.3.	Mesures de conductivité protonique dans le plan .....	160
3.2.4.	Mesures de la résistance mécanique.....	161
3.3.	Résultats expérimentaux : membranes composites Aquivion/argile .....	163
3.3.1.	Effet de Fe présent dans les HNts .....	163
3.3.2.	Effet de la fonctionnalisation de la surface des HNts par une amine .....	165
3.3.3.	Effet de l'encapsulation de CeO <sub>2</sub> dans HNt.....	171
3.3.4.	Effet de la fonctionnalisation de la surface des HNts par le Trolox .....	174
3.3.5.	Effet de la double fonctionnalisation des HNts par le Trolox et CeO <sub>2</sub> .....	177
3.3.6.	Propriétés mécaniques des membranes composites Aquivion/ CeO <sub>2</sub> @HNt-NH <sub>2</sub>	181
3.4.	Conclusion.....	183
	Références bibliographiques .....	185

**Chapitre 4: Préparation de membranes composites à base d'Aquivion® 830 EW et nanofibres de PolyBenzimidazole (PBI) incorporant CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub>**

4.1.	Introduction.....	194
4.2.	Préparation du réseau de nanofibres PBI/CeO <sub>2</sub> @HNt-NH <sub>2</sub> .....	199
4.2.1.	Méthode expérimentale.....	199
4.2.2.	Influence de la fonctionnalisation de la surface de HNt@CeO <sub>2</sub> sur sa dispersion dans PBI .....	200
4.2.3.	Préparation des nanofibres PBI/CeO <sub>2</sub> @HNt-NH <sub>2</sub> : effet de la composition de la solution et des conditions expérimentales d'électrofilage.....	202
4.3.	Préparation des membranes composites Aquivion 830 EW + nanofibres PBI/CeO <sub>2</sub> @HNt-NH <sub>2</sub> .....	207
4.4.	Caractérisation des membranes composites Aquivion 830 EW + nanofibres PBI/CeO <sub>2</sub> @HNt-NH <sub>2</sub> .....	211
4.4.1.	Mesure de la résistance mécanique.....	211

4.4.2. Etude de la stabilité de CeO <sub>2</sub> .....	214
4.4.3. Mesures de la conductivité protonique dans le plan.....	215
4.4.4. Etude de la stabilité chimique en test de Fenton.....	217
4.3.5. Mesure de la prise en eau et des changements dimensionnels.....	218
4.4. Conclusions .....	221
4.5. Références bibliographiques .....	222

**Chapitre 5: Caractérisation en pile à combustible d'assemblages membrane électrodes avec des membranes composites Aquivion – fibres de PBI incorporant CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub>**

5.1. Introduction.....	230
5.2. Partie expérimentale.....	241
5.2.1. Préparation des assemblages membrane-électrodes.....	241
5.2.2. Enregistrement des courbes de polarisation .....	242
5.2.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique .....	243
5.2.4. Dégradation chimique accélérée de l'AME (AST : Accelerated Stress Test) .....	243
5.2.5. Mesure de la perméabilité aux gaz .....	243
5.3. Résultats expérimentaux .....	244
5.3.1. Mesures des caractéristiques IV et analyse des diagrammes SIE correspondants .....	244
5.3.2. Mesures de la perméabilité aux gaz.....	250
5.3.3. Etude de la dégradation chimique accélérée en test de maintien en circuit ouvert (OCV hold) .....	253
5.4. Mise à l'échelle des membranes pour une étude en stack .....	258
5.5. Conclusions .....	261
5.6. Références bibliographiques .....	263

Conclusion générale et Perspectives .....	268
Résumé de la thèse.....	275

## Objectif de l'étude

Dans le contexte des enjeux environnementaux actuels, l'utilisation de l'hydrogène représente une alternative très prometteuse à l'emploi des sources d'énergies fossiles. En effet, les dispositifs piles à combustibles (PAC) permettent la conversion de l'énergie en continu, avec un rendement élevé, et pas d'émission de gaz à effet de serre. Il existe plusieurs types de pile à combustible qui se différencient par la nature de l'électrolyte (acide ou alcalin, liquide, polymère ou céramique ) ainsi que par leurs températures de fonctionnement (basse : 50 °C – 160 °C ou haute : 600 °C – 1000 °C) [1] ou la nature des combustibles utilisés. Parmi elles les piles à membrane échangeuse de protons PEMFC pour Proton Exchange Membrane Fuel Cell, fonctionnant à 80 °C représentent une des technologies de pile à combustible les plus avancées.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous allons nous adresser plus particulièrement aux piles à combustibles à membranes échangeuses de protons (PEMFC). Grâce à leurs nombreux avantages, entre autre, leur possibilité de fonctionnement sur une large gamme de puissance, les PEMFC sont aujourd'hui, les dispositifs PAC les plus commercialisés que ce soit dans le domaine du transport terrestre ou bien des applications stationnaires. En dépit des progrès réalisés au cours des dernières années, l'augmentation de la durée de vie des piles à combustible est un facteur essentiel pour la généralisation de leur application en particulier, dans des domaines tels que le transport ferroviaire, naval, aérien et par poids lourds ainsi que pour les applications domestiques comme la cogénération de chaleur et d'électricité. La défaillance du cœur de pile, l'assemblage membrane électrodes (AME), et plus précisément la membrane échangeuse protonique, a été identifiée comme une des sources de l'arrêt prématuré des PEMFC [2].

La membrane est l'un des composants clés du fonctionnement de la PEMFC, elle doit présenter une conductivité protonique élevée, tout en étant électriquement isolante et imperméable aux transferts directs des gaz réactifs entre les deux compartiments anodique et cathodique. Afin d'assurer d'autant plus son rôle, la membrane doit être mécaniquement et chimiquement stable lors du fonctionnement de la pile, afin de ne pas impacter la durabilité de l'AME et de ce fait celle du dispositif PEMFC tout entier [3].

La dégradation de la membrane a plusieurs origines comme par exemple la diminution de sa résistance mécanique due à la pression non uniforme exercée sur l'assemblage ou par les contraintes mécaniques (gonflement et contraction de la membrane) générées lors des cycles d'hydratation [4–7]. La réduction de la résistance mécanique de la membrane conduit à la formation de trous ou de fissures et entraîne finalement la défaillance de l'AME. Un autre facteur affectant la stabilité de la membrane trouve son origine dans la présence de contaminants ioniques générés par la corrosion des composants métalliques de la pile à combustible. Ces impuretés catalysent la décomposition du peroxyde d'hydrogène, qui peut être formé dans certaines conditions durant le fonctionnement de la pile, suivant une réaction qu'on appelle réaction de Fenton qui est la principale source de radicaux libres [8–10]. Ces espèces oxygénées hautement réactives peuvent également être créées par les réactions chimiques et électrochimiques des gaz lors d'un transfert direct. Ces radicaux libres attaquent chimiquement le polymère dans sa chaîne principale et dans ses chaînes latérales ce qui conduit finalement à un amincissement de la membrane et la dégradation de ses propriétés [11]. Afin de surmonter les problèmes de stabilité de la membrane, la stratégie développée dans le cadre de cette thèse consiste à préparer une membrane composite renforcée avec des propriétés chimiques et mécaniques accrues.

Les matériaux nanotubulaires telles que les nanotubes de carbone ou de nitrure de bore ont déjà été utilisés comme renfort mécanique pour de nombreux polymères [12,13]. Ces matériaux étant relativement coûteux, une alternative naturelle est représentée par les argiles nanotubulaires appartenant au groupe de la kaolinite : les nanotubes d'Halloysites (HNt). Les HNts sont des argiles naturelles ayant pour formule  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Au vue de leur biocompatibilité, et de leur morphologie particulière, ces matériaux ont déjà fait l'objet de nombreuses études en nanomédecine comme support de stockage et de relargage contrôlé de molécules anticancéreuses [14–16]. En effet, les HNts ont une morphologie nanotubulaire avec la présence d'une cavité, d'une dizaine de nanomètre, au centre et sur toute la longueur du matériau qu'on appelle « Lumen » et qui peut être utilisé comme un réservoir de stockage pour différentes entités. De plus, les surfaces internes et externes des HNts étant chimiquement de natures différentes (Si-O sur la surface externe et Al-OH sur la surface interne) permettent une fonctionnalisation régio-

sélective de ces matériaux afin d'avoir une double fonctionnalité [17]. La fonctionnalisation des halloysites nanotubes par les pièges à radicaux et leur incorporation dans la matrice polymère devrait non seulement permettre d'accroître les propriétés mécaniques de la membrane résultante, mais également d'obtenir une membrane chimiquement plus robuste, capable de remédier à l'attaque chimique des radicaux libres formés dans l'environnement de la pile. Cette approche sera couplée par le développement de renforts actifs en nanofibres préparés par électrofilage pour améliorer à nouveau la résistance mécanique de la membrane.

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie (AIME) de l'Institut Charles Gerhardt à Montpellier (ICGM) sous la supervision du Dr. Sara Cavalière, Dr. Mélanie Taillades et du professeur Jacques Rozière. Elle entre dans le cadre d'un projet financé par l'Agence National de la Recherche COMEHTE (**CO**mposite **Me**mbranes as low relative **H**umidity and high **T**emperature **E**lectrolyte for PEMFC).

L'essentiel des travaux effectués au cours de cette thèse sera présenté dans ce manuscrit qui va être organisé en 5 chapitres :

- Le chapitre 1 se compose de trois grandes parties, d'abord une étude bibliographique des caractéristiques des membranes ionomères acide perfluorosulfonique (PFSA, *PerFluorosulfonic Acid*) ensuite, une revue des processus de dégradations membranaires a été présentée, en particulier les mécanismes de dégradation chimique et pour terminer ce chapitre, une synthèse des différentes stratégies adoptées pour l'amélioration de la stabilité chimique et mécanique des membranes PFSA.
- Le chapitre 2 concerne la préparation et la caractérisation des HNts fonctionnalisées par des inhibiteurs radicalaires. Dans un premier temps, les propriétés des halloysites naturelles ont été caractérisées. Un traitement préalable à l'acide oxalique a été nécessaire afin de diminuer la quantité de fer présent dans la composition chimique des HNts (le fer étant un catalyseur de décomposition du peroxyde d'hydrogène dans la réaction de Fenton), le lumen des HNts a été utilisé comme un réservoir de stockage d'un piège à radical inorganique : l'oxyde de cérium. Grâce à la structure particulière des nanotubes d'halloysites avec une différence de composition chimique entre

les surfaces internes et externes, une fonctionnalisation régio-sélective a pu être réalisée afin de greffer un agent de couplage de type aminosiloxane sur la surface externe. La présence de l'agent de couplage va permettre, d'une part d'améliorer la compatibilité des argiles avec la matrice ionomère acide et d'autre part de fonctionnaliser les HNts par un second piège à radical :

l'acide(±)-6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchromane-2-carboxylique (Trolox).

Les caractéristiques morphologiques des matériaux préparés ont été déterminées par microscopies électroniques et par diffraction des rayons X. La spectroscopie de fluorescence X, la résonance magnétique nucléaire du solide ainsi que l'analyse thermogravimétrique ont été utilisées pour la mise en évidence des différentes étapes et quantifier le degré de fonctionnalisation des HNts.

- Dans le chapitre 3, la procédure de préparation des membranes composites Aquivion 830EW contenant les HNts fonctionnalisées est décrite. Les membranes obtenues ont été caractérisées *ex situ*. L'effet sur la dégradation de membranes composites, du fer rémanent et des antioxydants CeO<sub>2</sub> et Trolox a été étudié par la réaction de Fenton. La quantité de HNts fonctionnalisés par les pièges à radicaux a été choisie afin d'obtenir un compromis satisfaisant entre stabilité vis à vis des radicaux et la conduction protonique de la membrane. La membrane a été soumise à un test de traction mécanique afin de déterminer l'effet de la présence des argiles sur les propriétés mécaniques de la membrane composite.
- Dans le chapitre 4, on présente la préparation d'une membrane composite Aquivion 830EW renforcée par un réseau de nanofibres de PolyBenzimidazole (PBI) dans lesquelles les HNts fonctionnalisées ont été incorporées. La première partie du chapitre est consacrée à la préparation du réseau de nanofibres composite PBI/HNts par électrofilage avec l'optimisation des différents paramètres pour l'obtention de nanofibres homogènes. Le tapis de nanofibres obtenus, est imprégné dans une solution d'Aquivion 830 EW afin d'obtenir la membrane renforcée. Les propriétés de la membrane obtenue ont été caractérisées *ex situ* afin de déterminer sa conductivité protonique, sa stabilité chimique dans une réaction de Fenton, sa prise en eau et ses propriétés mécaniques, en comparaison avec une membrane de référence et une membrane composite contenant uniquement les HNts.

- Dans le chapitre 5, la caractérisation en pile à combustible de deux différents AME. Une AME préparée par pressage en température entre deux GDE de la membrane Aquivion 830 EW/HNt@PBI et une seconde AME préparée par CCM. Les courbes de polarisation (I-V) obtenues, les résultats sur les mesures de perméabilité et les mesures de spectroscopies d'impédance électrique ainsi que les tests de dégradation accélérée (AST, Accelerated Stress Test) sont présentées.



# Chapitre 1

## Synthèse bibliographique

### 1.1. Introduction

Le modèle énergétique actuel, basé essentiellement sur les énergies fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon), est au cœur de vive polémique depuis quelques années. En effet, depuis la révolution industrielle au 19<sup>ème</sup> siècle, la consommation énergétique mondiale a été multipliée par un facteur 100. La tendance de cette consommation ne va pas aller en régressant, bien au contraire, et ce besoin croissant peut s'expliquer par deux phénomènes. L'évolution démographique dont la croissance est proportionnelle à celle du besoin énergétique ainsi que la raréfaction de ces ressources énergétiques non renouvelables sont un problème majeur du 21<sup>ème</sup> siècle et sont à l'origine de plusieurs conflits géopolitiques. Ces problématiques alliées aux préoccupations environnementales qui découlent de l'utilisation excessive des énergies fossiles font du constat énergétique l'un des principaux enjeux dont dépend la survie de notre planète. En effet, la combustion des énergies fossiles est responsable d'un dégagement important de gaz à effet de serre (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>...). Ces gaz sont les principaux responsables du réchauffement climatique qui entraîne des conséquences désastreuses pour les espèces et les écosystèmes.

La COP24 qui s'est tenue en Pologne en 2019 a relancé une nouvelle fois les débats sur l'urgence de la situation climatique actuelle. Quatre ans après la signature de l'accord de Paris par 195 pays, la situation est d'autant plus critique au vue des récentes prévisions publiées en Octobre 2018 par le GIEC (groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat). En effet, le GIEC anticipe des conséquences désastreuses qu'aurait un réchauffement climatique au-dessus de 1,5 °C en 2030 sur la planète [18]. Lors de la COP24, un renforcement de la politique climatique des pays signataires a donc été fortement recommandé afin de répondre

aux engagements de l'accord de Paris qui visent à contenir le réchauffement planétaire en dessous de 1,5 °C [19].

Pour atteindre ces objectifs, il est inévitable d'accélérer d'autant plus le développement des énergies renouvelables par l'intermédiaire de barrages hydrauliques, de panneaux photovoltaïques ou de la mise en place d'éoliennes. Ces énergies alternatives ne sont néanmoins pas très efficaces étant donné le caractère urgent et leur nature intermittente. Dans ce contexte, l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique devrait présenter une solution efficace dans la lutte contre le changement climatique.

Dans la filière hydrogène, la pile à combustible (PAC) est un dispositif électrochimique qui permet de produire de manière continue de l'électricité à partir des réactions électrochimiques qui s'établissent entre un combustible l'hydrogène et un oxydant l'oxygène avec un rendement élevé et zéro émission de polluants [20]. Grâce à ce dispositif, l'hydrogène pourrait devenir un atout majeur dans la lutte contre le changement climatique.

Les travaux effectués au cours de cette thèse concernent exclusivement les piles à combustibles à membrane échangeuses de protons (PEMFC). Le principe, les avantages ainsi que les facteurs impactant la durabilité et l'utilisation sur le long terme de ces dispositifs seront présentés dans ce chapitre.

## 1.2. Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

Les PEMFC couplées à un dispositif adéquat pour le stockage de H<sub>2</sub> sont actuellement présentées comme la technologie qui répond le mieux aux attentes de l'industrie du transport terrestre puisqu'elle offre une autonomie supérieure à celle des batteries ainsi qu'un meilleur rendement que les véhicules thermiques à moteur. En 2014, Toyota a commercialisé la première voiture dotée de la technologie PEMFC. Depuis, d'autres modèles ont été mis sur le marché par Honda en 2016 ou encore récemment par Hyundai en 2019. En France, Renault vient de lancer un Kangoo à pile à combustible offrant une autonomie de 370 Km. Cet intérêt grandissant pour les PEMFC, dans l'application transport, s'explique notamment par : un démarrage rapide, une faible température de fonctionnement, un temps de réponse court, une compacité du dispositif avec une structure entièrement solide, une insensibilité au CO<sub>2</sub> ainsi qu'un large spectre de puissance grâce à la possibilité d'assembler plusieurs monocellules de PEMFC en série (stack).

### 1.2.1. Principe de fonctionnement des PEMFC

Le principe de fonctionnement des PEMFC réside dans la conversion de l'énergie chimique d'un combustible, l'hydrogène, en électricité et chaleur par des processus électrochimiques [21]. C'est au cœur de l'AME qui est composé de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte que se produisent les réactions électrochimiques à l'origine de la production énergétique.

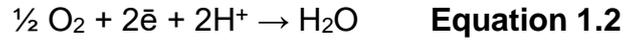
En effet, le compartiment anodique est alimenté en continu par le dihydrogène qui subit une réaction d'oxydation donnant lieu à des protons et des électrons.



Les protons sont alors transférés à travers la membrane. Cette dernière joue un rôle déterminant dans le fonctionnement du processus puisqu'elle permet le passage des protons entre l'anode et la cathode mais elle va en même temps faire barrage aux

gaz et aux électrons qui sont alors déviés vers un circuit externe grâce à un gradient de potentiel.

Le compartiment cathodique est continuellement alimenté par le dioxygène qui est réduit en réagissant avec les protons et les électrons produisant ainsi de l'eau.



La réaction totale qui se produit entre l'hydrogène et l'oxygène donne lieu à de l'eau et s'accompagne d'une production d'électricité et de chaleur.



La figure 1.1 présente un schéma synthétique du principe de fonctionnement d'une pile à combustible à membrane conductrice protonique (PEMFC).

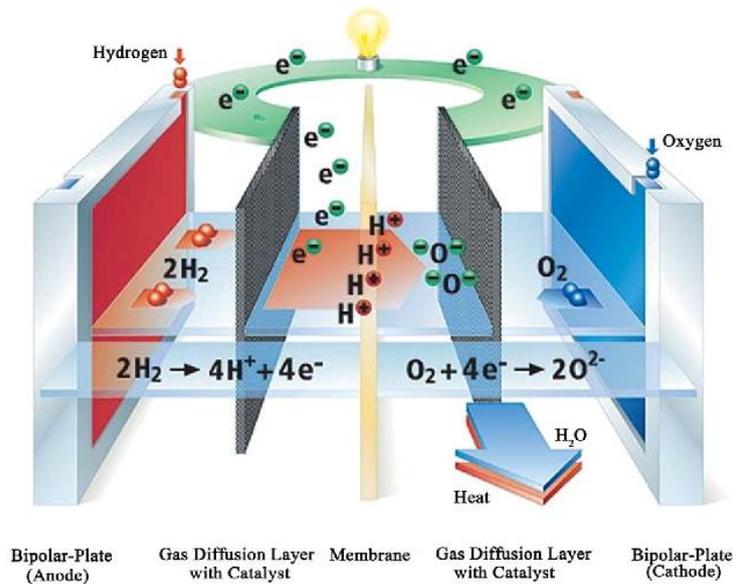


Figure 1.1. Schéma et principe de fonctionnement d'une PEMFC [22]

### 1.2.2. Assemblage Membrane Electrode (AME)

Le cœur de la pile est composé par deux électrodes séparées par une membrane, l'ensemble de ces éléments est communément appelé AME = Assemblage Membrane Electrodes. Le transport des gaz jusqu'à l'AME et l'évacuation des produits est assuré par des couches poreuses GDL (*Gas Diffusion Layer*, GDL) et des plaques polaires. La synergie de l'ensemble de ces éléments permet d'assurer un bon rendement du dispositif ainsi que des performances optimales.

Les électrodes sont les couches actives du dispositif et le siège des réactions d'oxydo-réduction. A l'anode, se produit la réaction d'oxydation de l'hydrogène (HOR) et à la cathode, la réaction de réduction de l'oxygène (ORR). Bien que, ces deux réactions soient très différentes, le catalyseur nécessaire à leur réalisation, est le même, en général le platine. Les nombreuses travaux réalisés jusqu'à présent ont permis de réduire le coût des électrodes en diminuant considérablement la quantité de platine utilisée jusqu'à 0,1 mg/cm<sup>2</sup>.

La membrane est l'un des éléments critiques de la PEMFC. Elle permet principalement de :

- Transporter les protons de l'anode vers la cathode.
- Séparer efficacement le combustible et l'oxydant.
- Entraîner les électrons vers le circuit externe.

Pour répondre au mieux à ces critères, le polymère idéal doit posséder certaines propriétés :

- présenter une conduction protonique élevée.
- être imperméable aux gaz.
- ne pas être conducteur électronique.
- présenter une stabilité thermique et chimique
- être résistante aux contraintes mécaniques

De nos jours, les membranes les plus utilisées pour les PEMFC sont des membranes de polymère acide perfluoré (*PerFluoSulfonicAcid*, PFSA). Bien qu'il existe de nombreux autres types de membranes qui ont été développées au cours des dernières années [1], telles que les membranes de polymères polyaromatiques

sulfonés (ex. le poly(éther éther cétone), SPEEK) [23] ou encore les membranes polymères basiques dopées à l'acide (PolyBenzImidazole, PBI dopé à l'acide phosphorique) [24]. Jusqu'à maintenant, les membranes perfluorosulfoniques (PFSA), sont celles qui sont le plus en adéquation avec les critères énoncés ci-dessus et les plus commercialisées pour les PEMFC fonctionnant à faible température (<100 °C).

Il existe deux méthodes pour préparer les AME :

- La première consiste à déposer la couche catalytique sur la GDL et dans ce cas on parle du procédé CCS (*catalyst coated substrate*). L'ensemble est ensuite pressé de part et d'autre de la membrane.
- La seconde méthode consiste à déposer l'électrode directement sur la membrane, on parle alors du procédé CCM (*catalyst coated membrane*). Diverses techniques d'enduction peuvent être utilisées. Une fois la couche catalytique fixée à la membrane, la GDL est rajoutée au moment de l'assemblage.

### 1.2.3. Assemblage des AME

L'assemblage des composants de la PAC donne lieu à une mono cellule de PAC qui contient donc une seule anode et une seule cathode. La tension opérationnelle d'une mono cellule est en générale inférieure à 1 V à courant nul. Quand on applique un courant, la tension de cellule est encore plus faible. [25]. Pour atteindre des valeurs de tension plus élevée, plusieurs cellules peuvent alors être connectées en série pour former ce qu'on appelle un « stack » dont le schéma est présenté sur la figure 1.2. Le stack est donc un empilement de plusieurs cellules reliées électriquement en série et alimentées parallèlement en gaz [21].

Lorsque les cellules sont alimentées en parallèle, elles sont approvisionnées simultanément par la même entrée de gaz. Tandis que pour un montage en série, le gaz à la sortie de la première cellule est réinjecté à l'entrée de la seconde cellule et ainsi de suite jusqu'à la dernière cellule. Cette configuration permet une distribution de gaz homogène sur l'ensemble du dispositif [22]. Par contre, cette disposition est

utilisée pour les stack avec un nombre de cellules peu élevé afin d'éviter les chutes de pressions entre l'entrée et la sortie.

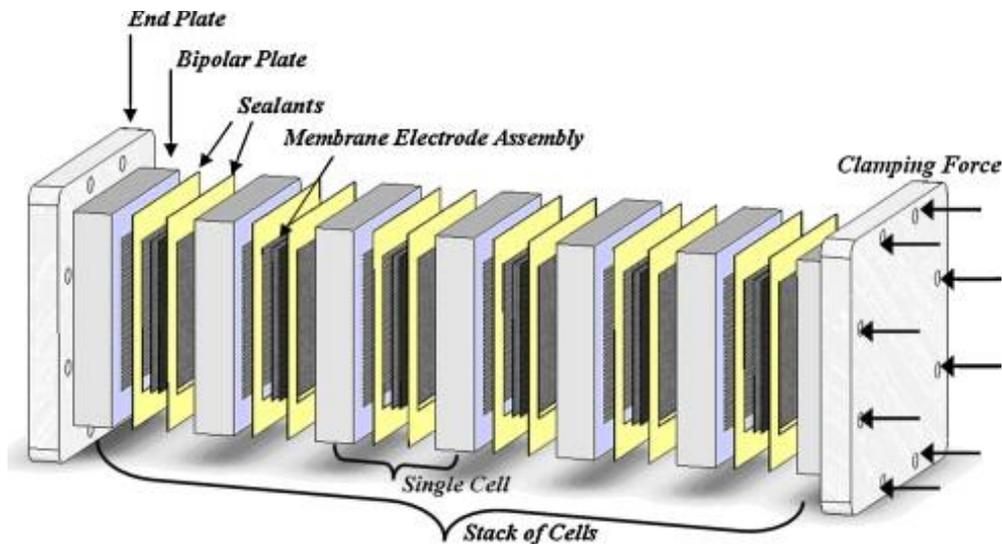


Figure 1 2. Assemblage en stack de monocellules de PEMFC [26]

### 1.3. Les membranes acides perfluorosulfonique (PFSA)

Dans la famille des polymères perfluorosulfonés, le Nafion développé par Dupont en 1960 est considéré comme une référence [27]. Le Nafion est un copolymère statistique obtenu par la copolymérisation du tétrafluoroéthylène (TFE) avec un vinyl éther perfluoré et un acide fluorosulfoné [28–30]. Il est constitué d'une chaîne principale neutre semi-cristalline de polytétrafluoroéthylène (PTFE), sur laquelle sont greffées des groupes pendants comportant une fonction sulfonique ( $\text{SO}_3^-$ ) à laquelle est associée un contre ion, dans la forme acide : le proton hydraté. La structure chimique du Nafion est présentée sur la figure 1.3.

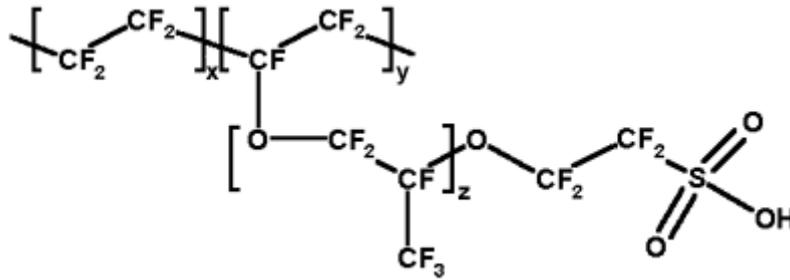


Figure 1 3. Structure du Nafion

Les propriétés différenciées du squelette perfluoré (PTFE) hydrophobe et du groupe pendant fortement hydrophile (en particulier en présence d'eau ou d'autres solvants) conduisent à une séparation de phase naturelle. A l'échelle nanométrique, cette séparation de phase conduit à une morphologie et une structure particulière favorisant le transport ionique (voir paragraphe 1.3.2).

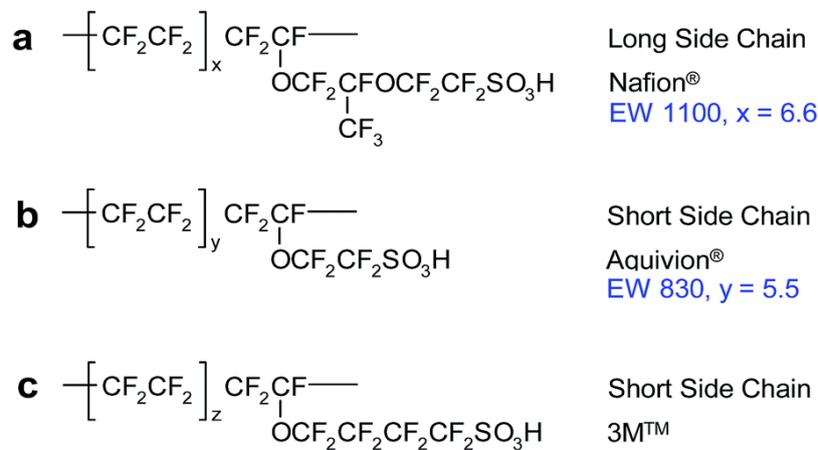
Une des caractéristiques les plus importantes de l'ionomère, c'est sa masse équivalente (EW). En effet, cette dernière renseigne sur la capacité de transport protonique du polymère ainsi que sa stabilité mécanique. Une faible masse équivalente traduit d'une cristallinité du polymère plus élevée ainsi qu'une conductivité protonique plus importante. Le poids équivalent est définie par le rapport de la masse du polymère en gramme sur le nombre de moles des groupements sulfoniques.

$$EW = \frac{\text{masse du polymère pesée (g)}}{\text{nombre de moles groupements sulfoniques (mol)}} \quad \text{Equation 1.4}$$

Un autre paramètre à prendre en compte est la capacité d'échange ionique qui s'exprime par le nombre de groupement sulfonique par masse de polymère (mmol/g) et elle est directement reliée à la masse équivalente ( $EW = 1000/IEC$ ).

$$EW = \frac{1000}{\text{Capacité d'échange ionique (CEI)}} \quad \text{Equation 1.5}$$

Malgré la prédominance du Nafion dans la bibliographie, d'autres types de PFSA ont fait l'objet d'une attention particulière. Ces polymères diffèrent du Nafion par leur chaîne pendante qui est plus courte [31]. Dans cette catégorie de polymère on peut citer le PFSA développé par 3M [32] et l'Aquivion de Solvay [33] (Figure 1.4). Ces ionomères peuvent être différenciés en fonction de leur longueur de chaîne latérale. Par exemple, l'Aquivion est communément classé comme un PFSA à chaîne courte (*Short Side Chain, SSC*), tandis que le Nafion peut être considéré comme un PFSA à chaîne longue (*Long Side Chain, LSC*) [34].



**Figure 1 4. Structure chimique de PFSA à longue chaîne pendante (LSC) et courte chaîne pendante (SSC) [11]**

Les PFSA SSC ont été initialement fabriqués par Dow Chemical dans les années 80 mais leur commercialisation a été abandonnée en raison des coûts de développement ainsi qu'une synthèse trop difficile à mettre en œuvre. Ce n'est que dernièrement que cette classe de PFSA a été développée à nouveau grâce à un nouveau procédé de synthèse moins contraignant par Solvay Solexis, (maintenant Speciality Polymers) et qui a donné lieu à l'Aquivion qui peut se présenter sous différents masses équivalentes (EW). Le principal avantage des PFSA SSC est la possibilité de pouvoir déplacer à de faibles EW, l'équilibre entre les propriétés de conduction protonique et la stabilité mécanique de la membrane.

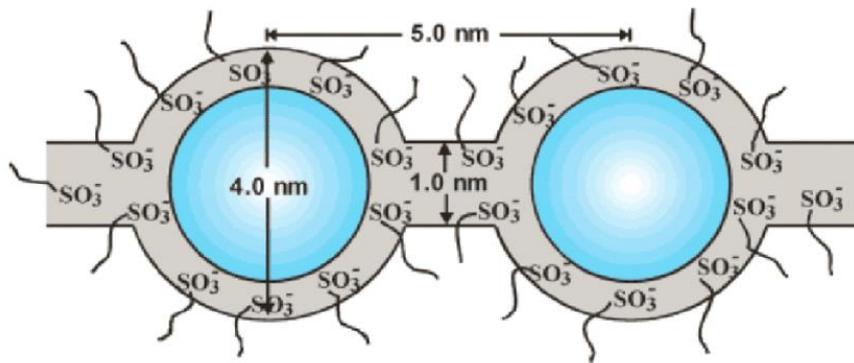
Elles ont été largement étudiées au cours des dernières décennies afin de bien modéliser leurs structures et leurs morphologies, d'établir leurs mécanismes de conduction protoniques et de diagnostiquer l'origine de l'instabilité mécanique et chimique qui peuvent survenir au cours du temps.

Dans les prochains paragraphes, une description des différentes propriétés des polymères PFSA sur lesquelles s'appuient les travaux réalisés au cours de cette thèse.

### 1.3.1. Morphologie des membranes PFSA

La morphologie des membranes PFSA a largement été étudiée par différentes méthodes de caractérisations à commencer par les techniques de diffusion et de diffraction comme la diffusion des rayons X ou encore la diffraction des neutrons [35,36] ainsi que la calorimétrie à balayage différentiel et les techniques microscopiques comme le (Microscope électronique à transmission, MET) et le (Microscope électronique à balayage, MEB).

Le premier concept référencé sur la morphologie des PFSA est celui du Nafion proposé par Gierke *et al* [37]. Dans le modèle en réseau de clusters proposé suite à des caractérisations en diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), les groupements sulfoniques forment des micelles inversées lorsque les taux de gonflement par les molécules d'eau sont supérieurs à 20 %. La structure en micelle est obtenue suite au rassemblement des groupements ioniques et des molécules d'eau pour donner lieu à des agrégats d'environ 30 à 50 Å et qui sont reliés entre eux par des canaux courts et étroits comme présenté sur la figure 1.5.



**Figure 1 5. Schéma du modèle proposé par Gierke *et al.* [37]**

D'autres modèles morphologiques ont été proposés au cours des dernières années, entre autres, celui de Kreuer ou encore celui de Yeager et Steck [38]. Il existe plusieurs autres modèles morphologiques qui ont été proposés dans la littérature comme le modèle en « *core-shell* » [39], en sandwich d'Haubold [40] ou encore en agrégats fibrillaires (rubans) de Rubatat *et al.* [41,42] ou en structure en peigne de Schmidt-Rohr, K. et Q. Chen [43]. En raison de la complexité structurale entre l'organisation des domaines ioniques et cristallins et la limitation des techniques de caractérisations il n'existe pas encore de modèle de référence. Cependant, la plupart de ces modèles s'accordent sur une microstructure organisée en trois régions : une zone hydrophobe cristalline contenant les chaînes fluorocarbonées, une zone amorphe et une zone hydrophile comportant les agrégats ioniques interconnectés.

En effet, la semi cristallinité des PFSA est considérée comme une caractéristique de ces ionomères puisqu'elle a été mise en évidence par différentes techniques de caractérisations. La présence de la cristallinité dans la partie PTFE a été démontrée par calorimétrie à balayage différentiel (DSC), la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et la diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) [44]. La caractérisation par DSC et WAXS a démontré qu'à même poids équivalent les PFSA SSC présentaient une cristallinité plus élevée que celle des PFSA LSC [44,45]. Ceci est attribué à la chaîne latérale plus courte qui permet une meilleure organisation du polymère et cette cristallinité est maintenue même à faible poids équivalent. Par exemple, l'Aquivion avec un EW de 830 g/mol possède la même température de fusion que le Nafion à EW de 1100 g/mol les PFSA SSC perdent leur cristallinité pour des poids équivalents inférieurs à 700 alors que les PFSA LSC sont amorphes

à des poids équivalents de 965 [44]. La cristallinité plus élevée permet d'obtenir des membranes possédant les mêmes propriétés mécaniques et de gonflement que celles des membranes d'ionomères moins cristallins ayant un EW plus élevée. Cette caractéristique est très avantageuse dans la mesure où la conductivité protonique à faible humidité relative (HR) dépend de la concentration en proton et donc de leur masse équivalente.

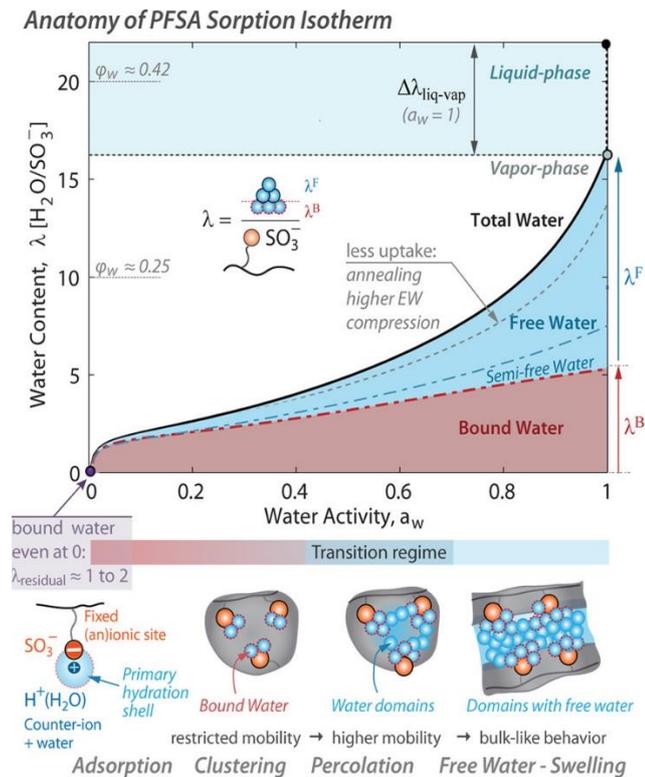
### 1.3.2. Prise en eau des membranes PFSA

La prise en eau des membranes PFSA est le phénomène le plus important affectant leur morphologie et, par conséquent, leurs propriétés de transport et leur microstructure. Afin de pouvoir définir la capacité de sorption des polymères PFSA il faut définir préalablement deux paramètres :

- La capacité d'échange ionique (CEI) ou la masse équivalente
- Le nombre de molécules d'eau par sites ioniques noté  $\lambda$

$$\lambda = \frac{\text{Nombre de moles des molécules d'eau}}{\text{Nombre de moles des groupements sulfoniques}} \quad \text{Equation 1.6}$$

Les processus de prise en eau des membranes ionomères PFSA sont régis par des interactions complexes entre l'eau, les groupements sulfoniques hydrophiles et la matrice polymère hydrophobe. Ces interactions donnent lieu à un profil non linéaire qui représente la quantité d'eau adsorbée en fonction de l'activité ou encore du taux d'humidité relative [46]. Un isotherme de sorption typique représentant la quantité d'eau adsorbée en fonction de l'activité est présentée sur la figure 1.6. Le phénomène de sorption se fait en plusieurs étapes qui sont schématisées sur la figure 1.6 :



**Figure 1 6. Représentation de l'isotherme de sorption des membranes PFSA illustrant les différentes étapes de prise en eau [31]**

- L'Adsorption : Au cours du processus d'hydratation, la première molécule d'eau se lie au groupement acide sulfonique par des liaisons hydrogène.
- La formation de clusters ioniques: Les molécules d'eau continuent le processus de solvataion des groupements sulfoniques en formant une couche d'hydratation stable et en permettant la dissociation du contre-ion ( $\text{H}^+$ ) ; cette eau est appelée eau liée. La présence de la couche d'hydratation autour de l'ion sulfonate  $\text{SO}_3^-$  et du contre ion  $\text{H}^+$  est possible grâce à une enthalpie d'hydratation du proton beaucoup plus élevée que celle de la base conjuguée ( $\text{SO}_3^-$ ). La valeur de cette enthalpie est la plus élevée lorsque  $\lambda = 1$  à 2 au maximum. Ainsi, les molécules d'eau peuvent former des couches d'hydratation non seulement autour des groupements acides sulfoniques mais également autour des protons. Au fur et à mesure que la membrane absorbe l'eau et au-delà d'un seuil situé entre  $\lambda = 2$  à  $\lambda = 6$ , les protons ( $\text{H}^+$ ) se dissocient des sites sulfoniques, se solvatent et sont transportés par les molécules d'eau.

- La percolation : Après ce régime d'eau liée, le nombre de molécules d'eau augmente et la séparation de phase en domaines hydrophiles riches en ions dans une matrice hydrophobe, propre à la morphologie des membranes PFSA est d'autant plus prononcée. Plus le nombre de molécules d'eau adsorbées augmente, plus l'enthalpie d'hydratation diminue. Avec l'adsorption de 2 ou plus de molécules d'eau, un réseau interconnecté de domaine hydrophile est formé, marquant le seuil de la percolation et conférant à la membrane ses propriétés de transports ioniques. Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à  $\lambda = 5$  à 6 molécules d'eau qui forment de multiples couches de solvation autour d'un site acide sulfonique fixe.
- Le gonflement : à des taux d'hydratation plus élevés ( $\lambda > 6$ ), des molécules d'eau supplémentaires entraînent une croissance et une connectivité accrues des domaines hydrophiles, ce qui mène éventuellement à une région aqueuse plus volumineuse où les molécules d'eau se déplacent librement. Dans ce régime, l'enthalpie d'hydratation atteint des plateaux -40 à -45 kJ/mol et s'approche de la chaleur de condensation de l'eau (40 kJ/mol), on est dans le cas de la présence de l'eau sous forme liquide.

La prise en eau s'accompagne par un changement dimensionnel et il dépend de trois facteurs : l'activité de l'eau, le nombre de porteurs de charges donc de la masse équivalente (EW) ainsi que de la tenue de la matrice polymère qui elle dépend de la cristallinité de l'ionomère ainsi que d'autres paramètres comme l'épaisseur, la température et le prétraitement de la membrane [47,48].

### 1.3.3. Conductivité protonique

La conductivité protonique de la membrane PFSA est parmi les caractéristiques les plus importantes qu'il faut considérer pour une application en pile à combustible. Cette caractéristique est généralement la première prise en compte pour évaluer l'utilisation potentielle des membranes dans les piles à combustible.

La conductivité protonique dépend du nombre de sites sulfoniques régis par l'EW de l'ionomère utilisé et par la mobilité des protons qui est influencée par le taux d'hydratation  $\lambda$  (nombre de molécules d'eau par site ionique) et par la morphologie

de la membrane, la structure de l'ionomère et la température. A un taux d'hydratation constant, la conductivité protonique augmente avec la diminution de la masse équivalente (EW). Plus elle est faible, plus la conductivité protonique à de faibles taux d'hydratation va être élevée. A même masse équivalente, la conductivité protonique augmente avec le taux d'hydratation.

Malgré ces propriétés, une membrane de PFSA est sujette à des problèmes de stabilité mécanique et chimique qui influencent directement sa durabilité et par conséquent celle du dispositif. Une revue complète de ces problèmes ainsi que des stratégies développées pour les surmonter sont présentées dans les prochains paragraphes.

## 1.4. Dégradation de la membrane PFSA

Durant le fonctionnement d'une pile à combustible, la membrane est soumise à différents facteurs de stress qui conduisent à la dégradation, à la diminution des performances et la défaillance précoce de la pile [3,49,50]. En fonction de la nature des différents facteurs de stress, on considère généralement que le processus de dégradation est d'origine mécanique ou chimique. Ces deux processus sont interdépendants comme l'indique le diagramme de la figure 1.7.

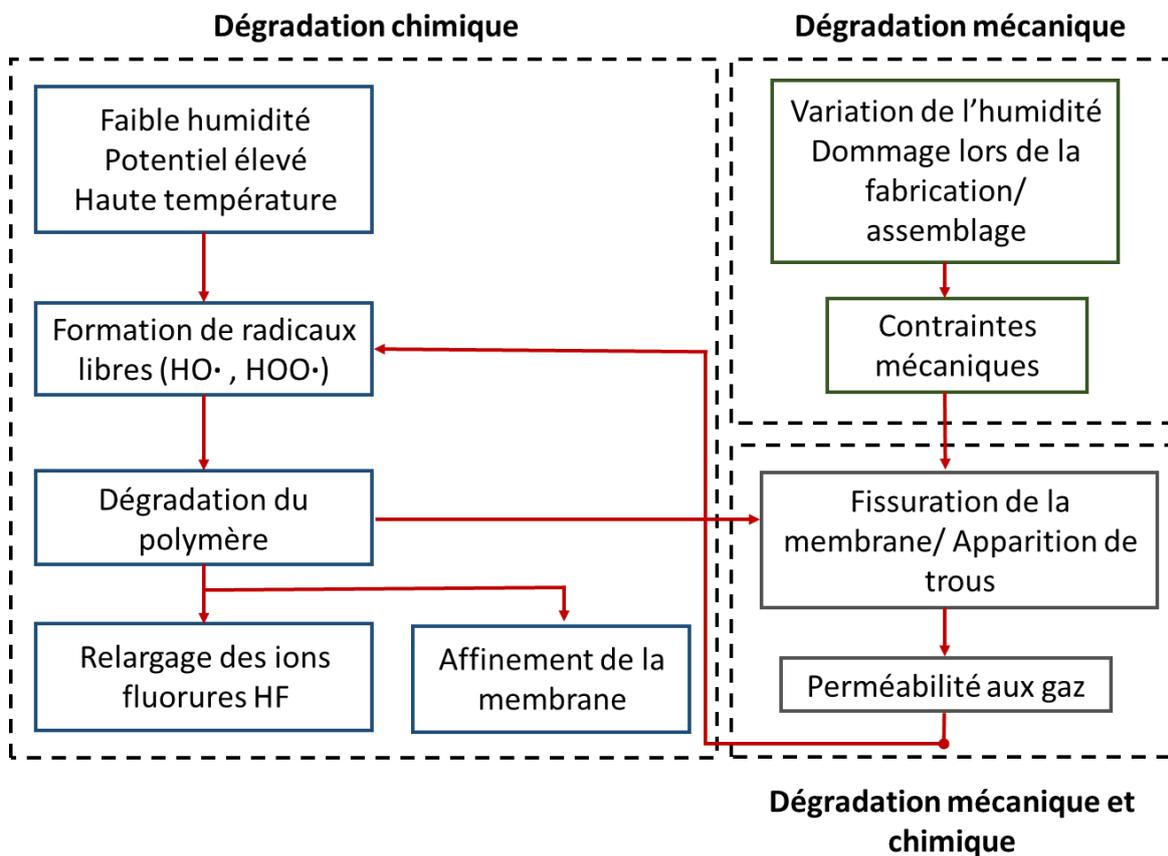


Figure 1 7. Facteurs de stress et synergie entre les mécanismes de dégradations chimique et mécanique [51]

#### 1.4.1. Dégradation mécanique

La dégradation mécanique peut provoquer la défaillance de la membrane par l'apparition de perforations, déchirures, trous ou fissurations [7,52,53]. L'évolution des propriétés mécaniques peut trouver son origine dans des défauts introduits lors de la préparation de la membrane ou la fabrication de l'assemblage membrane électrode (AME). Dans une cellule de pile à combustible, l'AME est comprimée entre les plaques comportant des canaux de distribution des gaz. Les parties de la membrane en contact avec les canaux et celles en contact avec les points de compression (dents) subissent des contraintes non uniformes pouvant conduire à la fissuration de la membrane au niveau de l'interface dent canal. La faiblesse mécanique qui survient suite à l'alternance entre les contraintes de compression et de traction est à l'origine d'un mécanisme de dégradation mécanique particulier. Parmi les facteurs les plus importants qui entraînent la défaillance mécanique de la membrane on peut citer : les cyclages à différents taux d'humidité [53–55], les cyclages en température et les cycles en charge électrique. Certains de ces facteurs ont une plus grande influence sur la dégradation mécanique de la membrane notamment les cycles d'humidité relative qui ont démontré avoir un plus fort impact que les cycles de températures [54]. Un profil type d'utilisation dans l'application automobile, impose des variations rapides de courant et de tension associées à des variations de température et d'humidification. L'assemblage membrane électrode est sujet à des cycles de gonflement et dégonflement en fonction du degré d'humidification, dans un environnement contraint constitués par les plaques bipolaires et les couches de diffusion [7,56–58]. Ce stress hypothétique entraîne une charge de fatigue importante, suffisante pour donner lieu à la formation de trous, fissures, perforations, déchirures dans la membrane et la délamination de l'ensemble des constituants de l'AME (membrane, couche active, couche de diffusion) [59,60].

Le test en cycle humide et sec est souvent utilisé pour déterminer la résistance mécanique de la membrane. En combinant les cycles humide/ sec avec le maintien de la tension de circuit ouvert (OCV = Open Circuit Voltage) exposant ainsi la membrane à des dégradations mécaniques et chimiques accélérées [52,61,62].

L'impact de la dégradation mécanique peut être significativement diminué en agissant sur les constituants de l'AME, en contrôlant par exemple les propriétés

d'hydrophilicité et hydrophobicité des constituants de la couche active, de la couche microporeuse ou de la couche de diffusion. L'addition de renfort dans la membrane est aussi un moyen de limiter les variations dimensionnelles associées aux cycles d'humidité. La dégradation chimique, est quant à elle plus difficile à prévenir et est considéré comme la principale responsable de la défaillance de la membrane au cours du temps [62] .

#### 1.4.2. Dégradation chimique

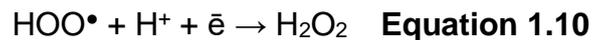
La dégradation chimique de la membrane est le plus souvent attribuée à la présence d'espèces réactives qui vont attaquer la structure du polymère dans sa chaîne principale ainsi que les groupes pendants. De cette attaque résulte :

- Une diminution progressive de la longueur de chaîne.
- Un relargage d'ions fluorures dans le milieu de la PAC.
- Une diminution de la conductivité protonique.
- Un affinement de la membrane.
- Une altération des propriétés mécaniques de la membrane.

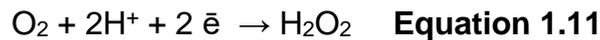
##### 1.4.2.1. Formation du peroxyde d'hydrogène dans l'AME

La nature des espèces réactives responsables de la dégradation chimique de la membrane a fait l'objet de nombreuses études et elles ont été finalement identifiées comme étant les espèces radicalaires réactives à l'oxygène (ROS) de type HO•, HOO• et H• [8]. Quoique la formation directe des radicaux HO• et HOO• à partir des oxydes et oxo hydroxyles de platine formés à la surface des nanoparticules de catalyseurs soit envisageable [63], la principale source des espèces radicalaires est généralement considérée comme étant le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> généré durant le fonctionnement de la pile. Les analyses effectuées sur des assemblages *post-mortem* ou après de longues périodes de fonctionnement de la pile, ont montré que la dégradation de la membrane se produisait principalement à proximité de l'interface anode-membrane [64,65].

La formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à l'anode est généralement considérée comme provenant de la diffusion de l'oxygène au travers de la membrane vers l'anode où il se recombine avec l'hydrogène chimisorbé sur le catalyseur [2,66].



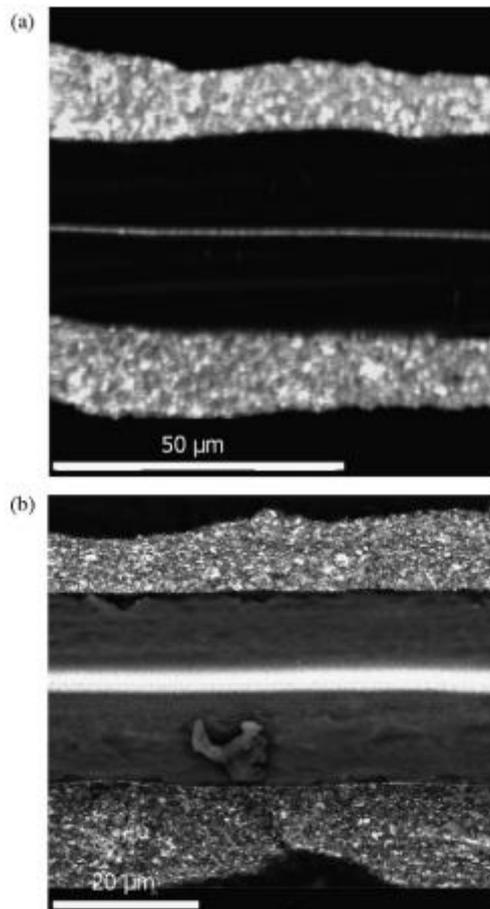
La diffusion de l'hydrogène au travers de la membrane est susceptible de conduire également à la formation de peroxyde d'hydrogène à la cathode malgré un potentiel d'électrode initialement non favorable [67].



La dissolution du platine situé à la cathode et sa diffusion au cœur de la membrane est un autre phénomène par lequel peuvent se développer d'autres processus de dégradation dans les conditions de fonctionnement [68], OCV ou cyclage en charge ou tension [69].

Lors du maintien en tension élevée, la durée de vie des membranes en pile à combustible est fortement réduite par rapport à celle observée en régime galvanostatique à forte densité de courant. Les observations par microscopie ont permis de mettre en évidence la dissolution du platine à la cathode puis la migration de la cathode vers l'anode dès les premières heures de fonctionnement. Sous l'action des molécules d'hydrogène, le platine dissout dans la membrane, précipite sous forme de nanoparticules, formant ce qui est appelé la bande de platine (Figure 1.8). Lorsque la perméabilité de la membrane est faible, peu de molécules d'hydrogène diffusent dans la membrane ce qui limite la diffusion des ions Pt<sup>2+</sup> et la formation de platine métallique. Lorsque la perméabilité de la membrane augmente les particules sont précipitées principalement dans la zone d'équilibre des pressions des gaz. Dans cette zone, le potentiel est intermédiaire entre le potentiel de cathode

( $\approx 1$  V) et le potentiel d'anode ( $\approx 0$  V), ce qui facilite et conduit à la formation de  $H_2O_2$  [70].



**Figure 1 8. Observations MEB de la bande de platine sur un AME avec une membrane Nafion après vieillissement OCV à 80 °C sous  $H_2$  et  $O_2$ , 1 bar de pression absolu (a) 50 h et (b) 100 h [70]**

La présence de platine dans la membrane a été considérée comme un élément favorable à la stabilité de la membrane [71] dans la mesure où elle peut entraîner la formation directe d'eau par réaction directe au cœur de l'électrolyte et favoriser ainsi l'hydratation de la membrane, même dans les conditions de faible humidité relative. Dans le cas de « la bande de platine », les analyses XPS des nanoparticules de platine ont permis la mise en évidence d'un cœur de platine métallique entouré d'une couche de platine oxydé. La présence du platine (II) à la surface des nanoparticules

entraîne la décomposition des peroxydes d'hydrogène en radicaux et la formation de platine (IV) aussi mis en évidence par XPS [70].

#### 1.4.2.2. Attaque radicalaire sur la structure du polymère

La formation de ces radicaux peut être attribuée à différents mécanismes.

- Soit par réaction chimique ou électrochimique suite à la perméation des gaz réactifs à travers la membrane [72,73].
- Soit par la décomposition du peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  catalysée par la présence d'ions métalliques comme  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ou encore  $Ti^{2+}$ . Ces contaminants cationiques sont naturellement présents dans l'environnement de la PAC et sont le plus souvent les produits de la corrosion des matériaux de cellule. La décomposition de  $H_2O_2$  en présence d'ions multivalents est plus communément connue sous le nom de réaction de Fenton [9,74–77].

Dans le premier cas, la durée de vie très courte des espèces radicalaires limite fortement leur diffusion sur un large spectre au sein de la membrane ce qui nous amène à conclure que la réaction de Fenton est la réaction dominante pour la formation des radicaux libres [8,9,29]. L'ensemble des réactions de formation des dérivés réactifs de l'oxygène sont synthétisées sur le schéma de la figure 1.9.

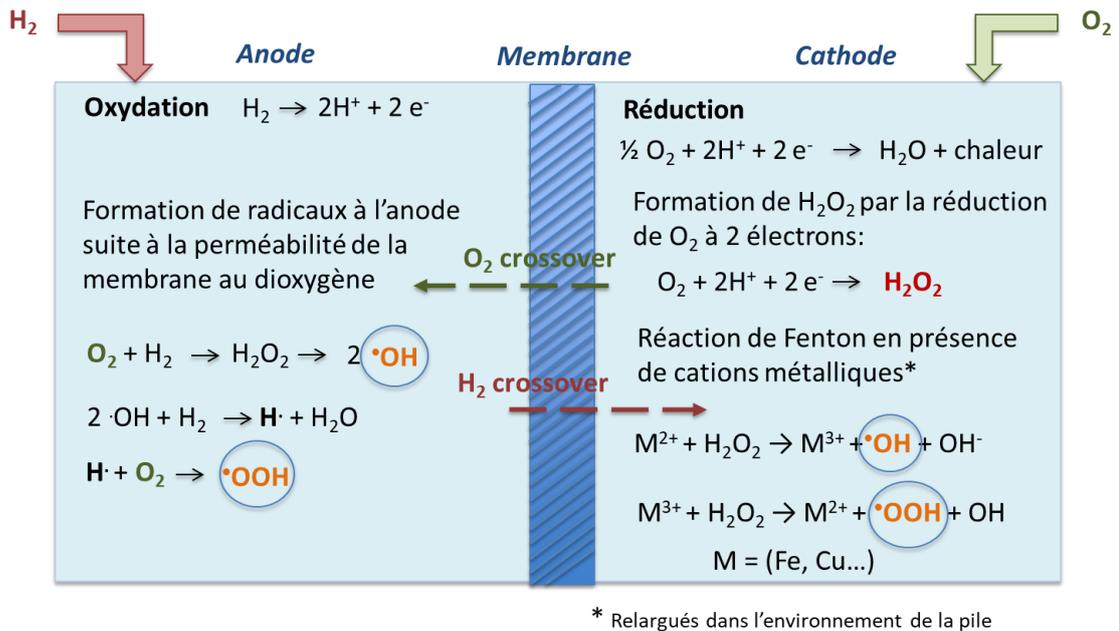


Figure 1 9. Réactions de formation des radicaux libres HO• et HOO• dans l'AME

Les mécanismes de dégradation radicalaire et les différentes stratégies de mitigation, ont été étudiés de manière explicite dans le cadre des travaux de thèse de Marta Zaton au sein du laboratoire et ont fait l'objet d'une revue très complète sur ce sujet [11].

L'attaque par les radicaux libres, peut être localisée à différents endroits de la chaîne de l'ionomère (figure 1.10) ce qui conduit à proposer trois principaux mécanismes de dégradation.

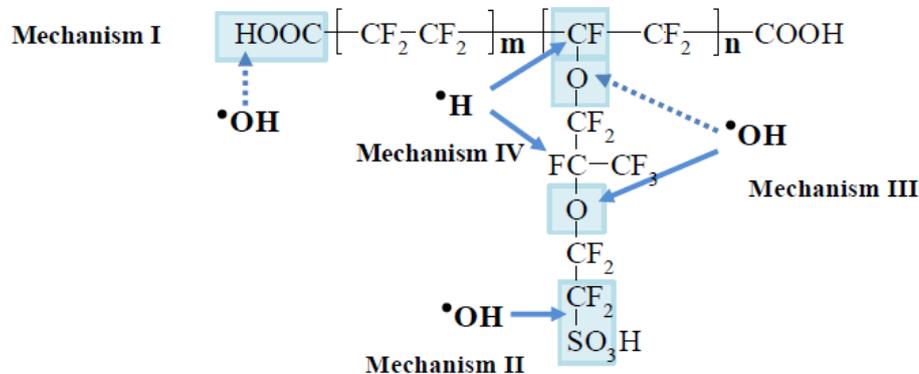
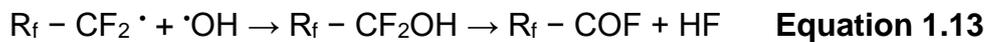


Figure 1 10. Les attaques radicalaires possibles sur la structure du polymère PFSA (Nafion) [11]

➤ **Mécanisme I – « Unzipping mechanism »**

Le premier mécanisme a été proposé par Curtin *et al* et Healy *et al*. Ce mécanisme est référencé dans la littérature sous le terme « unzipping mechanism » [29,78]. L'attaque radicalaire se fait au niveau des groupements CF<sub>2</sub>-COOH ou d'autres groupements protonés tels que CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-H en terminaison de la chaîne principale. En effet, le groupement terminal -COOH est considéré comme un point faible de la structure du polymère ce qui le rend plus facilement attaquant [79,80].

L'ensemble des réactions mises en jeu sont présentées ci-dessous :



Une fois le mécanisme amorcé, la chaîne principale se dépolymérise pour donner de l'acide fluorhydrique, du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> et de l'eau. La dernière étape finit par générer à nouveau une terminaison -COOH [78]. Au cours de ce mécanisme, la chaîne principale fluorocarbonée se décompose progressivement en perdant les unités CF<sub>2</sub> d'où le terme « unzipping ». Ce mécanisme aboutit à la fin à des polymères de plus faibles poids équivalent et une diminution de l'épaisseur de la membrane et de sa résistance mécanique.

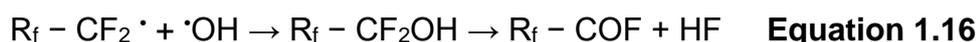
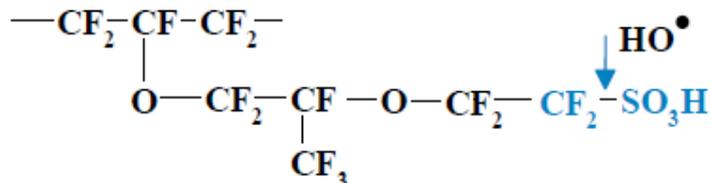
A partir d'un certain stade, le mécanisme d'unzipping atteint la jonction avec la chaîne latérale. Le clivage se poursuit alors au niveau de la chaîne pendante pour générer du diacide perfluoro(3-oxa-5-méthyl)pentane-1-sulfonique-5-carboxylique ainsi que HCOO-CF(CF<sub>3</sub>)-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H. Ces espèces peuvent migrer et diffuser en dehors du système ou encore subir un mécanisme d'unzipping puisqu'ils présentent un groupement -COOH dans leurs structures [81]. Ces réactions ont été les premières à être décelées par Dupont et General Motors et elles ont eu un grand impact sur le processus de préparation de l'ensemble des polymères PFSA. En effet, une étape de post-fluoration des groupements -COOH terminaux a été rajoutée dans le but de stabiliser le polymère et de le rendre moins susceptible à l'attaque par le radical hydroxyle [3,11,49].

A partir du modèle de décomposition décrit pour le mécanisme I, il est possible de quantifier le degré de dégradation de la membrane PFSA et de ce fait d'estimer sa durabilité dans le temps. En effet, la quantité d'acide fluorhydrique (HF) relarguée dans le milieu par la membrane suite à l'attaque radicalaire par HO•, peut être transposée à un taux d'émission d'ions fluorures qu'on note FER (*Fluoride Emission Rate*) [9,82]. Ce FER peut être mesuré dans l'eau recueillie à la cathode par une électrode sélective au fluor ISE (Ion Selective Electrode) ou par chromatographie liquide haute performance (HPLC). Ces nouvelles générations de Nafion modifiées par fluoration, sont moins susceptibles de subir ce type de dégradation, ce qui se traduit par une réduction significative du FER [78].

L'attaque sur les groupements –COOH n'étant pas la seule attaque possible, d'autres mécanismes ont été proposés dans la bibliographie. On peut citer l'attaque de la liaison carbone-soufre par les radicaux •OH présentée dans le mécanisme II suivant :

➤ **Mécanisme II**

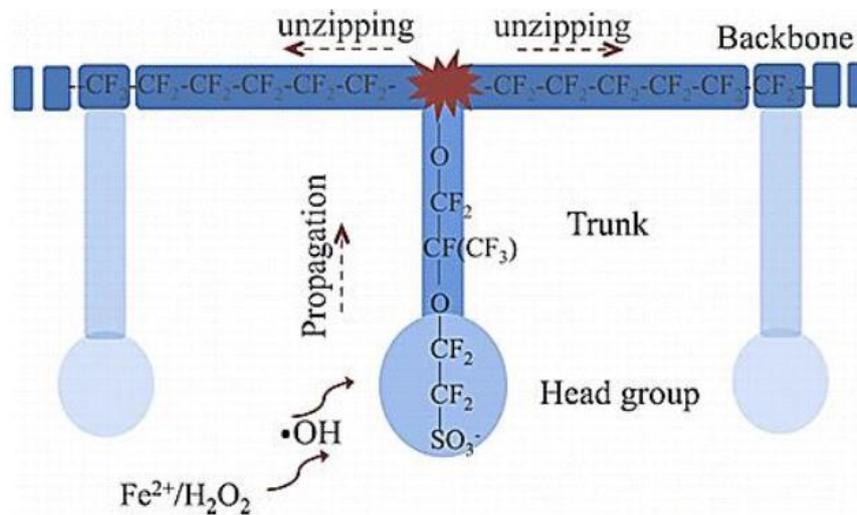
L'attaque par les radicaux libres se fait dans ce cas sur la liaison C-S située en terminaison de la chaîne latérale [83].



Ce mécanisme a été mis en évidence par un test de Fenton induit par UV qui a permis de détecter la présence des radicaux –O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>• et –O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>• dans

le milieu de la pile après dégradation de la membrane [84]. Une fois l'attaque survenue, la décomposition du polymère est amorcée au niveau de la chaîne pendante. Comme dans le mécanisme d'unzipping, il y a un raccourcissement de la chaîne du polymère qui s'accompagne de l'émission de HF dans le milieu ainsi que la formation d'un groupement  $-COOH$ . Comme l'attaque se fait au niveau des groupements sulfoniques, la membrane perd non seulement sa résistance mécanique mais également sa conduction protonique.

De plus, la formation d'un groupement  $-COOH$  à la suite de l'attaque radicalaire entraîne l'initiation d'un mécanisme d'unzipping au niveau de la chaîne pendante, ce qui va accélérer le processus de dégradation [11,85,86] non seulement au niveau de la chaîne latérale mais notamment au niveau de la chaîne principale comme présenté sur la figure 1.11 [87,88].



**Figure 1 11. Représentation de la propagation de la dégradation chimique de la chaîne latérale à la chaîne principale induite par l'attaque radicalaire sur la liaison C-S [88].**

La possibilité de l'attaque radicalaire sur la liaison C-S a été étudiée par Kuniawan *et al.* et Tokumasu *et al.* [89], qui ont démontré que la liaison C-S est la liaison la plus faible dans la chaîne latérale en raison de sa faible énergie de dissociation et constitue un point d'attaque radicalaire. Toutefois, des analyses plus récentes ont

démonstré que l'ionisation des groupements sulfoniques rend la liaison C-S plus robuste tandis que la liaison C-O devient plus faible ce qui nous amène à introduire le mécanisme III qui concerne l'attaque du radical hydroxyle sur la liaison C-O [11,90] :

➤ Mécanisme III

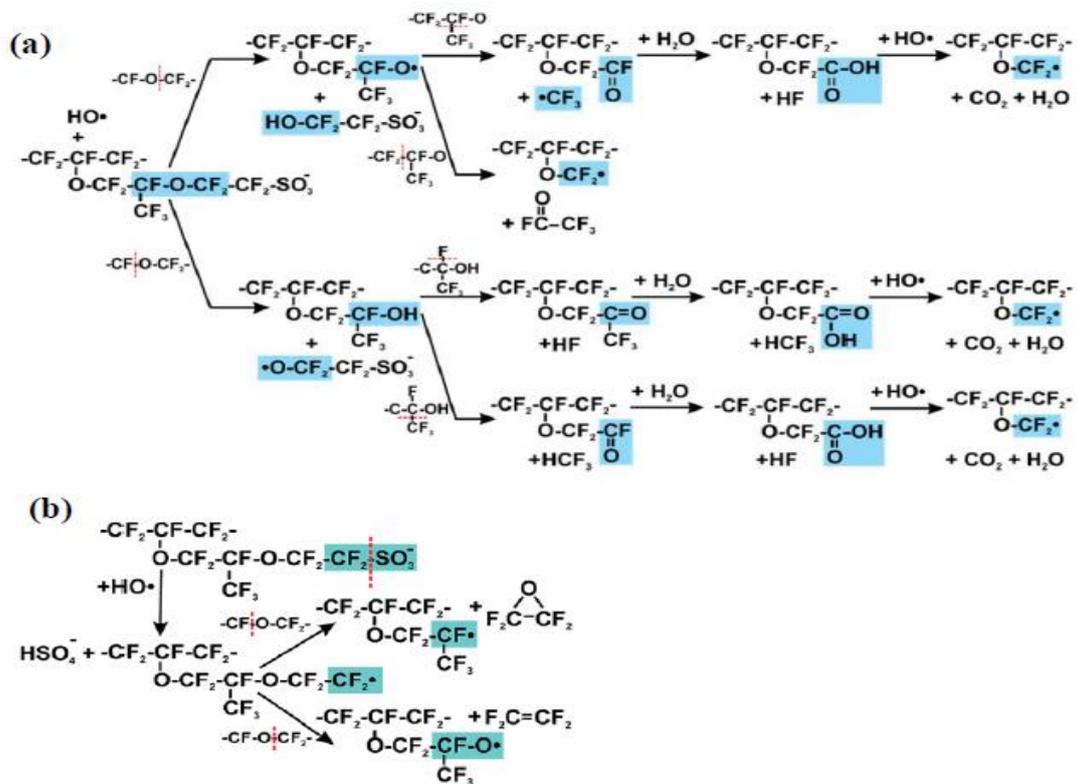


Figure 1 12. Attaque radicalaire par HO• sur la liaison C-O de la chaîne latérale [91] (a) Attaque radicalaire par HO• sur les liaisons affaibli par la coupure de la liaison C-S [92] (b)

Les travaux de Danilczuk *et al.*, basés sur des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE), ont montré l'amélioration de la stabilité chimique des PFSA SSC par rapport au PFSA LSC, avec une dégradation 20 fois moins importante pour les polymères 3M et Aquivion que pour le Nafion [3,93].

Le mécanisme III a permis d'expliquer ces résultats. En effet, la chaîne latérale des LSC étant par définition plus longue contient un groupement OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)

supplémentaire qui est absent dans les PFSA SSC. Le nombre de ces carbones étant plus important dans le Nafion, plusieurs attaques peuvent donc avoir lieu ce qui augmente de ce fait le taux de fluorure libérés dans le milieu.

Des études menées par Ghasemzadeh *et al.* ont démontré que le premier point d'attaque se fait sur le carbone proche du groupement sulfonique en position  $\alpha$ -OCF<sub>2</sub> plutôt que celui situé en position  $\beta$ -OCF<sub>2</sub> à côté de la chaîne principale [91,92]. Après le clivage de  $\alpha$ -OCF<sub>2</sub>, la décomposition du polymère se poursuit comme sur la figure 1.12 et englobe les  $\beta$ -OCF<sub>2</sub> ainsi que les groupements CF.

#### ➤ Mécanisme IV

Le dernier mécanisme de dégradation proposé est celui qui peut se produire au niveau du carbone tertiaire [85]. Il y a deux carbones tertiaires dans la structure du Nafion, adjacents à la liaison éther. L'attaque radicalaire sur la liaison CF de la chaîne latérale initie sa décomposition, tandis que l'attaque radicalaire sur la liaison CF de la chaîne principale conduit à une coupure de chaîne. Ce mode de dégradation est caractérisé par un faible taux d'émission de fluorures mais une formation de groupement -COOH en grandes quantités qui peuvent comme mentionnées auparavant subir un mécanisme d'unzipping.

La réaction de Fenton en phase gazeuse, les tests en circuit ouvert (OCV) et les tests en pile à combustible à faible puissance sont des techniques utilisés pour accélérer la dégradation chimique du Nafion par ce mécanisme. Les carbones tertiaires sont supposés être les plus fragiles parmi les carbones fluorés à cause d'une différence de stabilité thermodynamique. En effet, la soustraction d'un atome de fluor des liaisons C-F devient plus facile dans l'ordre : primaire < secondaire < tertiaire. Ce dernier est donc le moins stable [85,89].

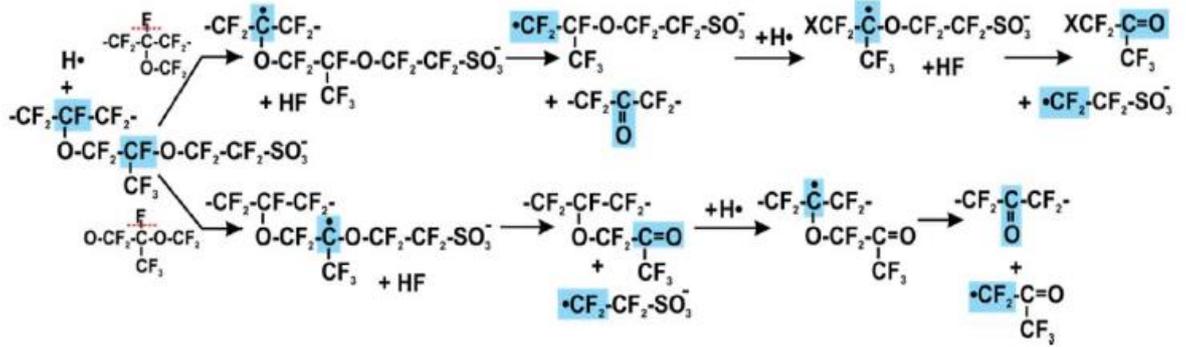


Figure 1 13. Attaque radicalaire sur le carbone tertiaire [91].

## 1.5. Remédiation à la dégradation

La dégradation chimique et mécanique des membranes est une des causes principales de la défaillance prématurée des PEMFC. Au cours des dernières années, de nombreux travaux de recherche ont porté sur le développement de stratégies permettant de préparer des membranes plus stables et plus durables. Dans cette section, les différentes méthodes développées pour améliorer la stabilité chimique et mécanique des membranes de type PFSA seront brièvement passées en revue.

### 1.5.1. Stabilisation mécanique des membranes PFSA

#### 1.5.1.1. Réticulation chimique

Cette méthode est surtout applicable pour certains types de polymères pour lesquels elle donne d'excellents résultats quant à l'amélioration de la stabilité mécanique de la membrane [94]. Ces polymères sont en général des polymères non fluorés ou certains polymères partiellement fluorés. Par conséquent, cette méthode n'est pas la plus adéquate en ce qui concerne les polymères PFSA en raison de la stabilité inhérente du squelette perfluoré entraînant une difficulté pour trouver des sites réticulables disponibles [95]. Néanmoins, des solutions ont été développées afin de pouvoir réaliser la réticulation des PFSA soit par conversion des groupements sulfoniques de la chaîne latérale soit par la synthèse d'un polymère avec des sites

réticulables. Par exemple, Il est possible de préparer à partir d'un précurseur perfluorosulfonyl ( $R-SO_2F$ ) en une forme sulfonamide ( $R-SO_2-NH_2$ ) par traitement dans une solution d'ammoniaque concentrée. La réaction d'imidization entre les groupements  $SO_2F$  et  $SO_2NH_2$  conduit à une réticulation par l'intermédiaire des groupements  $SO_2-NH-SO_2$ . Les groupements  $SO_2F$  restants sont convertis en groupements sulfonates par hydrolyse en milieu fortement basique [96].

#### 1.5.1.2. Stabilisation thermique

Les traitements thermiques sont connus pour améliorer la stabilité des matériaux polymériques. En effet, ils permettent d'éliminer les contraintes résiduelles, éliminer les défauts et améliorer les propriétés physiques telles que la cristallinité du matériau [97]. Lorsque les traitements thermiques sont effectués à des températures supérieures à celles de la transition vitreuse du polymère, il en résulte une modification de la structure ainsi qu'une augmentation du degré de cristallinité des matériaux et une diminution du volume libre qui peut exister entre les chaînes. Le traitement thermique peut donc représenter une méthode efficace pour la stabilisation mécanique des membranes PFSA [98–100].

En effet, il a été rapporté dans la bibliographie que les membranes de Nafion présentaient des propriétés mécaniques et dimensionnelles améliorées lorsqu'elles sont recuites à partir de solvants à hauts points d'ébullition [101].

#### 1.5.1.3. Incorporation de matériaux inorganiques

L'incorporation d'une charge inorganique est une autre méthode développée pour augmenter la stabilité mécanique des membranes PFSA [102]. Les matériaux incorporés sont préférentiellement de taille nanométrique et peuvent interagir soit avec le squelette hydrophobe du polymère ou bien avec les groupements sulfoniques présents au niveau de la chaîne latérale. Outre leur effet sur les propriétés mécaniques du polymère, les charges minérales, lorsqu'elles sont dispersées de manière homogène au sein de la matrice ionomère, peuvent apporter d'autres avantages à la membrane comme par exemple une perméabilité aux gaz moins importante, une meilleure gestion de l'eau dans la cellule, une amélioration de la conductivité protonique de la membrane si elles possèdent les groupements

adéquats. De plus, elles peuvent stabiliser chimiquement la membrane en remédiant aux attaques radicalaires qui peuvent subvenir suite à la présence d'espèces oxydantes. Plusieurs matériaux inorganiques ont fait l'objet d'études approfondies et parmi les plus étudiés nous pouvons citer les nanotubes de carbone [12,13,103,104], les oxydes métalliques [105–112], le phosphate de zirconium [113–117] et les argiles [118–123].

#### 1.5.1.4. Renfort polymère

Une autre approche se base sur l'incorporation dans la membrane PFSA d'un autre polymère possédant d'excellentes propriétés mécaniques et chimiques. Le polymère le plus utilisé à ce jour est PTFE sous forme poreuse (*expanded polytetrafluoroethylene, ePTFE*) utilisé notamment dans la membrane commerciale Gore-Select [124–127]. Cette méthode a non seulement permis de développer des membranes avec des propriétés mécaniques et dimensionnelles améliorées mais également de préparer des membranes plus fines (5-30  $\mu\text{m}$ ) possédant une plus faible résistance électrique [128]. L'incorporation du renfort ePTFE dans la membrane d'ionomère peut s'accompagner de la formation de défauts, la résistance électrique de la membrane dépend de la distribution et de la pénétration du polymère PFSA dans la matrice ePTFE [129]. L'incorporation dans l'ePTFE d'un groupement hydrophile qui permet d'améliorer l'interface de contact avec la matrice PFSA [130,131]. D'autres inconvénients ont été identifiés comme un coût de fabrication relativement élevé ainsi qu'une faible marge de manœuvre dans la conception de l'architecture du renfort.

D'autres polymères mécaniquement robustes (le polyimide [132], le polyéthylène à haut poids moléculaire [133], le polyéthylène téréphtalate [134], fluorure de polyvinylidène ou polyimide contenant du fluor [135] ) ont été utilisés comme renforts pour les membranes PFSA mais adapté plus spécifiquement aux technologies DMFC plutôt que PEMFC pour réduire la perméabilité au méthanol.

#### 1.5.1.5. Incorporation d'un renfort de nanofibres préparés par électrofilage

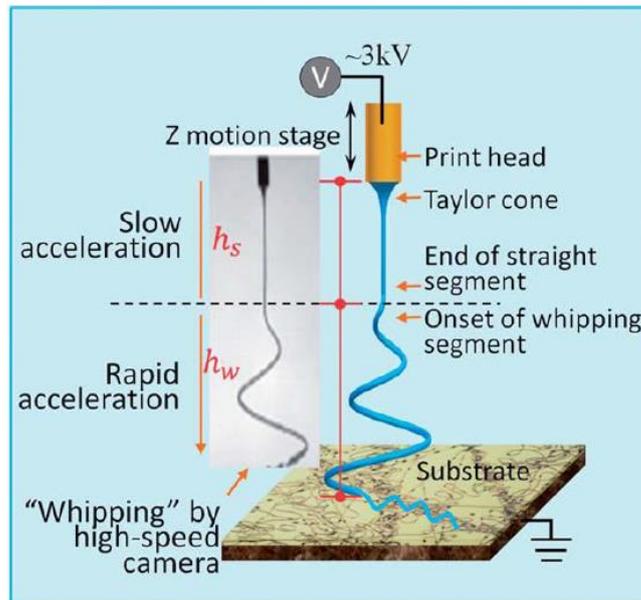
L'incorporation de nanofibres dans la matrice ionomère est devenue une des méthodes les plus prometteuses pour répondre aux besoins de matériaux plus résistants. En effet, la préparation de membranes composites à base de nanofibres

donne lieu à des matériaux avec des propriétés uniques en étant mécaniquement robuste et en possédant une haute surface spécifique avec une porosité élevée et une architecture en séparation de phase qui nous offre la possibilité de pouvoir modifier la morphologie de la membrane à une échelle micro voir nanométrique [136].

La technique la plus utilisée pour la préparation des nanofibres est l'électrofilage. Cette technique permet de réaliser des matériaux fibreux avec une morphologie et un diamètre contrôlé dans une gamme submicronique [137]. Le principe de cette méthode consiste à appliquer un champ électrique entre une gouttelette d'un polymère en solution au bord de l'aiguille d'une seringue et un collecteur fixe. Lorsque la tension appliquée est suffisamment haute, la gouttelette se charge et la force de répulsion électrostatique devient en opposition à la tension de surface. Par conséquent, la goutte de liquide est étirée et sa morphologie se rapproche alors de celle d'un cône qu'on appelle « cône de Taylor ». Si la viscosité de la solution est suffisante, un jet continu est éjecté. Comme ce jet sèche au vol, le mode de circulation du courant change d'ohmique à convectif tandis que les charges migrent à la surface de la fibre. Cette dernière est alors allongée par un processus de répulsion électrostatique jusqu'à ce qu'elle soit finalement déposée sur le collecteur. L'allongement et l'amincissement de la fibre résultant de cette instabilité de flexion conduit à la formation de fibres uniformes avec des diamètres de l'ordre du nanomètre.

Cette technique présente notamment d'autres avantages non négligeables parmi lesquels

- Une mise en œuvre simple
- Un faible coût
- Un rendement élevé
- Une haute reproductibilité



**Figure 1 14. Schéma illustrant le principe de fonctionnement de l'électrofilage [138].**

Il est possible de préparer des matériaux avec des morphologies adaptables aux besoins. En effet, les nanofibres préparées peuvent être solides, creuses, poreuses ou encore sous forme de nanotubes inorganiques ou hybrides [139]. Elle permet également le contrôle de paramètres très importants tels que la porosité, le diamètre des fibres ainsi que leur distribution dans la matrice ionomère ce qui va permettre d'élaborer des membranes composite où l'interface de contact entre le renfort et la matrice va être améliorée tout en ayant la possibilité d'ajuster au mieux l'organisation spatiale entre les phases inertes et conductrices [136,137,140].

On peut classer les membranes composites incorporant un renfort de nanofibres en trois catégories :

- Membrane composite avec un réseau de nanofibres à base d'ionomère incorporé dans la matrice ionomère. (Approche A, figure 1.15)
- Membrane composite avec un réseau de nanofibres à base d'un polymère inerte incorporé dans une matrice ionomère. (Approche B, figure 1.15)
- Membrane composite avec un réseau de nanofibres formé par des composants inorganiques et incorporé dans une matrice ionomère. (Approche C, figure 1.15)

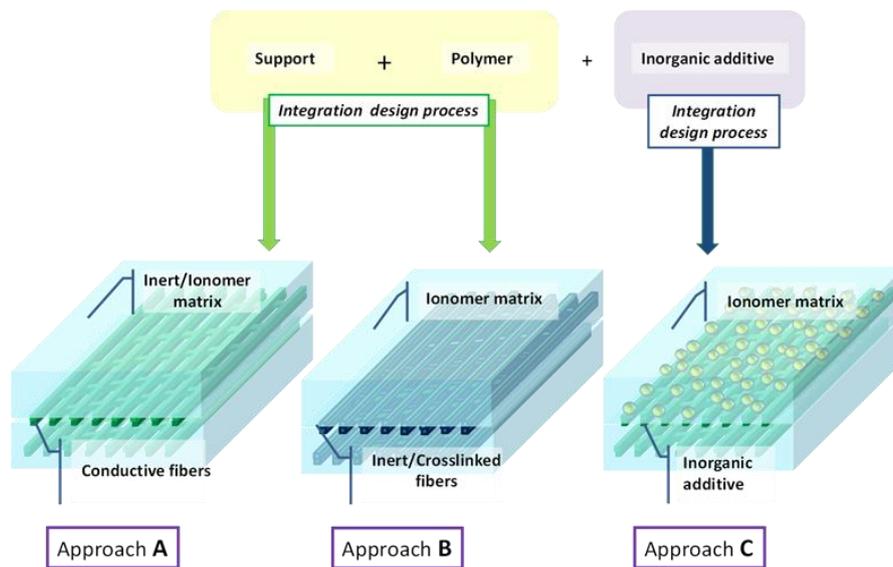


Figure 1 15. Différentes approches pour l'incorporation d'un réseau de nanofibres dans la matrice ionomère [139]

Dans le cadre de notre étude, nous allons nous intéresser en particulier à l'approche B sur laquelle nous nous sommes basés afin de réaliser une partie des travaux de cette thèse, exposée dans le chapitre 4.

- *Membrane composite avec un réseau de nanofibres à base d'un polymère inerte incorporé dans une matrice ionomère*

Dans cette approche, le réseau de nanofibres à base d'un polymère inerte (non conducteur protonique) joue principalement le rôle d'un renfort mécanique [27,141]. L'amélioration des propriétés mécaniques de la membrane composite est mesurable même en l'absence d'interactions spécifiques entre les nanofibres et la matrice ionomère. Néanmoins, l'augmentation de la compatibilité entre les deux phases par des fonctionnalisations chimiques entraîne l'augmentation de la stabilité mécanique du matériau. Dans cette optique, l'utilisation d'un polymère pouvant établir des liaisons de forte énergie avec la matrice ionomère, comme celles qui s'établissent entre un polymère basique et le polymère PFSA acide, peut être une solution envisageable et plus directe [142,143].

### 1.5.2. Stabilisation chimique des membranes PFSA

Les dégradations chimiques et mécaniques des membranes PFSA sont deux phénomènes étroitement liés. C'est pour cette raison que toutes les approches de stabilisation mécanique présentées dans la section 1.5.1 peuvent également être un moyen de prévenir la dégradation chimique des membranes PFSA. Néanmoins, d'autres approches pour prévenir la dégradation chimique des membranes ont été développées. Ces méthodes comprennent entre autres la diminution de la perméabilité aux gaz de la membrane, l'amélioration de la stabilité de la membrane par le développement d'un polymère plus résistant ou encore l'incorporation dans la membrane, de composants possédant des propriétés d'inhibiteurs de radicaux. Dans cette section nous allons nous intéresser particulièrement à la dernière approche qui a été développée dans le cadre de cette thèse.

#### 1.5.2.1. Diminution de la perméabilité aux gaz des membranes

La réduction de la perméabilité aux gaz peut être un moyen efficace de réduire la dégradation chimique des membranes PFSA. En effet, la réduction du taux d'oxygène qui traverse la membrane jusqu'à l'anode, est un moyen de réduire la formation de peroxyde d'hydrogène dans le milieu. De même la diminution de la perméabilité à l'hydrogène permet de réduire la quantité de platine qui peut être déposée dans la membrane. Sethuraman *et al.* [66] Et Ralph *et al.* [80,125] ont tous deux observé une stabilité chimique plus importante des membranes hydrocarbonées en comparaison au Nafion 112 et en ont conclu que cela revenait à la diminution de la perméabilité aux gaz. Parmi les méthodes développées jusqu'à aujourd'hui pour pallier ce problème nous pouvons citer la réticulation chimique du polymère comme présentée dans le paragraphe 1.5.1.1, l'augmentation de la cristallinité des matériaux ou encore l'incorporation d'un renfort polymère dans la matrice ionomère (paragraphe 1.5.1.4).

1.5.2.2. Amélioration de la stabilité membranaire : développement des polymères à chaîne latérale courte (PFSA SSC)

La présence dans la structure du polymère des liaisons COOH représente l'une des sources de l'instabilité chimique des PEM. En effet, les liaisons COOH ont une stabilité plus faible que celle des liaisons C-F et sont par conséquent plus vulnérables aux attaques radicalaires [80,144]. Curtin *et al.* ont réussi à réduire la quantité des groupements terminaux du Nafion d'environ 61% ce qui a permis d'améliorer la stabilité de la membrane aux attaques radicalaires puisque le taux de FER mesurés après 50 h dans un test de Fenton a été réduit de 56% [78]. Néanmoins, la perte de masse de ces membranes stabilisées est toujours remarquable, puisque le mécanisme de dégradation initié sur le carbone tertiaire de la chaîne latérale (mécanisme IV), ou au niveau des groupements sulfoniques (mécanisme II) est toujours de rigueur.

Le développement d'un ionomère à chaîne latérale courte PFSA SSC a permis de réduire de manière considérable les taux de dégradation de la membrane [11]. En effet, comme nous l'avons mentionné auparavant dans le paragraphe 1.4.2.2, l'élimination du carbone tertiaire (-CF) et d'un carbone lié à l'éther (-O-CF<sub>2</sub>) au niveau de la chaîne pendante a permis de réduire de manière considérable la susceptibilité de ces polymères aux attaques radicalaires. Par contre, les liaisons C-S sont toujours présentes dans la structure de ces polymères. L'attaque radicalaire sur les groupements sulfoniques est donc toujours possible ce qui nous amène à présenter dans le prochain paragraphe l'approche de mitigation la plus prometteuse et la plus efficace à ce jour, à savoir, l'incorporation d'un piège à radical dans l'AME.

1.5.2.3. Incorporation dans l'AME d'un catalyseur de décomposition du peroxyde d'hydrogène (HPDC) ou d'un inhibiteur de radicaux

La dégradation chimique des membranes PFSA est principalement causée par l'attaque des radicaux hydroxyles et peroxyde (HO• et HOO•) sur la structure du polymère, impactant de ce fait la durée de vie de l'ensemble du dispositif. Pour prévenir ces attaques une approche développée au début des années 2000 par

E.Endoh, et qui consiste à incorporer des composants possédant des propriétés de pièges à radicaux ou encore des catalyseurs qui décompose le peroxyde, a permis de réduire considérablement la sévérité de l'attaque radicalaire. Depuis, plusieurs travaux de recherche s'appuyant sur ce concept ont vu le jour. Parmi les catalyseurs de décomposition du peroxyde d'hydrogène (HPDC) qui ont été mentionnés dans la bibliographie nous pouvons citer des éléments métalliques tel que Pt [145], Pd, Te, Mn [146,147], Ce [52,148,149], Nb, des oxydes tels que CeO<sub>2</sub> [150–152], ZrO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> [153], SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> [153], TiO<sub>2</sub> [154,155], l'acide phosphotungstique et des molécules organiques : les composés organosoufrés déjà utilisés pour la stabilisation des polymères tels que l'acide 3,3-thiodipropionique. Quoique leur emploi dans un assemblage destiné à une application pile à combustible pose le problème de l'empoisonnement possible du catalyseur.

Le rôle principal des HPDC est de réduire la concentration du peroxyde d'hydrogène ce qui va indirectement réduire la formation des radicaux libres. Cependant, ils n'auront en principe pas d'impact sur les radicaux déjà formés dans le milieu à l'exception des oxydes métalliques tels que MnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> qui présente des propriétés d'inhibiteur radicalaire. En revanche, l'utilisation d'un piège à radical qui soit régénérable dans l'environnement de la pile permet de réduire directement la concentration des espèces radicalaires déjà formées. L'incorporation de ces composants au sein de l'AME peut se faire soit au niveau des électrodes soit au niveau de la membrane. Nous allons nous intéresser en particulier à ce deuxième cas qui est l'approche que nous avons développée au cours de cette thèse. La préparation de la membrane composite se fait à partir d'une solution ou des particules métalliques contenant les HPDC ou pièges à radicaux sous forme de nanoparticules ou de composants chimiques mélangés à la suspension ionomère.

L'ensemble des inhibiteurs de radicaux présentés ci-dessus peuvent être classés en deux catégories :

- Les pièges à radicaux dont le mécanisme repose sur leur caractère donneur de protons et la formation en parallèle d'un radical intermédiaire qui sera stabilisée par résonance. Dans cette famille d'inhibiteurs on peut citer les pièges à radicaux organiques.

- Les pièges à radicaux ioniques (inorganiques) c'est le cas des cations métalliques dont le mécanisme repose sur l'oxydation des radicaux et la formation d'eau.

#### *a- Les pièges à radicaux inorganiques*

Cette famille englobe un spectre large de composants chimiques à propriétés antiradicalaires telles que les cations métalliques et les oxydes métalliques qui ont été largement étudiée dans le cadre de la stabilisation chimique des polymères PFSA. Une revue des différents travaux de recherche effectués sera présentée dans ce paragraphe.

L'activité de l'oxyde de zirconium et de l'oxyde de titane ont été étudiée par Xiao *et al.* [156] qui ont incorporé des particules de  $ZrO_2$  dans une membrane de Nafion. L'assemblage obtenu avec la membrane composite a ensuite été testé en pile (*in situ*) dans de conditions de fonctionnement en circuit ouvert (OCV) à 80 °C, 50 %HR sous  $O_2/H_2$  ainsi qu'*ex situ* dans la réaction de Fenton. Les résultats ont permis de montrer l'efficacité de l'oxyde de Zirconium en tant que piège à radical. Dans les 2 cas, les taux d'émission d'ions fluorures (FER) sont nettement plus faibles que ceux enregistrés dans les mêmes conditions pour une membrane de Nafion sans particules d'oxyde. Corrélativement, on observe aussi une diminution de l'épaisseur de la membrane moins importante pour la membrane composite que pour la membrane de Nafion. Des résultats similaires ont été obtenus pour des assemblages avec des membranes composites Nafion  $TiO_2$  [154]. On peut noter qu'à l'origine dans ces travaux l'ajout de particules de  $ZrO_2$  ou  $TiO_2$  avait pour objectif l'amélioration de la résistance mécanique et de la rétention d'eau et ce n'est que plus tard que leur effet de pièges à radicaux a été découvert.

L'efficacité des nanoparticules métalliques telles que Au, Pt, Ag et Pd a été prouvé par les travaux de Trogadas *et al.* [145] qui se sont basés sur l'activité antioxydante connue de ces éléments en biologie. Cependant, à certaines valeurs de potentiel ces éléments se transforment en espèces ioniques qui peuvent échanger avec les protons ce qui impacte négativement la conductivité protonique de la membrane. Pour minimiser ces problèmes de dissolution et leur effet sur la conductivité de la membrane, les nanoparticules métalliques ont été immobilisées sur des particules de  $SiO_2$ . Cette stratégie a permis de revenir à des valeurs de conductivités protoniques

similaires à celle de la membrane de référence à base de Nafion. Ces résultats sont particulièrement significatifs dans le cas de la membrane composite incorporant des particules de platine supportées sur SiO<sub>2</sub> [145].

Jusqu'à présent, la meilleure activité antiradicalaire enregistrée est celle des éléments cérium et manganèse sous leur forme ionique ou oxyde. Ces éléments ont suscité une attention particulière grâce à leur performance dans l'atténuation de la dégradation. L'incorporation de Ce<sup>3+</sup> et de Mn<sup>2+</sup> par échange ionique a été initialement développé par Endoh [157]. Pour seulement 1% des sites SO<sub>3</sub>H échangés, les résultats obtenus après test de dégradation chimique accélérée (OCV) à 120 °C et 20 %HR sont très prometteurs puisque les membranes testées ont démontré d'excellentes stabilités d'environ 1000 h avec un FER de 2.10<sup>-8</sup> g/cm<sup>2</sup>h. De plus, des résultats postérieurs à ceux de Endoh obtenus par Coms *et al.* [147] ont permis de confirmer ces résultats et de mieux comprendre l'activité des ions cérium et manganèse. L'incorporation de ces éléments par Coms *et al.* s'est fait au niveau des électrodes et ils ont obtenus des résultats similaires à ceux d'Endoh avec une réduction significative de la dégradation chimique de la membrane dans des conditions de dégradation accélérée (OCV à 90 °C et 50 %HR). En effet, le FER a été réduit par un facteur 100 dans le cas de Mn<sup>2+</sup> et 1000 dans le cas de Ce<sup>3+</sup>. Ces résultats traduisent de l'efficacité de ces cations avec une activité nettement plus importante pour les ions cérium qui s'explique par une cinétique de réaction avec le radical hydroxyle plus rapide. Les réactions mises en jeu entre ces entités et le radical hydroxyle sont présentées dans les équations 1.18 et 1.19 [144].

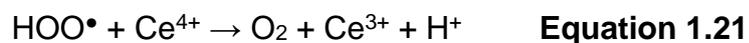


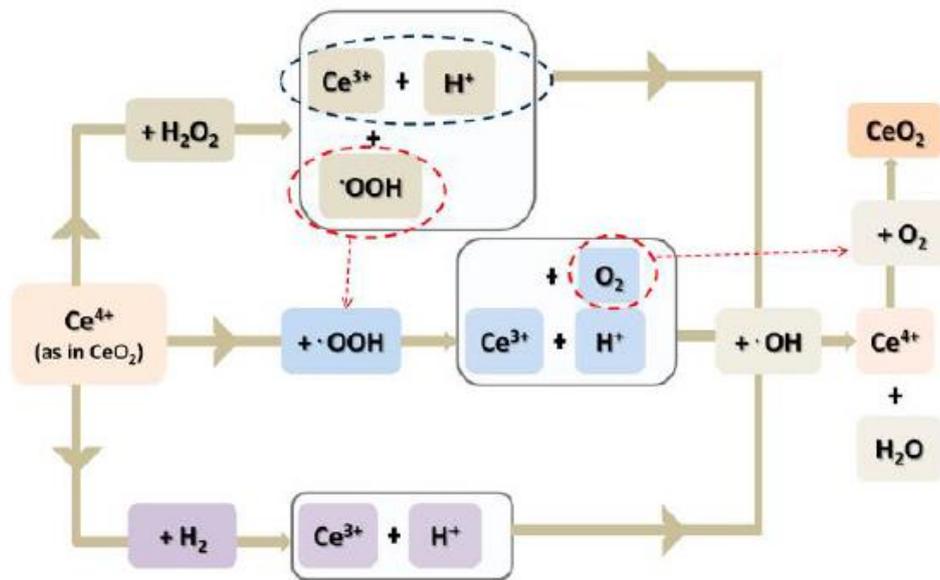
Une faible quantité de ces éléments dans l'environnement de la pile est nécessaire pour protéger le polymère des attaques radicalaires puisque leur cinétique de réaction avec les radicaux est beaucoup plus rapide que celle de la propagation de la dégradation le long de la chaîne de l'ionomère. L'ensemble des réactions mises en

jeu entre  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  et les radicaux hydroxyles ainsi que leurs modèles cinétiques ont été décrits Gubler *et al.* [144].

Des travaux menés par Gubler *et al.* [144] ont permis de mettre en évidence l'efficacité indéniable de  $\text{Ce}^{3+}$  par rapport aux autres inhibiteurs radicalaires. En effet, ils ont démontré qu'une concentration de 1 % en  $\text{Ce}^{3+}$  par rapport au groupement sulfonique permettait de désactiver environ 89 % des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  contre un taux de 46 % pour  $\text{Mn}^{2+}$  à même concentration.

Trogadas *et al.* [158], en se basant sur des travaux effectués sur des systèmes biologiques ont proposé d'utiliser l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$ . Les résultats obtenus confirment l'efficacité de  $\text{CeO}_2$  en tant que piège à radical avec une activité similaire à celle des ions  $\text{Ce}^{3+}$  dispersés dans la membrane. L'activité antiradicalaire de  $\text{CeO}_2$  est reliée aux états d'oxydation du cérium ( $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ), à la présence consécutive de lacunes d'oxygène dans la maille cristallographique et à la forte concentration de  $\text{Ce}^{3+}$  en surface des particules d'oxyde de cérium. Les radicaux  $\text{HOO}^\bullet$  peuvent ainsi réagir avec  $\text{Ce}^{3+}$ .  $\text{Ce}^{4+}$  formé dans la réaction peut être rapidement réduit par le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  mais également par  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou encore  $\text{HOO}^\bullet$  en présence de platine. Cette rapidité au niveau de la réaction de réduction assure une réactivation rapide de  $\text{Ce}^{3+}$ . Les équations mises en jeu sont présentées ci-dessous et le mécanisme de régénération de cérium est présenté sur la figure 1.16.





**Figure 1 16. Mécanisme de fonctionnement de  $\text{CeO}_2$  comme piège à radical ainsi que son mode de régénération [11]**

En dépit des innombrables avantages de l'incorporation de cérium dans l'AME, cette stratégie présente quelques inconvénients non négligeables. Parmi ces inconvénients :

- La diminution de la conductivité protonique suite à l'incorporation d'espèces cationiques qui peuvent interagir avec les groupements sulfoniques du polymère PFSA, et par conséquent entraîner une chute des performances du dispositif dans le temps.
- La mobilité ionique de ces espèces. En effet, lorsque ces éléments sont incorporés au niveau des électrodes ils peuvent migrer jusqu'à la membrane. En effet, les travaux réalisés par Coms *et al.* ont mis en évidence la migration des ions cérium de la couche catalytique jusqu'à la membrane après passage à chaud. A l'inverse, Banham *et al.* [159] ont démontré que lorsque ces espèces cationiques lorsqu'elles sont incorporées dans la membrane polymère, peuvent migrer jusqu'aux électrodes ou être élués dans l'eau formée à la cathode. D'après Stewart *et al.* [152] la migration de  $\text{Ce}^{3+}$  de la membrane jusqu'aux électrodes peut s'expliquer par une affinité du cérium avec le carbone ou les nanoparticules de platine présentes au niveau de la couche catalytique. La formation d'un composé entre Pt et Ce étant peu

probable l'hypothèse la plus envisageable est celle de la diffusion par gradient de concentration des ions cérium à la suite de la réaction de formation du peroxyde d'hydrogène à la surface du catalyseur. Dans le cas de l'élimination de  $Ce^{3+}$  dans l'eau, la concentration de ces pièges à radicaux dans la membrane risque de diminuer progressivement rendant cette stratégie inadéquate pour une utilisation sur le long terme. Une étude réalisée par Baker *et al.* [160] a démontré que la majeure partie des ions cérium qui migrent dans la membrane sont stabilisées dans la couche catalytique au niveau des électrodes tandis que une faible concentration ( $< 0,5\%$ ) d'ions Ce a été mesuré dans l'eau éluée.

L'incorporation de pièges à radicaux inorganiques est une stratégie très prometteuse mais la stabilisation de ces éléments dans l'AME est une étape nécessaire au développement de cette stratégie.

Dans ce contexte, l'immobilisation des pièges à radicaux sur des supports inorganiques peut présenter une solution efficace pour pallier les problèmes de dissolution et migration des ions cérium dans l'environnement acide de la pile. Cette stratégie a été récemment suivie par D'Urso *et al.* [161–163]. Dans leurs travaux, ils ont préparé un piège à radicaux à base de  $CeO_2$  supporté sur un support de silice sulfoné qu'ils ont par la suite incorporé dans une membrane d'Aquivion renforcée par ePTFE. Les tests *ex situ* de dégradation chimique en fonctionnement OCV ont démontré une durabilité de la membrane composite 7 fois plus importante que la membrane de référence à base d'Aquivion tout en gardant des performances similaires. De plus, ils ont conclu que  $CeO_2$  supporté sur  $SiO_2$  présente une stabilité nettement plus élevée. Yoon *et al.* [164] ont quant à eux préparé une membrane composite incorporant de l'oxyde de cérium supporté sur une interface en polydopamine imprégnée sur un film de PTFE. Les résultats obtenus en test de Fenton démontrent l'efficacité de cette stratégie pour conserver l'activité antiradicalaire tout en diminuant considérablement le taux de migration des ions cérium. Récemment, une stratégie pour l'utilisation ciblée des inhibiteurs de radicaux a été développée au sein du laboratoire par Marta Zaton *et al.* [165]. Un réseau de nanofibres PFSA enrichi en nanoparticules de cérium ( $NFCeO_x$ ) a été développé comme piège pour les radicaux libres. Cette stratégie permet la localisation des  $CeO_x$  à l'interface membrane-électrode (interface côté anode ou côté cathode) par

pressage à chaud du tapis de nanofibres sur la membrane en Nafion® 212. Dans les tests de maintien à l'OCV, un AME avec le tapis NFCeO<sub>x</sub> à l'interface anode-membrane a donné une tension en circuit ouvert très stable et une durée de vie proche de 1000 heures, tandis que la fin de vie s'est produite à près de 100 heures pour le Nafion® 212 non modifié.

### *b- Les pièges à radicaux organiques*

L'activité antioxydante des composés organiques a été largement étudié dans le domaine de la biologie, de l'alimentaire et de la stabilisation de polymère divers. Plusieurs groupes d'antioxydants ont été identifiés dont la plupart sont caractérisés par un caractère donneur de protons et une structure aromatique permettant la stabilisation d'une forme radicalaire. Parmi les plus utilisés nous pouvons citer : les quinones, les composés phénoliques, les hétérocycles aromatique et les amines aromatiques [166].

Zhu *et al.* [167] ont été parmi les premiers à mettre en œuvre cette stratégie dans le cadre d'une application en pile à combustibles. L'acide téréphtalique a été incorporé dans une matrice PFSA (TPA/PFSA) et son mécanisme de stabilisation est présenté sur la figure 1.17.

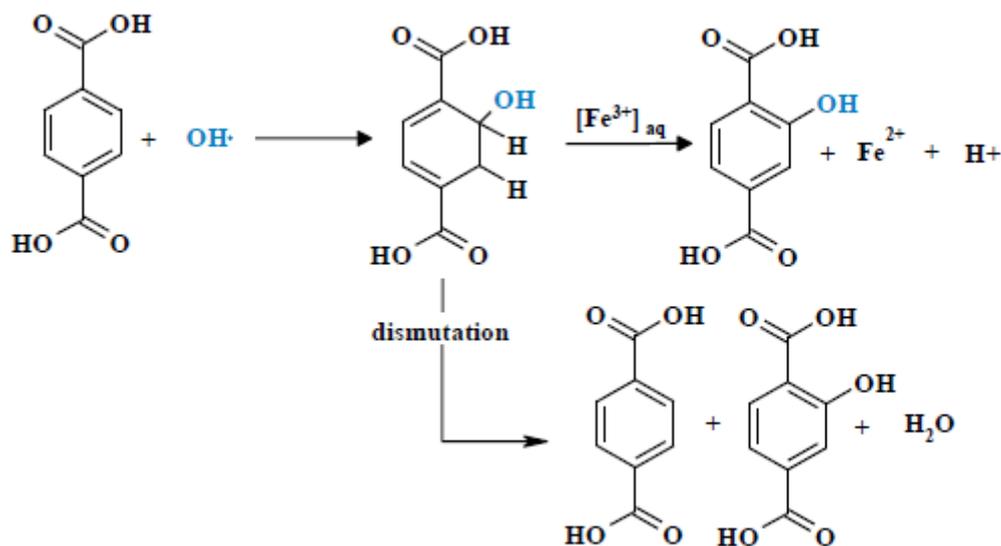


Figure 1 17. Mécanisme du processus de neutralisation du radical HO• par l'acide téréphtalique proposé par Zhu *et al.* [167]

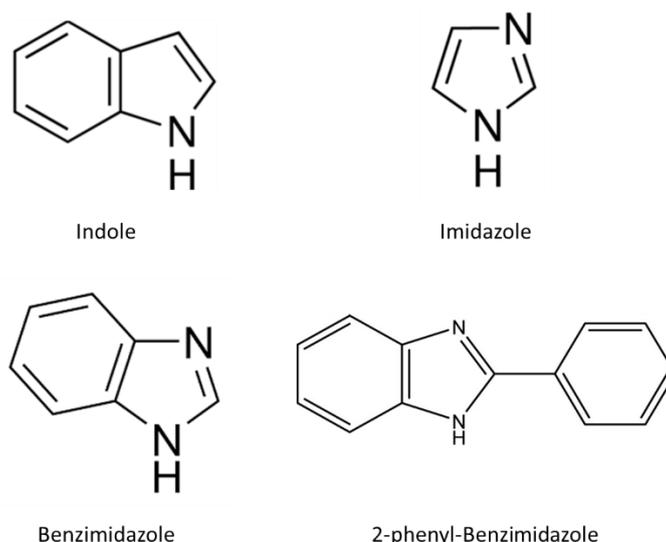
La membrane composite (TPA/PFSA) soumise à un test *ex situ* de dégradation chimique accélérée (test de Fenton) a démontré une durabilité plus élevée que celle de la membrane de référence sans TPA avec un taux d'émission en ions Fluorures plus faible. De plus, la membrane composite présente une stabilité mécanique plus importante ainsi qu'une plus faible perméabilité au gaz. Ces conclusions ont été confirmées par des études publiées récemment par Park *et al.* [168] qui ont incorporé de l'acide 3,4-dihydroxy-cinnamique dans une matrice PFSA (Nafion) et en ont conclu sur l'efficacité de ces molécules à augmenter considérablement la stabilité chimique de la membrane sans interférer avec la conductivité protonique.

Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes intéressées plus particulièrement à deux groupes d'antioxydants organiques :

- Les antioxydants phénoliques
- Les hétérocycles aromatiques

➤ **Les hétérocycles aromatiques : cas de PBI**

Les molécules telles que l'indole, l'imidazole, le benzimidazole, les quinolines dont la structure comporte un hétérocycle azoté (figure 1.18) sont connues pour leur activité antioxydante.

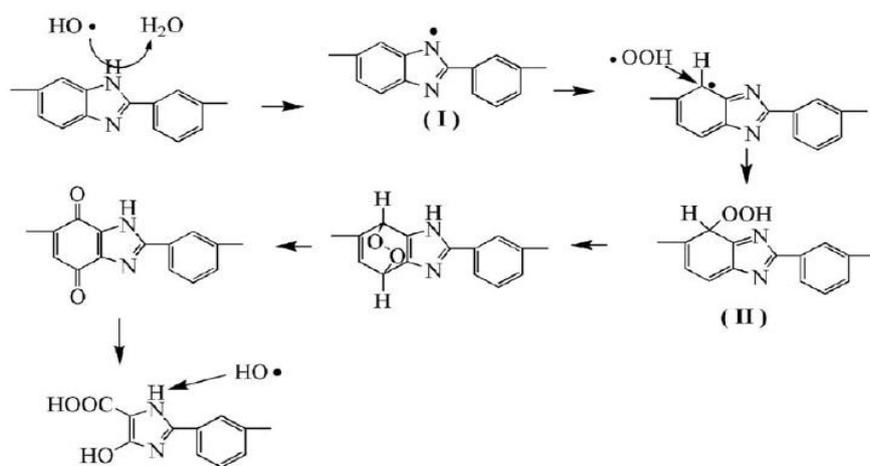


**Figure 1 18. Exemples de molécules hétérocycliques azotés à propriétés antioxydante**

Des travaux récents sur la dégradation chimique accélérée des polybenzimidazoles en présence des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{HOO}^\bullet$  ont permis de mettre en évidence différents mécanismes de réaction suggérant que les polybenzimidazoles peuvent présenter une capacité de mitigation semblable à celle des molécules phénoliques.

Le mécanisme de stabilisation chimique de PBI présenté sur la figure 1.19 repose sur la libération d'un radical  $\text{H}^\bullet$  et la formation d'un radical  $\text{N}^\bullet$  stabilisé par résonance. L'action oxydante des radicaux libres  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{HOO}^\bullet$  a conduit à la scission des cycles benzènes et la formation des groupements carbonyle et carboxyliques tels que les structures quinone et acide carboxyliques qui ont été identifiées.

Les résultats obtenus par Chang *et al.* [169] sont similaires à ceux obtenus par Musto *et al.* qui ont également suggérés un mécanisme conduisant à la coupure de la chaîne moléculaire.

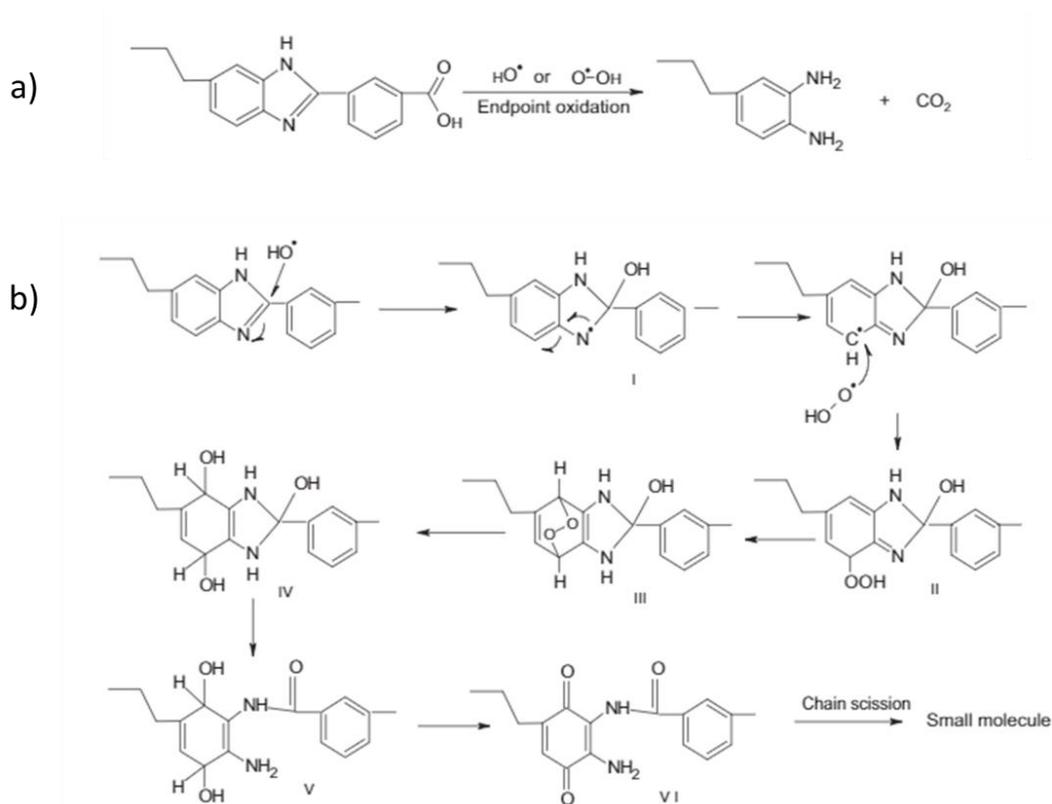


**Figure 1 19. Mécanisme de dégradation du PBI par les radicaux libres  $\text{HO}^\bullet$  par Chang *et al.* [169]**

Comme présenté sur le mécanisme de la figure 1.19, lorsque PBI subit l'attaque des radicaux hydroxyles, le groupement N-H dans le cycle imidazole est éliminé et laisse place à un radical relativement stable  $\text{N}^\bullet$ . Les électrons du radical  $\text{N}^\bullet$  se déplacent le long des liaisons conjuguées C=C et C=N au niveau des cycles benzènes et

imidazoles. La réaction se poursuit jusqu'à la formation des groupements quinone et acide carboxylique et la scission de la chaîne moléculaire.

D'autres travaux sur l'étude des mécanismes de dégradation de PBI ont été réalisés par Liao *et al.* [170]; Ils ont suggérés des mécanismes de dégradation à partir de l'attaque du groupement terminal et la scission à mi-chemin de la chaîne moléculaire. Le mécanisme établi par Liao et al est présenté sur la figure 1.20.



**Figure 1 20. Mécanisme de dégradation oxydative du PBI par la scission à mi-chemin de la chaîne moléculaire selon Liao *et al.* [170]**

L'attaque des radicaux sur PBI commence par l'oxydation des groupes terminaux acide carboxylique (figure 1.20 a)). L'oxydation se poursuit le long de la chaîne macromoléculaire jusqu'à la formation des groupes amine terminaux, qui sont dans une certaine mesure stables dans l'environnement du test de Fenton, comme illustré dans la figure 1.20 (a). Le groupe phénylène dans la chaîne polymérique principale est, en général, stable. Cependant, en tant que groupe terminal, il peut être oxydé en CO<sub>2</sub> par des radicaux. En même temps, les radicaux attaquent l'atome de carbone

reliant les cycles benzimidazole et benzénoïde à la surface de la membrane, formant des groupes C–OH sur le cycle imidazole. Les électrons libres sont déplacés le long du cycle imidazole vers le cycle benzénoïque adjacent, où les radicaux HOO• se recombinent avec le carbone benzénoïque. Pendant ce temps, l'hydrolyse des liaisons C–N et C=N peut se produire, entraînant l'ouverture du cycle imidazole. Une oxydation supplémentaire formera des groupes carbonyle et des structures quinoniques, ce qui rend les macromolécules très instables et la scission de la chaîne peut se produire soit dans le cycle quinone, soit par hydrolyse de la structure amide. La scission en chaîne génère de petites molécules et de nouveaux groupes carboxyle terminaux qui peuvent être oxydés selon le mécanisme a.

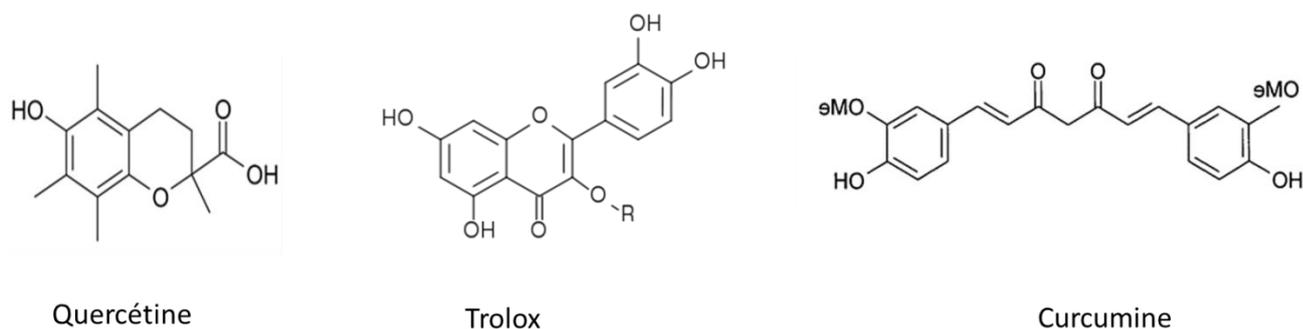
Les mêmes observations ont été constatées par Hao *et al.* [171], qui en accord avec le mécanisme présenté sur la figure 1.20, ont conclu que la dégradation se produit au niveau de l'atome de carbone reliant le cycle benzénique (considéré comme le point faible de la chaîne moléculaire) conduisant à l'hydrolyse des liaisons C–N et C=N dans les hétérocycles et peuvent entraîner l'ouverture du cycle imidazole. Ensuite, une oxydation supplémentaire du carbone se produit dans les cycles benzène adjacents, formant des groupes CO et des structures quinones entraînant finalement la scission à mi-chemin des chaînes macromoléculaires.

Quel que soit le mécanisme, l'attaque radicalaire conduit à une dégradation du polybenzimidazole avec comme conséquence la rupture de la chaîne du polymère et corrélativement un affaiblissement des propriétés de renfort mécanique. Néanmoins, l'utilisation de PBI à haut poids moléculaire permet de diminuer l'effet de l'attaque sur la dégradation. Les fibres de PBI ont été utilisées dans le cadre de travaux réalisés au sein du laboratoire comme renfort pour des membranes PFSA et ont permis d'augmenter considérablement la stabilité mécanique et chimique de la membrane renforcée dans un test de maintien à l'OCV [139].

### ➤ Les antioxydants phénoliques

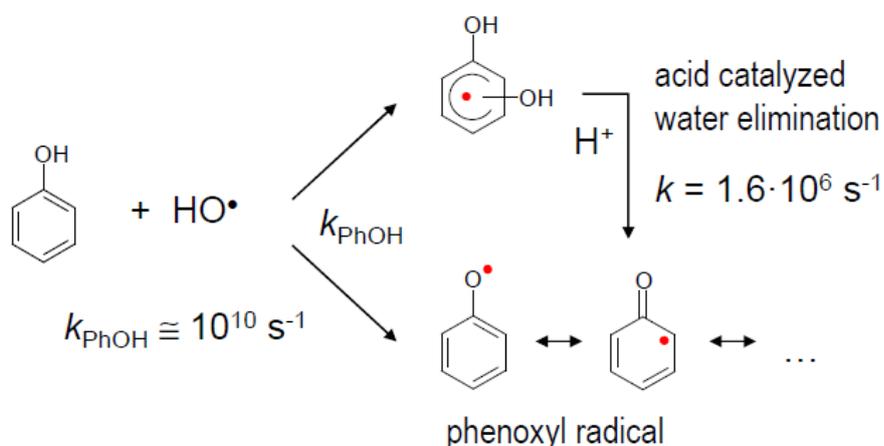
La majorité des antioxydants phénoliques sont d'origine naturelle et sont donc largement utilisés dans l'industrie alimentaire du fait de leur non toxicité. Parmi les stabilisants phénoliques naturels nous pouvons citer : La quercétine, la curcumine et

le Trolox (analogue hydrophile de la vitamine E) dont les structures chimiques sont présentées dans la figure 1.21.



**Figure 1 21. Exemples de molécules phénoliques antioxydantes naturelles**

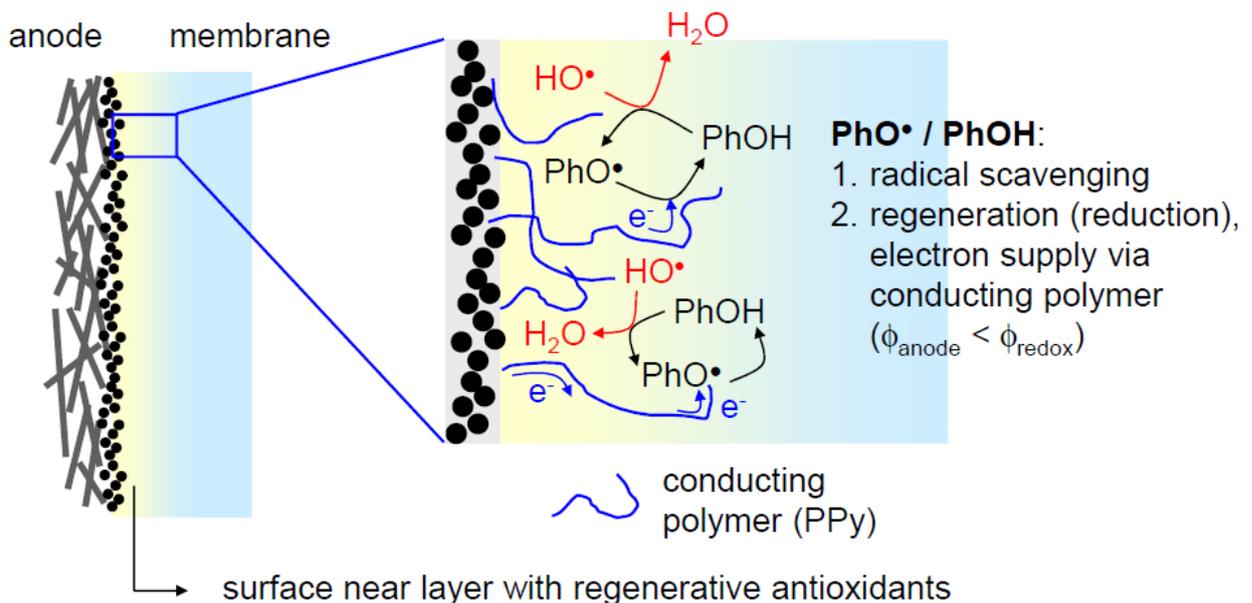
L'efficacité de ces pièges à radicaux dépend essentiellement de leur réactivité et de la stabilité des radicaux intermédiaires formés. Comme présenté sur la figure 1.22 représentant le mécanisme de stabilisation radicalaire par une molécule phénolique, la stabilité du radical est attribuée à la présence de la structure aromatique qui permet une forte délocalisation électronique. Par ailleurs, un fort encombrement stérique de la fonction hydroxyle est essentiel à l'obtention de molécules antioxydantes très efficaces. En effet, cet encombrement permet d'éviter la déprotonation du polymère par le radical phénoxye formé et la formation de ce fait d'un nouveau radical alkyl.



**Figure 1 22. Mécanisme de stabilisation radicalaire par une molécule phénolique**

Mikhailenko *et al.* [23] ont démontré que l'incorporation de la catéchine une molécule polyphénolique dans une membrane de sPEEK n'avait pas eu l'effet escompté sur la stabilité chimique dans un test de Fenton. En effet, la présence de cette molécule a entraîné une catalyse de la dégradation de la membrane et non pas le contraire. Ce résultat peut être expliqué par la frontière étroite qui existe entre le caractère antioxydant et prooxydant des molécules polyphénoliques. Cependant, cette conclusion n'est pas à généraliser sur l'ensemble des polyphénols.

Gubler *et al.* ont quant à eux démontré l'efficacité antioxydante des molécules phénoliques par l'utilisation de la tyramine qui a permis de réduire la dégradation chimique de la membrane dans un test OCV à 80 °C pendant 4 h. Néanmoins, les molécules phénoliques contrairement aux oxydes métalliques ne sont pas régénérables dans le milieu et leur activité s'épuise dans le temps. Gubler *et al.* ont alors émis l'hypothèse sur la possibilité de régénération de ces molécules par les électrons qui proviennent de l'anode comme présenté sur la figure 1.23.



**Figure 1 23. Schéma d'un potentiel mécanisme proposé par Gubler *et al.* pour la régénération des molécules phénoliques par les électrons de l'anode [172]**

Récemment, Shin *et al.* [166] ont préparé des membranes composites incorporant divers molécules organiques et ils sont arrivés aux mêmes conclusions que leurs

confrères quant à l'activité antioxydantes indéniables. Néanmoins, ils ont émis une remarque sur la difficulté de pouvoir déterminer la quantité d'antioxydants organiques présents dans la membrane en raison de la structure particulière de ces membranes composites. Par conséquent, il est difficile de déterminer de manière certaine que ces antioxydants n'ont pas migré en dehors du dispositif. Dans cette optique, ils ont proposé une solution pour éviter cette éventualité et qui consiste à immobiliser ces molécules directement sur le polymère ou bien sur un support. Cette solution permet de rejoindre les stratégies formulées dans le paragraphe sur les antioxydants inorganiques sur l'utilisation d'un support pour l'immobilisation des pièges à radicaux. Cette approche est décrite dans le chapitre 2.

## 1.6. Références bibliographiques

- [1] S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, Elsevier Ltd, 2010. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.05.017.
- [2] J. Qiao, M. Saito, K. Hayamizu, T. Okada, Degradation of perfluorinated ionomer membranes for PEM fuel cells during processing with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) 1–9. doi:10.1149/1.2186768.
- [3] M. Danilczuk, A.J. Perkowski, S. Schlick, Ranking the stability of perfluorinated membranes used in fuel cells to attack by hydroxyl radicals and the effect of Ce(III): A competitive kinetics approach based on spin trapping ESR, Macromolecules. 43 (2010) 3352–3358. doi:10.1021/ma1001386.
- [4] M. Marrony, R. Barrera, S. Quenet, S. Ginocchio, L. Montelatici, A. Aslanides, Durability study and lifetime prediction of baseline proton exchange membrane fuel cell under severe operating conditions, J. Power Sources. (2008). doi:10.1016/j.jpowsour.2008.02.096.
- [5] Q. Zhao, J. Benziger, Mechanical properties of perfluoro sulfonated acids: The role of temperature and solute activity, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 51 (2013) 915–925. doi:10.1002/polb.23284.
- [6] S. Subianto, M. Pica, M. Casciola, P. Cojocar, L. Merlo, G. Hards, D.J. Jones, Physical and chemical modification routes leading to improved mechanical properties of perfluorosulfonic acid membranes for PEM fuel cells, J. Power Sources. 233 (2013) 216–230. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.12.121.
- [7] A. Kusoglu, M.H. Santare, A.M. Karlsson, Aspects of Fatigue Failure Mechanisms in Polymer Fuel Cell Membranes, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. (2011) 1506–1517. doi:10.1002/polb.22336.
- [8] L. Gubler, S.M. Dockheer, W.H. Koppenol, Radical (HO•, H• and HOO•) Formation and Ionomer Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) B755. doi:10.1149/1.3581040.
- [9] V.O. Mittal, H.R. Kunz, J.M. Fenton, Membrane Degradation Mechanisms in PEMFCs, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) B652. doi:10.1149/1.2734869.
- [10] L. Ghassemzadeh, K.D. Kreuer, J. Maier, K. Müller, Evaluating chemical degradation of proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers in a Fenton test by solid-state <sup>19</sup>F NMR spectroscopy, J. Power Sources. 196 (2011) 2490–2497. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.11.053.
- [11] M. Zatoń, J. Rozière, D.J. Jones, Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: A review, Sustain. Energy Fuels. 1 (2017) 409–438. doi:10.1039/c7se00038c.
- [12] L. Wang, D.M. Xing, H.M. Zhang, H.M. Yu, Y.H. Liu, B.L. Yi, MWCNTs reinforced Nafion® membrane prepared by a novel solution-cast method for

- PEMFC, *J. Power Sources*. 176 (2008) 270–275.  
doi:10.1016/j.jpowsour.2007.10.015.
- [13] Y.H. Liu, B. Yi, Z.G. Shao, D. Xing, H. Zhang, Carbon nanotubes reinforced nafion composite membrane for fuel cell applications, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) 356–359. doi:10.1149/1.2203230.
- [14] Y.F. Shi, Z. Tian, Y. Zhang, H.B. Shen, N.Q. Jia, Functionalized halloysite nanotube-based carrier for intracellular delivery of antisense oligonucleotides, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 1–7. doi:10.1186/1556-276X-6-608.
- [15] N.G. VEERABADRAN, R.R. PRICE, Y.M. LVOV, Clay Nanotubes for Encapsulation and Sustained Release of Drugs, *Nano*. 02 (2007) 115–120. doi:10.1142/s1793292007000441.
- [16] M. Liu, Z. Jia, D. Jia, C. Zhou, Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1498–1525. doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004.
- [17] Y. Lvov, W. Wang, L. Zhang, R. Fakhruddin, Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds, *Adv. Mater.* 28 (2016) 1227–1250. doi:10.1002/adma.201502341.
- [18] La tribune, Le futur apocalyptique que nous promet le GIEC si la température de la planète grimpe de 1,5°C en 2030, (2018).  
<https://www.latribune.fr/entreprises-finance/industrie/energie-environnement/le-futur-apocalyptique-que-nous-promet-le-giec-si-la-temperature-de-la-planete-grimpe-de-1-5-c-en-2030-793088.html>.
- [19] C.A. Stefan, F. Jean, M. Edouard, Globalising the Climate: COP21 and the climatisation of global debates, *Earth Scan, Routeledge*, 2017.
- [20] A. Kirubakaran, S. Jain, R.K. Nema, A review on fuel cell technologies and power electronic interface, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 2430–2440. doi:10.1016/j.rser.2009.04.004.
- [21] S. Basu, *Recent trends in fuel cell science and technology*, Springer, New Delhi, India, 2007. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-0-387-68815-2.pdf>.
- [22] D. Garraín, Y. Lechón, C. De Rúa, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells ( PEMFC ) in Automotive Applications : Environmental Relevance of the Manufacturing Stage, 2011 (2011) 68–74. doi:10.4236/sgre.2011.22009.
- [23] S.D. Mikhailenko, F. Celso, S. Kaliaguine, Properties of SPEEK based membranes modified with a free radical scavenger, *J. Memb. Sci.* 345 (2009) 315–322. doi:10.1016/j.memsci.2009.09.017.
- [24] J. Lobato, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, J.J. Linares, PBI-based polymer electrolyte membranes fuel cells. Temperature effects on cell performance and catalyst stability, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 3910–3920. doi:10.1016/j.electacta.2006.11.014.
- [25] office of ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY, DOE Technical

- Targets for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Components, 2018.
- [26] P. Lin, P. Zhou, C.W. Wu, A high efficient assembly technique for large PEMFC stacks Part I . Theory, 194 (2009) 381–390.  
doi:10.1016/j.jpowsour.2009.04.068.
- [27] J.B. Ballengee, G.M. Haugen, S.J. Hamrock, P.N. Pintauro, Properties and Fuel Cell Performance of a Nanofiber Composite Membrane with 660 Equivalent Weight Perfluorosulfonic Acid, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) 429–435. doi:10.1149/2.088304jes.
- [28] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, H. Takenaka, Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 10527–10540. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.05.127.
- [29] J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, M. Brundage, H. Gasteiger, J. Abbott, Aspects of the chemical degradation of PFSA ionomers used in PEM fuel cells x, *Fuel Cells.* 5 (2005) 302–308. doi:10.1002/fuce.200400050.
- [30] L. Wang, A. Husar, T. Zhou, H. Liu, A parametric study of PEM fuel cell performances, *Int. J. Hydrogen Energy.* 28 (2003) 1263–1272.  
doi:10.1016/S0360-3199(02)00284-7.
- [31] A. Kusoglu, A.Z. Weber, New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers, *Chem. Rev.* 117 (2017) 987–1104.  
doi:10.1021/acs.chemrev.6b00159.
- [32] S. Hamrock, Membranes and MEAs for Dry Hot Operating Conditions : 2011 Annual Progress Report of DOE Hydrogen and Fuel Cells Program, 2011.
- [33] P. Taylor, L. Merlo, A. Ghielmi, L. Cirillo, M. Gebert, V. Arcella, Membrane Electrode Assemblies Based on HYFLON Ion for an Evolving Fuel Cell Technology, *Separation Sci. Technol.* 42 (2007) 37–41.  
doi:10.1080/01496390701558334.
- [34] S. Subianto, S. Cavaliere, D.J. Jones, J. Rozière, Effect of side-chain length on the electrospinning of perfluorosulfonic acid ionomers, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 51 (2013) 118–128. doi:10.1002/pola.26286.
- [35] J. Lambard, G. Gebel, Small-Angle Scattering Study of Water-Swollen Perfluorinated Ionomer Membranes, *Am. Chem. Soc.* 30 (1997) 7914–7920.  
doi:10.1021/ma970801v.
- [36] E.M. Lee, R.K. Thomas, A.N. Burgess, D.J. Barnes, A.K. Soper, A.R. Rennie, Local and Long-Range Structure of Water in a Perfluorinated Ionomer Membrane, *Macromolecules.* 25 (1992) 3106–3109.  
doi:10.1021/ma00038a013.
- [37] T.D. Gierke, G.E. Munn, F.C. Wilson, The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 19 (1981) 1687–1704.  
doi:10.1002/pol.1981.180191103.
- [38] H.L. Yeager, Cation and Water Diffusion in Nafion Ion Exchange Membranes:

- Influence of Polymer Structure, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1880. doi:10.1149/1.2127757.
- [39] M. Fujimura, T. Hashimoto, H. Kawai, Small-angle x-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 1. Origin of two scattering maxima, *Macromolecules*. 14 (1981) 1309–1315. doi:10.1021/ma50006a032.
- [40] H.-G. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth, P. Hiller, Nano structure of NAFION: a SAXS study, *Electrochim. Acta*. 46 (2001) 1559–1563. doi:10.1016/S0013-4686(00)00753-2.
- [41] L. Rubatat, A.L. Rollet, G. Gebel, O. Diat, Evidence of Elongated Polymeric Aggregates in Nafion, *Macromolecules*. 35 (2002) 4050–4055. doi:10.1021/ma011578b.
- [42] L. Rubatat, G. Gebel, O. Diat, Fibrillar Structure of Nafion: Matching Fourier and Real Space Studies of Corresponding Films and Solutions, *Macromolecules*. 37 (2004) 7772–7783. doi:10.1021/ma049683j.
- [43] K. Schmidt-Rohr, Q. Chen, Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes, *Nat. Mater.* 6 (2008) 75–83.
- [44] J. Li, M. Pan, H. Tang, Understanding short-side-chain perfluorinated sulfonic acid and its application for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells, *RSC Adv.* 4 (2014) 3944–3965. doi:10.1039/C3RA43735C.
- [45] D.J. Jones, Membrane materials and technology for low temperature fuel cells, in: *Polym. Electrolyte Membr. Direct Methanol Fuel Cell Technol.*, Elsevier, 2012: pp. 27–56. doi:10.1533/9780857095473.1.27.
- [46] K. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4637–4678. doi:10.1021/cr020715f.
- [47] K. Wiezell, N. Holmström, G. Lindbergh, Studying Low-Humidity Effects in PEFCs Using EIS II. Modeling, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) F379–F392. doi:10.1149/2.006208jes.
- [48] M. Adachi, T. Romero, T. Navessin, Z. Xie, Z. Shi, W. Mérida, S. Holdcroft, Water Permeation Through Catalyst-Coated Membranes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 13 (2010) B51. doi:10.1149/1.3357339.
- [49] C. Zhou, M.A. Guerra, Z.M. Qiu, T.A. Zawodzinski, D.A. Schiraldi, Chemical durability studies of perfluorinated sulfonic acid polymers and model compounds under mimic fuel cell conditions, *Macromolecules*. 40 (2007) 8695–8707. doi:10.1021/ma071603z.
- [50] X. Huang, R. Solasi, Y. Zou, M. Feshler, K. Reifsnider, D. Condit, S. Burlatsky, T. Madden, Mechanical endurance of polymer electrolyte membrane and PEM fuel cell durability, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 44 (2006) 2346–2357. doi:10.1002/polb.20863.
- [51] V.M. Ehlinger, A. Kusoglu, A.Z. Weber, Modeling coupled durability and performance in polymer-electrolyte fuel cells: Membrane effects, *J.*

- Electrochem. Soc. 166 (2019) F3255–F3267. doi:10.1149/2.0281907jes.
- [52] Y.-H. Lai, K.M. Rahmoeller, J.H. Hurst, R.S. Kukreja, M. Atwan, A.J. Maslyn, C.S. Gittleman, Accelerated Stress Testing of Fuel Cell Membranes Subjected to Combined Mechanical/Chemical Stressors and Cerium Migration, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3217–F3229. doi:10.1149/2.0241806jes.
- [53] K.A. Mauritz, R.B. Moore, State of Understanding of Nafion, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4535–4586. doi:10.1021/cr0207123.
- [54] H. Tang, S. Peikang, S.P. Jiang, F. Wang, M. Pan, A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells, *J. Power Sources.* 170 (2007) 85–92. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.03.061.
- [55] X. Huang, M. Rodgers, W. Yoon, B. Li, N. Mohajeri, Mechanical Degradation Behavior of Recast Composite PFSA Membrane and Nafion® N-112 Membrane under OCV Condition, in: *ECS Trans.*, ECS, 2008: pp. 1573–1579. doi:10.1149/1.2981997.
- [56] K.A. Page, K.M. Cable, R.B. Moore, Molecular Origins of the Thermal Transitions and Dynamic Mechanical Relaxations in Perfluorosulfonate Ionomers, *Macromolecules.* 38 (2005) 6472–6484. doi:10.1021/ma0503559.
- [57] A. Kusoglu, A.M. Karlsson, M.H. Santare, S. Cleghorn, W.B. Johnson, Mechanical behavior of fuel cell membranes under humidity cycles and effect of swelling anisotropy on the fatigue stresses, *J. Power Sources.* 170 (2007) 345–358. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.03.063.
- [58] A. Kusoglu, A.M. Karlsson, M.H. Santare, S. Cleghorn, W.B. Johnson, Mechanical response of fuel cell membranes subjected to a hygro-thermal cycle, *J. Power Sources.* 161 (2006) 987–996. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.05.020.
- [59] S. Subianto, M. Pica, M. Casciola, P. Cojocar, L. Merlo, G. Hards, D.J. Jones, Physical and chemical modification routes leading to improved mechanical properties of perfluorosulfonic acid membranes for PEM fuel cells, *J. Power Sources.* 233 (2013) 216–230.
- [60] X.Z. Yuan, H. Li, S. Zhang, J. Martin, H. Wang, A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols, *J. Power Sources.* (2011). doi:10.1016/j.jpowsour.2011.07.082.
- [61] S. Velan Venkatesan, C. Lim, S. Holdcroft, E. Kjeang, Progression in the Morphology of Fuel Cell Membranes upon Conjoint Chemical and Mechanical Degradation, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F637–F643. doi:10.1149/2.0671607jes.
- [62] A. Sadeghi Alavijeh, M.-A. Goulet, R.M.H. Khorasany, J. Ghataurah, C. Lim, M. Lauritzen, E. Kjeang, G.G. Wang, R.K.N.D. Rajapakse, Decay in Mechanical Properties of Catalyst Coated Membranes Subjected to Combined Chemical and Mechanical Membrane Degradation, *Fuel Cells.* 15 (2015) 204–213. doi:10.1002/fuce.201400040.
- [63] S. Stucki, G.G. Scherer, S. Schlagowski, E. Fischer, PEM water electrolyzers:

- Evidence for membrane failure in 100 kW demonstration plants, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 1041–1049. doi:10.1023/A:1003477305336.
- [64] A.B. LaConti, M. Hamdan, R.C. McDonald, Mechanisms of membrane degradation, *Handb. Fuel Cells.* (2010). doi:10.1002/9780470974001.f303055.
- [65] G.G. Scherer, Polymer membranes for fuel cells, *Phys. Chem.* 94 (1990) 1008–1014. doi:10.1007/978-0-387-73532-0.
- [66] V.A. Sethuraman, J.W. Weidner, A.T. Haug, S. Motupally, L. V. Protsailo, Hydrogen peroxide formation rates in a PEMFC anode and cathode, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) 50–57. doi:10.1149/1.2801980.
- [67] O. Antoine, R. Durand, RRDE study of oxygen reduction on Pt nanoparticles inside Nafion: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production in PEMFC cathode conditions, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 839–844. doi:10.1023/A:1003999818560.
- [68] P.J. Ferreira, G.J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H.A. Gasteiger, Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A2256. doi:10.1149/1.2050347.
- [69] K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi, Z. Siroma, Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 746–752. doi:10.1039/b514342j.
- [70] J. Péron, Y. Nedellec, D.J. Jones, J. Rozière, The effect of dissolution, migration and precipitation of platinum in Nafion®-based membrane electrode assemblies during fuel cell operation at high potential, *J. Power Sources.* 185 (2008) 1209–1217. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.06.098.
- [71] M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, E. Masaomi, Self-Humidifying Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3847.
- [72] M. Breitwieser, T. Bayer, A. Büchler, R. Zengerle, S.M. Lyth, S. Thiele, A fully spray-coated fuel cell membrane electrode assembly using Aquivion ionomer with a graphene oxide/cerium oxide interlayer, *J. Power Sources.* 351 (2017) 145–150. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.03.085.
- [73] H. Liu, H.A. Gasteiger, A.B. Laconti, and J. Zhang, Factors Impacting Chemical Degradation Of Perfluorinated Sulfonic Acid Ionomers, *ECS Trans.* 1 (2006) 419–424.
- [74] N. Ramaswamy, N. Hakim, S. Mukerjee, Degradation mechanism study of perfluorinated proton exchange membrane under fuel cell operating conditions, *Electrochim. Acta.* (2008). doi:10.1016/j.electacta.2007.11.010.
- [75] M.P. Rodgers, L.J. Bonville, H.R. Kunz, D.K. Slattery, J.M. Fenton, Fuel Cell Perfluorinated Sulfonic Acid Membrane Degradation Correlating Accelerated Stress Testing and Lifetime, *Chem. Rev.* 112 (2012) 6075–6103. doi:10.1021/cr200424d.
- [76] J. Wu, X.Z. Yuan, J.J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida, A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation

- strategies, *J. Power Sources*. (2008). doi:10.1016/j.jpowsour.2008.06.006.
- [77] M. Danilczuk, F.D. Corns, S. Schlick, Visualizing chemical reactions and crossover processes in a fuel cell inserted in the esr resonator: Detection by spin trapping of oxygen radicals, nafion-derived fragments, and hydrogen and deuterium atoms, *J. Phys. Chem. B*. 113 (2009) 8031–8042. doi:10.1021/jp901597f.
- [78] D.E. Curtin, R.D. Lousenberg, T.J. Henry, P.C. Tangeman, M.E. Tisack, Advanced materials for improved PEMFC performance and life, *J. Power Sources*. 131 (2004) 41–48. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.01.023.
- [79] R. Singh, P.C. Sui, K.H. Wong, E. Kjeang, S. Knights, N. Djilali, Modeling the Effect of Chemical Membrane Degradation on PEMFC Performance, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3328–F3336. doi:10.1149/2.0351806jes.
- [80] A.A. Shah, T.R. Ralph, F.C. Walsh, Modeling and simulation of the degradation of perfluorinated ion-exchange membranes in PEM fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009). doi:10.1149/1.3077573.
- [81] T. Xie, C.A. Hayden, A kinetic model for the chemical degradation of perfluorinated sulfonic acid ionomers: Weak end groups versus side chain cleavage, *Polymer (Guildf)*. 48 (2007) 5497–5506. doi:10.1016/j.polymer.2007.07.043.
- [82] S. Hommura, K. Kawahara, T. Shimohira, Y. Teraoka, Development of a method for clarifying the perfluorosulfonated membrane degradation mechanism in a fuel cell environment, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) 29–33. doi:10.1149/1.2800171.
- [83] A. Bosnjakovic, M.K. Kadirov, S. Schlick, Using ESR spectroscopy to study radical intermediates in proton-exchange membranes exposed to oxygen radicals, *Res. Chem. Intermed.* 33 (2007) 677–687. doi:10.1163/156856707782169372.
- [84] D. Kurniawan, H. Arai, S. Morita, K. Kitagawa, Chemical degradation of Nafion ionomer at a catalyst interface of polymer electrolyte fuel cell by hydrogen and oxygen feeding in the anode, *Microchem. J.* 106 (2013) 384–388. doi:10.1016/j.microc.2012.10.004.
- [85] F.D. Corns, *The Chemistry of Fuel Cell Membrane Chemical Degradation* Frank D. Corns General Motors Corporation, Fuel Cell Research Labs, 10 Carriage Street, Honeoye Falls, NY 14472, USA, 16 (2008) 235–255.
- [86] C. Lim, L. Ghassemzadeh, F. Van Hove, M. Lauritzen, J. Kolodziej, G.G. Wang, S. Holdcroft, E. Kjeang, Membrane degradation during combined chemical and mechanical accelerated stress testing of polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources*. 257 (2014) 102–110. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.01.106.
- [87] K.H. Wong, E. Kjeang, Macroscopic in-situ modeling of chemical membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014). doi:10.1149/2.0031409jes.

- [88] M. Ghelichi, P.É.A. Melchy, M.H. Eikerling, Radically coarse-grained approach to the modeling of chemical degradation in fuel cell ionomers, *J. Phys. Chem. B.* 118 (2014) 11375–11386. doi:10.1021/jp506333p.
- [89] T. Tokumasu, I. Ogawa, M. Koyama, T. Ishimoto, A. Miyamoto, A DFT study of bond dissociation trends of perfluorosulfonic acid membrane, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) 5–9. doi:10.1149/1.3518421.
- [90] A.M. Dreizler, E. Roduner, Reaction kinetics of hydroxyl radicals with model compounds of fuel cell polymer membranes, *Fuel Cells.* 12 (2012) 132–140. doi:10.1002/fuce.201100157.
- [91] L. Ghassemzadeh, T.J. Peckham, T. Weissbach, X. Luo, S. Holdcroft, Selective formation of hydrogen and hydroxyl radicals by electron beam irradiation and their reactivity with perfluorosulfonated acid ionomer, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 15923–15932. doi:10.1021/ja408032p.
- [92] L. Ghassemzadeh, S. Holdcroft, Quantifying the structural changes of perfluorosulfonated acid ionomer upon reaction with hydroxyl radicals, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 8181–8184. doi:10.1021/ja4037466.
- [93] M. Danilczuk, F.D. Corns, S. Schlick, Fragmentation of fluorinated model compounds exposed to oxygen radicals: Spin trapping ESR experiments and implications for the behaviour of proton exchange membranes used in fuel cells, *Fuel Cells.* 8 (2008) 436–452. doi:10.1002/fuce.200700057.
- [94] W. Ma, C. Zhao, J. Yang, J. Ni, S. Wang, N. Zhang, H. Lin, J. Wang, G. Zhang, Q. Li, H. Na, Cross-linked aromatic cationic polymer electrolytes with enhanced stability for high temperature fuel cell applications, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7617–7625. doi:10.1039/c2ee21521g.
- [95] Y.M. Zhang, L. Li, J. Tang, B. Bauer, W. Zhang, H.R. Gao, M. Taillades-Jacquín, D.J. Jones, J. Rozière, N. Lebedeva, R. Mallant, Development of Covalently Cross-linked and Composite Perfluorosulfonic Acid Membranes, in: *ECS Trans.*, ECS, 2009: pp. 1469–1472. doi:10.1149/1.3210703.
- [96] Y.M. Zhang, L. Li, J. Tang, B. Bauer, W. Zhang, H.R. Gao, M. Taillades-Jacquín, D.J. Jones, J. Rozière, N. Lebedeva, R. Mallant, Development of Covalently Cross-linked and Composite Perfluorosulfonic Acid Membranes, in: *ECS Trans.*, ECS, 2009: pp. 1469–1472. doi:10.1149/1.3210703.
- [97] B.R. Matos, M.A. Dresch, E.I. Santiago, L.P.R. Moraes, D.J. Carastan, J. Schoenmaker, I.A. Velasco-Davalos, A. Ruediger, A.C. Tavares, F.C. Fonseca, Nafion membranes annealed at high temperature and controlled humidity: Structure, conductivity, and fuel cell performance, *Electrochim. Acta.* 196 (2016) 110–117. doi:10.1016/j.electacta.2016.02.125.
- [98] X. Ding, S. Didari, T.A.L. Harris, T.F. Fuller, S. Didari, T.F. Fuller, Effects of Annealing Conditions on the Performance of Solution Cast Nafion Membranes in Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) F793–F797. doi:10.1149/2.034308jes.
- [99] G. Alberti, R. Narducci, M.L. Di Vona, S. Giancola, Annealing of nafion 1100 in

- the presence of an annealing agent: A powerful method for increasing ionomer working temperature in PEMFCs, *Fuel Cells*. 13 (2013) 42–47. doi:10.1002/face.201200126.
- [100] B.R. Matos, M.A. Dresch, E.I. Santiago, L.P.R. Moraes, D.J. Carastan, J. Schoenmaker, I.A. Velasco-Davalos, A. Ruediger, A.C. Tavares, F.C. Fonseca, Nafion membranes annealed at high temperature and controlled humidity: Structure, conductivity, and fuel cell performance, *Electrochim. Acta*. 196 (2016) 110–117. doi:10.1016/j.electacta.2016.02.125.
- [101] R.B. Moore, C.R. Martin, Morphology and Chemical Properties of the Dow Perfluorosulfonate Ionomers, *Macromolecules*. 22 (1989) 3594–3599. doi:10.1021/ma00199a016.
- [102] E. Board, L.I. Manners, T.B. Voit, *Advances in Polymer Science*, n.d.
- [103] N.P. Cele, S. Sinha Ray, S.K. Pillai, M. Ndwandwe, S. Nonjola, L. Sikhwivhilu, M.K. Mathe, Carbon nanotubes based nafion compositemembranes for fuel cell applications, *Fuel Cells*. 10 (2010) 64–71. doi:10.1002/face.200900056.
- [104] J.M. Thomassin, J. Kollar, G. Caldarella, A. Germain, R. Jérôme, C. Detrembleur, Beneficial effect of carbon nanotubes on the performances of Nafion membranes in fuel cell applications, *J. Memb. Sci.* 303 (2007) 252–257. doi:10.1016/j.memsci.2007.07.019.
- [105] C. Guo, L. Zhou, J. Lv, Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites, *Polym. Polym. Compos.* 21 (2013) 449–456. doi:10.1177/096739111302100706.
- [106] Q. Deng, R.B. Moore, K.A. Mauritz, Via In Situ Sol – Gel Reactions : Characterization, *J. Appl. Polym. Sci.* 68 (1998) 747–763. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19980502)68:5<747::AID-APP7>3.0.CO;2-O.
- [107] V. Di Noto, R. Gliubizzi, E. Negro, G. Pace, Effect of SiO<sub>2</sub> on relaxation phenomena and mechanism of ion conductivity of [Nafion/(SiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>] composite membranes, *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 24972–24986. doi:10.1021/jp0650331.
- [108] S. Mulmi, C.H. Park, H.K. Kim, C.H. Lee, H.B. Park, Y.M. Lee, Surfactant-assisted polymer electrolyte nanocomposite membranes for fuel cells, *J. Memb. Sci.* 344 (2009) 288–296. doi:10.1016/j.memsci.2009.08.028.
- [109] S. Thayumanasundaram, M. Piga, S. Lavina, E. Negro, M. Jeyapandian, L. Ghassemzadeh, K. Müller, V. Di Noto, Hybrid inorganic-organic proton conducting membranes based on Nafion, SiO<sub>2</sub> and triethylammonium trifluoromethanesulfonate ionic liquid, *Electrochim. Acta*. 55 (2010) 1355–1365. doi:10.1016/j.electacta.2009.05.079.
- [110] S.K. Young, K.A. Mauritz, Dynamic mechanical analyses of Nafion®/organically modified silicate nanocomposites, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 39 (2001) 1282–1295. doi:10.1002/polb.1102.
- [111] V. Di Noto, N. Boaretto, E. Negro, G. Pace, New inorganic-organic proton

- conducting membranes based on Nafion and hydrophobic fluoroalkylated silica nanoparticles, *J. Power Sources*. 195 (2010) 7734–7742. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.10.028.
- [112] X. Zhang, S.W. Tay, L. Hong, Z. Liu, In situ implantation of PolyPOSS blocks in Nafion® matrix to promote its performance in direct methanol fuel cell, *J. Memb. Sci.* 320 (2008) 310–318. doi:10.1016/j.memsci.2008.04.013.
- [113] G. Alberti, M. Casciola, D. Capitani, A. Donnadio, R. Narducci, M. Pica, M. Sganappa, Novel Nafion-zirconium phosphate nanocomposite membranes with enhanced stability of proton conductivity at medium temperature and high relative humidity, *Electrochim. Acta*. 52 (2007) 8125–8132. doi:10.1016/j.electacta.2007.07.019.
- [114] M. Casciola, P. Cojocar, A. Donnadio, S. Giancola, L. Merlo, Y. Nedellec, M. Pica, S. Subianto, Zirconium phosphate reinforced short side chain perfluorosulfonic acid membranes for medium temperature proton exchange membrane fuel cell application, *J. Power Sources*. 262 (2014) 407–413. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.04.010.
- [115] A. Donnadio, M. Pica, S. Subianto, D.J. Jones, P. Cojocar, M. Casciola, Promising Aquivion Composite Membranes based on Fluoroalkyl Zirconium Phosphate for Fuel Cell Applications, *ChemSusChem*. 7 (2014) 2176–2184. doi:10.1002/cssc.201402209.
- [116] M. Casciola, G. Bagnasco, A. Donnadio, L. Micoli, M. Pica, M. Sganappa, M. Turco, Conductivity and methanol permeability of nafion-zirconiumphosphate compositemembranes containing high aspect ratio filler particles, *Fuel Cells*. 9 (2009) 394–400. doi:10.1002/fuce.200800135.
- [117] A. Skulimowska, M. Dupont, M. Zaton, S. Sunde, L. Merlo, D.J. Jones, J. Rozière, Proton exchange membrane water electrolysis with short-side-chain Aquivion® membrane and IrO<sub>2</sub> anode catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 6307–6316. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.02.082.
- [118] R. Herrera Alonso, L. Estevez, H. Lian, A. Kelarakis, E.P. Giannelis, Nafion-clay nanocomposite membranes: Morphology and properties, *Polymer (Guildf)*. 50 (2009) 2402–2410. doi:10.1016/j.polymer.2009.03.020.
- [119] E. Burgaz, H. Lian, R.H. Alonso, L. Estevez, A. Kelarakis, E.P. Giannelis, Nafion–clay hybrids with a network structure, *Polymer (Guildf)*. 50 (2009) 2384–2392. doi:10.1016/j.polymer.2009.03.042.
- [120] T.K. Kim, M. Kang, Y.S. Choi, H.K. Kim, W. Lee, H. Chang, D. Seung, Preparation of Nafion-sulfonated clay nanocomposite membrane for direct methanol fuel cells via a film coating process, *J. Power Sources*. 165 (2007) 1–8. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.11.055.
- [121] M. Galimberti, V.R. Ciplolletti, M. Coombs, Applications of Clay–Polymer Nanocomposites, 2nd ed., Elsevier Ltd., 2013. doi:10.1016/B978-0-08-098259-5.00020-2.
- [122] I. Nicotera, A. Enotiadis, K. Angjeli, L. Coppola, G.A. Ranieri, D. Gournis,

- Effective improvement of water-retention in nanocomposite membranes using novel organo-modified clays as fillers for high temperature PEMFCs, *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 9087–9097. doi:10.1021/jp202954g.
- [123] C. Beauger, G. Lainé, A. Burr, A. Taguet, B. Otazaghine, A. Rigacci, Nafion®–sepiolite composite membranes for improved proton exchange membrane fuel cell performance, *J. Memb. Sci.* 430 (2013) 167–179. doi:10.1016/j.memsci.2012.11.037.
- [124] B. Bahar, A.R. Hobson, J.A. Kolde, D. Zuckerbrod, Ultra-thin integral composite membrane, (1995). <https://patents.google.com/patent/US5547551A/en>.
- [125] T.R. Ralph, D.E. Barnwell, P.J. Bouwman, A.J. Hodgkinson, M.I. Petch, M. Pollington, Reinforced Membrane Durability in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stacks for Automotive Applications, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B411. doi:10.1149/1.2838163.
- [126] J. Shim, H.Y. Ha, S.A. Hong, I.H. Oh, Characteristics of the Nafion ionomer-impregnated composite membrane for polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources.* 109 (2002) 412–417. doi:10.1016/S0378-7753(02)00106-4.
- [127] H. Tang, M. Pan, S.P. Jiang, X. Wang, Y. Ruan, Fabrication and characterization of PFSI/ePTFE composite proton exchange membranes of polymer electrolyte fuel cells, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 5304–5311. doi:10.1016/j.electacta.2007.02.031.
- [128] W. Liu, T. Suzuki, H. Mao, T. Schmiedel, Development of thin, reinforced PEMFC membranes through understanding of structure-property-performance relationship, *ECS Trans.* 50 (2012) 51–64. doi:10.1149/05002.0051ecst.
- [129] S. Banerjee, D.N. Prugh, S. Frisk, Advances in proton exchange membrane technology, *ECS Trans.* 50 (2012) 887–895. doi:10.1149/05002.0887ecst.
- [130] H. Tang, X. Wang, M. Pan, F. Wang, Fabrication and characterization of improved PFSA/ePTFE composite polymer electrolyte membranes, *J. Memb. Sci.* 306 (2007) 298–306. doi:10.1016/j.memsci.2007.09.008.
- [131] P. Xiao, J. Li, H. Tang, Z. Wang, M. Pan, Physically stable and high performance Aquivion/ePTFE composite membrane for high temperature fuel cell application, *J. Memb. Sci.* 442 (2013) 65–71. doi:10.1016/j.memsci.2013.04.014.
- [132] T. Nguyen, X. Wang, Multifunctional composite membrane based on a highly porous polyimide matrix for direct methanol fuel cells, *J. Power Sources.* 195 (2010) 1024–1030. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.08.049.
- [133] M.H. Yildirim, D. Stamatialis, M. Wessling, Dimensionally stable Nafion-polyethylene composite membranes for direct methanol fuel cell applications, *J. Memb. Sci.* 321 (2008) 364–372. doi:10.1016/j.memsci.2008.05.013.
- [134] J.H. Shim, I.G. Koo, W.M. Lee, Nafion-impregnated polyethylene-terephthalate film used as the electrolyte for direct methanol fuel cells, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 2385–2391. doi:10.1016/j.electacta.2004.10.052.

- [135] H. Pan, H. Pu, M. Jin, D. Wan, Z. Chang, Semi-interpenetrating polymer networks of Nafion® and fluorine-containing polyimide with crosslinkable vinyl group, *Polymer (Guildf)*. 51 (2010) 2305–2312. doi:10.1016/j.polymer.2010.03.057.
- [136] S. Cavaliere, S. Subianto, I. Savych, D.J. Jones, J. Rozière, Electrospinning: Designed architectures for energy conversion and storage devices, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4761–4785. doi:10.1039/c1ee02201f.
- [137] S. Subianto, S.; Giancola, S.; Ercolano, G.; Yannick, N.; Jones, D.; Rozière, J.; Cavaliere, Electrospun Nanofibers for Low-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells, 2015.
- [138] Y. Huang, N. Bu, Y. Duan, Y. Pan, H. Liu, Z. Yin, Y. Xiong, Electrohydrodynamic direct-writing, *Nanoscale*. 5 (2013) 12007. doi:10.1039/c3nr04329k.
- [139] J.D. and R.J. Zatoń, Marta, Cavalière sara, Design of Heterogeneities and Interfaces with Nanofibers in Fuel Cell Membranes, in: *Handb. Nanofibers*, Springer i, 2018.
- [140] R. Sood, S. Cavaliere, D.J. Jones, J. Rozière, Electrospun nanofibre composite polymer electrolyte fuel cell and electrolysis membranes, *Nano Energy*. 26 (2016) 729–745. doi:10.1016/j.nanoen.2016.06.027.
- [141] J.B. Ballengee, P.N. Pintauro, Composite Fuel Cell Membranes from Dual-Nanofiber Electrospun Mats, *Macromolecules*. 44 (2011) 7307–7314. doi:10.1021/ma201684j.
- [142] S. Giancola, M. Zatoń, Á. Reyes-Carmona, M. Dupont, A. Donnadio, S. Cavaliere, J. Rozière, D.J. Jones, Composite short side chain PFSA membranes for PEM water electrolysis, *J. Memb. Sci.* 570–571 (2019) 69–76. doi:10.1016/j.memsci.2018.09.063.
- [143] J. Wang, Y. He, L. Zhao, Y. Li, S. Cao, B. Zhang, H. Zhang, Enhanced proton conductivities of nanofibrous composite membranes enabled by acid-base pairs under hydrated and anhydrous conditions, *J. Memb. Sci.* 482 (2015) 1–12. doi:10.1016/j.memsci.2015.02.015.
- [144] L. Gubler, W.H. Koppenol, Kinetic Simulation of the Chemical Stabilization Mechanism in Fuel Cell Membranes Using Cerium and Manganese Redox Couples, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2011) B211–B218. doi:10.1149/2.075202jes.
- [145] P. Trogadas, J. Parrondo, F. Mijangos, V. Ramani, Degradation mitigation in PEM fuel cells using metal nanoparticle additives, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 19381–19388. doi:10.1039/c1jm14077a.
- [146] V. Mereacre, A.M. Ako, M.N. Akhtar, A. Lindemann, C.E. Anson, A.K. Powell, Homo- and heterovalent polynuclear cerium and cerium/manganese aggregates, *Helv. Chim. Acta.* 92 (2009) 2507–2524. doi:10.1002/hlca.200900192.
- [147] F.D. Coms, H. Liu, J.E. Owejan, Mitigation of Perfluorosulfonic Acid Membrane

- Chemical Degradation Using Cerium and Manganese Ions, in: ECS Trans., ECS, 2008: pp. 1735–1747. doi:10.1149/1.2982015.
- [148] M. Zatoń, B. Prélôt, N. Donzel, J. Rozière, D.J. Jones, Migration of Ce and Mn Ions in PEMFC and Its Impact on PFSA Membrane Degradation, J. Electrochem. Soc. 165 (2018) F3281–F3289. doi:10.1149/2.0311806jes.
- [149] M. Danilczuk, S. Schlick, F.D. Coms, Cerium(III) as a stabilizer of perfluorinated membranes used in fuel cells: In situ detection of early events in the ESR resonator, Macromolecules. 42 (2009) 8943–8949. doi:10.1021/ma9017108.
- [150] N. Macauley, M. Lauritzen, S. Knights, E. Kjeang, Predicting Membrane Lifetime with Cerium Oxide in Heavy Duty Fuel Cell Systems, J. Electrochem. Soc. 165 (2018) F780–F785. doi:10.1149/2.0271810jes.
- [151] L. Wang, S.G. Advani, A.K. Prasad, Degradation reduction of polymer electrolyte membranes using CeO<sub>2</sub> as a free-radical scavenger in catalyst layer, Electrochim. Acta. 109 (2013) 775–780. doi:10.1016/j.electacta.2013.07.189.
- [152] S.M. Stewart, D. Spornjak, R. Borup, A. Datye, F. Garzon, Cerium Migration through Hydrogen Fuel Cells during Accelerated Stress Testing, ECS Electrochem. Lett. 3 (2014) F19–F22. doi:10.1149/2.008404eel.
- [153] P. Trogadas, V. Ramani, Pt/C/MnO<sub>2</sub> hybrid electrocatalysts for degradation mitigation in polymer electrolyte fuel cells, J. Power Sources. 174 (2007) 159–163. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.08.088.
- [154] Y. Patil, S. Sambandam, V. Ramani, K. Mauritz, Model studies of the durability of a titania-modified nafion fuel cell membrane, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) 1092–1098. doi:10.1149/1.3169512.
- [155] N.R. De Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, W.Y. Lin, T.F. Carlson, L. Nikiel, W.A. Wampler, S. Sambandam, V. Ramani, Photocatalytically generated PtC-TiO<sub>2</sub> electrocatalysts with enhanced catalyst dispersion for improved membrane durability in polymer electrolyte fuel cells, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) 1102–1109. doi:10.1149/1.2969418.
- [156] S. Xiao, H. Zhang, C. Bi, Y. Zhang, Y. Ma, X. Li, H. Zhong, Y. Zhang, Membrane degradation mitigation using zirconia as a hydrogen peroxide decomposition catalyst, J. Power Sources. 195 (2010) 8000–8005. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.06.052.
- [157] E. Endoh, Development of Highly Durable PFSA Membrane and MEA for PEMFC Under High Temperature and Low Humidity Conditions, in: ECS Trans., ECS, 2008: pp. 1229–1240. doi:10.1149/1.2981964.
- [158] P. Trogadas, J. Parrondo, V. Ramani, Degradation Mitigation in Polymer Electrolyte Membranes Using Cerium Oxide as a Regenerative Free-Radical Scavenger, Electrochem. Solid-State Lett. 11 (2008) B113. doi:10.1149/1.2916443.
- [159] D. Banham, S. Ye, T. Cheng, S. Knights, S.M. Stewart, M. Wilson, F. Garzon,

- Effect of CeO<sub>x</sub> Crystallite Size on the Chemical Stability of CeO<sub>x</sub> Nanoparticles, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) F1075–F1080. doi:10.1149/2.0931410jes.
- [160] A.M. Baker, R. Mukundan, D. Spornjak, E.J. Judge, S.G. Advani, A.K. Prasad, R.L. Borup, Cerium Migration during PEM Fuel Cell Accelerated Stress Testing, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F1023–F1031. doi:10.1149/2.0181609jes.
- [161] C. D'Urso, C. Oldani, V. Baglio, L. Merlo, A.S. Aricò, Towards fuel cell membranes with improved lifetime: Aquivion® Perfluorosulfonic Acid membranes containing immobilized radical scavengers, *J. Power Sources.* 272 (2014) 753–758. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.09.045.
- [162] C. D'Urso, C. Oldani, V. Baglio, L. Merlo, A.S. Aricò, Immobilized transition metal-based radical scavengers and their effect on durability of Aquivion® perfluorosulfonic acid membranes, *J. Power Sources.* 301 (2016) 317–325. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.10.019.
- [163] C. D'Urso, C. Oldani, V. Baglio, L. Merlo, A.S. Aricò, Fuel cell performance and durability investigation of bimetallic radical scavengers in Aquivion® perfluorosulfonic acid membranes, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 27987–27994. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.07.111.
- [164] K.R. Yoon, K.A. Lee, S. Jo, S.H. Yook, K.Y. Lee, I.D. Kim, J.Y. Kim, Mussel-Inspired Polydopamine-Treated Reinforced Composite Membranes with Self-Supported CeO<sub>x</sub> Radical Scavengers for Highly Stable PEM Fuel Cells, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1–11. doi:10.1002/adfm.201806929.
- [165] M. Zatoń, J. Rozière, D.J. Jones, Mitigation of PFSA membrane chemical degradation using composite cerium oxide-PFSA nanofibres, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 5390–5401. doi:10.1039/c6ta10977b.
- [166] S.H. Shin, A. Kodir, D. Shin, S.H. Park, B. Bae, Perfluorinated composite membranes with organic antioxidants for chemically durable fuel cells, *Electrochim. Acta.* 298 (2019) 901–909. doi:10.1016/j.electacta.2018.12.150.
- [167] Y. Zhu, S. Pei, J. Tang, H. Li, L. Wang, W.Z. Yuan, Y. Zhang, Enhanced chemical durability of perfluorosulfonic acid membranes through incorporation of terephthalic acid as radical scavenger, *J. Memb. Sci.* 432 (2013) 66–72. doi:10.1016/j.memsci.2012.12.050.
- [168] Y. Park, D. Kim, Chemical stability enhancement of Nafion membrane by impregnation of a novel organic ·OH radical scavenger, 3,4-dihydroxy-cinnamic acid, *J. Memb. Sci.* 566 (2018) 1–7. doi:10.1016/j.memsci.2018.08.063.
- [169] Z. Chang, H. Pu, D. Wan, L. Liu, J. Yuan, Z. Yang, Chemical oxidative degradation of Polybenzimidazole in simulated environment of fuel cells, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 1206–1212. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.026.
- [170] J.H. Liao, Q.F. Li, H.C. Rudbeck, J.O. Jensen, A. Chromik, N.J. Bjerrum, J. Kerres, W. Xing, Oxidative degradation of polybenzimidazole membranes as

electrolytes for high temperature proton exchange membrane fuel cells, *Fuel Cells*. 11 (2011) 745–755. doi:10.1002/fuce.201000146.

- [171] J. Hao, Y. Jiang, X. Gao, F. Xie, Z. Shao, B. Yi, Degradation reduction of polybenzimidazole membrane blended with CeO<sub>2</sub> as a regenerative free radical scavenger, *J. Memb. Sci.* 522 (2017) 23–30. doi:10.1016/j.memsci.2016.09.010.
- [172] L.B. L. Gubler, A. Albert, Y. Buchmüller, O. Nibel, Radiation Grafting: Tailored Ion-conducting Membranes for Electrochemical Applications, in: *ASILOMAR Conf.*, 2015: p. 32. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.



# Chapitre 2

## Préparation des argiles fonctionnalisées par les pièges à radicaux et leur caractérisation

2.1. Introduction.....	85
2.1.1. Les argiles smectites.....	85
2.1.2. Les argiles tubulaires 1D.....	87
2.2. Techniques expérimentales.....	97
2.2.1. Diffraction des rayons X.....	97
2.2.2. Microscopie électronique.....	97
<i>Microscope électronique à balayage (MEB)</i> .....	97
<i>Microscopie Electronique à Transmission (MET)</i> .....	97
2.2.3. Adsorption/Désorption d'Azote.....	98
2.2.4. Spectroscopie à Fluorescence X.....	98
2.2.5. Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC).....	98
2.2.6. Analyse Élémentaire (AE).....	99
2.2.7. Spectrométrie Infrarouge (IR).....	99
2.2.8. Analyse ThermoGravimétrique (ATG).....	99
2.2.9. Potentiel zêta.....	100
2.2.10. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide.....	100
2.3. Caractérisation des halloysites naturelles.....	102

2.3.1. Caractérisation morphologique .....	103
2.3.2. Caractérisation structurale .....	104
2.3.3. Composition chimique .....	105
2.4. Préparations et caractérisations des HNts fonctionnalisées .....	106
2.4.1. Prétraitement des HNts .....	106
2.4.2. Préparation de CeO <sub>2</sub> @HNt .....	110
2.4.2.1. Protocole expérimental pour la fonctionnalisation interne des HNts... ..	112
2.4.2.2. Caractérisation des HNts fonctionnalisées par le cérium (Ce <sup>3+</sup> @HNt et CeO <sub>2</sub> @HNt).....	113
2.4.3. Préparation de CeO <sub>2</sub> @HNt-NH <sub>2</sub> .....	118
2.4.3.1. Protocole expérimental pour la fonctionnalisation de la surface des HNts par un agent de couplage.....	121
2.4.3.2. Caractérisation de APTMS-HNt.....	122
2.4.3.3. Caractérisation de CeO <sub>2</sub> @HNt-NH <sub>2</sub> .....	127
2.4.4. Préparation de CeO <sub>2</sub> @HNt-Trolox .....	130
2.4.4.1. Protocole expérimental du greffage du Trolox .....	132
2.4.4.2. Caractérisation des HNts greffées par le Trolox .....	133
2.5. Conclusions .....	138
2.6. Références bibliographiques .....	140

## 2.1. Introduction

Les composites polymères incorporant des nanocharges organiques et inorganiques ont suscité un grand intérêt en recherche en raison des caractéristiques uniques des nanomatériaux découlant de leur dimension, notamment leur grande surface spécifique et leur réactivité élevée [1]. Les nanocharges habituellement utilisées comprennent le noir de carbone, le graphite, la silice, le silicate, les argiles smectites lamellaire ou fibreuse, les nanotubes de carbone et les matériaux nanotubulaires naturels (les argiles nanotubulaires imogolite, halloysites); ces matériaux peuvent générer chez les polymères des architectures de conception unique, donnant lieu à des matériaux fonctionnels avec des propriétés mécaniques accrues, une résistance thermique améliorée, des propriétés de conductivité électrique et une perméabilité réduite aux gaz [2].

Parmi les propriétés associées aux nanocharges inorganiques, nous avons choisi dans ce travail d'utiliser ces nanocharges comme support de molécules ou d'espèces présentant une activité antiradicalaire afin de lutter contre la dégradation chimique des électrolytes polymère utilisés dans les PEMFC. Dans les paragraphes suivants, les différents types de minéraux susceptibles d'être utilisés pour cette application seront présentés.

### 2.1.1. Les argiles smectites

Les argiles smectites sont des silicates en couches ayant un faible coût, des propriétés de gonflement ainsi qu'une haute capacité d'échange cationique. Ces argiles ont longtemps été considérées comme les matériaux de choix pour la préparation de nanocomposites polymères. Parmi ces argiles on peut citer la montmorillonite, la saponite, la laponite, l'hectorite, la sépiolite et la vermiculite [3]. En raison de sa grande disponibilité, sa chimie d'intercalation/exfoliation bien connue et sa grande surface spécifique, la montmorillonite (MMT) est l'argile la plus utilisée dans les nanocomposites polymères [4]. La MMT est composée de deux feuillets de silice tétraédrique séparés par une couche octaédrique d'alumine (structure en couches 2:1) avec la présence de cations échangeables hydratés qui occupent les espaces interfeuillets. Les feuillets ont des épaisseurs de 1 nm et un diamètre de 100 à 500 nm donnant lieu à un facteur de forme élevé [5].

Bien que faisant partie de la famille des argiles smectites, la sépiolite, se présente non pas sous une forme lamellaire mais fibreuse. Cette différence au niveau de la morphologie lui confère une stabilité plus élevée lors des processus d'intercalation/exfoliation [6]. La sépiolite est un silicate de magnésium hydraté fibreux avec une structure en canaux microporeuse et ayant pour formule empirique  $[\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4, 8\text{H}_2\text{O}]$ . Chaque fibre de sépiolite est formée par une multitude de tunnels (canalicules) d'environ 1 nm. La structure des canalicules est en doubles feuillets de  $\text{SiO}_4$ , mais la polarité de chaque feuillet s'inverse tous les 6 tétraèdres, formant ainsi une structure 3D en doubles rubans (Figure 2.1).

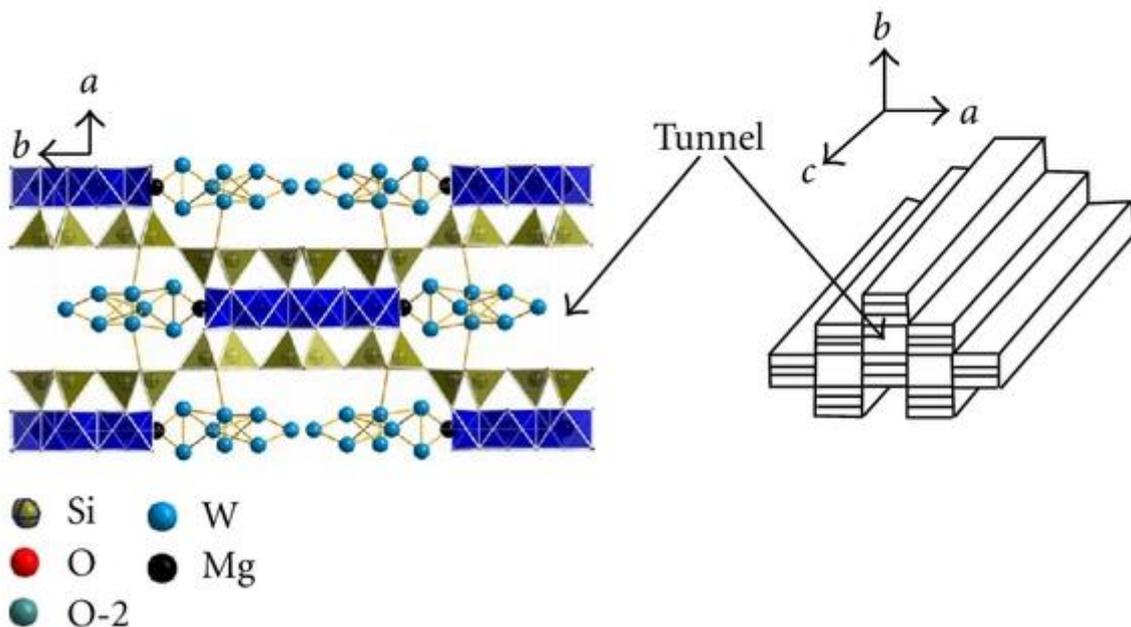


Figure 2 1. Structure chimique de la sépiolite suivant l'axe c [7]

La sépiolite possède une grande surface spécifique et de nombreux groupes silanols ( $\text{Si-OH}$ ) à la surface externe des fibres, ce qui facilite sa fonctionnalisation [6]. La sépiolite a été modifiée avec des groupements fonctionnels par Beauger et al. pour préparer des nanocharges à incorporer dans diverses matrices polymériques telles que le Nafion<sup>®</sup> [8–10] et l'Aquivion<sup>®</sup> [11].

### 2.1.2. Les argiles tubulaires 1D

Les nanocharges tubulaires de type 1D ont fait l'objet de nombreuses études durant ces dernières années pour leur haute résistance mécanique et faible densité [12]. Les nanotubes de carbone (NTC) et de nitrure de bore (BNNT) ont des propriétés similaires, mais leur synthèse à grande échelle est complexe et coûteuse [13,14]. Les nanotubes d'argile offrent une alternative peu coûteuse et morphologiquement similaire aux NTC. Halloysite, imogolite et chrysotile sont des exemples typiques de minéraux argileux d'origine naturelle à structure tubulaire.

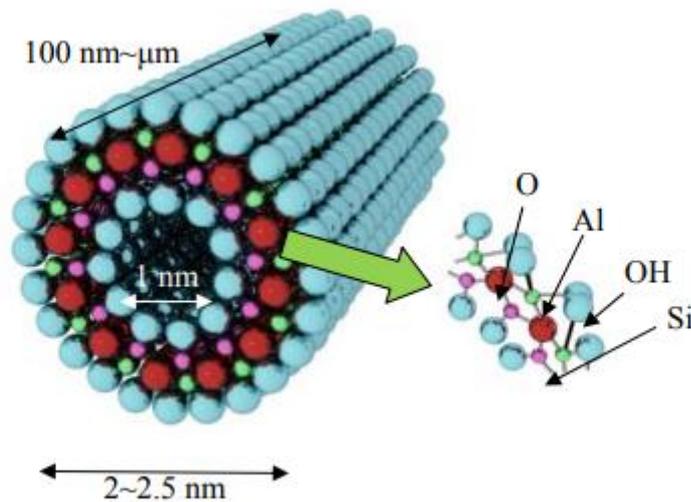
La chrysotile est un minéral argileux qui appartient au groupe de la serpentine. C'est une argile phyllosilicate de magnésium hydraté qui a pour formule chimique  $Mg_3(OH)_4Si_2O_5$ . Sa structure chimique se compose par des couches octaédriques de brucite  $Mg(OH)_2$  qui forment la surface externe du tube tandis que la surface interne est formée par les groupes  $SiO_4$ . Les valeurs moyennes des diamètres externes et internes des tubes de chrysotile sont comprises respectivement entre 22 - 27 nm et 7 - 8 nm. Sa composition chimique particulière combinée à son caractère cristallin qui lui confère un aspect de fibres longues et fines, génèrent des propriétés thermiques, électriques et mécaniques très intéressantes pour une application comme renfort dans les polymères ou comme matériau de friction [15]. Néanmoins, la chrysotile est considérée comme un type d'amiante et en raison du caractère cancérigène de ces matériaux leur extraction et leur utilisation est interdite depuis les années 80 dans certains pays tels que les Etats Unis, le Canada et quelques pays européens [16]. La nature dangereuse des chrysotiles limite, ainsi, fortement leurs utilisations en tant que matériaux nanotubulaires dans plusieurs domaines d'application.

Contrairement à la chrysotile, pour laquelle des risques graves pour la santé ont été clairement prouvés, l'halloysite présente une biocompatibilité élevée et une faible cytotoxicité. En ce qui concerne l'imogolite, bien qu'il n'y ait pas suffisamment d'études pour tirer des conclusions concernant son impact potentiel sur la santé humaine, son risque pour la santé est apparemment inférieur à celui de la chrysotile car le nanotube d'imogolite est très court [17].

Il existe un intérêt croissant pour l'utilisation d'halloysite et d'imogolite dans une variété d'applications, telles que les nanocomposites argile/polymère, la catalyse et l'adsorption. Ces minéraux argileux tubulaires nanométriques sont très avantageux

pour de telles applications en raison de leur structure tubulaire unidimensionnelle unique et de leurs propriétés qui peuvent être ajustées par des modifications chimiques sur les surfaces internes et externes.

Les imogolites sont des aluminosilicates hydratés produits naturellement dans les sols d'origine volcanique et ayant pour formule générale  $[Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O]$ . Les imogolites ont une structure nanotubulaire à paroi simple avec une différence au niveau de la composition chimique de la surface interne en silicate et la surface externe en hydroxyde d'aluminium (gibbsite). Le diamètre interne de l'imogolite est de 1 nm et son diamètre externe est de 2 à 2,5 nm. [18] (figure 2.2.).



**Figure 2 2. Représentation schématique de la structure des nanotubes d'imogolite [18]**

Les nanotubes d'halloysite peuvent être considérés comme des analogues aux nanotubes d'imogolite. Néanmoins, les deux nanotubes ont une chimie de surface opposée, c'est-à-dire que dans le cas de l'halloysite, l'hydroxyde d'aluminium se situe au niveau de la surface interne, tandis que les groupements silicate recouvrent la surface externe. De plus, les nanotubes d'halloysites possèdent un diamètre interne relativement plus grand, d'environ 15 nm, ce qui les rend intéressant pour une application en tant que réservoir de stockage et de relargage contrôlé de divers

agents actifs [19]. C'est l'halloysite que nous avons choisi comme charge minérale support d'espèces à propriétés antioxydante ou pièges à radicaux.

En tant que polymorphe hydraté de l'argile phyllosilicate 1:1, en particulier du groupe de la kaolinite, les nanotubes d'halloysites (HNts) sont des nanomatériaux naturels 1D avec une combinaison unique de nanostructure tubulaire, une disponibilité naturelle, multiples fonctionnalités, bonne biocompatibilité, et haute résistance mécanique. Ces caractéristiques génèrent des propriétés mécaniques, thermiques et biologiques exceptionnelles et qui sont disponibles à faible coût [2,20].

L'halloysite a été initialement décrite par Berthier en 1826 [21] comme une argile minérale dioctaédrique appartenant au groupe de la kaolinite. Ce minéral a pour principaux éléments chimiques constitutifs l'aluminium, le silicium et l'oxygène et sa formule empirique est  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4.n}\text{H}_2\text{O}$ . L'halloysite est une argile de type 1:1 et son feuillet est constitué par la superposition d'une couche tétraédrique en Si-O et d'une couche octaédrique d'Al-OH (Figure 2.3).

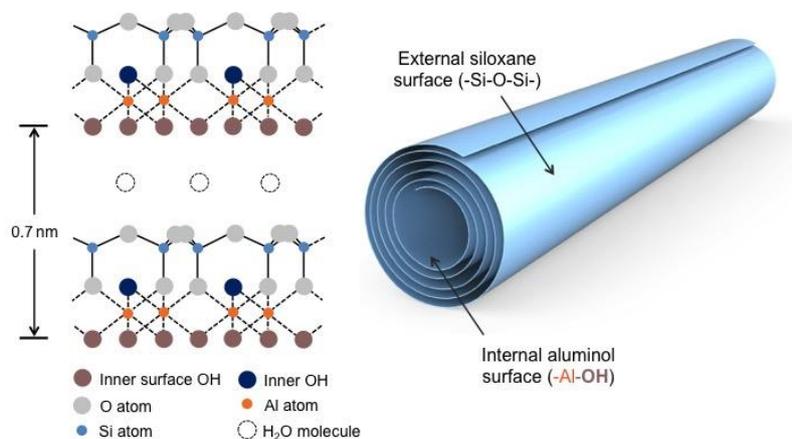


Figure 2.3. Structure de l'halloysite [22]

La structure ainsi que la composition chimique des halloysites sont similaires à celles de la kaolinite, la dickite ou encore la nacrite. La particularité de l'halloysite est la présence d'une couche d'eau entre ses feuillets, qui donne lieu à sa forme hydratée

avec une distance interbasale de 1 nm. Néanmoins, en raison de la faible liaison avec l'eau, l'halloysite se déshydrate de manière irréversible pour former la métahalloysite ayant un espacement basal plus faible, similaire à celui de la kaolinite, de 0,7 nm [23] (Figure 2.4).

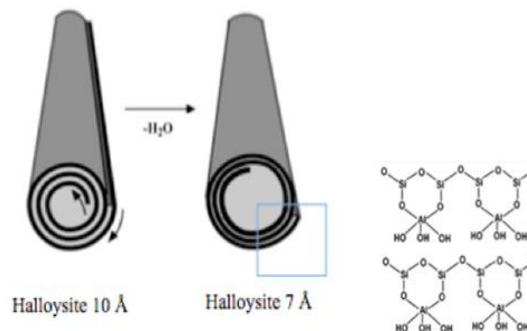
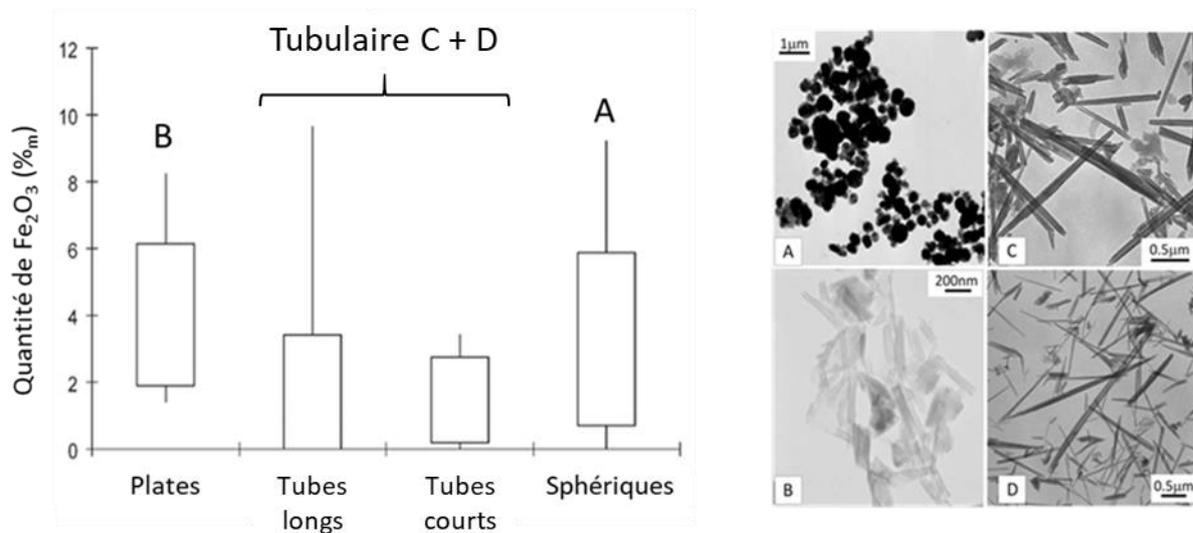


Figure 2 4. Structure de l'halloysite [22]

La présence de molécules d'eau entre les feuillets de l'halloysite entraîne la diminution des interactions électrostatiques et par conséquent permet leur enroulement en tubes. En 1950, Bates *et al.* [24] ont démontré que cet enroulement était à l'origine d'un défaut dans la structure de l'halloysite puisque le réseau de la couche octaédrique est légèrement inférieur au réseau de la couche tétraédrique. Une autre particularité des halloysites par rapport aux autres argiles appartenant au groupe de la kaolinite, réside dans la difficulté de déterminer de manière précise sa composition chimique. Des analyses de plusieurs échantillons d'halloysite de diverse provenance ont révélé la présence de quantités significatives de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [25,26]. Le fer peut être présent sous forme d'hématite ou de magnétite mais principalement comme substituant isomorphe des Al<sup>3+</sup> (Fe<sup>3+</sup>) dans la couche octaédrique [25]. De plus, la présence du fer au niveau des positions structurales dans le réseau octaédrique influence la morphologie des halloysites.

L'halloysite se présente dans la nature sous diverses morphologies dont les plus répandues sont les halloysites sphériques, plates et tubulaires (tubes longs et fins et tubes courts et larges) [27] (figure 2.5). Cette variation de forme est principalement due à la structure cristalline, à la composition chimique et aux effets de la déshydratation [17]. En particulier, il existe une corrélation entre la quantité de fer

présente dans l'halloysites et sa morphologie [28,29] comme présenté sur la figure 2.5. En effet, lorsque la substitution isomorphe de  $Al^{3+}$  par  $Fe^{3+}$  augmente, la courbure du feuillet de l'halloysite diminue. Néanmoins, si la substitution est non stœchiométrique, la présence de défauts au niveau du réseau octaédrique pourrait améliorer la courbure du feuillet. Dans ce cas, un nombre important de défauts structuraux peuvent apparaître probablement en raison de l'augmentation de la capacité d'échange ionique [30].



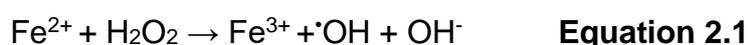
**Figure 2 5. Relation entre la quantité de fer et la morphologie des halloysites et les images MEB des HNts correspondantes [23]**

L'influence de la quantité de fer sur la morphologie des halloysites a été référencé par Joussein [23]. Les halloysites plates sont celles qui contiennent les quantités de Fe les plus importantes (de 2 à 6 % en masse), tandis que les halloysites tubulaires des quantités relativement faible (de 0 à 3 % en masse). Les halloysites tubulaires sont les plus influencées par le taux de fer avec une relation évidente entre la longueur du tube et la teneur en Fe. Churchman et Theng [31] ont supposés que la présence de fer inhibait la cristallisation, ce qui expliquait pourquoi les nanotubes d'halloysites possédants les taux les plus importants étaient plus courts. Cette hypothèse est confirmée par Norrish *et al.* [32] par l'analyse de la composition

chimique d'un dépôt avec des tubes exceptionnellement longs (jusqu'à 30 mm) qui avait une faible teneur en Fe de 0,11 % en masse. Les halloysites sphériques présentent des quantités de fer très variables puisque les quantités varient de presque zéro à des valeurs assez élevées. Contrairement aux halloysites tubulaires et plates, le contenu en Fe ne semble pas influencer la formation d'halloysites sphériques. Au lieu de cela, leur formation peut être influencée en grande partie par leur matériau d'origine.

La structure tubulaire est la morphologie de l'halloysite la plus répandue et celle qui représente le plus d'intérêt dans le cadre de notre étude. En effet, les caractéristiques des halloysites tubulaires, ici désignées par HNt (Halloysite Nanotubes) sont celles qui correspondent le mieux à la stratégie développée au cours de cette thèse quant à l'utilisation de ce matériau naturel comme un réservoir de stockage et de relargage contrôlé de substances actives.

Bien que la quantité de fer présente dans la composition chimique des HNts soit faible, elle reste néanmoins problématique dans le cadre de notre étude. Comme nous l'avons déjà présenté dans le chapitre 1, la présence de fer ou d'autres cations métalliques trivalents entraîne la catalyse de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux libres  $\cdot\text{OH}$  et  $\cdot\text{OOH}$  qui sont les principaux responsables de la dégradation chimique de la membrane PFSA. Cette réaction est connue sous le nom de réaction de Fenton (Équation 2.1 et 2.2) [33–36].



Les HNts présentent une différence de composition chimique entre la surface interne (aluminol) et la surface externe (siloxane) ceci permet une modification sélective de ces surfaces. Les oxydes d'aluminium et de silicium ont des propriétés d'ionisation et des charges superficielles différentes, comme en témoignent les potentiels zêtas de leurs colloïdes dans l'eau (figure 2.6). L'alumine a une charge positive jusqu'à pH 8,5 tandis que la silice est négative au-dessus de pH 1,5 [37]. En raison de la présence de silice sur les surfaces externes, l'halloysite a une charge superficielle

négative dans un environnement neutre. La différence de charges superficielles permet la modification sélective des faces internes et externes des nanotubes d'halloysite et la charge sélective des molécules chargées dans la cavité interne de l'halloysite [38].

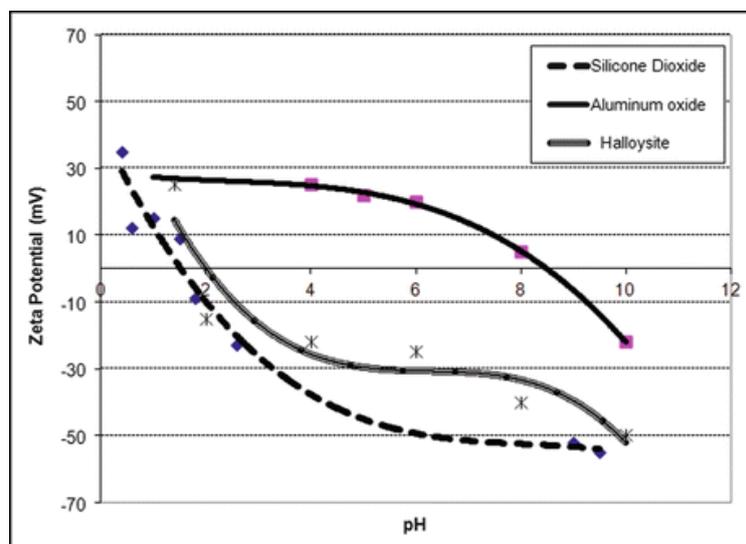


Figure 2 6. Potentiel Zêta des halloysites, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> en fonction du pH [39]

Lorsqu'un produit chimique est chargé à l'intérieur des tubes, il peut être stocké pendant une longue période et la vitesse de diffusion est contrôlée par le diamètre interne (lumen) [20].

Les propriétés spécifiques des HNts ont permis leur application dans divers domaines. Notamment, l'utilisation des nanotubes d'halloysites pour le relargage contrôlé d'agent de protection contre la corrosion ou encore d'agents antioxydants pour la protection des polymères, propriété qui a été exploitée dans le cadre de cette thèse.

Un composite de caoutchouc styrène-butadiène (SBR) résistant au vieillissement a été préparé par Fu *et al.* [40,41] en utilisant des nanotubes d'halloysite (HNts) chargés de N-isopropyl-N-phényl-p-phénylènediamine (antioxydant 4010NA). Le chargement de l'antioxydant dans le lumen des HNts a permis sa libération prolongée à travers leurs ouvertures, et de ce fait un approvisionnement en

antioxydant plus long dans le composite de caoutchouc. Cette stratégie a permis de tripler la concentration des antioxydants dans la matrice sans provoquer l'apparition de défauts et d'améliorer la résistance au vieillissement du caoutchouc. Cette propriété du SBR – Halloysite a été étudiée en comparant les propriétés mécaniques avant et après vieillissement thermo-oxydant du composite. Un test de sept jours à 90 °C montre la préservation des propriétés mécaniques, et aucune floraison (blooming) de l'antioxydant 4010NA n'est observée, même après un mois. Le composite Styrène – butadiène chargé à 27% en poids d'halloysite/4010NA montre une augmentation marquée de la résistance au vieillissement.

Dans les travaux de Zhong *et al.* [42] pour améliorer l'efficacité antioxydante de 2-mercaptobenzimidazol (MB) dans le caoutchouc naturel (NR), l'antioxydant MB a été chimiquement lié à la surface de nanotubes d'halloysites HNT via un agent de couplage chlorosilane. L'antioxydant soutenu par les HNts a été dispersé dans la matrice NR. Les résultats ont montré qu'il y avait une interaction améliorée entre le NR et les antioxydants soutenus par les HNts. Les nanocomposites NR- HNts supportés par l'antioxydant possédaient de meilleures performances mécaniques. En outre, sur la base des résultats de la thermo-oxydation le MB supporté sur les HNts a montré une efficacité antioxydante améliorée dans les nanocomposites NR par rapport au MB non supporté en raison de la migration et de la volatilité beaucoup plus faible de l'antioxydant MB lorsqu'il est immobilisé à la surface des HNts.

La quercétine (Que) est un antioxydant polyphénolique naturel très efficace pour la stabilisation du polyéthylène (PE). Néanmoins, sa solubilité dans le PE est très limitée avec la formation d'une phase séparée à très faible concentration. Pour pallier cet inconvénient, Hài *et al.* [43] ont préparé un dispositif de libération contrôlée par l'adsorption de la quercétine à la surface des nanotubes d'halloysite. Le support antioxydant a été ajouté à la matrice PE et l'efficacité stabilisante de la quercétine a été déterminée dans des expériences de vieillissement accéléré. La quercétine s'est révélée être un stabilisant très efficace du polyéthylène et l'utilisation du support de HNt a entraîné une dispersion plus homogène tout en facilitant la dissolution du composé dans le polymère.

D'autres travaux ont été réalisés sur le greffage de la surface externe des HNts par un agent de couplage ou par un antioxydant organique telle que la curcumine, par Cavallaro *et al.* et Massaro *et al.* [44–46] ainsi que sur l'utilisation du lumen des HNts

en tant que support pour l'encapsulation et le relargage contrôlé d'espèces chimiques telles que les molécules phénoliques à propriétés antioxydantes (curcumine [47], silibinine [48] et résvératrole [49]). Massaro *et al.* [50] dans des travaux récents ont combinées deux stratégies en préparant le premier exemple de nanomatériaux synergiques antioxydants, obtenus par différentes fonctionnalisations de la surface externe et du lumen des nanotubes d'halloysites. L'acide(±)-6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchromane-2-carboxylique (Trolox), un analogue d' $\alpha$ -tocophérol naturel, a été greffé sélectivement sur la surface externe de HNT; tandis que la quercétine a été chargée dans le lumen donnant lieu à un nano-antioxydant bifonctionnel, HNT–Trolox/Que. HNT–Trolox/Que a été étudié pour sa réactivité avec les radicaux peroxy et un 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyle persistant (DPPH $\cdot$ ) par rapport aux analogues mono-fonctionnels correspondants HNT–Trolox et HNT/Que. HNT–Trolox et HNT/Que ont montré une bonne performance antioxydante dans l'auto-oxydation inhibée des substrats organiques ; cependant, la protection HNT – Trolox/Que par réaction avec des radicaux peroxy était 35 % plus élevée dans l'acétonitrile et 65 % dans le chlorobenzène, par rapport aux performances attendues basées sur la somme des contributions de NHT-Trolox et NHT / Que. Une amélioration similaire a également été observée dans le piégeage des radicaux DPPH $\cdot$ . La synergie entre les fonctions antioxydantes distinctes était basée sur la réaction rapide du Trolox exposé à l'extérieur, suivie de sa régénération par la quercétine libérée par le lumen des HNts.

Dans ce chapitre, la préparation et la caractérisation de matériaux antioxydants à base de nanotubes d'halloysite seront décrits. Dans un premier temps, le taux de fer présent dans les HNts a été quantifié et un traitement spécifique a été mis en place afin de réduire cette quantité. Ensuite, le lumen des HNts a été utilisé comme un réservoir pour l'encapsulation d'un piège à radicaux inorganique, l'oxyde de cérium. Nous avons ensuite procédé à la fonctionnalisation de la surface externe par le greffage d'un agent de couplage de type organosilane, qui nous permet, dans un premier temps, d'améliorer la dispersion des argiles au sein de la matrice acide de l'ionomère et par la suite de pouvoir greffer un piège à radicaux organique, le Trolox. L'ensemble des étapes de préparation est résumé dans la figure 2.7.

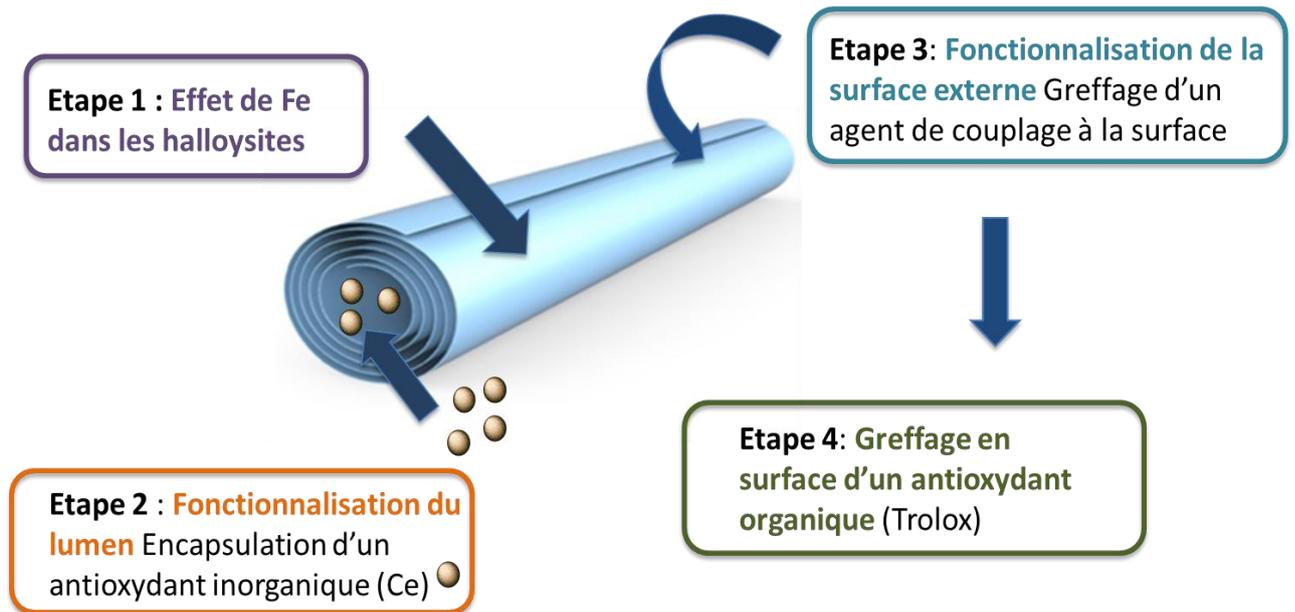


Figure 2 7. Etapes de préparation des HNTs fonctionnalisées par les pièges à radicaux

Avant de procéder à la préparation des HNTs fonctionnalisées, un ensemble de caractérisations a été réalisé afin de déterminer les caractéristiques spécifiques des HNTs et de quantifier le fer présent dans leur composition chimique.

## 2.2. Techniques expérimentales

### 2.2.1. Diffraction des rayons X

Les différentes phases présentes ont été identifiées par diffraction des rayons X (XRD) *PANalytical X'Pert* en configuration Bragg-Brentano avec rayonnement Cu K $\alpha$  de 10 à 70 ° avec un pas de 0,032 °.

La taille moyenne des cristallites a été calculée suivant l'équation de Scherrer :

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{(\beta_{obs} - \beta_{instr} \cdot \cos\theta)}$$

Où L correspond à la taille moyenne des cristallites, k est la constante de Scherrer (0,94),  $\lambda$  la longueur d'onde de radiation (0,154 nm),  $\beta_{obs}$  la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction et  $\beta_{instr}$  l'élargissement instrumental.

### 2.2.2. Microscopie électronique

#### *Microscope électronique à balayage (MEB)*

La morphologie des HNts a été analysée par microscopie électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM) à l'aide d'un microscope Hitachi S-4800. Les échantillons ont été préparés en déposant une quantité d'échantillon d'environ 5 mg sur un scotch en carbone collé sur un plot de MEB.

#### *Microscopie Electronique à Transmission (MET)*

La morphologie des HNts et HNts fonctionnalisées ainsi que la mise en évidence des pièges à radicaux inorganiques à l'intérieur du lumen ont été caractérisées par MET en utilisant un instrument JEOL 1200EX.

Les échantillons ont été préparés pour observation en mettant une goutte de la dispersion de HNt dans l'isopropanol sur une grille de cuivre recouverte par un film de carbone. La taille des particules de HNt (diamètre interne (lumen), externe et longueur) a été déterminée à partir des images MET par ImageJ.

### 2.2.3. Adsorption/Désorption d'Azote

La surface et la porosité des HNts naturelles ont été analysées par Adsorption-Désorption de N<sub>2</sub> avec un Tristar II Instrument microméritique (Norcross, GA, USA) à 77 K. Avant l'analyse, Les échantillons ont été dégazés pendant 16 heures à 120 ° C sous vide. Les isothermes BET ont été tracés avec la pression relative de 0,1 à partir des branches d'adsorption et utilisé pour évaluer la surface spécifique BET. La méthode du tracé alpha a été utilisée pour déterminer le volume ainsi que le diamètre moyen des pores.

### 2.2.4. Spectroscopie à Fluorescence X

Un spectromètre à fluorescence X dispersive en longueur d'onde (WDXRF) (Axios max, PANalytical, Pays-Bas) a été utilisé pour l'analyse semi-quantitative des matériaux. Tous les éléments entre Bore et Uranium sans gaz rare peuvent être mesurés. Le tube à rayons X du spectromètre WDXRF avait une anode Rh et fonctionnait à une puissance maximale de 4 kW avec une tension maximale de 60 kV ou un courant maximal de 160 mA. Pour obtenir des spectres à haute résolution, huit cristaux dispersifs ont été utilisés, à savoir LiF200, LiF220, PE002, Ge111, PX1, PX4a, PX5 et PX7. Les mesures ont été enregistrées sous vide avec quatorze balayages différents. Chaque balayage couvre une gamme des éléments attendus et les zones de pic du rayonnement caractéristique ont été mesurées. Des compteurs proportionnels au gaz, duplex et à scintillation ont été utilisés pour enregistrer les intensités des radiations caractéristiques. Basé sur les intensités du rayonnement caractéristique, le programme d'analyse est *Spectra Evaluation of SuperQ software*.

### 2.2.5. Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)

L'analyse de chromatographie en phase liquide a été réalisée sur un appareil (Shimadzu HPLC). Cette technique a été utilisée pour quantifier les ions cérium lors de l'étude de migration des ions Ce<sup>3+</sup> après leur encapsulation dans les nanotubes d'halloysites. La colonne Shim-Pack IC-C1 (avec précolonne IC-GC1) a été utilisée avec la phase mobile appropriée soit de l'acide hydroxyisobutyrique (HIB) à une concentration de 120 mM et un pH ajusté à 4,4 avec NH<sub>4</sub>OH. La détection a été assurée avec un détecteur UV-Vis SPD-20AV fonctionnant à 40 ° C. La sélectivité et

la sensibilité aux ions cérium ont été améliorées par l'utilisation d'un réactif de réaction post-colonne avec une élution isocratique suffisante pour l'analyse d'un ion sélectionné. Pour le cérium, le réactif de réaction post-colonne utilisé était de l'Arsenazo III (0,2 mM) avec 1,5 acide formique mM (pH ajusté à 2,9 avec de l'hydroxyde de sodium, débit 0,3 ml / min), détecté à 655 nm.

L'étalonnage a été réalisé par la préparation de 9 solutions standards à des concentrations de (0,001 ; 0,005 ; 0,01 ; 0,02 ; 0,05 ; 0,08 ; 0,1 ; 0,3 et 0,5 M) préparées à partir d'une solution mère de nitrate de cérium (III) hexahydrate ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) à une concentration de  $10^{-3}$  M.

#### 2.2.6. Analyse Élémentaire (AE)

C'est une analyse quantitative de éléments chimiques C, H, N, O dans un échantillon solide. Les mesures ont été réalisées par le service commun de mesures physiques de l'Université de Montpellier sur un appareil Vario MICRO Element Analyzer.

#### 2.2.7. Spectrométrie Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge a été réalisée sur les échantillons HNts naturelles, HNts prétraitées, APTMS-HNts et  $\text{CeO}_2@\text{HNt-NH}_2$ . Cette technique a été utilisée pour étudier les fonctionnalités de surface des différentes halloysites avant et après les fonctionnalisations externe par APTMS. L'appareil utilisé est un spectromètre FT-IR / FT-NIR / FT-FIR SPECTRUM TWO de PerkinElmer.

#### 2.2.8. Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

Les HNts et les HNts fonctionnalisées ont été caractérisées par analyse thermogravimétrique (ATG) avec un instrument NETZSCH STA 409 avec un profil de température de 20 ° C à 1200 ° C et une rampe de 10 ° C  $\text{min}^{-1}$  sous argon.

### 2.2.9. Potentiel zêta

Le potentiel zêta est la charge d'une particule au niveau du plan de cisaillement représentée sur la figure 2.8.

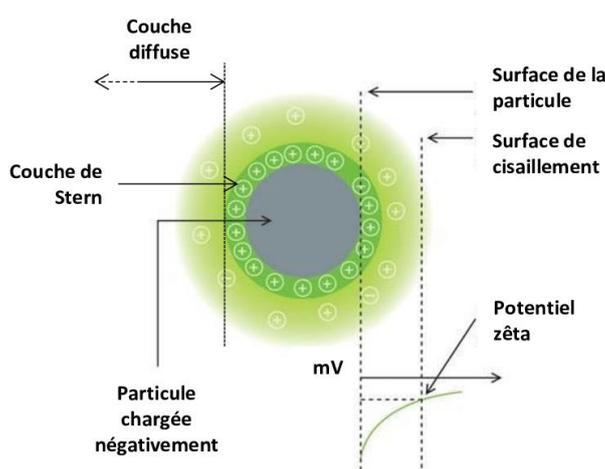


Figure 2 8. Représentation schématique du potentiel zêta [51]

Les échantillons ont été préparés par dispersion de 5 mg de dans 10 ml d'eau ultrapure pendant 5 minutes dans un bain à ultrasons. Les mesures de potentiel Zêta ont été effectuées sur un équipement de type Malvern Zetasizer 3000HSa.

### 2.2.10. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide

Les analyses RMN ont été effectuées au service RMN du plateau technique de l'Institut Charles Gerhardt.

Les spectres de RMN du solide du  $^{13}\text{C}$  et du  $^{29}\text{Si}$  ont été enregistrés sur un spectromètre 300 MHz VARIAN VNMR300 à 300 MHz (aimant "Wide Bore" de 7,05 Tesla). Nous avons utilisé une sonde VARIAN T<sup>3</sup> MAS (*Magic Angle Spinning* ou rotation à l'angle magique) avec des rotors de 7,5 mm en  $\text{ZrO}_2$ .

Pour les spectres du  $^{13}\text{C}$ , les mesures ont été réalisées avec la technique non quantitative CPMAS avec découplage  $^1\text{H}$  (Cross Polarisation Magic Angle Spinning / transfert d'aimantation de  $^1\text{H}$  vers  $^{13}\text{C}$  suivi d'un découplage  $^1\text{H}$ ). Pour ces analyses,

nous avons utilisé un temps de recyclage de 3 s, une impulsion  $\pi/2$  de 6  $\mu\text{s}$  et un temps de contact de 3 ms. Les échantillons ont tourné à la vitesse de 5 kHz. La valeur du déplacement chimique a été calibrée en utilisant l'Adamantane comme référence secondaire (raie de gauche à 38,5 ppm). La fenêtre d'acquisition est de 50 kHz et le filtrage (*line broadening*) de 50 Hz.

Pour les spectres du  $^{29}\text{Si}$ , les mesures ont été réalisées avec la technique CPMAS (non quantitative) et *Single Pulse* (quantitative / *simple impulsion*  $^{29}\text{Si}$  suivi d'un découplage  $^1\text{H}$ ).

Pour le CPMAS, nous avons utilisé une impulsion  $\pi/2$  de 6  $\mu\text{s}$ , un temps de contact de 3 ms et un temps de recyclage de 3 s. Pour le *Single Pulse* et pour garantir l'analyse quantitative nous avons utilisé une impulsion  $\pi/6$  de 2  $\mu\text{s}$  et un temps de recyclage de 60 s.

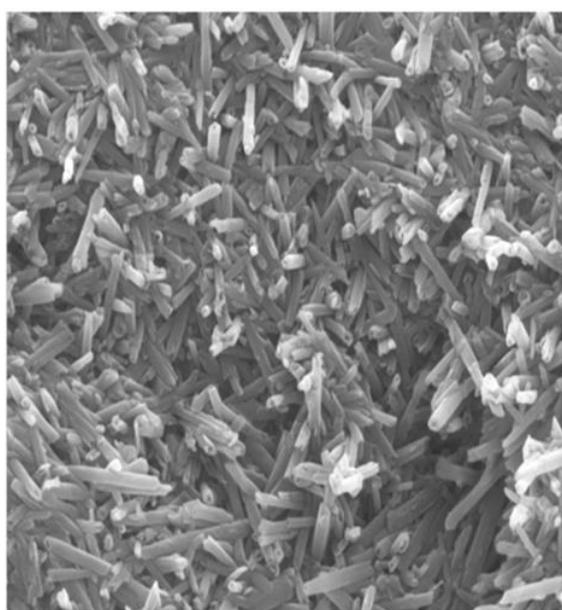
Les échantillons ont tourné à la vitesse de 5 kHz. La valeur du déplacement chimique a été calibrée en utilisant le Q8M8H (octakis(diméthylsiloxo)octasilésquioxane) comme référence secondaire (raie de gauche à -2,25 ppm). La fenêtre d'acquisition est de 50 kHz et le filtrage (*line broadening*) de 50H.

L'attribution des raies caractéristiques et l'identification des matériaux ont été réalisées à partir de l'établissement d'un spectre prévisionnel par le logiciel ChemBio Draw.

### 2.3. Caractérisation des halloysites naturelles

Les HNts utilisées dans le cadre de ces travaux de thèse sont des halloysites naturelles provenant de la société, *Applied Minerals*, propriétaire et exploitant du gisement de haute pureté d'argile Halloysite dans les mines de Dragon, situées dans l'Utah, États-Unis. Ces halloysites sont commercialisées sous le nom de Dragonite [52] (*Sigma Aldrich*).

Un résumé des caractéristiques de la Dragonite déterminées par *Applied Minerals* est présenté sur la figure 2.9.



▪ Longueur	0,2 - 2 $\mu\text{m}$
▪ Diamètre externe	50 - 70 nm
▪ Diamètre interne	15 - 45 nm
▪ Ratio (L/D)	10 - 20
▪ Taille des particules ( $d_{100}$ ) < 5 $\mu\text{m}$	95 - 100 %
▪ Taille des particules ( $d_{90}$ ) < 2 $\mu\text{m}$	80 - 98 %
▪ Surface spécifique	35 - 65 $\text{m}^2/\text{g}$
▪ Densité relative	2,53
▪ Densité apparente	$\sim 7,8 \text{ g}/\text{cm}^3$
▪ Volume du pore BHT	20 %
▪ Capacité d'absorption	40 lbs/ 100 lbs
▪ Capacité d'échange cationique	11 meq/ 100g



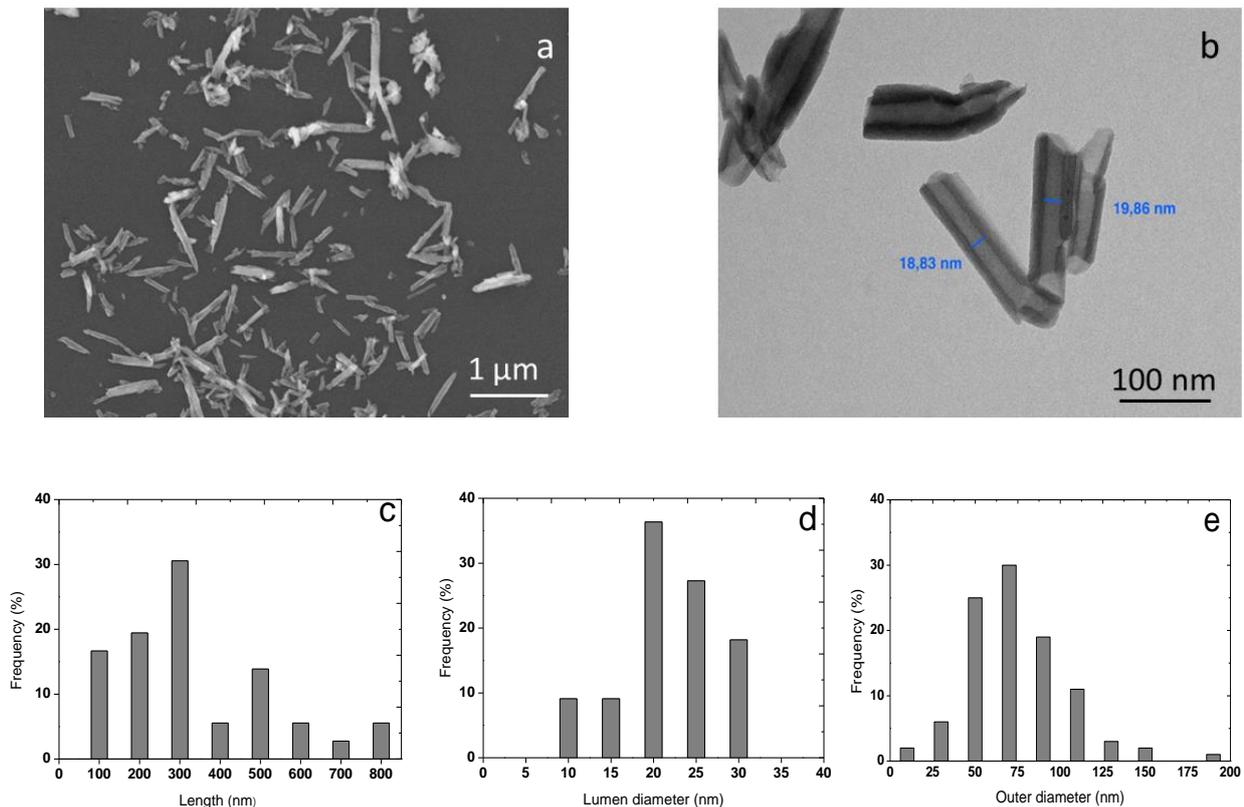
**Figure 2 9. Caractéristiques de la Dragonite déterminées par Applied Minerals [52]**

Dans le cadre de ces travaux de thèse, une caractérisation préalable des HNts naturelles a été effectuée afin de déterminer l'ensemble des caractéristiques nécessaires à l'utilisation de ces matériaux en tant que renfort et support de stockage d'agents antiradicalaires pour PEM.

### 2.3.1. Caractérisation morphologique

- Microscopie électronique

La morphologie des HNts a été caractérisée par les microscopes électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET) (Figure 2.10 (a) et (b)).

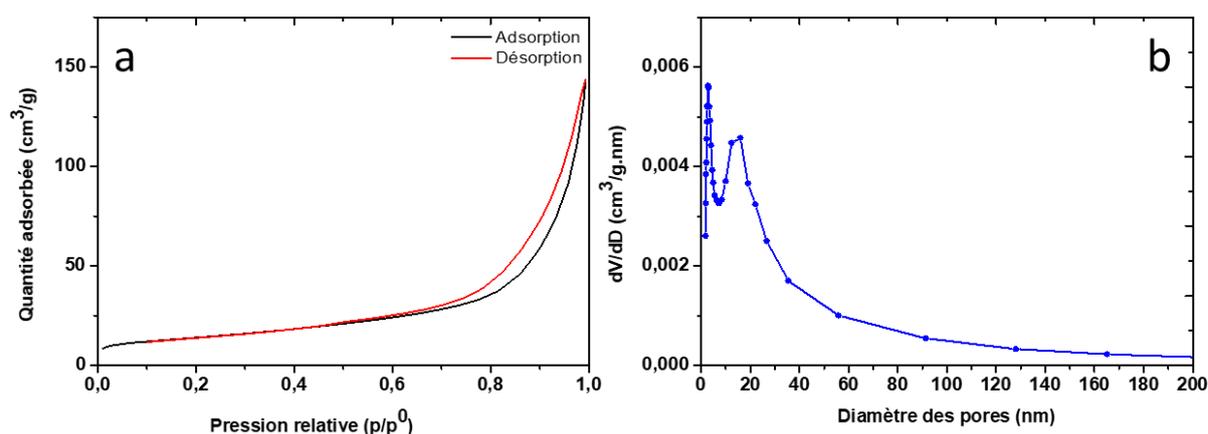


**Figure 2 10. Clichés MEB (a) et MET des HNts (b) les histogrammes correspondants de distribution de la longueur (c) du diamètre du lumen (d) et du diamètre externe (e)**

Les histogrammes de distribution de taille sont présentés sur les figures 2.10 (c,d et e). Les HNts présentent une structure tubulaire avec une longueur qui varie entre 100 et 800 nm. La moyenne du diamètre externe se situe aux alentours des 70 nm tandis que celle du diamètre interne (largeur du lumen) est d'environ 20 nm.

- Isotherme d'adsorption/désorption d'azote

Les halloysites naturelles ont été caractérisées par adsorption/désorption d'azote afin de déterminer la surface spécifique, le diamètre moyen et la nature des pores. L'isotherme obtenue ainsi que la courbe de distribution des pores sont présentées sur la figure 2.11.



**Figure 2 11. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote (a) Courbe de distribution de la taille des pores (b)**

En se référant aux classifications de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), l'isotherme d'adsorption/désorption des HNts naturelles est de type IV avec une hystérésis H3 correspondant à une structure mésoporeuse [53]. La mésoporosité des HNts est confirmée par la distribution moyenne des pores, puisque la majorité des pores a un diamètre entre 2- 5 nm et 10- 25 nm. Le diamètre moyen des pores, le volume des pores ainsi que la surface spécifique déterminée par la méthode BET sont respectivement de 17 nm, 0,14 cm³/g et 48,7 m²/g.

### 2.3.2. Caractérisation structurale

L'analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) des HNts est présentée sur la figure 2.12.

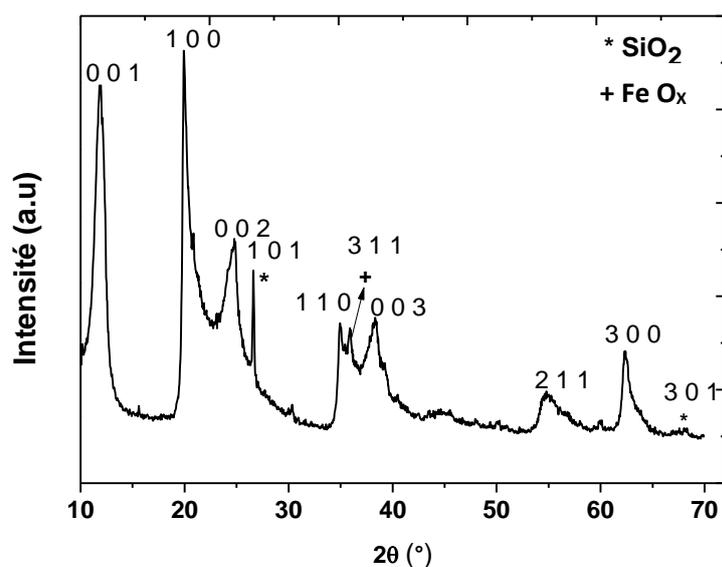


Figure 2.12. Diffractogramme enregistré sur les nanotubes d'halloysites

La figure 2.12 montre un diffractogramme typique des halloysites  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$  selon la cartographie référencée JCPDS 29-1487 [54,55] avec la présence de pics correspondants à l'oxyde de silicium  $SiO_2$  ainsi que l'oxyde de fer (magnétite)  $Fe_2O_3$ . Le diffractogramme des RX des HNts présente un pic à  $12,1^\circ$  correspondant à un espacement basal de 0,73 nm confirmant l'identité du composite en tant que HNts déshydratés [56,57] ainsi que d'autres pics d'intensités inférieures à  $20^\circ$ ,  $24,5^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $37,9^\circ$ ,  $54,5^\circ$  et  $62,5^\circ$  également affectés aux HNts selon la carte standard JCPDS n° 00-029-1487.

### 2.3.3. Composition chimique

La composition chimique des HNts a été évaluée par XRF (tableau 2.1). Avec la présence attendue d'Al et de Si, en accord avec les résultats de DRX, une quantité non négligeable de fer a été détectée (0,34 % en masse). Un traitement préalable des HNts dans l'objectif de diminuer la quantité de fer est donc nécessaire. En effet, comme il a déjà été expliqué dans le chapitre 1, la présence de fer dans l'environnement d'une pile à combustible entraîne la catalyse de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux libres  $HO^\cdot$  et  $HOO^\cdot$  qui sont les principaux responsables de la dégradation chimique précoce des membranes PFSA.

## 2.4. Préparations et caractérisations des HNts fonctionnalisés

### 2.4.1. Prétraitement des HNts

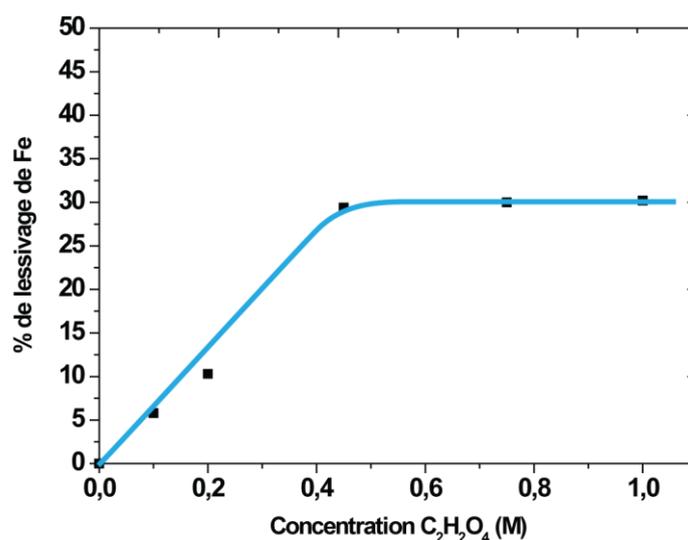
Afin de minimiser la quantité de fer présente dans la composition chimique des HNts, un traitement acide a été effectué. Saklar *et al.* [58] ont étudié l'effet d'un traitement acide sur les halloysites en utilisant deux acides de nature différente, un acide organique (acide oxalique,  $(\text{COOH})_2$ ) et un acide inorganique (acide chlorhydrique, HCl), à différentes concentrations. D'après les résultats de cette étude, il a été déterminé que le fer peut être éliminé des échantillons d'Halloysite par lessivage chimique sans déformation de la structure cristalline ou des changements dans la morphologie des particules. La plus grande partie du fer contenu dans les échantillons testés a été dissous après un traitement à 0,25 M de  $(\text{COOH})_2$  ou 0,75 M d'HCl pendant 2,5 heures à 80 °C. De plus, une étude de la cinétique de lessivage du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  des HNts lors des traitements avec l'acide oxalique et l'acide chlorhydrique, a permis d'observer une cinétique 3 fois plus rapide avec l'utilisation de  $(\text{COOH})_2$ . L'efficacité de lessivage de l'acide oxalique par rapport aux oxydes ferriques présents dans les kaolins a déjà été démontré par plusieurs études [58–61]. Cette efficacité est attribuée au fait que l'acide oxalique possède une acidité plus élevée, un pouvoir complexant élevé ainsi qu'un pouvoir de réduction important en comparaison à d'autres acide organiques [59]. Lee *et al.* [62] rapportent que la dissolution de l'hématite avec de l'acide oxalique se produit par l'oxydation de l'oxalate et la réduction de l'hématite présenté sur l'équation de réaction suivante :

#### Equation 2.1



En se référant aux résultats de Saklar *et al.*, 1 g de HNt a été dispersé dans une solution de 10 mL d'acide oxalique à différentes concentrations (0,1 ; 0,2 ; 0,45 ; 0,75 et 1 M) et les dispersions ont été sous agitation pendant 3 heures à 80°C, puis filtrées avec un filtre PVDF (PolyVinylidène Fluoride) avec un diamètre de pores de 0,22  $\mu\text{m}$  (filtres à membrane Durapore). Les HNts obtenus ont été rincés trois fois avec de l'eau distillée et dispersés dans 10 mL d'eau ultrapure par ultrasonication

(sonication numérique Branson) à une puissance de 5 W pendant 10 minutes. Les HNts obtenus ont été séchés pendant 16 h à 80°C et ensuite caractérisés par Fluorescence X (XRF) pour quantifier le fer restant. La mesure a été effectuée après calibration avec 5 échantillons d'alumine et de gibbsite. Les mesures de XRF des échantillons de HNt après les différents traitements à l'acide sont présentées sur la figure 2.13.



**Figure 2 13. Pourcentage de lessivage de Fe en fonction de la concentration d'acide oxalique utilisée**

Les résultats indiquent un taux maximal de lessivage de Fe à 30 % lorsqu'on atteint un palier à 0,45 M au-delà duquel le taux de Fe reste constant. Le tableau 2.1 montre les résultats des mesures du % massique des éléments dans la composition chimique des HNts avant et après le traitement à l'acide oxalique 0.45 M.

Tableau 2. 1. Composition massique des HNts avant et après traitement à l'acide déterminée par XRF

	Al (%)	Si (%)	O (%)	Fe (%)
<b>HNts</b>	21,85	22,00	55,15	<b>0,34</b>
<b>HNts traitées à l'acide</b>	18,39	21,36	56,57	<b>0,23</b>

Les résultats de l'analyse XRF indiquent que la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a diminué avec le traitement à l'acide en raison de la lixiviation des ions  $\text{Al}^{3+}$  entraînant de ce fait une augmentation du rapport Si/Al de 1 à 1,16. La quantité de Fe a diminué de 32 % après le traitement à l'acide.

La morphologie tubulaire des HNts n'a pas été affectée par le traitement à l'acide, comme démontré par la caractérisation au MEB, présentée sur la figure 2.14, réalisée après le traitement acide.

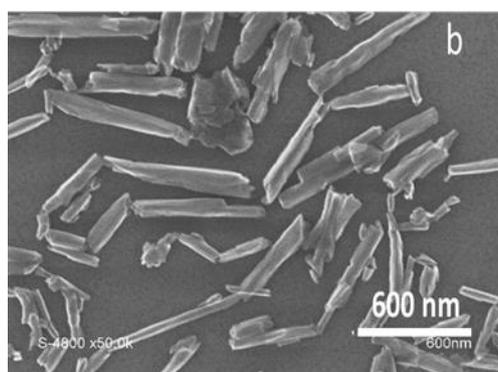


Figure 2 14. Cliché MEB des Halloysites après le traitement à l'acide oxalique

La structure cristalline de l'halloysite n'a pas été affectée par le traitement à l'acide oxalique. Le diffractogramme enregistré après ce traitement est identique à celui des halloysites non traitées (figure 2.15).

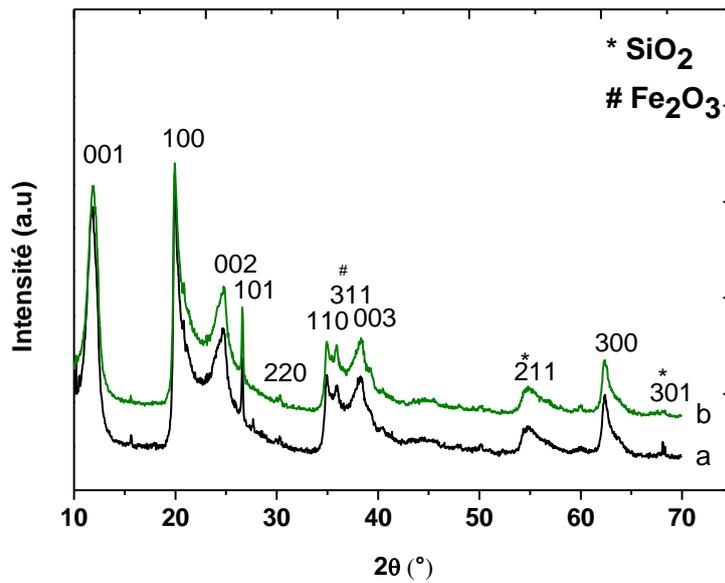


Figure 2 15. Diffractogramme des halloysites traitées (b) et non traitées par l'acide (a)

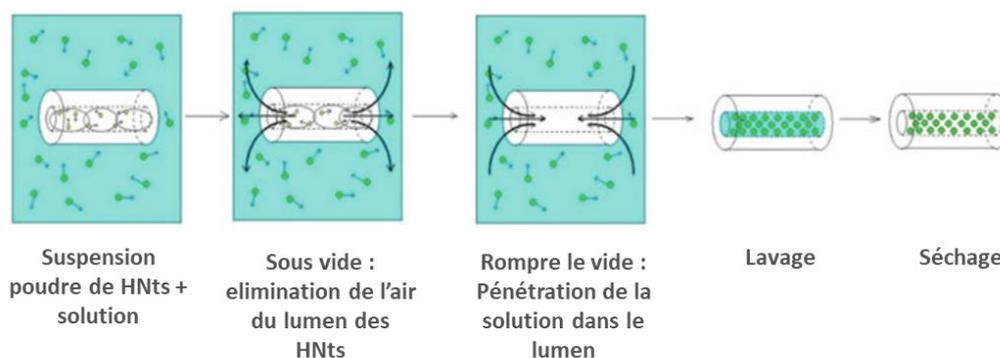
Cette absence de changement structural peut être attribuée à l'utilisation d'une concentration d'acide relativement faible pour le lessivage par rapport à celles rapportées par Panda *et al.* [63] et Zhang *et al.* [64]. Panda *et al.* ont utilisé des concentrations élevées d'acide chlorhydrique (6 M) à 100 °C dans l'objectif d'éliminer progressivement les couches de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et d'obtenir des nanotubes de  $\text{SiO}_2$  amorphe. Cette procédure a été effectuée afin d'augmenter la surface spécifique et le volume de pore des halloysites naturelles.

Le pic correspondant à la présence de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est toujours présent au niveau du diffractogramme des HNts traitées à l'acide. Nous pouvons donc poser l'hypothèse que le fer restant soit structural. Dans le chapitre 3, lors de la préparation de la membrane composite incorporant les HNts prétraitées à l'acide oxalique, l'activité du fer restant dans un test de Fenton sera étudiée.

Désormais, toutes les HNts décrites dans le manuscrit ont été traitées à l'acide oxalique et contiennent la quantité minimale de Fe.

#### 2.4.2. Préparation de CeO<sub>2</sub>@HNt

Dans la bibliographie, les nanotubes d'halloysite ont été chargés avec des agents actifs de différent type pour leur stockage et relargage contrôlé, notamment des agents pharmaceutiques [65], antibactériens, des inhibiteurs de corrosion [66], des composés de substances organiques [43] et inorganiques, ainsi que des enzymes et des protéines aux dimensions moléculaires relativement grandes. Il existe trois approches pour la fonctionnalisation des HNts par des agents actifs : l'adsorption sur les parois externes et internes des tubes, l'encapsulation dans le lumen ou l'intercalation de la substance entre les feuillets (dans le cas d'un échange ionique). La plus utilisées d'entre elles est le chargement du lumen. En effet, cette méthode est celle qui offre la capacité de charge la plus élevée ainsi que la possibilité d'une libération contrôlée des entités encapsulées. Le relargage des agents actifs de l'halloysite dure généralement de plusieurs heures à plusieurs jours, selon la masse moléculaire, la structure et la solubilité de l'agent actif dans le milieu [20,38]. L'efficacité de charge des agents actifs est étroitement liée à la taille du lumen de l'halloysite, et donc à son volume poreux effectif. Le lumen vide de l'halloysite correspond à environ 20 % du volume total (figure 2.9), ce qui le rend apte au chargement avec environ 10 à 15 % des agents actifs. Une procédure générale pour un chargement optimal du lumen de l'halloysite a été développée par Abdullayev *et al.* [66]. Les étapes sont présentées sur la figure 2.16.



**Figure 2 16. Méthode de chargement du lumen des HNts développée par Abdullayev *et al.* [66]**

L'halloysite est mélangée sous forme de poudre sèche avec une solution saturée en agent actif. Les solvants sont généralement choisis parmi les liquides de faible viscosité qui dissolvent les agents actifs tels que l'eau, l'acétone et l'éthanol. La dispersion d'halloysite est agitée et transférée dans un bocal pour être évacuée à l'aide d'une pompe à vide. Le vide doit être maintenu pendant 30 minutes. Une fois le vide rompu, la solution pénètre dans le lumen. Ceci est généralement répété trois à quatre fois pour augmenter l'efficacité de chargement. Les nanotubes d'halloysite chargés sont ensuite lavés afin d'éliminer l'excès d'agent actif qui peut éventuellement rester adsorbé à la surface des HNts. Le gradient de concentration de l'agent actif entre les nanotubes d'halloysite et la solution externe est important pour atteindre une efficacité de charge maximale. Le rapport entre la concentration de l'agent actif en solution et le taux de chargement est généralement maintenu par séchage de la solution pendant le chargement (généralement dans un vide modéré). Ainsi, les solvants volatils et de faible viscosité tels que l'acétone ou l'éthanol sont préférables afin d'augmenter la vitesse du processus. L'eau est généralement utilisée pour encapsuler les médicaments, les enzymes et les protéines [67]. L'efficacité de chargement du nanotube d'halloysite non modifié est comprise entre 5 et 13 % pour les substances de faible masse moléculaire et environ 1 à 2 % pour les enzymes [17]. Il convient de noter que ces valeurs sont inférieures à l'efficacité de charge typique rapportée pour les minéraux argileux et les zéolites en couches (plage de 20-30%) [68,69]. Cependant, les halloysites permettent une isolation complète de l'agent actif chargé du milieu environnant.

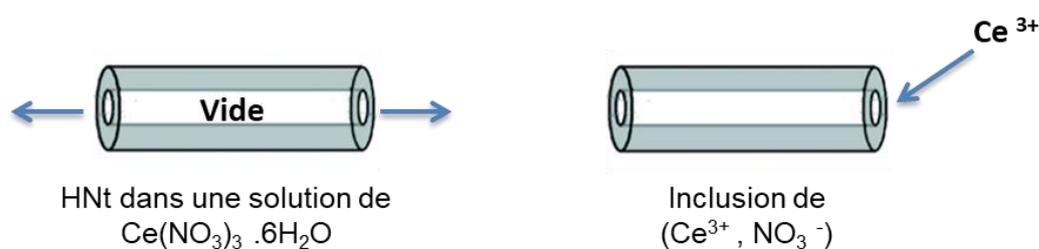
Dans le cadre de cette étude, le lumen des HNts a été utilisé comme un support de chargement et de relargage contrôlé d'un piège à radical inorganique, l'oxyde de cérium. En effet, afin de contrer l'attaque des radicaux libres hydroxyles  $\cdot\text{OH}$  et hydroperoxyl  $\cdot\text{OOH}$  formés dans l'environnement de la pile par des réactions électrochimiques (voir chapitre 1) [35,70,71], l'ajout de pièges à radicaux tels que les ions cérium ou les nanoparticules d'oxyde de cérium présentent une alternative efficace pour augmenter considérablement la stabilité chimique de la membrane [72–74]. L'effet stabilisant de ce métal de transition repose sur la réaction plus rapide avec les radicaux par rapport à l'ionomère [75].

#### 2.4.2.1. Protocole expérimental pour la fonctionnalisation interne des HNts

La fonctionnalisation interne des HNts par les pièges à radicaux a été effectuée suivant le protocole décrit ci-dessus.

La charge de l'oxyde cérium dans le lumen des HNts a été réalisée par le chargement du cérium sous forme de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  afin d'obtenir les  $\text{Ce@HNt}$  dans un premier temps, puis un traitement thermique afin d'obtenir les  $\text{CeO}_2\text{@HNt}$  dans un second temps.

Des solutions de nitrate de cérium à différentes concentrations ont été préparées et mises en contact avec les poudres d'halloysites suivant le protocole décrit dans la figure 2.17.



**Figure 2 17. Représentation schématique de l'inclusion des ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{NO}_3^-$  dans le lumen des HNts**

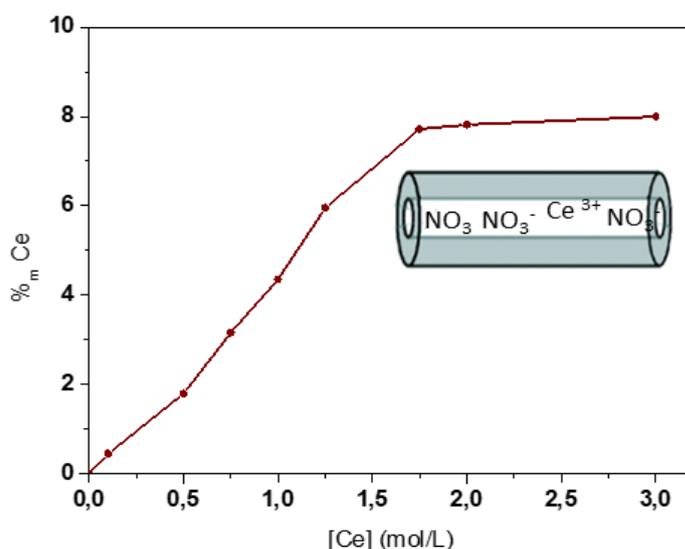
Des solutions de nitrate de cérium  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à des concentrations de 0,1 ; 0,5 ; 0,75 ; 1,25 ; 1,75 ; 2 et 3M ont été préparées dans l'EtOH. Puis chargées dans la cavité des HNts. 0,12 g de HNt préalablement traitées à l'acide ont été dispersés dans 40 mL de la solution de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . La suspension est ensuite maintenue sous vide pendant 1 heure afin d'éliminer l'air présent dans le lumen des HNts et de favoriser la charge en cérium. Le vide est par la suite rompu et la suspension est laissée au repos à pression atmosphérique pendant 15 minutes. Ce processus a été répété trois fois afin de maximiser la charge en cérium. Les HNts chargées en nitrate de cérium, qu'on notera  $\text{Ce@HNt}$ , ont été séparées de la solution par filtration en utilisant un filtre en PVDF (0,22  $\mu\text{m}$ ) et les argiles fonctionnalisées obtenues ont été lavées deux fois au méthanol pour s'assurer de l'élimination du cérium

éventuellement présent sur leur surface. Enfin, la poudre a été séchée à 80°C pendant 16 heures.

#### 2.4.2.2. Caractérisation des HNts fonctionnalisées par le cérium ( $\text{Ce}^{3+}@\text{HNt}$ et $\text{CeO}_2@\text{HNt}$ )

- Caractérisation des HNts fonctionnalisées par  $\text{Ce}^{3+}@\text{HNt}$

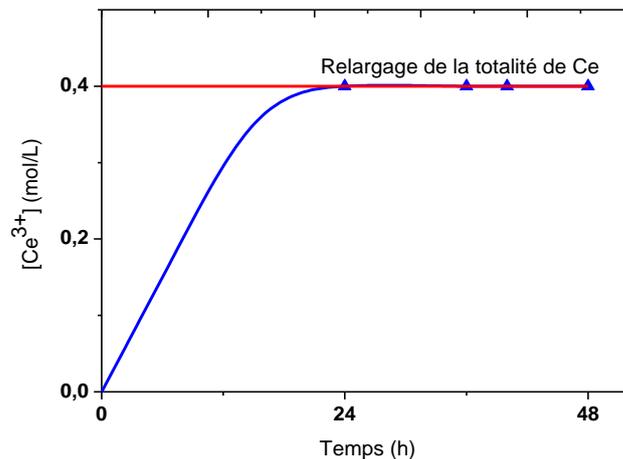
Dans une première partie, le cérium ionique sous forme de nitrate de cérium hexahydraté a été chargé dans le lumen des HNts traitées préalablement à l'acide. La quantification du cérium incorporé dans les halloysites a été effectuée par XRF après un étalonnage par 5 échantillons préparés à partir de quantités connues d'HNT et  $\text{CeO}_2$  (poudre commerciale Sigma Aldrich). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 2.18 en fonction de la concentration de la solution de sel de cérium utilisée pour le chargement. La quantité maximale de 8 % en masse a été intégrée dans le lumen pour une concentration de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  3 M.



**Figure 2 18. Quantité de cérium chargé dans le lumen des HNT en fonction de la concentration de la solution de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  utilisée pour l'encapsulation**

Nous avons par la suite étudié la cinétique de relargage des ions cérium en milieu aqueux. Les poudres de  $\text{Ce}^{3+}@\text{HNts}$  obtenues ont été dispersées dans l'eau ultrapure et laissées sous agitation dans une enceinte thermostatée pendant 48 heures avec un prélèvement de 1 mL après 24, 36, 40 et 48 h. Après filtration de la

solution prélevée à l'aide d'un filtre seringue avec un diamètre des pores de 0,2  $\mu\text{m}$  afin d'éliminer les nanotubes d'halloysite qui peuvent être présents dans le surnageant, la quantification du cérium dans la solution de relargage a été effectuée par chromatographie liquide haute performance (HPLC). Dans la figure 2.19 est représentée la quantité de cérium relargué en fonction du temps.



**Figure 2 19. Etude de la cinétique de relargage du Ce ionique chargée dans le lumen des HNTs**

La libération des sels inorganiques par les nanotubes d'halloysite se déroule très rapidement, la libération complète étant réalisée en moins de 24 heures. Le résultat obtenu s'explique par la mobilité et la solubilité accrues des ions inorganiques dans le milieu de relargage et l'interaction faible avec les parois des nanotubes d'halloysite [76]. Bien que l'utilisation de l'halloysite comme support de chargement des sels inorganiques n'ait pas été largement explorée, des résultats similaires ont été observés sur quelques études décrivant la cinétique de relargage de divers sels. Les résultats obtenus ont été synthétisés par Abullayev et Lvov [77] dans la figure 2.20 où les courbes cinétiques de libération du molybdate d'ammonium, du permanganate de potassium, du métasilicate de sodium et du chromate de sodium sont représentées.

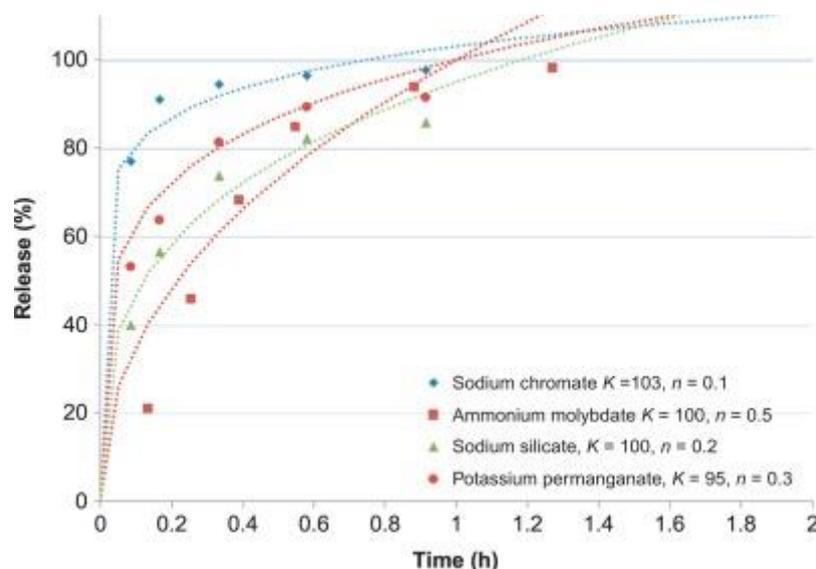


Figure 2 20. Courbe de la cinétique de relargage du molybdate d'ammonium, du permanganate de potassium, du métasilicate de sodium et du chromate de sodium des halloysites naturelles [77]

Les expériences de relargage présentées sur la figure 2.20 ont été menées dans de l'eau déionisée sous agitation magnétique à température ambiante. À certains intervalles de temps (0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,9 et 1,3 heures), 0,5 mL de volume du milieu de libération ont été collectés et centrifugés afin de déterminer la concentration des ions libérés. On remarque que pour l'ensemble des sels inorganiques utilisés la durée de relargage est la même, 100 % des ions encapsulée dans l'halloysite ont été libérés en moins de deux heures.

- Préparation des CeO<sub>2</sub>@HNt

Afin de stabiliser le cérium encapsulé et de prévenir les problèmes d'élution liés au cérium ionique, les Ce@HNt ont été traités thermiquement à 300 °C pendant 5 heures afin d'obtenir l'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub>@HNt (figure 2.21).



Figure 2 21. Représentation schématique de la préparation de CeO<sub>2</sub>@HNt

Afin d'établir le protocole de formation de l'oxyde de cérium à partir du nitrate de cérium hexahydrate, nous nous sommes référés au profil ATG-DSC (Analyse ThermoGravimétrique couplée à la Calorimétrie Différentielle à Balayage) relatif à la décomposition de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  présenté dans la figure 2.22.

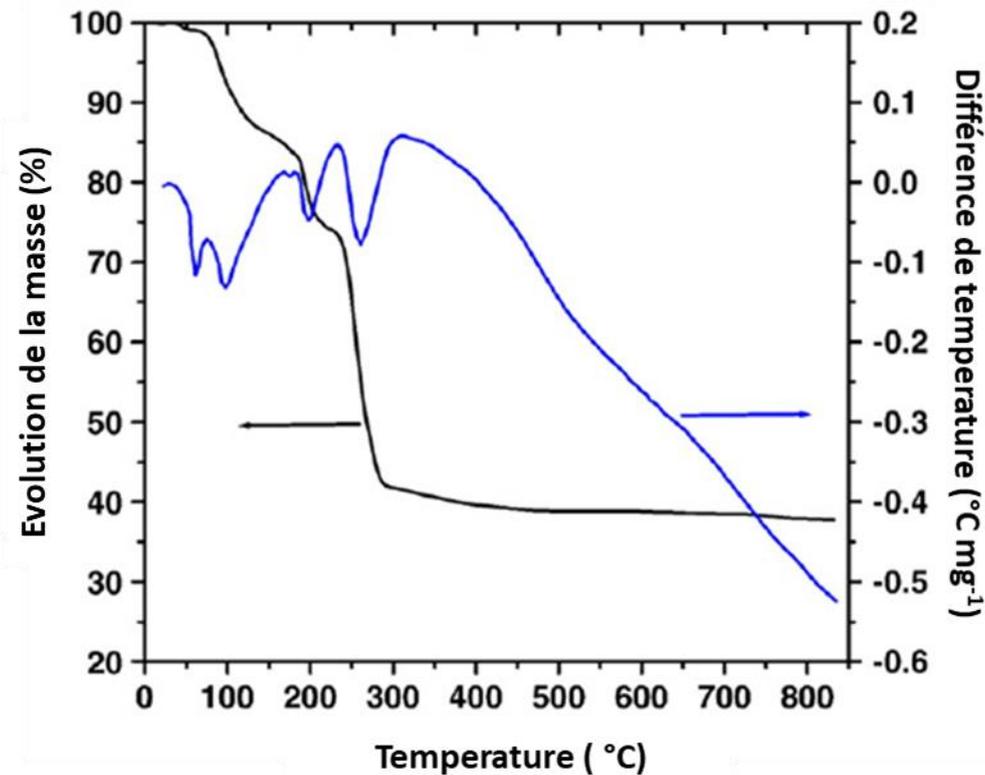
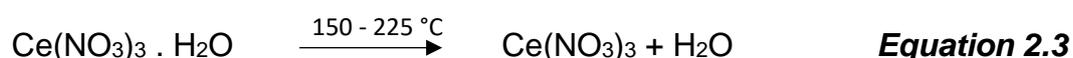


Figure 2 22. Courbe d'analyses thermiques (ATG-DSC) de la décomposition thermique du nitrate de cérium hexahydrate [78]

Bosale *et al.* [78] ont déduit à partir des courbes ATG-DSC que la formation de la phase  $\text{CeO}_2$  commence à 280 °C. Les changements thermiques se divisent en cinq étapes avec des pertes de masse correspondant à des points d'inflexion qui coïncident avec les pics de température endothermiques et exothermiques présents au niveau des analyses thermiques différentielles. L'évolution de la masse du précurseur commence à 50 °C. Il est clairement illustré que la perte des molécules d'eau du précurseur a lieu à trois températures différentes 70 °C, 100 °C et 200 °C auxquelles sont attribués trois pics endothermiques. La perte de masse totale correspondant à l'élimination à la fois de l'eau de cristallisation physisorbée et chimisorbée est estimée à environ 24 %. La décomposition thermique du nitrate de

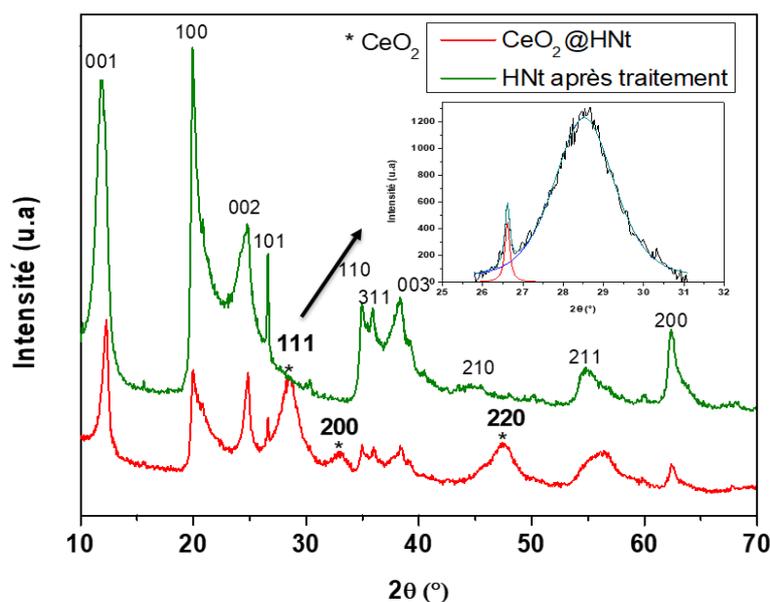
cérium a lieu lors d'une troisième étape entre 225 et 280 °C. Au-delà de 280 °C, le taux de perte de masse est plus lent, et se stabilise à 400 °C. Le calcul de la quantité de résidus est d'environ 37,64 %. Cela indique que la formation de la phase CeO<sub>2</sub> commence à 280 ° C et se termine à 400 ° C. Le processus de formation des nanoparticules d'oxyde de cérium pourrait être exprimé via les équations chimiques suivantes :



Ainsi, nous pouvons supposer qu'à une température de 300 °C pendant 5 heures le cérium nitrate hexahydrate encapsulé dans les HNts a subi une décomposition thermique donnant lieu à la formation de l'oxyde de cérium et à la libération de NO<sub>x</sub>.

- Caractérisation de CeO<sub>2</sub>@HNt par DRX

La présence de la phase CeO<sub>2</sub> dans les halloysites a été mise en évidence par l'analyse DRX. Les diffractogrammes obtenus sont illustrés sur la figure 2.23.



**Figure 2 23. Diffractogramme des HNTs traitées à l'acide oxalique (en vert) et des CeO<sub>2</sub>@HNT (en rouge) ainsi que la déconvolution du pic (111) de CeO<sub>2</sub> de plus haute intensité**

La comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X de HNT traitée à l'acide oxalique et de CeO<sub>2</sub>@HNT présentés sur la figure 2.23, montre qu'il n'y a aucun changement sur les positions des pics de diffraction, démontrant que la réaction avec l'organosilane n'entraîne pas de modification de la structure cristalline des nanotubes d'halloysite. Cependant, dans le cas de CeO<sub>2</sub>@HNT on peut distinguer clairement l'apparition des pics correspondant à la formation des nanoparticules de CeO<sub>2</sub> à 28,5°, 33°, 47,4° et 56,3° suivant la carte standard 01-075-0390. La transformation du cérium ionique à l'oxyde est ainsi validée.

Afin de déterminer la taille des particules de CeO<sub>2</sub>, nous avons procédé à la déconvolution du pic (111) attribué à l'oxyde de cérium. La taille des cristallites de CeO<sub>2</sub> a été estimée après application de l'équation de Scherrer à environ 4 – 5 nm.

#### 2.4.3. Préparation de CeO<sub>2</sub>@HNT-NH<sub>2</sub>

La difficulté d'obtenir une dispersion homogène de l'halloysite dans une matrice polymère faiblement ou non polaire réside dans son énergie de surface élevée. Par

conséquent, la modification des propriétés de surface des halloysites est une étape cruciale pour leur utilisation comme renforts de polymères.

Cette modification peut s'effectuer par deux différentes voies : soit par un traitement chimique avec l'intercalation de groupements entre les feuillets de l'argile [79] soit par la fonctionnalisation de la surface de l'halloysite par le greffage d'un agent de modification de surface. Cette dernière stratégie s'est révélée comme étant la plus prometteuse.

Diverses études ont présenté la modification des surfaces externes et internes des nanotubes d'halloysite par divers agents de modification de surface par l'établissement de liaisons ioniques et hydrogènes avec les groupements aluminol et silanol. Les molécules greffées comprennent des agents de couplage (silanes) [80], des dérivés d'acide alkylphosphonique, des sels d'ammonium quaternaire [81], des polymères [82], des liquides ioniques et diverses nanoparticules de métaux et d'oxydes métalliques [83]. L'objectif de la modification de la surface de l'halloysite est l'amélioration de sa compatibilité avec les matrices polymères en vue de l'obtention d'une dispersion plus homogène [84].

En effet, pour améliorer l'interaction entre la surface de l'halloysite et les matrices polymères, les traitements les plus utilisés sont basés sur le greffage d'agents de couplage de type organosilane [45,80,85]. L'efficacité de ce traitement repose sur la présence au niveau de la composition chimique des organosilanes de deux groupements fonctionnels qui peuvent réagir d'une part avec la surface des nanotubes d'halloysite et d'autre part avec des groupements spécifiques dans la structure chimique du polymère. Les silanes jouent alors le rôle d'un pont qui relie les halloysites et le polymère. Cette fonction est assurée par la structure chimique des organosilanes  $R_{(4-n)}-Si-(R'X)_n$  (avec  $n=1, 2, 3$ ) où R est un groupement hydrolysable de type alcoxy, R' un groupement organique non hydrolysable de type alkyle, et X une fonction organique qui peut être de différente nature (amine, mercapto, vinyle ou methacryloxy). C'est cette fonction X qui va permettre d'établir une interaction avec le polymère [86].

Le greffage se fait suivant un processus de silanation, c'est-à-dire qu'une réaction se produit entre les fonctions silanols de l'agent de couplage et les fonctions Si-OH à la surface des HNts. Cette réaction se produit suivant deux mécanismes :

- Mécanisme d'hydrolyse et condensation en présence d'eau : d'abord, les organosilanes s'hydrolysent puis ils se condensent sur eux-mêmes (homocondensation) pour former des liaisons Si-O-Si. L'inconvénient de ce type de silanation, c'est l'établissement d'un nombre élevé de liaisons entre les fonctions de l'agent de couplage, ce qui va entraîner la formation de plusieurs couches sur la surface de l'argile [87].
- Mécanisme en milieu anhydre (afin d'empêcher l'hydrolyse des silanes). Dans ce cas, le greffage repose sur l'ouverture des ponts siloxanes et la condensation d'un groupement silane avec un groupement silanol voisin. On obtient ainsi, contrairement au premier mécanisme, une monocouche de l'agent de couplage à la surface de l'argile.

Parmi les travaux de recherche sur la modification de surface des HNts par un organosilane on peut citer ceux de Pasbakhsh *et al.* [88], qui ont utilisé le  $\gamma$ -methacryloxypropyltriméthoxysilane ( $\gamma$ -MPS) comme agent de couplage greffé sur l'halloysite pour améliorer sa dispersion dans l'éthylène-propylène-diène-monomère (EPDM). L'effet du greffage de  $\gamma$ -MPS sur la dispersion a également été confirmé par Du *et al.* [89] dans le cas d'une matrice en polypropylène et par Guo *et al.* [90] sur le polyamide -6. Erdogan *et al.* [91] ont étudié l'effet de l'utilisation des aminosilanes notamment  $\gamma$ -aminopropyltriéthoxysilane ( $\gamma$ -APTES) sur le polyamide -6.

En se basant sur les résultats présentés dans la bibliographie, nous avons appliqué un traitement chimique à la surface des HNts afin d'améliorer l'interface entre la matrice PFSA et les argiles.

Dans le cadre de cette étude, nous avons sélectionné le (3-Aminopropyl)triméthoxysilane (APTMS) comme agent de couplage de type organosilane (figure 2.24).

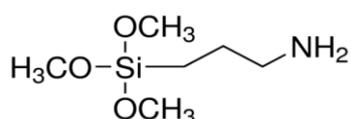


Figure 2 24. Structure chimique de l'AminoPropylTriMéthoxySilane (APTMS)

Notre choix s'est orienté sur un aminosilane du fait de la présence des groupements  $\text{NH}_2$  basiques qui sont capables d'interagir avec les fonctionnalités acides sulfoniques de l'Aquivion et donc d'améliorer la compatibilité des HNts avec la matrice PFSA. Dans un second temps, la présence de la fonction amine à la surface des HNts permet la fonctionnalisation de la surface par le greffage d'un piège à radicaux organique.

#### 2.4.3.1. Protocole expérimental pour la fonctionnalisation de la surface des HNts par un agent de couplage

Afin de fonctionnaliser la surface externe des  $\text{CeO}_2$ @HNts par un agent de couplage, nous avons d'abord procédé à la détermination de la quantité maximale de AminoPropylTriMéthoxySilane (APTMS) qu'il est possible de greffer à la surface des HNts traitées. Nous avons opté pour un protocole en milieu anhydre [80] soit à la manipulation expérimentale en boîte à gants.

0,3 g de HNts traitées à l'acide oxalique ont été ajoutées à une solution contenant une quantité X d'APTMS (tableau 2.3) et 12,5 mL de toluène anhydre. La suspension obtenue a ensuite été placée dans un bain à ultrasons pendant 30 minutes puis transférée sous reflux à 120 °C pendant 20 heures. Un tube de séchage au chlorure de calcium a été utilisé pour assurer un environnement sec. La suspension a ensuite été filtrée et lavée 6 fois au toluène. La poudre obtenue a été séchée à 120 °C pendant 16 heures. La quantité d'APTMS ajoutée a été préalablement optimisée en variant la quantité de cet agent de couplage dans la solution et en déterminant par la suite le % d'azote par analyse élémentaire. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.2.

**Tableau 2 2. Analyse élémentaire de N après greffage d'APTMS sur HNts en fonction de la quantité d'APTMS utilisée dans la réaction.**

Quantité d'APTMS-X (mL)	0,5	1	1,25	1,5	2	3
%massique N	0,78	0,91	1,05	1,27	Début de l'hydrolyse 0,81	Hydrolyse complète des HNts

L'analyse élémentaire a révélé une quantité maximale d'azote présente pour une réaction avec 1,5 mL d'APTMS. Au-delà de cette valeur, nous observons une hydrolyse des HNTs.

Pour la suite de l'étude les HNTs traités greffés par APTMS en surface auront un taux maximal en azote de 1,3 % en masse et seront notés APTMS-HNT.

#### 2.4.3.2. Caractérisation de APTMS-HNT

Les APTMS-HNT ont été caractérisés afin de mettre en évidence la présence des organosilanes à la surface des HNTs. Pour cela différentes techniques telles la RMN du silicium, la spectroscopie infrarouge, les mesures de potentiel zêta, l'analyse thermogravimétrique et élémentaire ont été utilisées pour en détecter la présence de façon qualitative et quantitative.

Une analyse RMN CP/MAS  $^{29}\text{Si}$  a donc été effectuée sur les APTMS-HNT et le spectre obtenu est présenté sur la figure 2.25.

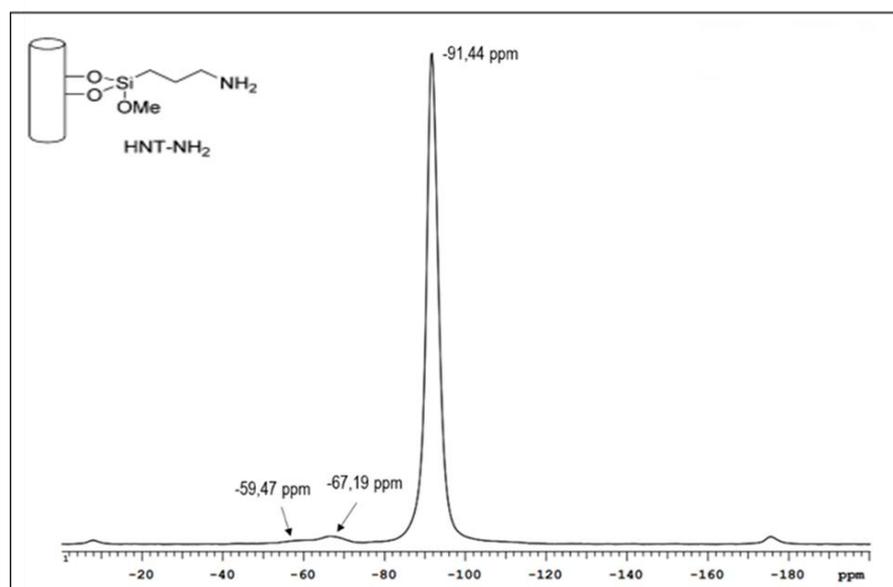


Figure 2 25. Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS des APTMS-HNT

Le spectre obtenu présente un pic de haute intensité à -92 ppm attribuée à la présence du silicium Q<sup>3</sup>, Si(OSi)<sub>3</sub>(OAl) de HNT. On peut également distinguer les

signaux à -68 ppm et -61 ppm correspondant respectivement à la coordination tridentale ( $T^3$ ) et bidentale ( $T^2$ ) du Si de l'APTMS. Les différentes phases possibles lors du greffage de l'APTMS sur les groupements Si-OH de l'halloysite sont présentées sur la figure 2.26.

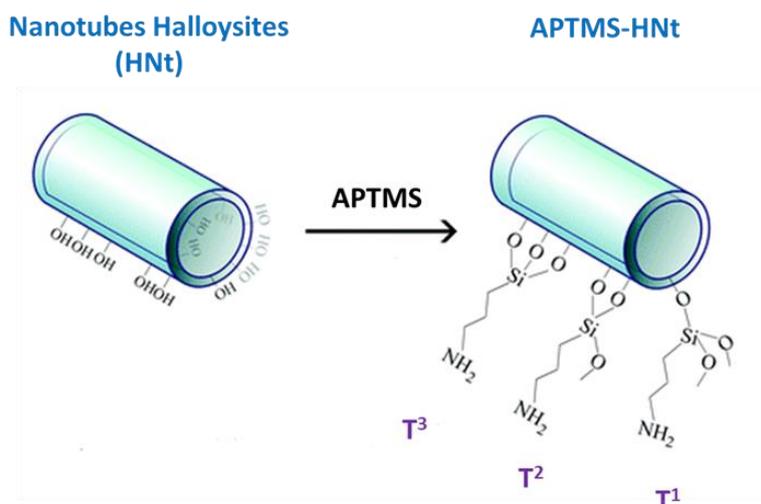


Figure 2 26. Les différentes possibilités de greffage d'ATPMS sur la surface de HNT ( $T^1$ ,  $T^2$  et  $T^3$ )

Le Si tridentat est présent lorsque les trois groupes méthoxy de l'APTMS ont été hydrolysés et condensés avec les groupes hydroxyle de surface du HNT et le bidentat est présent lorsque certaines espèces de l'APTMS possèdent un groupe méthoxy qui ne s'est pas hydrolysé.

L'analyse RMN  $^{29}\text{Si}$  d'APTMS-HNT, a permis de confirmer la présence de APTMS et son greffage réussi sur la surface des halloysites. Afin de confirmer ces résultats, d'autres caractérisations ont été effectuées, notamment l'analyse des liaisons par spectroscopie Infra Rouge (IR) et la mesure de la charge de surface par potentiel zêta.

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour étudier les fonctionnalités de surface des différentes halloysites avant et après les fonctionnalisations externe (par APTMES) et interne (par  $\text{CeO}_2$ ). Les spectres IR correspondant sont représentés sur la figure 2.27.

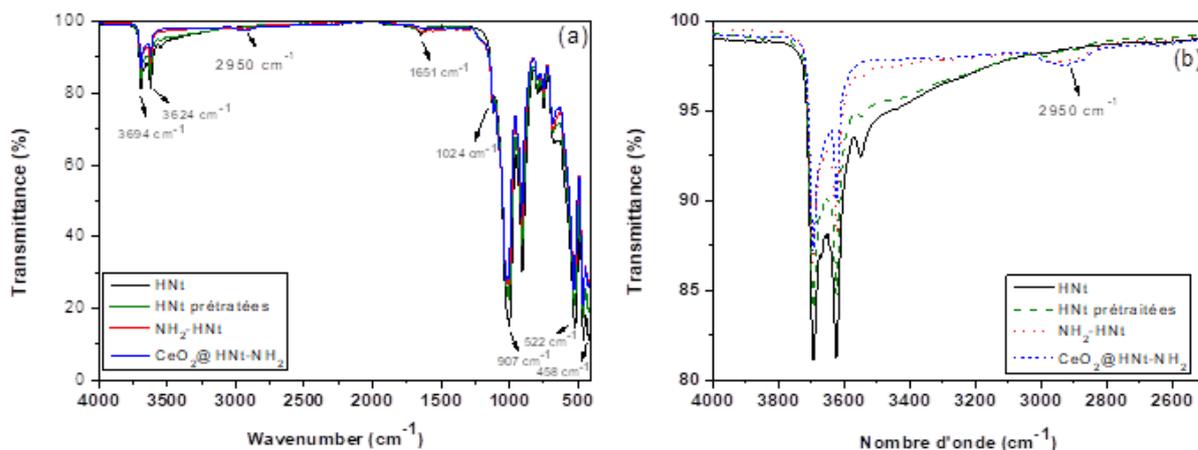


Figure 2.27. Spectre IR (a) des HNTs naturels, HNTs traités à l'acide, APTMS-HNTs et  $\text{CeO}_2@HNT-NH_2$  et son agrandissement entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $2600\text{ cm}^{-1}$  (b)

Pour les halloysites naturelles et fonctionnalisées, on observe des pics d'absorption à  $3624$  et  $3694\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'élongation des groupes OH hydroxyles internes et externes. Les HNTs naturelles possèdent des signaux caractéristiques [56,57,92,93] tels que les vibrations de déformation du Si-O-Si et du Al-O-Si à  $458$  et  $522\text{ cm}^{-1}$  respectivement, et les vibrations internes du Si-O à  $1024\text{ cm}^{-1}$ . L'intensité de la vibration de déformation Al-O-H des groupes hydroxyles internes est percevable à  $907\text{ cm}^{-1}$ . La bande de faible intensité à  $1651\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de déformation O-H de l'eau adsorbée.

Après la fonctionnalisation des HNTs avec l'APTMS, on observe l'apparition d'un pic de faible intensité à  $2950\text{ cm}^{-1}$  qui est attribué à la vibration symétrique d'étirement de  $-CH_2$  présent dans la structure chimique de l'APTMS (figure 2.24). Une autre confirmation de la fonctionnalisation par APTMS est la diminution de l'intensité des pics correspondants aux groupes hydroxyles à  $3624$  et  $3694\text{ cm}^{-1}$  (Figure 2.27 (b)).

Des mesures de potentiel zêta ont été effectuées à pH 7 après dispersion des HNTs dans de l'eau ultrapure. Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau 2.3.

**Tableau 2 3. Mesures de potentiel zêta des HNts traitées à l'acide oxalique et des APTMS-HNt**

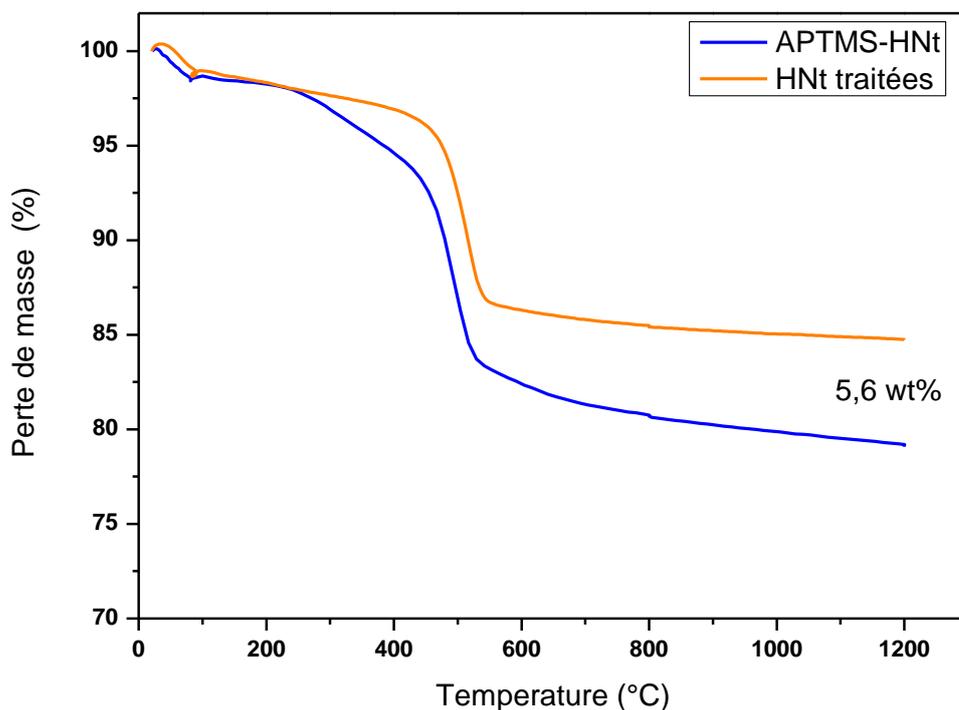
Echantillon	Potentiel zêta (mV)
HNt	-26,55
APTMS-HNt	+27,20

Les HNts non fonctionnalisées ont un potentiel zêta de -26,55 mV, qui correspond à la charge des fonctions silanoles en surface. Le potentiel zêta de l'APTMS-HNt est de 27,20 mV à pH 7. Le changement de la charge de surface d'une valeur négative à une valeur positive démontre le greffage de l'APTMS sur la surface externe des HNts [94].

Collectivement, toutes les méthodes de caractérisations utilisées ( $^{29}\text{Si}$  RMN, IR et potentiel zêta) ont permis de mettre en évidence la présence de l'APTMS dans le matériau APTMS-HNts.

Maintenant que le greffage d'APTMS a été confirmé, une quantification du taux de greffage a été réalisée par ATG puis corrélée avec les résultats obtenus sur le %<sub>m</sub> de N obtenu par AE sur les HNts greffées au taux maximal de APTMS.

La masse d'APTMS greffée à 1,5 mL (tableau 2.2) a été quantifiée en comparant les courbes d'ATG des HNts avant et après fonctionnalisation par APTMES (Figure 2.28).



**Figure 2.28. Profils ATG des HNTs (traitées à l'acide oxalique) et des APTMS-HNTs de 20 °C à 1200 °C sous argon avec rampe de température de 10 °C/min**

La figure 2.28 montre que les deux matériaux présentent le même profil de dégradation jusqu'à 200 °C correspondant à la déshydratation des argiles [95]. Au-delà de 200 °C on observe une perte de masse différente attribuée à la dégradation de la partie organique de l'APTMS ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ) jusqu'à 500 °C [39,96,97]. A partir de 500 °C, la perte de masse correspond à la déshydroxylation des groupements Al-OH résiduels. La perte massique à 1200 °C des HNTs est de 15,26 % attribuée aux composants organiques des HNTs, tandis que celle des APTMS-HNT à 1200 °C est de 20,92 % attribuée aux parties organiques de HNTs et APTMS. À partir des valeurs de changement de masse nous pouvons alors estimer la quantité massique de ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ) de l'APTMS greffée à la surface des HNTs à  $5,6 \pm 0,2$  %.

Afin de corréliser les résultats obtenus par ATG avec ceux obtenus par AE, un calcul de la masse de ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ) par gramme de support a été effectué. A partir de cette valeur et du pourcentage massique d'azote présent (24 %), la masse

d'azote présente dans le produit résiduel après décomposition chimique de APTMS-HNT est de 1,35 % similaire aux résultats obtenus par AE.

L'agent de couplage a alors été greffé sur les halloysites incorporant les antioxydants inorganiques,  $\text{CeO}_2$ @HNt, pour pouvoir permettre leur dispersion plus homogène dans le ionomère et les matériaux obtenus ont été caractérisés par DRX, MET, IR et XRF.

#### 2.4.3.3. Caractérisation de $\text{CeO}_2$ @HNt- $\text{NH}_2$

Le diffractogramme présenté sur la figure 2.29 (d) correspondant à  $\text{CeO}_2$ @HNt- $\text{NH}_2$  montre des pics de diffraction typique des halloysites  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  selon la cartographie référencée (JCPDS 29-1487) avec la présence des pics correspondants à l'oxyde de cérium à  $28,5^\circ$ ,  $33^\circ$ ,  $47,4^\circ$  et  $56,3^\circ$  suivant la carte standard 01-075-0390.

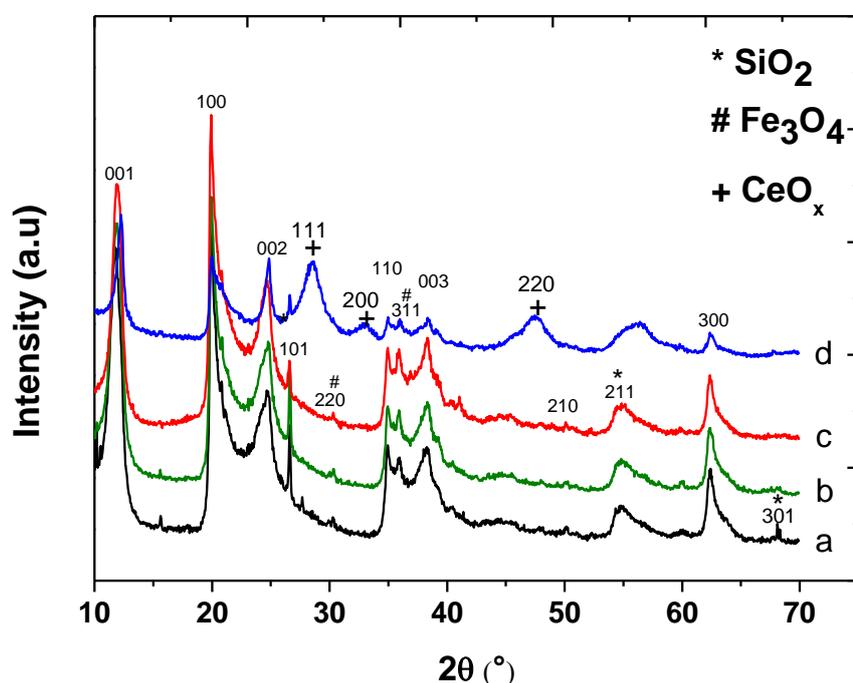


Figure 2 29. Diffractogrammes des HNtS naturelles (a) HNtS traitées à l'acide oxalique (b)  $\text{NH}_2$ -HNtS (c) et  $\text{CeO}_2$ @HNT- $\text{NH}_2$  (d)

La figure 2.30 présente des images de microscopie électronique à transmission réalisées avant (a) et après la fonctionnalisation des HNts par le cérium et l'APTMS (b, c).

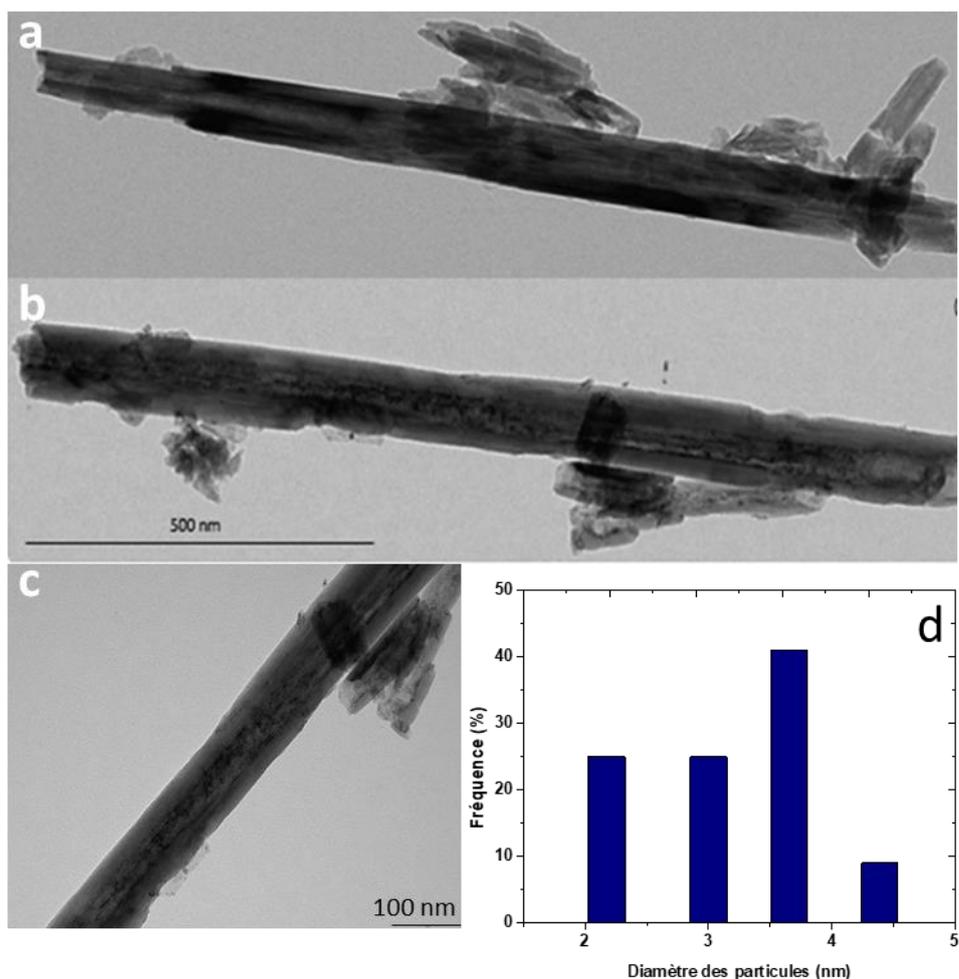


Figure 2 30. Clichés MET de HNts (a) et  $\text{CeO}_2\text{@HNT-NH}_2$  (b, c) et histogramme de distribution des diamètres des particules de  $\text{CeO}_2$  (d)

Les images MET montrent la présence des nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  à l'intérieur du lumen des APTMS-HNts (figure 2.30 (b) et (c)). A partir de l'histogramme de distribution de tailles présenté sur la figure 2.30 (d), le diamètre de ces particules se situe entre 2 et 5 nm, avec une moyenne à 3,5 nm similaire à la taille des cristallites obtenue en appliquant la formule de Scherrer au pic DRX correspondant.

L'étude de la composition chimique de  $\text{CeO}_2\text{@HNt-NH}_2$  par XRF a permis de quantifier le taux de cérium dans les matériaux composites, qui est de 8 %. Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau 2.4.

**Tableau 2.4. Pourcentage massique de la composition chimique des  $\text{CeO}_2\text{@HNt}$  et  $\text{CeO}_2\text{@HNt-NH}_2$**

	Al (%)	Si (%)	O (%)	N (%)	Fe (%)	Ce (%)
<b><math>\text{CeO}_2\text{@HNt}</math></b>	18,39	21,36	56,57	*	0,23	8,0
<b><math>\text{CeO}_2\text{@HNt-NH}_2</math></b>	11,21	16,21	72,40	1,30	0,23	8,0

Il est intéressant de remarquer que cette quantité n'a pas varié après la fonctionnalisation de la surface par APTMS (8,0 %). Ce résultat nous renseigne sur la stabilité des nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  dans le lumen dans certaines conditions en comparaison avec la faible stabilité du cérium ionique présenté lors de l'étude la cinétique de relargage dans la figure 2.19.

Collectivement, les données présentées sur les deux dernières sections de ce chapitre démontrent la réussite du chargement de Ce sous forme de nanoparticules d'oxyde dans le lumen des HNt et le greffage de l'APTMS sur les groupes silanols de la surface externe menant à la formation de nanomatériaux  $\text{CeO}_2\text{@HNt-NH}_2$  (figure 2.31). Les matériaux  $\text{CeO}_2\text{@HNt-NH}_2$  permettent d'une part d'incorporer au sein d'une matrice polymère un piège à radicaux ( $\text{CeO}_2$ ) et d'autre part d'obtenir un composite polymère homogène par une meilleure dispersion des charges inorganiques (via la fonctionnalité  $-\text{NH}_2$ ) [91,98]. L'étude de l'activité de ces matériaux dans une membrane PFSA sera présentée dans le prochain chapitre.

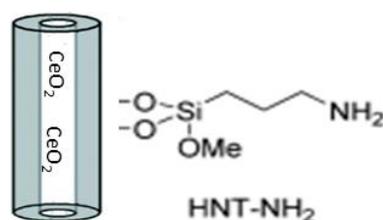


Figure 2 31. Schéma des HNTs fonctionnalisées  $\text{CeO}_2\text{@HNt-NH}_2$

La présence de la fonction amine en surface des HNTs permet également leur fonctionnalisation successive par un second antioxydant moléculaire afin de stabiliser davantage la membrane en contrant l'attaque des radicaux libres qui se forment dans l'environnement de la pile et de conférer une protection étendue dans le temps. Cette démarche et le choix de la molécule greffée seront présentés dans le prochain paragraphe.

#### 2.4.4. Préparation de $\text{CeO}_2\text{@HNt-Trolox}$

Les molécules phénoliques ont été largement étudiées en raison de leur activité antioxydante plus particulièrement dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique [43,47,48,99,100]. Leur mécanisme de réaction pour piéger les radicaux est présenté dans le chapitre 1. Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes intéressés au Trolox (acide 6-hydroxy-2,5,7,8-tétraméthylchromane-2-carboxylique), un analogue hydrosoluble de la vitamine E dont la structure est présentée sur la figure 2.32.

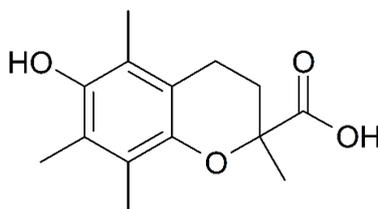


Figure 2 32. Structure chimique du Trolox

Le Trolox a fait l'objet de plusieurs études en raison de ses propriétés antioxydantes [50,101,102]. Il est largement utilisé comme antioxydant standard dans les études

biochimiques pour évaluer le rôle des lésions oxydatives dans des processus comme le vieillissement et la mort cellulaire [103,104]. Les applications étendues du Trolox en milieux aqueux et physiologique sont dues à sa structure moléculaire : la présence d'une fonction acide carboxylique confère la solubilité dans l'eau tandis que la présence du groupement phénolique est responsable de l'activité antioxydante.

Comme déjà mentionné au paragraphe 2.1.2, Massaro *et al.* [50] ont combiné, pour la première fois, deux différentes fonctions antioxydantes sur un même produit nanostructuré pour contrer l'attaque des radicaux DPPH<sup>•</sup> et peroxyde. Le lumen des HNTs a été chargé par la quercétine (Que) et la surface externe greffée par le Trolox. Cette stratégie permet d'augmenter la charge en antioxydants dans le système et d'exploiter la synergie entre les différents antioxydants. Cette dernière est un phénomène bien connu pour certaines molécules de petite taille [105]. Les résultats obtenus pour HNT-Trolox/Que représentent le prototype d'une stratégie de conception générale qui devrait permettre d'augmenter le pouvoir antioxydant des nanotubes d'halloysite, dans lesquels l'une des principales fonctions antioxydantes phénoliques (comme le Trolox) est exposée sur la surface externe et est facilement disponible pour piéger les radicaux libres, tandis qu'un second co-antioxydant (comme la quercétine) est chargé dans le lumen et est lentement libéré pour régénérer le principal antioxydant et assurer une longue protection synergétique. Bien que cette activité soit plus faible que celle des antioxydants libres, HNT-Trolox/Que offre l'avantage d'une protection étendue par rapport aux matériaux dotés d'une seule fonction antioxydante.

Inspirés par cette approche, nous avons préparé des nanomatériaux bifonctionnels possédant une double fonction antioxydante avec la présence de nanoparticules d'oxyde de cérium (piège à radicaux inorganique) incorporées dans le lumen des halloysite et de l'antioxydant phénolique Trolox greffé à leur surface externe. La stratégie développée dans cette étude consiste à combiner les avantages de ces deux pièges à radicaux, à savoir, les propriétés régénératives de CeO<sub>2</sub> dans le milieu des PEMFC (chapitre 1) et la stabilité inhérente des antioxydants organiques. Les paragraphes suivants décrivent cette étude sur les matériaux bifonctionnels nommés CeO<sub>2</sub>@HNT-Trolox.

#### 2.4.4.1. Protocole expérimental du greffage du Trolox

Le greffage du Trolox sur les HNt a été effectué selon la voie synthétique présentée sur la figure 2.33. Comme indiqué dans le paragraphe précédent, les HNt ont été initialement fonctionnalisés par l'APTMS (HNt-NH<sub>2</sub>) ; la présence de la fonction amine à leur surface représente un point de départ polyvalent pour des fonctionnalisations ultérieures.

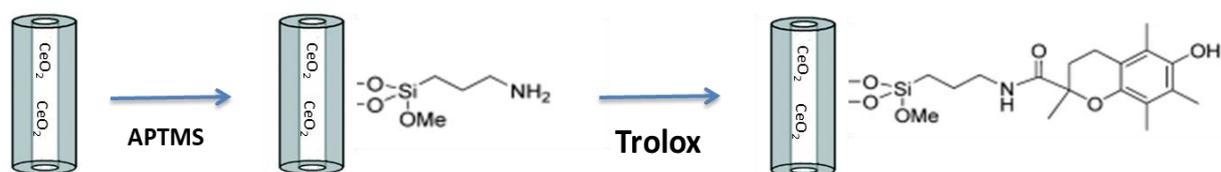


Figure 2 33. Représentation schématique des étapes de préparation des CeO<sub>2</sub>@HNt-Trolox

Une quantité de Trolox de 55 mg (10 éq.) a été mise en suspension dans du dichlorométhane CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7,5 mL), ensuite, 88 mg (10 éq) de N,N dicyclohexylcarbodiimide (DCC) a été ajoutée pour catalyser la réaction de condensation du Trolox sur CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> [92]. La suspension est laissée agiter sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>), à température ambiante pendant 10 minutes. Les HNt-NH<sub>2</sub> (250 mg) ou CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> ont été ajoutées à la suspension. Le mélange est laissé sous agitation pendant 48 h, puis filtré. La poudre obtenue est rincée successivement avec l'eau ultrapure puis avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour enfin être séchée sous vide à 80 °C pendant 16 heures. Les HNt-Trolox et les CeO<sub>2</sub>@HNt-Trolox obtenus sont caractérisés par diverses techniques afin de vérifier la réussite du greffage du Trolox ainsi que sa quantification et son éventuel effet sur l'élution de CeO<sub>2</sub>.

#### 2.4.4.2. Caractérisation des HNts greffées par le Trolox

La mise en évidence du greffage a été établie par RMN du  $^{13}\text{C}$ . Le spectre RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  de HNt-Trolox est présenté sur la figure 2.36. La compréhension de ce spectre nécessite préalablement d'établir un spectre prévisionnel de la molécule d'APTMS sur laquelle est greffée le Trolox dont la structure est présentée sur la figure 2.34 et le spectre prédit correspondant est présenté sur la figure 2.35.

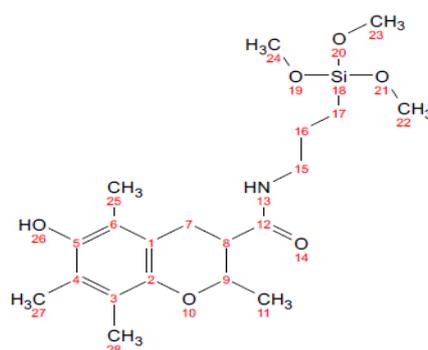


Figure 2 34. Structure chimique de l'APTMS greffé Trolox

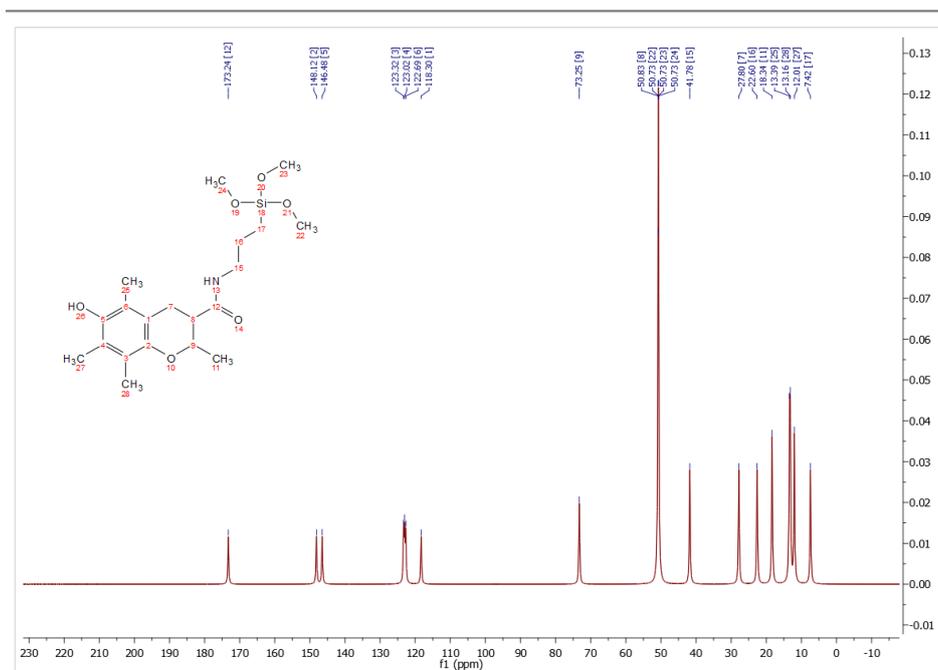


Figure 2 35. Spectre prévisionnel de RMN  $^{13}\text{C}$  de APTMS greffé Trolox déterminé par le logiciel *ChemBio Draw*

Sur le tableau 2.5 est indiquée la correspondance de chaque carbone (numéroté comme en figure 2.35) à son déplacement chimique dans le spectre RMN.

**Tableau 2.5. Correspondance des pics de carbone avec leurs positions dans le spectre prévisionnel de APTMS greffé Trolox**

<b>Atome de carbone</b>	<b>Déplacement chimique (ppm)</b>
<b>1</b>	118,3
<b>2,5</b>	148,12/146,48
<b>3, 4, 6</b>	122,69/123,02/123,32
<b>7</b>	27,80
<b>8, 22, 23, 24</b>	50,8
<b>9</b>	73,25
<b>11</b>	18,34
<b>12</b>	173,24
<b>15</b>	41,78
<b>16</b>	22,60
<b>17</b>	7,42
<b>25, 27,28</b>	12,01/13,16/13,39

A partir des données collectées dans le tableau 2.5, nous avons pu interpréter le spectre RMN de HNt-Trolox que nous avons obtenu (figure 2.36). Nous avons remarqué la présence de l'ensemble des déplacements chimiques liés à la présence du Trolox c'est-à-dire ceux correspondants aux atomes de carbone en position 1, 3, 4 et 6 à 120 ppm, en position 2 et 5 à 145 ppm, en position 9 à 75 ppm et en position 12 à 175 ppm. De plus, on remarque dans le spectre (figure 2.36) l'absence du pic à 50 ppm caractéristique des atomes de carbone en position 22, 23 et 24 des groupements méthyle de l'APTMS. Cette absence signifie que ces groupements ne sont plus présents dans la structure de la molécule en raison du greffage de l'APTMS sur les groupements silanols des HNt et la formation des liaisons Si-O-Si.

L'ensemble de ces résultats démontre la présence du Trolox dans le matériau APTMS-HNTs greffé par le Trolox.

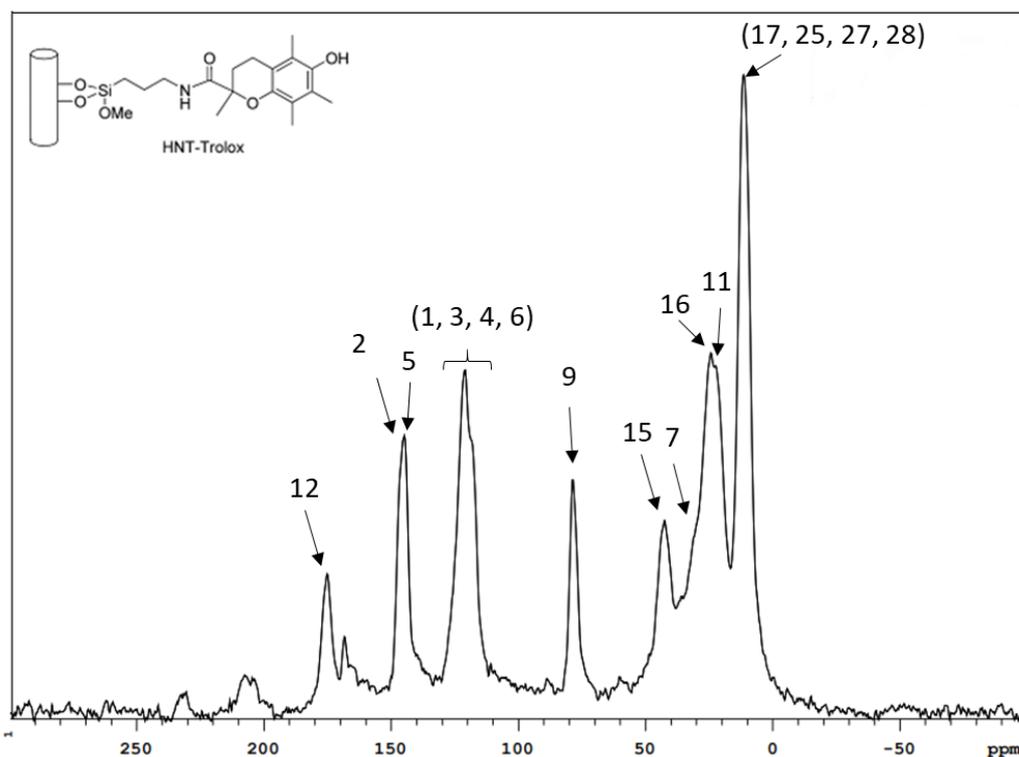


Figure 2.36. Spectre  $^{13}\text{C}$ -RMN de HNT-Trolox

Le taux de Trolox greffé a été déterminé par analyse thermogravimétrique. Des ATG ont été effectuées sur les nanomatériaux HNTs non fonctionnalisés et fonctionnalisés par APTMS et puis par le Trolox (figure 2.37).

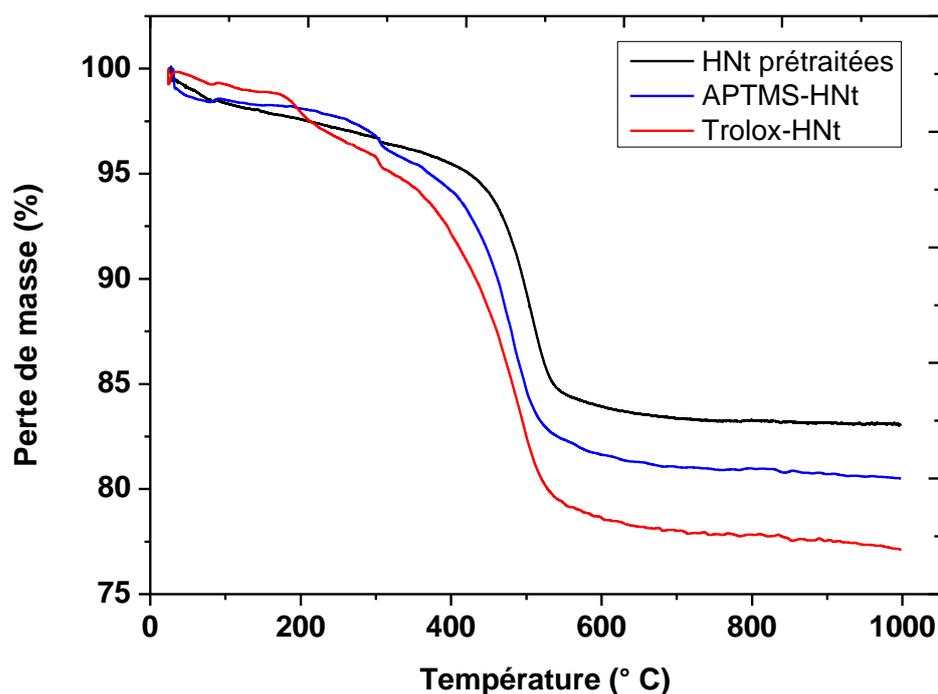


Figure 2 37. Courbe ATG des HNTs prétraitées (noire), APTMS-HNTs (bleue) et Trolox-HNTs (rouge)

Les nanomatériaux fonctionnalisés en surface présentent des profils ATG similaires à ceux des HNTs (qui sont toujours traitées à l'acide oxalique). Néanmoins, aux alentours de 300 °C on observe un palier pour APTMS-HNT et Trolox-HNT correspondant à une perte de masse différente et qui peut être attribué à la dégradation de l'APTMS. A partir de 500 °C nous observons une stabilisation des différentes courbes ATG. Une perte de masse plus importante est observée dans le cas de Trolox HNT correspondant au Trolox greffé permettant sa quantification. Ainsi, le pourcentage massique du Trolox peut être déterminé par soustraction de la perte de masse obtenue pour APTMS-HNT de celle de Trolox-HNT. On obtient ainsi un taux massique de Trolox greffé sur les groupements -NH<sub>2</sub> de APTMS-HNT de 5 %.

Après le greffage de Trolox sur les halloysites contenant l'oxyde de cérium donnant lieu au nanomatériau bifonctionnel qu'on notera CeO<sub>2</sub>@HNT-Trolox, nous avons déterminé la quantité de Ce par XRF pour vérifier sa présence ou éventuelle élution. Le taux de Ce mesuré après la réaction avec le Trolox est de 7.3 % par rapport au

taux avant le greffage (8 %). Ces résultats démontrent la stabilité des nanoparticules de CeO<sub>2</sub> dans le lumen des HNts dans les conditions de synthèse utilisées.

L'étude de l'activité antioxydante de ce matériau dans une membrane PFSA soumise à des tests de dégradation chimique accélérée ainsi que du potentiel effet synergique des deux antioxydants sera présentée dans le prochain chapitre.

## 2.5. Conclusions

Ce chapitre décrit la préparation et la caractérisation d'halloysites fonctionnalisées par les pièges à radicaux. L'ensemble des étapes effectuées ainsi que les principaux résultats obtenus sont résumés dans la figure 2.38.

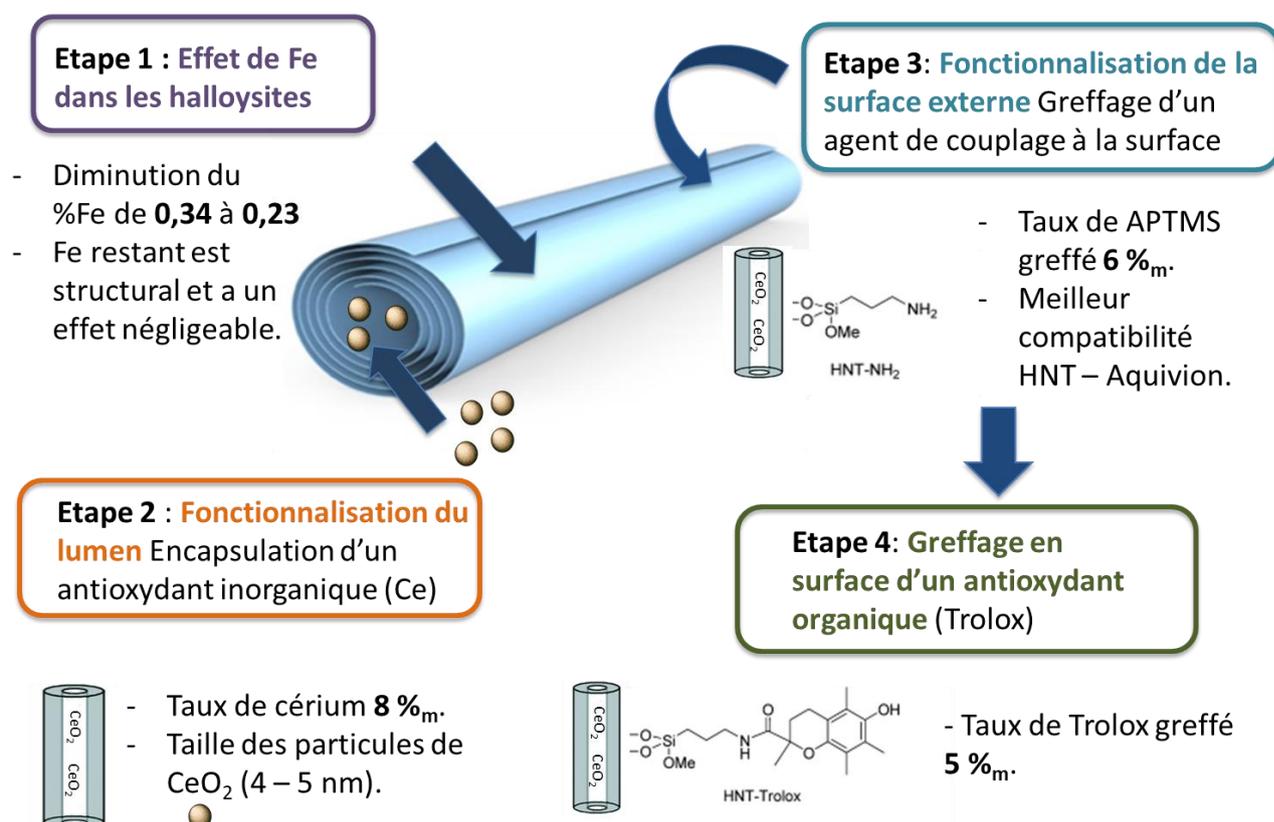


Figure 2 38. Résumé des étapes de préparation des HNTs fonctionnalisés

Dans un premier temps, la caractérisation des halloysites naturelles a révélé la présence de 0,34 % de fer dans leur composition chimique. Dans le chapitre 1, nous avons expliqué le rôle de cet élément en tant que catalyseur de la décomposition du peroxyde d'hydrogène par la réaction de Fenton et son impact sur la dégradation chimique précoce des membranes PFSA. Un traitement préalable à l'acide oxalique a donc été réalisé afin de diminuer la quantité de fer dans les HNTs à 0,23 %, considéré comme fer structural.

Ensuite, le lumen des HNts a été utilisé comme un réservoir de stockage d'un piège à radicaux inorganique, le cérium. D'abord il a été introduit sous forme ionique comme  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  pour donner lieu au  $\text{Ce@HNt}$  qui s'est révélé instable avec une cinétique de relargage du cérium rapide (quelques heures). Ensuite le cérium a été encapsulé sous forme d'oxyde, obtenu après traitement thermique de  $\text{Ce@HNts}$  en  $\text{CeO}_2\text{@HNt}$  avec une taille des particules d'oxyde de cérium estimée à environ 3,5 nm et une teneur en cérium déterminée par XRF à 8 %.

Grâce à la structure particulière des nanotubes d'halloysites, avec une différence de composition chimique entre les surfaces interne et externe, une fonctionnalisation régiosélective a pu être effectuée. Dans le lumen interne a été incorporé  $\text{CeO}_2$  tandis qu'un agent de couplage de type aminosilane (APTMS) a été greffé sur la surface externe via les groupements silanols. La mise en évidence de la présence d'APTMS à la surface des HNts a été effectuée par différentes techniques de caractérisation notamment par IR, RMN et potentiel zêta. La quantité massique d'APTMS greffée à la surface des HNts a été évaluée par AE et ATG à 5,6 % (correspondant à 1,3 % en masse d'azote). Après le greffage de APTMS on obtient les HNts fonctionnalisées qu'on notera par  $\text{CeO}_2\text{@HNt-APTMS}$ . La présence de l'agent de couplage permet, d'abord, d'améliorer la compatibilité des argiles avec la matrice ionomère acide (ce qui sera discuté dans le chapitre 3) et ensuite, de les utiliser comme une plateforme pour une fonctionnalisation successive notamment par un second piège à radicaux phénolique, le Trolox.

Ainsi, dans la dernière étape, la surface des HNts a été fonctionnalisée par l'antioxydant organique Trolox. La mise en évidence de sa présence a été effectuée par  $^{13}\text{C}$ -RMN et la quantité greffée a été évalué par ATG à 5 %.

L'ensemble des nanomatériaux préparés décrit dans ce chapitre sera étudié dans le prochain chapitre incorporé dans des membranes PFSA, afin de déterminer leur effet sur la conductivité protonique de la membrane composite résultante, la stabilité chimique en réaction de Fenton ainsi que la stabilité mécanique.

## 2.6. Références bibliographiques

- [1] S. Sinha Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539–1641. doi:10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002.
- [2] M. Liu, Z. Jia, D. Jia, C. Zhou, Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1498–1525. doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004.
- [3] M. Kotal, A. Bhowmick, Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges., *Prog. Polym. Sci.* 51 (2015) 127–187.
- [4] A. Dantas de Oliveira, C. Augusto Gonçalves Beatrice, Polymer Nanocomposites with Different Types of Nanofiller, in: *Nanocomposites - Recent Evol.*, IntechOpen, 2019. doi:10.5772/intechopen.81329.
- [5] M. Bhattacharya, Polymer nanocomposites-A comparison between carbon nanotubes, graphene, and clay as nanofillers, *Materials (Basel)*. 9 (2016) 1–35. doi:10.3390/ma9040262.
- [6] J.L. Acosta, L. González, M.C. Ojeda, C. Del Río, Ionomer composites based on sepiolite/hydrogenated poly(styrene butadiene) block copolymer systems, *J. Appl. Polym. Sci.* 86 (2002) 3512–3519. doi:10.1002/app.11113.
- [7] Q. Tang, F. Wang, M. Tang, J. Liang, C. Ren, Study on Pore Distribution and Formation Rule of Sepiolite Mineral Nanomaterials, *J. Nanomater.* 2012 (2012) 1–6. doi:10.1155/2012/382603.
- [8] C. Beauger, G. Lainé, A. Burr, A. Taguet, B. Otazaghine, A. Rigacci, Nafion®-sepiolite composite membranes for improved proton exchange membrane fuel cell performance, *J. Memb. Sci.* 430 (2013) 167–179. doi:10.1016/j.memsci.2012.11.037.
- [9] C. Beauger, G. Lainé, A. Burr, A. Taguet, B. Otazaghine, Improvement of Nafion®-sepiolite composite membranes for PEMFC with sulfo-fluorinated sepiolite, *J. Memb. Sci.* 495 (2015) 392–403. doi:10.1016/j.memsci.2015.08.014.
- [10] K. Charradi, Z. Ahmed, R.E. Cid, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, P. Ocon, R.

- Chtourou, Amelioration of PEMFC performance at high temperature by incorporation of nanofiller (sepiolite/layered double hydroxide) in Nafion membrane, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 10666–10676. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.02.183.
- [11] S.H. Woo, A. Rigacci, C. Beauger, Influence of Sepiolite and Halloysite Nanoclay Additives on the Water Uptake and Swelling of Nafion Based Composite Membranes for PEMFC: Impact of the Blending Time on Composite Homogeneity, *Chem. Lett.* 48 (2019) 418–421. doi:10.1246/cl.181032.
- [12] M.T. Byrne, Y.K. Guin'Ko, Recent advances in research on carbon nanotube - polymer composites, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1672–1688. doi:10.1002/adma.200901545.
- [13] P.C. Ma, N.A. Siddiqui, G. Marom, J.K. Kim, Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 41 (2010) 1345–1367. doi:10.1016/j.compositesa.2010.07.003.
- [14] W. Wang, Z. Li, E. Prestat, T. Hashimoto, J. Guan, K.S. Kim, C.T. Kingston, B. Simard, R.J. Young, Reinforcement of Polymer-Based Nanocomposites by Thermally Conductive and Electrically Insulating Boron Nitride Nanotubes, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 364–374. doi:10.1021/acsanm.9b02010.
- [15] N. Roveri, G. Falini, E. Foresti, G. Fracasso, I.G. Lesci, P. Sabatino, Geoinspired synthetic chrysotile nanotubes, *J. Mater. Res.* 21 (2006) 2711–2725. doi:10.1557/jmr.2006.0359.
- [16] T.N. England, NONOCCUPATIONAL EXPOSURE TO CHRYSOTILE ASBESTOS AND THE RISK OF LUNG CANCER, *J. Med. ©.* (1998) 1565–1571.
- [17] P. yuan, A. Thill, F. Bergaya, *Nanosized tubular clay, Developmen*, Elsevier, 2016.
- [18] W.O. Yah, K. Yamamoto, N. Jiravanichanun, H. Otsuka, A. Takahara, Imogolite reinforced nanocomposites: Multifaceted green materials, *Materials (Basel)*. 3 (2010) 1709–1745. doi:10.3390/ma3031709.

- [19] Y. Lvov, W. Wang, L. Zhang, R. Fakhrullin, Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds, *Adv. Mater.* 28 (2016) 1227–1250. doi:10.1002/adma.201502341.
- [20] Y. Lvov, E. Abdullayev, Functional polymer-clay nanotube composites with sustained release of chemical agents, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1690–1719. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.05.009.
- [21] F.J.G. Garcá, S.G. Rodríguez, A. Kalytta, A. Reller, Study of natural halloysite from the Dragon Mine, Utah (USA), *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie.* 635 (2009) 790–795. doi:10.1002/zaac.200900076.
- [22] phantomplastics, Halloysite Clay Nanotubes, (n.d.). <http://phantomplastics.com/functional-fillers/halloysite/>.
- [23] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, B. Delvaux, Halloysite clay minerals – a review, *Clay Miner.* 40 (2005) 383–426. doi:10.1180/0009855054040180.
- [24] A.S. T. Bates, F. Hildebrand, Morphology and structure of endellite and halloysite, *Am. Mineral.* .... 35 (1950) 463–483.
- [25] M.P. Hart, D.R. Brown, Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays, *J. Mol. Catal. A Chem.* 212 (2004) 315–321. doi:10.1016/j.molcata.2003.11.013.
- [26] A. Singer, M. Zarei, F.M. Lange, K. Stahr, Halloysite characteristics and formation in the northern Golan Heights, *Geoderma.* 123 (2004) 279–295. doi:10.1016/j.geoderma.2004.02.012.
- [27] P. Adamo, P. Violante, M.. Wilson, Tubular and spheroidal halloysite in pyroclastic deposits, *Geoderma.* 99 (2001) 295–316.
- [28] B. Bauluz Lázaro, Halloysite and kaolinite: two clay minerals with geological and technological importance, *Rev. La Acad. Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Nat. Zaragoza.* (2015) 7–38.
- [29] G.J. Churchman, D.J. Lowe, Alteration, Formation, and Occurrence of Minerals in Soils Introduction: The Role of Mineralogy in Soil Science @BULLET Contributions of Classical, 12072 (2012) 1–20.

- [30] S. Bailey, Halloysite - a critical assessment, in: Surf. Chem. Struct. Mix. Layering Clays, Strasbourg, France, 1990: pp. 89–98.
- [31] G.J. Churchman, B.K.G. Theng, Interactions of halloysites with amides: mineralogical factors affecting complex formation, *Clay Miner.* 18 (1984) 167–175.
- [32] K. Norrish, G.J. Churchman, R. Fitzpatrick, R. Eggleton, An unusual fibrous halloysite, in: 10 Th Int. Clay Conf., 1993: pp. 275–284.
- [33] L. Gubler, S.M. Dockheer, W.H. Koppenol, Radical (HO●, H● and HOO●) Formation and Ionomer Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) B755. doi:10.1149/1.3581040.
- [34] C. Zhou, M.A. Guerra, Z.M. Qiu, T.A. Zawodzinski, D.A. Schiraldi, Chemical durability studies of perfluorinated sulfonic acid polymers and model compounds under mimic fuel cell conditions, *Macromolecules.* 40 (2007) 8695–8707. doi:10.1021/ma071603z.
- [35] A.A. Shah, T.R. Ralph, F.C. Walsh, Modeling and simulation of the degradation of perfluorinated ion-exchange membranes in PEM fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009). doi:10.1149/1.3077573.
- [36] A. Bosnjakovic, M.K. Kadirov, S. Schlick, Using ESR spectroscopy to study radical intermediates in proton-exchange membranes exposed to oxygen radicals, *Res. Chem. Intermed.* 33 (2007) 677–687. doi:10.1163/156856707782169372.
- [37] N.G. VEERABADRAN, R.R. PRICE, Y.M. LVOV, Clay Nanotubes for Encapsulation and Sustained Release of Drugs, *Nano.* 02 (2007) 115–120. doi:10.1142/s1793292007000441.
- [38] E. Abdullayev, Y. Lvov, Halloysite clay nanotubes as a ceramic “skeleton” for functional biopolymer composites with sustained drug release, *J. Mater. Chem. B.* 1 (2013) 2894–2903. doi:10.1039/c3tb20059k.
- [39] V. Vergaro, E. Abdullayev, Y.M. Lvov, A. Zeitoun, R. Cingolani, R. Rinaldi, S. Leporatti, Halloysite clay nanotubes: Characterization, biocompatibility and use as drug carriers, *Nanotechnol. 2010 Bio Sensors, Instruments, Medical,*

- Environ. Energy - Tech. Proc. 2010 NSTI Nanotechnol. Conf. Expo, NSTI-Nanotech 2010. 3 (2010) 395–396.
- [40] Y. Fu, D. Zhao, W. Wang, Y. Lvov, Aging resistant elastomer reinforcement by antioxidant loaded clay nanotubes, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 64 (2014). doi:10.1088/1757-899X/64/1/012047.
- [41] Y. Fu, D. Zhao, P. Yao, W. Wang, L. Zhang, Y. Lvov, Highly aging-resistant elastomers doped with antioxidant-loaded clay nanotubes, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 8156–8165. doi:10.1021/acsami.5b00993.
- [42] B. Zhong, Z. Jia, Y. Luo, B. Guo, D. Jia, Preparation of halloysite nanotubes supported 2-mercaptobenzimidazole and its application in natural rubber, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 73 (2015) 63–71. doi:10.1016/j.compositesa.2015.03.007.
- [43] J. Hári, M. Sárközi, E. Földes, B. Pukánszky, Long term stabilization of PE by the controlled release of a natural antioxidant from halloysite nanotubes, *Polym. Degrad. Stab.* 147 (2018) 229–236. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2017.12.003.
- [44] 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  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 15742–15751. doi:10.1021/jp805657t.
- [45] J. Lin, Y. Luo, B. Zhong, D. Hu, Z. Jia, D. Jia, Enhanced interfacial interaction and antioxidative behavior of novel halloysite nanotubes/silica hybrid supported antioxidant in styrene-butadiene rubber, *Appl. Surf. Sci.* 441 (2018) 798–806. doi:10.1016/j.apsusc.2018.02.086.
- [46] M. Massaro, R. Amorati, G. Cavallaro, S. Guernelli, G. Lazzara, S. Milioto, R. Noto, P. Poma, S. Riela, Direct chemical grafted curcumin on halloysite nanotubes as dual-responsive prodrug for pharmacological applications, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 140 (2016) 505–513. doi:10.1016/j.colsurfb.2016.01.025.
- [47] G. Cavallaro, G. Lazzara, M. Massaro, S. Milioto, R. Noto, F. Parisi, S. Riela, Biocompatible poly(N -isopropylacrylamide)-halloysite nanotubes for

- thermoreponsive curcumin release, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 8944–8951. doi:10.1021/acs.jpcc.5b00991.
- [48] M. Massaro, S. Piana, C.G. Colletti, R. Noto, S. Riela, C. Baiamonte, C. Giordano, G. Pizzolanti, G. Cavallaro, S. Milioto, G. Lazzara, Multicavity halloysite-amphiphilic cyclodextrin hybrids for co-delivery of natural drugs into thyroid cancer cells, *J. Mater. Chem. B.* 3 (2015) 4074–4081. doi:10.1039/c5tb00564g.
- [49] V. Vergaro, Y.M. Lvov, S. Leporatti, Halloysite clay nanotubes for resveratrol delivery to cancer cells, *Macromol. Biosci.* 12 (2012) 1265–1271. doi:10.1002/mabi.201200121.
- [50] M. Massaro, S. Riela, S. Guernelli, F. Parisi, G. Lazzara, A. Baschieri, L. Valgimigli, R. Amorati, A synergic nanoantioxidant based on covalently modified halloysite-trolox nanotubes with intra-lumen loaded quercetin, *J. Mater. Chem. B.* 4 (2016) 2229–2241. doi:10.1039/c6tb00126b.
- [51] G. Plusquellec, Analyse in situ de suspensions de silicate de calcium hydraté : application aux interactions ioniques à la surface des particules, (2014) 203. doi:10.13140/2.1.1293.0886.
- [52] Applied Minerals, DRAGONITE™ Halloysite Clay: Mechanical, Processing, FR and Controlled-Release Additive, in: 2012: p. 25.
- [53] International Union Of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), K.S.W. SING, D.H. EVERETT, R.A.. HAUL, L. MOSCOU International Union Of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), R.. PIEROTTI, J. ROUQUEROL, T. SIEMIENIEWSKA, REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with special reference to the determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [54] J.M. Falcón, T. Sawczen, I.V. Aoki, Dodecylamine-Loaded Halloysite Nanocontainers for Active Anticorrosion Coatings, *Front. Mater.* 2 (2015) 1–13. doi:10.3389/fmats.2015.00069.
- [55] H. Lun, J. Ouyang, H. Yang, Natural halloysite nanotubes modified as an aspirin carrier, *RSC Adv.* 4 (2014) 44197–44202. doi:10.1039/C4RA09006C.

- [56] P. Pasbakhsh, G.J. Churchman, J.L. Keeling, Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers, *Appl. Clay Sci.* 74 (2013) 47–57. doi:10.1016/j.clay.2012.06.014.
- [57] S.S. Zargarian, V. Haddadi-Asl, H. Hematpour, Carboxylic acid functionalization of halloysite nanotubes for sustained release of diphenhydramine hydrochloride, *J. Nanoparticle Res.* 17 (2015). doi:10.1007/s11051-015-3032-3.
- [58] S. Saklar, A. Yorukoglu, Effects of acid leaching on halloysite, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 51 (2015) 83–94. doi:10.5277/ppmp150108.
- [59] V.R. Ambikadevi, M. Lalithambika, Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite, *Appl. Clay Sci.* 16 (2000) 133–145. doi:10.1016/S0169-1317(99)00038-1.
- [60] D. Parias, M. Taxiarchou, I. Paspaliaris, A. Kontopoulos, Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions, *Hydrometallurgy.* 42 (1996) 257–265. doi:10.1016/0304-386X(95)00104-O.
- [61] A. Martínez-Luévanos, M.G. Rodríguez-Delgado, A. Uribe-Salas, F.R. Carrillo-Pedroza, J.G. Osuna-Alarcón, Leaching kinetics of iron from low grade kaolin by oxalic acid solutions, *Appl. Clay Sci.* 51 (2011) 473–477. doi:10.1016/j.clay.2011.01.011.
- [62] S.O. Lee, T. Tran, Y.Y. Park, S.J. Kim, M.J. Kim, Study on the kinetics of iron oxide leaching by oxalic acid, *Int. J. Miner. Process.* 80 (2006) 144–152. doi:10.1016/j.minpro.2006.03.012.
- [63] A.K. Panda, B.G. Mishra, D.K. Mishra, R.K. Singh, Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 363 (2010) 98–104. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.04.022.
- [64] A.B. Zhang, L. Pan, H.Y. Zhang, S.T. Liu, Y. Ye, M.S. Xia, X.G. Chen, Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 396 (2012) 182–188. doi:10.1016/j.colsurfa.2011.12.067.

- [65] E.G. Bediako, E. Nyankson, D. Dodoo-Arhin, B. Agyei-Tuffour, D. Łukowiec, B. Tomiczek, A. Yaya, J.K. Efavi, Modified halloysite nanoclay as a vehicle for sustained drug delivery, *Heliyon*. 4 (2018). doi:10.1016/j.heliyon.2018.e00689.
- [66] E. Abdullayev, R. Price, D. Shchukin, Y. Lvov, Halloysite tubes as nanocontainers for anticorrosion coating with benzotriazole, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 1 (2009) 1437–1443. doi:10.1021/am9002028.
- [67] E. Abdullayev, Y. Lvov, Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 10007–10026. doi:10.1166/jnn.2011.5724.
- [68] V. Rives, M. del Arco, C. Martín, Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review, *Appl. Clay Sci.* 88–89 (2014) 239–269. doi:10.1016/j.clay.2013.12.002.
- [69] D. Tan, P. Yuan, F. Annabi-Bergaya, D. Liu, H. He, High-capacity loading of 5-fluorouracil on the methoxy-modified kaolinite, *Appl. Clay Sci.* 100 (2014) 60–65. doi:10.1016/j.clay.2014.02.022.
- [70] J. Qiao, M. Saito, K. Hayamizu, T. Okada, Degradation of perfluorinated ionomer membranes for PEM fuel cells during processing with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) 1–9. doi:10.1149/1.2186768.
- [71] V.A. Sethuraman, J.W. Weidner, A.T. Haug, S. Motupally, L. V. Protsailo, Hydrogen peroxide formation rates in a PEMFC anode and cathode, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) 50–57. doi:10.1149/1.2801980.
- [72] M. Zatoń, B. Prélôt, N. Donzel, J. Rozière, D.J. Jones, Migration of Ce and Mn ions in PEMFC and Its Impact on PFSA Membrane Degradation, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3281–F3289. doi:10.1149/2.0311806jes.
- [73] B.P. Pearman, N. Mohajeri, D.K. Slattery, M.D. Hampton, S. Seal, D.A. Cullen, The chemical behavior and degradation mitigation effect of cerium oxide nanoparticles in perfluorosulfonic acid polymer electrolyte membranes, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 1766–1772. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.05.025.
- [74] F.D. Coms, H. Liu, J.E. Owejan, Mitigation of Perfluorosulfonic Acid Membrane

- Chemical Degradation Using Cerium and Manganese Ions, in: ECS Trans., ECS, 2008: pp. 1735–1747. doi:10.1149/1.2982015.
- [75] L. Gubler, W.H. Koppenol, Kinetic Simulation of the Chemical Stabilization Mechanism in Fuel Cell Membranes Using Cerium and Manganese Redox Couples, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2011) B211–B218. doi:10.1149/2.075202jes.
- [76] R.W. Korsmeyer, R. Gurny, E. Doelker, P. Buri, N.A. Peppas, Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers, *Int. J. Pharm.* 15 (1983) 25–35. doi:10.1016/0378-5173(83)90064-9.
- [77] E. Abdullayev, Y. Lvov, Halloysite for Controllable Loading and Release, in: E.S. Publishers (Ed.), *Nanosized Tubul. Clay Miner. Halloysite Imogolite*, 2016: pp. 554–605.
- [78] A.K. Bhosale, N.L. Tarwal, P.S. Shinde, P.M. Kadam, R.S. Patil, S.R. Barman, P.S. Patil, Effective utilization of spray pyrolyzed CeO<sub>2</sub> as optically passive counter electrode for enhancing optical modulation of WO<sub>3</sub>, *Solid State Ionics*. 180 (2009) 1324–1331. doi:10.1016/j.ssi.2009.07.007.
- [79] Y. Tang, S. Deng, L. Ye, C. Yang, Q. Yuan, J. Zhang, C. Zhao, Effects of unfolded and intercalated halloysites on mechanical properties of halloysite-epoxy nanocomposites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 42 (2011) 345–354. doi:10.1016/j.compositesa.2010.12.003.
- [80] P. Yuan, P.D. Southon, Z. Liu, C.J. Kepert, Organosilane functionalization of halloysite nanotubes for enhanced loading and controlled release, *Nanotechnology*. 23 (2012). doi:10.1088/0957-4484/23/37/375705.
- [81] K. Prashantha, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, Processing and characterization of halloysite nanotubes filled polypropylene nanocomposites based on a masterbatch route: Effect of halloysites treatment on structural and mechanical properties, *Express Polym. Lett.* 5 (2011) 295–307. doi:10.3144/expresspolymlett.2011.30.
- [82] Y. Lvov, R. Price, B. Gaber, I. Ichinose, Thin film nanofabrication via layer-by-layer adsorption of tubule halloysite, spherical silica, proteins and polycations, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 198–200 (2002) 375–382.

doi:10.1016/S0927-7757(01)00970-0.

- [83] Y. Zhang, J. Ouyang, H. Yang, Metal oxide nanoparticles deposited onto carbon-coated halloysite nanotubes, *Appl. Clay Sci.* 95 (2014) 252–259. doi:10.1016/j.clay.2014.04.019.
- [84] G. Lazzara, G. Cavallaro, A. Panchal, R. Fakhrullin, A. Stavitskaya, V. Vinokurov, Y. Lvov, An assembly of organic-inorganic composites using halloysite clay nanotubes, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 35 (2018) 42–50. doi:10.1016/j.cocis.2018.01.002.
- [85] 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  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 15742–15751. doi:10.1021/jp805657t.
- [86] Y. Xie, C.A.S. Hill, Z. Xiao, H. Miltz, C. Mai, Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 41 (2010) 806–819. doi:10.1016/j.compositesa.2010.03.005.
- [87] K. Weinsbach, M. M, functional fillers for plastics: Silane coupling Agents, Wiley VCH, 2007.
- [88] P. Pasbakhsh, H. Ismail, M.N.A. Fauzi, A.A. Bakar, EPDM/modified halloysite nanocomposites, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 405–413. doi:10.1016/j.clay.2010.01.015.
- [89] M. Du, B. Guo, D. Jia, Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene), *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 1362–1369. doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.12.006.
- [90] B. Guo, Q. Zou, Y. Lei, D. Jia, Structure and performance of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites, *Polym. J.* 41 (2009) 835–842. doi:10.1295/polymj.PJ2009110.
- [91] A.R. Erdogan, I. Kaygusuz, C. Kaynak, Influences of Aminosilanization of Halloysite Nanotubes on the Mechanical Properties of Polyamide-6 Nanocomposites, *Polym. Compos.* (2014) 1350–1361. doi:10.1002/pc.
- [92] M. Massaro, S. Riela, S. Guernelli, F. Parisi, G. Lazzara, A. Baschieri, L.

- Valgimigli, R. Amorati, A synergic nanoantioxidant based on covalently modified halloysite-trolox nanotubes with intra-lumen loaded quercetin, *J. Mater. Chem. B.* 4 (2016) 2229–2241. doi:10.1039/c6tb00126b.
- [93] F. Arcudi, G. Cavallaro, G. Lazzara, M. Massaro, S. Milioto, R. Noto, S. Riela, Selective Functionalization of Halloysite cavity by click reaction: Structured filler for enhancing mechanical properties of Bionanocomposite films, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 15095–15101. doi:10.1021/jp504388e.
- [94] L. Zeraatpishe, A. Mohebal, M. Abdouss, Fabrication and characterization of biocompatible pH responsive halloysite nanotubes grafted with sodium alginate for sustained release of phenytoin sodium, *New J. Chem.* 43 (2019) 10523–10530. doi:10.1039/C9NJ00976K.
- [95] Q. Zhu, X. Wang, J.D. Miller, Advanced Nanoclay-Based Nanocomposite Solid Polymer Electrolyte for Lithium Iron Phosphate Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 8954–8960. doi:10.1021/acsami.8b13735.
- [96] H. Sardon, L. Irusta, P. Santamaría, M.J. Fernández-Berridi, Thermal and mechanical behaviour of self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES), *J. Polym. Res.* 19 (2012) 9956. doi:10.1007/s10965-012-9956-8.
- [97] Y. He, W. Xu, R. Tang, C. Zhang, Q. Yang, PH-Responsive nanovalves based on encapsulated halloysite for the controlled release of a corrosion inhibitor in epoxy coating, *RSC Adv.* 5 (2015) 90609–90620. doi:10.1039/c5ra19296j.
- [98] B.P. Pearman, N. Mohajeri, R.P. Brooker, M.P. Rodgers, D.K. Slattery, M.D. Hampton, D.A. Cullen, S. Seal, The degradation mitigation effect of cerium oxide in polymer electrolyte membranes in extended fuel cell durability tests, *J. Power Sources.* 225 (2013) 75–83. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.10.015.
- [99] M. Massaro, S. Riela, Organo-clay nanomaterials based on halloysite and cyclodextrin as carriers for polyphenolic compounds, *J. Funct. Biomater.* 9 (2018). doi:10.3390/jfb9040061.
- [100] S. Riela, M. Massaro, C.G. Colletti, A. Bommarito, C. Giordano, S. Milioto, R. Noto, P. Poma, G. Lazzara, Development and characterization of co-loaded curcumin/triazole-halloysite systems and evaluation of their potential anticancer

- activity, *Int. J. Pharm.* 475 (2014) 613–623. doi:10.1016/j.ijpharm.2014.09.019.
- [101] L. Gastaldi, E. Ugazio, S. Sapino, P. Iliade, I. Miletto, G. Berlier, Mesoporous silica as a carrier for topical application: The Trolox case study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 11318–11326. doi:10.1039/c2cp41351e.
- [102] P. Wałejko, K. Paradowska, Szeleszczuk, S. Wojtulewski, A. Baj, Racemic crystals of trolox derivatives compared to their chiral counterparts: Structural studies using solid-state NMR, DFT calculations and X-ray diffraction, *J. Mol. Struct.* 1156 (2018) 290–300. doi:10.1016/j.molstruc.2017.11.107.
- [103] T. Saito, N.A. Hartell, H. Mugaruma, S. Hotta, S. Sasaki, M. Ito, I. Karube, Light Dose and Time Dependency of Photodynamic Cell Membrane Damage, *Photochem. Photobiol.* 68 (1998) 745–748. doi:10.1111/j.1751-1097.1998.tb02539.x.
- [104] D.J. Hubert, A. Dawe, N.T. Florence, K.D.W.F. Gilbert, T.N. Angele, D. Buonocore, P.V. Finzi, G. Vidari, N.T. Bonaventure, F. Marzatico, M.F. Paul, In vitro hepatoprotective and antioxidant activities of crude extract and isolated compounds from *Ficus gnaphalocarpa*, *Inflammopharmacology*. 19 (2011) 35–43. doi:10.1007/s10787-010-0070-4.
- [105] L. Valgimigli, M. Lucarini, G.F. Pedulli, K.U. Ingold, Does  $\beta$ -carotene really protect vitamin E from oxidation?, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 8095–8096. doi:10.1021/ja971351p.



## Chapitre 3

# Préparation et caractérisation *ex situ* des membranes composites PFSA – HNts fonctionnalisées par les pièges à radicaux

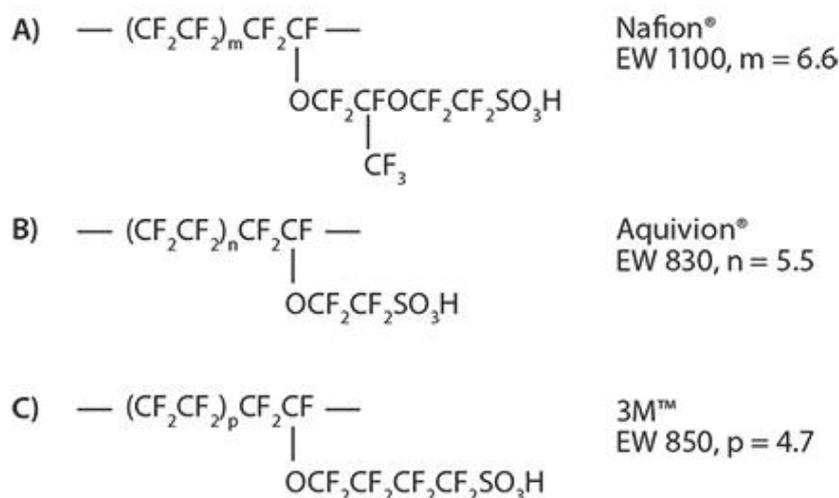
3.1. Introduction .....	154
3.2. Méthodes expérimentales.....	158
3.2.1. Préparation des membranes .....	158
3.2.2. Test de Fenton : test <i>ex situ</i> de dégradation chimique accélérée .....	158
3.2.3. Mesures de conductivité protonique dans le plan .....	160
3.2.4. Mesures de la résistance mécanique.....	161
3.3. Résultats expérimentaux : membranes composites Aquivion/argile .....	163
3.3.1. Effet du Fe présent dans les HNts .....	163
3.3.2. Effet de la fonctionnalisation de la surface des HNts par une amine .....	165
3.3.3. Effet de l'encapsulation de CeO <sub>2</sub> dans HNt.....	171
3.3.4. Effet de la fonctionnalisation de la surface des HNts par le Trolox .....	174
3.3.5. Effet de la double fonctionnalisation des HNts par le Trolox et le CeO <sub>2</sub> .	177
3.3.6. Propriétés mécaniques des membranes composites Aquivion/ CeO <sub>2</sub> @HNt- NH <sub>2</sub>	181
3.4. Conclusion.....	183
Références bibliographiques .....	185

### 3.1. Introduction

La réaction électrochimique de l'hydrogène et de l'oxygène dans les piles à combustible repose sur l'activité des électrocatalyseurs aux électrodes et sur les propriétés de la membrane échangeuse de protons (*proton exchange membrane*, PEM) dont le rôle consiste à assurer la conduction des protons de l'anode vers la cathode, la séparation des gaz réactifs et l'isolation électrique des électrodes.

Dans ce chapitre, sont décrites la préparation et la caractérisation *ex situ* de membranes composites à base d'un polymère de type acide perfluorosulfonique (*perfluorosulfonic acid*, PFSA -Aquivion®) renforcées par des argiles nanotubulaires (halloysites HNts) fonctionnalisées par des pièges à radicaux. La préparation des halloysites ainsi modifiées est présentée dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

Les membranes à base de PFSA sont la référence pour les piles à combustible qui fonctionnent à basse température. Les ionomères PFSA sont constitués d'un squelette hydrophobe en polytetrafluoroéthylène (*polytetrafluoroethylene*, PTFE, communément appelé Teflon) sur lequel sont greffées des chaînes latérales perfluorées qui se terminent par des groupements sulfoniques [1]. Le Nafion®, synthétisé par Dupont dans les années 60, est le premier ionomère PFSA [2]. Dans l'objectif d'améliorer les performances des PFSA en tant que membrane en pile à combustible, dans les années 80, Dow Chemical Company a développé un polymère PFSA à chaîne latérale courte (*short side chain*, SSC) avec des propriétés de cristallinité accrues rendant accessibles des EW plus faibles avec des performances élevées. Néanmoins, la complexité de la synthèse du monomère a présenté un obstacle majeur au développement industriel de l'ionomère correspondant [3]. Une véritable renaissance des SSC PFSA s'est produite en 2003 lors du développement par Solvay Solexis d'un nouveau procédé de synthèse moins contraignant, qui donna lieu au Hyflon Ion, puis plus tard une version stabilisée commercialisée sous le nom d'Aquivion®. Dès lors, les membranes à base de PFSA à chaîne latérale courte ont suscité un regain d'intérêt dans la communauté scientifique. Parmi les exemples les plus développés on peut citer le PFSA 3M [4] et l'Aquivion® de Solvay Speciality Polymers.[5]



**Figure 3 1. Structure chimique des polymères Nafion® EW 1100 (a) Aquivion® 830 EW (b) et 3M™ EW 850 (c).**

Les membranes PFSA doivent posséder deux propriétés souvent considérées comme antagonistes : une bonne conductivité protonique (reliée à la présence de groupements sulfoniques) alliée à une bonne tenue mécanique (reliée à la présence de la structure perfluorée). Pour le Nafion®, ce compromis est atteint pour des masses équivalentes (EW) de 1100 g/mol [6]. A parité de masse équivalente, les membranes à base d'Aquivion® possèdent un taux de cristallinité plus élevé que celui du Nafion® ainsi qu'une température de transition vitreuse élevée. Ces deux propriétés clés de l'Aquivion® permettent d'atteindre des valeurs d'EW inférieures (jusqu'à 700 g/mol) par rapport aux PFSA LSC et donc une conductivité protonique plus élevée tout en gardant une bonne stabilité chimique [7]. C'est pour cette raison que dans le cadre de cette thèse l'Aquivion® a été choisi comme matrice ionomère des membranes composites. L'ensemble des membranes élaborées au cours de ce travail sont à base d'Aquivion® 830 EW dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 3.1 [8].

**Tableau 3 1. Caractéristiques des dispersions d'Aquivion® 830 EW utilisées au cours de la thèse**

Caractéristique physico-chimique	Valeur
Densité (25 °C)	1,15 g/cm <sup>3</sup>
Masse équivalente (EW)	810 à 850 g/eq
Concentration du polymère	24 % <sub>m</sub>
Teneur en eau du solvant	➤ 99 %
Capacité d'échange ionique	1,17 à 1,23 meq/g
Viscosité (25 °C)	5 à 15 mPa·s

Les membranes acides perfluorosulfoniques sont considérées comme les électrolytes de choix pour le développement à grande échelle des piles à hydrogène. Ceci est dû à leur stabilité chimique, mécanique et thermique et surtout à leur conductivité protonique élevée lorsqu'elles sont complètement hydratées. Cependant, il existe certains verrous à surmonter : comme présenté dans le chapitre 1, dans les conditions opérationnelles des piles, les PEM subissent des dégradations mécaniques et chimiques qui limitent la durabilité de ces matériaux et par conséquent la durée de vie des dispositifs [9–12]. La dégradation mécanique est la conséquence des variations dimensionnelles de la membrane (gonflement/rétrécissement) lors des cycles d'hydratation et de déshydratation (par exemple arrêt et démarrage de la pile) [13]. La dégradation chimique est provoquée par l'attaque des radicaux libres HO• et HOO• générés dans le milieu de la pile par des processus électrochimiques ou chimiques [14–17].

Parmi les stratégies développées, l'incorporation de charges minérales telles que les argiles dans les matrices polymères a conduit à l'amélioration de la résistance mécanique des membranes composites résultantes [12,18–21]. En ce qui concerne la stabilité chimique des polymères PFSA, l'incorporation de pièges à radicaux tels que l'oxyde de cérium ou des molécules phénoliques représente une approche efficace, qui a été largement étudiée au cours des dernières années [22,23]. Néanmoins, la pile à combustible étant un système ouvert, le relargage et la migration de ces composés dans le dispositif est possible et est à l'origine d'inconvénients majeurs telles que la diffusion des ions cérium dans la membrane jusqu'aux électrodes ce qui a une incidence négative sur les performances de ces

dispositifs (par exemple blocage des sites de transport protonique) [24–27]. Pour pallier à ce problème, une option est de stabiliser les entités antiradicalaires en les immobilisant sur d'autres composants stables dans la membrane [28–30]. Dans ce contexte, nous avons préparé des membranes composites incorporant les halloysites fonctionnalisées par l'oxyde de cérium et/ou le Trolox ( $\text{CeO}_2\text{@HNt-Trolox}$ ) (la préparation de ces matériaux a été décrite dans le chapitre 2) dans la matrice Aquivion®. Cette stratégie repose sur l'utilisation d'un matériau bifonctionnel (argile + antioxydant) pouvant ralentir la dégradation chimique et mécanique de la membrane.

Ce chapitre reporte la préparation par la technique d'enduction de membranes composites avec des argiles, les nanotubes d'halloysite (HNts) dont nous avons décrit la fonctionnalisation dans le chapitre 2. Ainsi, différentes membranes à base d'Aquivion 830EW + HNts naturelles/ traitées à l'acide/ APTMS-HNt/  $\text{CeO}_2\text{@HNt-NH}_2$ / Trolox-HNt et  $\text{CeO}_2\text{@HNt-Trolox}$  ont été préparées en utilisant la même technique. Dans un premier temps l'effet du fer présent dans les HNts sur la stabilité chimique de la membrane PFSA a été étudié. Ensuite, une étude de l'influence du greffage de l'agent de couplage APTMS sur la compatibilité des HNTs avec la matrice ionomère a été réalisée. L'activité des antioxydants  $\text{CeO}_2$  et Trolox sur la stabilité chimique en test de Fenton et sur la conductivité protonique de la membrane a été vérifiée, d'abord séparément pour  $\text{CeO}_2\text{@HNt-NH}_2$  et Trolox-HNt et ensuite en synergie pour  $\text{CeO}_2\text{@HNt-Trolox}$ . Pour finir, les propriétés mécaniques de la membrane composite choisie ont été étudiées.

## 3.2. Méthodes expérimentales

### 3.2.1. Préparation des membranes

Une quantité appropriée 0,01 ; 0,02 ; 0,025 ; 0,05 g de HNts (de 2 % à 10 % par rapport à la masse d'Aquivion) a été dispersée dans le 2-propanol (iPrOH) en utilisant une sonde à ultrasons (Branson digital sonication) à 10 W pendant 5 minutes afin d'assurer une dispersion homogène des argiles. Ensuite, 2,2 g de la dispersion d'Aquivion® dans l'eau (24 %) ont été mélangés avec 0,5 g de DMAC sous agitation magnétique pendant 1 heure. Enfin, la dispersion de HNts dans l'iPrOH et la suspension d'Aquivion® dans H<sub>2</sub>O/DMAC ont été mélangées en utilisant la sonde à ultrasons à une puissance de 10 W pendant 5 minutes. La dispersion obtenue est enduite sur une feuille de Téflon à l'aide d'un couteau de 200 µm à une vitesse de 25 mm/s. La membrane résultante a été traitée dans une étuve à 80 °C pendant 16 heures afin d'éliminer le solvant, puis recuite à 170 °C pendant 2 heures [31]. La membrane composite résultante présente une épaisseur de 15 µm. A des fins de comparaison, une membrane de référence de 15 µm d'épaisseur d'Aquivion® 830 EW a été préparée dans les mêmes conditions que la membrane composite.

Toutes les membranes utilisées dans cette étude ont subi le même prétraitements [32,33]: elles ont été immergées dans une solution d'acide sulfurique 1 M pendant 1 h pour assurer une protonation complète puis rincées abondamment à l'eau ultra pure pendant 15 minutes (3 fois) afin d'éliminer tout excès d'acide.

### 3.2.2. Test de Fenton : test *ex situ* de dégradation chimique

La réaction de Fenton (équations 3.1, 3.2) permettant la formation d'espèces radicalaires est fréquemment utilisée pour évaluer la stabilité chimique des membranes électrolytiques polymères [34]. En 1894, Fenton rapporte que la combinaison d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et d'un sel ferreux, représente un oxydant efficace pour une grande variété de substrats organiques [35]. Les radicaux HO• et HOO• produits dans la réaction de Fenton suivant les réactions 3.1 et 3.2 peuvent donc être utilisés pour attaquer différents sites dans les ionomères PFSA (chapitre 1). Le taux de dégradation est évalué par la concentration d'ions fluorures libérés en solution suite à l'attaque des radicaux sur la chaîne du polymère.



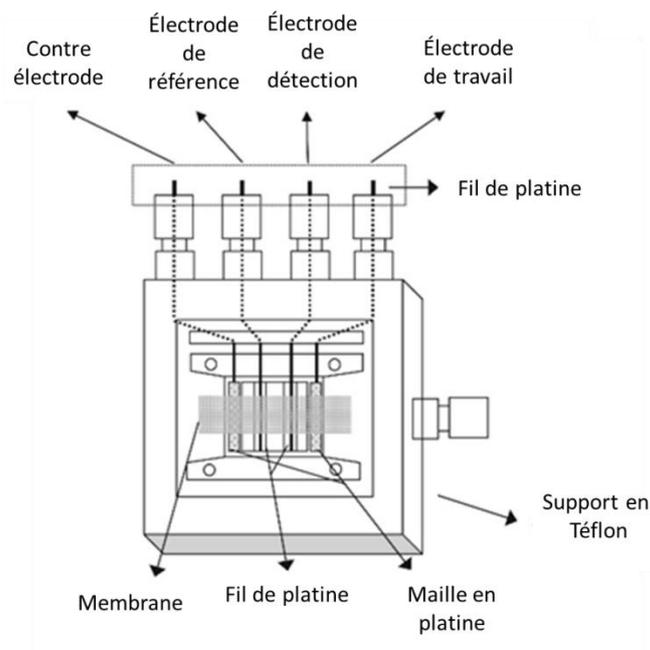
La présence d'un catalyseur métallique et d'une forte concentration de peroxyde d'hydrogène (4,4 M) créent des conditions très oxydantes qui diffèrent de celles d'une pile à combustible en fonctionnement. Néanmoins, le test de Fenton est considéré comme un test de dégradation chimique accélérée rapide et simple à réaliser, applicable à tout type de membrane. Les membranes qui présentent une dégradation minimale au test de Fenton montrent généralement une meilleure stabilité pendant la caractérisation *in situ* en cellule de pile à combustible [36]. Toutefois, il convient de souligner que les résultats de l'essai de Fenton *ex situ* ne reflètent pas nécessairement le comportement d'une membrane dans les conditions de fonctionnement de la pile.

Dans cette thèse, le test de Fenton a été appliqué dans les conditions suivantes : 160 mg de membranes a été immergé dans une solution contenant 45 mL de peroxyde d'hydrogène (30 % volume) soit une concentration finale dans la solution de 4,4 M, 55 mL d'eau ultrapure, 7,5  $\mu\text{L}$  d'acide sulfurique concentré et 28 mg de sel de Mohr  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Cette solution a été laissée sous agitation pendant 4 heures à 75 °C à reflux. Enfin, la solution a été récupérée et son pH a été ajusté avec un tampon TISAB III (*total ionic strength adjustment buffer* III). Ceci a permis de maintenir le pH entre 5 et 7 et ainsi de prévenir la complexation éventuelle de l'anion fluorure par les cations ferriques.

La concentration d'ions fluorure éventuellement libérés dans la solution a été mesurée à l'aide d'une électrode sélective aux ions (*ion selective electrode*, ISE, Thermo Scientific Orion Star Series Meter - ISO 10359-2 : 1994). Avant d'effectuer les mesures, l'électrode a été calibrée à l'aide de solutions étalons à des concentrations de 190 ppm, 1900 ppm et 19000 ppm. La droite de calibration est validée lorsque la pente se situe entre -54 et -60 mV. La limite de détection de cette technique est d'environ 100 ppb.

### 3.2.3. Mesures de conductivité protonique dans le plan

La conductivité protonique dans le plan des membranes préparées a été déterminée à l'aide d'un système de test de conductivité BekkTech BT-512, qui comprend un générateur électrique Keithley 2400 pour les mesures électriques. La température et l'humidité relative ont été contrôlées à l'aide du système de contrôle BT-201. Les données ont été collectées et analysées avec le logiciel BekkTech Conductivity Testing & Data Analysis. Les mesures de conductivité ont été effectuées sur des échantillons mesurant 5 mm x 30 mm placés dans la cellule de conductivité en contact avec 4 microélectrodes de platine placées à une distance de 3,5 mm les unes des autres (schéma de la cellule en figure 3.2).



**Figure 3 2. Schéma d'une cellule de conductivité à 4 électrodes.**

La conductivité protonique dans le plan est dérivée de la résistance mesurée. Les équations 3.3 et 3.4 démontrent la relation entre la résistance  $R$  et la résistivité ( $\rho$ ), les dimensions de la membrane (largeur  $W$  et épaisseur  $T$ ) et la distance entre les électrodes ( $L$ ). En sachant que la conductivité de la membrane ( $\sigma$ ) est l'inverse de la résistivité (équation 3.5),  $\sigma$  peut être calculée à partir des valeurs expérimentales de  $R$ .

$$R = \rho \cdot L / A = \rho \cdot L / W \cdot T \quad \text{Equation 3.3}$$

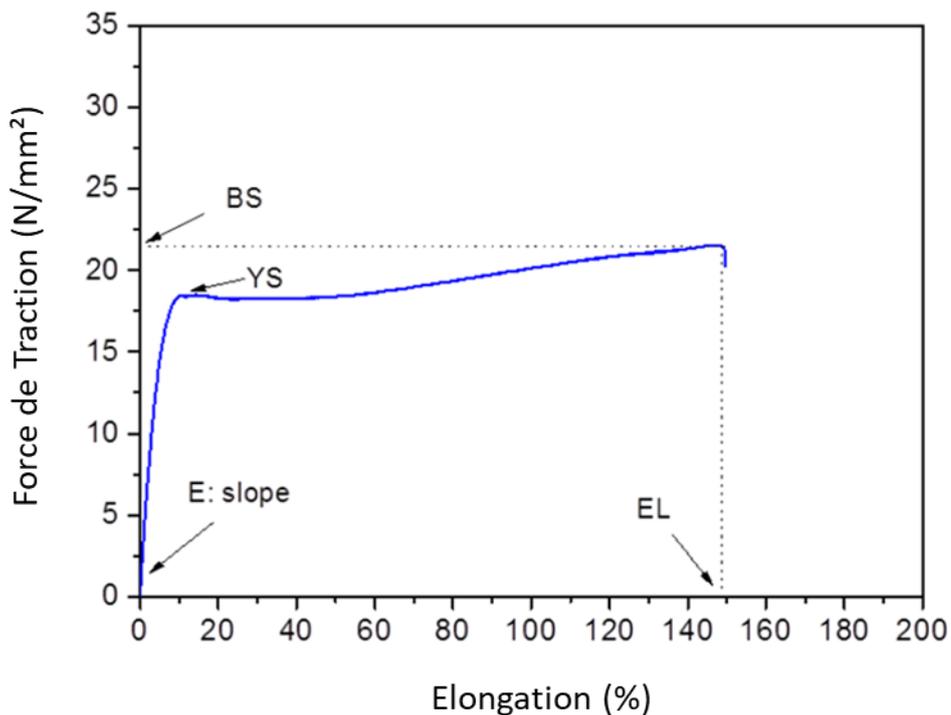
$$\rho = R \cdot W \cdot T / L \quad \text{Equation 3.4}$$

$$\sigma = 1 / \rho = L / R \cdot A = L / R \cdot W \cdot T \quad \text{Equation 3.5}$$

#### 3.2.4. Mesures de la résistance mécanique

Des essais mécaniques de traction ont été effectués sur les membranes par le Dr Anna Donnadio au Département de chimie, biologie et biotechnologies, à l'Université de Pérouse en Italie, au sein du groupe du Professeur Casciola.

Les propriétés mécaniques des membranes ont été déterminées à 22 °C et une humidité relative de 40 %. Les essais de traction ont été effectués avec une machine d'essai Z1.0 de Zwick Roell, avec un capteur statique de 200 N utilisant au moins trois répétitions. Pour cela, les membranes ont été découpées en rectangles de 5 mm de largeur et de 6 cm de longueur et fixées sur les mors de l'appareil avec un espacement de 20 mm. L'épaisseur de l'échantillon, déterminée avec une incertitude de  $\pm 5 \mu\text{m}$ , était de l'ordre de 10-15  $\mu\text{m}$ . Les films ont été caractérisés à une vitesse de 30 mm/min. Les données ont été élaborées par le logiciel TestXpert V11.0 Master. Le module de Young (E) a été calculé à partir de la partie linéaire de la courbe contrainte-déformation, entre 0,2 % et 0,6 % d'élongation. L'écart-type, résultant de l'analyse d'au moins trois bandes de film pour chaque échantillon, a été pris en compte pour l'analyse statistique. La figure 3.3 présente une courbe de déformation sous contrainte typique.



**Figure 3 3. Courbe de déformation sous contrainte avec l'identification des paramètres mécaniques. E pour le module de Young, YS la limite d'élasticité, BS la résistance à la rupture et EL pour l'élongation à la rupture.**

- Module de Young (E) ou module élastique : c'est une mesure de la rigidité du matériau et elle correspond à la pente de la partie linéaire à faible déformation. Dans cette région, le polymère a un comportement complètement élastique et retrouve sa forme initiale une fois la contrainte arrêtée.
- Limite d'élasticité (YS) : la limite d'élasticité correspond au point de la courbe où s'effectue la transition du polymère d'un comportement élastique à un comportement plastique irréversible. S'il n'est pas possible d'identifier clairement le point de transition, il est possible de déterminer YS par l'intersection des tangentes aux régions (élastiques et plastiques) de part et d'autre de l'inflexion de la courbe.
- Résistance à la rupture (BS) : est la contrainte mesurée de la membrane au moment de la rupture.

- L'élongation à la rupture (EL) : c'est l'élongation maximale que le matériau peut atteindre avant la rupture. EL permet d'avoir une indication sur la ductilité des matériaux.

### 3.3. Résultats expérimentaux : membranes composites Aquivion/argile

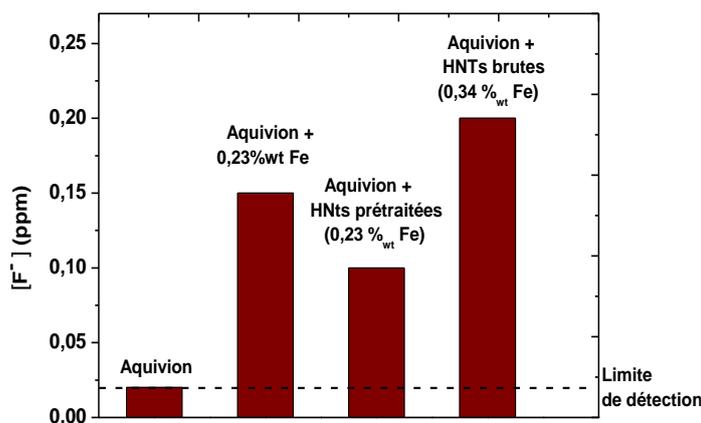
#### 3.3.1. Effet de Fe présent dans les HNts

La caractérisation des nanotubes d'halloysite présentée dans le chapitre 2 a révélé la présence dans leur composition chimique d'une teneur en fer non négligeable (0,34 % en masse). Un traitement à l'acide oxalique a été mis en place afin de réduire la quantité de fer qui est un catalyseur de décomposition du peroxyde d'hydrogène (voir chapitre 1 paragraphe 1.4.2.1) sans impacter la morphologie des HNts. Nous avons ainsi pu réduire le taux de fer de 0,34 % à 0,23 % en masse. Nous avons émis l'hypothèse que le fer restant est structural et sa présence dans la structure chimique des HNts est déterminante dans la tenue de leur morphologie tubulaire [37]. L'effet de la présence du fer, avant et après le traitement à l'acide des nanotubes d'halloysites, sur la stabilité chimique de la membrane composite a été étudié dans une réaction de Fenton mais sans ajouter le sel de Mohr habituellement présent dans le protocole décrit dans le paragraphe 3.2.1 (le fer étant déjà présent dans les HNts). Par contre, lors de l'étude de la membrane de référence en réaction de Fenton et à des fins de comparaison avec la membrane composite contenant les HNts traitées à l'acide, une quantité de sel de Mohr correspondant à 0,23 % en masse de fer (comme dans les HNts après traitement à l'acide oxalique) a été ajoutée. A cet effet trois membranes ont été préparées :

- Membrane de référence à base d'Aquivion® 830 EW à partir d'une solution avec une concentration de polymère à 10 % en masse dans le solvant H<sub>2</sub>O/iPrOH/DMAC 33,5/46,5/10.
- Membrane d'Aquivion® 830 EW à partir d'une solution à 10 % en masse de polymère et contenant 20 % de HNts non traitées.

- Membrane d'Aquivion® (solution à 10 % de polymère, contenant 20 % de HNts traitées à l'acide oxalique).

L'effet du fer restant dans les HNts dans la réaction de Fenton a été étudié en mesurant la quantité d'ions fluorures libérés dans le milieu, après avoir immergé les membranes respectives dans une solution de peroxyde d'hydrogène à une concentration de 4,4 M. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 3.4.



**Figure 3 4. Histogrammes présentant la fraction massique d'ions fluorures relarguées après 4 h en réaction de Fenton par les membranes Aquivion de référence, Aquivion en présence de 0,23 %<sub>m</sub> de Fe, les membranes composites Aquivion + HNts traitées et non traitées à l'acide oxalique**

La membrane d'Aquivion de référence immergée dans une solution de Fenton sans présence de Fe, ne présente aucune dégradation chimique puisque la concentration des ions fluorure mesurée dans le milieu au bout de 4 heures est de 0,02 ppm soit dans les limites de détection de l'électrode ISE.

Nous avons remarqué une concentration d'ions fluorure libérés dans la solution de Fenton deux fois plus importante pour la membrane contenant les HNts non traitées (contenant 0,34 % en masse de fer) que celle obtenue avec la membrane contenant les HNts traitées à l'acide oxalique (contenant 0,23 % en masse de fer). En effet, on passe d'une fraction massique de F<sup>-</sup> de 0,2 ppm à 0,1 ppm, alors que le rapport des quantités de fer dans les halloysites est inférieur à 2 (1,48). En comparant les résultats dans le test de Fenton pour la membrane contenant les HNts traitées (avec 0,23 % de fer) et une membrane Aquivion® en présence de la même quantité de fer

(0,23 %) sous forme de sel de Mohr, nous avons constaté que l'activité de dégradation induite par le fer restant dans les HNts est négligeable (relargage de  $F^-$  supérieur pour la membrane Aquivion® en présence de  $Fe^{2+}$ ). Le fer structural a donc un effet dans la production de radicaux dans la réaction de Fenton, mais avec une activité plus faible que celle du fer sous forme labile à même concentration. A partir de ces résultats, il est possible de conclure que, bien que l'incorporation des HNts puisse affecter la durabilité de la membrane composite, la procédure de traitement à l'acide a été efficace et l'influence du fer restant est négligeable. Au cours de la thèse, le taux d'argile incorporé dans les membranes sera réduit de 5 fois par rapport à celui utilisé dans cette expérience (4 % en masse, voir paragraphe 3.3.3) et des pièges à radicaux seront insérés dans les HNts pour limiter l'effet oxydant du fer structural.

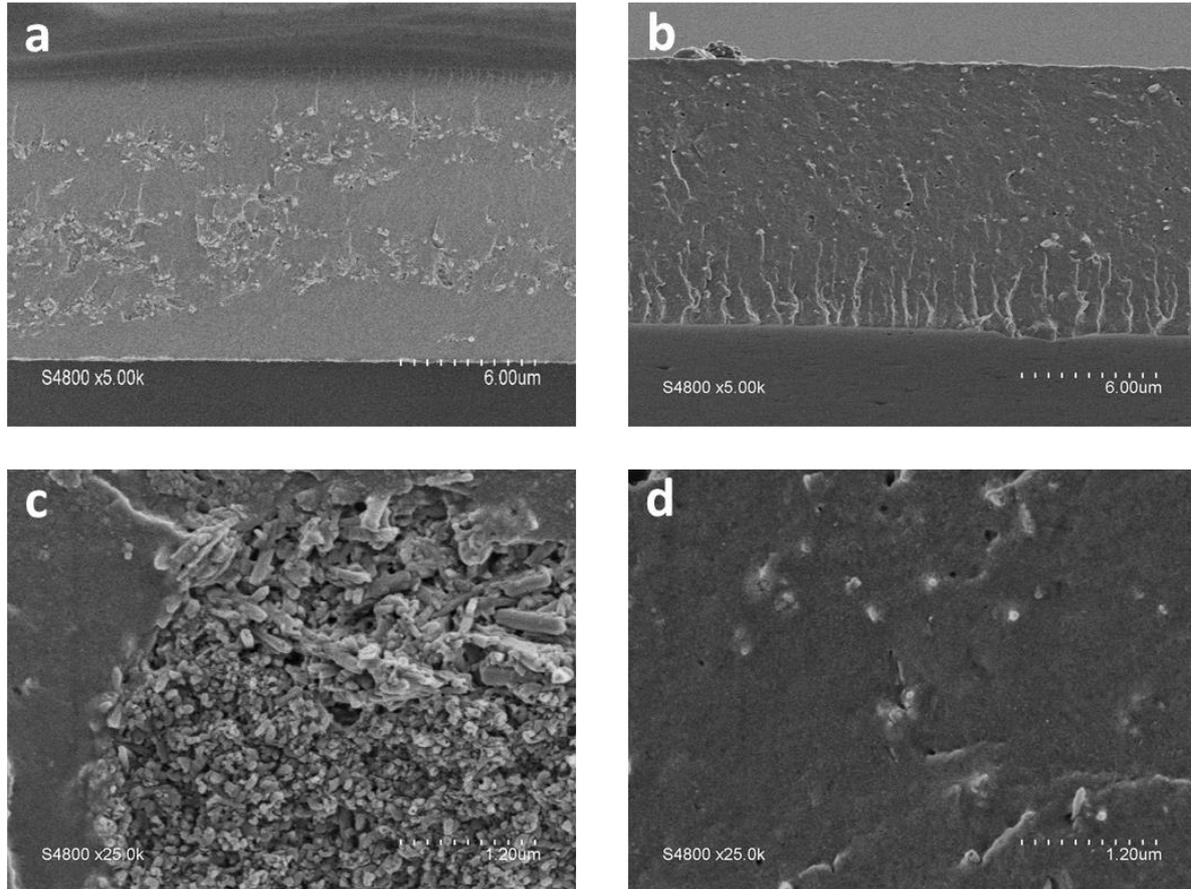
### 3.3.2. Effet de la fonctionnalisation de la surface des HNts par une amine

Pour améliorer la compatibilité des argiles avec la matrice polymère de PFSA via réaction acido/basique – réticulation ionique, leur surface a été fonctionnalisée par des groupements de type amine. Un agent de couplage de type aminosiloxane APTMS (*AminoPropylTriMéthoxySilane*) a été greffé sur les fonctions silanol présentes sur la surface externe des HNts suivant le protocole présenté dans le chapitre 2 (paragraphe 2.5). Le taux de greffage maximal déterminé par ATG est d'environ 5 %.

Afin d'étudier l'effet de la présence de la fonctionnalité amine sur la surface externe des HNts, nous avons préparé et caractérisé pour comparaison des membranes composites comportant la même quantité d'argiles avec et sans cette fonctionnalisation :

- Membranes Aquivion® 830 EW contenant 10 % de HNts par rapport à la masse d'Aquivion®.
- Membranes Aquivion® 830 EW contenant 10 %<sub>m</sub> d'APTMS-HNts par rapport à la masse d'Aquivion®.

Les micrographies MEB de la coupe transversale de ces membranes composites comportant un chargement massique en HNts et APTMS-HNts de 10 % sont présentées sur la figure 3.5.

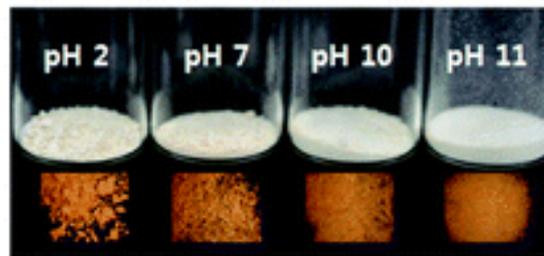


**Figure 3 5. Images MEB des coupes transversales des membranes composites à différents grossissements : membrane Aquivion® chargée avec 10 %<sub>m</sub> de HNts (a, c) et d'APTMS-HNts (b, d)**

On observe sur ces images que les argiles greffées par APTMS sont dispersées de façon plus homogène dans la matrice ionomère que les argiles non fonctionnalisées. En effet, les APTMS-HNts sont distribués de façon homogène dans toute l'épaisseur de la membrane (figure 3.5 (b) et (d)) tandis que pour la membrane composite comportant la même quantité d'HNts naturelles, on observe la présence d'agglomérats d'argile de taille micrométrique (2 – 3 μm) (figure 3.5 (c)).

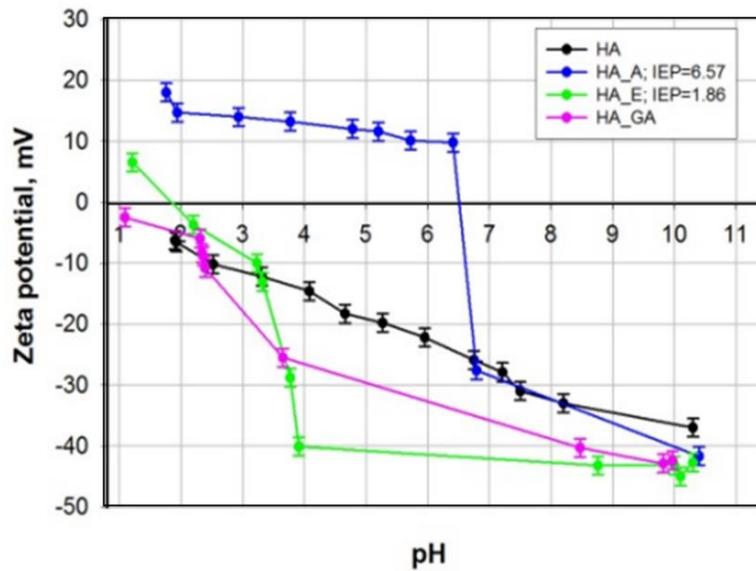
Ce résultat peut être expliqué par le comportement des dispersions de HNts et leurs charges de surface qui sont dépendants du pH du milieu. Joo *et al.* [38] ont étudié la

dispersion des HNts en fonction du pH (après un traitement acide avec HCl (pH 2), neutre dans de l'eau ultrapure et basique avec NaOH (pH 11)). L'étude du potentiel zêta en fonction du pH a permis de constater que la charge de surface du minéral est positive à des valeurs de pH très faible (1-2). Lorsque la valeur de pH passe de 2 à 5, elle diminue fortement pour atteindre un plateau à -27 mV, avant de diminuer davantage à des valeurs de pH supérieures à 11 (-50 mV). A pH 7 le potentiel zêta des HNts est d'environ -28 mV, en accord avec les valeurs que nous avons obtenues présentées dans le chapitre 2 (paragraphe 2.5). Selon les résultats de Joo *et al.*, les halloysites naturelles en milieu acide à pH 2 ne sont pas dispersées de façon homogène, mais forment des agrégats. (photos de la figure 3.6).



**Figure 3 6. Photographies indiquant le comportement de dispersion des HNts naturelles en fonction du pH [38].**

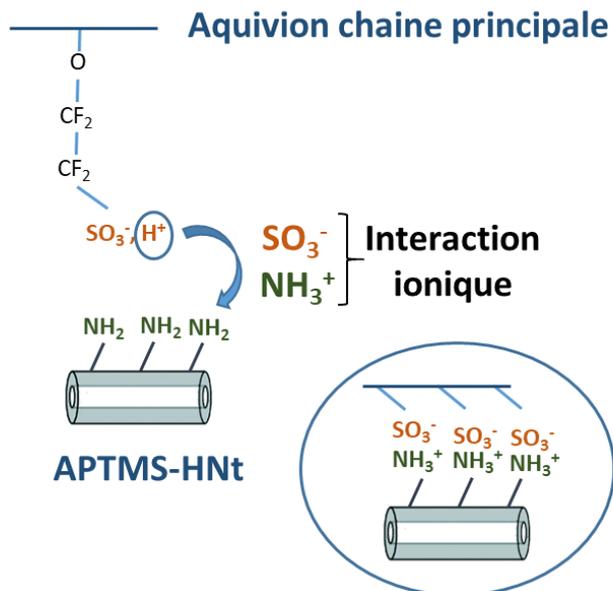
Radzimska et Jesionowski [39] ont fonctionnalisé les HNts par différents agents de couplage donnant lieu à des fonctionnalités externes carbonyl, epoxy et amine dans l'objectif de l'immobilisation d'une enzyme. L'évolution du potentiel zêta en fonction du pH pour les halloysites-amino (HA\_A), les halloysites-epoxy (HA\_E) et les halloysites-carbonyl (HA\_GA) en comparaison avec les halloysites naturelles (HA) est présentée dans la figure 3.7.



**Figure 3 7. Courbe du potentiel zêta des HNts naturelles (HA), HNts-amino (HA\_A), HNts-epoxy (HA\_E) et HNts-carbonyl (HA\_GA) en fonction du pH du milieu [39]**

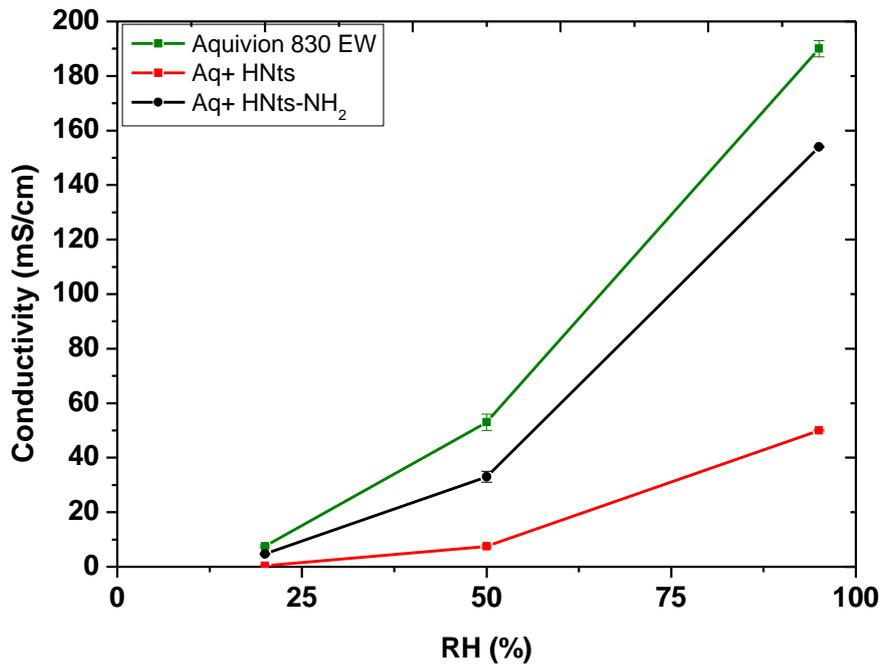
La fonctionnalisation de la surface des HNts par la fonction amine a entraîné la modification du potentiel zêta des HNts de -5 mV (HA) à + 15 mV (HA\_A) à pH 2. Cette modification de la charge de surface pourrait être à l'origine de l'amélioration de la dispersion des HNts fonctionnalisées dans la matrice acide de l'Aquivion par rapport aux HNts naturelles.

Une deuxième raison expliquant l'amélioration de la dispersion des HNts observée dans l'ionomère après fonctionnalisation peut être attribué à la protonation des groupements amino et par l'établissement de liaison hydrogène schématisée sur la figure 3.8 entre les groupements  $\text{NH}_3^+$  à la surface de APTMS-HNts et les groupements sulfonates du PFSA.



**Figure 3 8. Représentation schématique de l'interaction ionique entre les groupements  $\text{NH}_3^+$  de APTMS-HNT et les groupements sulfonate de l'Aquivion**

L'effet de la fonctionnalisation de la surface des argiles sur la conductivité protonique de la membrane composite a également été étudié et les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.9.



**Figure 3 9. Mesures de conductivité protonique dans le plan à 90 °C à différentes HR (20%, 50%, 95%) de la membrane Aquivion de référence (courbe verte), membrane composite avec une charge de 10 % en masse de HNts (courbe rouge) et membrane composite avec une charge de 10 % en masse de APTMS-HNts (courbe noire).**

Pour la membrane chargée à 10 % de HNts non fonctionnalisées la conductivité protonique à 90 °C et 95 % HR est de 50 mS/cm soit 75 % de moins que celle de la membrane de référence dont la conductivité protonique est de 190 mS/cm. Cependant, pour la membrane composite chargée avec APTMS-HNt, la conductivité protonique est environ 3 fois plus élevée (154 mS/cm) que celle de la membrane composite avec les HNts et 20 % moins élevée que celle de la membrane de référence. Des travaux réalisés par Beauger *et al.* [40] sur l'introduction de la sépiolite dans une membrane Nafion ont montré que la présence des argiles naturelles, bien qu'ayant entraîné une amélioration des propriétés mécaniques et de prise en eau de la membrane composite, a un effet négatif sur la capacité d'échange ionique, qui est fortement corrélée à la conductivité protonique. La diminution de la capacité d'échange ionique est souvent observée lors de l'incorporation de matériaux non conducteurs tels que les argiles [41]. Une fonctionnalisation de la sépiolite par des groupements sulfoniques a été nécessaire pour améliorer les performances en

pile à combustible de la membrane composite spécifiquement lorsque les charges minérales incorporées sont dispersées de manière homogène au sein de la membrane.

.La diminution de conductivité par rapport à la membrane d'Aquivion est attribuée à l'immobilisation d'une partie des protons dans la réticulation ionique (interaction acido/basique entre les groupements sulfoniques de l'Aquivion et les groupements amines de APTMS-HNts) (figure 3.8).

### 3.3.3. Effet de l'encapsulation de CeO<sub>2</sub> dans HNt

Pour améliorer la stabilité chimique de la membrane PFSA, un piège à radicaux, l'oxyde de cérium, a été chargé dans les argiles nanotubulaires à la fois incorporées dans l'ionomère. Pour déterminer la quantité optimale de CeO<sub>2</sub>, l'effet de l'incorporation de différentes quantités de cérium sur les propriétés des membranes correspondantes a été étudié. Pour cela, nous avons préparé des membranes composites par enduction d'une dispersion d'Aquivion 830 EW (10 % en masse) contenant différentes quantités de CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> comme rassemblé dans le tableau 3.2.

**Tableau 3 2. Fraction massique d'argiles fonctionnalisées dans la membrane composite avec la fraction molaire de cérium par groupement sulfonique correspondant.**

(% en masse) de CeO <sub>2</sub> @HNt-NH <sub>2</sub> dans Aquivion	Ce/SO <sub>3</sub> H (%molaire)
2	1
4	2
5	2.5
10	5

Dans la bibliographie, le taux de cérium nécessaire pour maintenir une activité antiradicalaire est généralement exprimé en fraction molaire par rapport aux groupements acides de l'ionomère et se situe entre 1 et 5 %. [28–30]. Nous avons fait varier la quantité d'HNts, au maximum de charge de CeO<sub>2</sub> (qui est ≅ 8 %, voir

chapitre 2, paragraphe 2.4) pour obtenir des fractions molaires  $\text{Ce}/\text{SO}_3\text{H}$  comprises entre 1 et 5%.

L'étude de la stabilité chimique des membranes composites à différents taux de chargement en  $\text{CeO}_2@\text{HNT}-\text{NH}_2$  a été réalisée dans un test de Fenton. La quantité d'ions fluorure libérés au cours du temps (*Fluoride Emission Rate*, FER) a été mesurée toutes les 4 heures pendant 40 heures. La solution de Fenton est renouvelée à chaque fois afin d'assurer les mêmes conditions tout au long de la manipulation. Le graphique FER en fonction du temps pour toutes les membranes composites est présenté sur la figure 3.10. Plus la quantité de cérium incorporée dans la membrane est élevée, plus la concentration des ions fluorure mesurée dans la solution de Fenton est faible et donc plus la stabilité chimique de la membrane face aux attaques radicalaires est élevée. Par exemple, l'incorporation de 5 % mol  $\text{Ce}/\text{SO}_3\text{H}$  de cérium a permis d'obtenir un taux d'émission d'ions fluorures (FER) 4 fois plus faible que celui de la membrane Aquivion 830 EW de référence.

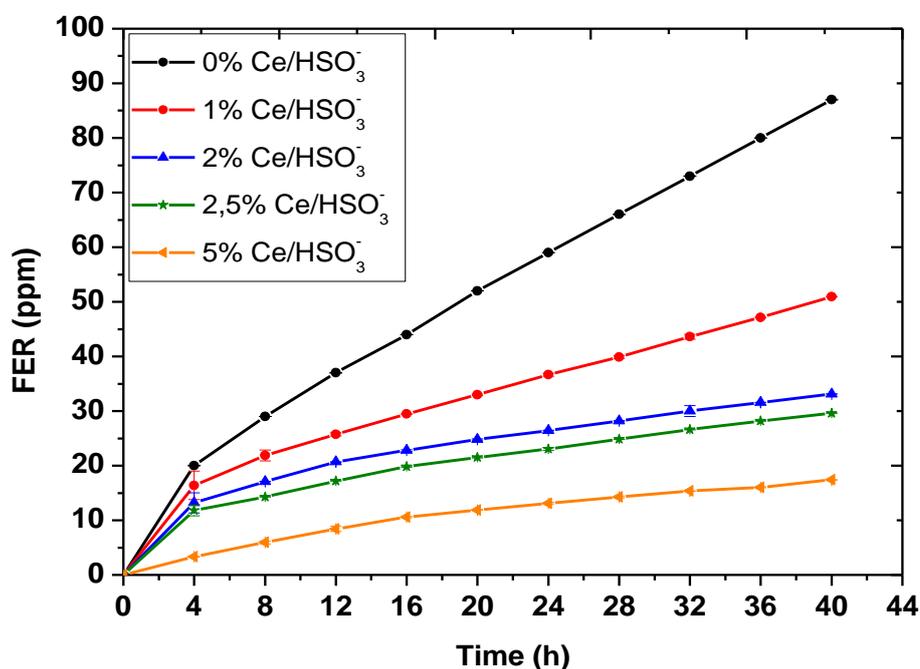
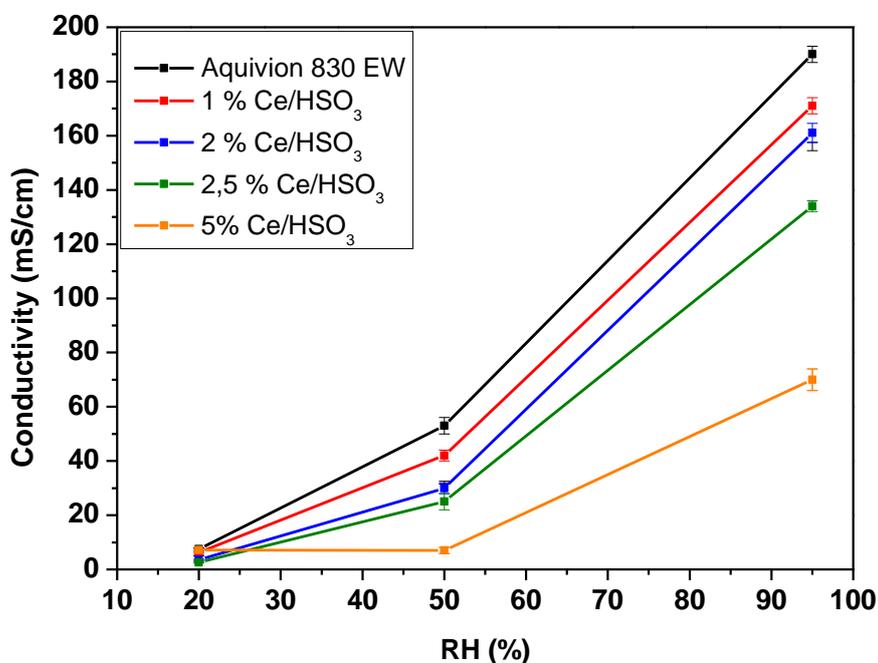


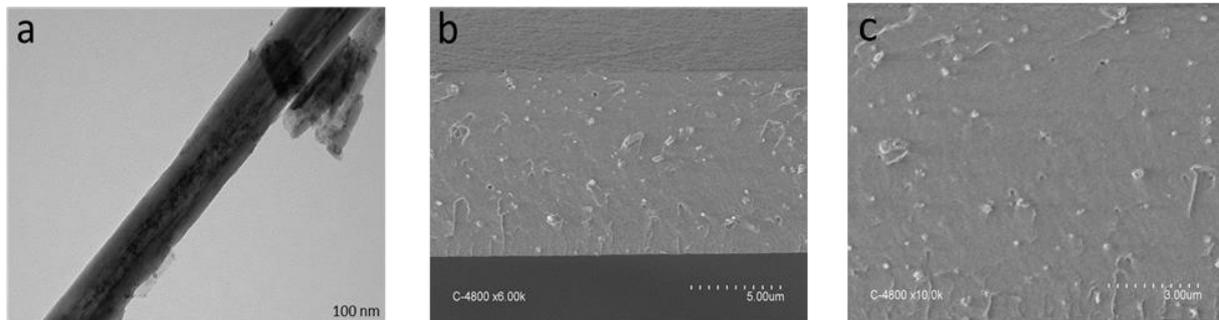
Figure 3 10. Taux d'émission d'ions fluorures FER en fonction du temps pour des membranes composites à différents taux de chargement en  $\text{CeO}_2@\text{HNT}-\text{NH}_2$  (indiqués sur le graphique) par rapport à la membrane d'Aquivion de référence (0 %  $\text{Ce}/\text{HSO}_3^-$ )

La conductivité protonique dans le plan des membranes contenant différentes quantités de  $\text{CeO}_2@\text{HNT-NH}_2$  a été mesurée, et les résultats sont présentés sur la figure 3.11. L'incorporation des argiles contenant  $\text{CeO}_2$  à une teneur de 5 %  $\text{Ce}/\text{SO}_3\text{H}$  entraîne une diminution significative (-120 mS/cm à 95 %RH et 90 °C) de la conductivité protonique de la membrane. Cette perte de conductivité pourrait s'expliquer par un relargage d'ions cérium à partir de l'oxyde encapsulé dans l'hallyosite et sa migration dans l'environnement de la membrane [24,42–45]. La diminution de la conductivité est d'autant plus faible que le taux de  $\text{CeO}_2$  et d'argiles incorporés est plus bas. Par exemple, pour un rapport  $\text{CeO}_2@\text{HNT-NH}_2$  de 2 %<sub>mol</sub>, la conductivité diminue de seulement 16 % par rapport à la membrane d'Aquivion. Ainsi, la membrane composite chargée par 4% en masse de  $\text{CeO}_2@\text{HNT-NH}_2$  soit 2 % de  $\text{Ce}/\text{SO}_3\text{H}$  a été choisie pour la suite de l'étude, ce qui représente un compromis raisonnable entre les deux caractéristiques critiques pour la membrane échangeuse de protons : elle présente une conductivité protonique élevée (160 mS/cm à 90 °C et 95 % RH) et une stabilité chimique élevée (29 ppm de FER contre 65 ppm pour la membrane de référence soit environ 2 fois moins d'ions fluorure relargués).



**Figure 3 11. Conductivité protonique des membranes composites Aquivion/ $\text{CeO}_2@\text{HNT-NH}_2$  en fonction d'humidité relative (20 %, 50 %, 95 %) à une température de 90 °C.**

La micrographie MEB de la coupe transversale de la membrane Aquivion + CeO<sub>2</sub>@HNT-NH<sub>2</sub> (4 %<sub>m</sub>) est présentée sur les figures 3.10b et c. On observe une dispersion homogène des nanotubes de HNTs fonctionnalisés CeO<sub>2</sub>@HNT-NH<sub>2</sub>

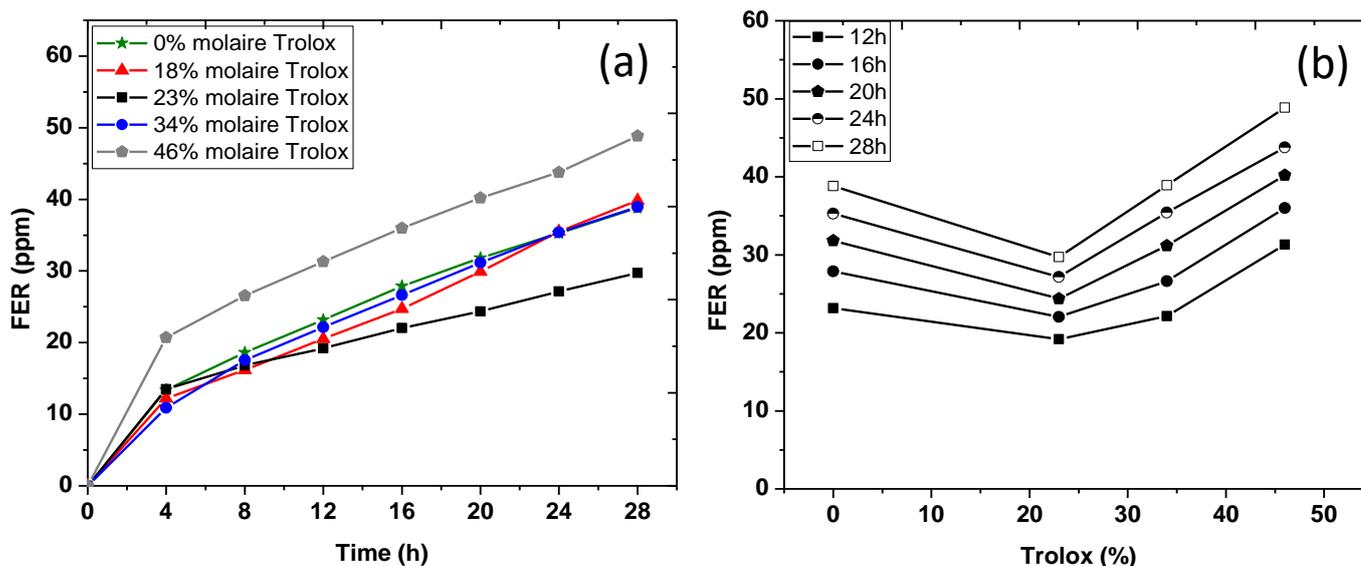


**Figure 3.12. Image MET de CeO<sub>2</sub>@HNT-NH<sub>2</sub> (a) et image MEB de la coupe transversale de la membrane Aquivion + CeO<sub>2</sub>@HNT-NH<sub>2</sub> (4 %<sub>m</sub>) (b, c)**

#### 3.3.4. Effet de la fonctionnalisation de la surface des HNTs par le Trolox

Pour augmenter le pouvoir antioxydant des argiles et des membranes composites un autre piège à radicaux, organique, a été utilisé et greffé à leur surface, le Trolox. Les membranes composites comportant les HNTs fonctionnalisées ont été préparées par enduction d'une solution d'Aquivion 830 EW (10 % en masse d'ionomère) contenant 10 % de Trolox-HNTs suivant le protocole utilisé pour la préparation des membranes composites CeO<sub>2</sub>@HNT-NH<sub>2</sub>. Le taux de Trolox dans la membrane a été contrôlé en modifiant le taux de greffage à la surface des argiles, ce qui est réalisable de façon simple et sur un intervalle de valeurs assez étendu. Afin d'étudier l'effet de la concentration de cet antioxydant phénolique sur la stabilité chimique de la membrane dans la réaction de Fenton, les APTMS-HNTs ont été fonctionnalisées par des taux variables de Trolox (18 %, 23 %, 34 % et 46 % molaire).

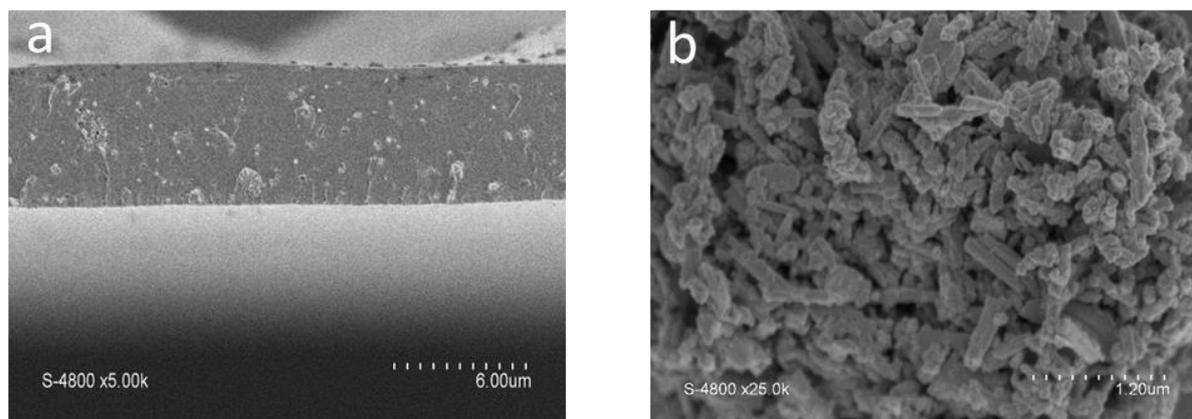
Les résultats obtenus sur les membranes Aquivion + Trolox-HNTs en test *ex situ* de dégradation chimique sont rapportés sur les figures 3.13 (a) et 3.13 (b).



**Figure 3 13. FER en fonction du temps pour les membranes composites fonctionnalisées avec 10 % en masse Trolox-HNts à différents taux de greffage (a) FER en fonction du % molaire en Trolox (b)**

Les mesures de FER effectuées sur une durée de 28 h démontrent que pour une fraction molaire en Trolox de 18 % (évaluée à partir du nombre de groupements  $\text{NH}_2$  disponibles pour la fonctionnalisation) correspondant à 0,39 % en masse de Trolox par rapport à la masse d'Aquivion, on n'observe pratiquement aucun effet sur la stabilité chimique de la membrane en test de Fenton. Par contre, lorsque l'on augmente le taux de trolox à 23 % molaire (0,5 % en masse de Trolox/ Aquivion) on obtient une légère amélioration de la stabilité par rapport à la membrane de référence libérant 25 ppm de ions fluorure au lieu de 35 ppm. Pour des taux plus importants de Trolox à la surface des halloysites on observe une dégradation plus marquée de la membrane. Ce résultat peut être expliqué par la frontière étroite qui existe entre le caractère antioxydant et prooxydant des molécules polyphénoliques initialement démontré par les travaux de Mikhaïlenko *et al.* [46] sur des membranes à base de sPEEK et la molécule polyphénolique catéchine. Pour la suite de notre étude, c'est donc le greffage à 23 % molaire de Trolox par rapport aux HNts qui a été choisi pour préparer des membranes composites avec l'Aquivion.

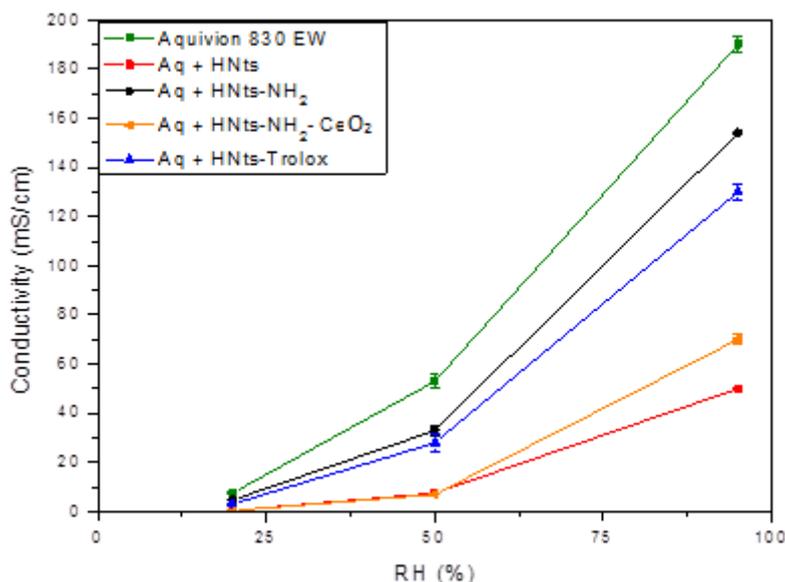
L'image MEB de la coupe transversale de la membrane composite Aquivion + Trolox-HNts à 10 %<sub>m</sub> et un taux de greffage théorique à 23 % molaire est présentée sur la figure 3.14.



**Figure 3 14. Image MEB de la coupe transversale de la membrane Aquivion + 10 % en masse Trolox-HNts (a) et de Trolox-HNts (23 % molaire soit 0,5 % en masse Trolox/Aquivion) (b).**

On remarque une diminution dans l'homogénéité de la dispersion des Trolox-HNts par rapport à la membrane composite incorporant les APTMS-HNts (figure 3.5 (b)). Certains groupements amine ont été utilisés pour le greffage de l'antioxydant, donc indisponibles à l'interaction avec les groupements sulfoniques.

Les mesures de la conductivité protonique dans le plan à 90 °C et à différentes HR de la membrane Aquivion + Trolox-HNts en comparaison avec celle des autres membranes développées et à la membrane de référence sont représentées sur la figure 3.15. On remarque que la conductivité protonique de la membrane contenant Trolox-HNts est inférieure d'environ 15 % à 95 % HR à celle de la membrane contenant la même quantité d'APTMS-HNts. Le greffage du Trolox sur les sites basiques de l'agent de couplage devrait conduire à une augmentation du nombre de protons disponibles pour le transport ionique ce qui devrait amener à une conductivité plus élevée. Ce résultat n'est pas confirmé, et au contraire semble souligner l'importance de l'homogénéité de la dispersion de la charge minérale dans la matrice ionomère sur le transport protonique.



**Figure 3 15. Mesures de conductivité protonique dans le plan à 90 °C à différentes HR (20 %, 50 %, 95 %).**

Pour améliorer davantage la résistance à l'attaque des radicaux de la membrane à base d'Aquivion, nous y avons incorporé des argiles bifonctionnelles par le greffage du Trolox sur les argiles CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> au taux optimal de 23 % molaire afin d'étudier l'effet synergique entre les deux pièges à radicaux, organique et inorganique, sur la membrane composite qui est décrite dans le paragraphe suivant.

### 3.3.5. Effet de la double fonctionnalisation des HNts par le Trolox et CeO<sub>2</sub>

Les argiles CeO<sub>2</sub>@HNt-Trolox ont été préparées suivant le protocole décrit dans le chapitre 2. Le taux de cérium restant après l'étape de greffage a légèrement diminué (de 8 à 7,3 % en masse), donc son élution après le greffage de l'antioxydant organique peut être considérée comme négligeable. Le % de Trolox a été déterminé par ATG, puis retranscrit à un % molaire de 10,5. La représentation schématique du matériau obtenu est montrée sur la figure 3.16.

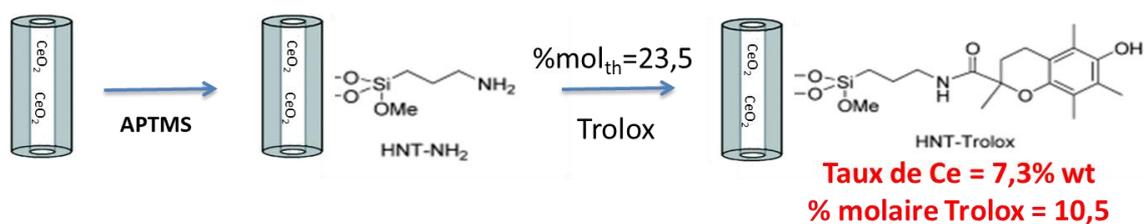


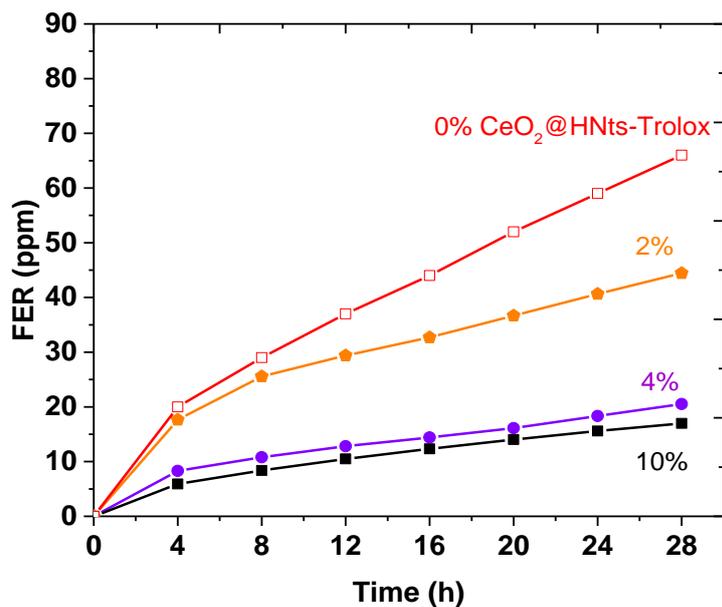
Figure 3 16. Schéma représentant les étapes de préparation de  $\text{CeO}_2$ @HNT-Trolox.

Les agiles bifonctionnelles ainsi obtenues ont été incorporées à différents pourcentages massiques (2 %, 4 % et 10 %) dans une membrane d'Aquivion. Les teneurs en cérium et Trolox dans la membrane composite sont présentés sur le tableau 3.3 suivant.

Tableau 3 3. Taux de Ce/ $\text{HSO}_3^-$  et %massique de Trolox par rapport à la masse d'Aquivion dans la membrane composite

% massique de $\text{CeO}_2$ @HNT-Trolox	Taux de Ce/ $\text{HSO}_3^-$	% massique de Trolox/masse d'Aquivion
2	1	0,1
4	2	0,2
10	5	0,5

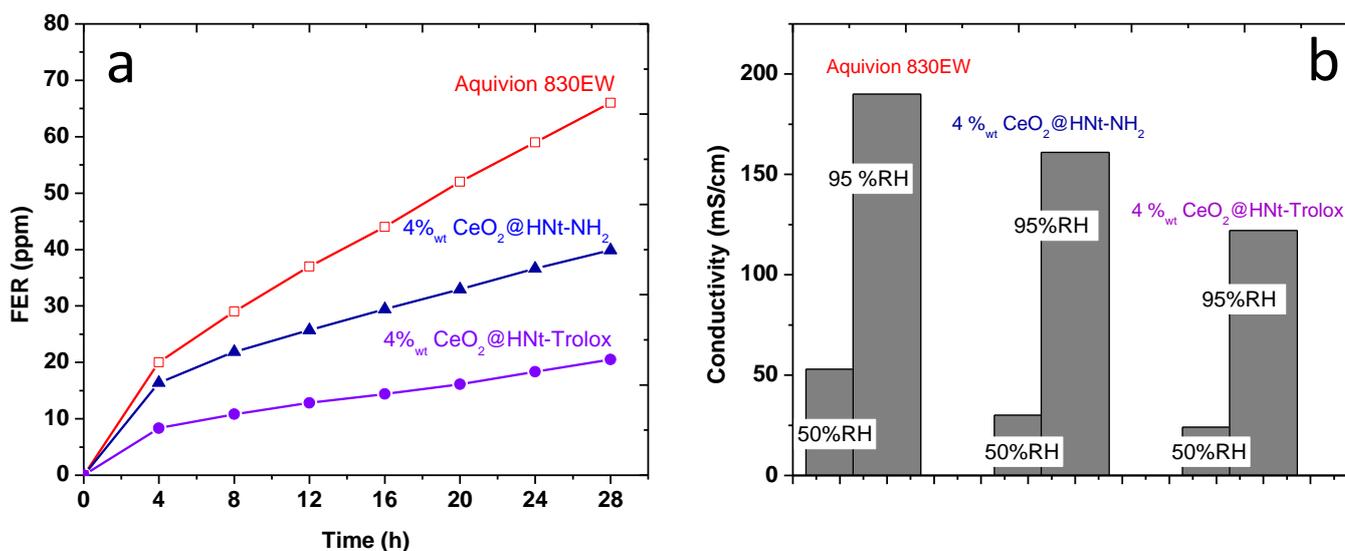
La stabilité chimique des membranes composites en comparaison avec la membrane de référence sans argiles a été étudiée dans un test de Fenton (graphique de la figure 3.17). Les résultats obtenus dans le test de dégradation chimique sont en accord avec ceux déjà présentés sur la figure 3.8 pour les HNTs contenant uniquement le piège à radicaux  $\text{CeO}_2$ . Plus la concentration de ces matériaux est importante dans la membrane composite, plus l'effet de stabilisation est important.



**Figure 3 17. FER en fonction du temps de la membrane de référence et des membranes composites à 2 %<sub>m</sub>, 4 %<sub>m</sub> et 10 % en masse de CeO<sub>2</sub>@HNt-Trolox.**

Les résultats présentés sur la figure 3.17 suggèrent qu'à une concentration de 4% du matériau bifonctionnel CeO<sub>2</sub>@HNt-Trolox dans la membrane, le taux d'émissions des ions fluorure libérés atteint un plateau. On n'observe pas d'écart significatif de F<sup>-</sup> entre les membranes composites à 4 % et à 10 %.

Nous avons alors comparé l'activité des CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> avec et sans greffage de Trolox avec le même taux de cérium afin d'étudier l'effet de l'ajout du Trolox sur la stabilisation chimique ainsi que sur la conductivité protonique de la membrane finale. Ces comparaisons sont présentées sur la figure 3.18.



**Figure 3 18. Graphiques représentant le FER en fonction du temps (a) et la conductivité protonique à 90 °C en fonction de HR(b) des membranes composites Aquivion + CeO<sub>2</sub>@HNT-NH<sub>2</sub>, Aquivion + CeO<sub>2</sub>@HNT-Trolox ainsi que de la membrane de référence Aquivion**

La présence du Trolox combiné à l'oxyde de cérium a permis de réduire l'émission de fluorures d'environ 50 % par rapport à la membrane contenant uniquement le cérium. Néanmoins, nous observons une diminution de la conductivité protonique de 20 % par rapport à la membrane composite CeO<sub>2</sub>@HNT-NH<sub>2</sub> et de 35 % par rapport à la membrane de référence. Cette diminution de conductivité protonique représente un inconvénient majeur dans le cadre d'une application en pile à combustible avec une influence négative sur les performances de l'ensemble du dispositif. Malgré l'amélioration de la stabilité chimique, compte tenu de l'inhomogénéité de la dispersion des argiles greffées par le Trolox (figure 3.14) et de la conductivité ionique faible (figure 3.18b), ces résultats amènent à reconsidérer l'utilisation des HNTs bifonctionnelles comme additif dans les membranes d'Aquivion. Par conséquent, pour la suite de notre étude, la membrane composite Aquivion + CeO<sub>2</sub>@HNT-NH<sub>2</sub> (4 %<sub>m</sub> soit 2 % molaire de Ce/HSO<sub>3</sub>) sans greffage de piège à radicaux phénolique, a été choisie. La stabilité mécanique de cette membrane a été étudiée dans un test de traction dont les résultats sont présentés dans le paragraphe 3.3.6.

### 3.3.6. Propriétés mécaniques des membranes composites Aquivion/ CeO<sub>2</sub>@HNT-NH<sub>2</sub>

Les mesures de résistance mécanique ont été réalisées sur la membrane de référence d'Aquivion 830EW, les membranes composites contenant 4 %<sub>m</sub> de CeO<sub>2</sub>@HNT-NH<sub>2</sub> et 10 %<sub>m</sub> CeO<sub>2</sub>@HNT-NH<sub>2</sub>. Les courbes de déformation sous contrainte obtenus sont présentées sur la figure 3.19. Toutes les membranes ont un comportement mécanique ductile. Le comportement à la traction de l'ensemble des membranes présente à différents stades une élasticité linéaire au début, suivie d'une transition non linéaire à la déformation et d'un durcissement après déformation à la fin. Les paramètres mécaniques extraits tels que le module de Young, la limite d'élasticité et l'élongation à la rupture sont présentés dans le tableau 3.4.

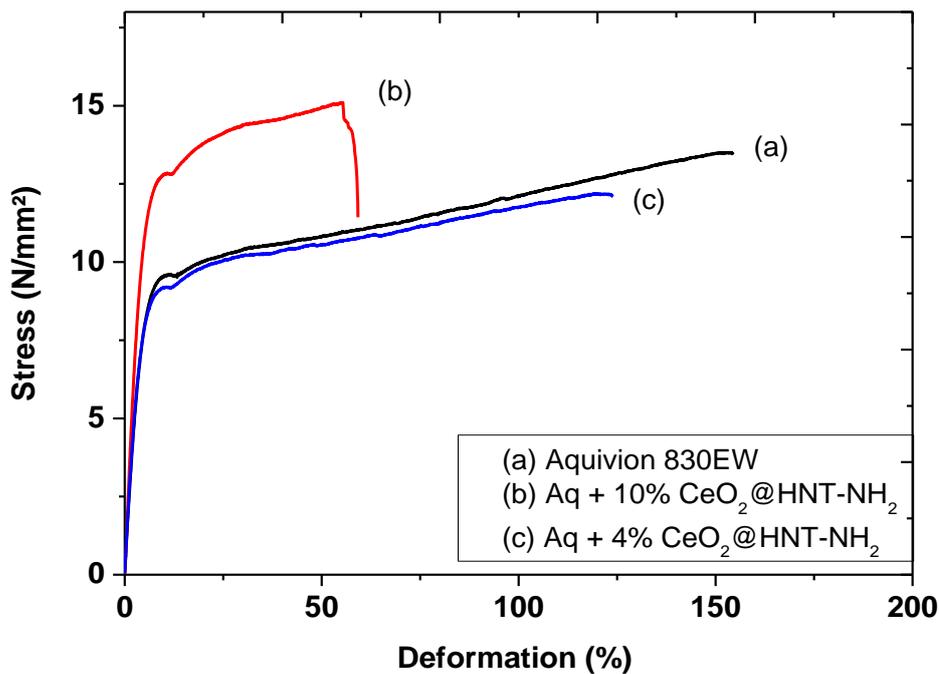


Figure 3.19. Courbes contrainte-déformation à 22 °C et 30 % HR des membranes Aquivion 830 EW de référence (a) la membrane composite à 10 %<sub>m</sub> CeO<sub>2</sub>@HNT-NH<sub>2</sub> (b) et la membrane composite 4 %<sub>m</sub> CeO<sub>2</sub>@HNT-NH<sub>2</sub> (c)

**Tableau 3.4. Propriétés mécaniques des membranes de référence, membranes composites contenant 4 % et 10 % en masse de CeO<sub>2</sub>@HNT-NH<sub>2</sub> à 20 °C et 30 %HR**

Membrane	Module de Young (N/mm <sup>2</sup> )	Résistance à la rupture max (N.mm <sup>2</sup> )	Limite d'élasticité (YS) (N/mm <sup>2</sup> )
<b>Aquivion 830 EW</b>	238 +/- 7	14 +/- 0,7	10 +/- 0,3
<b>Aq + CeO<sub>2</sub>@HNT-NH<sub>2</sub> (4 %<sub>m</sub>)</b>	237 +/- 5	11 +/- 1	9 +/- 0,6
<b>Aq + CeO<sub>2</sub>@HNT-NH<sub>2</sub> (10 %<sub>m</sub>)</b>	326 +/- 9	15 +/- 1	12 +/- 0,3

La membrane de référence présente une élongation à la rupture plus élevée (160 %) suivi de la membrane Aq + 4 % CeO<sub>2</sub>@HNT-NH<sub>2</sub> (93 %) et enfin de la membrane Aquivion chargée à 10 %<sub>m</sub> d'argiles fonctionnalisées (77 %). Ce résultat est attendu car l'incorporation de charges inorganiques dans une matrice polymère permet d'augmenter la dureté du matériau composite résultant en une perte d'élasticité [47,48]. La ductilité de la membrane diminue donc avec le taux de HNTs fonctionnalisées incorporées. En ce qui concerne le module de Young, il est le même pour la membrane Aquivion et pour la membrane composite chargée à 4 % d'argiles fonctionnalisées. La membrane avec 10 % de chargement en espèces inorganiques présente une résistance à la traction supérieure avec une augmentation significative du module de Young de 238 N/mm<sup>2</sup> à 326 N/mm<sup>2</sup> (+ 85 %). On peut donc conclure que les propriétés mécaniques sont significativement améliorées lors de l'incorporation d'une quantité élevée d'argiles fonctionnalisées (10 %) dans l'Aquivion. Pour un ajout de 4 % de CeO<sub>2</sub>@HNT-NH<sub>2</sub>, qui permet d'avoir une conductivité protonique adaptée à l'application PEMFC tout en améliorant la stabilité chimique, aucun effet significatif sur les propriétés mécaniques de la membrane n'a été décelé. D'autres stratégies pour améliorer la résistance mécanique et immobiliser davantage l'oxyde de cérium seront présentées au chapitre 4.

### 3.4. Conclusion

Dans ce chapitre, la préparation et caractérisation *ex situ* de membranes composites à base d'Aquivion 830EW contenant les HNts fonctionnalisées ont été décrites. Dans un premier temps, l'activité du fer restant dans les halloysites dans la réaction de Fenton a été étudiée. La dégradation de la membrane comportant les argiles traitées est très faible, démontrant que le fer structural a une activité négligeable dans la production de radicaux libres. Ensuite, l'effet du greffage de l'agent de couplage sur la compatibilité des HNts avec la matrice PFSA a été étudié. La caractérisation MEB a mis en évidence l'amélioration de la dispersion après la fonctionnalisation de surface, ce qui peut être attribué à une interaction acido/basique entre  $\text{NH}_2$  des argiles et  $\text{HSO}_3^-$  de l'Aquivion. Les mesures de conductivité protonique dans le plan à  $90^\circ\text{C}$  et à HR entre 20 et 95 % ont révélé une amélioration de la conductivité pour la membrane APTMS-HNt par rapport à celle avec les HNts naturelles, qui pourrait aussi découler de la meilleure dispersion des argiles dans l'ionomère. Cependant, les valeurs de conductivité sont plus faibles par rapport à celles de la membrane de référence probablement en raison de l'établissement de la liaison hydrogène entre les groupements  $\text{NH}_2$  et  $\text{SO}_3^-$  déjà cités ainsi que l'incorporation des argiles qui sont des matériaux non conducteurs. L'étude de l'activité des antioxydants  $\text{CeO}_2$  et Trolox sur la stabilité chimique en réaction de Fenton et sur la conductivité protonique a été réalisée. Dans un premier temps, des membranes composites incorporant différentes quantités de  $\text{CeO}_2@\text{HNt-NH}_2$  ont été préparées et caractérisées. Les membranes contenant 4 % en masse de  $\text{CeO}_2@\text{HNt-NH}_2$  (soit une fraction molaire  $\text{Ce}/\text{HSO}_3 = 2\%$ ) ont été retenues pour obtenir un compromis satisfaisant entre stabilité chimique et conduction protonique. Dans un second temps, l'activité des HNts-Trolox et  $\text{CeO}_2@\text{HNt-Trolox}$  a été étudiée. La présence du Trolox qui se greffe sur les groupements  $\text{NH}_2$  à la surface des HNts a conduit à une dispersion moins homogène des HNts dans la matrice PFSA et à une diminution de la conductivité protonique de la membrane composite. Malgré l'amélioration de la stabilité chimique de la membrane contenant le Trolox, l'effet négatif sur la conductivité protonique nous amène à écarter ce matériau pour la suite des travaux. Les mesures de traction mécanique réalisées sur les membranes composites Aquivion 830EW + 4%<sub>m</sub>  $\text{CeO}_2@\text{HNt-NH}_2$  n'ont présenté aucune amélioration significative par rapport à la membrane d'Aquivion® de référence. La nécessité d'améliorer la stabilité mécanique

de la membrane composite nous a amené vers le développement de la stratégie discutée dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

## Références bibliographiques

- [1] Hamrock, S. J., M.A. Yandratz, Proton exchange membranes for fuel cell applications, *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* 46 (2006) 219–244. doi:10.1007/978-1-4614-1957-0\_5.
- [2] S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, Elsevier Ltd, 2010. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.05.017.
- [3] D.J. Jones, Perfluorosulfonic acid membranes for fuel cell and electrolyser applications, *Aldrich Mater. Sci.* 10 (2015) 88–99.
- [4] S. Hamrock, Membranes and MEAs for Dry Hot Operating Conditions : 2011 Annual Progress Report of DOE Hydrogen and Fuel Cells Program, 2011.
- [5] L. Merlo, A. Ghielmi, L. Cirillo, M. Gebert, V. Arcella, Membrane Electrode Assemblies Based on HYFLON® Ion for an Evolving Fuel Cell Technology, *Sep. Sci. Technol.* 42 (2007) 2891–2908. doi:10.1080/01496390701558334.
- [6] A. Kusoglu, A.Z. Weber, New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers, *Chem. Rev.* 117 (2017) 987–1104. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00159.
- [7] A. Stassi, I. Gatto, E. Passalacqua, V. Antonucci, A.S. Arico, L. Merlo, C. Oldani, E. Pagano, Performance comparison of long and short-side chain perfluorosulfonic membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell operation, *J. Power Sources.* 196 (2011) 8925–8930. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.12.084.
- [8] Solvay, Aquivion® D83-24B Technical Data, 2015.
- [9] H. Tang, S. Peikang, S.P. Jiang, F. Wang, M. Pan, A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells, *J. Power Sources.* 170 (2007) 85–92. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.03.061.
- [10] X.Z. Yuan, H. Li, S. Zhang, J. Martin, H. Wang, A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols, *J. Power Sources.* (2011).

doi:10.1016/j.jpowsour.2011.07.082.

- [11] N. Ramaswamy, N. Hakim, S. Mukerjee, Degradation mechanism study of perfluorinated proton exchange membrane under fuel cell operating conditions, *Electrochim. Acta.* (2008). doi:10.1016/j.electacta.2007.11.010.
- [12] S. Subianto, M. Pica, M. Casciola, P. Cojocaru, L. Merlo, G. Hards, D.J. Jones, Physical and chemical modification routes leading to improved mechanical properties of perfluorosulfonic acid membranes for PEM fuel cells, *J. Power Sources.* 233 (2013) 216–230. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.12.121.
- [13] X. Huang, R. Solasi, Y. Zou, M. Feshler, K. Reifsnider, D. Condit, S. Burlatsky, T. Madden, Mechanical endurance of polymer electrolyte membrane and PEM fuel cell durability, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* (2006). doi:10.1002/polb.20863.
- [14] C. Zhou, M.A. Guerra, Z.M. Qiu, T.A. Zawodzinski, D.A. Schiraldi, Chemical durability studies of perfluorinated sulfonic acid polymers and model compounds under mimic fuel cell conditions, *Macromolecules.* 40 (2007) 8695–8707. doi:10.1021/ma071603z.
- [15] M. Danilczuk, F.D. Corns, S. Schlick, Visualizing chemical reactions and crossover processes in a fuel cell inserted in the esr resonator: Detection by spin trapping of oxygen radicals, nafion-derived fragments, and hydrogen and deuterium atoms, *J. Phys. Chem. B.* 113 (2009) 8031–8042. doi:10.1021/jp901597f.
- [16] J. Qiao, M. Saito, K. Hayamizu, T. Okada, Degradation of perfluorinated ionomer membranes for PEM fuel cells during processing with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) 1–9. doi:10.1149/1.2186768.
- [17] R. Singh, P.C. Sui, K.H. Wong, E. Kjeang, S. Knights, N. Djilali, Modeling the Effect of Chemical Membrane Degradation on PEMFC Performance, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3328–F3336. doi:10.1149/2.0351806jes.
- [18] B.P. Tripathi, V.K. Shahi, Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 945–979. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.12.005.

- [19] T. Gaaz, A. Sulong, A. Kadhum, A. Al-Amiery, M. Nassir, A. Jaaz, The Impact of Halloysite on the Thermo-Mechanical Properties of Polymer Composites, *Molecules*. 22 (2017) 838. doi:10.3390/molecules22050838.
- [20] G. Alberti, M. Casciola, D. Capitani, A. Donnadio, R. Narducci, M. Pica, M. Sganappa, Novel Nafion-zirconium phosphate nanocomposite membranes with enhanced stability of proton conductivity at medium temperature and high relative humidity, *Electrochim. Acta*. 52 (2007) 8125–8132. doi:10.1016/j.electacta.2007.07.019.
- [21] R. Herrera Alonso, L. Estevez, H. Lian, A. Kelarakis, E.P. Giannelis, Nafion-clay nanocomposite membranes: Morphology and properties, *Polymer (Guildf)*. 50 (2009) 2402–2410. doi:10.1016/j.polymer.2009.03.020.
- [22] M. Zatoń, J. Rozière, D.J. Jones, Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: A review, *Sustain. Energy Fuels*. 1 (2017) 409–438. doi:10.1039/c7se00038c.
- [23] S.H. Shin, A. Kodir, D. Shin, S.H. Park, B. Bae, Perfluorinated composite membranes with organic antioxidants for chemically durable fuel cells, *Electrochim. Acta*. 298 (2019) 901–909. doi:10.1016/j.electacta.2018.12.150.
- [24] M. Zatoń, B. Prélôt, N. Donzel, J. Rozière, D.J. Jones, Migration of Ce and Mn Ions in PEMFC and Its Impact on PFSA Membrane Degradation, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3281–F3289. doi:10.1149/2.0311806jes.
- [25] S.M. Stewart, D. Spornjak, R. Borup, A. Datye, F. Garzon, Cerium Migration through Hydrogen Fuel Cells during Accelerated Stress Testing, *ECS Electrochem. Lett.* 3 (2014) F19–F22. doi:10.1149/2.008404eel.
- [26] A.M. Baker, R. Mukundan, D. Spornjak, E.J. Judge, S.G. Advani, A.K. Prasad, R.L. Borup, Cerium Migration during PEM Fuel Cell Accelerated Stress Testing, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F1023–F1031. doi:10.1149/2.0181609jes.
- [27] D. Banham, S. Ye, T. Cheng, S. Knights, S.M. Stewart, M. Wilson, F. Garzon, Effect of CeOx Crystallite Size on the Chemical Stability of CeOx

- Nanoparticles, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) F1075–F1080.  
doi:10.1149/2.0931410jes.
- [28] C. D'Urso, C. Oldani, V. Baglio, L. Merlo, A.S. Aricò, Immobilized transition metal-based radical scavengers and their effect on durability of Aquivion® perfluorosulfonic acid membranes, *J. Power Sources.* 301 (2016) 317–325.  
doi:10.1016/j.jpowsour.2015.10.019.
- [29] C. D'Urso, C. Oldani, V. Baglio, L. Merlo, A.S. Aricò, Fuel cell performance and durability investigation of bimetallic radical scavengers in Aquivion® perfluorosulfonic acid membranes, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 27987–27994. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.07.111.
- [30] C. D'Urso, C. Oldani, V. Baglio, L. Merlo, A.S. Aricò, Towards fuel cell membranes with improved lifetime: Aquivion® Perfluorosulfonic Acid membranes containing immobilized radical scavengers, *J. Power Sources.* 272 (2014) 753–758. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.09.045.
- [31] S. Subianto, S. Giancola, G. Ercolano, Y. Nabil, D. Jones, J. Rozière, S. Cavaliere, Electrospun Nanofibers for Low-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells, in: S. Cavaliere (Ed.), *Electrospinning Adv. Energy Environ. Appl.*, CRC Press, Boca Raton, 2015: pp. 29–60. doi:10.1201/b18838-3.
- [32] C. Boaretti, L. Pasquini, R. Sood, S. Giancola, A. Donnadio, M. Roso, M. Modesti, S. Cavaliere, Mechanically stable nanofibrous sPEEK/Aquivion® composite membranes for fuel cell applications, *J. Memb. Sci.* 545 (2018) 66–74. doi:10.1016/j.memsci.2017.09.055.
- [33] S. Giancola, M. Zatoń, Á. Reyes-Carmona, M. Dupont, A. Donnadio, S. Cavaliere, J. Rozière, D.J. Jones, Composite short side chain PFSA membranes for PEM water electrolysis, *J. Memb. Sci.* 570–571 (2019) 69–76. doi:10.1016/j.memsci.2018.09.063.
- [34] L. Ghassemzadeh, K.D. Kreuer, J. Maier, K. Müller, Evaluating chemical degradation of proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers in a Fenton test by solid-state <sup>19</sup>F NMR spectroscopy, *J. Power Sources.* 196 (2011) 2490–2497. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.11.053.

- [35] H.J.. Fenton, Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *J. Chem. Soc.* 65 (1894) 899–910.
- [36] L. Gubler, W.H. Koppenol, Kinetic Simulation of the Chemical Stabilization Mechanism in Fuel Cell Membranes Using Cerium and Manganese Redox Couples, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2011) B211–B218.  
doi:10.1149/2.075202jes.
- [37] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, B. Delvaux, Halloysite clay minerals – a review, *Clay Miner.* 40 (2005) 383–426.  
doi:10.1180/0009855054040180.
- [38] Y. Joo, J.H. Sim, Y. Jeon, S.U. Lee, D. Sohn, Opening and blocking the inner-pores of halloysite, *Chem. Commun.* 49 (2013) 4519–4521.  
doi:10.1039/c3cc40465j.
- [39] A. Kolodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Characterization of amino-, epoxy- and carbonyl-functionalized halloysite and its application in the immobilization of aminoacylase from *Aspergillus melleus*, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 55 (2019) 128–139. doi:10.5277/ppmp18180.
- [40] C. Beauger, G. Lainé, A. Burr, A. Taguet, B. Otazaghine, A. Rigacci, Nafion®–sepiolite composite membranes for improved proton exchange membrane fuel cell performance, *J. Memb. Sci.* 430 (2013) 167–179.  
doi:10.1016/j.memsci.2012.11.037.
- [41] A.M. Herring, Inorganic-polymer composite membranes for proton exchange membrane fuel cells, *Polym. Rev.* 46 (2006) 245–296.  
doi:10.1080/00222340600796322.
- [42] S.M. Stewart, D. Spornjak, R. Borup, A. Datye, F. Garzon, Cerium migration through hydrogen fuel cells during accelerated stress testing, *ECS Electrochem. Lett.* 3 (2014) 10–14. doi:10.1149/2.008404eel.
- [43] A.M. Baker, S.K. Babu, R. Mukundan, S.G. Advani, A.K. Prasad, D. Spornjak, R.L. Borup, Cerium Ion Mobility and Diffusivity Rates in Perfluorosulfonic Acid Membranes Measured via Hydrogen Pump Operation, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) F1272–F1278. doi:10.1149/2.1221712jes.

- [44] A.M. Baker, R. Mukundan, D. Spornjak, E.J. Judge, S.G. Advani, A.K. Prasad, R.L. Borup, Cerium Migration during PEM Fuel Cell Accelerated Stress Testing, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F1023–F1031.  
doi:10.1149/2.0181609jes.
- [45] J. Park, D. Kim, Effect of cerium/18-crown-6-ether coordination complex OH quencher on the properties of sulfonated poly(ether ether ketone) fuel cell electrolyte membranes, *J. Memb. Sci.* 469 (2014) 238–244.  
doi:10.1016/j.memsci.2014.06.044.
- [46] S.D. Mikhailenko, F. Celso, S. Kaliaguine, Properties of SPEEK based membranes modified with a free radical scavenger, *J. Memb. Sci.* 345 (2009) 315–322. doi:10.1016/j.memsci.2009.09.017.
- [47] K. Ketpang, B. Son, D. Lee, S. Shanmugam, Porous zirconium oxide nanotube modified Nafion composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells operated under dry conditions, *J. Memb. Sci.* 488 (2015) 154–165.  
doi:10.1016/j.memsci.2015.03.096.
- [48] M. Casciola, P. Cojocaru, A. Donnadio, S. Giancola, L. Merlo, Y. Nedellec, M. Pica, S. Subianto, Zirconium phosphate reinforced short side chain perfluorosulfonic acid membranes for medium temperature proton exchange membrane fuel cell application, *J. Power Sources.* 262 (2014) 407–413.  
doi:10.1016/j.jpowsour.2014.04.010.



# Chapitre 4

## Préparation de membranes

### composites à base d'Aquivion® 830

### EW et nanofibres de

### PolyBenzImidazole (PBI) incorporant

### CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub>

4.1. Introduction.....	194
4.2. Préparation du réseau de nanofibres PBI/CeO <sub>2</sub> @HNt-NH <sub>2</sub> .....	199
4.2.1. Méthode expérimentale.....	199
4.2.2. Influence de la fonctionnalisation de la surface de HNt@CeO <sub>2</sub> sur sa dispersion dans PBI .....	200
4.2.3. Préparation des nanofibres PBI/CeO <sub>2</sub> @HNt-NH <sub>2</sub> : effet de la composition de la solution et des conditions expérimentales d'électrofilage.....	202
4.3. Préparation des membranes composites Aquivion 830 EW + nanofibres PBI/CeO <sub>2</sub> @HNt-NH <sub>2</sub> .....	207
4.4. Caractérisation des membranes composites Aquivion 830 EW + nanofibres PBI/CeO <sub>2</sub> @HNt-NH <sub>2</sub> .....	211
4.4.1. Mesure de la résistance mécanique.....	211
4.4.2. Etude de la stabilité de CeO <sub>2</sub> .....	214

*Chapitre 4 : Préparation de membranes composites à base d'Aquivion® 830 EW et nanofibres de PolyBenzImidazole (PBI) incorporant CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub>*

4.4.3. Mesures de la conductivité protonique dans le plan.....	215
4.4.4. Etude de la stabilité chimique en test de Fenton.....	217
4.3.5. Mesure de la prise en eau et des changements dimensionnels.....	218
4.4. Conclusions .....	221
4.5. Références bibliographiques .....	222

## 4.1. Introduction

Une des approches actuelles dans la conception de nouvelles membranes est d'en réduire considérablement l'épaisseur au lieu de rechercher une augmentation de la conductivité protonique. L'utilisation de membranes moins épaisses permet d'utiliser des ionomères de masse équivalente plus élevée (membranes moins sensibles au gonflement et aux variations dimensionnelles), facilite le maintien de leur hydratation et permet la diminution de leur résistance électrique. Par contre ces membranes doivent être renforcées pour présenter une résistance mécanique suffisante et une faible perméabilité au gaz pour compenser l'effet de la réduction d'épaisseur.

Dans le chapitre 3, il a été montré que l'incorporation d'argiles fonctionnalisées par des nanoparticules d'oxyde de cérium était un moyen efficace d'améliorer la stabilité chimique des membranes d'Aquivion. Un compromis satisfaisant entre stabilité chimique et conductivité protonique a été obtenu avec des membranes composites avec une teneur en CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> de 4 % en masse, soit avec une fraction molaire de 2 % de Ce/HSO<sub>3</sub>. Les mesures de traction n'ont pas montré d'amélioration de la stabilité mécanique des membranes composites par rapport à une membrane d'Aquivion® de référence. La nécessité d'améliorer cette propriété, pour obtenir des membranes de faible épaisseur mais robustes et imperméables aux gaz, nous a amené à développer l'approche décrite dans ce chapitre.

L'incorporation de nanostructures polymères ou inorganiques pour renforcer mécaniquement les membranes ionomères est un moyen largement utilisé [1]. Par exemple, le polytétrafluoroéthylène expansé (ePTFE) imprégné de PFSA est actuellement utilisé dans les membranes commerciales pour PEMFC (membrane Gore-Select® par W.L.Gore & Associates.Inc. et Nafion® XL par Chemours). Cependant PTFE présente des inconvénients critiques : faiblesse mécanique à haute température et solubilité élevée de l'oxygène conduisant à une perméation significative de ce gaz.

L'incorporation de réseaux de nanofibres à base de polymères pour renforcer les membranes de type PFSA haute performance a déjà été réalisée au laboratoire [2–4]. En comparaison avec d'autres supports poreux comme ePTFE, le réseau de

nanofibres permet une grande interconnectivité et une dispersion homogène des fibres dans l'épaisseur de la membrane. Un autre avantage réside dans la possibilité d'ajuster les propriétés du tapis de nanofibres (par incorporation de nanomatériaux fonctionnels, fonctionnalisation chimique de la surface, etc...), pour permettre une meilleure résistance mécanique, une perméabilité aux gaz réduite ou encore de ralentir l'action des radicaux libres. L'électrofilage est un outil polyvalent pour la préparation de tapis de fibres de différente composition (polymères, inorganiques, hybrides) et avec des diamètres allant de l'ordre de plusieurs nanomètres au micromètre. Cette technique permet de préparer des nouvelles architectures de membrane ionomère, par une organisation multi-échelle de nanofibres. [5,6].

L'élaboration de membranes composites renforcées par des réseaux de nanofibres offre un moyen de contrôle de l'organisation, de la distribution et de la percolation des domaines hydrophiles et hydrophobes de la matrice ionomère. Le contrôle se fait à travers le choix de la composition des fibres, de la fraction volumique des nanofibres ainsi que des conditions expérimentales.

Les membranes composites incorporant un renfort de nanofibres peuvent être classées en trois catégories générales (figure 1.15 chapitre 1) [6]:

- Membrane composite avec un réseau de nanofibres à base d'ionomère incorporé dans une matrice polymère (conducteur ionique ou non) [3,7,8].
- Membrane composite avec un réseau de nanofibres à base d'un polymère non conducteur incorporé dans une matrice ionomère [4,9,10].
- Membrane composite avec un réseau de nanofibres inorganiques et incorporé dans une matrice ionomère [11–13].

Dans le cadre de cette thèse, nous avons combiné les deux dernières approches, en préparant des réseaux de nanofibres hybrides (polymères + argiles fonctionnalisées) incorporés dans une matrice ionomère.

L'utilisation de nanofibres polymères comme renfort de membranes pour piles à combustible a été développée il y a dix ans et repose sur la conductivité ionique de la matrice et la stabilité mécanique du tapis de nanofibres. Le groupe de Pintauro en a

été le pionnier, renforçant des membranes à base de Nafion par des fibres électrofilées de polymères inertes type le PolyPhénylSulfone (PPSU).

La société 3M a développé des PEM renforcées par des nanofibres électrofilées à base de polyéthersulfone (PES), de PVDF et de leurs combinaisons [19].

Au laboratoire des membranes à base du PFSA SSC, Aquivion 830 EW, renforcées par des tapis de nanofibres électrofilées de Polysulfone (PSU) ont été préparées pour l'électrolyse de l'eau [9]. Ces membranes nanocomposites présentent un module élastique 59 % plus important par rapport à leurs homologues non renforcées même à faible teneur en fibres (5 % en masse) ainsi qu'une diminution du gonflement volumique et surfacique respectivement de 24 % et 40 %, tout en maintenant une conductivité protonique élevée. La perméabilité à l'hydrogène des membranes d'Aq830-PSU (5 % en masse) a été étudiée et comparée à celle des membranes d'Aquivion® non renforcé ayant une épaisseur similaire (45 µm). Même à la pression partielle d'H<sub>2</sub> la plus élevée, le courant mesuré est significativement plus faible pour les AME comprenant la membrane renforcée par rapport aux AME avec la membrane de référence sans renfort, autorisant la préparation de membranes de faible épaisseur (pour l'application envisagée) avec une stabilité mécanique et imperméabilité accrues.

L'amélioration des propriétés mécaniques des membranes à renforts préparés par électrofilage a été donc validée en l'absence d'interactions spécifiques entre les nanofibres et la matrice ionomère. Néanmoins, l'augmentation de l'interaction entre les deux phases par exemple par la fonctionnalisation chimique des nanofibres est un moyen d'augmenter la stabilité mécanique du matériau. Pour modifier davantage les propriétés des membranes en améliorant l'interface/la compatibilité entre les fibres de renfort et l'ionomère, Li et Liu [14] ont préparé des membranes à base de nanofibres de PVDF fonctionnalisées, Nafion® (FPVDF) et Nafion® (Nafion®/FPVDF).

L'utilisation d'un polymère « actif », pouvant établir des liaisons de forte énergie, ionique ou covalente avec la matrice ionomère, comme celles entre un polymère basique et le polymère PFSA acide est susceptible d'améliorer l'interface nanofibres/matrice en créant des zones d'interactions fortes et en assurant la

compatibilité entre les deux polymères [2,4]. Dans le cadre des travaux développés au laboratoire les membranes composites à base de nanofibres de Poly[2,2'-(m-phénylène)-5,5'-dibenzimidazole] préparées par électrofilage et incorporées dans une matrice ionomère d'Aquivion de différentes masses équivalentes ont été développées dans le cadre de divers projets européens : MAESTRO [15] (membranes for stationary application with robust mechanical properties), VOLUMETRIQ [16] (volume manufacturing of PEMFC stacks and in-line quality assurance) et GAIA [17] (next generation automotive MEAs) [4-6]. Les polybenzimidazoles (PBI) sont une famille de polymères hétérocycliques, comportant un groupe benzimidazole aux propriétés basiques (figure 4.1). Ces polymères possèdent une très bonne stabilité thermique, une température de transition vitreuse de 420 °C ainsi qu'une stabilité mécanique et chimique élevées.

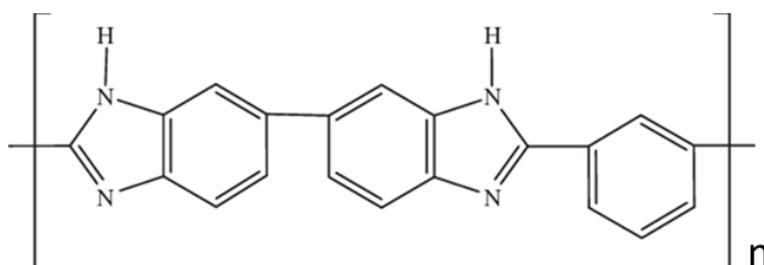


Figure 4 1. Structure de l'unité de répétition de PBI

Les membrane composites PBI-Aquivion ont une stabilité mécanique supérieure à celles de la membrane non renforcée (le module de Young augmente de 40 MPa à 160 MPa à 70 °C et 80 %HR) avec néanmoins une diminution de la conductivité protonique (de 220 mS/cm pour la membrane d'Aquivion à 160 mS/cm pour la membrane composite à 80 °C et 95 % RH) par rapport à la membrane de référence [4,6]. Cette approche a déjà été validée en pile à combustible avec des membranes de très faible épaisseur (< 15 µm) et avec une stabilité exceptionnelle lors de tests électrochimiques de vieillissement accéléré : la membrane composite a démontré une durabilité 4 fois supérieure à celle d'une membrane renforcée par e-PTFE. Ces résultats sont attribués à la réticulation ionique et au transfert protonique entre

l'ionomère et les sites basiques du PBI. Les résultats très prometteurs obtenus avec le renfort de PBI nous ont amenés à utiliser ce polymère pour la suite de nos travaux en incorporant dans les fibres, les halloysites fonctionnalisées pour augmenter la stabilité chimique de la membrane

L'incorporation de nanoparticules d'oxyde de cérium dans des nanofibres de PFSA pour la stabilisation de membranes ionomères a été présentée pour la première fois par Marta Zaton *et al.* [19,20]. Ces approches ont été reprises par la suite dans les travaux de Li *et al.*[25] et confirmée par les travaux récents de Breitweiser *et al.*[26]. Nous avons suivi une approche similaire en incorporant des réseaux de nanofibres polymères en PolyBenzimidazole (renfort mécanique) dans lesquels sont dispersés les pièges à radicaux inorganiques supportés sur des argiles nanotubulaires CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> dans une matrice d'aquivion, le réseau de nanofibres jouant ainsi le double rôle de renfort mécanique et chimique.

## 4.2. Préparation du réseau de nanofibres PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub>

### 4.2.1. Méthode expérimentale

Pour la préparation de fibres, les conditions d'électrofilage ont été celles utilisées dans les travaux réalisés dans le cadre du projet européen VOLUMETRIQ [21]. Les nanofibres ont été obtenues à l'aide d'un appareil d'électrofilage « RT Advanced » de Linari Nanotech possédant les caractéristiques techniques suivantes : Générateur haute tension 60 kV avec courant continu à 1 mA, un collecteur cylindrique avec un diamètre de 150 mm et une longueur maximale jusqu'à 300 mm, contrôle des paramètres environnementaux de la chambre (température et humidité relative).

Les tapis de nanofibres composites de PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> ou PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt ont été préparés à partir de solutions de PBI dans DMAC à des fractions massiques de 6 % – 8 % et contenant la quantité appropriée d'argiles fonctionnalisées par rapport à la quantité de PBI (24 % – 12 % – 6 % en masse). Dans un premier temps, 0,6 g de PBI ont été mélangés avec 6,27 g de Diméthyl Acétamide (DMAC) soit 2/3 de la quantité de solvant totale et 1 % en masse de *PolyEthyleneOxyde* (PEO) (1,000,000 Da). L'ensemble est mélangé à 80 °C sous agitation magnétique jusqu'à dissolution de PBI. Dans un second temps, les argiles fonctionnalisées CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> ont été dispersées dans 3,13 g de DMAC (1/3 de la quantité totale de solvant) dans un bain à ultrasons pendant 2 minutes. La dispersion est alors mélangée à la solution de PBI initialement préparée et l'ensemble est laissé sous agitation magnétique pendant 48 heures à 85 °.

La préparation du réseau de nanofibres de PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> a été réalisée après optimisation des conditions d'électrofilage, afin d'obtenir un renfort homogène. Pour cela, les nanofibres doivent être de diamètre régulier, non soudées et orientées de manière aléatoire. L'effet de la quantité d'argile incorporée ainsi que de la fonctionnalisation de leur surface par les aminosiloxanes sur la morphologie des nanofibres composites ont été étudiés et les résultats rapportés dans le paragraphe suivant.

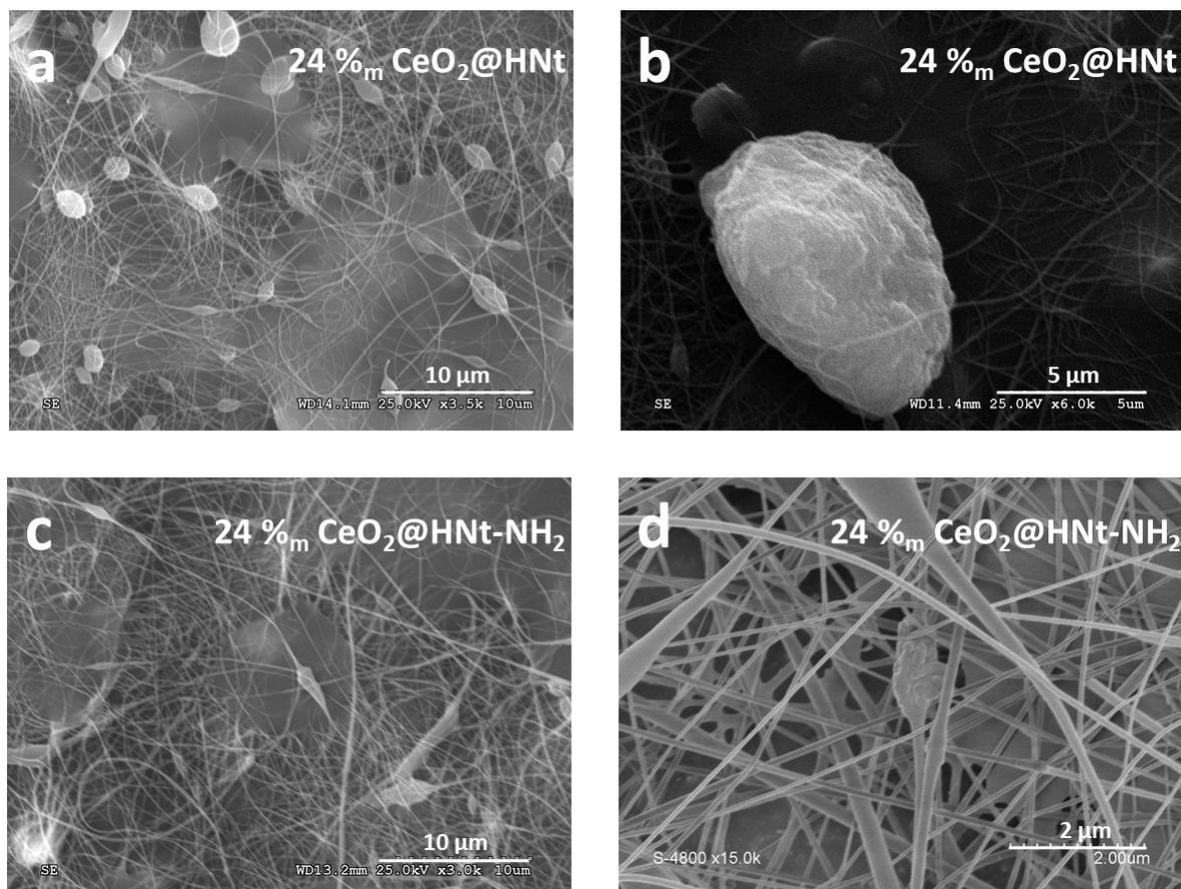
#### 4.2.2. Influence de la fonctionnalisation de la surface de HNt@CeO<sub>2</sub> sur sa dispersion dans PBI

La dispersion des argiles incorporant CeO<sub>2</sub> dans les fibres de PBI est essentielle pour obtenir une distribution homogène dans la membrane composite. Dans le but d'améliorer la compatibilité entre la matrice polybenzimidazole et les halloysites, la surface de ces dernières a été modifiée. Nous avons donc étudié la dispersion dans PBI de HNt@CeO<sub>2</sub> avant (groupements silanols) et après le greffage en surface du propylaminotriméthylsiloxane. L'amélioration de la dispersion des charges inorganiques dans la matrice PBI par la présence de fonctionnalités -NH<sub>2</sub> à leur surface a déjà été montrée dans les travaux de Ghosh *et al.* [22] lors de la préparation de membranes composites à base de OPBI et nanoparticules de silice non modifiées (OPBI/UMS) ou modifiées par l'*AminoPropylTriEthoxySilane*, APTES) (OPBI/AMS).

La préparation des solutions de PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt et PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> a été réalisée selon la procédure décrite dans le paragraphe 4.2.1 (sans ajout de PEO) et avec une solution de PBI à 8 %. L'électrofilage de ces solutions a été réalisé en utilisant les paramètres suivants : 30 kV, une distance aiguille/collecteur de 10 cm, une vitesse de rotation du collecteur de 300 rpm et un débit de 0,8 mL/h.

La quantité initiale d'argiles CeO<sub>2</sub>@HNt incorporées a été calculée pour obtenir une fraction molaire de 2 % de Ce/HSO<sub>3</sub>, soit la quantité utilisée pour la membrane composite Aquivion®/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> dans le chapitre 3.

Afin d'atteindre 2 %<sub>mol</sub> de Ce/HSO<sub>3</sub> dans la membrane d'Aquivion® 830EW il est nécessaire d'incorporer dans le tapis de nanofibres 24 % de HNt par rapport à la masse de PBI. Deux types de réseaux de nanofibres de PBI contenant 24 % de CeO<sub>2</sub>@HNt et CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> ont été préparés afin de déterminer l'effet de la fonctionnalisation de surface par APTMS sur l'homogénéité de la dispersion dans les fibres polymères. La figure 4.2 montre les micrographies des nanofibres obtenues.

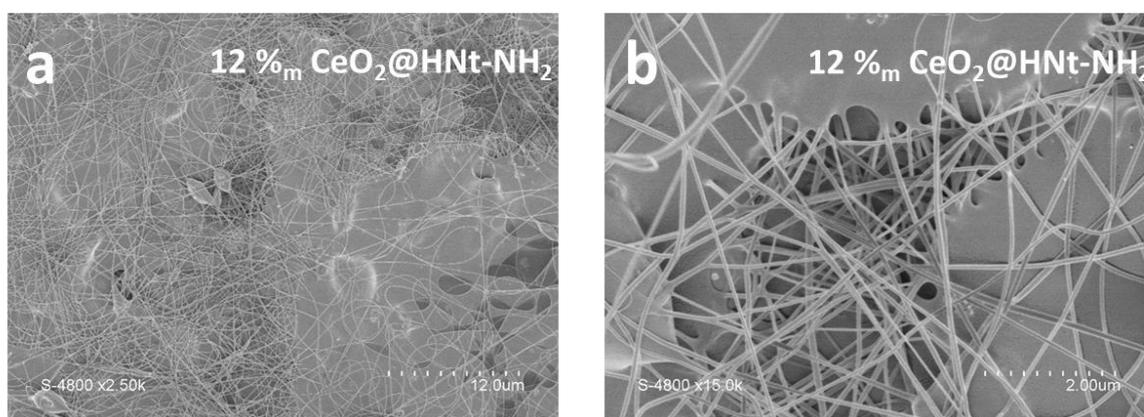


**Figure 4 2. Micrographies des tapis de nanofibres composites PBI/CeO<sub>2</sub>@HNT (24 %) (a, b) et nanofibres composites PBI/CeO<sub>2</sub>@HNT-NH<sub>2</sub> (24 %) (c, d) à différents grossissements**

On observe dans les deux cas la présence de deux phases : une phase avec des nanofibres fines (environ 30 nm) orientées de manière aléatoire mais avec des diamètres inhomogènes et des irrégularités sous forme de « perles » et une phase où le polymère est sous forme de film avec des ramifications de nanofibres. On observe, dans le cas de CeO<sub>2</sub>@HNT non fonctionnalisé, la présence d'agrégats de taille relativement importante, environ 5 μm (Figure 4.2 (a), (b)). La dispersion semble être plus homogène lorsque HNT@CeO<sub>2</sub> est fonctionnalisé par les aminosiloxanes. Néanmoins, il reste des agrégats, moins fréquents et de dimension inférieure (environ 1 μm) (Figure 4 2 c, d), mais qui peuvent créer des points d'irrégularité et avoir un effet négatif sur les propriétés mécaniques de la membrane

composite. Dans les deux cas, les agrégats sont très probablement des nanotubes d'argile fusionnés.

Pour obtenir une solution à ce problème d'agrégation, la fraction massique de CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> a été réduite à 12 % ce qui correspond à 1 % de Ce/HSO<sub>3</sub> [23,24]. Les nanofibres obtenues en utilisant les mêmes paramètres d'électrofilage que précédemment sont présentées sur la figure 4.3 (a et b).



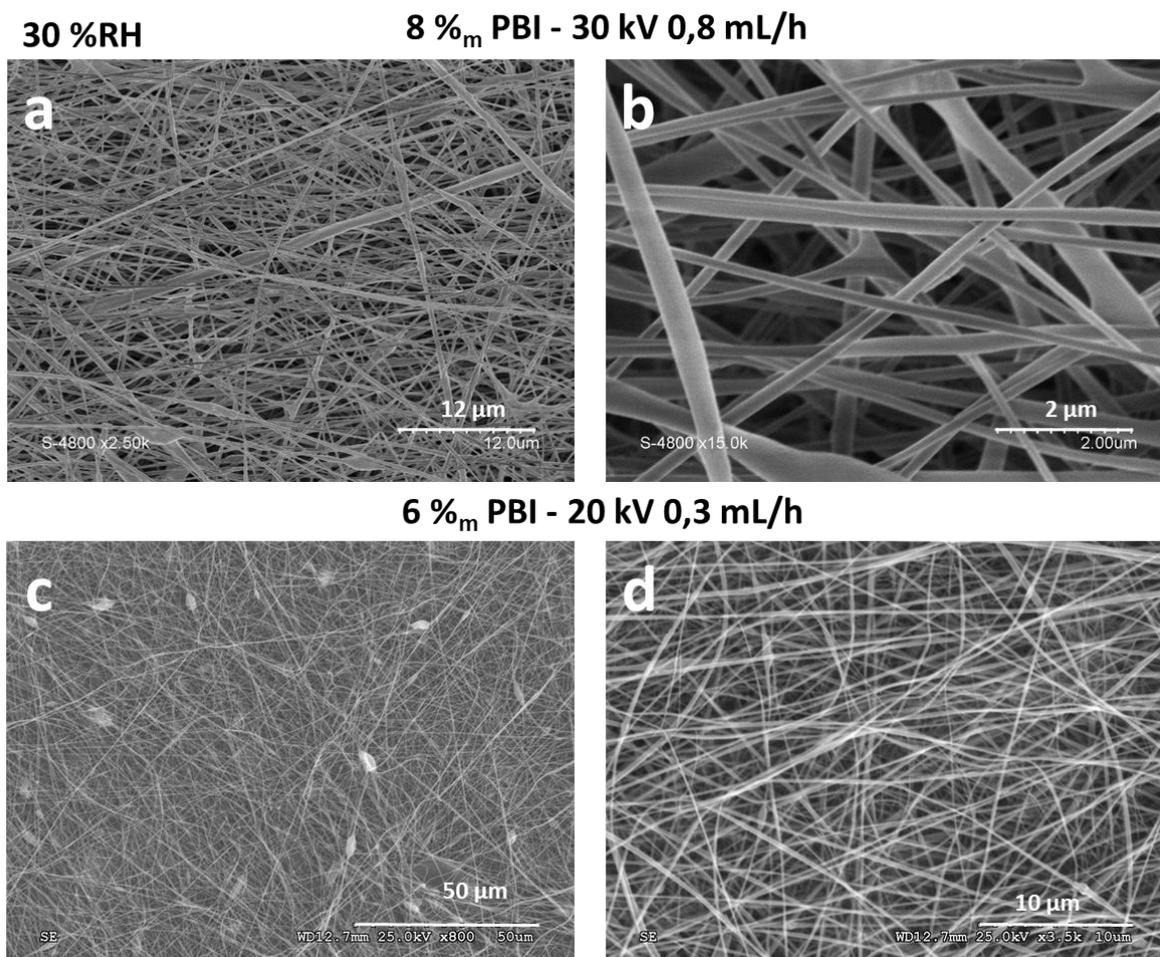
**Figure 4 3. Micrographies des tapis de nanofibres composites PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (12 %<sub>m</sub>) (a, b)**

On observe sur la figure 4.3 (a et b), qu'à 12 % masse de CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub>, le réseau de nanofibres ne présente plus les agrégats de la figure 4.2 (d). Pour la suite du travail, nous avons donc choisi d'utiliser une proportion plus faible de CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (12 %) pour obtenir une dispersion plus homogène dans la matrice de PBI. Ces résultats montrent que la fonctionnalisation -NH<sub>2</sub> à la surface des HNts, en accord avec les résultats obtenus par Ghosh *et al* sur les nanoparticules de silice, a effectivement permis une amélioration de la dispersion des argiles dans la matrice PBI

#### 4.2.3. Préparation des nanofibres PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> : effet de la composition de la solution et des conditions expérimentales d'électrofilage

Les fibres obtenues (paragraphe 4.2.2) présentent encore des défauts et une morphologie irrégulière. Une modification des conditions d'électrofilage, concernant

aussi bien la composition de la solution que les conditions externes se sont avérées nécessaires. Nous avons ajouté, en concentration relativement faible, un polymère souvent utilisé comme polymère porteur pour des polymères non électrofilables tels que les PFSA [8,25]. 1 % d'Oxyde de Polyéthylène (PEO) par rapport à la masse de PBI (8 %) a été rajouté selon le protocole décrit dans le paragraphe 4.2.1. Un paramètre important est la masse moléculaire de PEO. En effet, des travaux réalisés par Subianto *et al.* [8] sur l'électrofilage de PFSA ont démontré que l'ajout de 0,75 % de PEO de masse moléculaire élevée amène à la formation de fibres, tandis qu'un PEO à faible masse moléculaire, introduit dans la même proportion dans la solution de PFSA donne lieu à la formation de particules (electrospray). Pour incorporer la quantité minimum de PEO, nous avons donc utilisé ce polymère avec une masse moléculaire élevée (1.000.000 Da) dans le but d'améliorer la morphologie des fibres composites. Les nanofibres obtenues après l'ajout de PEO à des solutions de PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (12 %) de différentes concentrations en PBI (6 % et 8 %) sont présentées sur les micrographies MEB de la figure 4.4.

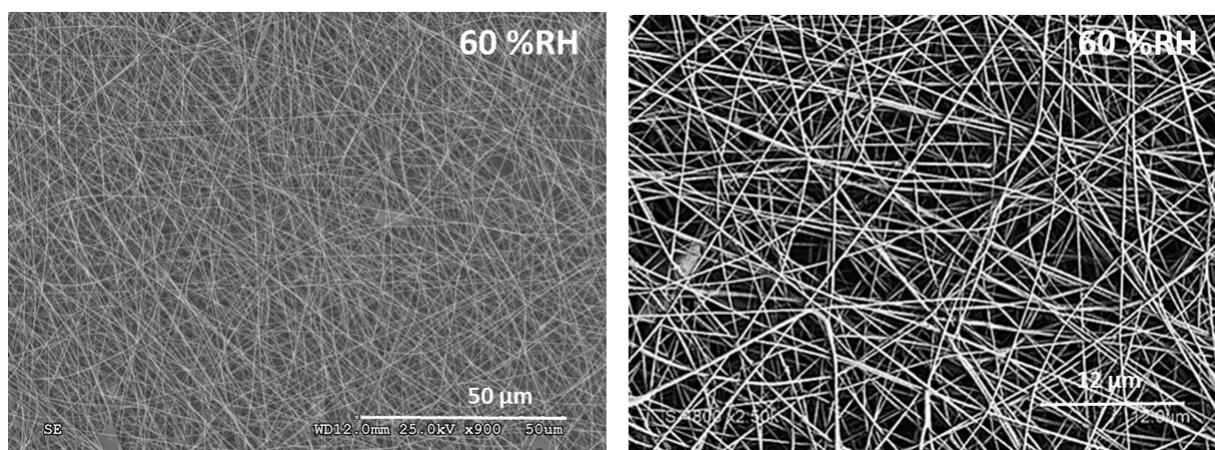


**Figure 4.4. Micrographies des tapis de nanofibres composites PBI (8 %)/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (12 %) + 1 % PEO à différentes échelles à 10 μm (a) et à 2 μm (b) et nanofibres composites PBI (6 %)/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (12 %) à 50 μm (c) et à 10 μm (d)**

L'ajout de PEO a nécessité un ajustement des autres paramètres d'électrofilage, tels que la concentration et la composition de la solution, mais aussi la température, l'humidité, la tension, la distance aiguille/collecteur, le débit).

Les figures 4.4 (a) et 4.4 (b) correspondent aux micrographies MEB des nanofibres obtenues à partir d'une solution de PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> à 8 % de PBI à 30 kV, une distance aiguille/collecteur de 10 cm et un débit de 0,8 mL/h à 30 % HR et 28 °C. Dans ces conditions, on observe des fibres dispersées de manière aléatoire et de diamètres compris entre 100 et 800 nm avec la présence de fibres ramifiées et une épaisseur du tapis qui n'est pas homogène, comprise entre 10 et 30 μm. Ces

résultats indiquent une viscosité de la solution trop élevée après l'ajout de PEO. Une solution de PBI à 6% a été préparée en gardant la même quantité de PEO. Dans ces conditions, les paramètres d'électrofilage sont : tension 20 kV, distance aiguille/collecteur 10 cm et débit d 0,3 mL/h. Les micrographies des nanofibres obtenues sont présentées sur les figures 4.4 (c) et 4.3 (d). On observe la présence d'un réseau de nanofibres fines et homogènes avec un diamètre variant entre 100 et 200 nm. Le tapis de nanofibres obtenu a une épaisseur moyenne de  $10 \pm 2 \mu\text{m}$ . Néanmoins, on observe la présence de quelques imperfections sous forme de perles qui peuvent traduire une évaporation du solvant trop rapide [26]. L'effet de l'humidité relative sur l'électrofilage de PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> a été étudié. La préparation des nanofibres a été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment (6 % PBI avec 12 % de CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> à 20 kV, 10 cm distance aiguille/collecteur et 0,3 mL/h) à 26 °C et HR fixé autour de 60 %. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.5.



**Figure 4 5. Micrographie des tapis de nanofibres composites PBI (6%<sub>m</sub>)/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (12 %<sub>m</sub>) + 1 %<sub>m</sub> PEO à 60 %RH à différents grossissements**

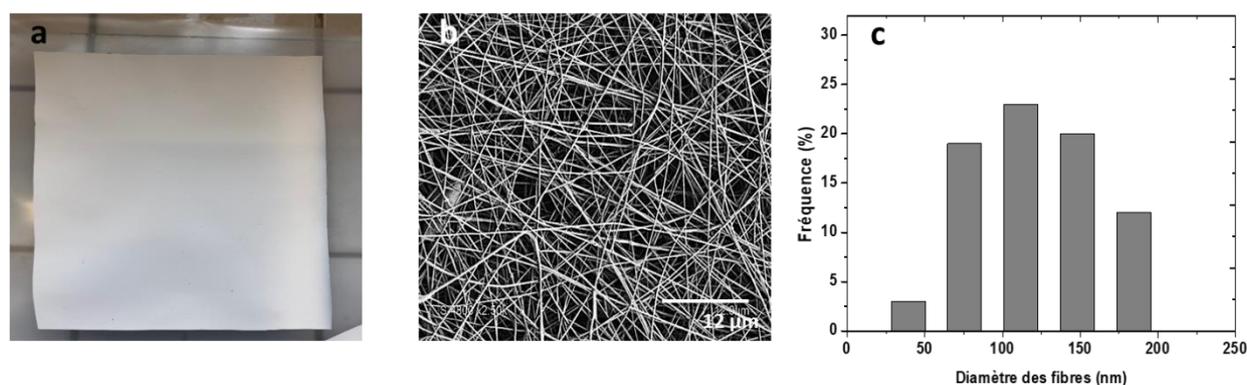
Les micrographies du réseau de nanofibres PBI (6 %<sub>m</sub>)/ CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (12 %<sub>m</sub>) préparé en conditions d'humidité relative plus élevée (HR 60 %) sont présentées sur la figure 4.5. Le diamètre des fibres obtenues se distribue entre 50 et 200 nm avec

un maximum dans la distribution à 120 nm et le tapis de fibres ne présentent pas d'imperfections. L'épaisseur du tapis est homogène (10 ±2 µm). Pour la suite de ces travaux, nous avons donc sélectionné ce protocole pour la préparation des nanofibres composites. Les conditions utilisées pour la préparation des tapis de nanofibres de PBI et CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> sont rassemblées dans le tableau 4.1.

**Tableau 4. 1. Ensemble des paramètres utilisés pour l'obtention par électrofilage des réseaux de nanofibres composites PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (de 120 nm de diamètre) de 10 µm d'épaisseur**

Concentration PBI (% <sub>m</sub> )	6
Concentration CeO <sub>2</sub> @HNt-NH <sub>2</sub> (% <sub>m</sub> )	12
Concentration PEO (1000000) (% <sub>m</sub> )	1
Solvant	DMAC
Volume DMAC (mL)	3,8
Débit (mL/h)	0,3
Tension (kV)	20
Distance aiguille/collecteur (cm)	10
Vitesse de rotation du collecteur (rpm)	300
Humidité relative (%)	56 – 60

Pour un volume de solution de 3,8 mL les dimensions du tapis obtenu sont d'environ 26 cm x 34 cm x 10 µm. Sur la figure 4.6 sont présentés une photographie du tapis de nanofibres ainsi que la micrographie correspondante et un histogramme montrant la distribution de taille des nanofibres.



**Figure 4.6. Photographie (a), micrographie (b) et histogramme de distribution de taille (c) du tapis de fibres PBI (6 %<sub>m</sub>)/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (12 %) électrofilées avec les paramètres du Tableau 4.1**

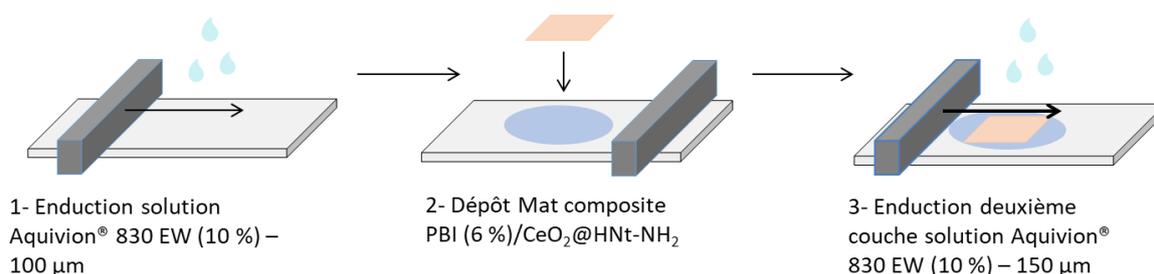
### 4.3. Préparation des membranes composites Aquivion 830 EW + nanofibres PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub>

Les membranes composites comportant des nanofibres de PBI chargées en argiles ont été préparées selon une méthode d'enduction laminaire en deux étapes mise au point au laboratoire [4,9]. L'objectif est non seulement d'incorporer le tapis de nanofibres dans la matrice PFSA, mais de répartir les fibres de façon homogène dans toute l'épaisseur de la membrane pour assurer un renfort efficace. Le choix de température et solvant utilisés est donc primordial pour assurer l'expansion du tapis de fibres dans le polymère. L'objectif est de préparer des membranes de 15 µm d'épaisseur. Des tapis de fibres de PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> 10 ± 2 µm ont donc été utilisés, avec un rapport massique nanofibres/PFSA de 15 %. Considérant que le rapport massique oxyde de cerium /argile est de 8 % en masse et que la charge d'argile dans les fibres correspond à une fraction massique de 12 %, le taux de cérium dans la membrane composite par rapport aux groupements sulfoniques de l'Aquivion 830 EW, est de 1 % molaire.

Pour la préparation des membranes composites, une suspension 10 % d'Aquivion® 830 EW a été préparée en diluant sous agitation magnétique pendant 1 heure une suspension de 8,8 g d'Aquivion® 830 EW (24 % dans l'eau) avec 2 g de DMAC et 9,2 g de 2-propanol à des proportions en solvant H<sub>2</sub>O/iPrOH/DMAC respectivement de 33,5/46,5/10.

La technique de préparation des membranes composites est présentée schématiquement sur la figure 4.7. Sur une plaque en verre de 13 mm d'épaisseur recouverte d'un film en Téflon, on réalise l'enduction d'une première couche de la suspension d'Aquivion (10 %) préparée (étape 1). L'enduction se fait avec un couteau de 100 µm à une vitesse de 20 mm/s. Le tapis de nanofibres PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> est disposé sur la première couche. Après imprégnation du tapis de fibre par la solution d'Aquivion, une deuxième couche d'Aquivion est enduite avec un couteau de 150 µm (étape 3). L'ensemble de ces opérations permet de placer le réseau de nanofibres au centre de la membrane.

*Chapitre 4 : Préparation de membranes composites à base d'Aquivion® 830 EW et nanofibres de PolyBenzImidazole (PBI) incorporant CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub>*

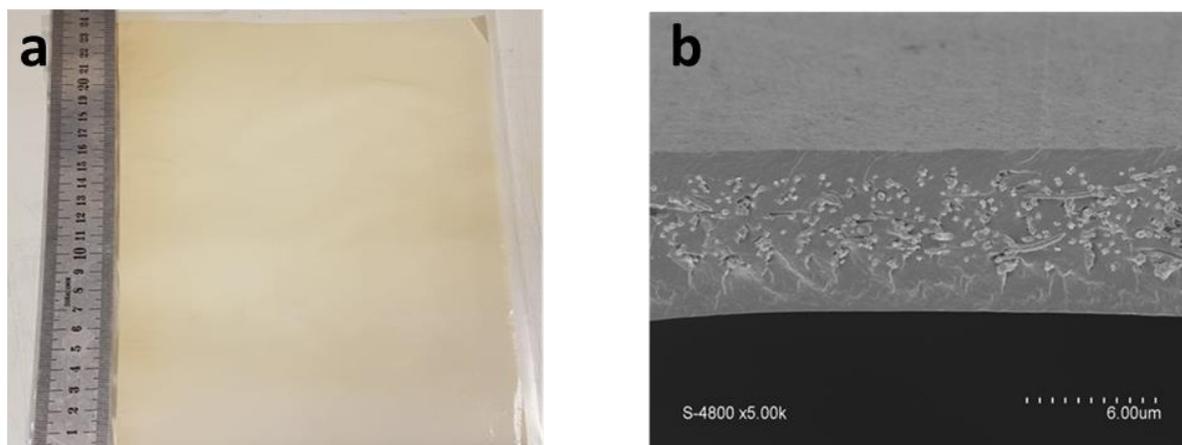


**Figure 4 7. Etapes de préparation de la membrane composite Aquivion® 830 EW renforcée par les nanofibres 15 % PBI /CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub>**

Pour finir, les membranes sont traitées thermiquement [27] dans un four, sous vide à une température de 170 °C pendant 1 heure et demie. Des membranes de référence de 15 μm d'épaisseur d'Aquivion® 830 EW (10 %/90 % solvant) ont été préparées en mélangeant sous agitation pendant 1 heure une suspension de 2,2 g d'Aquivion® 830 EW avec 0,5 g de DMAC et 2,3 g de 2-propanol soit à des proportions en solvant H<sub>2</sub>O/iPrOH/DMAC respectivement 33,5/46,5/10. Ensuite, la solution a été enduite sur une feuille de Teflon en utilisant un couteau de 200 μm. Les membranes obtenues ont été placées dans une étuve à 80 °C pendant 16 heures afin d'éliminer le solvant, puis traitées thermiquement à 170 °C pendant 2 heures.

Toutes les membranes utilisées dans cette étude ont été conditionnées par le prétraitement standard suivant : immersion dans une solution d'acide sulfurique 1 M pendant 1 h à température ambiante pour assurer une protonation complète et lavage à l'eau ultra pure pendant 15 minutes (3 fois) afin d'éliminer tout excès d'acide.

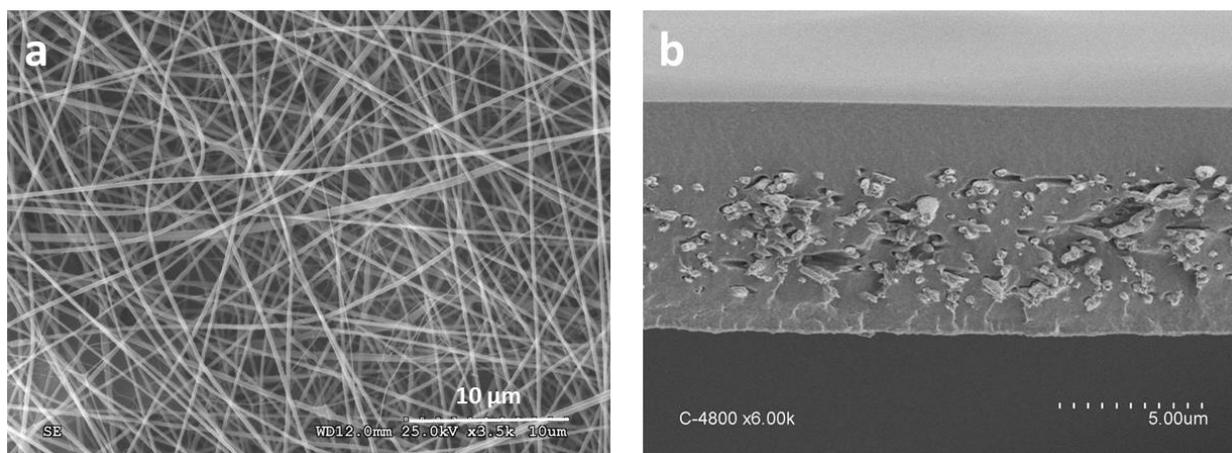
La membrane composite Aquivion® 830 EW renforcée par le réseau de 15 % de nanofibres de PBI contenant 12 % CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> ainsi que la micrographie de sa coupe transversale sont présentées sur la figure 4.8. Sur la figure 4.8 (b) on observe que les nanofibres sont situées au centre de la membrane et distribuées de manière homogène.



**Figure 4.8. Photo de la membrane composite Aquivion® 830EW renforcée par les nanofibres PBI (6 %)/ $\text{CeO}_2@\text{HNt-NH}_2$  (12 %) (a) et micrographie de la coupe transversale correspondante (b)**

Nous avons préparé une membrane de référence d'Aquivion® 830 EW ainsi qu'une membrane à composite renforcée par des fibres de PBI avec une charge correspondant à 6 % de  $\text{CeO}_2@\text{HNt-NH}_2$  soit 0,5 % molaire de  $\text{Ce/HSO}_3$  (toutes de la même épaisseur de 15  $\mu\text{m}$ ).

Les micrographies des nanofibres chargées avec la moitié des argiles, PBI/ $\text{CeO}_2@\text{HNt-NH}_2$  (6 %), et de la coupe transversale de la membrane composite correspondante sont présentées sur la figure 4.9. Les nanofibres obtenues sont similaires à celles contenant 12 % d'argiles, elles sont également dispersées de manière aléatoire, avec des diamètres en moyenne de 120 nm. La coupe transversale de la membrane composite dans figure 4.9 (b) permet d'observer que les nanofibres sont situées au centre de la membrane et distribuées de manière homogène.



**Figure 4 9. Micrographie du réseau de nanofibres PBI/ $\text{CeO}_2@\text{HNt-NH}_2$  (6 %) (a) et de la coupe transversale de la membrane Aquivion® 830EW + PBI/ $\text{CeO}_2@\text{HNt-NH}_2$  (6 %)**

Les 3 types de membrane ont été caractérisés par différentes techniques analytiques et les résultats sont détaillés et comparés dans le paragraphe suivant.

#### **4.4. Caractérisation des membranes composites Aquivion 830 EW + nanofibres PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub>**

##### **4.4.1. Mesure de la résistance mécanique**

Les mesures de résistance mécanique ont été réalisées à l'ICGM au sein de l'équipe Ingénierie et Architectures Macromoléculaires (IAM) sous la supervision du professeur Jean-Jacques Robin. Les propriétés mécaniques des membranes ont été caractérisées à 20 °C et à une humidité relative de 40 %. Les mesures de traction ont été effectuées avec une machine d'essai Instron 3366, avec un capteur de charge de 100 N. Pour cela, les membranes ont été découpées en rectangles de 4 cm de longueur et de 1,5 cm de largeur et fixés sur les mors de l'appareil avec un espacement de 20 mm. L'épaisseur des échantillons est de 13 µm. Les films ont été soumis à une vitesse de traction de 20 mm/min. Le module de Young ou module élastique (E) a été calculé à partir de la partie linéaire de la courbe contrainte-déformation, entre 0,2 % et 0,6 % d'élongation.

La courbe moyenne contrainte-déformation obtenue après 4 mesures est présentée sur la figure 4.10.

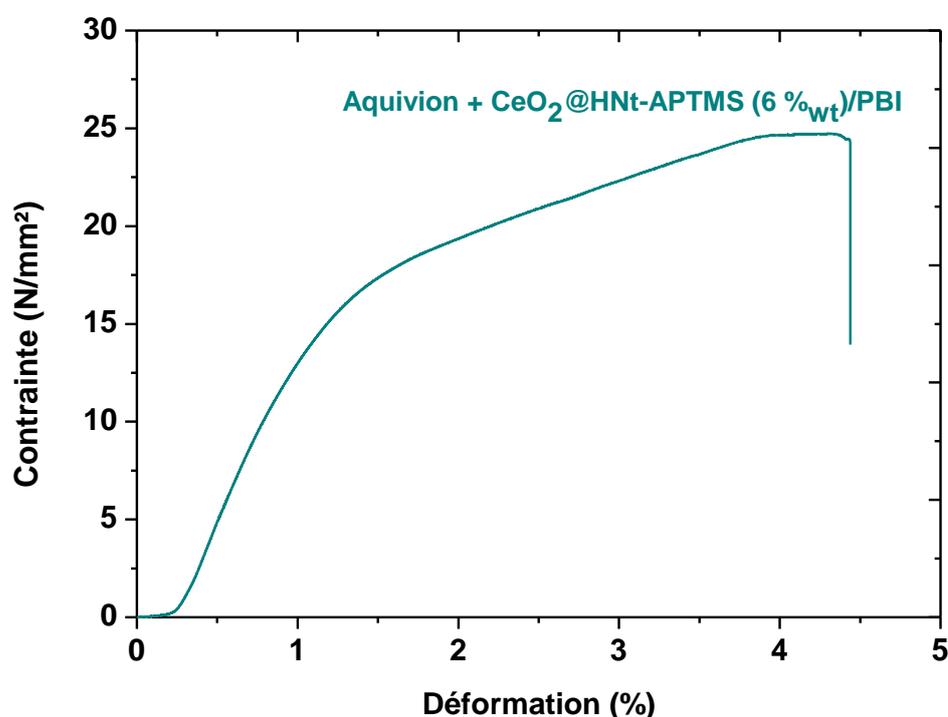


Figure 4 10. Courbe moyenne de contrainte-déformation de la membrane composite Aquivion 830EW renforcée par 15 % de nanofibres PBI/ $CeO_2@HNt-NH_2$  (20 °C et HR 40 %).

La figure 4.10 ne présente pas une courbe contrainte-déformation typique d'une membrane et il n'est pas possible de déterminer précisément la limite d'élasticité correspondant à la transition entre la partie élastique et plastique de la membrane. Par conséquent, la limite d'élasticité ( $Y_S$ ) a été estimée par l'intersection des tangentes aux régions élastique et plastique.

Les propriétés mécaniques déterminées à partir des courbes contrainte-déformation pour les différentes membranes sont rassemblées dans le tableau 4.2.

**Tableau 4.2. Propriétés mécaniques des membranes Aquivion 830EW de référence, membrane composite Aq + CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (4 %) et membrane composite Aq + 15 % PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> à 20 °C et HR 40 % avec une vitesse de 30 mm/min pour Aquivion 830EW et CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> et 20 mm/min pour Aquivion renforcée par PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub>**

Membrane	Module de Young (N/mm <sup>2</sup> )	Résistance à la rupture (N.mm <sup>2</sup> )	Limite d'élasticité (YS) (N/mm <sup>2</sup> )	Elongation à la rupture (EL) (%)
Aquivion 830EW	238 ± 7	14 ± 0,7	10 ± 0,3	160 ± 18
Aq + CeO <sub>2</sub> @HNt-NH <sub>2</sub> (4 %)	238 ± 6	11 ± 1	9 ± 0,6	93 ± 30
Aq + 15 % PBI/CeO <sub>2</sub> @HNt-NH <sub>2</sub> (6 %)	1885 ± 12	24 ± 0,4	17 ± 0,2	5 ± 0,5

Le module de Young de la membrane renforcée avec les nanofibres composites augmente de façon significative de 238 N/mm<sup>2</sup> à 1885 N/mm<sup>2</sup>. La membrane comprenant les nanofibres présente donc une rigidité nettement plus élevée que la membrane de référence et celle incorporant les argiles. La limite d'élasticité est deux fois plus importante que celle de la membrane de référence. On observe également une augmentation de la résistance à la rupture avec la présence des nanofibres par rapport à la membrane Aquivion (de 14 N.mm<sup>2</sup> à 24 N.mm<sup>2</sup>). Les deux paramètres résistance à la rupture et YS avaient diminué par rapport à la membrane Aquivion dans le cas de l'encapsulation des HNts fonctionnalisées de plus, la présence du renfort de nanofibres composites PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> à 15 % diminue considérablement la ductilité de la membrane puisque l'élongation à la rupture est 96 % moins élevé par rapport à la membrane d'Aquivion 830EW. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés pour les membranes incorporant des nanofibres électrofilées [9,11,28] et démontrent l'efficacité du renfort apporté par cette architecture tridimensionnelle fibreuse. La présence des nanofibres à base de PBI a donc permis d'améliorer considérablement la tenue mécanique de la membrane.

#### 4.4.2. Etude de la stabilité de CeO<sub>2</sub>

Il est connu que la température de préparation ou de recuit a une grande influence sur la cristallinité et la microstructure des électrolytes PFSA [29]. Moore *et al.* [30,31] ont suggéré que le recuit des membranes à une température élevée pourrait fournir une énergie thermique suffisante aux chaînes de polymère pour renforcer la tenue mécanique des membranes. Il s'agit donc d'une procédure indispensable lors de la préparation de la membrane. Néanmoins, le traitement thermique des membranes à des températures aussi élevées (170 °C) entraîne une déshydratation et une déprotonation des sites sulfoniques du polymère, un post-traitement à l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est donc nécessaire. Le problème de la dissolution de l'oxyde de cérium et de l'éluion du cérium suite à ce traitement acide se pose [32]. Afin d'étudier la stabilité de l'oxyde de cérium encapsulé dans les halloysites après ce dernier traitement, la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilisée est recueillie et la quantité de Ce éventuellement élué a été mesurée par ICP/MS. Les résultats obtenus pour les membranes Aq + CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (4 %<sub>m</sub>) et Aq + PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (6 %<sub>m</sub>) ont permis de déterminer le pourcentage de cérium élué (figure 4.11).

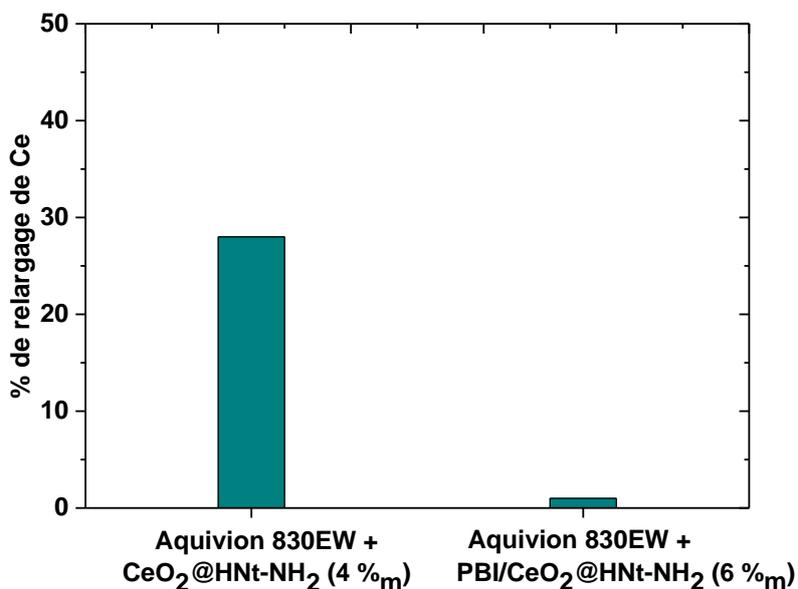


Figure 4 11. Pourcentage massique de cérium élué après le traitement acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) à température ambiante pendant 1 heure membranes composites avec ou sans fibres de PBI

Le prétraitement à l'acide sulfurique (1 M) pendant 1 heure de la membrane composite CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (4 %) a induit une élution de 28 % de cérium par rapport à la quantité totale encapsulée dans les HNts (1,6 10<sup>-3</sup> mg/Aquivion 830EW soit 2 %<sub>mol</sub> de Ce/SO<sub>3</sub>H pour la membrane composite et 2,8 10<sup>-3</sup> mg/PBI soit pour 15 % de nanofibres de PBI par rapport à la matrice Aquivion 830 EW soit 0,5 %<sub>mol</sub> de Ce/SO<sub>3</sub>H). L'incorporation de CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> dans les nanofibres de PBI a permis de confiner davantage le cérium dans la membrane puisque le pourcentage massique de cérium détecté dans la solution d'acide après traitement est de 1 %. La présence des nanofibres permet non seulement une amélioration de la stabilité mécanique de la membrane mais également un confinement de CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> susceptible de ralentir la dissolution et la migration des ions cérium dans l'AME lors du fonctionnement en pile à combustible [33–35].

#### 4.4.3. Mesures de la conductivité protonique dans le plan

La conductivité protonique dans le plan des membranes composites Aquivion® 830 EW renforcées par PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> a été mesurée suivant le protocole présenté dans le chapitre 3 au paragraphe 3.2.3. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.12 avec ceux d'une membrane de référence Aquivion de la même épaisseur.

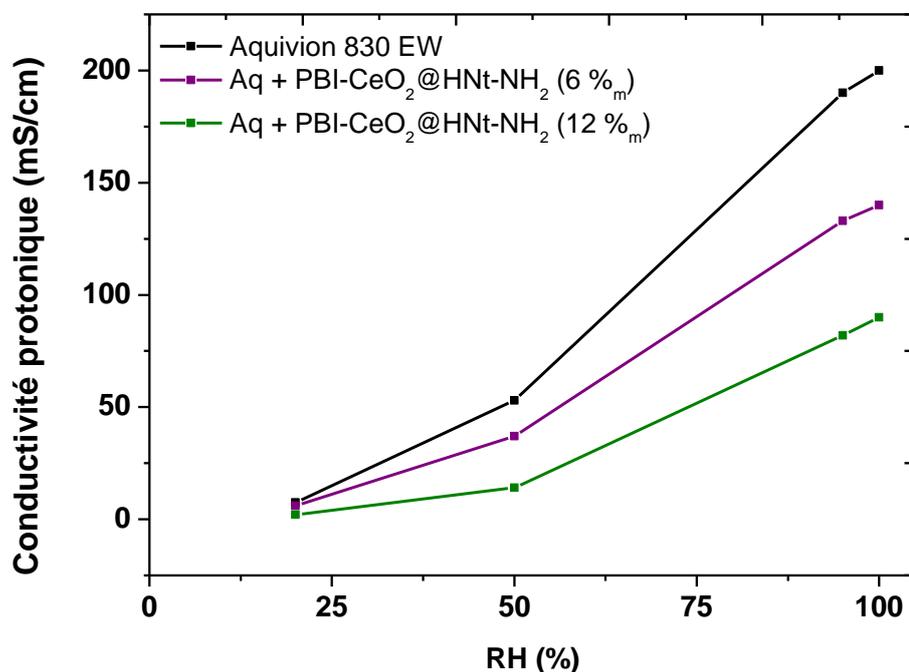


Figure 4 12. Mesures de conductivité protonique dans le plan à 90°C à différentes RH (20 %, 50 %, 95 % et 100 %) de la membrane Aquivion® 830 EW de référence (courbe noire), membrane composite avec (courbe verte) et membrane composite avec PBI (6 %)/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (6 %) (courbe violette).

Il a été déjà observé que l'introduction d'un réseau de nanofibres de PBI dans une matrice de PFSA conduisait à une diminution de la conductivité protonique de la membrane obtenue, ce qui est attendu en raison du caractère non conducteur ionique du polymère et de la possibilité de bloquer des sites acides par interaction ionique à la surface des fibres. Par exemple, pour un taux de PBI à 12% en masse dans l'Aquivion 700 EW, la conductivité apparente de la membrane composite décroît d'environ 28% par rapport à celle d'une membrane sans PBI. La diminution de conductivité, observée pour les membranes composites contenant les nanofibres PBI (6 %)/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (12 %) est de plus de 55 %, par rapport à celle de la membrane de référence sans renfort. Cette diminution est plus importante que celle que l'on aurait constatée pour une membrane contenant PBI sans nanoparticule d'argile. Par conséquent, dans l'objectif d'augmenter la conductivité protonique des membranes, le taux de CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> dans les fibres de PBI a été réduit à 6 %,

conduisant à un rapport molaire Ce/HSO<sub>3</sub> de 0,5 %. La conductivité protonique de la membrane composite obtenue est plus élevée que celle des membranes chargée à 12 % : à 95 % HR on passe d'une valeur de 83 mS/cm à 133 mS/cm. les membranes qui seront étudiées et caractérisées dans la suite de ce travail contiennent 6 % CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> et ont une épaisseur de 15 µm. Une alternative envisageable, afin de maintenir une conductivité suffisamment élevée, aurait été de diminuer le rapport fibre/membrane. Dans le cadre de cette étude, nous avons privilégié une diminution de la quantité des argiles fonctionnalisées par rapport à la teneur en fibres en raison de la faible épaisseur des membranes composites (15 µm) et le besoin de renfort mécanique qui va permettre d'augmenter la stabilité mécanique et diminuer la perméabilité aux gaz, qui sont des propriétés susceptibles de ralentir la dégradation de la membrane.

#### 4.4.4. Etude de la stabilité chimique en test de Fenton

La stabilité chimique des membranes composites à 6 % CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (0,5 % de Ce/HSO<sub>3</sub>) a été soumise à un test *ex situ* de dégradation chimique (réaction de Fenton) dont le principe et le protocole ont été présentés de manière détaillée dans le chapitre 3 (paragraphe 3.2.2). Les quantités d'ions fluorures libérés dans le milieu (*fluoride emission rate*, FER) pour la membrane renforcée et la membrane d'Aquivion® 830EW de référence en fonction du temps sont présentées sur la figure 4.13.

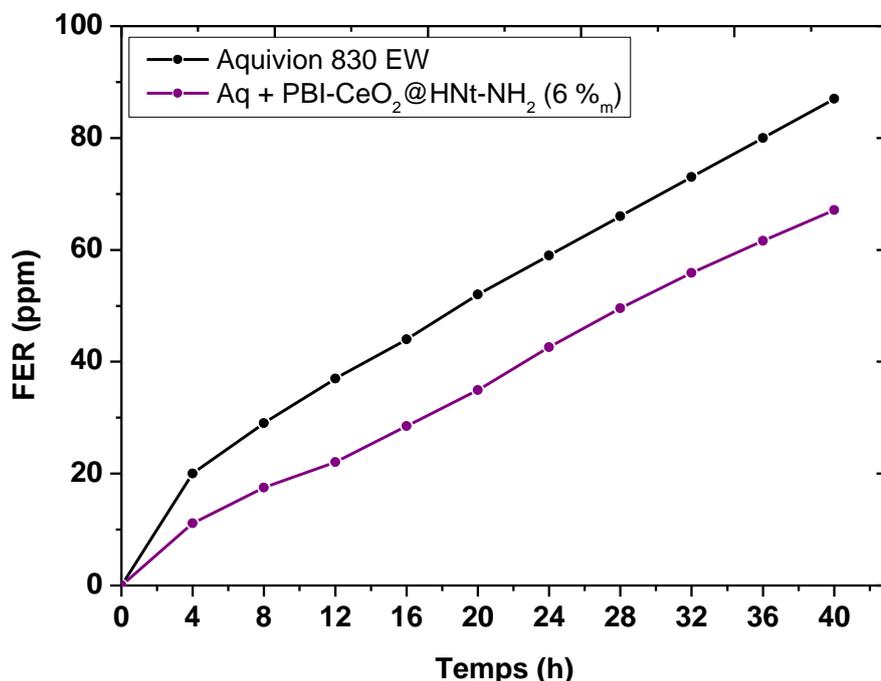


Figure 4 13. FER en fonction du temps pour la membrane composite Aquivion 830EW + PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (6 %) (en violet) et FER en fonction du temps pour la membrane Aquivion® 830EW de référence (en noir)

Les mesures de FER réalisées sur une durée de 40 h indiquent que la membrane composite est plus stable que la membrane de référence vis-à-vis de l'attaque radicalaire avec une fraction d'ions fluorures libérés dans le milieu de 67 ppm comparés à 87 ppm pour la membrane d'Aquivion® 830EW de référence

Pour la suite de l'étude, la membrane composite Aquivion® 830EW + PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (6 %) a été choisie en raison d'un compromis acceptable entre la conductivité protonique à 130 mS à 80 °C et HR 100 % et une stabilité chimique de 20 % plus importante que celle de la membrane non renforcée.

#### 4.3.5. Mesure de la prise en eau et des changements dimensionnels

L'absorption d'eau est une propriété cruciale des membranes car elle affecte à la fois la conductivité protonique et la stabilité mécanique [36]. D'une part, il faut réduire le

changement dimensionnel provoqués par l'adsorption d'eau car il peut conduire à la défaillance mécanique de la membrane [37], d'autre part il faut maintenir un niveau d'hydratation suffisant pour permettre le transport des protons [38].

Le pourcentage d'eau absorbé par les membranes (*water uptake*, WU) a été déterminé en pesant des échantillons de 4 cm x 4 cm après séchage à 80 °C pendant 16 h ( $W_s$ ) et immersion dans l'eau distillée à 80 °C pendant 2 heures ( $W_h$ ). Avant la pesée des membranes en l'état hydraté, l'excès d'eau à leur surface a été éliminé par une légère pression entre deux morceaux de papier filtre. Le calcul du pourcentage d'eau absorbée a été effectué à l'aide de l'équation ci-dessous :

$$WU (\%m) = \left( \frac{W_h - W_s}{W_s} \right) \cdot 100 \quad \text{Equation 4.1}$$

Le degré de gonflement (H) des membranes a été mesuré sur des échantillons de 4 cm x 4 cm soumis à la même procédure que celle utilisée pour mesurer le pourcentage d'eau absorbée. Dans ce cas, l'excès d'eau n'a pas été éliminé de la surface de la membrane. Les dimensions latérales et l'épaisseur des membranes ont été mesurées à l'aide d'un micromètre. Le calcul de la prise en eau a été effectué à l'aide de l'équation suivante :

$$H (\%m) = \left( \frac{D_f - D_i}{D_i} \right) \cdot 100 \quad \text{Equation 4.2}$$

où  $D_i$  et  $D_f$  correspondent aux dimensions en épaisseur et en surface de la membrane avant et après le gonflement.

La prise en eau ainsi que les changements dimensionnels des membranes Aquivion 830 EW et composite Aq + PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (6 %) ont été déterminés suivant le protocole décrit dans le paragraphe 3.2.4 du chapitre 3. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 4.3.

**Tableau 4. 3. Prise en eau (WU) et changements dimensionnels en surface et en épaisseur de la membrane Aquivion 830EW et Aq + PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (6 %)**

Membrane	Prise en eau WU (%)	Gonflement surfacique (%)	Gonflement d'épaisseur (%)
Aquivion 830EW	70	80	24
Aq + 15 % PBI/CeO <sub>2</sub> @HNt-NH <sub>2</sub> (6 %)	59	8	53

La présence de 15 % de nanofibres PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> a permis de diminuer la prise en eau par rapport à la membrane Aquivion® 830EW de référence de même épaisseur, qui passe de 70 % à 59 %.

Les membranes renforcées par les fibres composites PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> présentent une réduction significative du gonflement surfacique par rapport aux membranes non renforcées. Cela peut être attribué au tapis de nanofibres de PBI contraignant le gonflement suivant les axes de grandes dimensions X et Y. Ces résultats sont en accord avec les résultats reportés sur les membranes à base de nanofibres Nafion®/PPSU et Aquivion®/PSU [9,39].

Un comportement différent est observé pour le gonflement dans le sens de l'épaisseur, en accord avec les résultats déjà rapportés sur les membranes renforcées par les nanofibres électrofilées [9,39] : les membranes renforcées gonflent plus en épaisseur que la membrane d'Aquivion®. Cela confirme la capacité du réseau de nanofibres à restreindre le gonflement dans la direction des axes X et Y plutôt que dans la direction de l'épaisseur.

## 4.4. Conclusions

Le chapitre 4 décrit la préparation de membranes d'Aquivion 830EW renforcées par des réseaux de nanofibres de PolyBenzImidazole (PBI) dans lesquelles les HNts fonctionnalisées CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> ont été incorporées. La première partie du chapitre est consacrée à la préparation du réseau de nanofibres composite PBI/HNts par électrofilage avec l'optimisation des différents paramètres pour l'obtention de nanofibres de morphologie régulière et de diamètre homogène. Les tapis de nanofibres ont une épaisseur moyenne de 10 µm avec un diamètre moyen des fibres de 120 nm. Le réseau de nanofibres est par la suite imprégné dans une solution d'Aquivion 830 EW afin d'obtenir une membrane renforcée comportant 15 % en masse de nanofibres avec une épaisseur moyenne de 15 µm. Ces membranes ont été caractérisées *ex situ* afin de déterminer les propriétés pertinentes pour leur application en pile à combustible (propriétés de conduction protonique, stabilité mécanique, dimensionnelle et chimique). Les membranes renforcées ont présenté une diminution du gonflement surfacique ainsi qu'une augmentation considérable du module de Young par rapport à la membrane d'Aquivion non renforcée. Bien qu'incorporés dans les argiles et dans les nanofibres de PBI, les antioxydants ont joué leur rôle en rendant la membrane plus stable vis-à-vis de l'attaque des radicaux générés dans le test de Fenton. L'incorporation des nanotubes dans les fibres a permis de confiner davantage les antioxydants, puisque le taux de cérium élué dans l'acide après traitement de la membrane à l'acide sulfurique est très faible.

La membrane qui présente le meilleur compromis entre conduction protonique et stabilité chimique comporte 15 % de nanofibres de PBI, composites contenant 6 % de CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (soit Ce/HSO<sub>3</sub> = 0,5 %). Elle a été choisie pour une étude *in situ* en cellule de pile à combustible présentée dans le chapitre 5.

#### 4.5. Références bibliographiques

- [1] S. Subianto, M. Pica, M. Casciola, P. Cojocaru, L. Merlo, G. Hards, D.J. Jones, Physical and chemical modification routes leading to improved mechanical properties of perfluorosulfonic acid membranes for PEM fuel cells, *J. Power Sources*. 233 (2013) 216–230. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.12.121.
- [2] R. Sood, S. Cavaliere, D.J. Jones, J. Rozière, Electrospun nanofibre composite polymer electrolyte fuel cell and electrolysis membranes, *Nano Energy*. 26 (2016) 729–745. doi:10.1016/j.nanoen.2016.06.027.
- [3] C. Boaretti, L. Pasquini, R. Sood, S. Giancola, A. Donnadio, M. Roso, M. Modesti, S. Cavaliere, Mechanically stable nanofibrous sPEEK/Aquivion® composite membranes for fuel cell applications, *J. Memb. Sci.* 545 (2018) 66–74. doi:10.1016/j.memsci.2017.09.055.
- [4] D. Jones, J. Rozière, S. Cavaliere, S. Subianto, S. Burton, Reinforced ionomer membranes, fabrication and application in energy conversion devices, WO2016020668, 2016.
- [5] S. Cavaliere, S. Subianto, I. Savych, D.J. Jones, J. Rozière, Electrospinning: Designed architectures for energy conversion and storage devices, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4761–4785. doi:10.1039/c1ee02201f.
- [6] M. Zatoń, S. Cavalière, D. Jones, J. Rozière, Design of Heterogeneities and Interfaces with Nanofibers in Fuel Cell Membranes, in: *Handb. Nanofibers*, Springer i, 2018.
- [7] J. Choi, K.M.K. Lee, R. Wycisk, P.N. Pintauro, P.T. Mather, Nanofiber network ion-exchange membranes, *Macromolecules*. 41 (2008) 4569–4572. doi:10.1021/ma800551w.
- [8] S. Subianto, S. Cavaliere, D.J. Jones, J. Rozière, Effect of side-chain length on the electrospinning of perfluorosulfonic acid ionomers, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 51 (2013) 118–128. doi:10.1002/pola.26286.

- [9] S. Giancola, M. Zatoń, Á. Reyes-Carmona, M. Dupont, A. Donnadio, S. Cavaliere, J. Rozière, D.J. Jones, Composite short side chain PFSA membranes for PEM water electrolysis, *J. Memb. Sci.* 570–571 (2019) 69–76. doi:10.1016/j.memsci.2018.09.063.
- [10] T. Tamura, R. Takemori, H. Kawakami, Proton conductive properties of composite membranes containing uniaxially aligned ultrafine electrospun polyimide nanofiber, *J. Power Sources.* 217 (2012) 135–141. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.05.118.
- [11] S. Subianto, A. Donnadio, S. Cavaliere, M. Pica, M. Casciola, D.J. Jones, J. Rozière, Reactive coaxial electrospinning of ZrP/ZrO<sub>2</sub> nanofibres, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 13359–13365. doi:10.1039/C4TA01383B.
- [12] H.S. Thiam, W.R.W. Daud, S.K. Kamarudin, A.B. Mohamad, a. a. H. Kadhum, K.S. Loh, E.H. Majlan, Nafion/Pd–SiO<sub>2</sub> nanofiber composite membranes for direct methanol fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 9474–9483. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.11.141.
- [13] T.-E. Kim, S.M. Juon, J.H. Park, Y.-G. Shul, K.Y. Cho, Silicon carbide fiber-reinforced composite membrane for high-temperature and low-humidity polymer exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 16474–16485. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.04.213.
- [14] H.-Y. Li, Y.-L. Liu, Nafion-functionalized electrospun poly(vinylidene fluoride) (PVDF) nanofibers for high performance proton exchange membranes in fuel cells, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 3783. doi:10.1039/c3ta14264g.
- [15] MAESTRO: membranes for stationary application with robust mechanical properties, (2016). <https://www.maestro-project.eu/>.
- [16] VOLUMETRIQ: volume manufacturing of PEMFC stacks and in-line quality assurance, (2016). <https://www.volumetriq.eu/>.
- [17] GAIA: next generation automotive MEAs, (2019). <https://www.gaia-fuelcell.eu/>.
- [18] J. Lobato, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, J.J. Linares, PBI-based polymer electrolyte membranes fuel cells. Temperature effects on cell performance and

- catalyst stability, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 3910–3920. doi:10.1016/j.electacta.2006.11.014.
- [19] M. Zatoń, J. Rozière, D.J. Jones, Mitigation of PFSA membrane chemical degradation using composite cerium oxide-PFSA nanofibres, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 5390–5401. doi:10.1039/c6ta10977b.
- [20] M. Zaton, D. Jones, J. Rozière, I. Charles, G. Aggregates, E. Materials, Mitigation of PEM Fuel Cell Electrolyte Degradation with Metal Oxide/Nafion Nanofiber Interlayers, *ECS Trans.* 61 (2014) 15–23.
- [21] www.volumetriq.eu, Volume Manufacturing of PEMFC Stacks for Transportation and In-Line Quality Assurance, (n.d.).
- [22] S. Ghosh, S. Maity, T. Jana, Polybenzimidazole/silica nanocomposites: Organic-inorganic hybrid membranes for PEM fuel cell, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 14897–14906. doi:10.1039/c1jm12169c.
- [23] C. D'Urso, C. Oldani, V. Baglio, L. Merlo, A.S. Aricò, Immobilized transition metal-based radical scavengers and their effect on durability of Aquivion® perfluorosulfonic acid membranes, *J. Power Sources.* 301 (2016) 317–325. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.10.019.
- [24] C. D'Urso, C. Oldani, V. Baglio, L. Merlo, A.S. Aricò, Fuel cell performance and durability investigation of bimetallic radical scavengers in Aquivion® perfluorosulfonic acid membranes, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 27987–27994. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.07.111.
- [25] M. Zatoń, J. Rozière, D.J. Jones, Mitigation of PFSA membrane chemical degradation using composite cerium oxide–PFSA nanofibres, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 5390–5401. doi:10.1039/C6TA10977B.
- [26] Z. Li, C. Wang, Effects of Working Parameters on Electrospinning, in: *One-Dimensional Nanostructures*, 2013: pp. 15–28. doi:10.1007/978-3-642-36427-3\_2.
- [27] B.R. Matos, M.A. Dresch, E.I. Santiago, L.P.R. Moraes, D.J. Carastan, J. Schoenmaker, I.A. Velasco-Davalos, A. Ruediger, A.C. Tavares, F.C. Fonseca,

- Nafion membranes annealed at high temperature and controlled humidity: Structure, conductivity, and fuel cell performance, *Electrochim. Acta.* 196 (2016) 110–117. doi:10.1016/j.electacta.2016.02.125.
- [28] S. Cavaliere, M. Zaton, F. Farina, D. Jones, J. Rozière, Electrospun Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Water Electrolysis, in: E. Kny, K. Ghosal, S. Thomas (Eds.), *Electrospinning From Basic Res. to Commer.*, Royal Society of Chemistry, 2018: pp. 205–237.
- [29] J. Li, X. Yang, H. Tang, M. Pan, Durable and high performance Nafion membrane prepared through high-temperature annealing methodology, *J. Memb. Sci.* 361 (2010) 38–42. doi:10.1016/j.memsci.2010.06.016.
- [30] R.B. Moore, C.R. Martin, Procedure for Preparing Solution-Cast Perfluorosulfonate Ionomer Films and Membranes, *Anal. Chem.* 58 (1986) 2569–2570. doi:10.1021/ac00125a046.
- [31] R.B. Moore, C.R. Martin, Chemical and Morphological Properties of Solution-Cast Perfluorosulfonate Ionomers, *Macromolecules.* 21 (1988) 1334–1339. doi:10.1021/ma00183a025.
- [32] J.T. Dahle, K. Livi, Y. Arai, Effects of pH and phosphate on CeO<sub>2</sub> nanoparticle dissolution, *Chemosphere.* 119 (2015) 1365–1371.
- [33] A.M. Baker, R. Mukundan, D. Spornjak, E.J. Judge, S.G. Advani, A.K. Prasad, R.L. Borup, Cerium Migration during PEM Fuel Cell Accelerated Stress Testing, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F1023–F1031. doi:10.1149/2.0181609jes.
- [34] S.M. Stewart, D. Spornjak, R. Borup, A. Datye, F. Garzon, Cerium Migration through Hydrogen Fuel Cells during Accelerated Stress Testing, *ECS Electrochem. Lett.* 3 (2014) F19–F22. doi:10.1149/2.008404eel.
- [35] M. Zatoń, B. Prélôt, N. Donzel, J. Rozière, D.J. Jones, Migration of Ce and Mn Ions in PEMFC and Its Impact on PFSA Membrane Degradation, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3281–F3289. doi:10.1149/2.0311806jes.
- [36] D.J. Jones, Membrane materials and technology for low temperature fuel cells,

- in: C. Hartning, C. Roth (Eds.), Polym. Electrolyte Membr. Direct Methanol Fuel Cell Technol., Woodhead Publishing Limited, 2012.
- [37] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J.E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.-I. Kimijima, N. Iwashita, Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation., Chem. Rev. 107 (2007) 3904–3951. doi:10.1021/cr050182l.
- [38] A. Kusoglu, A.Z. Weber, New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers, Chem. Rev. 117 (2017) 987–1104. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00159.
- [39] J.B. Ballengee, P.N. Pintauro, Composite Fuel Cell Membranes from Dual-Nanofiber Electrospun Mats, Macromolecules. 44 (2011) 7307–7314. doi:10.1021/ma201684j.



# **Chapitre 5**

## **Caractérisation en pile à combustible d'assemblages membrane électrodes avec des membranes composites**

### **Aquivion – fibres de PBI incorporant CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub>**

5.1. Introduction.....	230
5.2. Partie expérimentale.....	241
5.2.1. Préparation des assemblages membrane-électrodes.....	241
5.2.2. Enregistrement des courbes de polarisation .....	242
5.2.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique .....	243
5.2.4. Dégradation chimique accélérée de l'AME (AST : Accelerated Stress Test) .....	243
5.2.5. Mesure de la perméabilité aux gaz .....	243
5.3. Résultats expérimentaux .....	244
5.3.1. Mesures des caractéristiques IV et analyse des diagrammes SIE correspondants .....	244
5.3.2. Mesures de la perméabilité aux gaz.....	250

5.3.3. Etude de la dégradation chimique accélérée en test de maintien en circuit ouvert (OCV hold) .....	253
5.4. Mise à l'échelle des membranes pour une étude en stack .....	258
5.5. Conclusions .....	261
5.6. Références bibliographiques .....	263

## 5.1. Introduction

Dans le chapitre 4, nous avons décrit la préparation de membranes, Aquivion 830EW renforcée par un réseau de nanofibres composites de PBI incorporant les argiles HNt fonctionnalisées par l'oxyde de cérium et un aminosiloxane que nous avons noté PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub>. Ces membranes composites renforcées obtenues ont une épaisseur finale moyenne proche de 15 µm. La teneur du réseau de nanofibres est de 15 %<sub>m</sub> par rapport à la matrice d'Aquivion 830EW comprenant un taux de CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> de 6 %<sub>m</sub> par rapport à la masse de PBI soit 0,5 %<sub>mol</sub> de cérium par site sulfonique. Dans le chapitre 5, on décrit la caractérisation de ces membranes dans les conditions de fonctionnement d'une pile à combustible. Deux types d'assemblage membranes électrodes ont été réalisés à partir de ces membranes :

- Un assemblage obtenu par pressage à chaud de la membrane entre deux électrodes à diffusion de gaz (GDE) : AME1.
- Un assemblage réalisé dans le cadre du projet COMEHTE par Symbio en utilisant le procédé CCM (*Catalyst Coated Membrane*) où la couche catalytique est déposée sur la membrane : AME2.

Ces assemblages ont été introduits dans une cellule de pile à combustible afin de déterminer leur stabilité dans des conditions de vieillissement accéléré, maintien en circuit ouvert (OCV hold) et les caractéristiques courant-tension (courbes de polarisation), de mesurer également la perméabilité au gaz et de caractériser les différentes polarisation par spectroscopie d'impédance.

- Caractéristiques courant-tension (courbes de polarisation)

La courbe de polarisation, qui est un tracé de la tension de cellule en fonction de la densité de courant permet de caractériser les diverses polarisations ou résistances du cœur de pile. L'allure schématique de la courbe de polarisation est présentée sur la figure 5.1. En théorie, dans le cas d'une monocellule de PAC, la tension peut atteindre une valeur maximale de 1,23 V à une température de 25 °C et une pression de 1 bar. Cette valeur correspond à celle du potentiel électrochimique standard de la réduction d'oxygène, à cette température, lorsque l'hydrogène est utilisé comme combustible et devrait rester constante lorsqu'un courant est produit par la cellule.

En effet, d'un point de vue thermodynamique, à l'équilibre la différence de potentiel entre cathode et anode (tension réversible,  $U_{rev}$ ) est exprimée par la loi de Nernst

$$U_{rev} = \frac{\Delta G}{nF} = E^{\circ}(O_2 / H_2O) + \frac{RT}{2F} \ln(P_{O_2}^{\frac{1}{2}} P_{H_2} / a_{H_2O}) \quad \text{Equation. 5.1}$$

Où  $n$  est le nombre d'électrons échangés et  $F$  la constante de Faraday. Pour des pressions partielles des gaz égales à 1 bar et à 25 °C,  $\Delta E$  est égal à 1,229 V. En théorie, cette valeur devrait être attendue aux bornes de la pile en circuit ouvert (OCV), en courant nul. Dans la pratique, cette tension est toujours inférieure, et l'écart avec la valeur théorique correspond à l'existence d'un potentiel mixte dont l'origine fait toujours l'objet de discussions. La contribution la plus importante au potentiel mixte provient probablement de la perméabilité de la membrane vis-à-vis des gaz, le dihydrogène en particulier, qui est à l'origine de la présence d'un courant de fuite interne à la cellule.

Lorsque la cellule débite un courant, la tension délivrée diminue en raison de différents phénomènes de dissipation de l'énergie : surtension d'activation due aux transferts de charges plus ou moins lents (cinétique des réactions électrochimiques), surtension due à la résistance électrique des éléments constitutifs de la cellule (chute ohmique) et surtension due au transport de matière (alimentation en réactifs et départs des produits des réactions).

La tension réelle ( $U_i$ ) peut alors s'écrire :

$$U(i) = U_{rev} - R_{\Omega} - \eta_{act,a} - \eta_{act,c} - \eta_{conc,a} - \eta_{conc,c} \quad \text{Equation. 5.2}$$

Où  $U_{rev}$  la tension réversible et  $R_{\Omega}$  la polarisation ohmique qui est liée à la résistivité de l'électrolyte, des électrodes, des interfaces et du dispositif de mesure. Et les surtensions anodiques et cathodiques peuvent être décomposées en polarisations d'activation ( $\eta_{act}$ ) et de concentration ( $\eta_{conc}$ ).

La région d'activation est fortement dépendante de la température, de la nature des matériaux utilisés, de la concentration des réactifs, ainsi que de la microstructure des électrodes. Elle est importante pour de faibles densités de courant.

Les pertes de transport ou de concentration sont associées au transport de matière dans des électrodes. Cette chute de tension apparaît aux fortes densités de courant lorsque l'apport des réactants au niveau des électrodes devient insuffisant.

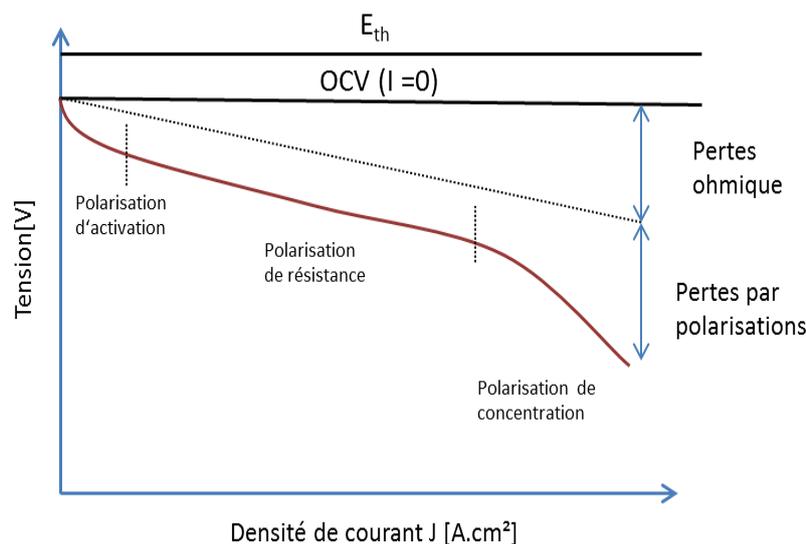


Figure 5 1. Courbe de polarisation d'une PEMFC

En général, le courant est normalisé par la surface de l'AME pour pouvoir comparer les cellules de différentes tailles entre elles.

La courbe de polarisation ne permet néanmoins pas de quantifier séparément chacun des phénomènes en jeu lors de la production du courant. Par contre, ceci est rendu possible par l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance (SIE) est un outil de diagnostic largement employé pour l'étude de systèmes électrochimiques. Cette technique permet d'identifier les différentes contributions de résistance de l'assemblage, essentiellement celle de la polarisation ohmique ( $R_{\Omega}$ ), de polarisation d'activation ou transfert de charge ( $R_{TC}$ ), celle correspondant au transport de masse aux électrodes ( $R_{TM}$ ) et la capacité de double couche ( $C_{DC}$ ). Le principe de la spectroscopie d'impédance repose sur l'analyse d'un signal de réponse du système électrochimique soumis à un signal imposé. Par exemple une faible tension sinusoïdale additionnelle est appliquée à la

tension de fonctionnement de la cellule. La réponse en courant est une sinusoïde de même fréquence avec un décalage de phase.

La perturbation imposée est en général sinusoïdale. Le signal appliqué peut être donc de la forme :

$$E = E_0 \sin (\omega t) \text{ ou}$$

$$I = I_0 \sin (\omega t) \text{ **Equation. 5.4**}$$

Le signal de réponse mesuré est décalé en phase et s'exprime comme suit :

$$I = I_0 \sin (\omega t + \varphi) \text{ ou}$$

$$E = E_0 \sin (\omega t + \varphi) \text{ **Equation. 5.5**}$$

Où  $\omega$  représente la fréquence du courant électrique,  $E_0$  et  $I_0$  les composantes continues de la tension et du courant,  $I$  et  $E$  sont les amplitudes des composantes alternatives du courant et de la tension tel que  $I \ll I_0$  et  $\varphi$  le déphasage entre le courant et la tension pour chaque fréquence.

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  qui s'exprime par :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \text{ **Equation. 5.6**}$$

En mode potentiostatique,  $\Delta E(\omega)$  correspond à la perturbation imposée à un potentiel choisi  $E_0$ , et  $\Delta I(\omega)$  est la réponse en courant du système étudié et inversement lorsqu'on travaille en mode galvanostatique. L'impédance  $Z(\omega)$  est décrite par un nombre complexe qui s'exprime par :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + iZ_i(\omega) \text{ **Equation. 5.7**}$$

$Z_r$  étant la partie réelle et  $Z_i$  la partie imaginaire.

Les impédances électrochimiques sont représentées graphiquement sous forme de graphiques paramétrés en fréquence. Le diagramme de Nyquist est le tracé paramétrique de la partie imaginaire de l'impédance  $Z_i$  en fonction de sa partie réelle  $Z_r$  et dont l'allure est présentée sur la figure 5.2. Une autre représentation est le diagramme de Bode dans lequel le module de l'impédance  $|Z|$  (en échelle

logarithmique) et le déphasage sont tracés en fonction de la fréquence  $\omega$  (en échelle logarithmique).

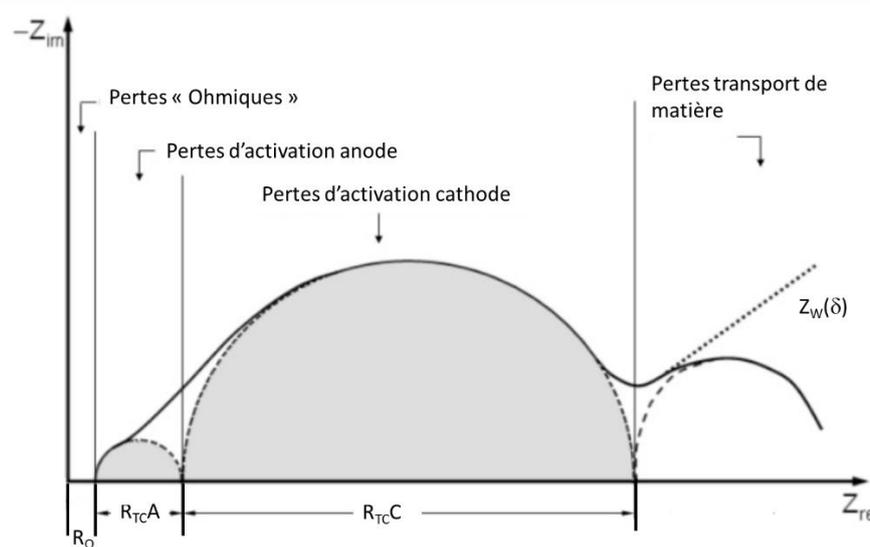


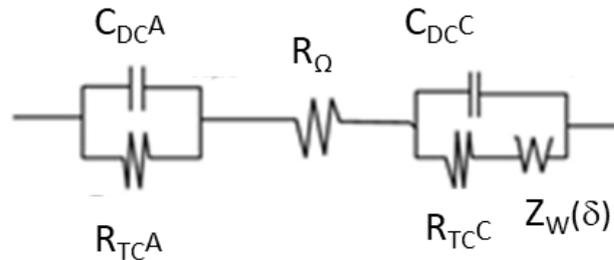
Figure 5.2. Diagramme de Nyquist d'une pile à combustible [1]

La compréhension des diagrammes d'impédance passe par l'établissement d'un circuit équivalent, formé par l'association des éléments : résistances, capacités et autres éléments de circuit. Le modèle le plus couramment utilisé pour représenter un assemblage membrane électrodes est celui de Randles (1947) [2], dont l'exemple correspondant au diagramme de la figure 5.2 est présenté sur la figure 5.3.

Il est composé :

- D'une résistance  $R_{\Omega}$  indépendante de la fréquence correspondant aux résistances en série de la membrane, des contacts électriques, de la couche catalytique, des couches de diffusion, des plaques terminales, des câbles électriques.
- Deux circuits en parallèle modélisant l'anode et la cathode avec des résistances  $R_{TC A}$  et  $R_{TC C}$ , qui rendent compte des résistances de transfert de charge associée à la cinétique électrochimique et les capacités  $C_{DC A}$  et  $C_{DC C}$ , qui modélisent les capacités de double couche. Les éléments capacitifs sont souvent remplacés par des éléments à phase constante (EPC) permettant une

meilleure modélisation qui prend en compte l'état de surface (rugosité des électrodes). Une impédance  $Z_{W(\delta)}$  qui rend compte des phénomènes de diffusion (l'indice  $\delta$  représente l'étendue des domaines de diffusion, pour  $\delta = \infty$ ,  $Z_{W(\delta)}$  correspond à une impédance de Warburg).



**Figure 5 3. Schéma d'un circuit équivalent selon le modèle de Randles correspondant au diagramme de Nyquist de la figure 5.2 [1]**

Généralement pour les assemblages membrane-électrodes on observe la présence de deux arcs de cercle qui correspondent principalement aux phénomènes présents à la cathode. Les réactions de réduction de l'oxygène étant plus lentes, elles sont considérées comme limitantes, et par simplification, les éléments du circuit anodique ne sont pas pris en compte.

- Dégradation accélérée à circuit ouvert

Comme cela a été décrit dans le chapitre 1, dans un assemblage membrane-électrodes, les radicaux hydroxyles sont les principaux agents responsables de la dégradation chimique de la membrane, et la principale source de radicaux hydroxyles est le peroxyde d'hydrogène, qui est généré dans l'environnement de la pile à combustible et qui a été observé dans la membrane [3] ainsi que l'eau en sortie des côtés anodique et cathodique [4,5]. La concentration de  $H_2O_2$  présente dépend des conditions de fonctionnement ainsi que de l'épaisseur de la membrane. Dans des expériences in situ, 8 à 10  $\mu g/cm^3$  de peroxyde d'hydrogène ont été identifiés dans la membrane après 2 h de fonctionnement de la pile à combustible à 65 ° C avec  $H_2/O_2$  comme réactifs [6].

Au niveau de la cathode, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut être formé dans une pile à combustible en fonctionnement par génération directe pendant la réaction de réduction d'oxygène (ORR) lorsque le potentiel est inférieur à 0,696 V. La formation du peroxyde d'hydrogène du côté anodique a été initialement décrite par LaConti et al [7] elle a été attribuée à la réaction qui peut se produire entre l'oxygène qui a diffusé à travers la membrane suite à la perméabilité avec l'hydrogène qui a été chimisorbé sur les sites catalytiques du platine Pt.

Pour évaluer la durabilité d'une membrane de pile à combustible, un test de stabilité sur le long terme peut être utilisé. Cependant, cette méthode n'est pas pratique pour une application à grande échelle car elle est longue et coûteuse. Durant ces dernières années, plusieurs groupes de recherche se sont intéressés aux facteurs influençant la stabilité chimique des membranes PEM dans les conditions opératoires de la pile à combustible afin d'élaborer des protocoles de dégradations accélérées (AST, *Accelerated Stress Test*). Les AST se sont révélés être des outils précieux pour réduire considérablement l'étendue des expériences dans l'évaluation de la durée de vie ainsi que dans l'étude des mécanismes de dégradation [8–11].

Les techniques utilisées pour l'étude de la dégradation chimique accélérée de la membrane peuvent être classifiées comme des techniques en *in situ* ou *ex situ*. Les techniques *ex situ* comprennent la réaction de Fenton, dont le protocole et le mécanisme sont discutés dans les chapitres 1 et 3. Les procédures de dégradation accélérée *in situ* nécessitent une configuration de pile à combustible qui imite les conditions réelles de fonctionnement auxquelles est exposé l'assemblage membrane électrodes (AME). Pour le vieillissement *in situ*, l'objectif est d'accélérer la défaillance de l'AME par application de conditions particulières telles qu'une température élevée, une faible humidité relative, un fonctionnement en circuit ouvert, un faible débit d'hydrogène ou d'air et par des cyclages en température, en humidité relative, ou en charge électrique [9]. Selon le type de dégradation requis (chimique ou mécanique, ou les deux), différentes combinaisons de ces conditions peuvent être appliquées.

Dans le chapitre 1, on a décrit l'effet d'un élément de stress, tel que le passage d'un état hydraté à un état sec sur les propriétés mécaniques des membranes. L'application d'un cyclage en humidité relative est un moyen d'obtenir une dégradation accélérée, en l'absence de dégradation chimique, d'un assemblage

membrane-électrodes dans des conditions *in situ*. Ce protocole de dégradation accéléré a été utilisé par exemple par les chercheurs de General Motors, consistant en un cyclage entre 150 % et 0 % d'humidité relative à 80 °C sous air. Un protocole voisin a été développé par W. L. Gore [12]: fonctionnement de la pile à 0,2 A/cm<sup>2</sup> avec un cyclage entre 10 % et 44 % HR côté anode, et entre 4 % et 80 % côté cathode. Dans ces conditions, les assemblages avec des membranes perfluorosulfonées de l'état de l'art peuvent supporter plusieurs dizaines de milliers de cycles.

Dans des conditions de fonctionnement OCV, on observe une diminution progressive de la tension de cellule avec une augmentation simultanée du transfert des gaz au travers de la membrane (crossover), ce qui confirme le rôle essentiel de la perméation des gaz dans le processus de dégradation de l'assemblage [13]. La perméation des gaz augmente avec la température et la pression, ce qui en fait aussi des facteurs de stress dans les protocoles de dégradation accélérée. Pour les membranes comprises entre 10 et 30 µm, le transfert direct des gaz de part et d'autre de l'assemblage est un phénomène difficilement évitable. L'utilisation de membranes plus épaisses peut contribuer à diminuer la perméation des gaz, mais au dépend d'une augmentation de la résistance électrique. L'utilisation de renforts est aussi un moyen de diminuer la perméabilité de la membrane, tout en ouvrant la possibilité de diminuer son épaisseur.

Depuis les travaux d'Endoh et al [14]., le maintien en OCV est devenu une méthode courante d'étude des membranes dans des conditions de vieillissement accéléré. Elle a été utilisée en particulier au laboratoire dans les travaux de thèse sur la dégradation de membranes d'ionomère perfluorosulfoné (Nafion et Aquivion) de Marta Zaton (2014) [15,16]. Lorsqu'on se place dans les conditions du test de maintien en OCV, sans application de courant électrique, les gaz réactifs ne sont pas consommés et en principe aucune eau n'est produite [3,17–19]. Ainsi, la membrane est sujette à un environnement fortement oxydant du côté cathodique et fortement réducteur du côté anodique avec une augmentation de la concentration locale des gaz réactifs en surface de la membrane ce qui va entraîner l'augmentation de la perméation. Une perméabilité plus élevée peut conduire à la formation de peroxyde d'hydrogène. En effet, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est produit suite à la réaction de l'hydrogène et de l'oxygène lorsqu'un transfert gazeux important se produit à l'interface catalyseur

anode / membrane sous OCV. Une fois généré, le peroxyde d'hydrogène peut être facilement homolysé en radicaux peroxydes, qui attaquent le polymère dans sa chaîne principale [20,21].

L'analyse des données de la bibliographie montre que la durée de vie des assemblages dans les conditions de circuit ouvert dépend des conditions opératoires : température, pression, fonctionnement sous flux de gaz important ou flux réduit, degré d'hydratation des gaz, oxygène ou air à la cathode. Le mécanisme de dégradation dépend évidemment de ces conditions expérimentales, mais conduit dans tous les cas à la réduction de l'épaisseur de la membrane et l'apparition de perforations.

L'évolution de la dégradation au cours du temps peut être suivie par des mesures des taux d'émission du fluor dans l'eau recueillie aux niveaux des électrodes, par la mesure de perméabilité et par la vitesse de décroissance de la tension à l'abandon. La vitesse de dégradation dépend des degrés d'humidification de la température, de l'épaisseur de la membrane. Il est maintenant établi depuis les travaux de Borup *et al* [22]., confirmé au laboratoire par Marta Zaton [23], que la vitesse de dégradation et la perméabilité de la membrane dans les conditions d'OCV augmente lorsque le degré d'humidification est compris entre 20 et 60 % (Figure 5.4).

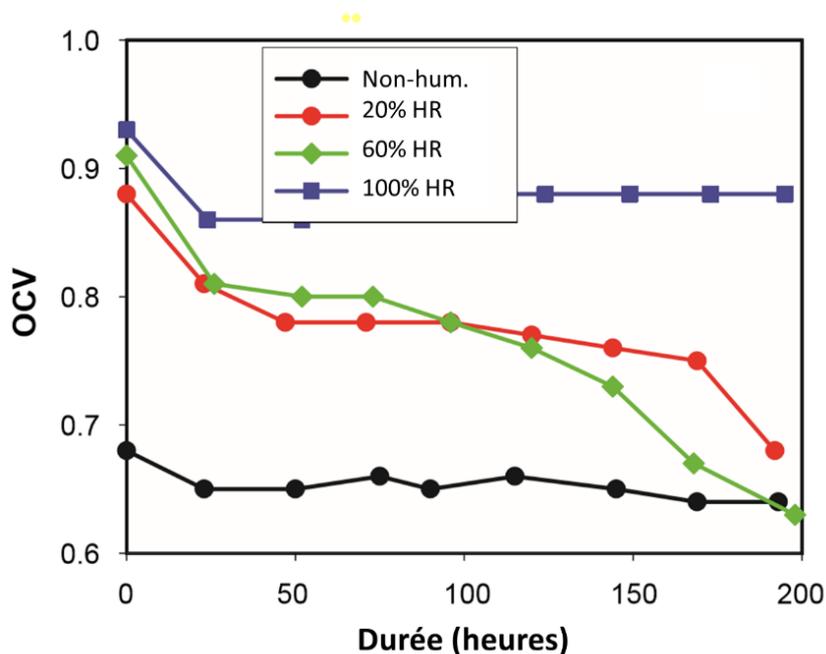


Figure 5 4. Effet de l'humidité relative sur la variation de l'OCV en fonction du temps pour des assemblages, membranes Nafion 212, 80 °C

Dans l'étude de la dégradation accélérée des assemblages qui va être décrite dans les pages suivantes, nous avons choisi une température de 90 °C et une humidité relative de 50 %[15].

- Mesures de perméabilité

On a déjà vu que la dégradation de la membrane s'accompagne d'une augmentation de la perméabilité aux gaz. Dans ces conditions, la séparation des gaz réactifs n'est plus assurée, ce qui entraîne une diminution des performances, et donne lieu à des processus de dégradation supplémentaires impliquant la membrane elle-même, et la couche catalytique. Le courant de fuite dû à la perméation de l'hydrogène est donc un paramètre utile pour caractériser le vieillissement de la membrane et la dégradation de l'assemblage.

Plusieurs techniques ont été développées pour mesurer la perméabilité à l'hydrogène (crossover). Pour obtenir les résultats les plus précis, les mesures en *in situ* sont devenues pratique courante. Elles peuvent impliquer des méthodes volumétriques [24], chromatographiques en phase gaz [25], spectrométrie de masse[26] , voltamétrie cyclique (CV), mesure à potentiel constant ou à balayage de

potentiel (LSV, linear sweep voltammetry)[27], méthode galvanostatique (galvanostatic charging method) [28]. Parmi ces méthodes, les méthodes voltamétriques sont les plus utilisées. Elles consistent à appliquer un potentiel entre l'électrode à hydrogène et l'électrode de travail alimentée en gaz neutre, ce qui revient dans une mesure *in situ* à remplacer l'oxygène d'une cathode d'une pile à combustible par de l'azote ou de l'argon. Dans la détermination du courant de fuite à potentiel constant qui a été utilisé dans ce travail, on considère que la courbe intensité-potentiel est contrôlée uniquement par la diffusion de l'hydrogène à travers la membrane, et que les autres contributions aux courants de fuite sont négligeables. Les différentes mesures électrochimiques ont été discutées dans un article récent [28].

## 5.2. Partie expérimentale

### 5.2.1. Préparation des assemblages membrane-électrodes

Les membranes développées dans le cadre de cette thèse et dans le projet COMEHTE, formées d'Aquivion de poids équivalent 830 g/mol, renforcées par des fibres de PBI contenant CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub>, ont été utilisées pour former deux types d'assemblages :

- Un assemblage associant la membrane à des électrodes à diffusion de gaz (assemblage 1)
- Un assemblage comprenant une membrane sur laquelle ont été déposées les couches actives correspondant aux deux électrodes et deux couches de diffusion (assemblage 2).

Assemblage 1 (AME1) : Il est constitué d'une membrane composite d'épaisseur 14 µm, deux électrodes commerciales, l'anode avec une charge en platine de 0,2 mg/cm<sup>2</sup> (20% de Pt sur carbone Vulcan), la cathode avec une charge en platine de 0,3 mg/cm<sup>2</sup> (40% Pt sur Vulcan) les couches de diffusion Sigracet 29BC comportent une couche microporeuse et PTFE (5 %) comme agent hydrophobe, l'épaisseur des couches des électrodes est de 235 µm et la résistance électrique 12 mOhm cm<sup>-2</sup>.

Les électrodes commerciales utilisées pour l'anode et la cathode sont constituées respectivement par 20 % et 40 % de platine sur un support de carbone Vulcan (Sigracet 29BC) d'une épaisseur moyenne de 235 µm et d'une porosité de 80 %. La couche de diffusion de gaz contient un agent hydrophobe à 5 %<sub>m</sub> en PTFE. La résistance électrique mesurée est de 12 milliohms cm<sup>2</sup>.

Les électrodes sont découpées à la taille de la monocellule de 8 cm<sup>2</sup> et pressées de part et d'autre de la membrane à 180 °C pendant 3 minutes, à 2 tonnes/ cm<sup>2</sup>.

Assemblage 2 (AME2) : Il a été réalisé à Symbio (Julie Andrez) dans le cadre du projet COMEHTE. La membrane Aquivion composite est d'épaisseur 14 µm. Les couches actives cathode et anode ont été déposées par pulvérisation de l'encre directement sur la membrane (catalyst coated membrane, CCM), 70% Pt/C (HSA) de Tanaka. Le ratio nafion/C utilisé est de 0.86. Les charges sont de 0,3 mg/cm<sup>2</sup> (anode) et 0,5 mg/cm<sup>2</sup> (cathode). Le pourcentage catalyseur/matière sèche est de 51,9 %. Les GDL proviennent de Freudenberg avec couche microporeuse.

Les assemblages ont été placés dans des cellules constituées de deux plaques monopolaires en graphite dans lesquelles sont gravés des canaux de distribution de gaz en serpentins, de surface 8 cm<sup>2</sup> pour la cellule utilisée pour l'AME1 et 25 cm<sup>2</sup> pour l'AME2.

### 5.2.2. Enregistrement des courbes de polarisation

Avant de mesurer les courbes de polarisation, une étape de conditionnement permet de stabiliser l'ensemble des composants de l'assemblage. Le contrôle de la cellule se fait sous flux de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> ou air, 100 % HR et 80 °C. Le courant est porté par palier à 0,4 A/cm<sup>2</sup> ou 0,5 A/cm<sup>2</sup> jusqu'à l'obtention d'un potentiel constant, et maintenu pendant 20 heures dans ces conditions.

Les bancs de test utilisés dans ce travail :

- Pour l'AME1, un équipement réalisé en laboratoire permettant le choix des gaz, le contrôle de la température, la pression, les coefficients stœchiométriques, l'humidité relative des gaz et le contrôle de température de la cellule, permettant l'utilisation de cellule jusqu'à 10 cm<sup>2</sup>. Les mesures sont réalisées sous flux de 150 cm<sup>3</sup>/min pour H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> et 500 cm<sup>3</sup>/min pour l'air.
- Pour l'AME2, un appareil Evaluator C10-LT de la société FuelCon permettant la caractérisation de cellules de 25 à 50 cm<sup>2</sup> avec contrôle du flux et d'humidification des gaz. Les conditions opératoires sont les suivantes : flux 450 cm<sup>3</sup>/min d'hydrogène et 1750 cm<sup>3</sup>/min d'air. Les conditions pour enregistrer les courbes de polarisation sont rassemblées dans le tableau 5.1.

**Tableau 5 1. Conditions expérimentales appliquées pour enregistrer les courbes de polarisation des AME 1 et AME 2**

Conditions	AME 1 1,5 bar		AME 2 1,5 bar	
	Anode	Cathode	Anode	Cathode
Gaz	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> / air	H <sub>2</sub>	air
Humidité relative	100 %	30 %	100 % 50 %	30 % 30 %
Flux (cm <sup>3</sup> /min)	150	150 / 500	450	1750

Pour l'enregistrement des courbes de polarisation, le potentiel de départ correspond à un courant nul (OCV). Un balayage en potentiel est réalisé à la vitesse de 1 mV/s

durant lequel les valeurs de courant sont mesurées et enregistrées jusqu'à ce que la tension de cellule atteigne 0,2 V, puis de 0,2 V à l'OCV à la même vitesse.

### 5.2.3. Spectroscopie d'Impédance Électrochimique

Les mesures de spectroscopies d'impédance sur les assemblages ont été réalisées sur un appareil Bio-Logic VMP3B-80 A pour les AME-GDE et AME-CCM dans un intervalle de fréquence 20 kHz - 0,1 Hz pour les différentes densités de courant 0,1/ 0,4 et 0,8 A/cm<sup>2</sup>, avec une amplitude d'oscillation de 10 mA/cm<sup>2</sup>.

### 5.2.4. Dégradation chimique accélérée de l'AME (AST : Accelerated Stress Test)

Le protocole de dégradation chimique accélérée (maintien à circuit ouvert) a été appliqué à deux types d'AME :

- L'AME1 dont la préparation est décrite dans la section 5.2.1.
- Un AME de référence comprenant une membrane d'Aquivion 830EW non renforcée (15 µm) préparé à des fins de comparaison.

Les mesures ont été réalisées avec une monocellule de 8 cm<sup>2</sup>, à 90 °C, et 30 % d'humidité relative. L'AME est maintenu à l'OCV et la tension de cellule est enregistrée en fonction du temps. La fin de vie de l'AME est considérée lorsque l'OCV atteint une valeur inférieure à 0,7 V.

### 5.2.5. Mesure de la perméabilité aux gaz

Les mesures de perméabilité ont été réalisées sur l'AME1 avant et après le protocole décrit en section 5.2.4. Les mesures sont réalisées à 80 °C et 30 % d'humidité relative du côté anodique et cathodique. Le gaz H<sub>2</sub> est injecté à l'anode et N<sub>2</sub> à la cathode. Trois mesures sont effectuées à différentes valeurs de pression 1,5 ; 2 et 2,5 bar. Un potentiel constant à 0,45 V est appliqué et le courant est mesuré jusqu'à l'obtention d'une valeur stable.

### 5.3. Résultats expérimentaux

#### 5.3.1. Mesures des caractéristiques IV et analyse des diagrammes SIE correspondants

L'analyse des courbes de polarisation obtenues pour l'AME1 et l'AME2 permet de suivre l'évolution des caractéristiques des assemblages en fonction de la nature des gaz à la cathode O<sub>2</sub> ou air, de la méthode de préparation des AME (GDE ou CCM), de l'effet de l'hydratation.

**Pour l'AME1** : les courbes ont été enregistrées sous dioxygène et air. L'utilisation d'O<sub>2</sub> permet de diminuer les problèmes de diffusion avec augmentation de la quantité d'O<sub>2</sub> disponible pour les sites actifs du catalyseur par rapport à l'utilisation de l'air, où l'azote recouvre partiellement les sites catalytiques et réduit l'activité du catalyseur. Cet effet est d'autant plus sensible que les caractéristiques de la couche active et des couches de diffusion (hydrophobicité, microporosité), ainsi que la géométrie des canaux de distribution de gaz, sont mal-adaptés à un fonctionnement sous air. Les courbes de polarisation pour l'AME1 sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>/air (anode 100% HR ; cathode 30% HR) est présentée sur la figure 5.5.

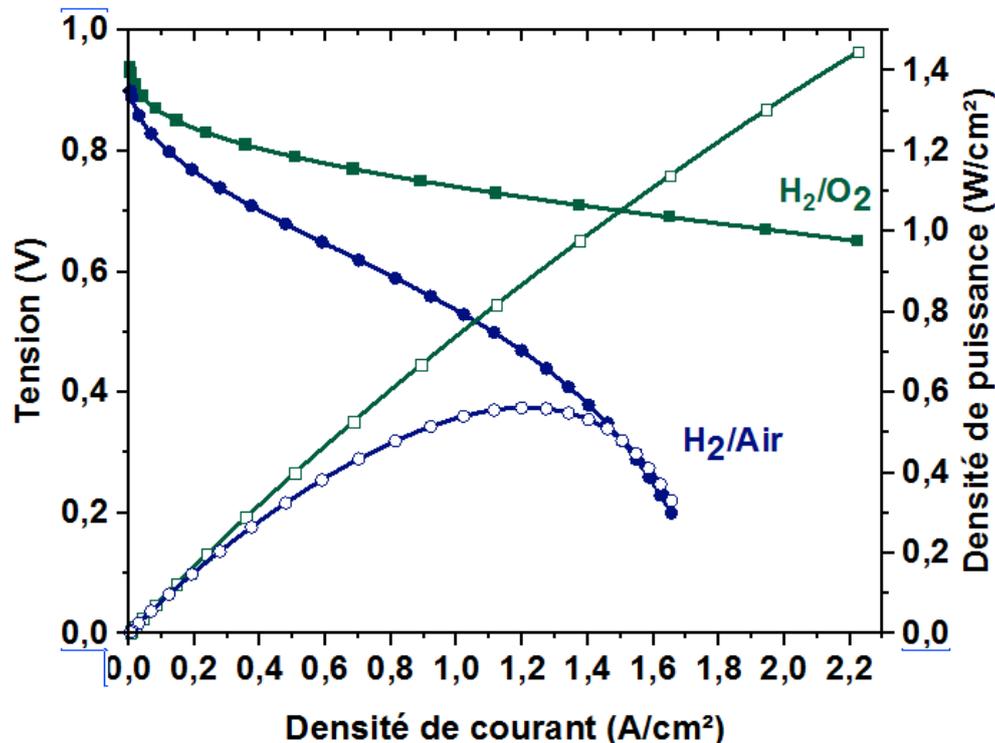
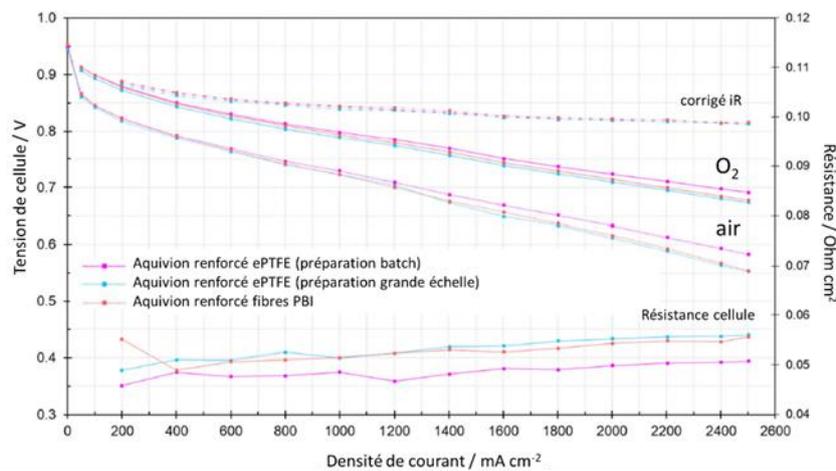


Figure 5.5. Courbes de polarisation et densité de puissance de l'AME1 avec la membrane Aquivion® 830EW + PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> à 80 °C, 1,5 bar, 100 %RH anode/ 30 %RH cathode sous H<sub>2</sub>/air et H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

Les performances enregistrées sous oxygène sont comparables à celles obtenues, dans des conditions différentes chez Johnson Matthey Fuel Cells, dans le cadre du projet européen VOLUMETRIQ pour des assemblages comprenant une membrane d'Aquivion renforcée par des fibres de PBI (ne comportant pas d'hallloysite modifiée) ou d'ePTFE, que l'on peut considérer comme parmi les plus avancés à l'heure actuelle pour l'application automobile. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5.6. Pour une densité de courant de 2 A/cm<sup>2</sup>, la tension obtenue est de 0,69 V (0,70 V pour les assemblages VOLUMETRIQ).

Stœchiométries : 1,5/1,6 (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) et 1,6/8,0 (H<sub>2</sub>/air). Assemblages (CCMs) réalisés Johnson Matthey Fuel Cells. Cellule 190 cm<sup>2</sup> de type NM5 ElringKlinger.



**Figure 5.6. Courbes de polarisation d'assemblages VOLUMETRIQ sous oxygène et air, 80 °C, anode 30% HR, cathode 50% HR, 2.5 bar, électrodes : 0,048 mg Pt/mg total).**

Par contre lorsque la cellule est alimentée en air, on observe une forte diminution de potentiel, sur tout l'intervalle des densités de courant, et plus particulièrement pour les densités de courant les plus élevées : pour 1 A/cm<sup>2</sup>, 0,56 V comparé à 0,77 V sous O<sub>2</sub>. Cela traduit d'importantes limitations dans la diffusion des espèces et du transport de matière, qui peut être dues aux propriétés texturales de la couche active, ou du caractère hydrophile ou hydrophobe de la couche de diffusion, mais

surtout, en ce qui concerne la cellule utilisée, la géométrie des canaux de distribution des gaz.

Les spectres d'impédance enregistrés à 0,1, 0,4 et 0,8 A/cm<sup>2</sup> sont présentés sur la figure 5.7.

n

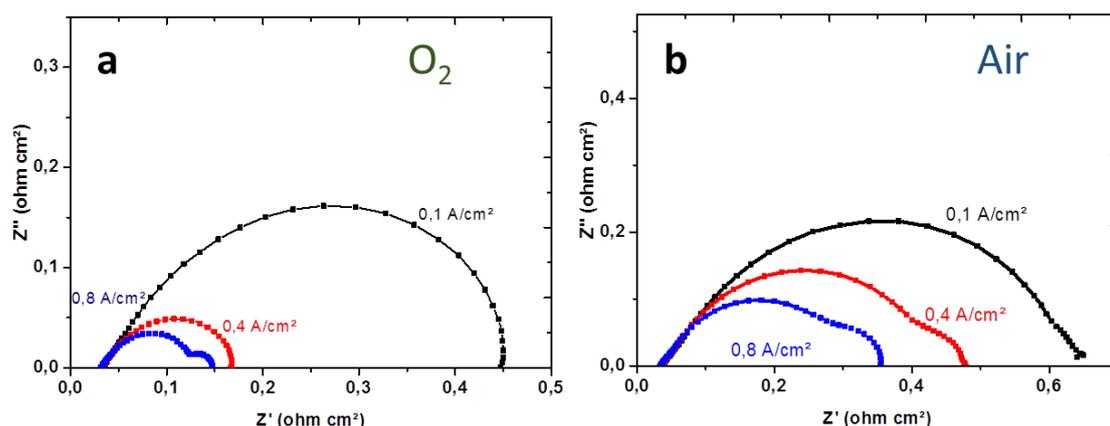


Figure 5.7. Diagrammes de Nyquist sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (a) et H<sub>2</sub>/air (b)

Les spectres enregistrés sont conformes à ceux habituellement obtenus pour des assemblages membrane électrodes lors de leur caractérisation en pile. Les diagrammes de Nyquist présentent un ou deux arcs de cercle associés, dont l'intersection avec l'axe des abscisses aux plus basses fréquences représente la résistance électrique globale de la cellule. A haute fréquence l'impédance à l'intersection avec l'axe des abscisses correspond à une résistance pure. Il s'agit des résistances en série (RHF) des éléments constituant la cellule, en particulier la membrane, les électrodes, les plaques monopolaires, les plaques terminales.

Les valeurs de RHF (appelées improprement « résistances ohmiques ») sont rassemblées dans le tableau 5.2. On note qu'elles présentent peu de différences entre les différentes conditions, air ou dioxygène, densité de courant, ce qui implique que la production d'eau à la cathode de l'AME1 n'a que peu d'influence sur l'état d'hydratation de la membrane.

**Tableau 5 2. Résistances ohmiques (RHF) des AME1 à différentes densités de courant sous H<sub>2</sub>/air et H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>**

J (A/cm <sup>2</sup> )	RHF-Air (Ω.cm <sup>2</sup> )	RHF-O <sub>2</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )
0,1	0,037	0,033
0,4	0,035	0,031
0,8	0,033	0,030

Le rayon des arcs des courbes d'impédance diminue fortement avec l'augmentation du courant débité, ce qui reflète essentiellement le comportement de la cathode. Sous oxygène, on observe à 0,1 A/ cm<sup>2</sup> un seul arc, qui correspond aux phénomènes de transfert de charge et à la capacité de double couche. A 0,8 A/ cm<sup>2</sup>, on observe un deuxième arc qui correspond aux difficultés de l'alimentation de la cathode due à la diffusion de l'oxygène. Lorsque la cathode est alimentée par de l'air, on observe la présence du deuxième arc de cercle correspondant aux limitation de transport de matière même à des densités de courant relativement faibles, telles que 0,1 A/ cm<sup>2</sup>, ce qui confirme les observations sur les courbes de polarisation.

**Pour l'AME2** : les mesures ont été réalisées dans des conditions « humide » (anode 100% HR ; cathode 30% HR) et en conditions « sèche » (anode 50% HR ; cathode 30% HR), la cathode étant alimentée en air. Les courbes de polarisations obtenues sont présentées sur la figure 5.8.

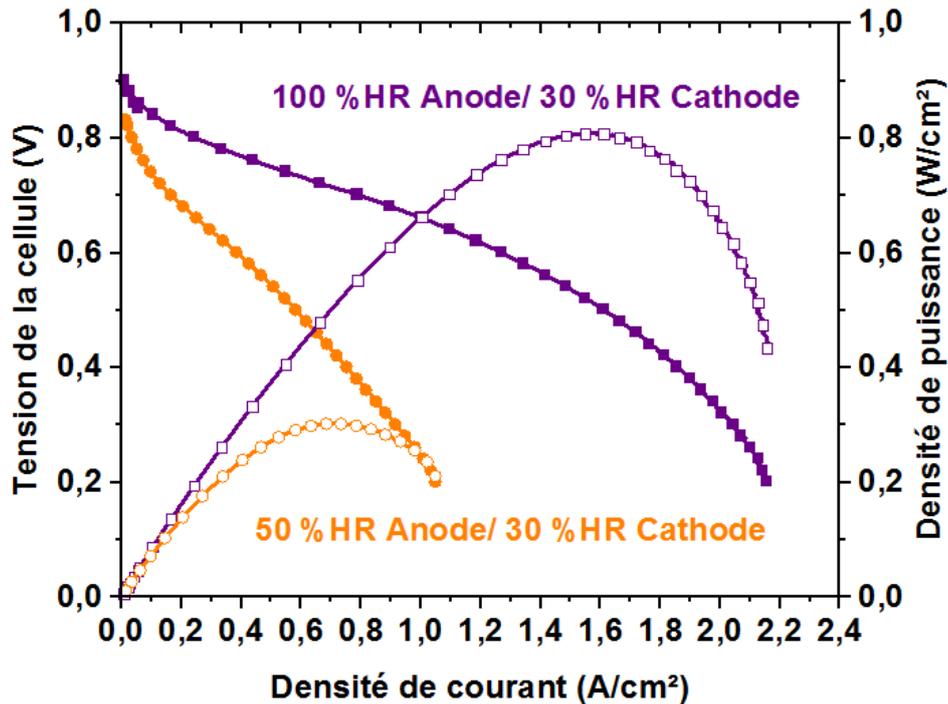
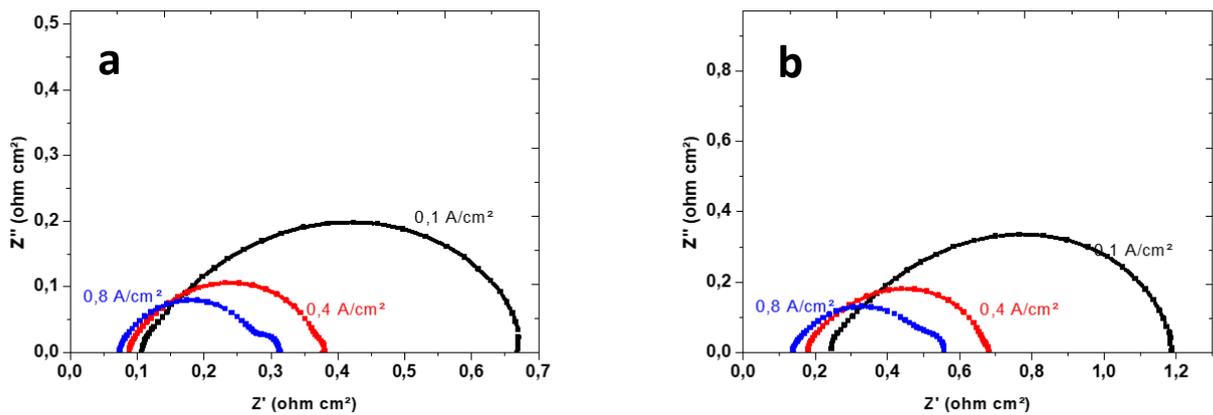


Figure 5.8. Courbes de polarisation et densité de puissance de l'AME2 avec la membrane Aquivion® 830EW + PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> à 80 °C, 1,5 bar, 100% HR anode/ 30% HR cathode (violet) et 50% HR anode / 30% HR cathode (Orange)

Dans les conditions « humide », aux faibles densités de courant, <0,2 A/cm<sup>2</sup>, la courbe de polarisation est comparable à celle obtenue pour l'AME1 dans les mêmes conditions d'hydratation (mais avec des électrodes et une cellule différentes). La chute de tension due au problème de transport de matière apparaît à des densités de courant plus élevées que ce que l'on observe pour l'AME 1 sous air.

Ces observations sur les courbes de polarisation sont confirmées par l'analyse des diagrammes de la figure 5.9 où le second cercle associé à l'impédance de diffusion de concentration n'apparaît clairement que sur les spectres enregistrés à 0,8 A/ cm<sup>2</sup> dans le cas de l'AME2.



**Figure 5.9. Diagrammes de Nyquist 100% HR anode et 30% HR cathode (a) et 50% HR anode et 30% HR cathode (b)**

La résistance haute fréquence (RHF) est relativement élevée (Tableau 5.3), et surtout, elle varie de façon significative avec la densité de courant, ce qui provient probablement de l'humidification de la membrane ou de l'ionomère présent à cathode par l'eau produite par la réaction électrochimique. On doit noter que les valeurs de RHF obtenues avec l'AME1 sont au moins deux fois moins élevées que celles obtenues avec l'AME2, alors que les deux assemblages ont été réalisés avec des membranes similaires. Cela pourrait indiquer que l'influence de l'hydratation sur la résistance haute fréquence provient des autres composants de l'assemblage et de la gestion de l'eau dans l'électrode : ionomère dans la couche active ou le caractère hydrophile/hydrophobe de la couche de diffusion.

**Tableau 5.3. Résistances haute fréquence (RHF) AME2 à différentes densités de courant sous H<sub>2</sub>/air à 100% HR anode – 30% HR cathode et 50% HR anode – 30% HR cathode.**

J (A/cm <sup>2</sup> )	RHF (Ω.cm <sup>2</sup> ) (100 %A – 30 %C)	RHF (Ω.cm <sup>2</sup> ) (50 %A – 30 %C)
0,1	0,106	0,24
0,4	0,088	0,18
0,8	0,073	0,137

Cette influence de l'hydratation sur les caractéristiques de l'assemblage est encore plus manifeste dans les mesures réalisées dans des conditions sèches, où l'on

observe une diminution notable des performances de l'AME (densité de puissance maximum 3 fois moins élevée que dans les conditions humides). Le passage de 100 % à 50 % HR à l'anode conduit à un doublement de la résistance à haute fréquence (Tableau 5.3), la diminution de l'humidité relative à l'anode affecte aussi les autres résistances de polarisation, comme l'on peut observer sur les spectres d'impédance de la figure 5.9.

### 5.3.2. Mesures de la perméabilité aux gaz

Afin de déterminer l'effet des nanofibres sur la perméabilité à l'hydrogène, deux types d'assemblages ont été préparés et les courants de fuite ont été mesurés par une méthode électrochimique à potentiel constant décrite dans le paragraphe 5.2.7. Les mesures ont été réalisées sur un assemblage AME1 avec une membrane composite renforcée Aquivion-PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> et un assemblage de référence AME0 comportant une membrane Aquivion 830 EW non-renforcée (15 µm d'épaisseur), préparé suivant le même protocole. L'hydrogène arrivant à l'anode est ainsi oxydé en appliquant un potentiel électrique supérieur à 0,2 V. Le courant généré est mesuré. Plus le transfert d'hydrogène entre l'anode et la cathode sera important, plus la densité de courant sera élevée. Les mesures ont été réalisées à différentes valeurs de pression 1,5 ; 2 et 2,5 bar. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5.10.

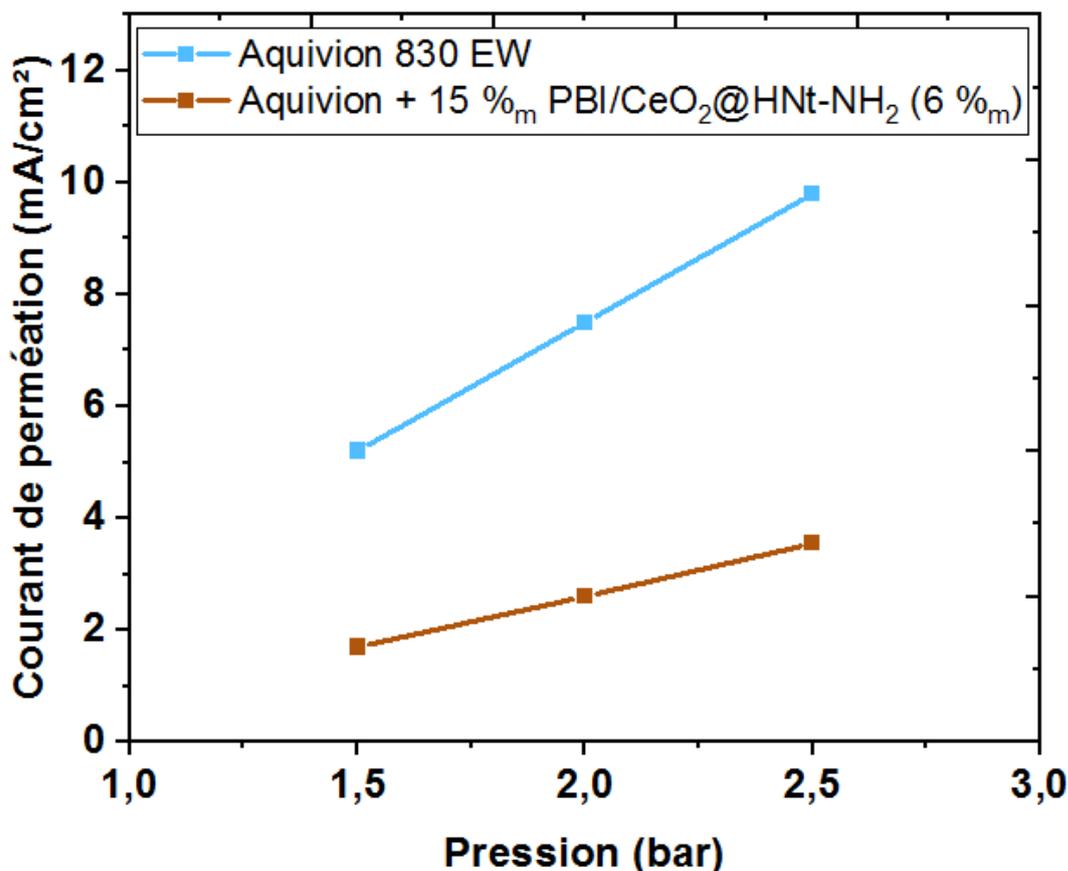


Figure 5 10. Densité de courant en fonction de la pression à 1,5 ; 2 et 2,5 bar de l'AME0 (Aquivion 830 EW) et de l'AME1 (Aquivion-PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub>)

La densité de courant varie de façon presque linéaire avec la pression pour les deux assemblages. Ce résultat est attendu car la perméation de l'hydrogène est un processus à diffusion contrôlée. Si l'on considère que le courant de fuite mesuré provient essentiellement de la perméation de l'hydrogène, le flux de perméation peut être calculé à partir de la loi de Faraday

$$\phi_{H_2} = j / nF$$

Où  $\phi_{H_2}$  est la densité de flux molaire exprimée en mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, calculée à partir de la densité de courant  $j$ , la constante de Faraday et  $n$ , le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'oxydation. En général le courant et donc le flux de perméation augmente linéairement avec la pression partielle d'hydrogène, la différence de

pression totale ayant peu d'influence sur la perméation, ce qui est une caractéristique des membranes perfluorosulfonées [29,30].

La perméabilité à l'hydrogène,  $\varepsilon_{H_2}$ , peut être obtenue à partir du flux molaire de perméation

$$\varepsilon_{H_2} = \phi_{H_2} \cdot e/p_{H_2}$$

Où  $e$  est l'épaisseur de la membrane, et  $p_{H_2}$  la pression partielle d'hydrogène. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 5.4.

**Tableau 5 4. Flux de perméation perméabilité à l'hydrogène et calculée pour les membranes Aquivion 830EW et Aquivion 830EW + PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub>**

Membrane	Pression totale bar	$j$ mA cm <sup>-2</sup>	$\phi_{H_2} \cdot 10^8$ mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	$\varepsilon_{H_2} \cdot 10^{11}$ mol cm cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup>
Aquivion EW 830	1,5	5,2	2,7	2,8
	2,0	7,5	3,9	2,9
	2,5	9,8	5,1	3
Aquivion EW 830 + PBI/CeO <sub>2</sub> @HNt-NH <sub>2</sub>	1,5	1,7	0,9	0,8
	2,0	2,6	1,3	0,9
	2,5	3,5	1,8	1,0

Une perméabilité moyenne de  $2,9 \cdot 10^{-11}$  mol cm cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> est calculée pour l'Aquivion EW 830. Dans les mêmes conditions (80 °C, 30% HR), la perméabilité à l'hydrogène du Nafion de poids équivalent 1100 g mol<sup>-1</sup> est de  $2,6 \cdot 10^{-11}$  mol cm cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>[29]. Il est généralement observé qu'une diminution de poids équivalent conduit à une augmentation de la perméabilité. Par exemple, pour un PFSA de poids équivalent 700 g mol<sup>-1</sup>, la perméabilité à 80 °C, 30% HR, se situe autour de  $3 \cdot 10^{-11}$  mol cm cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> [31]. On devrait attendre une valeur plus élevée de la perméabilité pour l'Aquivion 830 si on la compare à Nafion 1100, ce qui est le cas.

L'introduction du renfort de fibres de PBI contenant l'hallloysite fonctionnalisée conduit à une diminution considérable de la perméabilité de la membrane. La perméabilité de la membrane renforcée est environ trois fois moins élevée que celle des membranes sans renfort réalisées avec le même ionomère (respectivement  $0,9 \cdot 10^{-11}$  mol cm cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> et  $2,7 \cdot 10^{-11}$  mol cm cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> à 2,0 bar de pression totale). Cette perméabilité significativement plus faible des membranes renforcées

par rapport aux membranes d'Aquivion non-renforcées a certainement une influence importante en ralentissant les processus de dégradation chimique des assemblages, et doit permettre, de ce fait, une augmentation considérable de leur durée de vie.

### 5.3.3. Etude de la dégradation chimique accélérée en test de maintien en circuit ouvert (OCV hold)

Afin d'étudier l'effet de la présence des nanofibres composites PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (0,5 %<sub>mol</sub> de Ce/HSO<sub>3</sub>) sur la stabilité chimique, les deux assemblages AME0 et AME1 ont été soumis à un test de dégradation chimique accéléré : le maintien en circuit ouvert. Les conditions choisies, 90 °C et 30 % HR, sont celles qui permettent d'obtenir un vieillissement accéléré des assemblages. L'évolution de l'OCV au cours du temps a été enregistrée et les mesures obtenues sont présentées sur la figure 5.11.

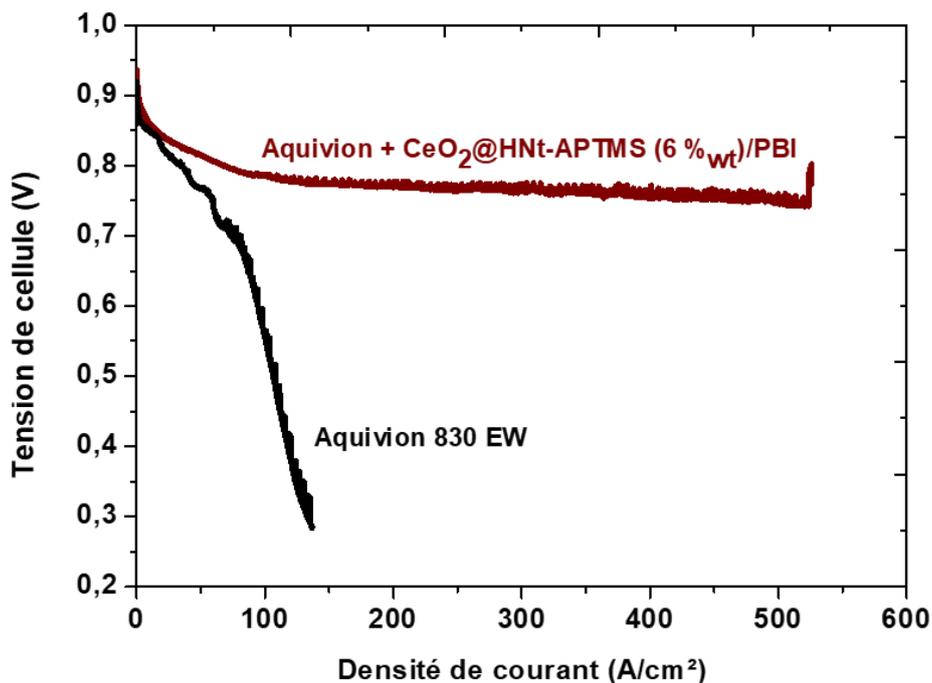


Figure 5 11. Evolution de l'OCV en fonction du temps pour les AME1 (Aquivion® + CeO<sub>2</sub>@HNt-APTMS/PBI) (rouge) et (AME0 Aquivion® 830 EW) (noir) à 90 °C et 30 % HR

Les tensions à l'abandon au début du test sont 0,920 et 0,945 V respectivement pour les AME0 et AME1. On observe au cours des 25 premières heures pour les deux assemblages, une diminution rapide de la tension pour atteindre une valeur de 0,84 V. Au-delà de 25 heures, les deux assemblages se comportent de façon différente : on observe une dégradation particulièrement rapide de l'assemblage de référence AME0 avec une décroissance de l'OCV de 2,9 mV/h, atteignant 0,7 V après 80 heures. Au-delà de 80 heures, la décroissance de la tension s'accélère, confirmant la fin de vie de l'assemblage. Ces observations sont cohérentes avec les résultats obtenus dans des conditions similaires par Marta Zaton sur les assemblages avec les membranes Aquivion 790 EW de 30 µm d'épaisseur (120 heures de durée de vie) et de Radice et *al.*[32], pour des assemblages d'Aquivion 790 EW de 50 µm d'épaisseur (210 heures de durée de vie), et d'Aquivion 870 EW de 70 µm d'épaisseur (350 heures de durée de vie). L'ensemble de ces résultats illustrent l'effet de l'épaisseur des membranes et du poids équivalent de l'ionomère sur la durée de vie des membranes. Pour l'assemblage AME1 réalisé avec la membrane renforcée Aquivion® + CeO<sub>2</sub>@HNt-APTMS/PBI, on observe une décroissance assez rapide de la tension à l'abandon jusqu'à environ 70 h, puis un régime de décroissance linéaire dans lequel la vitesse de décroissance de l'OCV se stabilise autour de 0,06 mV/h jusqu'à la fin du test, après 500 heures.

Il a été montré par Kundu et *al.* [33] qu'il est possible de distinguer deux phénomènes au cours d'un test OCV : Une dégradation réversible de l'AME correspondant à une diminution rapide mais réversible de l'OCV qui survient durant les premières heures du test (en général les 50 premières heures) et une phase de dégradation irréversible qui, elle, correspond à une diminution plus lente mais définitive de l'OCV. La diminution réversible du potentiel de l'AME au début du test a été attribuée à la présence de l'eau produite lors des phases de break-in et de l'enregistrement des courbes de polarisation avant le test OCV. En effet, la production de l'eau a engendré un gonflement de la membrane améliorant de ce fait ses performances et donnant lieu à un OCV de départ élevé. La diminution du potentiel observée durant les premières heures de 4,2 mV/h correspond à une phase d'évacuation de l'excès d'eau dans la membrane et un retour à l'équilibre du système.

Dans le cas de l'AME1, avec membranes composites renforcées, on peut considérer que la diminution de tension réversible se situe entre 0 et 25 h, au-delà intervient une

phase de diminution irréversible du potentiel que l'on peut évaluer, dans l'intervalle 25-500 heures, à 90 mV.

A la fin du test, au bout de 500 h, les caractéristiques IV ainsi que les mesures d'impédances ont été réalisées sur l'AME1 (membrane composite renforcée) et comparées aux mesures obtenues avant le test (BOT), et les résultats sont présentés sur la figure 5.12.

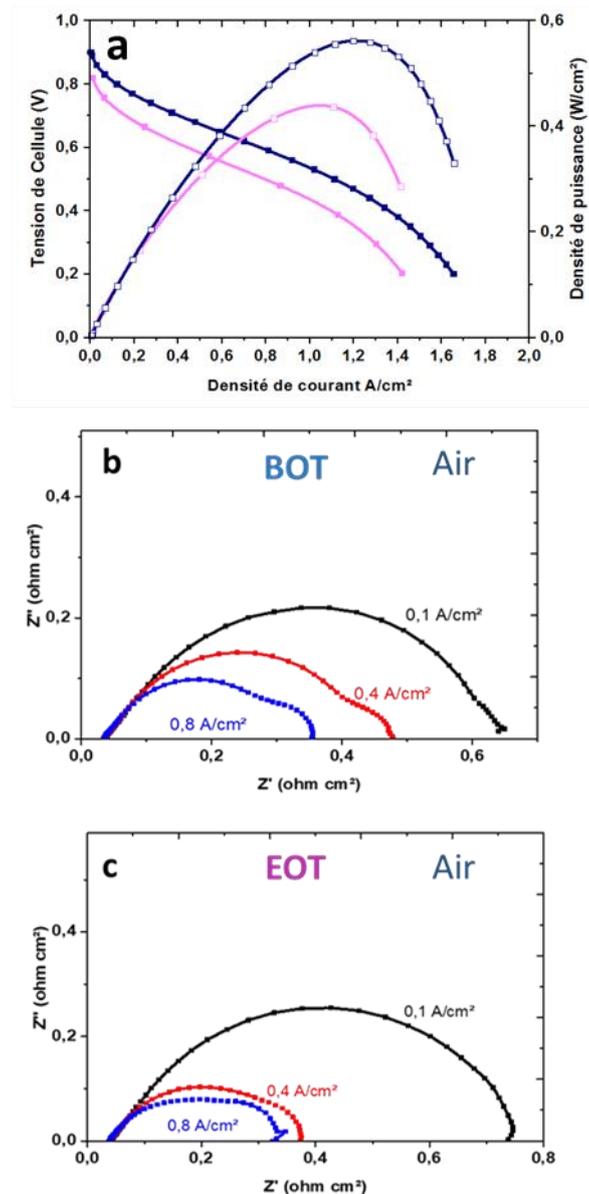


Figure 5 12. Courbes de polarisation et densité de puissance de l'AME1 avec la membrane Aquivion® 830EW + PBI/ $CeO_2@HNt-NH_2$  à 80 °C, 1,5 bar, 100 %HR anode/ 30 %HR cathode sous  $H_2$ /air en début de test (bleu) et fin de test (rose)(a) et diagrammes de Nyquist à 100 %HR anode et 30 %HR cathode en début de test (BOT) (b) et fin de test (EOT) (c)

La courbe de polarisation obtenue à la fin du test OCV présentée sur la figure 5.12 (a) à la même allure que la courbe obtenue avant le test avec un décalage de 90 mV (0,90 V en BOT et 0,81 V en EOT) correspondant à la perte de tension irréversible constatée après 500 h de test de dégradation accélérée. Les diagrammes d'impédance enregistrés après 500 heures de test sont présentés sur la figure 5.12 (c). La différence la plus marquante est observée sur le diagramme de Nyquist enregistré à 0.1A/cm<sup>2</sup> (EOT) où la résistance de transfert de charge est significativement plus élevée que celle obtenue avant la période de dégradation accélérée (BOT), puisqu'on passe de 0,65 Ω.cm<sup>2</sup> en BOT à 0,73 Ω.cm<sup>2</sup> en EOT. Cette augmentation de la résistance de transfert de charge indique probablement une modification de la couche catalytique. La dissolution et la reprecipitation du platine à des tensions comprises entre 0,7 et 1 V sont des phénomènes généralement observés dans le cas de maintien à l'OCV. Il s'ensuit une détérioration de la couche active avec une diminution de l'activité catalytique. Si on considère les résistances à haute fréquence, on observe peu de variation en fonction de la densité de courant, on note seulement une très légère augmentation de 0,005 Ω.cm<sup>2</sup> à la fin du test. Cette différence n'est pas suffisamment élevée pour qu'on en tire des conclusions sur l'état de la membrane, puisque d'autres éléments de l'assemblage sont peut-être en cause. Les informations sur l'état de la membrane peuvent, par contre, être obtenues à partir de la mesure du courant de perméation de l'hydrogène. Ces mesures ont été réalisées en fin de test, après 500 heures, à différentes pressions, et comparées aux mesures similaires réalisées sur l'assemblage avant le test (Figure 5.13).

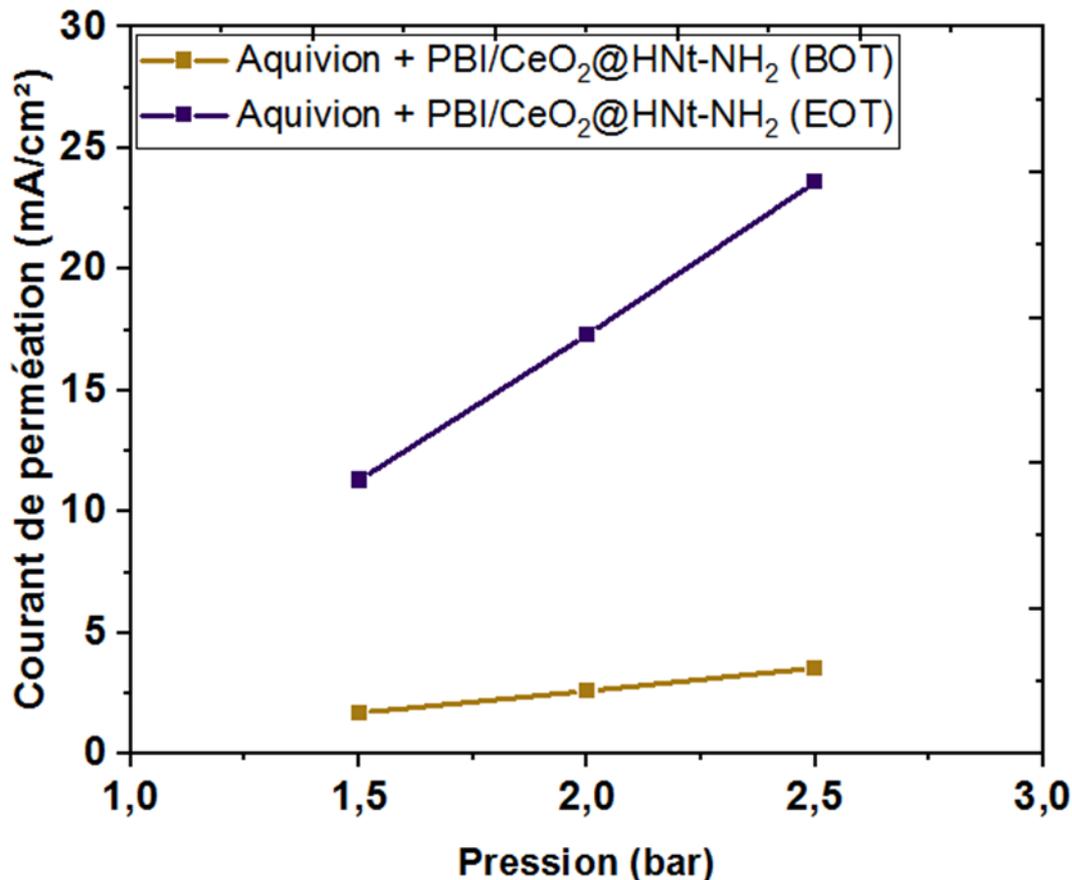


Figure 5 13. . Courant de perméation à  $H_2$  en fonction de la pression à 1,5 ; 2 et 2,5 bar de l'AME1 avec des membranes composites renforcées Aquivion®-PBI/ $CeO_2@HNt-NH_2$  avant le test OCV (BOT) et après le test OCV (EOT)

On constate une augmentation de la perméation de la membrane, puisque le courant de perméation en fin de test est de  $12 \text{ mA/cm}^2$  à 1,5 bar, ce qui représente une perméation environ 6 fois supérieure à celle mesurée avant le test. Bien que considérablement ralentie par la présence du renfort et des pièges à radicaux, la dégradation de la membrane au cours du test de vieillissement accéléré s'est traduite par une diminution de l'épaisseur ou l'apparition de microfissures, mais qui n'ont pas conduit à la perforation de la membrane. Cependant, la diminution de la tension de cellule occasionnée par le transfert direct de l'hydrogène au travers de l'assemblage, ne peut pas être considérée comme la source principale de la perte des performances observées sur la courbe de polarisation. Comme on a vu, cette diminution de performance provient essentiellement de la dégradation de la couche active due à la dissolution et à la reprécipitation des particules de platine aux

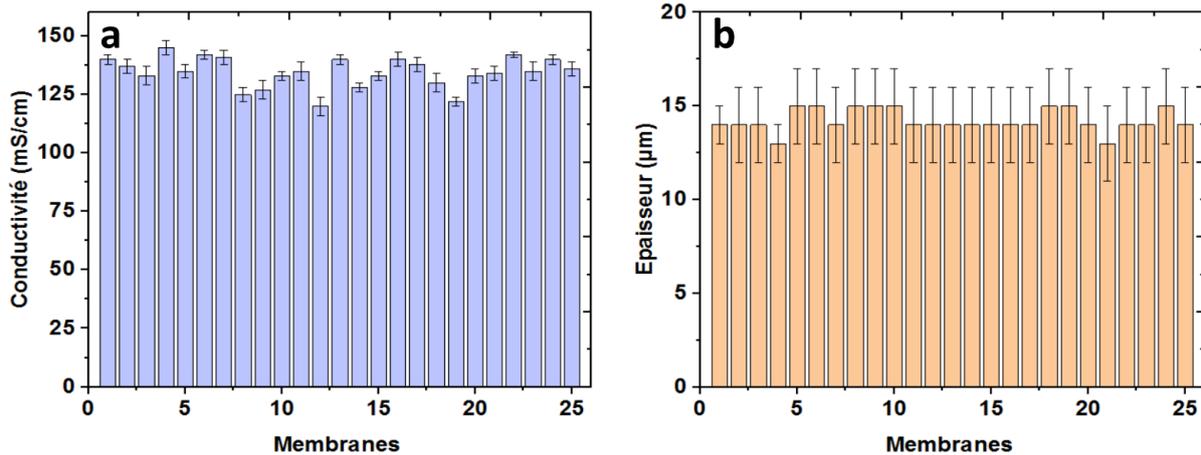
tensions de cellule élevées. On peut considérer à partir de l'ensemble de ces résultats que la présence de renfort de nanofibres composites PBI/CeO<sub>2</sub>@HNT-NH<sub>2</sub> (0,5 mol% de Ce/HSO<sub>3</sub>) a été efficace en ralentissant la dégradation chimique de la membrane, puisque la durée de vie dans ces conditions de dégradation accélérée a été considérablement augmentée, le test ayant été arrêté avant la fin de vie de l'assemblage. Ce type de membrane a été retenu pour la réalisation des assemblages devant être introduits dans un stack de 20 cellules dans le cadre du projet COMEHTE.

#### **5.4. Mise à l'échelle des membranes pour une étude en stack**

Dans le cadre du projet COMEHTE, les membranes composites renforcées Aquivion® 830 EW + 15 %<sub>m</sub> nanofibres PBI/ 6%<sub>m</sub> CeO<sub>2</sub>@HNT-NH<sub>2</sub> (0,5 %<sub>mol</sub> Ce/HSO<sub>3</sub>) ont été sélectionnées pour une étude en stack de 20 cellules et une surface active de 170 cm<sup>2</sup>, destiné à être caractérisé à ARMINES-PERSEE.

La mise en œuvre des membranes étant un processus assez difficile il a fallu réaliser plus de 58 membranes afin d'obtenir, après contrôle, 25 membranes possédants des caractéristiques et des propriétés homogènes soit un taux de succès de 43 %.

Les distributions en épaisseur et conductivité protonique des 25 membranes sont présentées sur la figure 5.14.



**Figure 5 14. (a) conductivités protoniques (b) épaisseurs des membranes composites renforcées Aquivion® 830 EW + 15 %<sub>m</sub> nanofibres PBI/ 6%<sub>m</sub> CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub>**

Les surfaces des membranes préparées varient entre 250 et 490 cm<sup>2</sup> avec une épaisseur moyenne à  $14 \pm 2$  µm. La conductivité protonique dans le plan varie entre 125 et 145 mS/cm avec une conductivité moyenne à 130 mS/cm à 80 °C/100 % HR.

Les membranes préparées ont été envoyées à Symbio afin de préparer les assemblages par le procédé CCM suivant le même protocole utilisé pour les AME2 (25 cm<sup>2</sup>) avec le même taux de chargement en platine de 0.3-0.5 mg/cm<sup>2</sup>. La figure 5.15 montre une photo du stack monté à Symbio avec les 20 cellules AME2 avec les membranes composites renforcées Aquivion® 830 EW + 15 %<sub>m</sub> nanofibres PBI/ 6%<sub>m</sub> CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub>.



**Figure 5 15. Photo du stack du projet COMEHTE avec 20 cellules de 170 cm<sup>2</sup> des AMEs Aquivion® 830 EW + 15 % nanofibres PBI/ 6%<sub>m</sub> CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub>**

## 5.5. Conclusions

Dans ce chapitre, deux types d'assemblage ont été décrits avec les membranes composites renforcées Aquivion® 830 EW + 15 %<sub>m</sub> nanofibres PBI/ 6%<sub>m</sub> CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (0,5 %<sub>mol</sub> de Ce/HSO<sub>3</sub>) : un premier assemblage (AME1) avec des électrodes commerciales d'une surface active de 8 cm<sup>2</sup> et un deuxième AME (AME2) préparé par le procédé CCM par Symbio dans le cadre du projet COMEHTE, d'une surface active de 25 cm<sup>2</sup>.

Pour l'AME1, les caractéristiques IV ainsi que les spectres d'impédances ont été mesurés sous H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>/air à 80°C, 100% HR anode et 30% HR cathode. D'excellentes performances sous oxygène ont été obtenues comparables à ceux du projet européen VOLUMETRIQ pour des assemblages comprenant une membrane d'Aquivion renforcée par des fibres de PBI (ne comportant pas d'hallloysite modifiée) ou d'ePTFE, que l'on peut considérer comme parmi les plus avancés à l'heure actuelle pour l'application automobile. Sur les diagrammes SIE, on observe une résistance à haute fréquence particulièrement peu élevée qui varie peu avec la densité de courant, ce qui confirme la conductivité élevée des membranes et la qualité des interfaces membrane-électrodes.

Pour l'AME2, les caractéristiques IV et les mesures SIE ont été réalisées sous différentes conditions d'humidité relative à 100% anode / 30% cathode (conditions humides) et 50% anode / 30% cathode (conditions sèches). Dans les conditions « humide », aux faibles densités de courant, <0,2 A/cm<sup>2</sup>, la courbe de polarisation est comparable à celle obtenue pour l'AME1 sous air dans les mêmes conditions d'hydratation (mais avec des électrodes et une cellule différentes). Par contre, dans les mesures réalisées dans les conditions « sèches », on observe une diminution notable des performances de l'AME (densité de puissance maximum trois fois moins élevée que dans les conditions « humides »).

L'effet de la présence de 15 %<sub>m</sub> des nanofibres composites PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> sur la perméabilité aux gaz ainsi que la durabilité dans un test de dégradation accélérée (maintien à OCV) a été étudié. Les caractérisations ont été réalisées sur l'AME1, à 90 °C et 30% HR. La présence du renfort de nanofibres a permis de réduire la perméabilité aux gaz de 70% par rapport à une membrane Aquivion de référence de même épaisseur. Les résultats du test sur l'assemblage de référence a révélé une

dégradation de la membrane au bout de 80 h. En revanche, pour la membrane renforcée, on remarque une stabilisation de l'OCV à partir de 100 h avec une pente de 0,06 mV/h et un OCV en fin de test (EOT) de 0,745 V. Le test a été arrêté à 500 h, avant la fin de vie de l'assemblage. Une caractérisation de l'assemblage a été réalisée à la fin du test OCV. La courbe de polarisation obtenue à la fin du test OCV (EOT) à la même allure que la celle obtenue en début de test (BOT) avec une diminution au niveau de l'OCV de départ de 90 mV (0,90 V en BOT et 0,81 V en EOT) correspondant à une perte de tension irréversible qui a été attribué à une dégradation de la couche active, ce qui est confirmé par la spectroscopie d'impédance électrochimique, qui a montré une augmentation significative de la résistance de transfert de charge.

La dégradation de la membrane se manifeste par une augmentation de la perméation de la membrane, puisque le courant de perméation en fin de test est de 12 mA/cm<sup>2</sup> à 1,5 bar, ce qui représente une perméation environ 6 fois supérieure à celle mesurée avant le test. Bien que considérablement ralentie par la présence du renfort et des pièges à radicaux, la dégradation de la membrane au cours du test de vieillissement accéléré s'est traduite par une diminution de l'épaisseur ou d'apparition de microfissures, mais qui n'ont pas conduit à la perforation de la membrane. L'ensemble de ces résultats confirme que la présence de renfort de nanofibres composites PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (0,5 mol% de Ce/HSO<sub>3</sub>) a été efficace en ralentissant la dégradation chimique de la membrane, puisque la durée de vie dans ces conditions de dégradation accélérée a été considérablement augmentée.

## 5.6. Références bibliographiques

- [1] J.Y. Chang, Y. Der Kuan, S.M. Lee, Experimental investigation of a direct methanol fuel cell with Hilbert fractal current collectors, *J. Chem.* 2014 (2014). doi:10.1155/2014/371616.
- [2] J.E.. Randles, Kinetics of rapid electrodes reactions, *Discuss. Fraday. Soc.* 1 (1947) 11–19.
- [3] L. Wen, D. Zuckerbrod, In-situ detection of hydrogen peroxide in PEM fuel cells, *Proc. - Electrochem. Soc. PV 2004-21* (2004) 492–502. doi:10.1149/200421.0492pv.
- [4] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 5746–5753. doi:10.1016/j.electacta.2006.03.008.
- [5] K. Teranishi, K. Kawata, S. Tsushima, S. Hirai, Degradation mechanism of PEMFC under open circuit operation, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) 475–477. doi:10.1149/1.2266163.
- [6] E.C.S. Transactions, T.E. Society, H<sub>2</sub> O<sub>2</sub> Formation under Fuel-cell Conditions Cheng Chen, *Fuel Cell.* 11 (2007) 1127–1137.
- [7] A.B. LaConti, M. Hamdan, R.C. McDonald, Mechanisms of membrane degradation, *Handb. Fuel Cells.* (2010). doi:10.1002/9780470974001.f303055.
- [8] N. Macauley, A.S. Alavijeh, M. Watson, J. Kolodziej, M. Lauritzen, S. Knights, G. Wang, E. Kjeang, Accelerated Membrane Durability Testing of Heavy Duty Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F98–F107. doi:10.1149/2.0671501jes.
- [9] S. ZHANG, X. YUAN, H. WANG, W. MERIDA, H. ZHU, J. SHEN, S. WU, J. ZHANG, A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy.* 34 (2009) 388–404. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.10.012.
- [10] D. Pierpont, M. Hicks, T. Watschke, P. Turner, Accelerated Testing and Lifetime Modeling for the Development of Durable Fuel Cell MEAs, *ECS Trans.*

- 1 (2006) 229–237. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [11] M.J. Heneka, E. Ivers-Tiffée, ACCELERATED LIFE TESTS FOR FUEL CELLS, ECS Trans. 1 (2006) 377–384.
- [12] W. Liu, M. Crum, Effective testing matrix for studying membrane durability in PEM fuel cells: part 1. Chemical durability, ECS Trans. 3 (2006) 531–540.
- [13] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells, Electrochim. Acta. 51 (2006) 5746–5753.
- [14] E. Endoh, S. Honmura, S. Terazono, H. Widjaja, Y. Takimoto, Degradation study of MEA for PEMFC under low humidity conditions, Proc. - Electrochem. Soc. PV 2004-21 (2004) 363–369. doi:10.1149/200421.0363pv.
- [15] M. Zatoń, J. Rozière, D.J. Jones, Mitigation of PFSA membrane chemical degradation using composite cerium oxide-PFSA nanofibres, J. Mater. Chem. A. 5 (2017) 5390–5401. doi:10.1039/c6ta10977b.
- [16] M. Zaton, D. Jones, J. Rozière, I. Charles, G. Aggregates, E. Materials, Mitigation of PEM Fuel Cell Electrolyte Degradation with Metal Oxide/Nafion Nanofiber Interlayers, 61 (2014) 15–23.
- [17] T.A. Aarhaug, A.M. Svensson, Degradation Rates of PEM Fuel Cells Running at Open Circuit Voltage, in: ECS Trans., ECS, 2006: pp. 775–780. doi:10.1149/1.2356197.
- [18] A. Ohma, S. Suga, S. Yamamoto, K. Shinohara, Membrane Degradation Behavior during Open-Circuit Voltage Hold Test, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) B757. doi:10.1149/1.2741129.
- [19] V.O. Mittal, H.R. Kunz, J.M. Fenton, Membrane Degradation Mechanisms in PEMFCs, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) B652. doi:10.1149/1.2734869.
- [20] M. Zatoń, J. Rozière, D.J. Jones, Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: A review, Sustain. Energy Fuels. 1 (2017) 409–438. doi:10.1039/c7se00038c.

- [21] M. Danilczuk, F.D. Corns, S. Schlick, Visualizing chemical reactions and crossover processes in a fuel cell inserted in the esr resonator: Detection by spin trapping of oxygen radicals, nafion-derived fragments, and hydrogen and deuterium atoms, *J. Phys. Chem. B.* 113 (2009) 8031–8042.  
doi:10.1021/jp901597f.
- [22] R. Borup, J. Davey, H. Xu, A. Ofstad, F. Garzon, J. Marcinkoski, PEM Fuel Cell Durability : 2008 DOE annual progress report, 2008.
- [23] M. Zaton, dégradation de membranes perfluorosulfonées de pile à combustible et développement d'approches de remédiation ., Université de montpellier, 2014.
- [24] T. Sakai, H. Takenaka, N. Wakabayashi, Y. Kawami, E. Torikai, Gas Permeation Properties of Solid Polymer Electrolyte (SPE) membranes, *J. Electrochemical Soc.* 132 (1985) 1328–1332.
- [25] K. Broka, P. Ekdunge, Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion® 117 membrane and recast film for PEM fuel cell, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 117–123. doi:10.1023/A:1018469520562.
- [26] J. Aeri, O. Jongkil, K. Han, M.S. Kim, An experimental study on the hydrogen crossover in polymer electrolyte membrane fuel cells for various current densities, *Appl. Energy.* 175 (2016) 212–217.
- [27] J. Zhang, H. Zhang, J. Wu, J. Zhang, Hydrogen Crossover, in: *Pem Fuel Cell Test. Diagnosis*, Elsevier, 2013: pp. 171–185. doi:10.1016/B978-0-444-53688-4.00006-1.
- [28] P. Pei, Z. Wu, X. Jia, Y. Li, D. Chen, S. Huang, Improved methods to measure hydrogen crossover current in proton exchange membrane fuel cell, *Appl. Energy.* 215 (2018) 338–347.
- [29] M. Schalenbach, T. Hoefner, P. Paciok, M. Carmo, W. Lueke, D. Stolten, Gas Permeation through Nafion. Part 1: Measurements, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 25145–25155. doi:10.1021/acs.jpcc.5b04155.
- [30] S.S. Kocha, J.D. Yang, J.S. Yi, Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells, *AIChE J.* 52 (2006) 1916–1925.

- [31] C.K. Mittelsteadt, H. Liu, *Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability, Volumes 5 & 6*, in: Wiley & Sons (Ed.), *Handb. Fuel Cells*, Wiley & So, 2009: pp. 345–358.
- [32] S. Radice, C. Oldani, L. Merlo, M. Rocchia, Aquivion PerfluoroSulfonic Acid ionomer membranes : A micro-Raman spectroscopic study of ageing, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 1138–1143.  
doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.03.015.
- [33] S. Kundu, M. Fowler, L.C. Simon, R. Abouatallah, Reversible and irreversible degradation in fuel cells during Open Circuit Voltage durability testing, *J. Power Sources.* 182 (2008) 254–258. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.04.009.



## Conclusion générale et Perspectives

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont aujourd'hui considérées comme les dispositifs de choix pour répondre aux alternatives énergétiques propres du futur. Les travaux décrits dans ce mémoire s'inscrivent dans le contexte général des efforts pour proposer des matériaux destinés aux problèmes posés par le vieillissement des matériaux des PEMFC, causés par des facteurs de stress tels que la température élevée, la variation de tension, d'humidité relative etc... En dépit des progrès réalisés au cours des dernières années, l'augmentation de la durabilité, de la stabilité chimique et mécanique des membranes est un domaine qui fait l'objet de recherches très actives. L'objectif du projet COMEHTE (**CO**mposite **ME**embranes as low relative **H**umidity and high **T**emperature **E**lectrolyte for PEMFC projet ANR, 2016-2020), coordonné par Monsieur Christian Beauger, ARMINES, était la préparation de nouvelles membranes présentant une stabilité accrue à température élevée dans un environnement à humidité relative réduite et avec une faible résistance électrique. L'approche proposée dans ce projet était d'introduire dans une matrice d'ionomère perfluorosulfoné des argiles présentant une morphologie tubulaire ou microfibreuse – l'halloysite ou la sépiolite, les membranes produites par cette approche devant être introduites dans un stack de pile à combustible assemblé à Symbio.

Dans la première partie de cette thèse, afin de limiter ou ralentir la dégradation chimique des membranes, nous avons réalisé la préparation et la caractérisation de nanotubes d'halloysites (HNt) fonctionnalisés par des pièges à radicaux. La caractérisation des halloysites naturelles par XRF a révélé la présence de fer (0,34% masse) dans leur composition chimique. Le fer étant un catalyseur de décomposition du peroxyde d'hydrogène et donc un des principaux facteurs responsables de la dégradation chimique des membranes PEM, nous avons diminué la quantité de fer par un pré-traitement avec de l'acide oxalique et caractérisé l'activité du fer rémanent dans les argiles sur la dégradation de membranes composites contenant 20 % masse de HNt dans la réaction de Fenton. Ceci a permis de conclure à une activité négligeable du fer structural restant. A la suite de cette caractérisation préliminaire, nous avons modifié la surface externe et interne de l'halloysite pour la vectorisation de pièges à radicaux. Le lumen des HNts a été utilisé comme un réservoir de

stockage d'un inhibiteur de radical, l'oxyde de cérium. La taille des particules d'oxyde de cérium dans  $\text{CeO}_2\text{@HNt}$  a été estimée par DRX et MET à environ 4 nm et une teneur en cérium déterminée par XRF à 8 % en masse. La structure particulière des nanotubes d'halloysite, avec une différence de composition chimique entre les surfaces internes et externes, a permis une fonctionnalisation régiosélective et le greffage d'un agent de couplage (aminopropyltriméthoxysilane) sur la surface externe avec un double objectif : assurer une meilleure compatibilité et une meilleure dispersion dans l'ionomère, et permettre la fonctionnalisation à la surface des nanotubes par un deuxième inhibiteur de radical organique. Cette addition d'aminosiloxane a permis effectivement l'amélioration de compatibilité avec l'ionomère (Aquivion 830 EW) dans une membrane composite et d'assurer une dispersion régulière des nanotubes dans la membrane.

Cependant, l'addition d'aminosiloxane à la surface de l'halloysite conduit à une diminution de la conductivité de la membrane composite, en raison des transferts protoniques entre les groupements sulfoniques et les groupements amino. L'activité antiradicalaire des nanotubes fonctionnalisés par l'oxyde de cérium et l'aminosiloxane sur la stabilité chimique de la membrane composite a été évaluée dans la réaction de Fenton. Le taux de  $\text{CeO}_2\text{@HNt-NH}_2$  a été ajusté de manière à obtenir le meilleur compromis entre la diminution de la conductivité protonique de la membrane due à la présence des groupes amino, et la stabilité de la membrane dans la réaction de Fenton. Il est apparu que des membranes composites contenant 4% en masse de  $\text{CeO}_2\text{@HNt-NH}_2$  soit 2 % molaire de  $\text{Ce/HSO}_3$ , avec une conductivité protonique de 160 mS/cm permettait d'obtenir une stabilité chimique deux fois plus importante que la membrane d'Aquivion seul.

La présence d'aminotriméthoxysiloxane a permis de fonctionnaliser les HNts par un second piège à radical, à groupements phénoliques. On a choisi l'acide ( $\pm$ )-6-hydroxy-2,5,7,8-tetraméthylchromane-2-carboxylique (Trolox), qui peut être greffé à la surface des HNts par condensation avec les groupements  $\text{NH}_2$ . La quantité greffée a été évaluée à 5 % en masse. Le matériau obtenu est désigné  $\text{CeO}_2\text{@HNt-Trolox}$ . La présence de Trolox a conduit à une moins bonne dispersion des HNts dans la matrice d'ionomère et à une diminution de la conductivité protonique. Bien qu'ayant observée une amélioration de la stabilité chimique de la membrane avec l'ajout du

Trolox, l'effet sur la conductivité protonique nous a amené à ne pas conserver ce matériau pour la suite de nos travaux.

Contrairement à ce qui était attendu au début du projet, la présence d'HNt n'a pas conduit à une amélioration de la stabilité mécanique de la membrane, ce qui nous a amené à introduire dans les membranes un renfort polymère.

CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> a été incorporé dans un réseau de nanofibres de polybenzimidazole (PBI). La préparation du réseau de nanofibres composite PBI/HNts a été réalisée par électrofilage. La composition nécessaire pour obtenir une dispersion homogène de CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> dans les fibres de PBI correspond à 6 % en masse de CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub>. Le réseau de nanofibres a été par la suite imprégné par une solution d'Aquivion 830 EW afin d'obtenir des membranes renforcées à 15% en masse de nanofibres soit 0,5 %<sub>mol</sub> de Ce/HSO<sub>3</sub>. Les membranes obtenues, d'épaisseur moyenne de 14 µm, ont été caractérisées *ex situ* afin de déterminer les propriétés de conduction protonique, de prise en eau, de stabilité chimique dans la réaction de Fenton et de stabilité mécanique dans des tests de traction. La membrane composite renforcée a présenté une diminution de la prise en eau et de stabilité dimensionnelle dans le plan, ainsi qu'une amélioration considérable du module de Young qui augmente de 238 N/mm<sup>2</sup> à 1885 N/mm<sup>2</sup> par rapport à une membrane d'Aquivion 830 EW de même épaisseur, non renforcée. De plus, on observe un relargage d'ions cérium considérablement ralenti par rapport aux membranes composites CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> sans renfort de nanofibres. L'utilisation des nanofibres de PBI permet non seulement d'augmenter la résistance mécanique de la membrane, mais aussi a permis de confiner et contrôler l'action de l'oxyde de cérium en évitant son élution vers les électrodes.

Afin d'évaluer les propriétés *in situ* de ces membranes, deux types d'assemblage ont été réalisés dans le cadre du projet COMEHTE : un assemblage obtenu avec des électrodes commerciales de surface active 8 cm<sup>2</sup>, et un assemblage préparé par enduction directe des électrodes sur la membrane à Symbio, de surface active 25 cm<sup>2</sup>. Dans les deux cas, les caractéristiques I-V et les spectres d'impédance ont été mesurés. Pour le premier type d'assemblage, d'excellentes performances ont été obtenues sous oxygène pur. Par contre, on a observé les problèmes de transport de matière au passage de l'oxygène à l'air, ce qui indique une mauvaise gestion des flux au niveau des électrodes ou de la cellule. Les mesures d'impédance ont permis

d'observer une résistance à haute fréquence particulièrement peu élevée, et qui varie peu avec la densité de courant. Pour le deuxième type d'assemblage, les mesures ont été réalisées sous air, dans deux conditions d'humidité relative : conditions "humides" 100% HR anode et 30% HR cathode, et "sèches" 50% HR anode et 30% HR cathode. Dans les conditions humides, la courbe de polarisation était relativement comparable à celle obtenue dans les mêmes conditions pour le premier assemblage. On observe dans les mesures réalisées en conditions sèches, une diminution notable des performances.

L'effet de la présence de 15 % en masse de nanofibres composites PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> sur la perméabilité aux gaz ainsi que la durabilité dans un test de dégradation accélérée dans des conditions particulièrement oxydantes (maintien à OCV) ont été étudiés. Les caractérisations ont été réalisées sur l'AME1, à 90 °C et 30% HR. La présence du renfort de nanofibres a permis de réduire considérablement la perméabilité aux gaz de 70% par rapport à une membrane Aquivion de référence de même épaisseur. Dans le test de maintien à courant nul on a observé pour la membrane de référence une durée de vie de 90 heures; en revanche il est apparu qu'après 500 heures de test la membrane renforcée composite n'a pas été perforée, bien que sa perméabilité à l'hydrogène ait augmentée. L'ensemble de ces résultats confirme que la présence de renfort de nanofibres composites PBI/CeO<sub>2</sub>@HNt-NH<sub>2</sub> (0,5 mol% de Ce/HSO<sub>3</sub>) a été efficace en ralentissant la dégradation chimique de la membrane, puisque la durée de vie dans ces conditions de dégradation accélérée a été considérablement augmentée. La possibilité de mise à l'échelle de ce type de membrane renforcée a été validée à la fois au laboratoire (ICGM) dans le cadre du projet COMEHTE, et aussi dans un environnement industriel dans le cadre du projet européen VOLUMETRIQ.

Bien qu'il manque dans cette étude (en raison de l'étendu du travail à réaliser et de la diversité des domaines abordés) un certain nombre de caractérisations complémentaires – on peut penser, en particulier, au suivi de la dégradation par le taux d'émission d'ions fluorure, l'analyse des assemblages par microscopie électronique couplée à l'analyse élémentaire après les caractérisations en pile à combustible, mesures des surfaces électroactives des catalyseurs pouvant amener à une optimisation des interfaces électrodes-membrane etc... - on peut considérer que les perspectives ouvertes par ce travail sont particulièrement encourageantes,

ouvrant la voie à de nouvelles approches dans l'élaboration des membranes pour piles à combustible et électrolyseurs.

L'application envisagée pour ce travail de thèse dans le cadre du projet COMEHTE est l'utilisation des piles à combustible pour le secteur automobile. La durabilité des composants du cœur du dispositif, et en particulier de la membrane échangeuse de protons, est un facteur crucial. L'objectif actuel est une durée de vie de 5 000 heures. [1]

D'autres secteurs d'applications émergents pour les PEMFC, tels que le transport ferroviaire, naval, aérien et par poids lourds, nécessitent des matériaux assurant une durabilité encore plus élevée, de l'ordre de 30 000 heures. On pourra donc envisager l'application des membranes développées dans cette thèse et en général de l'approche combinée de renfort mécanique et chimique par des nanomatériaux pour ce type d'applications. Ceci entraînera des retombées environnementales considérables et contribuera à diminuer les émissions de gaz à effet de serre et la dépendance aux combustibles fossiles pour le transport de marchandises et de personnes.

La durabilité accrue et la perméabilité aux gaz limitée des membranes issues de ce travail pourront également être exploitées pour l'application stationnaire des piles à combustible, pour laquelle des durées de vie des assemblages aussi importantes que 60 000 heures sont visées [2].

Parmi les domaines d'application qui pourront bénéficier des avancées de ce travail en termes de résistance de la membrane ionomère à la dégradation mécanique et au passage des gaz on peut citer également l'électrolyse de l'eau à membrane échangeuse de protons (*proton exchange membrane water electrolysis*, PEMWE). Les propriétés requises pour les membranes PEMWE sont similaires à celles des membranes PEMFC. En raison de la différence de pression entre l'anode et la cathode beaucoup plus élevée que dans les PEMFC (dizaines d'atmosphères), obtenir une résistance mécanique élevée et une faible perméabilité à l'oxygène/hydrogène pour la membrane sont des objectifs encore plus cruciaux. Pour des raisons de sécurité et d'efficacité de l'électrolyse, le transfert de gaz (*crossover*), qui dépend de l'épaisseur et de la perméabilité de la membrane [3], doit être faible.

Dans ce contexte, l'utilisation de membranes renforcées par des nanofibres hybrides pourra être de grand intérêt.

Pour coupler le stockage (PEMWE) et la conversion de l'énergie (PEMFC) *via* l'hydrogène, il est possible de combiner la génération d'hydrogène avec sa compression électrochimique directe. Pour cela, l'utilisation de membranes renforcées résistantes aux hautes pressions différentielles est essentielle. Ceci permettra de stocker l'hydrogène sous haute pression tout en maintenant l'oxygène à la pression ambiante, évitant ainsi les risques de sécurité corrélés.

Les exemples d'applications des membranes nanocomposites ici mentionnés démontrent que les résultats de ce travail de thèse ouvrent des perspectives très amples dans le domaine du stockage et de la conversion électrochimique de l'énergie et contribuent à la transition énergétique, qui est l'un des enjeux majeurs de notre société [4].

## **Références**

- [1] <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-fuel-cell-systems-and-stacks-transportation-applications>, (n.d.).  
<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-fuel-cell-systems-and-stacks-transportation-applications>.
- [2] <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-fuel-cell-systems-stationary-combined-heat-and-power>, (n.d.).  
<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-fuel-cell-systems-stationary-combined-heat-and-power>.
- [3] S.A. Grigoriev, V.I. Porembskiy, S. V. Korobtsev, V.N. Fateev, F. Auprêtre, P. Millet, High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 2721–2728.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.058>.
- [4] <https://www.fch.europa.eu/news/hydrogen-roadmap-europe-sustainable-pathway-european-energy-transition>, (n.d.).  
<https://www.fch.europa.eu/news/hydrogen-roadmap-europe-sustainable-pathway-european-energy-transition>.



## Résumé de la thèse

### Français

L'objectif de ce travail est le développement de membranes de type acide perfluorosulfonique (PFSA) pour les piles à combustible à membranes échangeuses de protons avec une stabilité mécanique et chimique accrue. La stratégie utilisée au cours de cette thèse consiste à préparer des membranes composites incorporant des réseaux de nanofibres polymères (renfort mécanique) ainsi que des pièges à radicaux inorganiques et organiques (stabilisation chimique). Pour éviter l'éluion de ces derniers, des argiles nanotubulaires ont été utilisées comme support d'immobilisation et incorporées directement dans la membrane PFSA ou dans des nanofibres polymères. Les membranes ainsi réalisées ont été caractérisées *ex situ*, puis en monocellule de pile à combustible. Leur perméabilité aux gaz et leur stabilité à la dégradation mécanique et chimique ont été évaluées par des tests de vieillissement accéléré.

### English

The objective of this PhD work is the development of perfluorosulfonic acid (PFSA) membranes for proton exchange membrane fuel cells with high mechanical and chemical stability. The strategy used during this thesis consists of preparing composite membranes incorporating networks of polymer nanofibers (mechanical reinforcement) as well as inorganic and organic radical scavengers (chemical stabilization). To avoid the elution of the latter, nanotubular clays were used as immobilization support and incorporated directly into the PFSA membrane or into polymer nanofibers. The membranes thus prepared were characterized *ex situ*, then in a single fuel cell. Their gas permeability and their stability towards mechanical and chemical degradation have been evaluated by accelerated stress test.