



HAL
open science

Nouvelle approche de stabilisation chimique des ionomères pour pile à hydrogène

Claire Tougne

► **To cite this version:**

Claire Tougne. Nouvelle approche de stabilisation chimique des ionomères pour pile à hydrogène. Autre. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALI025 . tel-04137862

HAL Id: tel-04137862

<https://theses.hal.science/tel-04137862v1>

Submitted on 11 Jul 2023

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 GRENOBLE ALPES

École doctorale : **I-MEP2** (Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production)

Spécialité : **2MGE** (Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie)

Unité de recherche : **SyMMES** (Systèmes Moléculaires et NanoMatériaux pour l'Énergie et la Santé)

**Nouvelle approche de stabilisation chimique des ionomères
pour pile à hydrogène**

***A new approach to chemically stabilize ionomers
for hydrogen fuel cells***

Présentée par : **Claire TOUGNE**

Direction de thèse :

Laurent GONON

Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

Vincent MAREAU

Maître de Conférence, Université Grenoble Alpes

Co-encadrant de thèse

Hakima MENDIL-JAKANI

Chercheuse, CEA de Grenoble

Co-encadrante de thèse

Rapporteurs :

Emmanuel RICHAUD

Professeur des Universités, Arts et Métiers ParisTech

Sandrine DOURDAIN

Chercheuse, Institut de Chimie Séparative de Marcoule

Thèse soutenue publiquement le **17 mars 2023** devant le jury composé de :

Laurent GONON

Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

Emmanuel RICHAUD

Professeur des Universités, Arts et Métiers ParisTech

Rapporteur

Sandrine DOURDAIN

Chercheuse, Institut de Chimie Séparative de Marcoule

Rapporteuse

Vincent MAREAU

Enseignant-Chercheur, Université Grenoble Alpes

Co-encadrant de thèse

Hakima MENDIL-JAKANI

Chercheuse, CEA de Grenoble

Co-encadrante de thèse

Saïd SADKI

Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes

Président du jury

Olivier LOTTIN

Professeur des Universités, Université de Lorraine

Examineur



REMERCIEMENTS

Avec ces premières lignes, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont permis d'arriver au bout de ce projet. Avec des très hauts et des très bas, cette thèse aura été pour moi très riche en émotions et en apprentissages.

En tout premier lieu, je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse. Merci beaucoup au Pr. Emmanuel Richaud et au Dr. Sandrine Dourdain pour leur vision d'experts sur ce manuscrit. Je remercie également le Pr. Saïd Sadki, le Pr. Olivier Lottin et Mr Eric Claude d'avoir accepté d'être examinateurs de cette thèse. Je vous remercie tous de l'intérêt que vous portez à mon travail sur ce sujet de recherche.

Je tiens à remercier tout particulièrement mes encadrants de thèse : le Pr. Laurent Gonon, le Dr. Vincent Mareau et la Dr. Hakima Mendil-Jakani, de m'avoir proposé un sujet de stage et de m'avoir offert l'opportunité de travailler dans le domaine de la recherche des matériaux pour l'énergie. Merci de m'avoir soutenue, de m'avoir aidée et de m'avoir fait confiance tout au long de ces années. Je suis ravie d'avoir pu travailler avec vous.

Au Dr. Lionel Porcar, merci de m'avoir donné la possibilité d'expérimenter sur les instruments de diffusion de rayonnements X et neutrons aux petits angles sur la ligne D22 de l'Institut Laue-Langevin. Merci aux Dr. Stéphanie Pouget, Dr. Stéphane Lequien et Dr. Sandrine Schlutig pour les formations et l'aide sur les expérimentations de diffraction et de diffusion de rayonnements X aux petits angles. Je remercie également le Dr. François Saint-Antonin et le Dr. Aurélien Masseboeuf pour la formation et leurs conseils sur le Cryo-Ultramicrotome et le TEM.

Un grand merci à Emilie Dubard pour les commandes de produits, les conseils et son soutien durant ces années. Merci également à Céline Rivaux pour les expériences d'ICP-OES, son écoute et son soutien.

A mes amis de Polytech : Jenny, Raph, Sam, Alex, Antoine, Hugo, Jordan, Julie, Elodie et Eglantine. Je suis chanceuse de vous avoir à mes côtés depuis maintenant 6 ans. Je suis reconnaissante de votre soutien et de votre aide très précieuse au quotidien.

Au cours de ces années, j'ai également eu l'opportunité de rencontrer des collègues qui sont devenus des amis.

A Marc Dietrich, mon binôme de tous les jours, je te remercie de m'avoir ouvert ta porte dès que j'en avais besoin. Merci pour ces longues discussions sur ma vie professionnelles et personnelles, pour tes conseils et ton soutien. Special thanks to Antik Ghosh, thank you for always being there for me, for your support in my professional and personal life. I am delighted to have had the chance to meet you during my thesis. Merci à mon co-bureau, Maxime Gondrexon, de m'avoir supporté tous les jours de la semaine dans mes bons et mes mauvais moments. Merci aussi à : Nino, Guillaume, Guilhem, Camille, Ranjana, Omar, Pierre, ... également aux plus anciens : Asma, Baptiste, Caroline, Louise, Alice, Sirine, Alix, Sarah, ... et forcément j'en oublie et je m'en excuse.

Enfin, je remercie mes parents. Maman et papa, je vous suis infiniment reconnaissante de tout ce que vous avez fait pour moi, de m'avoir poussée, encouragée et soutenue inconditionnellement. Merci à vous deux de toujours répondre présent quand j'en ai besoin. Je vous aime.

RÉSUMÉ

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont des dispositifs prometteurs de conversion d'énergie sans émission. Cependant, la membrane ionomère au cœur de l'appareil ne parvient pas à délivrer des performances durables (à atteindre : 8 000 h pour le transport, 50 000 h pour le stationnaire) à haute température (120–150 °C contre 80 °C pour le Nafion) et à faible humidité relative (30 %HR). L'objectif de ces travaux est d'améliorer des membranes commercialisées en introduisant des additifs stabilisants par chimie Sol-Gel (SG). Les précurseurs de SG sont sélectionnés pour diffuser et autocondenser à l'intérieur des membranes permettant ainsi l'introduction et l'immobilisation de groupements stabilisants sans influencer la conductivité protonique, les propriétés mécaniques et la perméabilité des membranes. La phase SG est conçue pour limiter le vieillissement chimique (protection contre l'oxydation) et physique (limitation des variations dimensionnelles) de la membrane lors du fonctionnement en pile. Une large liste de fonctions antioxydantes existe et nous avons décidé d'étudier les fonctions thiourée, thiol, phénol encombré comme fonctions stabilisatrices sacrificielles pour leur grande réactivité déjà connue de la littérature en présence de peroxyde d'hydrogène. Une stabilisation par l'insertion d'inhibiteur radicalaire, comme les ions cérium, est également envisagée. La morphologie (taille, interaction/dispersion, connectivité) et la localisation (régions polaires/apolaires) de la phase SG dépendront de l'affinité chimique avec la membrane commerciale. Ces paramètres sont cruciaux pour les propriétés (conductivité H⁺, absorption d'eau), la durabilité (vieillissement accéléré par H₂O₂ pour évaluer l'efficacité de la phase réactive SG) et les performances (fonctionnement FC) des membranes hybrides. En conséquence, cette étude propose une exploration de la morphologie obtenue (structure fractale vs agrégats sphériques dispersés vs agrégats interconnectés) à toutes les échelles de longueur pertinentes (du micromètre au nanomètre) en utilisant une combinaison de techniques d'espace direct (AFM/SEM/TEM) et d'espace réciproque (variation de contraste SANS/SAXS/XRD). Les tests de vieillissement *ex situ* accéléré par H₂O₂ et les tests en pile à combustible montrent une opérabilité prometteuse des membranes hybrides et le potentiel de la phase SG à inhiber le vieillissement chimique du sPEEK.

ABSTRACT

Proton-Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) have emerged as promising emission-free energy conversion devices. However, the ionomer membrane at the heart of the device fails to continually perform over the desired time (8 000 h for transportation and 50 000 h for stationary) with a high temperature (120–150 °C vs 80 °C for std Nafion) and at low humidity (30 %RH) ranges. The aim of this work is to improve existing membranes by introducing stabilizing additives by Sol-Gel (SG) chemistry. SG precursors are selected to diffuse and self-condense inside commercial membranes allowing for the introduction and immobilization of the stabilizing groups without influencing the proton conductivity, mechanical properties and permeability of the membranes. The SG phase is designed to protect against oxidation and limits dimensional changes that lead to ageing of the membrane during in-cell operation. An extensive list of antioxidant functions exists, and it was decided to use the functions thiourea, thiol, phenol hindered as sacrificial stabilizing functions for their high reactivity in the presence of hydrogen peroxide already presented in the literature. Stabilization by inserting a regenerable radical inhibitor, such as cerium ions, is also envisaged. The morphology (size, interaction/dispersion, connectivity) and localization (polar/apolar regions) of the SG phase will depend on the chemical affinity and are parameters expected to be crucial for properties (H^+ conductivity, water uptake), durability (H_2O_2 -accelerated aging tests to assess the effectiveness of the reactive SG phase) and performances (FC operation) of the hybrid membranes. Consequently, this study explores the morphology obtained (mass fractal structure vs. dispersed spherical aggregates vs. interconnected ones) at all relevant length scales using a combination of direct space (AFM/SEM/TEM) and reciprocal space (contrast variation SANS/SAXS/XRD) techniques (dimensional scale covered : from micrometer to nanometer). H_2O_2 -accelerated *ex situ* aging tests and fuel cell tests show promising operability of the hybrid membranes and the potential of the SG phase to inhibit the chemical ageing of sPEEK.

ABRÉVIATIONS

- Acd** : Acidification
- AFM** : *Atomic force microscopy* ou Microscopie à force atomique
- AME** : Assemblage Membrane-Electrode
- Ce^{3+/4+}** : Ions cérium
- CeO₂** : Oxyde de cérium
- CEI** : Capacité d'échange ionique
- CLs** : *Catalyst layers* ou Couches de catalyseur
- CO₂** : Dioxyde de carbone
- CUM** : Cryo-Ultramicrotomie
- DO₂** : Eau deutérée ou Eau lourde
- DSC** : *Differential Scanning Calorimetry* ou Calorimétrie différentielle à balayage
- EDS** : *Energy-dispersive X-ray spectroscopy* ou Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
- EtOH** : Éthanol
- FC** : *Fuel cell* ou Pile à combustible
- GDE** : *Gas diffusion electrode* ou Électrode de diffusion de gaz
- GIEC** : Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat
- H₂** : Dihydrogène
- HA** : Hydroalcoolique
- H₂O₂** : Peroxyde d'hydrogène ou Eau oxygénée
- HO•** : Hydroxyle
- HOO•** : Hydropéroxyde
- HR** : Humidité Relative
- H⁺** : Cation d'hydrogène ou proton
- HTU** : N,N'-bis[3-(triéthoxysilyl)propyl]thiourée
- HT** : Hydrothermique
- IPN** : *Interpenetrated Network* ou Réseaux interpénétrés
- IR** : Infrarouge
- LOHCs** : *Liquid Organic Hydrogen Carrier* ou Liquides organiques porteurs d'hydrogène
- LSV** : *Linear Sweep Voltametry* ou Voltampérométrie à balayage linéaire
- OCV** : *Open-circuit voltage* ou Tension de circuit ouvert
- O₂** : Dioxygène
- PA** : *Phosphoric acid* ou Acide phosphorique
- PaC** : Pile à Combustible
- PAS** : Polyaromatique sulfoné
- PBI** : Polybenzimidazole

PC : Post-Condensation

PEM : *Proton-exchange membrane* ou Membrane échangeuse de protons

PEMFC : *Proton-exchange membrane fuel cell* ou Pile à combustible à membrane échangeuse de protons

PFSA : *Perfluorosulfonic acid* ou Acide perfluorosulfonique

PFSI : *Perfluorosulfonic ionomer* ou Ionomère acide perfluorosulfonique

Pt : Platine

PT : Post-Traitement

PTES : N-Propyltriéthoxysilane

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

redox : Oxydoréduction

Groupements SO₃H : Groupements acides sulfoniques

SANS : *Small Angle Neutron Scattering* ou Diffusion de rayonnement neutron aux petits angles

SAXS : *Small Angle X-Ray Scattering* ou Diffusion de rayonnement X aux petits angles

SEM : *Scanning electron microscope* ou Microscopie électronique à balayage

SG : Sol-Gel

SHdi : (3-mercaptopropyl)-methyldiméthoxysilane

SHtri : (3-mercaptopropyl)-methyltriméthoxysilane

SLD : *Scattering Length Density* ou Densité de longueur de diffusion

sPAEK : *Sulfonated poly(arylene ether ketones)* ou Poly(arylène éther cétones) sulfoné

sPEEK : *Sulfonated poly(ether ether ketones)* ou Polyétheréthercétone sulfoné

SPI : *Sulfonated polyimide* ou Polyimide sulfoné

SPSU : *Sulfonated polysulfone* ou Polysulfone sulfoné

TEM : *Transmission electron microscopy* ou Microscopie électronique en transmission

TEOS : Orthosilicate de tétraéthyle

TGA : *Thermogravimetric analysis* ou Analyse thermogravimétrique

Tg : *Glass transition temperature* ou Température de transition vitreuse

TMOS : Orthosilicate de tétraméthyle

TTU : N-phényl,N'-[3-(triéthoxysilyl)propyl]thiourée

UV : Ultra-Violet

XRD : *X-ray diffraction* ou Diffraction des Rayons X

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	3
RÉSUMÉ	5
ABSTRACT	6
ABRÉVIATIONS	7
TABLE DES MATIÈRES	12
INTRODUCTION GÉNÉRALE	13
Références	15
CHAPITRE 1 VERS UNE OPTIMISATION DES MEMBRANES POLYMÈRES POUR LES PEMFC	
1.1 Contexte actuel	18
1.2 La membrane échangeuse de protons	22
1.2.1 Propriétés et limites des membranes commercialisées	23
1.2.2 Exemples de membranes alternatives prometteuses	24
1.3 Les mécanismes de dégradation des membranes en pile	26
1.3.1 Vieillessement physique et dégradations thermomécaniques	26
1.3.2 Dégradation chimique	27
1.4 Les différentes méthodes d'optimisation des membranes	30
1.4.1 Fabrication de nouvelles architectures moléculaires	30
1.4.2 Amélioration de membranes polymères commerciales	31
1.5 Historique au laboratoire et motivations de thèse	39
Références	42
CHAPITRE 2 PRODUCTION DE MEMBRANES HYBRIDES FONCTIONNALISÉES : DE LA NANOSTRUCTURATION À L'HYBRIDATION	
2.1 Préparation de la membrane pour l'imprégnation	50
2.2 Étude de la relation structure-propriétés fonctionnelles	51
2.2.1 Mesure des propriétés de conduction	51
2.2.2 Étude de la structure par diffusion de rayonnement	52
2.3 Impact de la nanostructuration sur la membrane sPEEK	60
2.3.1 Structure de la membrane sPEEK	60
2.3.2 Influence des traitements sur la structure du sPEEK	66

2.4 Le choix des différents précurseurs sol-gel	72
2.4.1 Précurseurs à fonction sacrificielle	72
2.4.2 Précurseurs à fonction redox	75
2.4.3 Précurseurs sans fonction stabilisante (PTES)	76
2.5 Protocole d'imprégnation	77
Références	79

CHAPITRE 3 PROPRIÉTÉS FONCTIONNELLES ET PERFORMANCE EN PILE DES MEMBRANES HYBRIDES

3.1 Propriétés fonctionnelles et performance	84
3.1.1 Prise et distribution du sol-gel dans les membranes	84
3.1.2 Mesure de perméabilité	86
3.1.3 Analyse thermique de la membrane	88
3.1.4 Mesure des performances en pile	90
3.2 Membrane sPEEK de référence	93
3.3 Caractérisations fonctionnelles des membranes hybrides	97
3.3.1 Prise sol-gel et distribution dans le sPEEK	97
3.3.2 Membranes hybrides thiourées	100
3.3.3 Membranes hybrides 7–10 %SG	106
Références	111

CHAPITRE 4 DURABILITÉ DES MEMBRANES HYBRIDES

4.1 Protocole de vieillissement et de caractérisation des membranes hybrides	114
4.1.1 Test de vieillissement chimique <i>ex situ</i> par activation thermique	114
4.1.2 Quantification du vieillissement	115
4.2 Vieillissement chimique ex situ des membranes hybrides	124
4.2.1 Membrane hybride sans fonction stabilisante	124
4.2.2 Membrane hybride à fonctions thiols	126
4.2.3 Membrane hybride à fonctions thiourées	128
4.2.4 Membrane hybride à fonction phénol	135
4.2.5 Membrane hybride avec cérium dans le réseau silane	139
4.3 Vieillissement longue durée des membranes hybrides en pile	142
4.3.1 Description du protocole de vieillissement en pile	142
4.3.2 Résultats et discussion	143
Références	146

CHAPITRE 5 MORPHOLOGIE DES MEMBRANES HYBRIDES À FONCTIONS THIOURÉES	
5.1 La caractérisation multi-échelle	150
5.1.1 Espace direct	150
5.1.2 Espace réciproque : étude des phases par contraste neutronique	153
5.2 Espace direct	156
5.2.1 Topographie et propriétés nanomécaniques étudiées par AFM	156
5.2.2 Distribution de la phase sol-gel au sein des membranes hybrides observée par TEM	160
5.3 Espace réciproque	162
5.3.1 Mésostructure des différentes phases de la membrane HTU	162
5.3.2 Mésostructure des différentes phases de la membrane TTU	171
5.3.3 Évolution structurale produite par le vieillissement <i>ex situ</i>	180
Références	188
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	189
ANNEXE A - IMPACT DU GONFLEMENT SUR LA DISTANCE INTER-CHAÎNE AU SEIN DES AGRÉGATS DE POLYMÈRE LE SPEEK	199
ANNEXE B - PHASES SOL-GEL <i>ex situ</i>	201
ANNEXE C - INDÉPENDANCE DES PHASES SPEEK ET SOL-GEL ÉTUDIÉE PAR DRX	203
ANNEXE D - QUANTIFICATION DU SOL-GEL DANS LES MEMBRANES HYBRIDES PAR ICP-OES	209
ANNEXE E - EXTINCTION DE LA PHASE SPEEK DANS LES MEMBRANES	211
Liste des figures	220
Liste des tableaux	222

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Cette thèse présente l'étude de la corrélation propriétés-durabilité-structure de nouvelles générations de membranes polymères hybrides stabilisées pour une application en pile à combustible. Ce travail a été financé par l'Université Grenoble Alpes et réalisé au sein du laboratoire SyMMES (Systèmes Moléculaires et nanoMatériaux pour l'Énergie et la Santé) du CEA de Grenoble sous la direction de Laurent GONON, Vincent MAREAU et Hakima MENDIL-JAKANI.

La transition écologique est aujourd'hui au cœur du domaine de la recherche. L'objectif est de pouvoir s'approvisionner en électricité propre, décarbonnée, via les énergies renouvelables en s'affranchissant de leur fonctionnement intermittent. Le stockage d'énergie est alors essentiel et le vecteur hydrogène semble prometteur. L'alimentation des habitations et des transports par hydrogène n'est pas directe, il faut utiliser par exemple une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) pour transformer l'énergie chimique de l'hydrogène en énergie électrique. Cependant, un des verrous restant à l'utilisation de ce type de dispositif à plus grande échelle reste l'élément central, la membrane de polymère. En effet, afin de réduire les coûts, de limiter l'empoisonnement par gaz des catalyseurs [1] et d'améliorer les performances des PEMFC, il est nécessaire d'aller vers des températures de fonctionnement plus élevées (120–150 °C) mais la membrane Nafion actuellement sur le marché perd la majeure partie de ces propriétés thermomécaniques au-delà de 80 °C. Par conséquent, des membranes alternatives avec une meilleure stabilité thermique sont développées mais sans répondre complètement au cahier des charges puisqu'elles sont bien plus sensibles aux oxydants chimiques présents en pile, engendrant une durée de vie de la membrane bien plus courte.

Depuis avril 2019, le projet ANR Multistable, regroupant les laboratoires SyMMES du CEA de Grenoble, CP2M et IMP de l'Université Lyon 1 et LEMTA de l'Université de Nancy ainsi que l'entreprise AXANE, est porteur de trois thèses ayant pour objectif le développement des membranes hybrides multi-stabilisées. L'objectif est d'utiliser des membranes ionomères alternatives déjà commercialisées en introduisant par chimie sol-gel des fonctions antioxydantes sacrificielles ou redox afin de limiter leur dégradation chimique et permettre un fonctionnement de la pile à haute température avec une humidité relative basse (10–50 %). De plus, la durée de vie des piles doit atteindre 30 000 h pour le transport et 80 000 h pour des installations stationnaires afin de répondre aux critères fixés pour 2030 [2]. Pour ce faire, il faut optimiser la conception du réseau sol-gel : fonction stabilisante insérée, quantité et morphologie du réseau sol-gel, *etc.*

La répartition des tâches au sein du projet entre les différents partenaires est représentée sur la Figure 1.

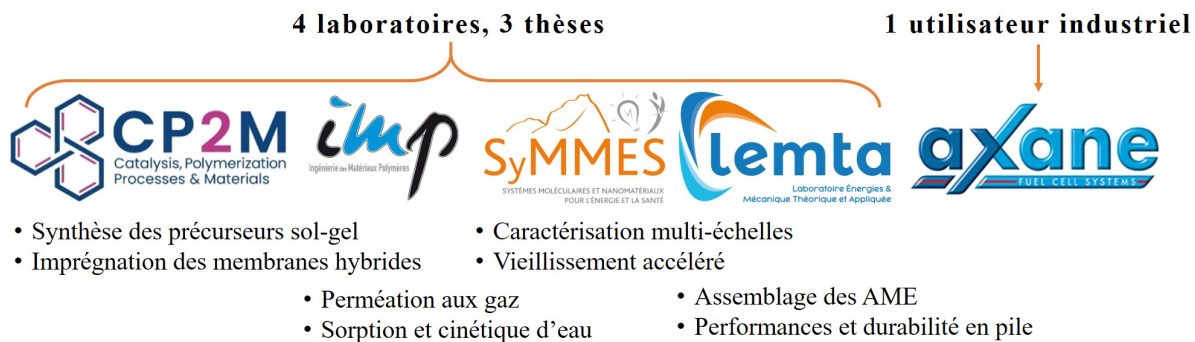


FIGURE 1 – Répartition des tâches au sein du projet ANR MULTISTABLE

Ma thèse s'inscrit donc dans ce projet, avec pour problématique :

Quels sont les liens entre les propriétés fonctionnelles des membranes, leur durabilité et leur morphologie ?

Le présent manuscrit est structuré comme suit :

Le **chapitre 1** expose l'état de l'art comprenant le contexte actuel, les membranes pour pile déjà présentes sur le marché et leurs limites. Ensuite, il introduit les différentes méthodes d'optimisation des membranes alternatives et plus particulièrement l'hybridation. Ce procédé va permettre d'explorer différentes voies de stabilisation des membranes polymères dans le but de limiter le vieillissement physique et la dégradation chimique. Enfin, ce chapitre présente l'historique des thèses réalisées au laboratoire SyMMES dans le cadre du développement de membranes hybrides stabilisées.

Le **chapitre 2** permet de situer l'état de la compréhension morphologique des membranes Nafion et sPEEK, et présente le protocole d'hybridation des membranes. Il met ensuite en avant l'importance de la nanostructuration et l'impact des différentes étapes du protocole sur la qualité de la nano-séparation de phases et sur les propriétés fonctionnelles induites. Enfin, ce chapitre permet d'expliquer le choix des différents précurseurs sol-gel utilisés dans cette thèse.

Le **chapitre 3** rappelle les différentes propriétés fonctionnelles et performances attendues pour les membranes. Il présente les méthodes utilisées pour vérifier que les membranes hybrides répondent bien aux différents critères souhaités et compare les résultats obtenus pour les différentes familles de membranes hybrides réalisées.

Le **chapitre 4** présente le test de vieillissement *ex situ* accéléré mis en place pour évaluer la durabilité des membranes, et la méthode pour interpréter les résultats obtenus. Il permet de comparer la durabilité des différentes membranes hybrides et fait le lien avec les vieillissements longue durée réalisés en pile.

Le **chapitre 5** est axé sur la compréhension morphologique des membranes hybrides thiourées. Il fait le lien entre les propriétés fonctionnelles, les résultats de stabilisation chimique des membranes et leur structure. La morphologie est étudiée dans l'espace direct et dans l'espace réciproque ; ce qui permet une approche multi-échelle de ces systèmes.

Enfin, la partie conclusion et perspective récapitule les résultats obtenus et expose différentes perspectives qui peuvent être envisagées à la suite de cette thèse.

RÉFÉRENCES

1. QUARTARONE, E., ANGIONI, S. & MUSTARELLI, P. Polymer and Composite Membranes for Proton-Conducting, High-Temperature Fuel Cells : A Critical Review. *Materials* **10**. doi :10.3390/ma10070687 (2017).
2. OVERVIEW, S. Hydrogen Technologies – 2021 Subprogram Overview, 19-216 (2021).

CHAPITRE 1

VERS UNE OPTIMISATION DES MEMBRANES POLYMÈRES POUR LES PEMFC

1.1	Contexte actuel	18
1.2	La membrane échangeuse de protons	22
1.2.1	Propriétés et limites des membranes commercialisées	23
1.2.2	Exemples de membranes alternatives prometteuses	24
A.	Polysulfone sulfoné (SPSU)	24
B.	Polyimide sulfoné (SPI)	24
C.	Poly(ether ether cétone) sulfoné (sPEEK)	25
1.3	Les mécanismes de dégradation des membranes en pile	26
1.3.1	Vieillessement physique et dégradations thermomécaniques	26
1.3.2	Dégradation chimique	27
A.	Nafion	28
B.	sPEEK	28
1.4	Les différentes méthodes d'optimisation des membranes	30
1.4.1	Fabrication de nouvelles architectures moléculaires	30
1.4.2	Amélioration de membranes polymères commerciales	31
A.	Réseaux interpénétrés (IPN)	31
B.	Renforcement mécanique	32
a)	Membranes composites ou nanocomposites	32
b)	Hybridation par voie sol-gel	32
C.	Stabilisation chimique : sacrificielle ou redox	36
a)	Les oxydes métalliques	36
b)	Les agents complexants	37
c)	Les antioxydants naturels	38
1.5	Historique au laboratoire et motivations de thèse	39
	Références	42

1.1 CONTEXTE ACTUEL

Grenoble, début janvier 2023, la température actuelle est de +1.3 °C par rapport à la moyenne annuelle (Fig. 1.1). L'enneigement des stations de ski en hiver est dans un état critique : au col de Porte, 1 325 m d'altitude, une perte de plus de 40 cm du manteau neigeux a été recensée depuis les années 1960 [1]. D'ici 2050, les températures pourraient atteindre +3.5 °C par rapport à la moyenne actuelle en hiver et les chutes de neige pourraient diminuer de 50 % si aucune action n'est menée.

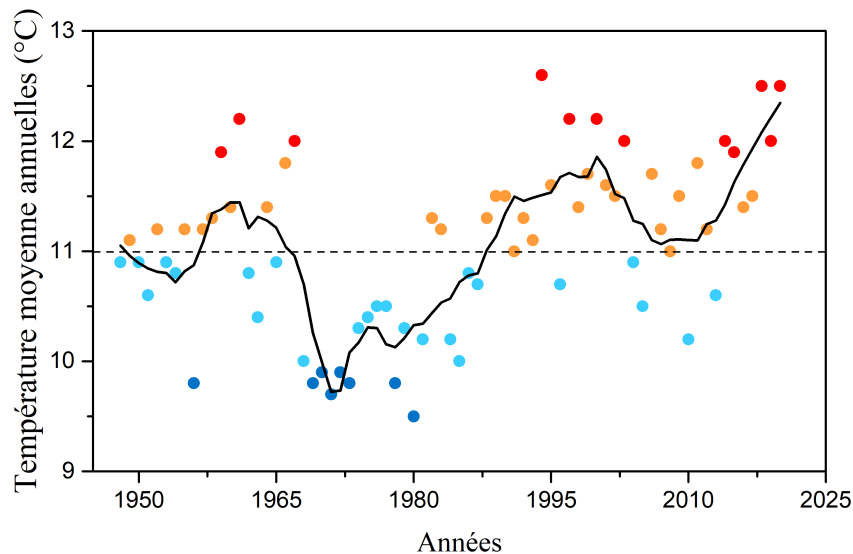


FIGURE 1.1 – Évolution de la température moyenne annuelle à Grenoble de 1950 à 2020. Adapté de [2]

Cette augmentation de la température n'est pas propre à Grenoble. Depuis les années 80, la concentration en dioxyde de carbone (CO_2) dans l'atmosphère ne cesse de croître entraînant une forte augmentation de la température mondiale. Malgré les engagements politiques pour limiter au maximum l'augmentation de la température à +1.5 °C pour 2100 [3], le dernier rapport du GIEC alerte sur la valeur de +1.2 °C en moyenne déjà atteinte dans le monde en 2022 [4]. Il est donc nécessaire de réagir au plus vite et de changer notre mode de consommation et de gestion de l'énergie.

Dans le cadre de la transition énergétique, la France depuis 2018 finance des projets labellisés sur la production et l'utilisation d'hydrogène bas-carbone et renouvelable. Ces projets serviront à alimenter le secteur des transports, pallier l'intermittence des énergies renouvelables (l'hydrogène permet le stockage d'électricité), et décarboner le secteur industriel. Le dihydrogène H_2 , ou plus communément appelé "l'hydrogène", est un vecteur énergétique provenant d'une source primaire issue principalement de l'électrolyse de l'eau et des hydrocarbures (le charbon, le pétrole ou le gaz) bien qu'il existe aussi de très rares sources d' H_2 à l'état naturel (l'hydrogène dit "blanc" ou natif [5]).

Quatre méthodes sont employées pour produire de l'hydrogène :

- L'hydrogène dit "gris" est produit par vaporeformage des matières d'origine fossile (charbon ou gaz naturel) ; ce procédé thermo-chimique nécessite d'exposer le gaz naturel à de la vapeur d'eau très chaude (700–1 000 °C). Par conséquent, pour chaque tonne d'hydrogène récupéré, 10 à 11 tonnes de CO₂ sont émises ;
- L'hydrogène dit "bleu" est fabriqué comme l'hydrogène gris, à la différence que le CO₂ émis est capté pour être réutilisé ou stocké ;
- L'hydrogène dit "jaune", spécifique à la France, est produit par électrolyse avec de l'électricité provenant essentiellement de l'énergie nucléaire ;
- L'hydrogène dit "vert" est issu de l'électrolyse de l'eau grâce à une source d'énergie renouvelable (installations solaires, éoliennes ou hydroélectriques).

L'hydrogène a une très grande densité massique d'énergie (5.6 MJ/L, 1 kg d'hydrogène contient autant d'énergie qu'environ 3 kg de pétrole) mais une très faible densité d'énergie volumique ce qui pose des problèmes de stockage. Trois méthodes existent pour stocker l'hydrogène : sous forme de gaz à haute pression, sous forme liquide à très basse température ou encore, sous forme solide dans des hydrures [6].

A l'état gazeux, sous une pression de 700 bar, la masse volumique de l'hydrogène est de 42 kg/m³. À cette pression, 5 kg d'hydrogène peuvent être stockés dans un réservoir de 125 litres et alimenter une voiture électrique pour parcourir de 500 à 600 km en un plein.

A l'état liquide, à une température de -252.9 °C, la masse volumique de l'hydrogène est supérieure (71 kg/m³) donc un réservoir de 75 litres est suffisant pour stocker 5 kg d'hydrogène. Cependant, cette température est difficilement envisageable pour l'automobile. Les LOHCs (*Liquid Organic Hydrogen Carrier* ou liquides organiques porteurs d'hydrogène) permettent d'héberger l'hydrogène au milieu de molécules de liquides organiques, par phénomène d'adsorption/désorption.

Le stockage sous forme solide est une méthode en cours de développement qui consiste à piéger l'hydrogène par absorption (moyen mécanique) ou adsorption (phénomène physique ou chimique) de l'hydrogène par un matériau. Les matériaux les plus prometteurs sont à base de magnésium mais seule une faible quantité d'hydrogène peut être stockée par voie solide. A l'heure actuelle seulement environ 2 à 3 % du poids total du matériau réceptacle peut être utilisé.

L'énergie provenant du stockage peut être transformée soit sous forme de chaleur via sa combustion directe avec le dioxygène, soit sous forme d'électricité via une pile à combustible (PaC). Une PaC avec pour combustible l'hydrogène est appelée "pile à hydrogène".

La pile à hydrogène est une technologie prometteuse. Elle permet la conversion de l'hydrogène (énergie chimique) en énergie électrique sans émission de particules polluantes (uniquement de l'eau et de la chaleur) par réaction inverse de l'électrolyse. Le dioxygène (O₂) et le dihydrogène (H₂) se décomposent sur leur électrode respective avant de réagir ensemble par réaction d'oxydoréduction (redox). Ce principe date de 1839, inventé par le physicien anglais William Grove [7]. Les réactions dans la pile se produisent comme suit.

A l'anode, l'hydrogène est oxydé en protons à la surface du catalyseur au platine :



A la cathode, la réduction d'O₂ permet d'obtenir de l'eau grâce aux protons qui ont traversé l'électrolyte et aux électrons qui ont été transportés par le circuit extérieur. Le mouvement des électrons correspond au courant produit par la pile :



La réaction globale au sein de la pile est exothermique, elle génère de l'énergie thermique (eq. 1.3). A 25 °C, l'enthalpie libre de la réaction est de $\Delta H = 237$ kJ/mol en supposant une tension de fonctionnement théorique de 1.23 V [8].



Le stockage externe des réactifs permet un fonctionnement en continu de la pile à combustible. De nos jours, il existe un grand nombre de PaC. La plupart utilise de l'hydrogène comme combustible (Tab. 1.1).

TABLEAU 1.1 – Liste des piles à hydrogène existantes

Type de pile (Fuel Cell)	Électrolyte	Ion	Puissance (kW)	Temp. de fonctionnement	Rendement de la pile	Maturité	Domaine d'application
AFC Alkaline	Hydroxyde de potassium	HO ⁻	10 à 100	70 à 120 °C ou 250 °C sous pression	60-70 %	Commercialisée /Développement	Portable, Aérospatial, Stationnaire
PEMFC Proton Exchange Membrane	Membrane polymère	H ⁺	0.1 à 500	80 à 120 °C	50-70 %	Commercialisée /Développement	Portable, Transport, Stationnaire
PAFC Phosphoric Acid	Acide phosphorique	H ⁺	10 000	180 à 210 °C	55 %	Développement	Transport, Stationnaire
MCFC Molten Carbonate	Carbonate de métaux alcalins	CO ₃ ²⁻	100 000	600 à 700 °C	60-80 %	Développement/ Mise sur le marché	Stationnaire
SOFC Solid Oxyde	Céramique	O ²⁻	100 000	500 à 1 000 °C	60-65 %	Développement	Stationnaire

La différence entre ces piles est le type d'ions qui circulent au sein de l'électrolyte, la puissance délivrée ainsi que leur température de fonctionnement. Les piles à hydrogène peuvent se subdiviser en deux catégories : celles fonctionnant à hautes températures (au-delà de 600 °C) avec pour électrolyte du carbonate fondu (MCFC) ou des oxydes solides (SOFC) et, celles fonctionnant à basse température (inférieure à 220 °C) avec pour électrolyte de l'hydroxyde de potassium (AFC), une membrane polymère (PEMFC) ou encore de l'acide phosphorique (PAFC).

Une pile à hydrogène est composée d'une ou de plusieurs cellules. Ces cellules (Fig. 1.2) possèdent de part et d'autre de l'élément central qu'est l'électrolyte (A), des plaques avec des canaux de distribution de gaz (D), des couches de diffusion pour une répartition homogène des gaz en surface des électrodes (C) et des couches de catalyseur (CLs) au platine, appelées également électrodes (B). Dans le cas d'une PEMFC (pile à combustible à membrane d'échange de protons), l'électrolyte est une membrane polymère acide échangeuse d'ions appelée également membrane ionomère ou électrolyte polymère [9, 10]. Pour augmenter la tension nominale de l'unité de production d'électricité, ces cellules peuvent être assemblées en parallèle ou série, ensemble communément appelé "*stack*". Chaque *stack* permet d'augmenter la puissance de la pile (jusqu'à 500 kW).

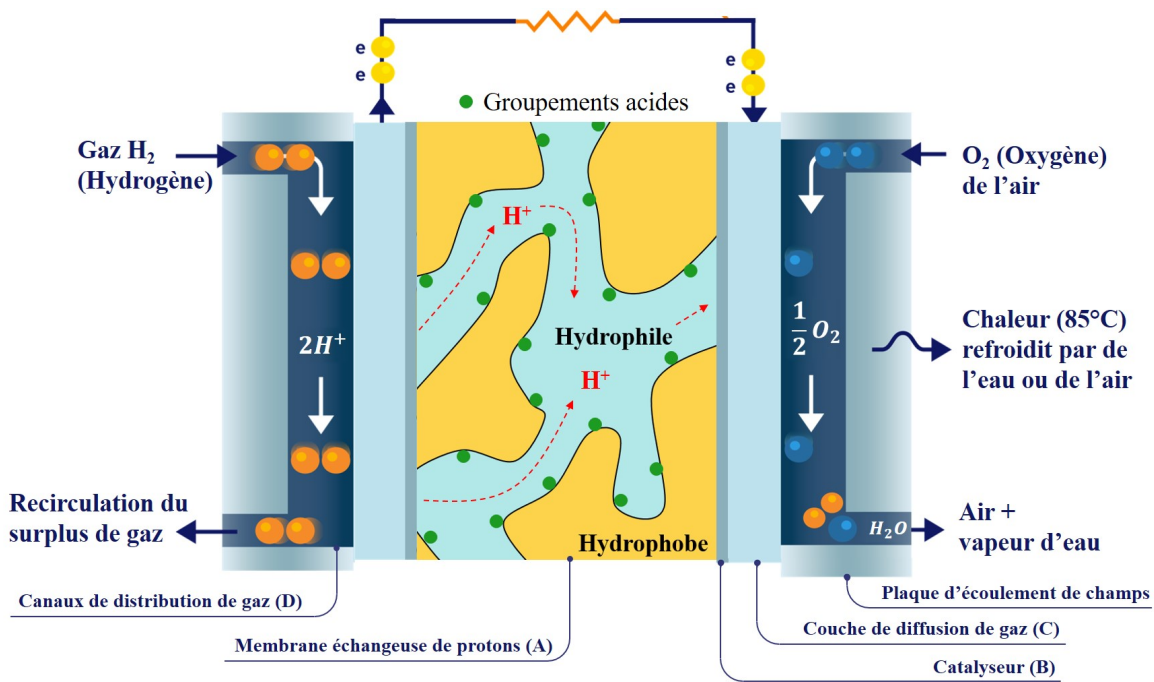


FIGURE 1.2 – Mono-cellule d’une PEMFC, inspiré de [11, 12]

Les piles à hydrogène possèdent une densité de puissance élevée (650 W/kg), une mise en fonctionnement rapide et un rendement correct (50–70 %). Cependant, leur technique d’industrialisation reste limitée, ce qui bloque actuellement leur développement à grande échelle. Leur rendement est globalement supérieur à 50 % sur une large plage de fonctionnement tout comme le moteur thermique. Cependant, un véhicule diesel produit environ 40 tonnes de CO₂ sur l’ensemble de sa durée de vie, un véhicule hydrogène utilisant de l’hydrogène produit par vaproformage un peu plus de 35 tonnes, et un véhicule hydrogène consommant de l’hydrogène produit par électrolyse renouvelable moins de 15 tonnes CO₂. Ainsi, l’impact carbone des voitures alimentées en hydrogène vert est jusqu’à 74 % moins important que celui des véhicules thermiques traditionnels [13].

Les Assemblages Membrane-Electrodes (AME) sont les éléments les plus coûteux de l’ensemble : environ 70 % du coût total, au sein d’une PEMFC. Les matériaux des électrodes, à base de platine (Pt), et la membrane sont responsables à eux seuls de 91 % du coût total de l’AME (soit ~1 euros pour 3 cm² de surface active pour une densité de puissance de 4 W avec un fonctionnement hydrogène/oxygène [14]). L’objectif principal pour la distribution à grande échelle des piles à hydrogène est de réduire son coût en limitant l’utilisation de platine. Le manganèse, le fer ou encore le nitrure de cobalt semblent être de bons candidats pour remplacer le platine dans les électrodes. Le nitrure de cobalt possède quasiment la même efficacité et coûte 475 fois moins cher que le platine [15].

Pour atteindre ce but, un fonctionnement à plus haute température de la pile est requis mais la membrane de polymère doit être améliorée afin de supporter des températures de l’ordre de 120–150 °C avec une faible humidité relative (10–50 %) sans perdre ses propriétés de conduction protonique. De plus, de telles conditions permettraient notamment de faciliter le contrôle en température de la pile (limiter la taille du système de refroidissement) et de limiter la pollution du catalyseur par les gaz de type monoxyde de carbone (CO).

Le coût, la densité de puissance, l'efficacité, la durabilité et le recyclage sont donc les paramètres clés pour une commercialisation des PEMFC à grande échelle. L'objectif pour 2030 est d'augmenter la durabilité des PEMFC à 30 000 h avec un rendement d'au moins 72 % pour des applications en transport et 80 000 h avec un rendement d'au moins 65 % dans le cas d'installations stationnaires pour la production d'énergie collective ou individuelle. Le coût ne devra pas dépasser ~60 euros/kW pour du transport et ~950 euros/kW pour du stationnaire [16].

1.2 LA MEMBRANE ÉCHANGEUSE DE PROTONS

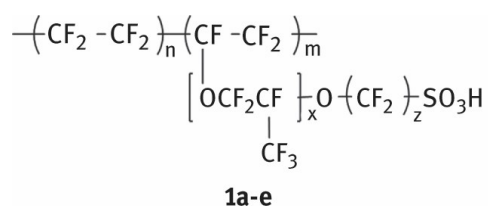
La membrane polymère échangeuse de protons dans une PEMFC, encore appelée "ionomère", est l'élément central qui sépare les électrodes dans la pile et qui sert à la conduction protonique. C'est un isolant électrique qui assure le transport des protons, et non des électrons, de l'anode à la cathode grâce à ses fonctions acides le long des chaînes macromoléculaires (ex : PTFE -SO₃H) [17-20]. La méthode utilisée pour mesurer les propriétés de circulation des protons au sein de la membrane est la conductivité protonique. Cette dernière doit être élevée (autour de ~100 mS/cm) afin d'augmenter le courant délivré par la pile. La conductivité ionique dépend de la température, de la concentration en groupements acides (capacité d'échange ionique CEI), du taux d'hydratation de la membrane et du degré d'ionisation de la paire d'ions impliquée dans le transport de protons (dit de Grotthuss [21]). Par conséquent, la membrane doit posséder une excellente capacité de rétention d'eau afin de permettre une bonne circulation des protons. En pile, elle va être confrontée à des espèces oxydantes (espèces radicalaires présentes suite à la décomposition de peroxyde d'hydrogène détaillées plus loin dans ce manuscrit), il est donc nécessaire qu'elle puisse résister à l'oxydation.

La membrane doit avoir une épaisseur permettant un bon compromis entre de bonnes propriétés mécaniques et une faible résistance interne. L'épaisseur doit être la plus faible possible mais la membrane doit conserver une faible perméabilité aux gaz (O₂ et H₂) car les réactions d'oxydoréduction aux électrodes sont lentes et les gaz risquent de diffuser à travers la membrane. En cas de recombinaison de l'oxygène avec l'hydrogène, la formation de produits tels que du peroxyde d'hydrogène peut accélérer l'oxydation de la membrane polymère. L'épaisseur des membranes se situe généralement autour de 25 µm mais la tendance est d'aller vers de plus faibles épaisseurs [22].

La stabilité thermique de la membrane est également essentielle. Cette dernière doit pouvoir supporter des températures entre 120 et 150 °C [23]. La température actuelle de fonctionnement d'une PEMFC n'est que de 80 °C mais, comme déjà indiqué, l'objectif est de l'augmenter. Cela permettra une réduction des coûts, en remplaçant notamment les catalyseurs au platine, et une augmentation des performances globales du système. Enfin, la membrane doit également être conçue avec des matériaux peu coûteux, non toxiques, de préférence respectueux de l'environnement, ce qui n'est pas le cas des membranes perfluorées commercialisées de nos jours, et elles doivent être faciles à mettre en œuvre.

1.2.1 PROPRIÉTÉS ET LIMITES DES MEMBRANES COMMERCIALISÉES

Actuellement, les membranes échangeuses de protons commercialisées pour les piles à combustible sont des polymères organiques capables d'échanges de cations initialement développées en 1959 par le chercheur Willard T. Grubb [24, 25] comme par exemple, les poly(acides perfluorosulfoniques) (PFSA), également appelés ionomères acides perfluorosulfoniques (PFSI). La plus populaire est la membrane de type Nafion[®] du Dr. Walther Grot de DuPont inventée dans les années 60 [26, 27]. Jusqu'à présent les membranes Nafion[®] et ses dérivés étaient les matériaux standards pour les PEMFC. La structure chimique de ces membranes PFSIs est constituée d'une chaîne principale hydrophobe de type polytetrafluoroéthylène (PTFE) qui assure la stabilité mécanique à l'état hydraté et apporte une haute résistance à la corrosion chimique contre une grande variété de matériaux corrosifs. Cette chaîne principale hydrophobe est greffée par des chaînes latérales pendantes d'éther perfluorovinyle avec des terminaisons acides sulfoniques (SO₃H) possédant une forte capacité de dissociation (SO₃H/SO₃⁻, pKa = -6,0 pour le Nafion). La combinaison de la séparation de phase hydrophile/hydrophobe et de l'acidité de la phase hydrophile permet une bonne conductivité protonique des PFSA (ex. : pour du Nafion 117 à 80 °C avec une Humidité Relative (HR) de 90 %, la conductivité vaut 65–75 mS/cm [28, 29]) (Fig. 1.3).



- 1a** n = 5-13.5, m = 1000, x = 1, z = 2 for Nafion[®] 117 membrane
1b x = 0, 1, z = 1-5 for Flemion[®] membrane
1c n = 1.5-14, x = 0,3, z = 2-5 for Aciplex[®] membrane
1d n = 3.6-10, x = 0, z = 2 for Dow[®] membrane
1e n = 3-6, x = 0, z = 3 for 3M[®] membrane

FIGURE 1.3 – Structures chimiques de membranes acides polyperfluorosulphoniques [30]

La séparation de phases induit une nanostructure créant des voies de circulation préférentielles pour les protons, que l'on nomme les canaux ioniques [31]. Cette famille de membrane est également connue pour sa stabilité en présence de peroxyde d'hydrogène (jusqu'à 30 % dans la solution) [32]. La durée de vie des membranes Nafion est d'environ 60 000 h à 80 °C [33]. Cependant, la présence de radicaux catalyse la décomposition des groupements -SO₃H des membranes lorsque le fonctionnement de la pile est au-dessus de 80 °C avec une faible hydratation. Les membranes perdent alors la majeure partie de leur conductivité protonique et de leurs propriétés mécaniques à ces températures. La perte de propriétés mécaniques de la membrane va également faciliter la diffusion des gaz alimentant la réaction en chaîne de la dégradation. Les membranes acides polyperfluorosulphoniques possèdent une température de transition vitreuse (T_g) autour 90–100 °C lorsque la membrane est à l'état humide (comme lors du fonctionnement en pile) [34, 35]. De ce fait, l'utilisation de la pile à plus haute température n'est pas possible avec ce type de membrane. Enfin, la synthèse de composés perfluorés utilisée pour fabriquer ces membranes est polluante, dangereuse et très coûteuse.

1.2.2 EXEMPLES DE MEMBRANES ALTERNATIVES PROMETTEUSES

Dans le but de pallier les inconvénients des membranes Nafion[®], de nouvelles membranes à bas coût, stables et opérationnelles à hautes températures sont en cours de développement. Actuellement, des limites propres à chaque type de membranes alternatives bloquent leur développement commercial.

La plupart des membranes polymères alternatives aux Nafion utilisées en pile sont sulfonées afin de conduire les protons. La sulfonation permet également d'augmenter le taux de perméation de la vapeur d'eau et l'hydratation des membranes. Cependant, ce traitement s'accompagne souvent d'un gonflement excessif et d'un affaiblissement important de la résistance mécanique. Le procédé de sulfonation des membranes polyaromatiques de type polyarylethersulfones a été développé par Quentin et al. [36] en 1975.

A. Polysulfone sulfoné (SPSU)

Le polysulfone (PSU) est un polymère déjà commercialisé sous forme de membrane pour PEMFC (Fig. 1.4). Il possède des propriétés essentielles pour une utilisation en pile, à savoir d'excellentes propriétés de résistance thermomécanique et une grande capacité à former des films polymères. Le PSU étant hydrophobe et peu conducteur de protons, il doit être fonctionnalisé par une réaction de sulfonation.

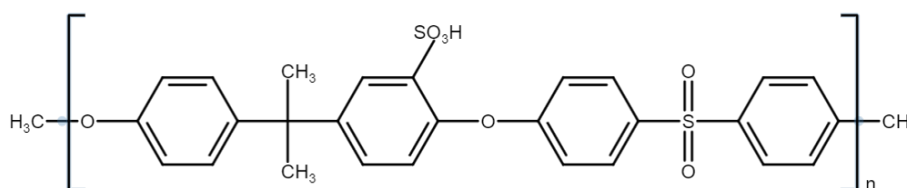


FIGURE 1.4 – Structures chimiques du polysulfone sulfoné [37]

Actuellement, les tests en pile montrent que le SPSU peut tolérer des températures de travail plus élevées et des contraintes mécaniques plus sévères que le Nafion mais l'absorption d'eau excessive et la variation dimensionnelle au-dessus de 80 °C induisent une mauvaise conductivité protonique. Néanmoins, le SPSU donne une conductivité protonique maximale de 78 mS/cm à 120 °C avec 90 % d'humidité relative, ce qui est assez élevé [37].

B. Polyimide sulfoné (SPI)

Le motif de répétition du polyimides sulfonées (SPI) est composé de cycles aromatiques et de groupes imides (Fig. 1.5). Les membranes réalisées avec ce polymère offrent une bonne stabilité thermomécanique. Cependant, les chaînes de polyimide s'hydrolysent facilement entraînant des problèmes de surgonflement de la membrane, ce qui fait chuter la conductivité protonique [38]. L'hydrolyse provient de l'interaction nucléophile entre l'eau et l'atome de carbone relié à l'azote dans le groupement imide. De nombreuses études portent alors sur l'augmentation de la densité électronique du carbone de carbonyle afin d'augmenter la stabilité hydrolytique des chaînes de SPI. Une des voies privilégiées est le remplacement d'un

polyimide à cinq chaînons comme le polyimide phtalique par un hétérocycle à six chaînons comme le polyimide naphthalénique [39]. Cependant, les membranes SPI ont toujours une faible durée de vie par rapport aux membranes PFSA et celle-ci varie selon le taux de sulfonation et la température de fonctionnement de la pile. La plus longue durée de vie obtenue pour ces membranes est de 600 h à 70 °C avec une CEI de 1.3 meq g⁻¹ [40].

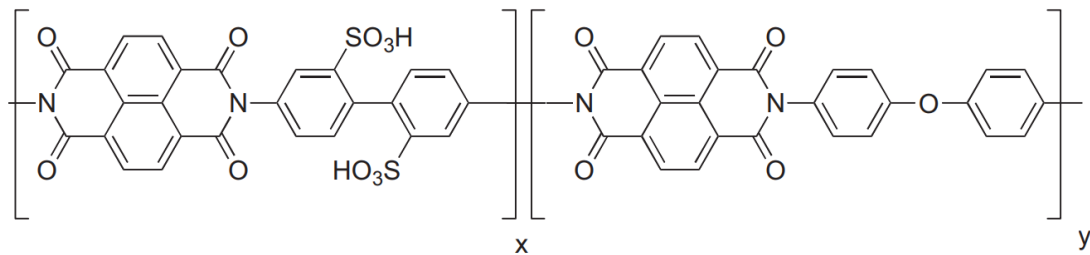


FIGURE 1.5 – Structures chimiques du polyimide sulfoné [41]

C. Poly(ether ether cétone) sulfoné (sPEEK)

Le faible coût et la très bonne résistance thermomécanique des polymères aromatiques sulfonés, semblent en faire des candidats idéaux pour succéder Nafion[®] (Fig. 1.6). Les composés les plus étudiés pour les PEM sont le poly(arylène éther cétones) sulfoné (SPAEK) et le poly(éther éther cétone) sulfoné (sPEEK) en raison de leur disponibilité commerciale sous forme non sulfonée. En effet, le PEEK est un matériau cher mais répandu par exemple dans le domaine aérospatial, de l'automobile et du médical (prothèses).

Le taux de sulfonation des chaînes aromatiques permet d'accroître la conduction protonique de la membrane de sPEEK ; par exemple, avec 80 % de sulfonation il est possible d'atteindre plus de 100 mS/cm [42]. Cependant, un taux de sulfonation aussi élevé affecte le gonflement de la membrane et par conséquent sa stabilité chimique. En effet, les liaisons -OH sont très sujettes aux attaques radicalaires du fait du caractère labile des H⁺ [43].

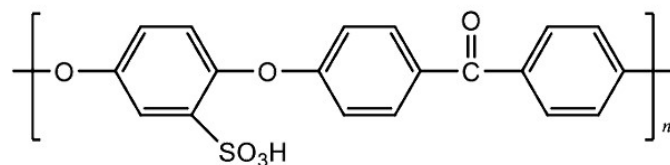


FIGURE 1.6 – Structures chimiques du poly(ether ether cétone) sulfoné

Pour une membrane sPEEK, la durée de vie en pile est autour de 500 h à 60–80 °C [44] contre plusieurs milliers d'heures pour les membranes Nafion. Cependant, les membranes sPEEK sont les membranes alternatives les plus performantes si le degré de sulfonation est optimisé pour que la membrane puisse conduire les protons en limitant son surgonflement. Un traitement hydrothermique peut ensuite aider à l'amélioration des propriétés de conduction afin d'atteindre environ 70 mS/cm [42, 45].

1.3 LES MÉCANISMES DE DÉGRADATION DES MEMBRANES EN PILE

Actuellement, deux limites au développement des membranes aromatiques s'opposent aux objectifs fixés pour 2030 [46-48] : le vieillissement physique et la dégradation chimique.

1.3.1 VIEILLISSEMENT PHYSIQUE ET DÉGRADATIONS THERMOMÉCANIQUES

Le vieillissement physique est le résultat des contraintes de compression appliquées sur la membrane par les plaques bipolaires alors que la membrane est soumise à des cycles répétés de gonflement/dégonflement induits par la mise en fonctionnement et l'arrêt de la pile. En effet, lors du fonctionnement en pile, la membrane va être confrontée à un gradient de concentration en eau dans son épaisseur qui va induire des contraintes internes [49]. L'absorption d'eau induit des contraintes de compression tandis que la désorption d'eau induit des contraintes de traction. Sous ces contraintes opposées, la membrane subit du fluage, qui conduit à son amincissement irréversible pouvant provoquer des délaminations au niveau des électrodes et la formation de fissures ou de trous [19] qui entraînent l'arrêt de la pile (Fig. 1.7). La présence de ces trous rend possible la formation de peroxyde d'hydrogène par la diffusion des gaz au travers de la membrane (source de la dégradation chimique des membranes) et surtout la combustion directe de l'hydrogène (H_2) au contact de l'oxygène (O_2) [18, 19].

Les dégradations thermomécaniques varient en fonction de la température de transition vitreuse (T_g) et des conditions de sollicitations. La T_g des membranes Nafion est comprise entre 90 °C (à l'état humide) et 120 °C (à l'état sec) [50, 51]. Celle du sPEEK est comprise entre 150 et 215 °C pour une sulfonation entre 0 et 40 mol pour 100 mol de sPEEK [52]. Les températures de transition vitreuse des polymères à l'état humide sont bien inférieures à celles à l'état sec. En effet, les volumes libres du polymère et de l'eau sont considérés, selon la théorie des volumes libres, comme des additifs qui vont induire un phénomène appelé « plastification » [53] du polymère. La plastification accroît la mobilité des chaînes de polymère et réduit le taux de cristallinité ce qui améliore l'allongement et la flexibilité mais diminue le module d'Young et la T_g . Par conséquent, les contraintes supportées par le polymère seront moins importantes.

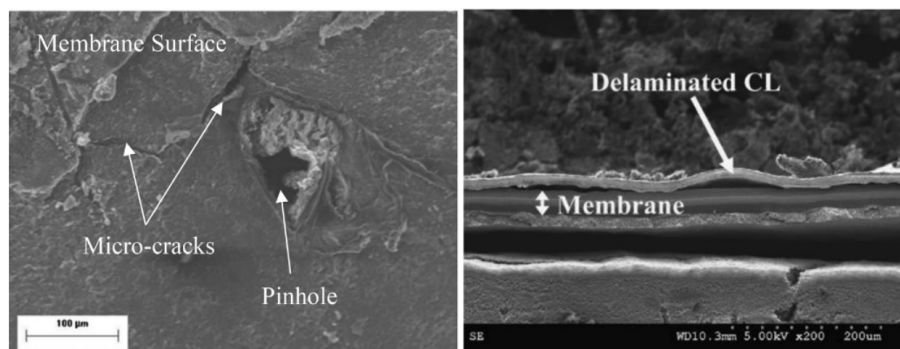


FIGURE 1.7 – Modes de dégradation mécanique des membranes : (a) trou d'épingle et fissure, (b) délamination [19]

Les performances d'une pile à combustible sont directement liées à sa température de fonctionnement qui ne peut pas dépasser la Tg de la membrane utilisée. Dans le cas du sPEEK, un fonctionnement en pile autour de 120–150 °C est envisageable contrairement au Nafion qui limite la température de fonctionnement à 80 °C (sauf en cas d'ajout d'un renfort mécanique). En effet, bien que la Tg du Nafion soit légèrement supérieure à 80 °C, il faut également prendre en compte que les réactions d'oxydo-réduction qui se produisent dans la pile sont exothermiques. Il faut alors utiliser un système de refroidissement conséquent pour maintenir cette température, car une utilisation en pile au-dessus de la Tg n'est pas viable. En effet, un temps prolongé au-dessus de celle-ci peut entraîner du fluage et donc la détérioration de la membrane.

1.3.2 DÉGRADATION CHIMIQUE

La dégradation chimique est causée par la présence d'espèces oxydantes comme le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Il provient notamment de la réduction incomplète d'O₂ à la cathode, de la diffusion des gaz H₂ et O₂ à travers la membrane puis, de leur réaction à la surface des électrodes au platine (Pt) [18, 19, 54]. Une autre source de formation du peroxyde d'hydrogène fait encore débat dans la littérature mais il pourrait également se former à l'anode [55, 56].

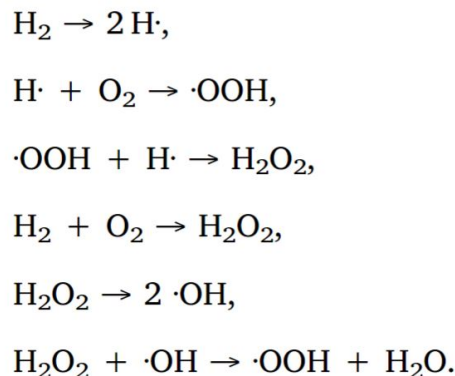


FIGURE 1.8 – Décomposition de l'eau oxygénée (H₂O₂) en radicaux [57]

Des radicaux sont également présents en pile au niveau des électrodes ou issus de la décomposition du peroxyde d'hydrogène (Fig. 1.8) : les hydroxyles (HO•) et les hydroperoxydes (HOO•). Leur formation est catalysée par les ions métalliques (notamment Fe³⁺ et Cu²⁺) ; cette réaction est connue sous le nom de réaction de Fenton [19]. Ces attaques radicalaires induisent des coupures de chaînes réduisant le degré de polymérisation des macromolécules au sein du polymère. Le taux d'enchevêtrement de celui-ci va alors diminuer induisant une perte des propriétés mécaniques de la membrane. Par conséquent, elle devient fragile et sujette à la formation de trous et de microfissures. De plus, la membrane est en contact direct avec les électrodes sur lesquelles on trouve des ions Pt²⁺ ou Pt⁴⁺. Ces ions proviennent de l'oxydation du platine en présence d'un excès d'oxygène, formant alors du PtO ou du PtO₂. Ces deux molécules peuvent se dissoudre dans l'eau, migrer et précipiter au cœur de la membrane formant ainsi des bandes de Pt pouvant accélérer localement la formation de radicaux et diminuer la durée de vie de la membrane [18].

Les mécanismes de vieillissement des membranes Nafion et des membranes sPEEK sont bien connues de la littérature. Les deux parties suivantes les présenteront succinctement.

A. Nafion

Les mécanismes d'attaque des chaînes d'une membrane Nafion [18] sont au nombre de quatre (Fig. 1.9) :

1. l'attaque par HO• sur les groupements acides (COOH) en bout de chaîne ;
2. l'attaque par HO• sur les liaisons C-S des groupements sulfonés (SO₃H) ;
3. l'attaque par HO• sur les groupements éther (C-O-C) ;
4. l'attaque par H• sur les carbones tertiaires.

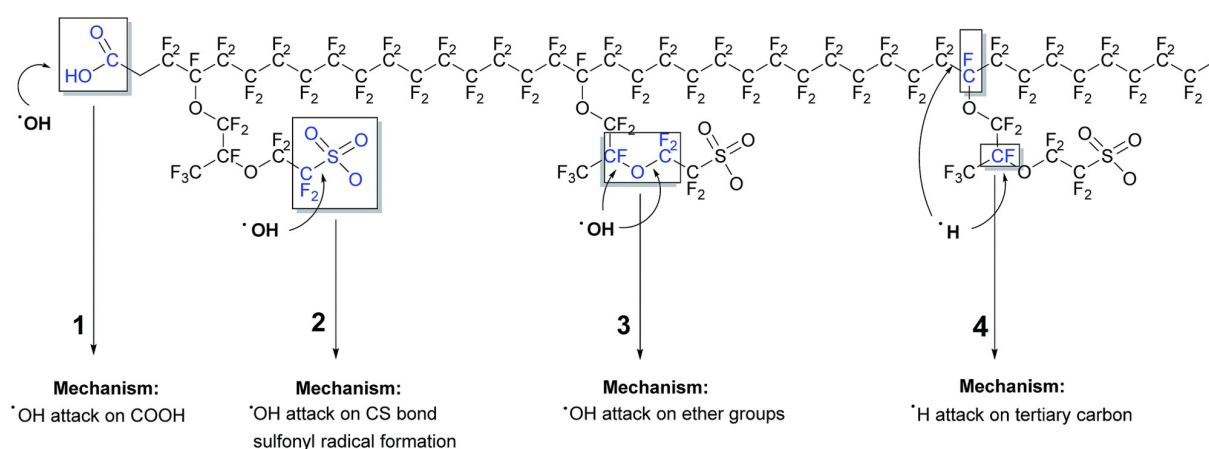


FIGURE 1.9 – Dégradation chimique du Nafion en présence de radicaux issus de la décomposition d'H₂O₂ et de Fe⁺² [18]

B. sPEEK

Dans la thèse de C. Perrot [54], les différentes étapes de dégradations d'une chaîne sPEEK ont été déterminées par composés modèles en analysant les produits de dégradation formés par spectroscopie IR (Infrarouge) et par spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire). Dans le cas des membranes polyaromatiques sulfonées, le principal processus de dégradation résulte de l'ajout d'un radical HO• sur le cycle aromatique non sulfoné du sPEEK. Les produits phénoliques formés conduisent à des scissions successives de chaînes qui se produisent préférentiellement sur les fins de chaînes de polymère. Les groupements phénoliques une fois oxydés forment des produits carboxylés. Ces petites molécules présentent une grande mobilité et leur diffusion de la membrane vers le milieu de vieillissement est favorisée [44]. Ils sont alors détectables et quantifiables dans le milieu de vieillissement. Leur élution entraîne également un impact sur les propriétés mécaniques des membranes. La Figure 1.10 présente les mécanismes de dégradation chimique du sPEEK.

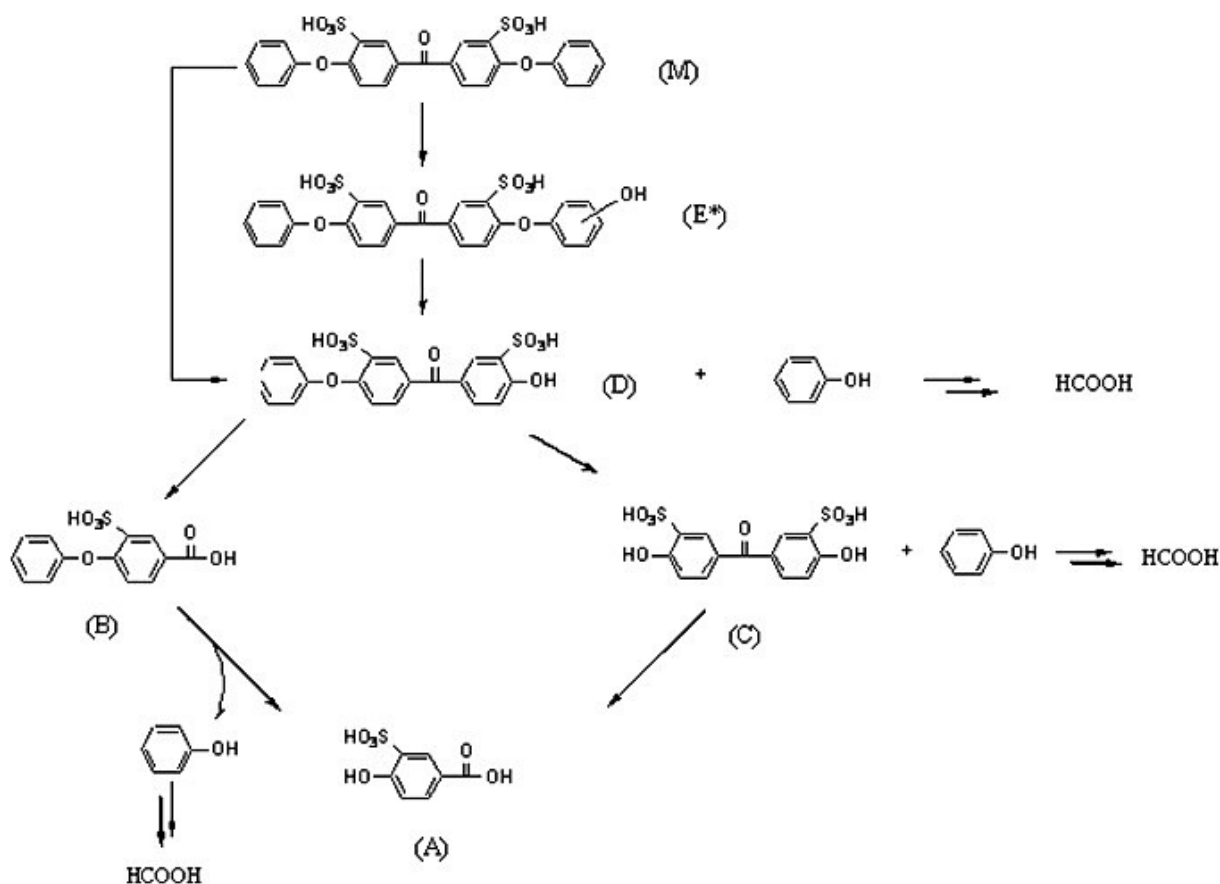


FIGURE 1.10 – Mécanismes chimiques de dégradation de type SPEEK en présence de H_2O_2 [54]

En résumé, les dégradations thermomécaniques sont liées aux propriétés intrinsèques du matériau de l'électrolyte comme sa T_g ou sa capacité de gonflement tandis que les dégradations chimiques sont provoquées par des réactions parasites telles que la formation de H_2O_2 et de, PtO ou PtO_2 . Les dégradations chimiques sont dépendantes de la nature chimique de la membrane (PFSA ou PAS).

Afin d'améliorer les propriétés thermomécaniques, il faut se concentrer sur des unités de répétition de polymère avec une haute température de transition vitreuse. Les propriétés mécaniques peuvent ensuite être améliorées par insertion de charges (nanoparticules, fibres, *etc.*) pour fabriquer un matériau composite. Ces charges peuvent également être fonctionnalisées afin de protéger la matrice de polymère des attaques oxydantes en pile. Ainsi, la durabilité des membranes pourra être améliorée.

1.4 LES DIFFÉRENTES MÉTHODES D'OPTIMISATION DES MEMBRANES

Dans le but d'obtenir des membranes qui combinent stabilité thermomécanique, conduction ionique et stabilité à l'oxydation, deux axes sont étudiés dans la littérature : l'élaboration de nouvelles architectures moléculaires plus stables à l'oxydation ainsi que l'amélioration des membranes existantes par combinaison de plusieurs matériaux.

1.4.1 FABRICATION DE NOUVELLES ARCHITECTURES MOLÉCULAIRES

Différentes architectures moléculaires apparaissent tous les ans. Cette voie de synthèse est très explorée par les chercheurs depuis plusieurs dizaines d'années. Cependant, aucune membrane à ce jour ne possède toutes les caractéristiques requises pour une amélioration de la densité de puissance, de la stabilité chimique et un fonctionnement à haute température, comme par exemple les copolymères à bloc.

Les copolymères sont issus de la copolymérisation de deux monomères chimiquement différents. Ils peuvent être homogènes ou hétérogènes.

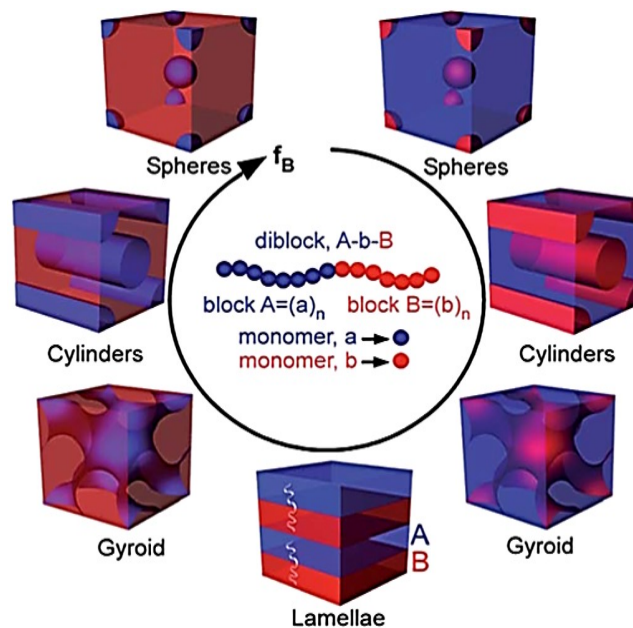


FIGURE 1.11 – Microstructures possibles des copolymères à bloc [58]

Ils sont utilisés dans de nombreuses applications pour leur propriété d'auto-assemblage. Issus de deux polymères à l'origine non miscibles, les copolymères à bloc possèdent des nanodomains (de 5 à 100 nm) qui forment une microstructure intrinsèque au matériau. La périodicité de la microstructure dépend : du poids moléculaire et de la chimie du monomère, de la température et du pH du procédé ainsi que de la concentration dans le solvant utilisé. Ces nombreux paramètres induisent des microstructures très variées [58] : sphères, cylindres, lamelles, gyroïdes, etc. (Fig. 1.11) qui vont induire des propriétés mécaniques et fonctionnelles différentes.

Exemple : les polybenzimidazoles (PBI)

Les membranes à base de polybenzimidazole possèdent une conductivité protonique et des propriétés thermochimiques exceptionnelles à des températures élevées avec une faible humidité relative. Ces polymères sont mis en œuvre par le procédé de coulée-évaporation et sont dopés avec de l'acide phosphorique (PA) [59]. Le PA augmente la conductivité des polymères à base de PBI mais la quantité de dopant va affecter les propriétés thermomécaniques des membranes en raison de sa nature plastifiante. Une grande quantité de dopant (10 % massique) les rend alors plus sensibles sous contraintes, ce qui entraîne souvent une réduction de la conductivité protonique [60]. La durée de vie en pile de ces membranes peut atteindre plus de 17 000 h avec un début de dégradation des performances à partir de 14 000 h. Cette performance a été réalisée à 150 °C avec une densité de courant de 0.2 A cm⁻² sous un mélange air-hydrogène [61]. Cependant, pendant les tests de vieillissement en pile, des parties de la membrane se sont dissoutes et ont migré dans les couches de catalyseur. Les zones appauvries en acide phosphorique ont alors entraîné une réduction de la zone active de la membrane ce qui serait la cause de la chute de tension dans la cellule après 14 000 h. Par conséquent, la durée de vie de ces membranes reste encore loin de celle du Nafion (60 000 h) même si elles permettent un fonctionnement de la pile à plus haute température (150 °C contre 80 °C).

1.4.2 AMÉLIORATION DE MEMBRANES POLYMÈRES COMMERCIALES

Cette voie de recherche est beaucoup plus récente et moins explorée par les chercheurs ; seulement une dizaine de laboratoires dans le monde se sont lancés dans l'amélioration de membranes existantes. Les problèmes les plus courants rencontrés dans cette voie concernent : l'insertion des charges, leur distribution, la disponibilité des fonctions stabilisantes et l'élution des charges pendant le fonctionnement.

Les différentes pistes explorées sont : la fabrication de réseaux interpénétrés, l'ajout de renforts mécaniques ou encore la stabilisation chimique par ajout d'additifs

A. Réseaux interpénétrés (IPN)

Les réseaux interpénétrés (ou IPN pour *Interpenetrated Network*) sont composés de deux réseaux polymères réticulés sans aucune liaison covalente entre eux. Le premier réseau apporte les propriétés mécaniques telles qu'une bonne ténacité. Le second réseau, possède une Tg basse afin d'assurer une grande mobilité moléculaire avec une densité de groupes ioniques élevée pour avoir une bonne conductivité protonique. Le taux de réticulation des polymères utilisés joue un rôle sur la forme du réseau obtenue. Un IPN est composé de deux polymères A et B formant des réseaux 3D indépendamment l'un de l'autre. Si l'un des monomères forme une chaîne linéaire, on obtient un semi-IPN (Fig. 1.12).

Deux voies permettent la formation d'IPN [62]. La première consiste à mélanger deux monomères ou bien à dissoudre un des deux polymères dans l'autre pour former une combinaison de réseaux. Une autre voie menant aux IPN est le mélange de deux polymères thermodynamiquement miscibles qui après réticulation forme une combinaison de réseaux. La plupart du temps, les polymères utilisés ne sont pas miscibles conduisant à une ségrégation de phases. Cette ségrégation conduit à des domaines de différentes tailles et à une distribution difficile à contrôler. La non-compatibilité des polymères pose des problèmes d'interactions et d'adhésion à l'interface des domaines rendant le polymère fragile [62].

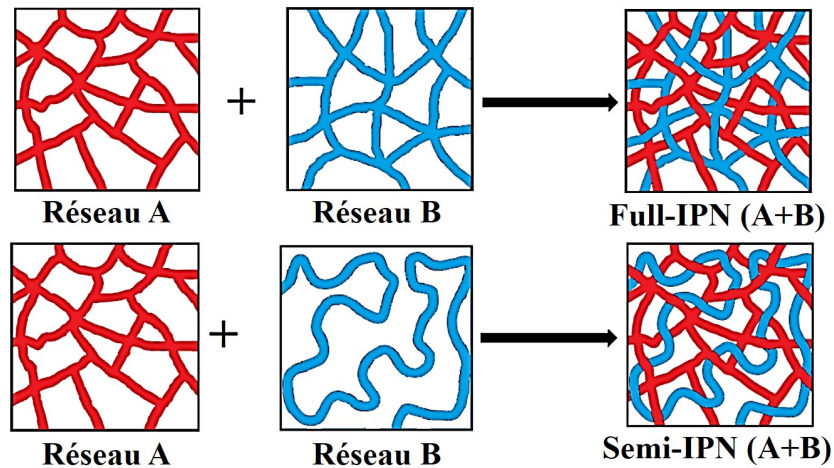


FIGURE 1.12 – Représentation schématique d’un réseau interpénétré et semi-interpénétré [62]

B. Renforcement mécanique

a) Membranes composites ou nanocomposites

La fabrication de matériaux composites à base d’une matrice polymère et de renforts (par exemple des fibres, longues ou courtes, ou des charges) est très répandue notamment dans le domaine de l’aéronautique ou de l’automobile. Les renforts permettent d’obtenir des propriétés mécaniques supérieures par rapport à la matrice polymère seule.

Les membranes composites pour PEMFC sont en plein développement. Des membranes micro-renforcées sont actuellement sur le marché avec de très bonnes propriétés, il s’agit des membranes GORE-SELECT® composées d’une matrice Nafion renforcée par un polytétrafluoroéthylène expansé microporeux (ePTFE) [63]. Ces membranes ont montré une meilleure résistance aux fissures, une plus grande stabilité dimensionnelle et une conductivité protonique plus élevée que des membranes Nafion classiques. L’épaisseur de ces membranes est comprise entre 5 et 30 μm . La dernière génération fait seulement 5 μm d’épaisseur, ce qui permet la réduction de la résistance interne de la membrane et facilite ainsi le passage des protons à travers la membrane. La durabilité de ces membranes sous contraintes mécaniques à 110 °C et 20 % RH est d’environ 3 500 h.

Les renforts peuvent être de nature organique, comme vu précédemment, ou inorganique [64]. En effet, l’ajout de charges de type SiO_2 est très répandu dans les membranes perfluorées ou polyaromatiques pour PEMFC. Ces charges permettent une meilleure gestion de l’eau dans les membranes et l’amélioration des propriétés mécaniques de la membrane en termes de ténacité [65].

b) Hybridation par voie sol-gel

Les matériaux hybrides se composent à la fois d’une partie organique et d’une partie inorganique. Ils peuvent être définis comme des nanocomposites et leurs propriétés ne sont pas seulement une somme des contributions individuelles. En effet, l’impact de la synergie à l’interface créée entre les composants va jouer un rôle important sur de nombreuses propriétés (optiques, mécaniques, stabilité aux sollicitations chimiques et thermiques, etc.). La taille, la structure, et la fonctionnalisation de la partie inorganique sont donc des paramètres cruciaux pour optimiser les propriétés des matériaux hybrides.

i) Les différents procédés d'hybridation

Il existe de nos jours trois principaux procédés qui peuvent être utilisés pour hybrider des membranes polymères : l'extrusion de films, le procédé de coulée-évaporation et l'imprégnation.

L'extrusion consiste à faire fondre à température et sous pression un polymère solide puis de le contraindre à passer dans une filière et enfin le refroidir. Les inconvénients de l'extrusion sont multiples [66] : les rouleaux d'allongement peuvent changer l'épaisseur et la résistance du film, les matériaux sont chauffés à hautes températures ce qui peut entraîner une dégradation thermique et les solvants ne doivent pas être volatiles car ils pourraient s'évaporer avec la température du procédé.

Le principe de coulée-évaporation [67] repose sur la mise en solution du polymère, coulée de l'ensemble sur un substrat et de l'évaporation du solvant. Ce procédé s'effectue à basse température par rapport à l'extrusion à chaud mais les films produits peuvent contenir des résidus de solvants dans lequel le polymère a été dissout. Le solvant restant peut ensuite entraîner des problèmes en pile.

L'imprégnation est un procédé qui peut se faire sous pression ou par trempage. La méthode par trempage consiste à faire absorber une solution contenant des charges dans une matrice à température ambiante [68]. C'est un procédé très utilisé pour réaliser des membranes hybrides. Cependant, des problèmes concernant l'insertion des charges, leur distribution, la disponibilité des fonctions stabilisantes et l'élution des charges pendant le fonctionnement en pile sont encore d'actualité.

ii) Imprégnation par chimie sol-gel

La chimie sol-gel est la succession de deux étapes :

1. L'hydrolyse : les groupements alkoxydes du silicium (ethoxy ou methoxy (O-R')) en contact avec de l'eau et un catalyseur acide s'hydrolysent sous forme de groupements silanol et d'éthanol (ou de méthanol) ;
2. La condensation : les groupements silanol se combinent pour former un polysiloxane (-Si-O-Si-).

Les précurseurs sol-gel utilisés sont des organosilanes. Ces composés comprennent des groupements inorganiques de type alcoxyde de silicium (Si-(O-R)_n) et un groupement organofonctionnel R1. La mise en œuvre des organosilanes repose sur le procédé sol-gel et permet d'obtenir des organosiloxanes. Ce procédé a différents avantages [69]. Il est réalisable à basse température (température ambiante) dans divers environnements de condensation et le matériau obtenu est le plus souvent homogène.

Les précurseurs SG porteurs de fonctions organofonctionnelles R1 peuvent avoir deux configurations [70]. La première appelée "organomonosilylée" est composée d'un groupement alcoxyde de silicium relié à la fonction chimique réactive. Dans la seconde, la fonction chimique réactive est entourée par deux groupements alcoxyde de silicium ; elle est appelée "organo-bis-silylée" (Fig. 1.13). L'hydrolyse permet d'obtenir une solution appelée "sol", composée de molécules de précurseurs hydrolysés. Les précurseurs condensent ensuite pendant leur mise en œuvre qui peut être par : l'électrospinning, l'enduction par immersion ou encore l'auto-assemblage. Différentes morphologies sol-gel peuvent être obtenues : réseau linéaire, 3D, nanoparticules, etc. selon le pH du milieu de la réaction, le solvant utilisé et la nature du précurseur sol-gel (le nombre de groupements alcoxydes par molécule de précurseur par exemple) [69].

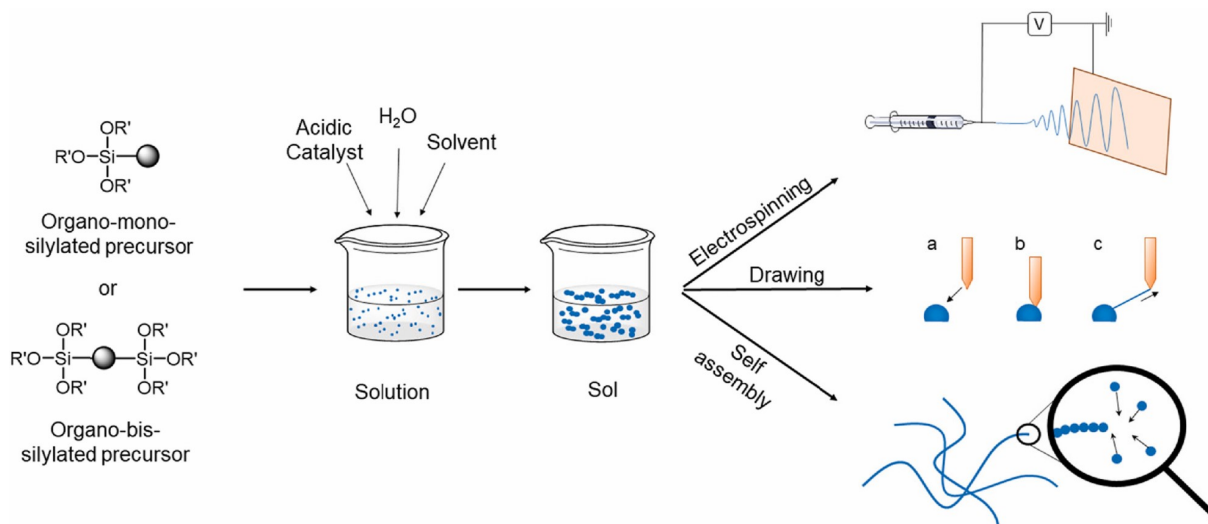


FIGURE 1.13 – Représentation schématique de la formation de charges organosiloxanes [70]

Le pH contrôle les cinétiques d'hydrolyse et de condensation des précurseurs organosilane utilisé (Fig. 1.14). Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique [71]. Le ratio de fonctions alkoxydes hydrolysées est minimale à pH = 7 et augmente de manière exponentielle à pH acide. La cinétique de condensation quant à elle, augmente de manière exponentielle pour un pH < 4, est minimum à pH = 4.5 et maximale à pH = 8 avant de décroître à nouveau pour un pH > 8.

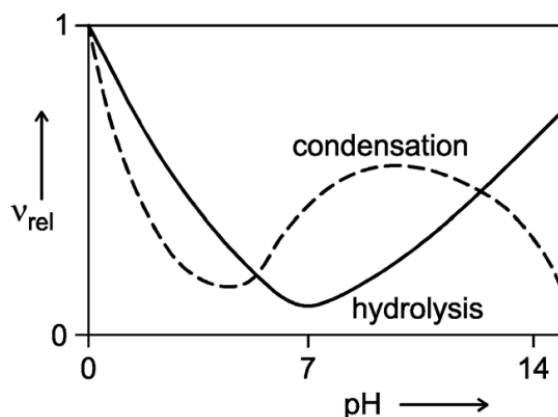


FIGURE 1.14 – Exemple de cinétiques d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH [71]

Par conséquent, dans un environnement acide, l'hydrolyse est privilégiée et favorise la croissance d'un réseau linéaire ou linéaire branché (taille des pores < 2 nm). Sous catalyse acide, le gel formé est appelé « gel polymérique ». Dans un environnement basique, le faible taux d'hydrolyse favorise la germination du polysiloxane et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Sous catalyse basique, le gel formé est appelé « gel colloïdal » avec de larges pores, des clusters. La taille des pores est contrôlable, comprise entre 2 et 50 nm (Fig. 1.15) [71].

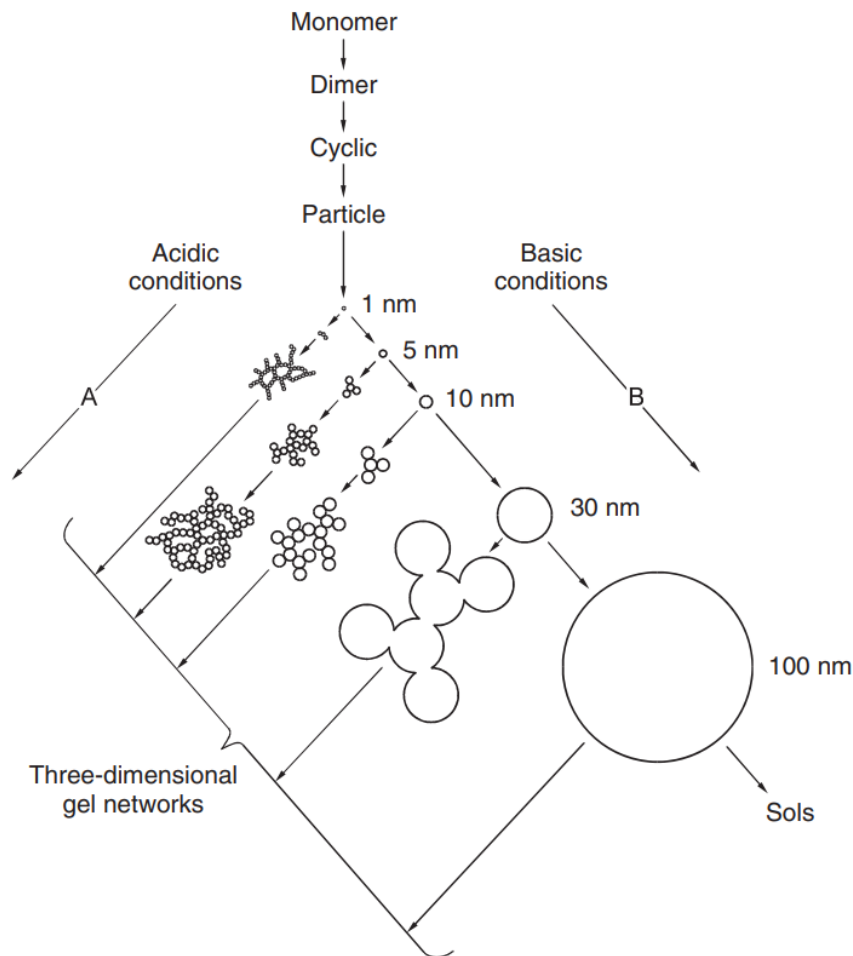


FIGURE 1.15 – Schéma de la représentation du réseau sol-gel en fonction du pH du milieu réactionnel [72]

Le solvant joue un rôle important dans l'homogénéisation du milieu réactionnel pour les procédés sol-gel. La polarité du solvant a une influence sur la vitesse de réaction et la structure du réseau sol-gel obtenu. Un solvant polaire stabilise les gels polaires par liaison hydrogène et un solvant non polaire permet d'obtenir des systèmes qui ne sont pas complètement hydrolysés. La quantité d'eau utilisée dans le solvant de condensation du précurseur peut donc affecter de manière significative la formation du polysiloxane (Fig. 1.16).

En effet, en fonction du ratio eau/groupement alcoxyde du précurseur choisi, les réactions d'hydrolyse ou de condensation sont privilégiées [73, 74] :

- Un rapport eau/groupe alcoxy $R \leq 2$: favorise la réaction de condensation (espèces condensées denses, agglomération de particules fines).
- Un rapport eau/groupe alcoxy $2 < R \leq 4$: accélère l'hydrolyse et rend la condensation plus lente (réseaux principalement linéaires ou très peu ramifiés)
- Un rapport eau/groupe alcoxy $R > 4$: donne des réseaux de gel étendus avec une porosité élevée et des particules plus petites.
- Un rapport eau/groupe alcoxy $R > 12$: permet uniquement la formation d'aérogels fissurés.

Step 1: hydrolysis

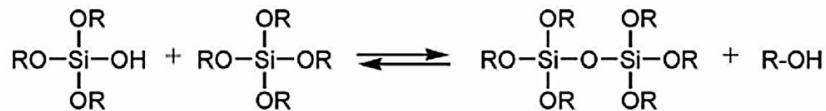


Step 2: condensation

a) water condensation



b) alcohol condensation



where R is an alkyl chain. For TEOS, R = -CH₂CH₃

FIGURE 1.16 – Étapes de formation d'un réseau sol-gel en fonction du solvant [73, 74]

C. Stabilisation chimique : sacrificielle ou redox

Il existe deux voies de stabilisation chimique : la voie régénérative et la voie sacrificielle. Les systèmes redox ont été beaucoup plus étudiés que les composés antioxydants (sacrificiels) pour stabiliser les PEM puisque leur durée de vie est supposée infinie contrairement aux composés sacrificiels [75, 76].

La voie redox repose sur l'ajout d'ions métalliques de transition actifs (ou de nanoparticules de leurs oxydes) agissant comme des capteurs de radicaux tandis que les fonctions sacrificielles sont des antioxydants comme les composés phénoliques ou les réducteurs de H₂O₂ (sulfure, phosphite, *etc.*).

Les stabilisants chimiques peuvent être classés par famille : inhibiteurs radicalaires (HO• et HOO•) ou décomposeurs d'hydroperoxyde dont fait partie le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Les inhibiteurs radicalaires sont capables de mettre fin à la réaction radicalaire en chaîne. Ils interviennent donc lorsque les radicaux libres du peroxyde d'hydrogène se sont formés et réagissent avec eux. Les décomposeurs d'hydroperoxyde réagissent de préférence avec le peroxyde d'hydrogène afin de former des produits non réactifs.

a) Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques possèdent d'excellentes propriétés d'oxydo-réduction et s'avèrent être de bons inhibiteurs radicalaires dans les membranes pour pile à combustible. De nombreuses études ont montré que l'insertion d'oxydes métalliques tels que Al₂O₃, TiO₂, CeO₂, ZrO₂, MnO₂, WO₃ [77] et d'autres, permet de diminuer le taux de dégradation des membranes polymères d'un ordre de grandeur. En effet, les ions métalliques réagissent avec les hydroxyles (HO•) entraînant l'augmentation de leur nombre d'oxydation et formant de l'eau. Les ions métalliques peuvent ensuite revenir dans leur état initial en se combinant avec des hydroperoxydes (HOO•) ou directement avec du peroxyde d'hydrogène. Un exemple de réaction est présenté sur la Figure 1.17 [76] avec les ions Ce³⁺ et Mn²⁺.

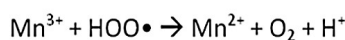
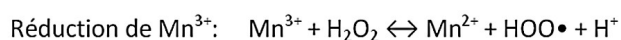
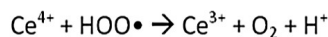
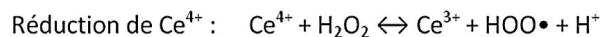
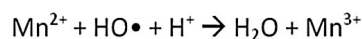
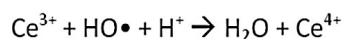


FIGURE 1.17 – La réversibilité des ions cérium et magnésium en présence d'eau oxygénée [76]

Les oxydes métalliques accélèrent la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Par conséquent, plus la vitesse de décomposition est rapide, plus l'oxyde métallique est efficace. La Verne et al. ont classé les différents oxydes métalliques par rapport à la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène. Les résultats permettent de montrer que l'oxyde de cérium et l'oxyde de zirconium sont les plus efficaces pour décomposer le peroxyde d'hydrogène [78, 79]. Le classement des oxydes est le suivant : $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2 < \text{CeO}_2 < \text{ZrO}_2$.

A ce jour, l'additif le plus étudié est l'oxyde de cérium car il possède une très grande réactivité avec le peroxyde d'hydrogène et un couple réversible Ce(III)/Ce(IV) bien connu de la littérature. Le cérium peut améliorer significativement la durabilité de la membrane. Cependant, l'insertion d'une trop grande quantité d'ions Ce^{3+} dans les membranes va nuire à la conductivité ionique car, un échange ionique va se produire avec une partie des sites $-\text{SO}_3\text{H}$ de la membrane [80]. Une première version de membrane avec des nanoparticules de CeO_2 a été commercialisée sous le nom de Nafion XL, un produit DuPont et GORE-SELECT. Cependant, des problèmes de migration des ions sont présents [81] et ne permettent pas d'atteindre les durabilités cibles. Ainsi, de nombreuses recherches portent sur l'immobilisation des oxydes métalliques dans les membranes. Différentes voies sont étudiées : la formation de nanotubes à base d'oxyde [82], la complexation des ions dans des éther-couronnes [83] ou encore l'emprisonnement des oxydes dans un réseau silylé.

b) Les agents complexants

Les ligands, ou agents complexant, sont des donneurs de doublets électroniques à des cations métalliques. Les atomes porteurs de doublets non liants les plus connus sont le soufre, l'azote et l'oxygène. Ils permettent la complexation de coordination avec des métaux de transitions pour les rendre inactifs. En pile, ils pourraient permettre de limiter la présence de Fe^{2+} et Cu^{2+} qui catalysent la formation de H_2O_2 et ainsi améliorer la durée de vie des membranes polymères en pile. Il existe des ligands naturels que l'on trouve notamment dans les plantes, par exemple : l'acide oxalique ($\text{HOOC}-\text{COOH}$), l'acide phytique (comportant de nombreuses fonctions phosphates $-\text{O}-\text{PO}(\text{OH})_2$) ou encore les tanins (polyphénols). Ces trois composés sont déjà utilisés dans l'agriculture et dans l'industrie pétrolière pour leurs propriétés antioxydantes [84].

c) Les antioxydants naturels

Les molécules à fonctions antioxydantes sont présentes à l'état naturel dans les plantes ou dans les aliments que nous consommons. Ces fonctions antioxydantes à caractère sacrificiel possèdent une très grande réactivité et comme leur nom l'indique sont consommées de préférence afin de protéger leur environnement des attaques oxydantes. Par exemple, les phénols ou polyphénol comme la lignine proviennent des végétaux et furent initialement utilisés par l'homme en tant qu'antiseptiques. Aujourd'hui, ils sont utilisés en industrie pour produire des plastifiants ou des résines [85].

D'autres fonctions chimiques ont également un pouvoir antioxydant, par exemple les amines, les phosphites ou encore les composés organosoufrés.

Les amines, encombrés ou non encombrés, sont susceptibles d'avoir un pouvoir antioxydant sur les membranes polymères. Cependant, l'oxydation des amines entraîne la formation de composés très basiques qui peuvent faire chuter la conductivité des membranes. Les phosphites sont également très réactifs avec les hydroperoxydes. Ils réagissent et forment des fonctions alcool mais ces dernières sont très sensibles à l'hydrolyse et peuvent entraîner l'apparition d'acide phosphorique très corrosif qui diminuera drastiquement la durée de vie des électrodes de la pile. Enfin, les composés organosoufrés sont également de bons antioxydants. Ils existent différents types de fonctions organosoufrés : les sulfures, la thiourée ou encore les thiols.

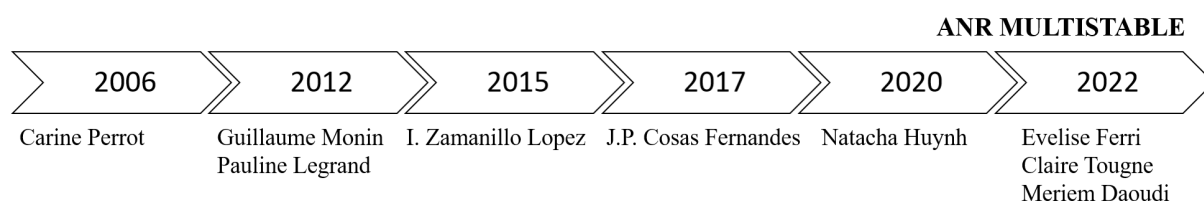
Les sulfures possèdent une bonne réactivité avec le peroxyde d'hydrogène et ses radicaux mais forment des produits de type sulfure d'hydrogène qui sont toxiques et potentiellement corrosifs [86]. La réaction de la fonction thiourée avec le peroxyde d'hydrogène est connue depuis 1977 [87]. Les produits formés à la suite de la réaction dépendent du pH du milieu environnant. Enfin, la fonction thiol réagit également avec le peroxyde d'hydrogène pour former des fonctions acides sulfoniques ($-SO_3H$) déjà présentes sur les chaînes principales de PEEK qui permettent une bonne conductivité protonique de la membrane.

Par conséquent, la formation de fonctions supplémentaires par la réaction des thiols avec les radicaux permettrait théoriquement de conserver, voire d'augmenter, la conductivité protonique pendant la dégradation chimique de la membrane en pile. Cette fonction a déjà été étudiée en pile en tant que fonction sacrificielle pour protéger une membrane polymère de type sPEEK. Les résultats obtenus montrent la stabilisation de la membrane par la fonction thiol [88]. Cependant, les performances en pile restent inférieures à celles du Nafion dans les mêmes conditions.

1.5 HISTORIQUE AU LABORATOIRE ET MOTIVATIONS DE THÈSE

Comme démontré dans ce chapitre, l'obtention d'une membrane pour une utilisation à haute température dans une PEMFC reste encore un défi. Certaines membranes alternatives remplissent les critères de performance mais la barrière pour atteindre une durabilité en pile, comparable à celle des membranes Nafion, reste encore à franchir. La voie d'amélioration des membranes commerciales existantes semble être la plus pertinente car ces membranes ont déjà bien été étudiées. Leur performance, leur durabilité et leurs limites sont connues dans la littérature ; ce qui permet de porter notre attention sur la recherche d'additifs ou de renforts permettant de les améliorer. Une voie peu explorée est l'imprégnation d'une phase sol-gel dans les membranes afin d'immobiliser des fonctions sacrificielles ou redox au cœur de la membrane afin d'éviter les problèmes d'élution lors du fonctionnement en pile. La chimie sol-gel est également un procédé bien connu ce qui facilite sa mise en œuvre. Afin de déterminer le meilleur compromis entre fonctions sacrificielles et redox à insérer dans les membranes, pour remplir les critères fixés pour 2030, les deux voies seront explorées afin de proposer une solution permettant l'obtention de bonnes propriétés fonctionnelles.

Les membranes polymères pour piles à hydrogène sont étudiées et développées au laboratoire SyMMES du CEA de Grenoble depuis 2003.



Carine Perrot [89] fut la première à soutenir sa thèse en 2006 sur la compréhension des mécanismes de dégradation des membranes polyaromatiques sulfonées, et notamment des membranes sPEEK en pile à combustible. Elle a pu vérifier que les membranes sPEEK sont stables dans l'eau jusqu'à 130 °C pendant 1 500 h. Elle montra que la nature des produits d'oxydation formés lors des vieillissements n'est pas affectée par la température entre 60 et 130 °C. Les produits formés lors de la dégradation du sPEEK étaient de nature phénolique ou acide carboxylique et en quantité proportionnelle à la concentration en eau oxygénée contenue dans le milieu de vieillissement. Les dégradations du sPEEK ont lieu principalement aux extrémités de chaînes macromoléculaires et conduisent à une "dépolymérisation" qui a pour effet de diminuer la résistance du polymère au gonflement.

Entre 2009 et 2012, Guillaume Monin [90] fabriqua les premières membranes hybrides au laboratoire. Il inséra des nanoparticules de silice greffées avec des fonctions organosoufrées (disulfure DS, tétrasulfure TS et thiourée THP) dans des membranes sPEEK. Les membranes avec des charges de type DS et TS présentaient une distribution de charges satisfaisante tandis que la nano-dispersion des charges THP était excellente. Les vieillissements accélérés des membranes en vapeur d'eau à 70 °C montraient que les fonctions disulfures et tétrasulfures s'oxydaient en acide sulfonique (-SO₃H) ce qui dopait fortement la conductivité protonique des membranes. La membrane avec des fonctions THP a vu ses propriétés de conduction chuter probablement à cause des interactions acides/bases dans la membrane. La membrane TS fut la plus prometteuse et testée en OCV longue durée (1 200 h) à 70 °C et 100 %RH. Aucune dégradation de la membrane n'a pu être constatée après 1 200 h de test.

En parallèle, Pauline Legrand [91] étudia les facteurs qui limitent les performances et la durabilité de dispositifs composés de membrane sPEEK par rapport à des membranes de type Nafion. Les premières études sur des performances d'assemblage membrane-électrodes montrèrent une tension plus faible pour une même densité de courant ainsi qu'une cinétique de sorption et de diffusion de l'eau plus lente dans le cas d'une AME avec du sPEEK par rapport à une AME avec du Nafion. Elle lia les résultats de performances en pile avec l'étude de la nanoséparation de phases hydrophile/hydrophobe dans les deux types de membrane. En effet, par diffusion de rayonnement aux petits angles (SAS), elle montra grâce au pic ionomère que dans le cas du sPEEK les chemins de conduction engendrés par la nano-séparation de phases sont plus étroits et moins nombreux que dans le cas du Nafion. Enfin, elle proposa l'utilisation d'un traitement hydrothermique préalable à l'utilisation des membranes sPEEK en pile pour améliorer les performances dans les membranes polyaromatiques en pile.

Entre 2012 et 2015, Isabel Zamanillo Lopez [92] optimisa le traitement hydrothermique préalable en mettant en évidence qu'il est possible d'améliorer la nanostructuration et par conséquent d'augmenter la conductivité des membranes sPEEK de 24 à 84 mS/cm en plongeant la membrane dans l'eau à 80 °C pendant 72 h. Elle mit également en place le protocole d'hybridation par voie sol-gel des membranes sPEEK et réalisa les premières membranes hybrides avec les précurseurs (3-mercaptopropyl)-methyldimethoxysilane (SHdi), (3-mercaptopropyl)-methyltrimethoxysilane (SHtri) et bis[3-(triethoxysilyl)propyl] tetrasulfide (TS). Les membranes obtenues furent homogènes avec des prises sol-gel autour de 50 % massique. Elle utilisa le principe de la variation de contraste en neutron pour étudier la morphologie de la phase sol-gel dans les membranes hybrides. Cependant, une étude complémentaire dans l'espace direct était nécessaire pour bien comprendre la structure. Les AME avec les membranes hybrides n'avaient pas pu être optimisés donc les résultats des tests en pile restaient incertains. Enfin, elle évoqua la possibilité de modifier le solvant d'imprégnation utilisé dans le protocole (méthanol en éthanol) afin d'améliorer le gonflement de la membrane sPEEK et réduire la prise en sol-gel, avec l'avantage d'utiliser un solvant non-toxique.

Entre 2014 et 2017, Natacha Huynh [93, 94] poursuivit l'étude des membranes hybrides SHtri initiée par Isabel Zamanillo Lopez. Elle réalisa les premiers tests de vieillissement accéléré tels qu'ils sont effectués aujourd'hui en exposant la membrane 24 h à 80 °C à des concentrations en peroxyde d'hydrogène. Elle montra l'efficacité des fonctions thiols à limiter la dégradation chimique des membranes de sPEEK. Elle caractérisa ensuite les membranes hybrides par variation de contraste en neutron, aidée par Joao Paulo Cosas Fernandes [95] qui développa parallèlement une technique de colocalisation AFM-Raman permettant la cartographie chimique et nanomécaniques des membranes dans l'espace direct. Cette technique permet de mettre en évidence la formation d'une couche appauvrie en sol-gel d'environ un micromètre d'épaisseur des deux côtés des membranes. Le couplage des caractérisations dans l'espace direct et dans l'espace indirect mit en évidence que la phase sol-gel SHtri dans les membranes est sous forme d'agrégats sphériques de particules élémentaires (d'un diamètre autour de 150 nm), elles-mêmes sphériques (d'un diamètre autour de 9 nm).

En 2019, j'ai imprégné les premières membranes du projet ANR MULTISTABLE lors de mon stage de dernière année d'école d'ingénieurs puis, le procédé fut transféré au laboratoire CP2M à Lyon. Evelise Ferri, doctorante sur le projet, prit en charge la suite des synthèses. Elle réalisa des précurseurs sol-gel non commercialisés et les membranes hybrides. Elle caractérisa les propriétés de sorption d'eau et de gaz des membranes ainsi que la stabilité thermique des

membranes. Je me suis alors concentrée sur l'influence de l'insertion et de la nature de la phase sol-gel sur la morphologie de la membrane hôte de sPEEK. J'ai couplé des caractérisations dans l'espace direct et indirect afin de comprendre la distribution et la morphologie des phases sol-gel. Enfin, j'ai fait le lien entre les propriétés fonctionnelles, la durabilité et la structure des membranes. La troisième doctorante sur le projet, Meriem Daoudi, fut en charge de la réalisation des assemblages Membrane-Electrodes, de l'étude des performances, de la gestion de l'eau et de la durabilité des membranes en pile.

Les travaux présentés dans les chapitres suivants sont le résultats d'une collaboration étroite entre le CEA de Grenoble, les laboratoires de l'IMP et le CP2M de l'Université de Lyon et le LEMTA de Nancy. Le prochain chapitre porte sur le protocole d'imprégnation mis en place pour réaliser des membranes hybrides ainsi que sur l'impact des différentes étapes de ce protocole sur la morphologie et les propriétés fonctionnelles de la membrane hôte.

RÉFÉRENCES

1. LEJEUNE, Y. *et al.* 57 years (1960-2017) of snow and meteorological observations from a mid-altitude mountain site (Col de Porte, France, 1325m of altitude). *Earth System Science Data* **11**, 71-88. doi :10.5194/essd-11-71-2019 (2019).
2. BRETEAU, P. Visualisez le réchauffement climatique en France et dans votre ville avec nos « rayures de réchauffement ». *Le Monde* (2021).
3. *Paris Agreement French rapp. tech.* (UNFCCC, 2015).
4. III, W. G. *Climate Change 2022 - Mitigation of Climate Change rapp. tech.* (Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (ipcc), avr. 2022).
5. PRONE, A. Hydrogène et hydrogène natif : L'état de la question. *Mouvement National de la Lutte pour l'Environnement*. <https://www.mnle.fr/energie-hydrogene-et-hydrogene-natif> (jan. 2022).
6. Air Liquide, Stocker l'hydrogène. <https://energies.airliquide.com/fr/mediatheque-planete-hydrogene/comment-stocker-lhydrogene> (2022).
7. THOMAS, S. J. M. W. R. Grove, The fuel cell and the hydrogen economy. *Philosophical Magazine and Journal of Science*, 110-126 (1837).
8. ATKINS, P. *Physical Chemistry* (W.H. Freeman et Co., 1997).
9. CANDUSSO, D., GLISES, R., HISSEL, D., KAUFFMANN, J.-M. & PERA, M.-C. Piles à combustible PEMFC et SOFC : Description et gestion du système. *Techniques de l'ingénieur Chimie verte*. doi :10.51257/a-v1-be8595 (2007).
10. FRANCK-LACAZE, L., BONNET, C. & LAPIQUE, F. Les membranes pour piles à combustible PEMFC. *Techniques de l'ingénieur Physique Chimie*. doi :10.51257/a-v1-af6933 (2016).
11. NSOUR, W., TAA'MNEH, T., AYADI, O. & AL ASFAR, J. Design of Stand-Alone Proton Exchange Membrane Fuel Cell Hybrid System under Amman Climate. **20**, 1-10. doi :10.12911/22998993/111800 (sept. 2019).
12. ZAMANILLO LOPEZ, I. *Hybrid membranes for fuel cell* thèse de doct. (Université Grenoble Alpes, 2015).
13. Ipf ENERGIES NOUVELLES. Tout savoir sur l'hydrogène. <https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/enjeux-et-prospective/decryptages/energies-renouvelables/tout-savoir-lhydrogene> (2022).
14. Fuel Cell Store. <https://www.fuelcellstore.com/> (2022).
15. ZENG, R. *et al.* Nonprecious transition metal nitrides as efficient oxygen reduction electrocatalysts for alkaline fuel cells. *Science Advances* **8**. doi :10.1126/sciadv.abj1584 (2022).
16. OVERVIEW, S. Hydrogen Technologies – 2021 Subprogram Overview, 19-216 (2021).
17. OGUNGBEMI, E. *et al.* Fuel cell membranes – Pros and cons. *Energy*. doi :10.1016/j.energy.2019.01.034 (2019).
18. ZATON, M., ROZIÈRE, J. & JONES, D. J. Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies : A review. *Sustainable Energy and Fuels*. doi :10.1039/c7se00038c (2017).

19. ZHAO, J. & LI, X. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability for vehicular applications : Degradation modes and experimental techniques. *Energy Conversion and Management*. doi :10.1016/j.enconman.2019.112022 (2019).
20. FRANCK-LACAZE, L., BONNET, C. & LAPICQUE, F. Les membranes pour piles à combustible PEMFC. *Techniques de l'Ingénieur* (2016).
21. AGMON, N. The Grotthuss mechanism. *Chemical Physics Letters* **244**, 456-462. doi :10.1016/0009-2614(95)00905-J (1995).
22. KIENITZ, B. Optimizing polymer electrolyte membrane thickness to maximize fuel cell vehicle range. *International Journal of Hydrogen Energy* **46**. doi :10.1016/j.ijhydene.2020.03.126 (2021).
23. ROSLI, R. *et al.* A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system. *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, 9293-9314. doi :10.1016/j.ijhydene.2016.06.211 (2017).
24. GRUBB, W. T. *brev.* 2,913,511 (1959).
25. GRUBB, W. T. Batteries with Solid Ion Exchange Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* **106**, 275. doi :10.1149/1.2427329 (1959).
26. GROT, W. *brev.* 4,113,585 (1978).
27. OLAH, G., IYER, P. & PRAKASH, G. Perfluorinated resinsulfonic acid (nafion-h) catalysis in synthesis. *Synthesis-Stuttgart*, 513-531. doi :10.1142/9789812791405_0112 (1986).
28. LUFRANO, E., SIMARI, C., DI VONA, M. L., NICOTERA, I. & NARDUCCI, R. How the Morphology of Nafion-Based Membranes Affects Proton Transport. *Polymers* **13**. doi :10.3390/polym13030359 (2021).
29. KUWERTZ, R., KIRSTEIN, C., TUREK, T. & KUNZ, U. Influence of acid pretreatment on ionic conductivity of Nafion® membranes. *Journal of Membrane Science* **500**, 225-235. doi :10.1016/j.memsci.2015.11.022 (2016).
30. WALKOWIAK-KULIKOWSKA, J., WOLSKA, J. & KORONIAK, H. Polymers application in proton exchange membranes for fuel cells (PEMFCs). *Physical Sciences Reviews* **2**. doi :doi :10.1515/psr-2017-0018 (2017).
31. PREMCHAND, Y., DI VONA, M. L. & KNAUTH, P. Proton-Conducting Nanocomposites and Hybrid Polymers, 71-117. doi :10.1007/978-0-387-68907-4_2 (2007).
32. CURTIN, D. E., LOUSENBERG, R. D., HENRY, T. J., TANGEMAN, P. C. & TISACK, M. E. Advanced materials for improved PEMFC performance and life. *Journal of Power Sources* **131**, 41-48. doi :10.1016/j.jpowsour.2004.01.023 (2004).
33. ROZIÈRE, J. & JONES, D. J. Non-Fluorinated Polymer Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Annual Review of Materials Research* **33**, 503-555. doi :10.1146/annurev.matsci.33.022702.154657 (2003).
34. OSBORN, S. J. *et al.* Glass Transition Temperature of Perfluorosulfonic Acid Ionomers. *Macromolecules* **40**, 3886-3890. doi :10.1021/ma062029e (2007).
35. PAGE, K. A., CABLE, K. M. & MOORE, R. B. Molecular Origins of the Thermal Transitions and Dynamic Mechanical Relaxations in Perfluorosulfonate Ionomers. *Macromolecules* **38**, 6472-6484. doi :10.1021/ma0503559 (2005).
36. QUENTIN, J.-P. *brev.* 3,709,841 (1973).

37. SIMARI, C., PREJANÒ, M., LUFRANO, E., SICILIA, E. & NICOTERA, I. Exploring the Structure–Performance Relationship of Sulfonated Polysulfone Proton Exchange Membrane by a Combined Computational and Experimental Approach. *Polymers* **13**. doi :10.3390/polym13060959 (2021).
38. JANG, W., LEE, C., SUNDAR, S., SHUL, Y. G. & HAN, H. Thermal and hydrolytic stability of sulfonated polyimide membranes with varying chemical structure. *Polymer Degradation and Stability* **90**, 431-440. doi :10.1016/j.polyimdegstab.2005.04.012 (2005).
39. GENIES, C *et al.* Stability study of sulfonated phthalic and naphthalenic polyimide structures in aqueous medium. *Polymer* **42**, 5097-5105. doi :10.1016/S0032-3861(00)00645-5 (2001).
40. MEYER, G. *et al.* Degradation of sulfonated polyimide membranes in fuel cell conditions. *Journal of Power Sources* **157**, 293-301. doi :10.1016/j.jpowsour.2005.07.049 (2006).
41. PERROT, C., GONON, L., MARESTIN, C. & GEBEL, G. Hydrolytic degradation of sulfonated polyimide membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science* **379**, 207-214. doi :10.1016/j.memsci.2011.05.063 (2011).
42. KREUER, K. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science* **185**, 29-39. doi :10.1016/S0376-7388(00)00632-3 (2001).
43. CHEN, Y. *et al.* Sulfonated poly(fluorenyl ether ketone) membrane prepared via direct polymerization for PEM fuel cell application. *Journal of Membrane Science* **280**, 433-441. doi :10.1016/j.memsci.2006.01.052 (2006).
44. PERROT, C., GONON, L., MARESTIN, C., MORIN, A. & GEBEL, G. Aging mechanism of Sulfonated poly(aryl ether ketone) (SPAEEK) in an hydroperoxide solution and in fuel cell. *Journal of Power Sources* **195**, 493-502. doi :10.1016/j.jpowsour.2009.08.001 (2010).
45. MENDIL-JAKANI, H., LOPEZ, I., MAREAU, V. & GONON, L. Optimization of hydrophilic/hydrophobic phase separation in sPEEK membranes by hydrothermal treatments. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**. doi :10.1039/C7CP00087A (2017).
46. ZHANG, J. *et al.* High temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* **160**, 872-891. doi :10.1016/j.jpowsour.2006.05.034 (2006).
47. WANG, G. *et al.* Progress on design and development of polymer electrolyte membrane fuel cell systems for vehicle applications : A review. *Fuel Processing Technology* **179**, 203-228. doi :10.1016/j.fuproc.2018.06.013 (2018).
48. WU, J. *et al.* A review of PEM fuel cell durability : Degradation mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Power Sources* **184**, 104-119. doi :10.1016/j.jpowsour.2008.06.006 (2008).
49. DERRIEN, K. & GILORMINI, P. The effect of applied stresses on the equilibrium moisture content in polymers. *Scripta Materialia* **56**, 297-299. doi :10.1016/j.scriptamat.2006.10.001 (2007).
50. PAGE, K. A., LANDIS, F., PHILLIPS, A. J. K. & MOORE, R. B. SAXS Analysis of the Thermal Relaxation of Anisotropic Morphologies in Oriented Nafion Membranes. *Macromolecules* **39**, 3939-3946. doi :10.1021/ma052359j (2006).

51. PAGE, K., CABLE, K. & MOORE, R. Molecular Origins of the Thermal Transitions and Dynamic Mechanical Relaxations in Perfluorosulfonate Ionomers. *Macromolecules* **38**. doi :10.1021/ma0503559 (juill. 2005).
52. SHI, Y. & WEISS, R. A. Sulfonated Poly(ether ether ketone) Ionomers and Their High Temperature Shape Memory Behavior. *Macromolecules* **47**, 1732–1740. doi :10.1021/ma500119k (fév. 2014).
53. EL YAGOUBI, J., LUBINEAU, G., SAGHIR, S., VERDU, J. & ASKARI, A. Thermomechanical and hygroelastic properties of an epoxy system under humid and cold-warm cycling conditions. *Polymer Degradation and Stability* **99**, 146-155. doi :10.1016/j.polydegradstab.2013.11.011 (2014).
54. PERROT, C. *et al.* Degradation of a sulfonated aryl ether ketone model compound in oxidative media (sPAEK). *Polymer*. doi :10.1016/j.polymer.2008.12.051 (2009).
55. SETHURAMAN, V., WEIDNER, J., HAUG, A., MOTUPALLY, S. & PROTSALO, L. Hydrogen Peroxide Formation Rates in a PEMFC Anode and Cathode Effect of Humidity and Temperature. *Journal of The Electrochemical Society - J ELECTROCHEM SOC* **155**. doi :10.1149/1.2801980 (jan. 2008).
56. PANCHENKO, A. *et al.* In-situ spin trap electron paramagnetic resonance study of fuel cell processes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2891-2894. doi :10.1039/B404253K (11 2004).
57. SHIN, D., HAN, M., SHUL, Y. G., LEE, H. & BAE, B. Analysis of cerium-composite polymer-electrolyte membranes during and after accelerated oxidative-stability test. *Journal of Power Sources*. doi :10.1016/j.jpowsour.2017.12.074 (2018).
58. HU, H., GOPINADHAN, M. & OSUJI, C. O. Directed self-assembly of block copolymers : a tutorial review of strategies for enabling nanotechnology with soft matter. *Soft Matter* **10**, 3867-3889. doi :10.1039/C3SM52607K (22 2014).
59. ESCORIHUELA, J., OLVERA-MANCILLA, J., ALEXANDROVA, L., del CASTILLO, L. F. & COMPAÑ, V. Recent Progress in the Development of Composite Membranes Based on Polybenzimidazole for High Temperature Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell Applications. *Polymers* **12**. doi :10.3390/polym12091861 (2020).
60. ESCORIHUELA, J., SAHUQUILLO, GARCÍA-BERNABÉ, A., GIMÉNEZ, E. & COMPAÑ, V. Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole (PBI)/Zeolitic Imidazolate Framework Composite Membranes with Significantly Enhanced Proton Conductivity under Low Humidity Conditions. *Nanomaterials* **8**. doi :10.3390/nano8100775 (2018).
61. OONO, Y., SOUNAI, A. & HORI, M. Long-term cell degradation mechanism in high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* **210**, 366-373. doi :10.1016/j.jpowsour.2012.02.098 (2012).
62. INAMDAR, A., CHERUKATTU, J., ANAND, A. & KANDASUBRAMANIAN, B. Thermoplastic-Toughened High-Temperature Cyanate Esters and Their Application in Advanced Composites. *Industrial et Engineering Chemistry Research* **57**, 4479-4504. doi :10.1021/acs.iecr.7b05202 (2018).
63. ASSOCIATES, W. L. G. *Gore Fuel Cell Technologies* (2022).
64. WONG, C. *et al.* Additives in proton exchange membranes for low- and high-temperature fuel cell applications : A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **44**, 6116-6135. doi :10.1016/j.ijhydene.2019.01.084 (2019).

65. ARICÒ, A. *et al.* An NMR and SAXS investigation of DMFC composite recast Nafion membranes containing ceramic fillers. *Journal of Membrane Science* **270**, 221-227. doi :10.1016/j.memsci.2005.06.062 (2006).
66. KOOPMANS, R. Défauts d'extrusion. *Techniques de l'ingénieur : Plastiques et composites*. doi :10.51257/a-v1-am3657 (2002).
67. MOLMERET, Y. & MORIN, A. *brev.* WO2013107956A1 (2013).
68. SANCHEZ, C. *Chimie des matériaux hybrides* (2012).
69. BRINKER, C. & SCHERER, G. *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Elsevier Science, 2013).
70. MÁKOVÁ, V., HOLUBOVÁ, B., KRABICOVÁ, I., KULHÁNKOVÁ, J. & ŘEZANKA, M. Hybrid organo-silane fibrous materials and their contribution to modern science. *Polymer* **228**. doi :10.1016/j.polymer.2021.123862 (2021).
71. SCHUBERT, U. & HÜSING, N. *Synthesis of inorganic materials* (2012).
72. ILER, R. K. *The Chemistry of Silica : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry* (1979).
73. BOCHKAREVA, S. S. & SHASHKINA, S. S. *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering* **1** (2018).
74. COLLEONI, C. *et al.* Delayed luminescence induced by complex domains in water and in aqueous solutions. doi :10.1039/C5CP03420E (nov. 2014).
75. TROGADAS, P., PARRONDO, J. & RAMANI, V. Degradation Mitigation in Polymer Electrolyte Membranes Using Cerium Oxide as a Regenerative Free-Radical Scavenger. *Electrochemical and Solid-State Letters* **11**. doi :10.1149/1.2916443. 10.1149/1.2916443 (2008).
76. COMS, F. D., LIU, H. & OWEJAN, J. E. Mitigation of Perfluorosulfonic Acid Membrane Chemical Degradation Using Cerium and Manganese Ions. *ECS Transactions* **16**, 1735-1747. doi :10.1149/1.2982015 (2008).
77. SELIM, A., SZIJJÁRTÓ, G., ROMÁNSZKI, L. & TOMPOS, A. Development of WO₃-Nafion Based Membranes for Enabling Higher Water Retention at Low Humidity and Enhancing PEMFC Performance at Intermediate Temperature Operation. *Polymers* **14**, 2492. doi :10.3390/polym14122492 (juin 2022).
78. WEISSBACH, T., PECKHAM, T. J. & HOLDCROFT, S. CeO₂, ZrO₂ and YSZ as mitigating additives against degradation of proton exchange membranes by free radicals. *Journal of Membrane Science* **498**, 94-104. doi :10.1016/j.memsci.2015.10.004 (2016).
79. HIROKI, A. & LAVERNE, J. A. Decomposition of hydrogen peroxide at water-ceramic oxide interfaces. *The journal of physical chemistry. B* **109**. doi :10.1021/jp046405d (2005).
80. ZATON, M., PRÉLOT, B., DONZEL, N., ROZIÈRE, J. & JONES, D. J. Migration of Ce and Mn Ions in PEMFC and Its Impact on PFSA Membrane Degradation. *Journal of The Electrochemical Society* **165**. doi :10.1149/2.0311806jes (2018).
81. POURRAHMANI, H., MATIAN, M. & VAN HERLE, J. Poisoning Effects of Cerium Oxide (CeO₂) on the Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs). *ChemEngineering* **6**. doi :10.3390/chemengineering6030036 (2022).
82. ZHIYAN, R. *et al.* Ceria nanorods as highly stable free radical scavengers for highly durable proton exchange membranes. *RSC Adv.* **11**. doi :10.1039/D1RA05026E (51 2021).

83. VO, D. C. T., NGUYEN, M. D. T. & KIM, D. Dual sulfonated poly(arylene ether ketone) membrane grafted with 15-crown-5-ether for enhanced proton conductivity and anti-oxidation stability. *Mol. Syst. Des. Eng.* **4**, 901-911. doi :10.1039/C9ME00009G (4 2019).
84. HUNT, J. R. Bioavailability of iron, zinc, and other trace minerals from vegetarian diets. *The American Journal of Clinical Nutrition* **78**. doi :10.1093/ajcn/78.3.633S (sept. 2003).
85. AL-MALAIIKA, S. Reactive antioxidants for polymers. *Reactive Modifiers for Polymers*, 266-302. doi :10.1007/978-94-009-1449-0_6 (1997).
86. GEVEN, M. *et al.* Sulfur-based oxidation-responsive polymers. Chemistry, (chemically selective) responsiveness and biomedical applications. *European Polymer Journal* **149**. doi :10.1016/j.eurpolymj.2021.110387 (2021).
87. HOFFMANN, M. & EDWARDS, J. O. Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Thiourea and N,N'-Dialkylthioureas by Hydrogen Peroxide. *Inorganic Chemistry* **16**, 3333-3338. doi :10.1021/ic50178a069 (1977).
88. HUYNH, N. *et al.* Sol-gel route : An original strategy to chemically stabilize proton exchange membranes for fuel cell. *Journal of Power Sources* **462**. doi :10.1016/j.jpowsour.2020.228164 (2020).
89. PERROT, C. *Mécanismes de dégradation des membranes polyaromatiques sulfonées en pile à combustible* thèse de doct. (Université de Grenoble, 2006).
90. MONIN, G. *Stabilisation chimique des électrolytes polymères pour pile à combustible* thèse de doct. (Université de Grenoble, 2012).
91. LEGRAND, P. *Influence des conditions de fonctionnement de la pile à combustible sur les performances du dispositif et la durabilité de la membrane* thèse de doct. (Université de Grenoble, 2012).
92. ZAMANILLO LOPEZ, I. *Hybrid membranes for fuel cell* thèse de doct. (Université Grenoble Alpes, 2015).
93. HUYNH, N. *et al.* Sol-gel route : An original strategy to chemically stabilize proton exchange membranes for fuel cell. *Journal of Power Sources* **462**. doi :10.1016/j.jpowsour.2020.228164 (2020).
94. HUYNH, N. *et al.* Unveiling the multiscale morphology of chemically stabilized proton exchange membranes for fuel cells by means of Fourier and real space studies. *Nanoscale Adv.* **3**, 2567-2576. doi :10.1039/D1NA00005E (9 2021).
95. COSAS FERNANDES, J. P. *Co-localized AFM/Raman characterization of multiphase polymer systems* thèse de doct. (Université Grenoble Alpes, 2017).

CHAPITRE 2

PRODUCTION DE MEMBRANES HYBRIDES FONCTIONNALISÉES : DE LA NANOSTRUCTURATION À L'HYBRIDATION

2.1 Préparation de la membrane pour l'imprégnation	50
2.2 Étude de la relation structure-propriétés fonctionnelles	51
2.2.1 Mesure des propriétés de conduction	51
2.2.2 Étude de la structure par diffusion de rayonnement	52
A. Terme de contraste $\Delta\rho$	54
B. Facteur de forme	55
a) Rayon de giration et domaine de Guinier	57
b) Régime intermédiaire	58
c) Interface et domaine de Porod	58
C. Facteur de structure	59
D. Conditions expérimentales	59
2.3 Impact de la nanostructuration sur la membrane sPEEK	60
2.3.1 Structure de la membrane sPEEK	60
2.3.2 Influence des traitements sur la structure du sPEEK	66
A. Traitement d'acidification	67
B. Traitement hydrothermique	68
C. Traitement hydroalcoolique	69
D. Combinaison des traitements hydrothermique et hydroalcoolique	70
2.4 Le choix des différents précurseurs sol-gel	72
2.4.1 Précurseurs à fonction sacrificielle	72
A. Thiol	72
B. Thiourée	73
C. Phénol encombré	74
2.4.2 Précurseurs à fonction redox	75
2.4.3 Précurseurs sans fonction stabilisante (PTES)	76
2.5 Protocole d'imprégnation	77
Références	79

2.1 PRÉPARATION DE LA MEMBRANE POUR L'IMPRÉGNATION

Le choix de la membrane hôte s'est porté sur les membranes poly(éther éther cétone) sulfonées Fumapem E-730 de chez Fumatech avec une CEI de 1.29 meq g^{-1} . Les membranes hybrides ont été réalisées selon le protocole d'imprégnation optimisé pendant la thèse d'Isabel Zamanillo Lopez et adapté par Evelise Ferri aux différents précurseurs sol-gel imprégnés pour le projet MULTISTABLE afin de pallier les problèmes de solubilité des précurseurs sol-gel et de maîtriser leurs vitesses d'hydrolyse et de condensation.

Le principe d'hybridation des membranes sPEEK repose sur deux grandes étapes : la nanostructuration des membranes sPEEK commerciales et l'imprégnation de la phase sol-gel (Fig. 2.1). La nanostructuration permet l'ouverture et la percolation des canaux ioniques et donc l'amélioration de la conductivité protonique au sein de la membrane sPEEK [1, 2]. Les canaux ioniques très acides sont des sites privilégiés de croissance pour la phase sol-gel. Celle-ci peut également être favorisée aux joints de grains (zone inter-bundles), autrement dit à la surface des agrégats de polymère à cause de leur hydrophilie.

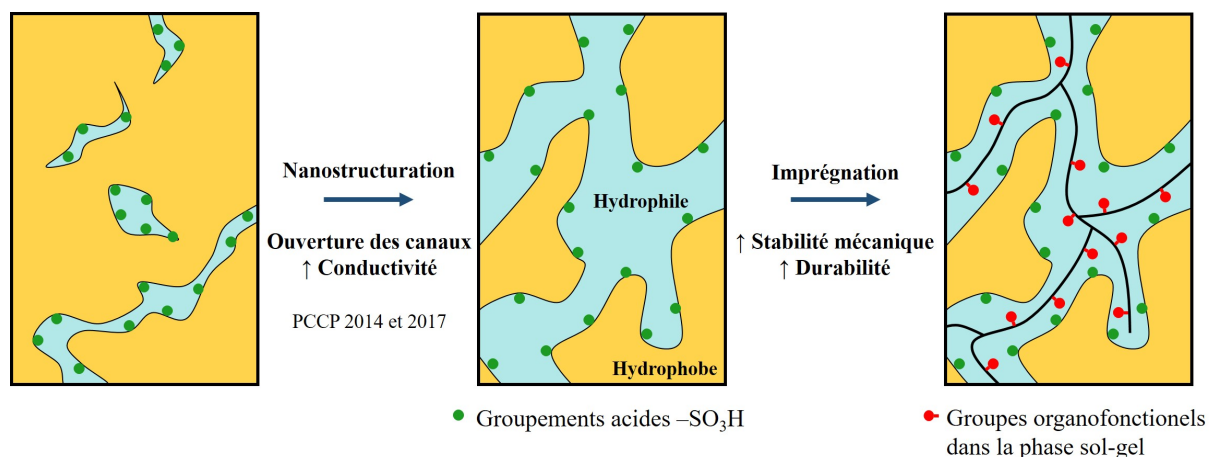


FIGURE 2.1 – Schéma conceptuel représentant l'étape de nanostructuration et d'hybridation des membranes sPEEK [3]

TABLEAU 2.1 – Protocole de nanostructuration d'une membrane sPEEK commerciale [3]

➔	
Pristine Acidification HT HA	
Nomenclature	Description
Pristine	Membrane découpée dans le rouleau
A	Acidification dans HCl 1M pendant 4 h puis 3 rinçages à l'eau déionisée de 15 min
HT	Traitement hydrothermique 72 h à 80 °C dans l'eau déionisée
HA	Traitement hydroalcoolique 24 h à 30 °C dans une solution à 36 % d'éthanol pH4

La membrane "Pristine" est tout d'abord pesée après avoir été découpée dans le rouleau commercial puis, elle va subir différents traitements servant à sa nanostructuration avant l'imprégnation (Fig. 2.1).

Premièrement, la membrane est immergée dans une solution d'acidification (étape A) à base d'acide chlorhydrique à une concentration de 1 mol/L (HCl 1M), pendant 4 h. Cette étape d'acidification de la membrane permet d'éliminer toute trace de contamination ionique qui réduirait le nombre de groupements SO_3^- disponibles ainsi que les restes de solvant à la suite de la mise en œuvre de la membrane [4, 5]. Deuxièmement, elle est plongée dans de l'eau à 80 °C pendant 72 h. Ce traitement hydrothermique (HT) permet une optimisation de la nano-séparation des phases hydrophiles/hydrophobes dans la membrane [2]. Ensuite, afin de préparer la membrane à l'imprégnation, elle est mise à tremper pendant 24 h à température ambiante, dans une solution à 64 % d'eau et 36 % d'éthanol équilibrée à pH = 4 par l'ajout d'une solution tampon d'acide acétique (CH_3COOH) (étape nommée : traitement hydroalcoolique HA). Cette solution est principalement utilisée au cours de l'étape d'imprégnation car, elle permet un gonflement de la membrane. Elle induit également une différence de pH entre le milieu extérieur grâce à l'acide acétique (pH4 : hydrolyse favorisée) et le cœur de la membrane qui est un milieu très acide (pH < 1 : condensation favorisée). Le gradient créé favorise la migration du précurseur sol-gel au cœur de la membrane et évite la condensation rapide à l'extérieur des canaux ioniques.

Afin de contrôler la croissance des précurseurs qui vont être imprégnés dans la membrane, il est nécessaire de connaître l'impact des traitements de nanostructuration du protocole d'imprégnation sur la morphologie et les propriétés fonctionnelles de la membrane sPEEK.

2.2 ÉTUDE DE LA RELATION STRUCTURE-PROPRIÉTÉS FONCTIONNELLES

Les propriétés fonctionnelles des membranes trouvent leurs origines dans la structure multi-échelles du sPEEK. La relation structure-proprietés est donc essentielle afin de comprendre la provenance des performances mesurées en pile.

2.2.1 MESURE DES PROPRIÉTÉS DE CONDUCTION

La conductivité protonique est la capacité des charges à se déplacer librement au sein d'un liquide ou d'un solide afin de permettre le passage d'un courant dans un circuit externe [6]. Elle dépend de nombreux paramètres dont la concentration en espèces ioniques. Dans le cas des membranes, les porteurs de charges sont des protons H^+ . La cinétique de transport des ions dépend de l'équation [6] :

$$\sigma = \sum_i n_i q_i u_i \quad (\text{eq. 2.1})$$

où q est la charge de l'ion i , n le nombre d'ions et u la mobilité de l'ion.

La capacité d'échange ionique (CEI) définit le nombre de milliéquivalent de protons par gramme (meq/g) de membrane sèche.

La conductivité protonique des membranes est mesurée par différentes méthodes comme l'impédancemétrie ou la voltampérométrie [7]. La voltampérométrie à balayage linéaire (*Linear Sweep Voltametrie* (LSV)) est une méthode électrochimique qui permet de mesurer le courant dans l'épaisseur d'un matériau en fonction de la tension appliquée. Pour ce faire, une cellule de mesure avec 4 points (BT-110, Scribner Inc., USA) est branchée sur un potentiostat de chez BioLogic Science Instrument (Essential VSP Potentiostat), Figure. 2.2.

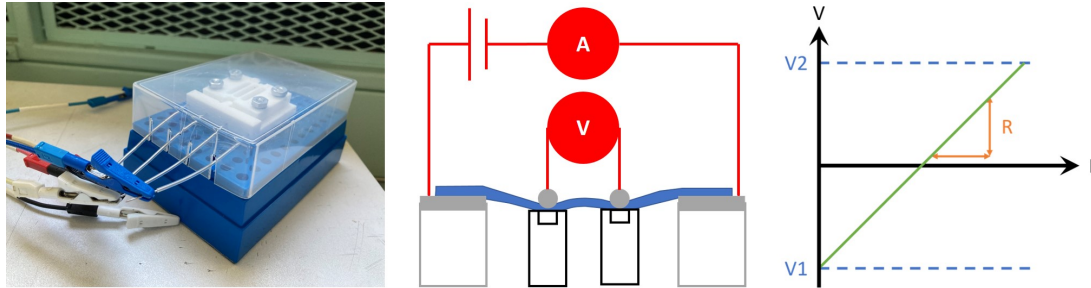


FIGURE 2.2 – Principe des mesures 4 points par LSV

Le potentiostat impose un courant entre l'électrode de travail et la contre-électrode puis collecte la tension aux bornes des électrodes de référence. En traçant la tension en fonction de l'intensité, la pente de la droite obtenue est la résistance interne (R en Ω) de l'électrolyte polymère puisque $U = R \times I$. Cette résistance est directement reliée à la résistivité (ρ en cm/S) qui est l'inverse de la conductivité.

$$\rho = \frac{l \times e \times R}{L} \text{ et } \sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{eq. 2.2})$$

avec l la largeur de la membrane (cm), e son épaisseur (cm), L la distance entre les deux électrodes de référence (cm) et σ la conductivité en (S/cm).

La conductivité des échantillons est mesurée à l'état hydraté à température ambiante après gonflement pendant 72 h à 80 °C dans l'eau, acidification 4 h dans une solution d'HCl 1M et trois rinçages à l'eau de 15 min. Ces mesures sont complétées par des mesures de prise en eau des membranes.

2.2.2 ÉTUDE DE LA STRUCTURE PAR DIFFUSION DE RAYONNEMENT

La diffusion de rayonnement permet d'étudier des matériaux hétérogènes sur une large gamme d'échelle allant de quelques ångström à une dizaine de micromètres (Fig. 2.3) grâce à la combinaison de différentes techniques :

- WANS/WAXS (Wide Angle Neutron and X-ray Scattering) associé à l'étude des grands angles et donc des très petites distances (quelques ångström) ;
- SANS/SAXS (Small Angle Neutron and X-ray Scattering) qui permet de caractériser une large gamme de distances (d'une dizaine d'ångström à quelques centaines de nanomètre) ;
- USANS/USAXS (Ultra-Small Angle Neutron and X-ray Scattering) qui permet de sonder des distances autour du micromètre ;
- LS (Light Scattering) afin d'évaluer des tailles de particules autour de la dizaine de microns.

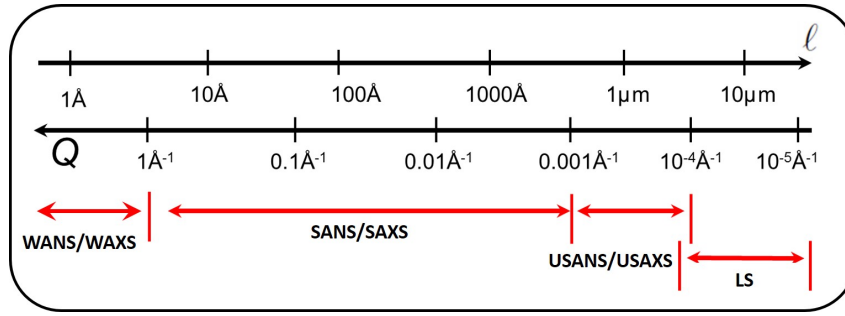


FIGURE 2.3 – Gamme de vecteurs de diffusion et échelles de distance correspondantes associées aux différentes techniques de caractérisation de diffusion de rayonnement

La technique de diffusion de rayonnement aux petits angles (SAXS/SANS) est un outil majoritairement utilisé dans cette étude pour comprendre la morphologie des membranes. Le principe repose sur l'émission d'un faisceau incident monochromatique \vec{k}_i de rayon X ou de neutrons, préalablement collimaté sur un échantillon (Fig. 2.4).

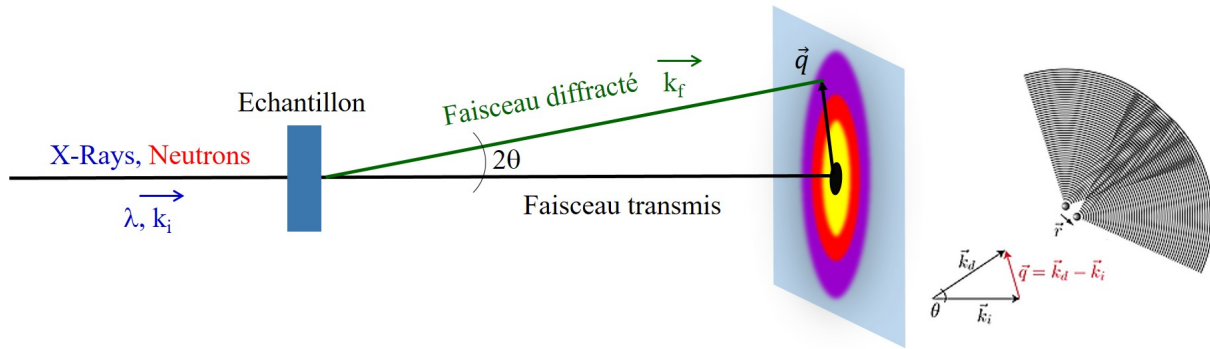


FIGURE 2.4 – Schéma de principe de mesure à petits angles [8]

En rencontrant un atome, une partie de l'onde incidente est transmise tandis que l'autre partie est diffusée de manière circulaire avec pour amplitude, l'inverse de la distance D entre l'échantillon et le détecteur. L'amplitude de l'onde diffusée $\|\psi_f\|$ vaut alors :

$$\|\psi_f\| = \frac{b}{D} \|\psi_i\| \quad (\text{eq. 2.3})$$

avec $\|\psi_i\|$ l'amplitude de l'onde incidente et b la "longueur de diffusion" assimilée à une taille.

L'onde diffusée est sphérique et dirigée selon \vec{k}_f avec un certain angle (2θ). La différence $\vec{k}_f - \vec{k}_i$ est le moment de transfert \vec{q} , collecté par un détecteur 2D placé après l'échantillon. \vec{q} est relié à l'angle θ par la loi de Bragg et s'exprime en Å^{-1} :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (\text{eq. 2.4})$$

avec λ en Å est la longueur d'onde incidente.

Dans le cas d'une diffusion élastique, c'est-à-dire sans transfert d'énergie, la longueur d'onde est la même pour l'onde incidente et pour l'onde diffusée ($k_i = k_f = \frac{2\pi}{\lambda}$).

Le détecteur ne mesure pas directement l'onde diffusée mais la norme de son intensité au carré qui par transformée de Fourier, se traduit par l'expression de $I(q)$ pour des matériaux biphasiques à phases indépendantes :

$$I(q) = NI_0S(q)P(q)\Delta\rho^2 \quad (\text{eq. 2.5})$$

avec N le nombre d'objets diffusants, I_0 l'intensité du faisceau direct, $S(q)$ le facteur de structure, $P(q)$ le facteur de forme, $\Delta\rho$ la différence de densité de longueur de diffusion (SLD) entre deux phases ($\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2$), par unité de volume V .

A. Terme de contraste $\Delta\rho$

Le contraste en diffusion de rayonnement permet de visualiser le signal d'une phase par rapport à une autre. Il peut être modulé en faisant varier le type de rayonnement ou la composition isotopique du milieu.

La différence de nature du faisceau incident (rayon X ou neutron) va impacter la nature de l'interaction entre les atomes (Fig. 2.5). Dans le cas de rayon X, le faisceau va interagir avec le cortège électronique des atomes. Il peut alors être absorbé ou diffusé. Dans le cas des neutrons, le faisceau est en interaction avec le noyau de l'atome.

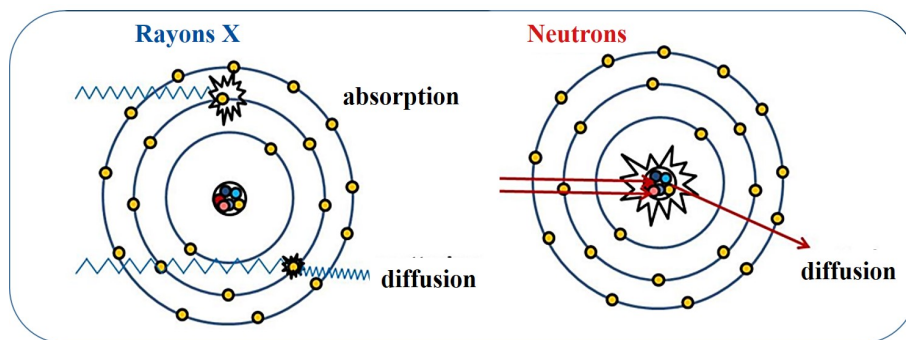


FIGURE 2.5 – Interaction entre les rayonnements (X/Neutrons) - matière

La nature du faisceau incident a donc un impact sur l'intensité des profils de diffusion obtenue puisque chaque type de faisceaux est complémentaire. En effet, les rayons X ont des interactions plus fortes avec les atomes de plus grand numéro atomique contrairement aux neutrons (Fig. 2.6), excepté dans le cas de l'hydrogène qui possède une grande section efficace de diffusion aux neutrons.

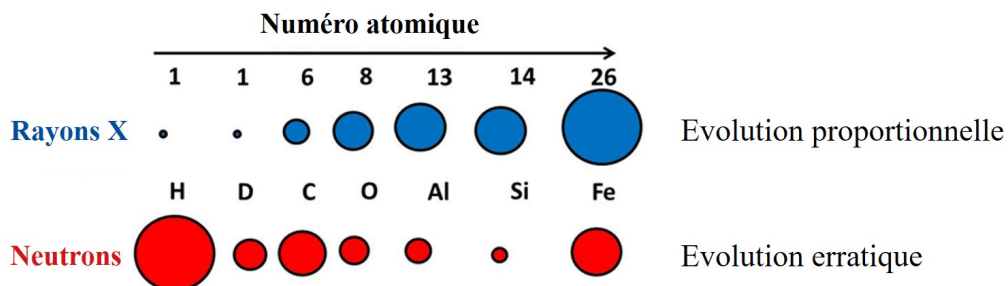


FIGURE 2.6 – Section efficace de diffusion des atomes selon la nature du faisceau incident (rayons X ou neutrons)

Le pouvoir diffusant d'un matériau est caractérisé par sa densité de longueur de diffusion (en anglais, *scattering length density* (SLD)). La SLD est une valeur constante (ρ) qui dépend de la nature du faisceau et de la composition du milieu.

En SAXS :

$$\rho = \frac{\sum_i Z R_e}{V_p} \quad (\text{eq. 2.6})$$

avec Z le numéro atomique de l'atome, R_e le rayon d'un électron ($R_e = 2.81 \cdot 10^{-13}$ cm) et V_p le volume d'une particule (cm^3).

En SANS :

$$\rho = \frac{\sum_i x_i b_i}{V_p} \quad (\text{eq. 2.7})$$

avec b_i les longueurs de diffusion des atomes x_i dans une unité de répétition et V_p le volume d'une particule (cm^3).

Par les rayons X, la longueur de diffusion est proportionnelle à la densité électronique qui est difficile à moduler au sein du matériau. La gamme de variation est réduite dans le cas des membranes échangeuses de cations. En revanche, par les neutrons, la longueur de diffusion varie beaucoup en fonction du nombre de protons dans le matériau. Ainsi, la substitution la plus courante pour faire varier le contraste est la deutériation (substitution de ^1H par ^2D). Lorsque la SLD du solvant et du cœur est équivalente, seul le contraste entre le solvant et la coquille est visible. A contrario, lorsque la SLD du solvant vaut la SLD de la coquille, le cœur est visible (Fig. 2.7).

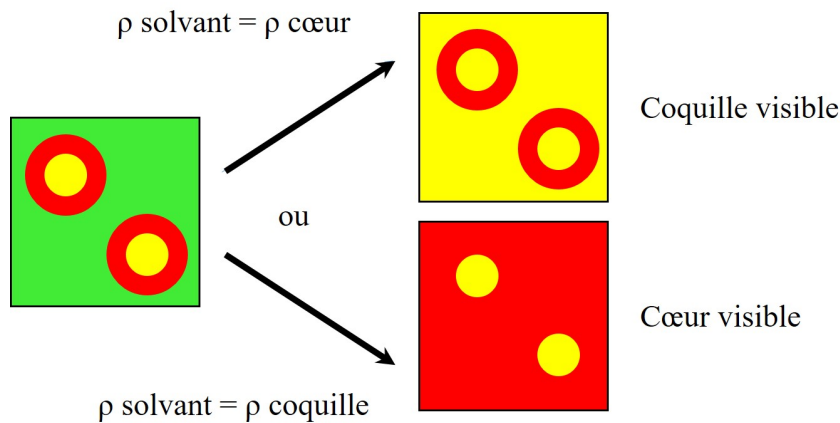


FIGURE 2.7 – Principe de la variation de contraste

B. Facteur de forme

Le facteur de forme $P(q)$ décrit la forme d'un objet diffusant élémentaire (taille, anisotropie, polydispersité) autrement dit les interférences intra-particulaires. Son expression est la transformée de Fourier de la fonction décrivant l'objet dans l'espace direct :

$$P(q) = 4\pi \int \rho(r) r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (\text{eq. 2.8})$$

Il faut donc connaître la forme de l'objet (sphères pleines ou creuses ou noyau-coque, cylindres, ellipsoïdes, rubans, bâtons, bandes, *etc.*) afin de pouvoir déterminer le facteur de forme (Tab. 2.2).

TABLEAU 2.2 – Exemples de facteurs de forme $P(q)$

Sphère de rayon R	$P(q, R) = \frac{9}{q^6} \left[\frac{\sin(qR) - q(R) \cos(q(R))}{R^3} \right]^2$
Lamelle d'une épaisseur e	$P(q, e) = \frac{2}{q^2} (1 - \cos(qe))$
Cylindre de rayon R et de hauteur H	$P(q, R, H) = \int_0^{\pi/2} \left[\frac{2 J_1(qR \sin \alpha)}{qR \sin \alpha} \frac{\sin((qH/2) \cos \alpha)}{(qH/2) \cos \alpha} \right]^2$
J_1 est la fonction de premier ordre de Bessel et α l'angle d'orientation	

Le facteur de forme est caractérisé par différents régimes de diffusion avec des pentes caractéristiques de l'échelle sondée (Fig. 2.8) :

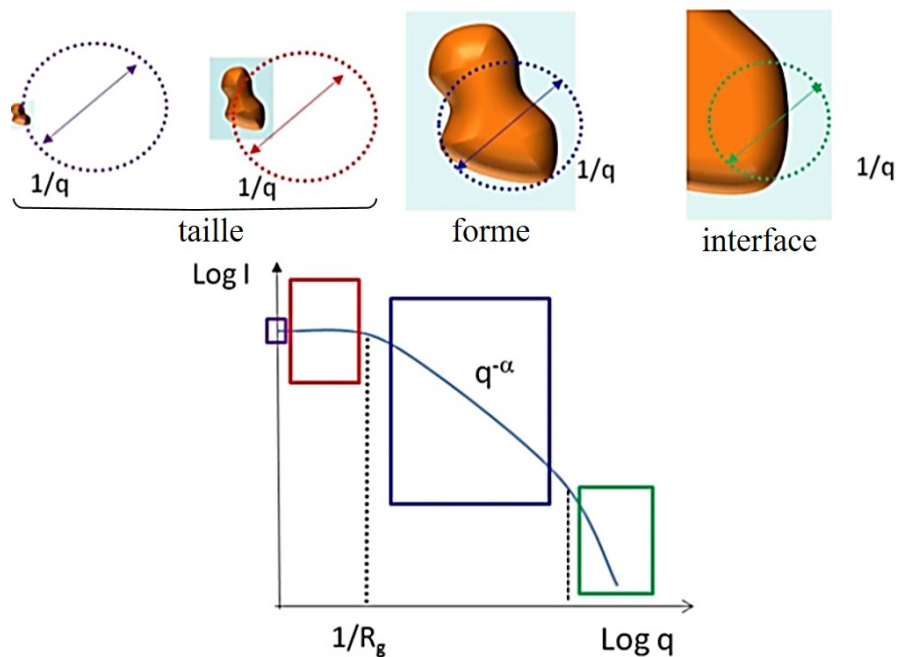


FIGURE 2.8 – Représentation des différents régimes du facteur de forme selon q

- L'intensité $I(q)$ lorsque $q \rightarrow 0$ renseigne sur le volume de l'objet (violet).
- Le régime de Guinier (rouge) donne des informations sur le rayon de giration.
- Dans le régime intermédiaire (bleu), il est possible d'obtenir des informations sur la forme et la dimension des objets avec les ruptures de pente sur les profils de diffusion (q^{-1} , q^{-2} , *etc.*).
- Le régime de Porod (vert) informe sur les propriétés de surface du matériau (interfaces lisses q^{-4} ou rugueuses q^{-3}).

a) Rayon de giration et domaine de Guinier

Aux très petits angles lorsque $q \rightarrow 0$,

$$P_{Guinier} = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle e^{iq(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{\sin qr_{ij}}{qr_{ij}} \quad (\text{eq. 2.9})$$

Lorsque $qR_g \ll 1$ avec R_g le rayon de giration :

$$P(q) = e^{-q^2 R_g^2 / 3} \quad (\text{eq. 2.10})$$

Cette limite s'appelle le domaine de Guinier, elle est utilisée pour déterminer la taille caractéristique d'objets isolés indépendamment de leur forme. Pour des objets homogènes, l'intensité à $q = 0$ vaut :

$$I(0) = \Phi(\Delta\rho)^2 v_0 \quad (\text{eq. 2.11})$$

où Φ est la fraction volumique des objets, v_0 est le volume d'un objet diffusant élémentaire.

Le rayon de giration est plus communément exprimé en fonction des distances au centre de gravité (Tab. 2.3).

TABLEAU 2.3 – Exemple d'expressions du rayon de giration R_g

Sphère	$R_g = \sqrt{\frac{3}{5}} R^2$
Tige	$R_g = \sqrt{\frac{L^2}{12} + \frac{b^2}{2}}$
Chaîne gaussienne	$R_g = \sqrt{\frac{Nl^2}{6}}$

b) Régime intermédiaire

Le régime intermédiaire permet d'extraire des informations sur la forme et la taille de l'objet par les lois de diffusion dimensionnelle considérant les particules selon leur dimension (une tige est 1D, un disque 2D et une sphère 3D). Ainsi, l'intensité $I(q)$ évolue proportionnellement à $q^{-\alpha}$, α dépendant de la forme de l'objet (Tab. 2.4).

TABLEAU 2.4 – Loi de puissance dans le régime intermédiaire en considérant la forme de l'objet

	<i>Dimension</i>	<i>Loi de puissance</i>
Tige	D = 1	q^{-1}
Disque	D = 2	q^{-2}
Sphère	D = 3	q^{-3}
Chaîne de polymère Gaussienne		q^{-2}
	D = 1/v	
Polymère gonflé		$q^{-5/3}$

c) Interface et domaine de Porod

Le domaine de Porod permet de caractériser les échelles locales des objets sondés. Une interface est visible entre chaque milieu si leur densité de longueur de diffusion (SLD) est différente. Dans cette gamme de q , lorsqu'une surface est lisse, l'intensité diffusée varie proportionnellement à q^{-4} suivant la loi de Porod :

$$I(q) = \frac{2\pi\Delta\rho^2 S}{q^4 V} \quad (\text{eq. 2.12})$$

avec $\frac{S}{V}$ la surface spécifique.

Dans le cas d'une interface rugueuse, on utilise la dimension fractale de l'objet D_s en suivant la loi de puissance $6-D_s$ où D_s sera compris entre 2 et 3. Par conséquent, lorsque D_s vaut 2, la pente est en q^{-4} et l'objet est considéré comme lisse (loi de Porod) tandis que si D_s vaut 3, la pente varie en q^{-3} et l'interface de l'objet est extrêmement rugueuse.

C. Facteur de structure

Le facteur de structure $S(q)$ traduit l'organisation des objets diffusants entre eux (interférences inter-particulaires). Son expression est la suivante :

$$S(q) = 1 + \rho_v \int_{\text{volume } V} g(r) e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} = 1 + \rho_v \int_0^\infty (g(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (\text{eq. 2.13})$$

Il s'agit de la transformée de Fourier de la fonction de corrélation du centre de masse $g(r)$, qui est généralement une fonction oscillante avec des maxima correspondants aux positions des premiers voisins, seconds voisins, *etc.* Dans le cas d'un matériau nano-organisé (ou cristallin), $S(Q)$ contient des pics de corrélation (pics de Bragg), dont la position q^* est directement liée à la distance de séparation moyenne d^* présente dans l'échantillon par la formule :

$$q^* = \frac{2\pi}{d^*} \quad (\text{eq. 2.14})$$

Lorsque les particules ne sont pas en interaction, le système est considéré comme un milieu dilué et $S(q)$ vaut 1.

D. Conditions expérimentales

Les profils SAXS dans la suite de ce manuscrit ont été obtenus grâce à des mesures réalisées sur deux caméras SAXS de laboratoire au sein du CEA Grenoble (conception "maison" par le laboratoire MEM au sein de l'IRIG et Xeuss 3.0 du LETI commercialisé par l'entreprise XENOCS) utilisant pour chacun une source de radiation CuK_α générée par une anode tournante. Les profils SANS ont été obtenus sur la ligne D22 de l'Institut Laue-Langevin (ILL).

Les paramètres choisis pour les différentes mesures sont :

- La longueur d'onde λ , fixée à 6 Å ;
 - La gamme angulaire balayée, comprise entre 2.5×10^{-3} à 0.4 \AA^{-1} ; ce qui a permis l'étude des distances inter-particulaires comprises entre 2500 et 16 Å.
- Cette plage de distances permet l'étude multi-échelles des membranes sPEEK.

2.3 IMPACT DE LA NANOSTRUCTURATION SUR LA MEMBRANE sPEEK

Pour étudier l'impact de nos étapes de conditionnement préalables à l'imprégnation sur la membrane sPEEK, il faut tout d'abord connaître sa structure. Nous verrons qu'il est possible de faire un parallèle entre la structure très étudiée du Nafion et celle du sPEEK. Nous passerons donc en revue les principaux modèles proposés au cours des années pour le Nafion et nous détaillerons le modèle le plus pertinent qui sera retenu pour le sPEEK.

2.3.1 STRUCTURE DE LA MEMBRANE sPEEK

Le sPEEK comme vu dans la section 1.2.2 C. du **chapitre 1** semble être un candidat prometteur pour succéder aux membranes Nafion mais sa structure a été beaucoup moins étudiée par rapport aux quarante ans de recherche sur le Nafion. En effet, le premier modèle a été proposé par Gierke et *al.* en 1981 [9] mais un consensus sur le modèle morphologique du Nafion n'a toujours pas été établi, car le Nafion émet de nombreux signaux sur une grande variété d'échelles de longueur de diffusion. Par conséquent, nous allons rapidement passer en revue les différentes propositions de modèle faites sur ce matériau.

En 1981, Gierke et *al.* [9, 10] mettent en évidence un pic de diffusion donnant un espacement de Bragg de 3 à 5 nm, ce «pic ionomère» se déplace vers les petits angles avec l'augmentation du taux d'hydratation du Nafion. Par conséquent, ils émettent l'hypothèse de régions riches en sites sulfonates qui s'agglomèrent en présence d'eau, des amas ioniques sous forme de micelles sphériques inversées (Fig. 2.9). Les propriétés de conduction protonique du Nafion viennent alors d'après eux de la percolation des amas ioniques en canaux de 1 nm de diamètre. Cependant, l'absence d'une augmentation brutale de la conductivité du Nafion avec la teneur en eau, implique une hétérogénéité de structure puisque tous les canaux ne percolent pas en même temps.

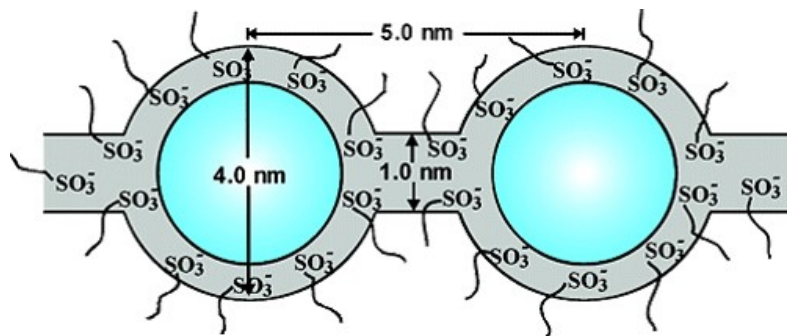


FIGURE 2.9 – Modèle d'une membrane Nafion® selon Gierke [10].

En 2001, Haubold et *al.* [11] proposent un second modèle du Nafion pour justifier les propriétés de gonflement des membranes à l'échelle nanométrique. Leur étude est centrée uniquement sur le pic ionomère et propose une structure lamellaire (sandwich) constituée d'une région centrale vide ou remplie de solvant entourée de part et d'autre des chaînes de Nafion dont la partie pendante hydrophile est tournée vers le centre (Fig. 2.10). Ce modèle est assez proche de celui proposé à l'heure actuelle dans la littérature pour le Nafion mais n'explique pas entièrement l'organisation de ces zones lamellaires entre elles.

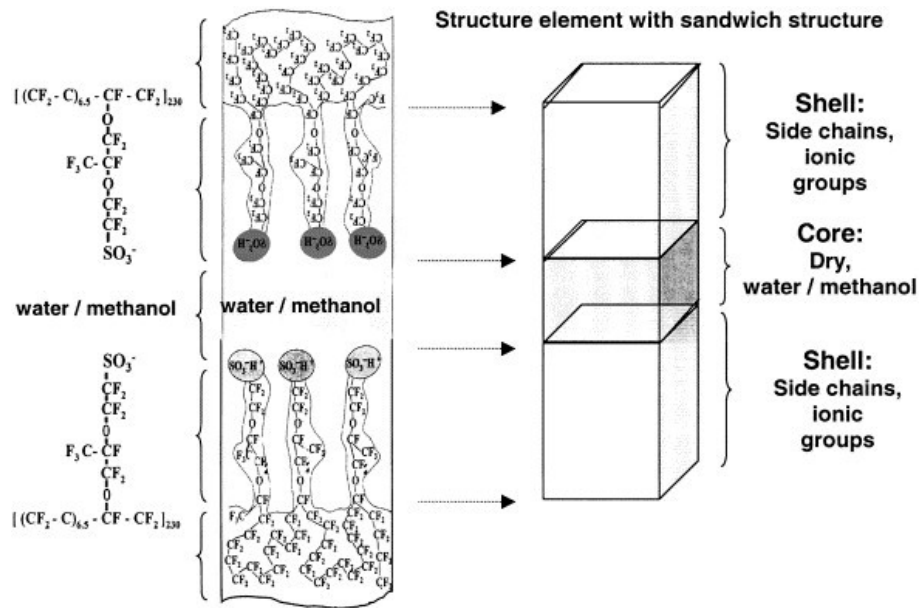


FIGURE 2.10 – Modèle d'une membrane Nafion® selon Haubold [11].

Entre 2002 et 2004, Gebel, Diat et Rubatat [12, 13] mesurent pour la première fois le profil de diffusion de la membrane sur une gamme angulaire très étendue, ce qui impose des contraintes structurales. Ils mettent alors au point un autre modèle permettant de mieux justifier les propriétés de conduction protonique du Nafion ainsi que les pics observés sur les profils de diffusion. Ils suggèrent l'agrégation de rubans de polymères hydrophobes semi-cristallins (Fig. 2.11a) [14] plongés dans un continuum ionique et assemblés en fagots nommés « bundles », de grandes tailles (50–100 nm) distribués de manière isotrope [13]. Les chaînes pendantes du Nafion sont dirigées vers l'extérieur de ces rubans pour créer une interface hydrophile fortement chargée (Fig. 2.11b).

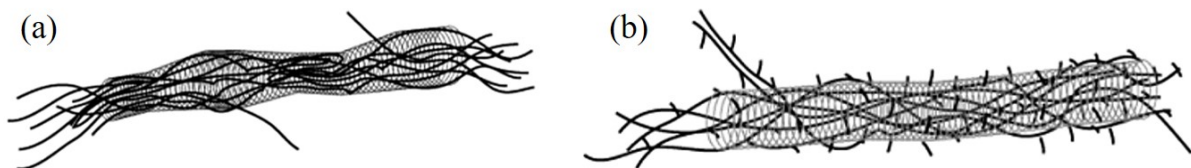


FIGURE 2.11 – Représentation schématique des rubans de polymère du Nafion® selon Gebel [13].

En 2008, Schmidt-Rohr et al. [15] confrontèrent les différents modèles de la littérature à une approche théorique et proposèrent un modèle tridimensionnel qui regroupe les caractéristiques physiques essentielles du Nafion, une structure tubulaire. C'est-à-dire un ensemble de nano-canaux confinés dans une matrice polymère où sont distribuées les cristallites (Fig. 2.12).

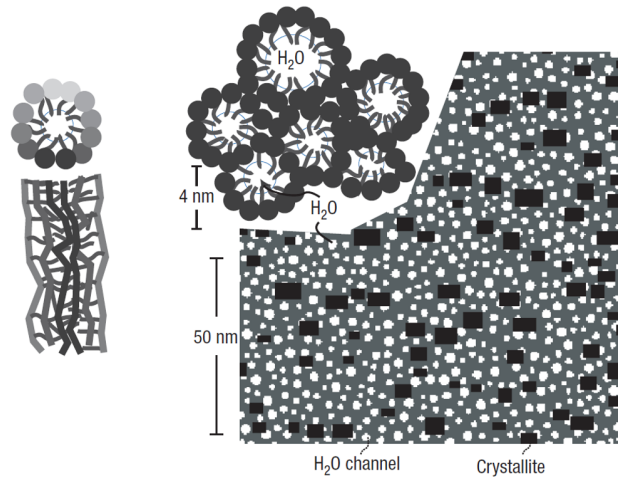


FIGURE 2.12 – Modèle d'une membrane Nafion® selon Schmidt-Rohr [15].

Cependant, ce modèle a été remis en question par Gebel et Diat [16] car contrairement à de nombreux travaux, l'analyse ne repose pas sur une superposition de plusieurs contributions de diffusion mais sur une approche numérique. Par ailleurs, le gonflement requiert la création de surfaces fluorées supplémentaires ce qui est thermodynamiquement défavorable.

De nombreuses études tendent à montrer la pertinence du modèle des rubans [17-20] puisque la structure en rubans orientés permet notamment de justifier la conductivité anisotrope du Nafion et la forme des isothermes de sorption d'eau de cette membrane. La Figure 2.13 reprend la morphologie multi-échelle supposée à partir du profil de diffusion du Nafion.

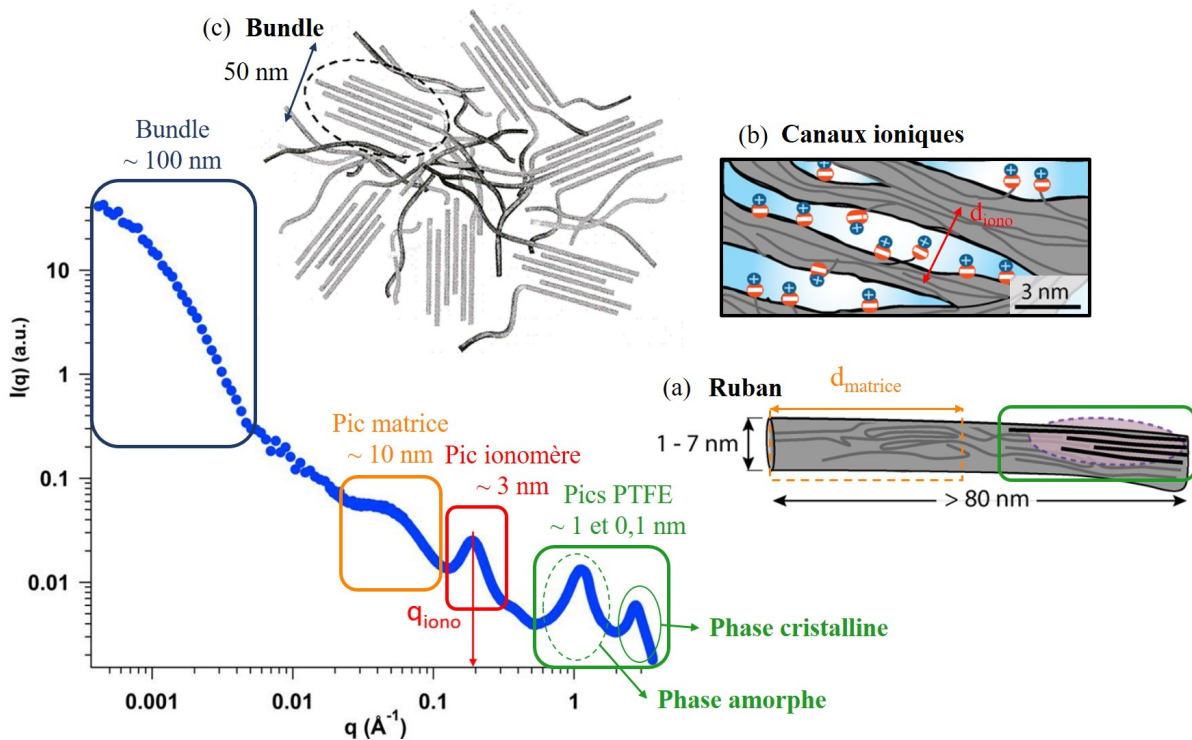


FIGURE 2.13 – Structure multi-échelles des membranes Nafion [12, 13, 21]

Les membranes Nafion sont composées de rubans de chaînes polymères de 1 à 7 nm de largeur possédant des zones cristallines et des zones amorphes (Fig. 2.13a). Ces deux types de zones sont représentées par deux pics autour de $q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ et de $q = 3 \text{ \AA}^{-1}$. Ils correspondent aux distances inter-chaînes de polymère dans les rubans et sont de l'ordre de 10 Å pour les zones amorphes et 1 Å pour les zones cristallines. Les groupements acides sulfoniques des chaînes polymères à la surface des rubans créent une interface hydrophile (Fig. 2.13b). La distance d moyenne entre les agrégats de polymère (entre groupes ioniques) centre à centre entre les rubans est appelée d_{iono} (en rouge sur la Figure 2.13) ; elle comprend la taille moyenne d'un ruban ainsi que celle de la zone hydrophile entre les rubans et vaut environ 3 nm (soit autour de $q = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$). Une bosse (en orange sur la Figure 2.13) est également identifiable sur le profil du Nafion ; elle est corrélée à l'existence de cristallites de l'ordre d'une dizaine de nanomètres [14]. Enfin, entre eux les rubans sont organisés en "bundles" dont le signal est une remontée aux petits angles (en bleu sur la Figure 2.13c). Ils sont séparés par des enchevêtrements qui assurent la cohésion ionique de l'ensemble [22].

Contrairement au Nafion, pour des degrés de sulfonation de l'ordre de 40 % (CEI $\sim 1.4 \text{ meq g}^{-1}$), le sPEEK ne possède pas de nano-séparation de phases marquée. Cependant, Mendil-Jakani et al. ont montré qu'une nanostructuration bien définie pourrait être obtenue par traitement hydrothermique [2, 23] grâce au passage de la transition vitreuse du polymère.

En effet, dans le cas des membranes Nafion, l'hydrophobicité extrêmement élevée de la chaîne principale de PTFE, opposée à l'hydrophilie extrêmement élevée des fonctions acides sulfoniques en présence d'eau donne lieu à une nano-séparation de phases hydrophobe/hydrophile bien définie. La qualité de la nanostructure est liée notamment à la taille des canaux ioniques, leur tortuosité et la qualité d'interface (lisse/rugueuse) ; elle définit les propriétés de conduction protonique de la membrane.

Dans le cas des membranes sPEEK, la chaîne principale de PEEK est moins hydrophobe (moins électro-attracteur) et la fonction acide sulfonique est moins hydrophile (moins acide). La nano-séparation de phases hydrophobe/hydrophile est donc moins prononcée dans le cas de la membrane sPEEK par rapport à la membrane Nafion (interaction eau-squelette polymère différente). De plus, le sPEEK provient de la sulfonation du PEEK qui peut être réalisée avec différents degrés de sulfonation (DS) et différents solvants de coulée ce qui implique que la CEI du sPEEK et par conséquent le taux de cristallinité de la membrane diffère selon les conditions de mise en oeuvre. Ainsi, les profils de diffusion visibles dans la littérature dépendent donc de la CEI de la membrane sPEEK mesurée ; ce qui permet d'expliquer l'absence de consensus.

En 2001, Kreuer [1] montra par diffusion des rayons X que la nano-séparation de phases hydrophobe/hydrophile donne un "pic ionomère" différent dans le cas d'une membrane Nafion et d'une membrane sPEEK, justifiant la différence de propriétés de conduction protonique mesurée pour chacune des membranes. Il réalisa l'expérience sur une membrane sPEEKK (Poly(ether ether cétone cétone) sulfoné) sulfonée à 65 % (CEI de 1.43 meq g^{-1}) à différents taux d'hydratation et mit en évidence un pic élargi, décalé vers les grands angles dont l'intensité de diffusion est plus élevée pour une membrane sPEEKK hydratée par rapport à une membrane Nafion (Fig. 2.14).

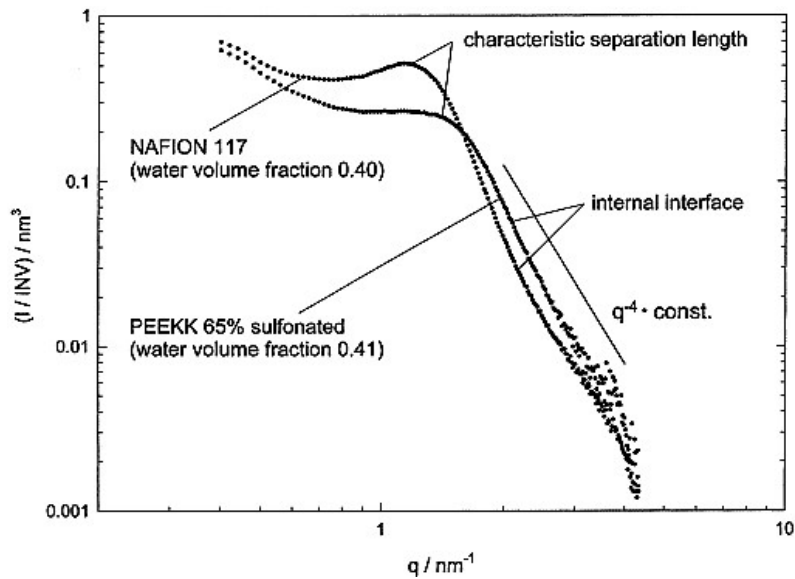


FIGURE 2.14 – Profils de diffusion de rayonnement X des membranes Nafion[®] et sPEEKK hydraté (DS = 65 %) [1].

Ce déplacement du pic ionomère indique une distance moyenne de nano-séparation de phases plus petites dont la distribution de tailles est plus importante avec une surface spécifique plus importante (intensité plus grande dans le domaine de Porod) dans le cas de la membrane sPEEKK. Le modèle utilisé dans cette étude est basé sur un système de canaux hydrophiles, également appelé "canaux ioniques" cubiques dans une matrice hydrophobe. Kreuer proposa alors la représentation de la Figure 2.15 qui montre des canaux remplis d'eau plus étroits, moins séparés et plus ramifiés, justifié par la présence d'une plus grande quantité d'interfaces eau/polymère, pour le sPEEKK que pour le Nafion.

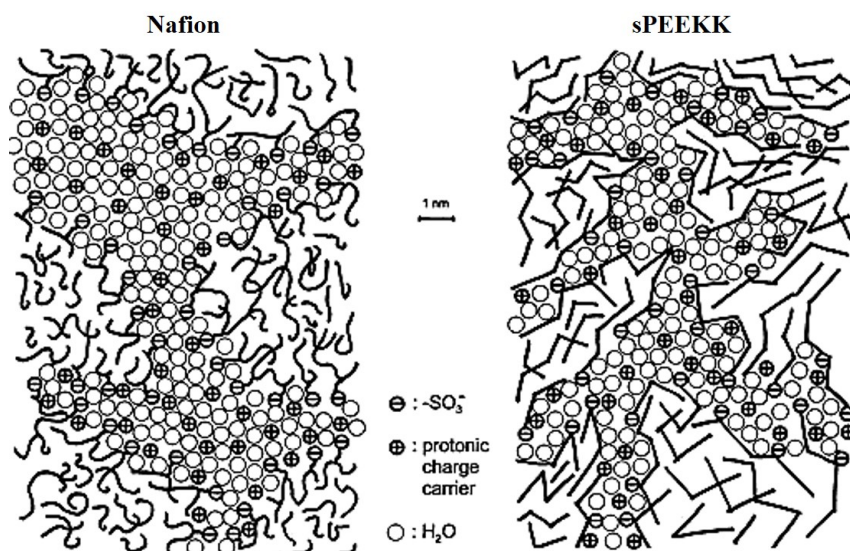


FIGURE 2.15 – Représentation des canaux ioniques dans les membranes Nafion[®] et sPEEKK hydraté (DS = 65 %) [1].

En 2013, Kreuer et Portale [24] mettent en évidence que le gonflement de différents ionomères (Nafion, sPEEK, SPS) impacte la distance moyenne entre les canaux ioniques. Par conséquent, ils identifient que l'évolution de d_{iono} en fonction de la fraction volumique de polymère Φ_p de membrane gonflée dépend d'une loi en Φ_p^{-1} caractéristique de la dilution d'objets 1D. En effet, la structure lamellaire diluée, correspondant à une alternance eau/polymère "en couches", présentée dans les travaux de Kusoglu et al. [25] semble être un motif universel des membranes ionomères dissociées. Les longueurs de diffusion du pic ionomère évoluent linéairement avec la diminution de la fraction volumique du polymère entre 40 et 100 % quelle que soit la membrane étudiée.

La représentation de la loi de dilution est utilisée pour illustrer les lois de gonflement des polymères. Elle est fréquemment utilisée par Gebel [26] sur des membranes sPEEK à différentes CEI et par Mendil-Jakani et al. [23] dans leur publication de 2014 (Fig. 2.16).

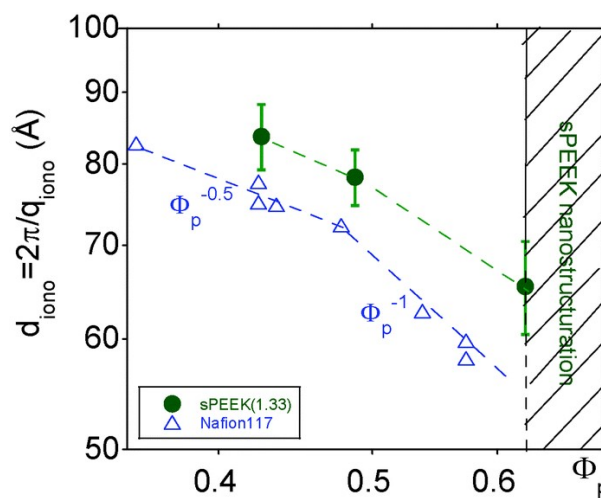


FIGURE 2.16 – Évolution de d_{iono} en fonction de Φ_p d'une membrane sPEEK nanostructurée (CEI 1.33 meq g⁻¹) et du Nafion 117 [23].

Bien que l'attribution des pics sur les profils de diffusion du sPEEK fut longuement discutée à cause de leur variation de position angulaire selon la méthode de fabrication utilisée [23, 26-29]. La morphologie du sPEEK peut donc être assimilée au modèle des rubans proposé pour la morphologie du Nafion (présence d'un pic ionomère, d'un pic matrice, d'un halo amorphe et d'un pic cristallin, et répond à la loi de dilution des polymères).

Par la suite, nous étudierons l'influence des traitements du sPEEK sur la nanostructuration (taille, homogénéité des canaux ioniques, qualité des interfaces hydrophiles/hydrophobes) et nous ferons le lien avec les propriétés fonctionnelles de la membrane.

2.3.2 INFLUENCE DES TRAITEMENTS SUR LA STRUCTURE DU sPEEK

La qualité de la nanostructuration des membranes sPEEK va dépendre du traitement qu'elles subissent. Par exemple, Mendil-Jakani et *al.* ont montré qu'un traitement de 72 h à 80 °C, précédé de 4 h dans une solution d'acide chlorhydrique, est optimal pour obtenir une conductivité protonique pouvant dépasser les 80 mS/cm [2]. Par conséquent, afin de maîtriser le procédé d'hybridation des membranes sPEEK, il est important de connaître la nanostructure induite lors des différentes étapes de notre protocole d'hybridation et leur impact sur les propriétés fonctionnelles (Tab. 2.5).

TABLEAU 2.5 – Liste des traitements appliqués au sPEEK et leur appellation

Noms	Traitements
Pristine	Membrane découpée dans le rouleau commercial
Acd	HCl 1M pendant 4 h puis 3 rinçages de 15 min
A-HT	Traitement Acd puis 72 h à 80 °C dans l'eau
A-HA 24h	Traitement Acd puis 24 h à 30 °C dans une solution à 36 % d'éthanol pH4 et rinçage
A-HT-HA 24h	Traitement Acd-HT puis 24 h à 30 °C dans une solution à 36 % d'éthanol pH4 et rinçage

La prise en eau, la conductivité et les profils SAXS des membranes ont été obtenus après traitement (Tab. 2.6). Les membranes sont stockées dans l'eau à température ambiante ce qui garantit l'équilibre de gonflement [2].

TABLEAU 2.6 – Valeurs de conductivité, de prise en eau et de d_{iono} de la membrane sPEEK selon le traitement subi.

Noms	q_{iono} (Å ⁻¹)	d_{iono} (Å)	Wup (%)	Cond. (mS/cm)
Pristine	-	-	46 ± 2	4.6
Acd	-	-	54 ± 2	25.4
A-HT	0.092	68	110 ± 1	69.2
A-HA 24h	0.076	83	238 ± 5	55.7
A-HT-HA 24h	0.076	82	236 ± 2	61.1

La Figure 2.17 permet une visualisation de l'évolution de la prise en eau, du gonflement des canaux ioniques et de la conductivité protonique selon le traitement subi par la membrane sPEEK lors du protocole d'imprégnation des membranes.

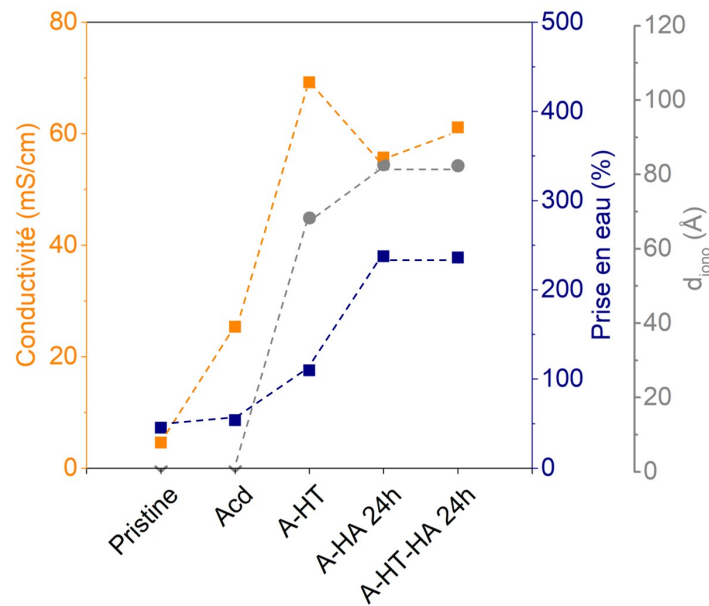


FIGURE 2.17 – Conductivité (■), prise en eau (■) et d_{iono} (●) de la membrane SPEEK selon le traitement subi. Les lignes en pointillées servent de guide.

L'impact de chaque étape du protocole de nanostructuration sur la membrane SPEEK est détaillé dans les sections suivantes en faisant un parallèle avec les propriétés de conduction obtenues.

A. Traitement d'acidification

Les membranes commerciales de SPEEK sont réalisées par coulée-évaporation à l'aide d'additifs chimiques. L'acidification de la membrane SPEEK par un traitement de 4 h dans l'acide chlorhydrique à température ambiante permet d'éliminer les traces de solvants liées à ce processus de mise en œuvre. En effet, une perte de masse estimée à 23.3 % massique est observée à cette étape ainsi qu'un changement de la couleur du solvant (de transparent à jaune-orangé) indiquant l'élimination de produits (plastifiant, résidu de solvant). De plus, comme attendu, le traitement d'acidification est efficace pour éliminer les possibles contaminations ioniques qui réduiraient le nombre de groupements SO_3^- disponibles puisqu'une augmentation significative de la conductivité est observée de 5 à 25–30 mS/cm.

Cependant, la prise en eau reste autour de 40–50 % massique et aucun pic ionomère caractéristique d'une bonne nano-séparation de phases n'est observé sur les profils SAXS sur la gamme angulaire habituelle, autour de $0.07-0.1 \text{ \AA}^{-1}$ (Fig. 2.18). La quantité d'eau dans les canaux ioniques joue un rôle sur l'intensité du pic ionomère puisqu'une membrane SPEEK sèche ne possède pas de pic ionomère visible [2]. L'augmentation de la conductivité semble tout de même montrer que les canaux ioniques sont mieux connectés mais pas assez pour visualiser un contraste sur les profils de SAXS.

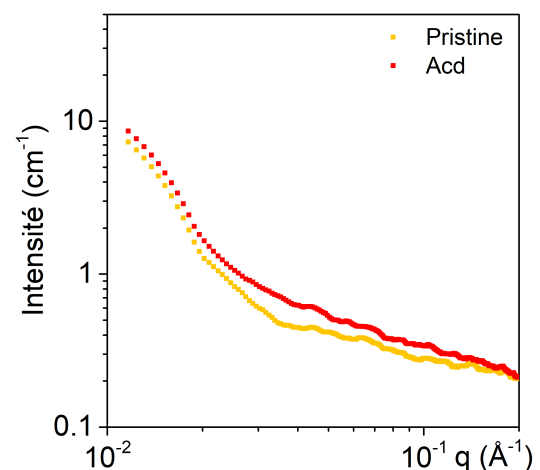


FIGURE 2.18 – Profils SAXS de la membrane SPEEK sans aucun traitement (pristine) et après acidification (Acid : 4 h dans HCl 1M à 30 °C)

B. Traitement hydrothermique

En étudiant l'influence de la présence d'eau dans les membranes Nafion, Kreuer et Portale ont mis en évidence une discontinuité des propriétés fonctionnelles lorsque la membrane contient plus de 20 % d'eau. En effet, la conduction protonique de la membrane s'améliore nettement jusqu'à ce pourcentage puis décroît entre 20 et 50 % selon la loi de dilution des charges dans les polymères [24]. Cette discontinuité est expliquée par la présence d'une nano-séparation de phases dans la membrane sPEEK, mise en évidence par Mendil-Jakani et al. [2] après un traitement hydrothermique de 72 h à 80 °C. Ce traitement permet une mobilité moléculaire suffisante (passage de la T_g) pour améliorer la qualité de l'auto-assemblage (séparation de phases) de la membrane sPEEK. Le traitement hydrothermique a ensuite été optimisé en 72 h à 80 °C par Mendil-Jakani et al. [2] pour obtenir de bonnes propriétés de conduction protonique (autour de 80 mS/cm). Cependant, il faut rappeler que la CEI du sPEEK utilisé, dépendante des conditions de mise en œuvre, joue sur la nanostructuration de la membrane [3, 30, 31]. Par conséquent, il est important de regarder l'impact de ce traitement hydrothermique sur la membrane sPEEK du projet MULTISTABLE.

Dans notre cas, le traitement hydrothermique de 72 h à 80 °C du sPEEK a comme attendu permis de mettre en évidence un pic ionomère à $q = 0.092 \text{ \AA}^{-1}$ (Fig. 2.19) correspondant à une distance moyenne entre les canaux ioniques de 68 Å. Cependant, contrairement aux membranes sPEEK de la littérature, l'interface à la suite d'un traitement hydrothermique est extrêmement rugueuse (pente en q^{-3}) probablement à cause de la légère différence de CEI (1.29 meq g⁻¹ dans notre cas et 1.34 meq g⁻¹ dans la littérature). Cette différence d'interface entraîne une chute de conductivité de 10 mS/cm par rapport à la littérature [2].

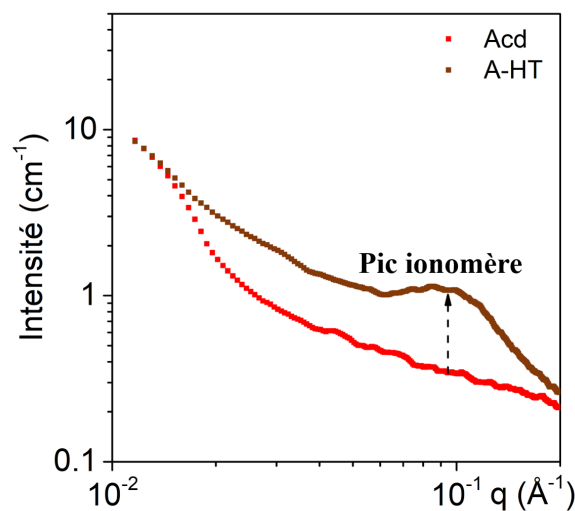


FIGURE 2.19 – Profils SAXS de la membrane sPEEK après traitement 4 h dans l'HCl 1M à 30 °C et après 72 h dans l'eau à 80 °C

La conductivité de la membrane sPEEK passe tout de même de 25 mS/cm avec une prise en eau de 50 % massique après une acidification, à 69.2 mS/cm avec une prise en eau de 110 % massique pour un traitement hydrothermique de 72 h à 80 °C. Nous avons donc bien vérifié que le traitement hydrothermique de la membrane sPEEK permet une meilleure définition de la nano-séparation de phases entraînant ainsi une augmentation de la conductivité protonique.

C. Traitement hydroalcoolique

En 2012, Kawaguti et al.[32] furent les premiers à montrer la présence d'un pic ionomère lorsque la membrane sPEEK est suffisamment sulfonée (55 % dans leur cas) puis immergée dans une solution eau/éthanol à 20 % massique d'éthanol pendant 24 h. La distance de Bragg entre les canaux ioniques est d'environ 50 Å. Dans notre cas, le degré de sulfonation de la membrane est de 60 % et la quantité d'éthanol fut optimisée à 64 % par Natacha Huynh [31] afin d'obtenir un gonflement suffisant mais non excessif (éviter un affinement et une perte de propriétés mécaniques trop importants) de la membrane sPEEK. L'intérêt d'étudier l'impact du traitement hydroalcoolique sans traitement hydrothermique préalable permettrait de savoir s'il est possible de s'affranchir de l'étape HT (gain de 72h) dans le cas où le traitement HA permet une nanostructuration similaire.

Un pic ionomère est effectivement présent sur le profil SAXS de la membrane sPEEK après un traitement hydroalcoolique (Fig. 2.20). Son origine provient du caractère très hydrophile des groupements SO_3H qui ont tendance à agir comme des nano-réservoirs de solvant laissant ainsi paraître un contraste entre solvant et polymère suffisant pour être visible en SAXS. La distance moyenne d_{iono} est de 83 Å. Cette valeur est plus élevée que celle retrouvée dans la littérature [32] mais cela est cohérent avec la proportion d'éthanol utilisée dans chacun des cas.

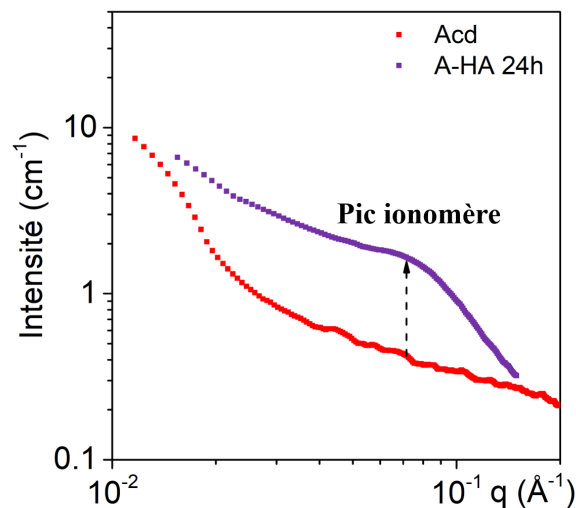


FIGURE 2.20 – Profils SAXS de la membrane sPEEK après traitement 4 h dans l'HCl 1M à 30 °C et après traitement hydroalcoolique de 24 h à 30 °C dans un mélange 64 %H₂O/36 %EtOH pH4

En effet, lorsque la quantité d'éthanol augmente, la membrane gonfle davantage ; dans notre cas, 238 % massique avec un traitement hydroalcoolique contre 110 % avec un traitement hydrothermique. Cette augmentation de la prise en eau est justifiée par l'effet plastifiant de l'éthanol dont le caractère amphiphile va augmenter son affinité chimique avec les groupements SO_3H présents dans la membrane. Ceci favorise l'incorporation d'un plus grand volume de solvant dans les amas ioniques (interaction avec la matrice polymère favorisée). Par conséquent, la distance moyenne entre les canaux ioniques va également être impactée (Fig. 2.21) ; une augmentation de 20 % est visible lorsque nous comparons l'impact d'un traitement hydrothermique et celui d'un traitement hydroalcoolique sur d_{iono} (68 Å après HT et 83 Å après HA).

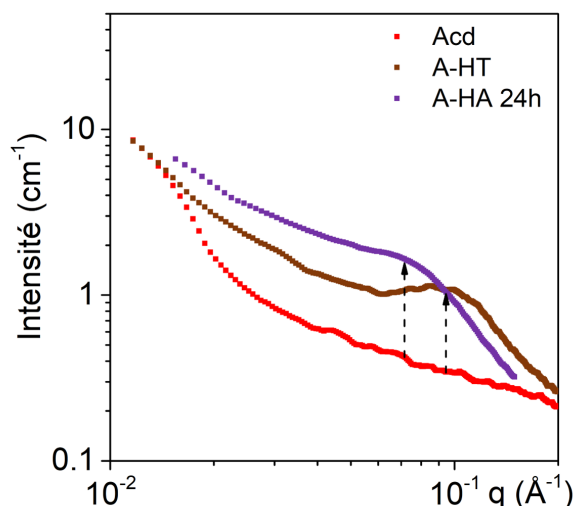


FIGURE 2.21 – Profils SAXS de la membrane sPEEK après traitement 4 h dans l’HCl 1M à 30 °C, après 72 h dans l’eau à 80 °C et après 24 h à 30 °C dans un mélange 64 %H₂O/36 %EtOH pH4

La grande quantité d’eau contenue dans une membrane sPEEK après un traitement hydroalcoolique a un impact négatif sur la conductivité de la membrane. En effet, la conductivité après 72 h à 80 °C est de 69.2 mS/cm (prise en eau de 110 %) mais elle n’est que de 55.7 mS/cm après 24 h dans une solution eau/alcool à 30 °C (prise en eau de 238 %). Cette chute de propriété de conduction provient de la loi de dilution des porteurs de charges dans le polymère [24]. Par conséquent, le traitement hydroalcoolique ne peut pas remplacer le traitement hydrothermique.

D. Combinaison des traitements hydrothermique et hydroalcoolique

Pour réaliser les membranes hybrides, le protocole d’imprégnation inclut un traitement hydrothermique suivi d’un traitement hydroalcoolique de 24 h dans une solution composée à 64 % d’eau et 36 % d’éthanol maintenue à pH = 4 grâce à une solution tampon d’acide acétique. Par conséquent, nous nous sommes intéressés à l’évolution du pic ionomère ainsi qu’à la prise en eau et à la conductivité après chacune des étapes (Tab. 2.7a).

TABLEAU 2.7 – Distance entre les canaux ioniques, prise en eau et conductivité avec et sans exposition à un traitement hydroalcoolique après un traitement hydrothermique

Noms	$q_{\text{iono}} (\text{Å}^{-1})$	$d_{\text{iono}} (\text{Å})$	Wup (%)	Cond. (mS/cm)
A-HT	0.092	68	110 ± 1	69.2
A-HT-HA 24h	0.076	82	236 ± 2	61.1

24 h d’exposition au traitement hydroalcoolique à la suite du traitement hydrothermique double la prise en eau de la membrane (de 110 % à 236 % massique). Le pic ionomère se déplace vers les petits angles, la distance moyenne entre les canaux ioniques augmente de 21 % (de 68.3 à 82.3 Å) (Fig. 2.22). Cependant, bien que l’interface soit plus lisse, la conductivité diminue de plus de 10 % (de 69.2 à 61.1 mS/cm). Cela peut s’expliquer par un effet de dilution des porteurs de charges dans le polymère. La prise en eau augmente car l’affinité chimique du solvant eau/éthanol est plus grande avec les groupements SO₃H.

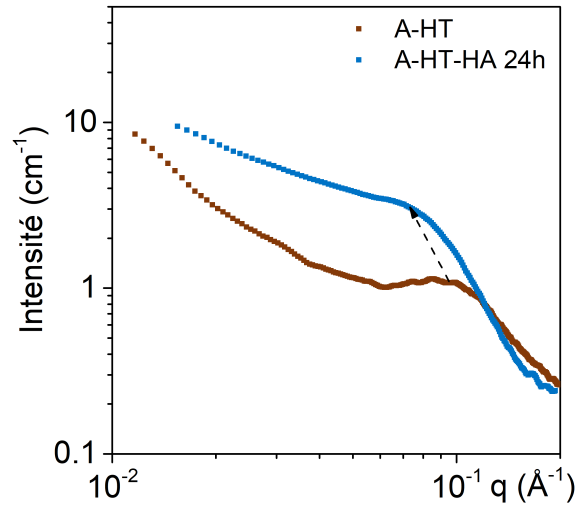


FIGURE 2.22 – Profils SAXS de la membrane SPEEK après traitement hydrothermique 72 h dans l'eau à 80 °C avec et sans ajout d'un traitement hydroalcoolique de 24 h à 30 °C dans un mélange 64 %H₂O/36 %EtOH pH4

La qualité de la nano-séparation de phases semble donc optimum avant l'ajout d'une phase sol-gel (traitement A-HT-HA 24 h). La membrane est conditionnée pour l'étape d'imprégnation qui l'exposera à 25 h supplémentaires à un traitement hydroalcoolique.

Différentes natures de précurseurs sol-gel vont être étudiés ; il sont répartis en deux grandes familles : les inhibiteurs radicalaires et les décomposeurs d'hydroperoxydes.

2.4 LE CHOIX DES DIFFÉRENTS PRÉCURSEURS SOL-GEL

Les précurseurs sont sélectionnés en fonction de leur groupement organofonctionnel. Comme évoqué dans la section 1.4.2 C. du **chapitre 1**, celui-ci doit permettre d'améliorer la durabilité des membranes sPEEK. Les phases sol-gel imprégnées offrent une stabilisation sacrificielle (consommée dans le temps) ou une stabilisation redox (régénérable) en dégradant les agents oxydants produits lors du fonctionnement de la pile. Une étape d'hydrolyse du précurseur sol-gel a été mise en place dans la solution d'imprégnation, le plus souvent dans un mélange 64 % d'eau / 36 % d'éthanol à pH = 4 sous agitation pendant 2 h mais la proportion d'éthanol et le pH de cette solution dépend de la solubilité du précurseur sol-gel.

2.4.1 PRÉCURSEURS À FONCTION SACRIFICIELLE

A. Thiol

Les thiols font partie de la famille des organosoufrés et sont capables de décomposer les hydroperoxydes. Ils sont très sensibles à l'oxydation et forment, en présence de peroxyde, des sulfoxydes ou des ponts disulfures qui peuvent conduire à la formation de fonctions acides sulfoniques ou de trisulfures [33] (Fig. 2.23).

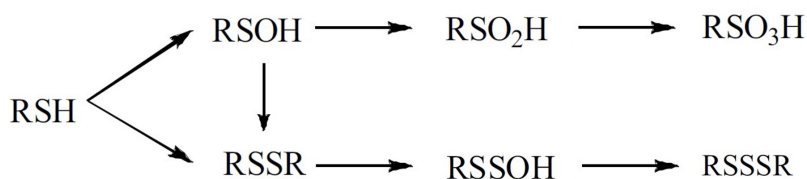


FIGURE 2.23 – Oxydation de la fonction thiol en fonction acide sulfonique et/ou trisulfure [33]

Deux précurseurs porteurs d'une fonction thiol ont déjà été étudiés dans les thèses précédentes, le (3-mercaptopropyl)-methyltriméthoxysilane (SHtri) et le (3-mercaptopropyl)-methyl-diméthoxysilane (SHdi) (Fig. 2.24). Ces précurseurs ont été achetés chez Aldrich (SHdi CAS : 31001-77-1 et SHtri CAS : 4420-74-0).

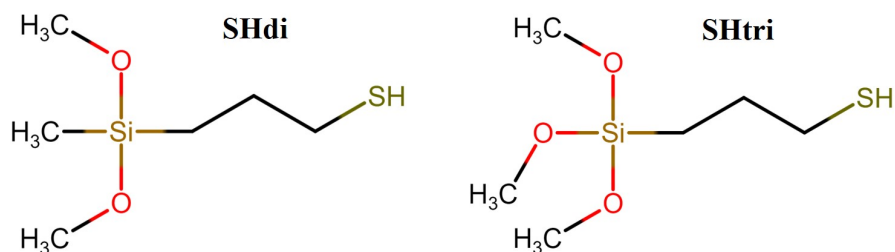


FIGURE 2.24 – Formules semi-développées des précurseurs sol-gel à fonctions thiols : (3-mercaptopropyl)-methyl-diméthoxysilane (SHdi) et (3-mercaptopropyl)-methyl-triméthoxysilane (SHtri)

Huynh *et al.* ont montré que les fonctions thiols apportées par un précurseur SHtri dans la membrane sPEEK sont très sensibles à l'oxydation [31]. Seulement 7 % de phase sol-gel suffit à la protection du sPEEK. Les performances et la durabilité en pile sont également améliorées mais restent en dessous des courbes obtenues pour du Nafion 212. Ils ont également étudié la morphologie et la dispersion de la phase sol-gel dans la membrane sPEEK en fonction de la prise en sol-gel [34]. Ils ont mis en évidence la présence d'agrégats sphériques de sol-gel d'environ 150 nm de diamètre composés de particules élémentaires sphériques d'environ 9 nm.

B. Thiourée

La fonction thiourée est capable de réagir avec un très grand nombre d'agents oxydants pour former notamment des fonctions disulfures (produit intermédiaire) et urées [35, 36] (Fig. 2.25). Elle est extrêmement sensible à l'eau oxygénée et par conséquent possède une très grande réactivité. Cela est un avantage conséquent dans la protection des membranes puisqu'il est nécessaire que la fonction antioxydante soit plus réactive avec le peroxyde ou ses radicaux que les chaînes de la matrice polymère. Elle est également connue pour être un excellent ligand de cations métalliques [37].

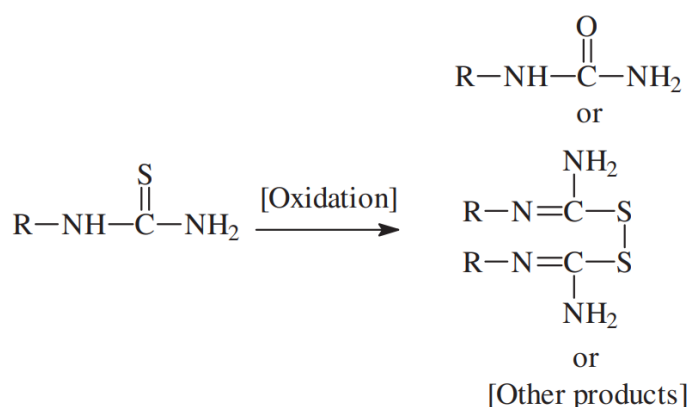


FIGURE 2.25 – Oxydation de la fonction thiourée en présence de peroxyde d'hydrogène ou d'hydroperoxyde pour former des fonctions urées et disulfures [35, 38]

Deux précurseurs ont été choisis afin d'être imprégnés dans la membrane sPEEK : N,N'-bis[3-(triéthoxysilyl)propyl]thiourée (HTU) et N-phényl,N'-[3-(triéthoxysilyl)propyl]thiourée (TTU). Ils possèdent une masse molaire de motif de répétition très proche (262 g/mol pour le motif HTU et 245 g/mol pour le motif TTU) donc deux membranes hybrides thiourées avec une prise sol-gel similaire pourront directement être comparées car leur nombre de fonctions thiourées sera quasiment équivalent. La différence entre les deux précurseurs choisis réside dans leur nombre de fonctions alcoxydes. En effet, le précurseur HTU possède six fonctions alcoxydes capables d'être hydrolysées (Fig. 2.26) et peuvent réagir entre elles afin de former un réseau sol-gel. Le second précurseur TTU possède uniquement 3 fonctions alcoxydes (Fig. 2.26). Le nombre de fonctions alcoxydes va influencer sur le degré de réticulation de la phase sol-gel. La rigidification de la membrane va augmenter ainsi que le module d'Young ; ce qui va impacter les propriétés, notamment de prise en eau de la membrane.

Des mélanges de ces deux précurseurs ont également été réalisés dans les proportions molaires théoriques suivantes : 25/75, 50/50 et 75/25. Le précurseur HTU a été acheté chez Gelest (SIB1827.0, CAS : 69952-89-2) et le précurseur TTU a été synthétisé par Evelise FERRI au laboratoire CP2M.

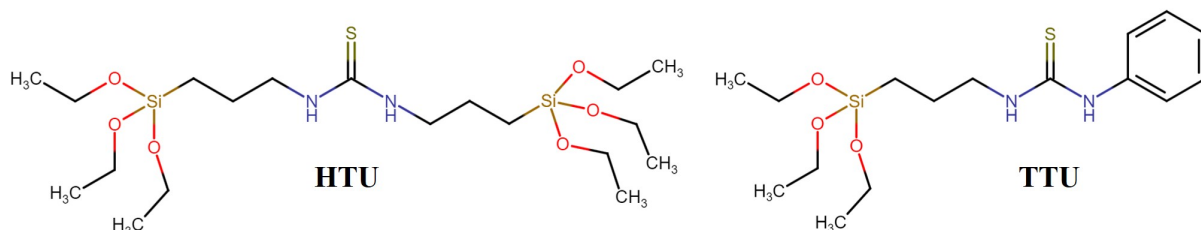


FIGURE 2.26 – Formules semi-développées des précurseurs sol-gel thiourée : N,N'-bis[3-(triéthoxysilyl)propyl]thiourée (HTU) et N-phényl,N'-[3-(triéthoxysilyl)propyl]thiourée (TTU)

C. Phénol encombré

Les phénols antioxydants sont composés d'une structure aromatique et d'une fonction hydroxyle (-OH). Ils ont une forte délocalisation électronique et un fort encombrement stérique. Il est nécessaire que la molécule utilisée soit encombrée ou semi-encombrée afin d'avoir un pouvoir antioxydant et d'éviter la propagation de la dégradation. Ils sont très employés dans la stabilisation des polymères car ils sont connus pour réagir avec les hydroperoxydes (HOO•) et les ions superoxydes (O₂^{•-}) pour former notamment des ions phénolates puis des cétones (Fig. 2.27).

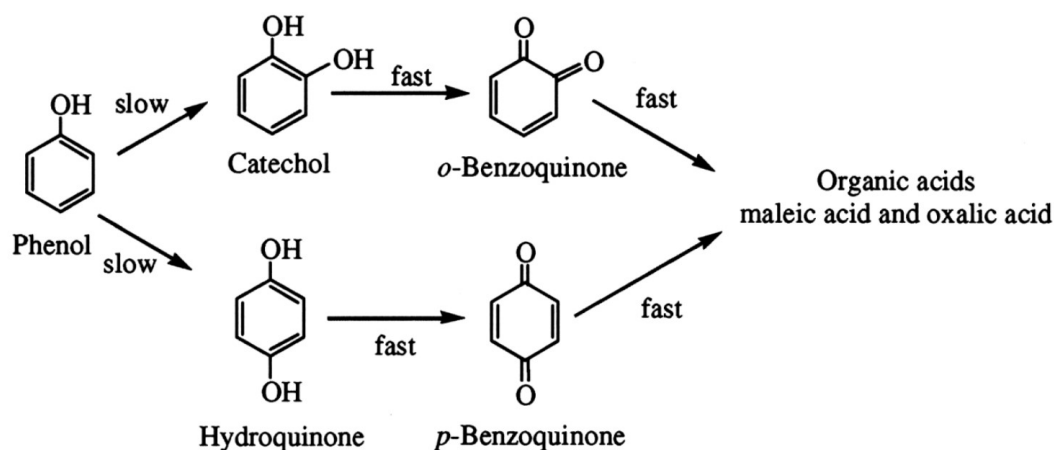


FIGURE 2.27 – Les réactions des groupements phénoliques en contact avec les oxydants du peroxyde d'hydrogène [39]

Leur capacité à stabiliser les membranes polymères polyaromatiques a longtemps été remise en question [40-42]. En effet et contre toute attente, dans certains tests de Fenton (dépendant du pH de la solution), les groupements phénol avaient un caractère pro-oxydant. Ils semblaient réagir avec les groupements acides sulfoniques et augmentaient la production d'hydroxyles (HO•) lors des tests de vieillissement accéléré. Cependant, de récentes recherches tendent à montrer que l'immobilisation de la molécule Irganox 1076 comprenant une fonction phénolique avec un fort encombrement stérique permet bien d'améliorer considérablement la stabilité thermique du polymère Poly(1-triméthylsilyl-1-propyne) (PTMSP).

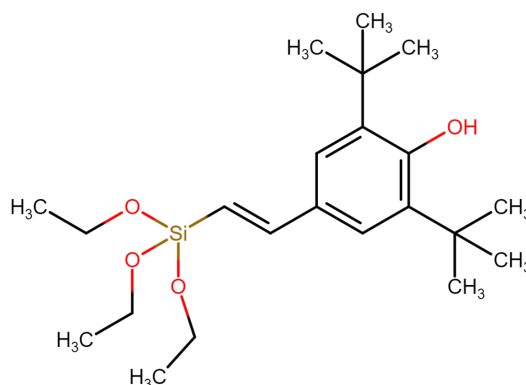


FIGURE 2.28 – Précurseur à fonction phénol (2,6-bis(1,1-diméthylethyl)-3-(triéthoxysilyl)propyl)

Le vieillissement physique de ce polymère sous flux constant d'azote ou d'oxygène est amélioré avec ce stabilisant permettant ainsi au film de polymère de conserver de bonnes propriétés de perméation des gaz pendant 500 h à 140 °C [43]. Cette fonction phénolique a été introduite dans les membranes sPEEK par le précurseur présenté sur la Figure 2.28.

2.4.2 PRÉCURSEURS À FONCTION REDOX

L'insertion d'oxydes métalliques comme le cérium est très étudiée dans la littérature à cause de leur caractère régénérable. Différentes méthodes d'insertion et d'immobilisation au sein de la membrane existent mais le problème d'éluion des ions métalliques est toujours d'actualité. Trois solutions d'insertion sont envisagées. La plus commune est l'insertion de nanoparticules de CeO_2 (Fig. 2.29a) utilisée par exemple dans le cas des membranes Nafion XL. Cependant, une étude récente montre un très fort impact négatif de la migration des nanoparticules d'oxyde de cérium sur la durabilité des AME en pile [44]. La seconde est l'utilisation de ligand métallique comme, par exemple, les éther-couronnes [45] pour éviter la migration du cérium à travers la membrane (Fig. 2.29b). Enfin, la dernière solution envisagée consiste à insérer le cérium en liaison covalente [46] dans le réseau sol-gel (Fig. 2.29c). La disponibilité du cérium et son efficacité vont être impactées en fonction du mode d'insertion choisi.

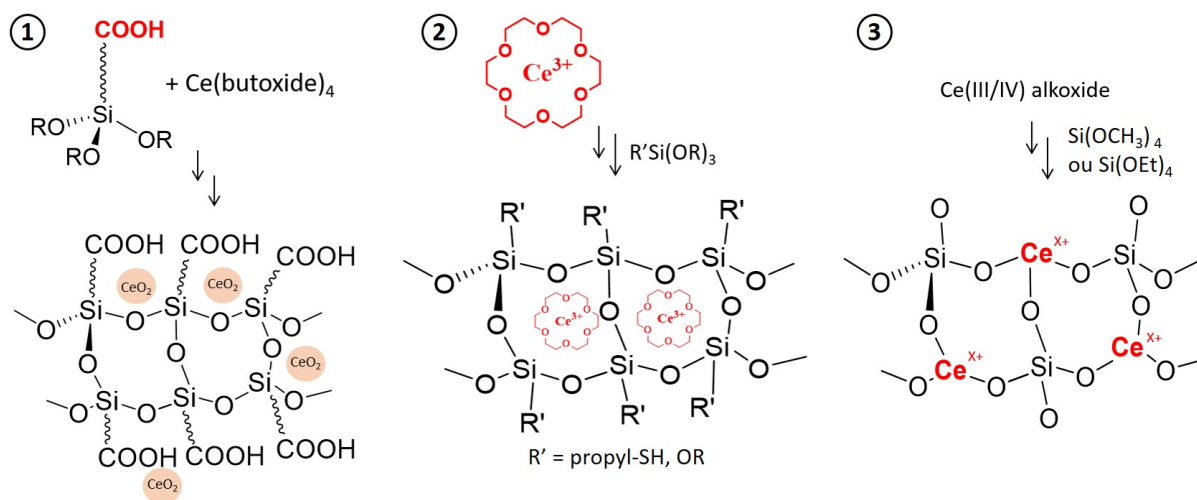


FIGURE 2.29 – Les différentes voies d'insertion du Cérium dans un réseau organosilane

Dans le cadre du projet, nous avons privilégié l'imprégnation d'un réseau sol-gel avec du cérium en liaison covalente (voie 3) afin d'éliminer les problèmes de migration et d'éluion du cérium. Le réseau sol-gel peut être formé en partant de $\text{Si}(\text{OMe})_4$ (TMOS) ou de $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (TEOS) en présence de nitrate de cérium(III) hexahydraté (Fig. 2.30). Le précurseur TMOS a une cinétique d'hydrolyse et de condensation plus rapide que le précurseur TEOS [47]. La phase sol-gel imprégnée n'aura peut-être pas la même morphologie avec ces deux précurseurs et impactera peut-être les propriétés fonctionnelles de la membrane. Les membranes hybrides silicium/cérium ont été réalisées au laboratoire CP2M.

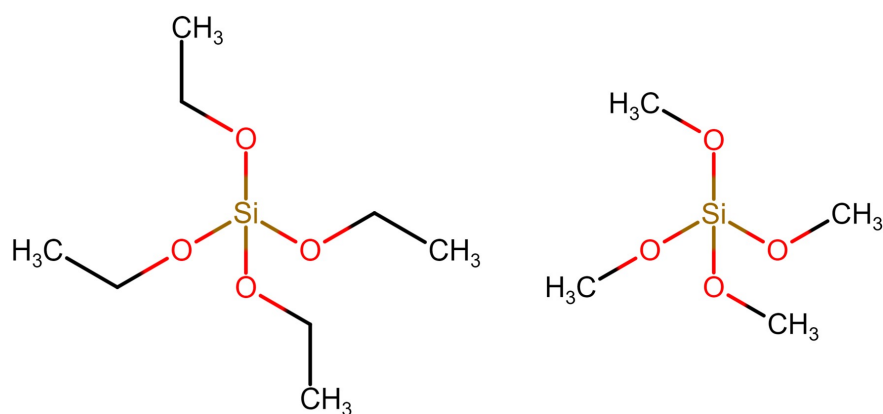


FIGURE 2.30 – Orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) et Orthosilicate de tétraméthyle (TMOS)

2.4.3 PRÉCURSEURS SANS FONCTION STABILISANTE (PTES)

Le précurseur N-Propyltriéthoxysilane, nommé PTES (Fig. 2.31) a été choisi dans le but de servir de point de comparaison avec les précurseurs à fonctions stabilisantes. L'objectif est que la membrane PTES serve à vérifier si une phase sol-gel sans stabilisant influe sur les propriétés fonctionnelles et sur la durabilité de la membrane sPEEK. Ainsi, avec cette membrane nous serons certain de pouvoir évaluer la capacité de stabilisation de la fonction anti-oxydante apportée par le réseau sol-gel.

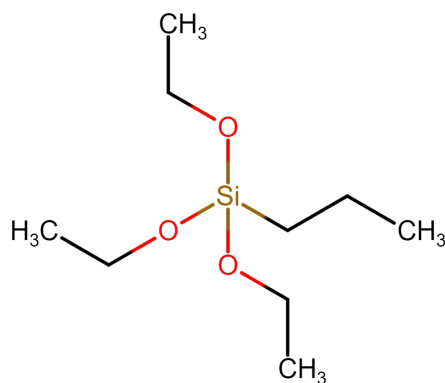


FIGURE 2.31 – Précurseur sans fonction stabilisante PTES (N-Propyltriéthoxysilane)

2.5 PROTOCOLE D'IMPRÉGNATION

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence que le protocole d'imprégnation, optimisé par Isabel Zamanillo Lopez et adapté par Evelise Ferri aux différents précurseurs sol-gel utilisés dans cette thèse, se décompose en deux étapes successives : la nanostructuration des membranes sPEEK commerciales et l'hybridation par imprégnation d'un précurseur sol-gel capable d'auto-condenser dans la membrane.

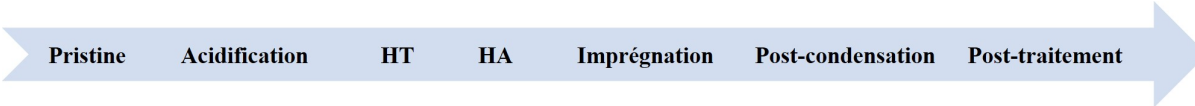
Nous avons décrit les différents modèles proposés dans la littérature pour les membranes sPEEK et nous avons choisi le plus actuel, à savoir le modèle des rubans de Gebel, Diat et Rubatat. Ce modèle multi-échelle considère le sPEEK composée de rubans de chaînes polymères semi-cristallins et hydrophobes de quelques nanomètres de large. Ces rubans sont entourés de zones hydrophiles (présence de groupements SO_3H) nommées canaux ioniques servant à la conduction protonique de la membrane sPEEK. A plus grande échelle, les rubans de polymères forment localement des "bundles" organisés et reliés les uns aux autres par des zones de rubans moins organisées (zones inter-bundles).

Nous avons alors étudié l'impact du traitement de nanostructuration prévu dans le protocole d'imprégnation des membranes. Nous avons pu démontrer que la succession d'un traitement hydrothermique (72 h à 80 °C) et d'un traitement hydroalcoolique (24 h dans un mélange 64 % d'eau / 36 % d'éthanol à pH = 4) permet l'ouverture et la bonne définition des canaux ioniques dans la membrane sPEEK. Le traitement hydroalcoolique permet également le conditionnement de la membrane à l'étape d'imprégnation du précurseur sol-gel qui se réalise le plus souvent dans ce solvant. Nous avons également observé que ces traitements ont un impact à une échelle plus petite sur les agrégats de polymères (Annexe A).

Différents précurseurs ont été choisis dans le cadre du projet ANR MULTISTABLE, des précurseurs à fonctions sacrificielles (thiol, thiourée, phénol) et à fonctions redox (cérium). Ils ont tous été pré-hydrolysés 2 h sous agitation dans la solution d'imprégnation hydroalcoolique avant d'être imprégnés dans la membrane sPEEK conditionnée également dans cette solution. Le précurseur phénol n'a pas été hydrolysé avec une solution à 64 % d'éthanol car il n'est pas soluble dans l'eau. Par conséquent, une plus grande quantité d'éthanol (90 %) a été utilisée pour la pré-hydrolyse du précurseur ainsi que pour l'étape d'imprégnation dans la membrane. L'étape d'imprégnation a été optimisée à 25 h sous 30 °C par Evelise Ferri. Les membranes ont ensuite été séchées et pesées avant de subir deux traitements post-imprégnation : la post-condensation et le post-traitement. La post-condensation consiste à placer la membrane 24 h à 80 °C sous azote pour finir la condensation du précurseur sol-gel dans la membrane. Le post-traitement est un traitement hydrothermique (72 h à 80 °C dans l'eau) pour rouvrir les canaux ioniques après le séchage de la membrane et éluer les particules de sol-gel non condensées.

Les étapes du protocole d'imprégnation sont récapitulées dans le Tableau 2.8.

TABLEAU 2.8 – Protocole d'imprégnation d'une membrane sPEEK commerciale [3]

	
Nomenclature	Description
Pristine	Membrane découpée dans le rouleau
A	Acidification dans HCl 1M pendant 4 h puis 3 rinçages de 15 min
HT	Traitement hydrothermique 72 h à 80 °C dans l'eau
HA	Traitement hydroalcoolique 24 h à 30 °C dans une solution à 36 % d'éthanol pH4
I	Imprégnation 25 h dans une solution à X %* d'éthanol <i>Séchage sur rouleau</i>
PC	Post-condensation 24 h à 80 °C sous azote
PT	Post-traitement hydrothermique 72 h à 80 °C dans l'eau <i>Séchage sur rouleau</i>

* La quantité d'éthanol et le pH de la solution d'imprégnation va dépendre de la solubilité et de la réactivité chimique du précurseur sol-gel qui va être imprégné.

L'insertion d'une phase sol-gel avec les différents précurseurs a été un succès puisque le suivi massique réalisé au cours des étapes du protocole nous montre une prise en masse de la membrane. Il faut maintenant étudier la distribution de la phase sol-gel (MEB-EDS) et regarder comment l'ajout d'une seconde phase dans la membrane sPEEK impacte ses propriétés fonctionnelles (conductivité protonique et prise en eau/sorption d'eau). Il faudra également vérifier que la stabilité thermique (ATG) et la température de transition vitreuse (DSC) de la membrane hybride restent bonnes, et que ses propriétés de perméation au gaz ne soient pas trop impactées. Le chapitre suivant sera donc focalisé sur les propriétés fonctionnelles et les performances en pile des membranes hybrides.

RÉFÉRENCES

1. KREUER, K. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science* **185**, 29-39. doi :10.1016/S0376-7388(00)00632-3 (2001).
2. MENDIL-JAKANI, H., LOPEZ, I., MAREAU, V. & GONON, L. Optimization of hydrophilic/hydrophobic phase separation in sPEEK membranes by hydrothermal treatments. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**. doi :10.1039/C7CP00087A (2017).
3. ZAMANILLO LOPEZ, I. *Hybrid membranes for fuel cell* thèse de doct. (Université Grenoble Alpes, 2015).
4. HONGSIRIKARN, K., JR, J., GREENWAY, S. & CREAGER, S. Effect of cations (Na +, Ca 2+, Fe 3+) on the conductivity of a Nafion membrane. *Journal of Power Sources* **195**, 7213-7220. doi :10.1016/j.jpowsour.2010.05.005 (nov. 2010).
5. JUN, M.-S., CHOI, Y.-W. & KIM, J.-D. Solvent casting effects of sulfonated poly(ether ether ketone) for Polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Membrane Science* **396**, 32-37. doi :10.1016/j.memsci.2011.12.008 (2012).
6. LEFROU, C., FOULETIER, J. & FABRY, P. Conductivité des électrolytes. *Techniques de l'ingénieur* (2010).
7. DAVIES, T. J. & COMPTON, R. G. The cyclic and linear sweep voltammetry of regular and random arrays of microdisc electrodes : Theory. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **585**, 63-82. doi :10.1016/j.jelechem.2005.07.022 (2005).
8. BÉCHADE, J.-L., MATHON, M.-H. & CARLAN, Y. Neutron analyses for nuclear materials : Texture, residual stresses and small angle scattering in. **104** (jan. 2015). doi :10.1051/epjconf/201510401008.
9. GIERKE, T. D., MUNN, G. E. & WILSON, F. C. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition* **19**, 1687-1704. doi :10.1002/pol.1981.180191103 (1981).
10. HSU, W. Y. & GIERKE, T. D. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes. *Journal of Membrane Science* **13**, 307-326. ISSN : 0376-7388. doi :10.1016/S0376-7388(00)81563-X (1983).
11. HAUBOLD, H. G., VAD, T., JUNGBLUTH, H. & HILLER, P. Nano structure of NAFION : a SAXS study. *Electrochimica Acta* **46**, 1559-1563 (2001).
12. RUBATAT, L., ROLLET, A. L., GEBEL, G. & DIAT, O. Evidence of Elongated Polymeric Aggregates in Nafion. *Macromolecules* **35**, 4050-4055. doi :10.1021/ma011578b (2002).
13. RUBATAT, L., GEBEL, G. & DIAT, O. Fibrillar Structure of Nafion : Matching Fourier and Real Space Studies of Corresponding Films and Solutions. *Macromolecules* **37**, 7772-7783. doi :10.1021/ma049683j (2004).
14. ALDEBERT, P. *et al.* Rod like micellar structures in perfluorinated ionomer solutions. *Journal de Physique*. doi :10.1051/jphys:0198800490120210100 (1988).
15. SCHMIDT-ROHR, K. & CHEN, Q. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes. *Nature materials*, 75-83. doi :10.1038/NMAT2074 (2008).
16. DIAT, O. & GEBEL, G. Proton channels. *Nature Materials* **7**, 13. doi :10.1038/nmat2091 (2008).

17. PERRIN, J.-C., LYONNARD, S., GUILLERMO, A. & LEVITZ, P. Water Dynamics in Ionomer Membranes by Field-Cycling NMR Relaxometry. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 5439-5444. doi :10.1021/jp057433e (2006).
18. TERMONIA, Y. Nanoscale modeling of the structure of perfluorosulfonated ionomer membranes at varying degrees of swelling. *Polymer* **48**, 1435-1440. doi :10.1016/j.polymer.2007.01.016 (2007).
19. ALBERTI, G. & NARDUCCI, R. Evolution of Permanent Deformations (or Memory) in Nafion 117 Membranes with Changes in Temperature, Relative Humidity and Time, and Its Importance in the Development of Medium Temperature PEMFCs. *Fuel Cells* **9**, 410-420. doi :10.1002/face.200800148 (2009).
20. ALBERTI, G., NARDUCCI, R., DI VONA, M. L. & GIANCOLA, S. More on Nafion Conductivity Decay at Temperatures Higher than 80 °C : Preparation and First Characterization of In-Plane Oriented Layered Morphologies. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **52**, 10418-10424. doi :10.1021/ie303628c (2013).
21. KUSOGLU, A. & WEBER, A. Z. New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers. *Chemical Reviews* **117**, 987-1104. doi :10.1021/acs.chemrev.6b00159 (2017).
22. COLLETTE, F. M., THOMINETTE, F., MENDIL-JAKANI, H. & GEBEL, G. Structure and transport properties of solution-cast Nafion® membranes subjected to hygrothermal aging. *Journal of Membrane Science* **435**, 242-252. doi :10.1016/j.memsci.2013.02.002 (2013).
23. MENDIL-JAKANI, H., ZAMANILLO LOPEZ, I., LEGRAND, P. M., MAREAU, V. H. & GONON, L. A new interpretation of SAXS peaks in sulfonated poly(ether ether ketone) (sPEEK) membranes for fuel cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 11243-11250. doi :10.1039/C4CP00710G (2014).
24. KREUER, K.-D. & PORTALE, G. A Critical Revision of the Nano-Morphology of Proton Conducting Ionomers and Polyelectrolytes for Fuel Cell Applications. *Advanced Functional Materials* **23**, 5390-5397. doi :10.1002/adfm.201300376 (2013).
25. KUSOGLU, A., MODESTINO, M. A., HEXEMER, A., SEGALMAN, R. A. & WEBER, A. Z. Subsecond Morphological Changes in Nafion during Water Uptake Detected by Small-Angle X-ray Scattering. *ACS MACRO LETTERS* **1**, 33-36. doi :10.1021/mz200015c (2012).
26. GEBEL, G. Structure of Membranes for Fuel Cells : SANS and SAXS Analyses of Sulfonated PEEK Membranes and Solutions. *Macromolecules* **46**, 6057-6066. doi :10.1021/ma400314c (2013).
27. YANG, B. & MANTHIRAM, A. Comparison of the small angle X-ray scattering study of sulfonated poly(etheretherketone) and Nafion membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources* **153**, 29-35. doi :10.1016/j.jpowsour.2005.03.185 (2006).
28. KAWAGUTI, C. A., DAHMOUCHE, K. & GOMES, A. d. S. Nanostructure and properties of proton-conducting sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) and zirconia-SPEEK hybrid membranes for direct alcohol fuel cells : effect of the nature of swelling solvent and incorporation of heteropolyacid. *Polymer International* **61**, 82-92. doi :10.1002/pi.3151 (2012).
29. SONG, J. M., SOHN, J. Y. & NHO, Y. C. Ionic aggregation characterization of sulfonated PEEK ionomers using by X-ray and DMA techniques. *Journal of Power Sources* **20**, 477-483. doi :10.1007/s13233-012-0067-5 (2012).

30. LEGRAND, P. *Influence des conditions de fonctionnement de la pile à combustible sur les performances du dispositif et la durabilité de la membrane* thèse de doct. (Université de Grenoble, 2012).
31. HUYNH, N. *et al.* Sol-gel route : An original strategy to chemically stabilize proton exchange membranes for fuel cell. *Journal of Power Sources* **462**. doi :10 . 1016 / j . jpowsour . 2020 . 228164 (2020).
32. KAWAGUTI, C. A., DAHMOUCHE, K. & GOMES, A. d. S. Nanostructure and properties of proton-conducting sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) and zirconia–SPEEK hybrid membranes for direct alcohol fuel cells : effect of the nature of swelling solvent and incorporation of heteropolyacid. *Polymer International* **61**, 82-92. doi :10 . 1002 / pi . 3151 (2012).
33. PATAI, S. *The chemistry of the thiol group. ed. Wiley* **2** (1974).
34. HUYNH, N. *et al.* Unveiling the multiscale morphology of chemically stabilized proton exchange membranes for fuel cells by means of Fourier and real space studies. *Nanoscale Adv.* **3**, 2567-2576. doi :10 . 1039/D1NA00005E (9 2021).
35. SAHU, S., SAHOO, P., PATEL, S. & MISHRA, B. K. Oxidation of Thiourea and Substituted Thioureas. *Journal of Sulfur Chemistry* **32**. doi :10 . 1080 / 17415993 . 2010 . 550294 (avr. 2011).
36. ARIFOGLU, M., MARMER, W. N. & DUDLEY, R. L. Reaction of Thiourea with Hydrogen Peroxide : 13C NMR Studies of an Oxidative/Reductive Bleaching Process. *Textile Research Journal* **62**, 94-100. doi :10 . 1177/004051759206200206 (1992).
37. MOHAPATRA, R. K. *et al.* Recent Advances in Urea- and Thiourea-Based Metal Complexes : Biological, Sensor, Optical, and Corrosion Inhibition Studies. *Comments on Inorganic Chemistry* **39**, 127-187. doi :10 . 1080/02603594 . 2019 . 1594204 (2019).
38. HOFFMANN, M. & EDWARDS, J. O. Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Thiourea and N,N'-Dialkylthioureas by Hydrogen Peroxide. *Inorganic Chemistry* **16**, 3333-3338. doi :10 . 1021/ic50178a069 (1977).
39. YI, Z., JIA-QING, X., CI, L., JUN, L. & HONG-LI, S. Mechanism of Oxidation of Aqueous Phenol by H₂O₂ Catalysed by a Macrocyclic Iron(II) Complex. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* **33**, 241-252. doi :10 . 3184/146867808X339304 (2008).
40. MIKHAILENKO, S. D., CELSO, F. & KALIAGUINE, S. Properties of SPEEK based membranes modified with a free radical scavenger. *Journal of Membrane Science* **345**, 315-322. doi :10 . 1016/j . memsci . 2009 . 09 . 017 (2009).
41. SAMRA, M., CHEDEA, V., ECONOMOU, A., CALOKERINOS, A. & KEFALAS, P. Antioxidant/prooxidant properties of model phenolic compounds : Part I. Studies on equimolar mixtures by chemiluminescence and cyclic voltammetry. *Food Chemistry* **125**, 622-629. doi :10 . 1016/j . foodchem . 2010 . 08 . 076 (mars 2011).
42. JOMOVA, K. *et al.* A Switch between Antioxidant and Prooxidant Properties of the Phenolic Compounds Myricetin, Morin, 3',4'-Dihydroxyflavone, Taxifolin and 4-Hydroxy-Coumarin in the Presence of Copper(II) Ions : A Spectroscopic, Absorption Titration and DNA Damage Study. *Molecules* **24**. doi :10 . 3390/molecules24234335 (nov. 2019).
43. SHISHATSKIY, S. *et al.* Effect of Immobilization of Phenolic Antioxidant on Thermo-Oxidative Stability and Aging of Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) in View of Membrane Application. *Polymers* **14**. doi :10 . 3390/polym14030462 (2022).

44. POURRAHMANI, H., MATIAN, M. & VAN HERLE, J. Poisoning Effects of Cerium Oxide (CeO₂) on the Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs). *ChemEngineering* **6**. doi :10.3390/chemengineering6030036 (2022).
45. PARK, J. & KIM, D. Effect of cerium/18-crown-6-ether coordination complex OH quencher on the properties of sulfonated poly(ether ether ketone) fuel cell electrolyte membranes. *Journal of Membrane Science* **469**, 238-244. doi :10.1016/j.memsci.2014.06.044 (2014).
46. YANG, S. & KIM, D. Antioxidant proton conductive toughening agent for the hydrocarbon based proton exchange polymer membrane for enhanced cell performance and durability in fuel cell. *Journal of Power Sources* **393**, 11-18. doi :10.1016/j.jpowsour.2018.05.014 (2018).
47. BERNARDS, T., VAN BOMMEL, M. & BOONSTRA, A. Hydrolysis-condensation processes of the tetra-alkoxysilanes TPOS, TEOS and TMOS in some alcoholic solvents. *Journal of Non-Crystalline Solids* **134**, 1-13 (1991).

CHAPITRE 3

PROPRIÉTÉS FONCTIONNELLES ET PERFORMANCE EN PILE DES MEMBRANES HYBRIDES

3.1 Propriétés fonctionnelles et performance	84
3.1.1 Prise et distribution du sol-gel dans les membranes	84
A. Quantification massique pendant le protocole d'hybridation	84
B. Microscopie électronique et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (SEM-EDS)	85
3.1.2 Mesure de perméabilité	86
A. Perméabilité aux gaz	86
B. Perméabilité à l'eau	87
3.1.3 Analyse thermique de la membrane	88
A. Stabilité thermique étudiée par analyse thermogravimétrique (TGA)	88
B. Température de transition vitreuse mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	89
3.1.4 Mesure des performances en pile	90
A. Méthode d'assemblage membrane-électrodes (AME)	90
B. Mesure de potentiel à l'abandon et courbes de polarisation	91
3.2 Membrane sPEEK de référence	93
A. Sorption d'eau, conduction protonique et performances en pile	93
B. Propriétés thermiques	95
C. Perméabilité aux gaz	96
3.3 Caractérisations fonctionnelles des membranes hybrides	97
3.3.1 Prise sol-gel et distribution dans le sPEEK	97
3.3.2 Membranes hybrides thiourées	100
A. Sorption d'eau, conduction protonique et performances en pile	100
B. Propriétés thermiques	103
C. Perméabilité aux gaz	105
3.3.3 Membranes hybrides 7–10 %SG	106
A. Conduction protonique et performances en pile	106
B. Propriétés thermiques	108
C. Perméabilité aux gaz	109
Références	111

3.1 PROPRIÉTÉS FONCTIONNELLES ET PERFORMANCE

Comme décrit dans la section 1.2 du **chapitre 1**, la membrane est l'élément clé qui sépare les électrodes dans la pile. Elle fait office d'isolant électrique et de séparateur des gaz (O_2 et H_2), et assure le transport des protons de l'anode à la cathode. Elle doit par conséquent posséder un certain nombre de propriétés essentielles à son fonctionnement en pile. Dans le cadre du projet MULTISTABLE, les caractéristiques techniques souhaitées pour la membrane sont les suivantes :

- une conductivité protonique autour de 80–100 mS/cm (équivalente à celle des membranes Nafion que l'on trouve actuellement sur le marché [1, 2]) ;
- une bonne stabilité thermomécanique pour un fonctionnement en pile à haute température (autour de 120–150 °C) [3] ;
- une perméabilité aux gaz en dessous de 5 barrer (coefficient de perméation actuel des membranes Nafion) [4] ;
- des performances en pile au moins équivalentes à celle des membranes sPEEK commerciales, mais avec une durabilité améliorée ;
- une faible évolution dimensionnelle lorsqu'elle est exposée à l'eau pour éviter un vieillissement physique prématuré (**chapitre 1** section 1.3.1).

3.1.1 PRISE ET DISTRIBUTION DU SOL-GEL DANS LES MEMBRANES

La prise, la distribution et l'état de condensation du sol-gel dans la membrane sont trois paramètres cruciaux de vérification de l'efficacité de notre protocole d'imprégnation. Ces caractérisations permettent d'ajuster les paramètres des étapes d'imprégnation, de post-condensation ainsi que de post-traitement.

A. Quantification massique pendant le protocole d'hybridation

La masse des membranes est suivie par pesées (Fig. 3.1) pendant les différentes étapes du protocole (**chapitre 2** section 2.5). Pour connaître la masse exacte des membranes, elles sont séchées sous flux d'azote avant chaque pesée afin d'éliminer la prise en eau de la membrane sous humidité ambiante.

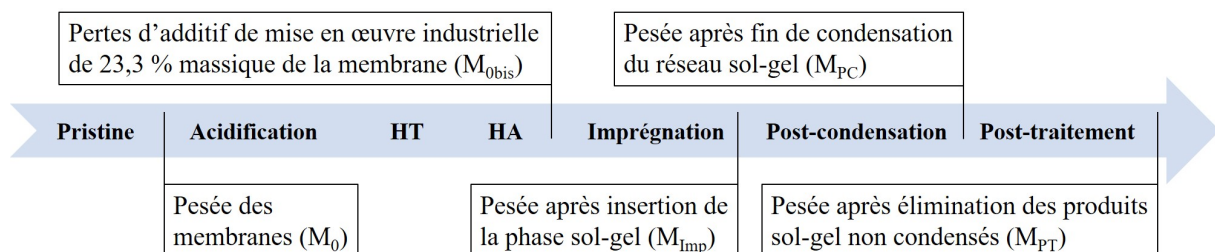


FIGURE 3.1 – Suivi massique durant les étapes du protocole d'imprégnation des membranes hybrides

Pendant les étapes d'acidification, de traitement hydrothermique et de traitement hydroalcoolique, la membrane va perdre en masse. En effet, les membranes commerciales de sPEEK sont réalisées par coulée-évaporation ce qui nécessite l'ajout d'additifs chimiques. La perte en masse provient de l'élution des additifs restant dans la membrane de sPEEK après l'étape

d'évaporation qui s'effectue à basse température. La perte de masse est estimée à 23.3 % massique. Un changement de la couleur du solvant (de transparent à jaune orangé) est observé dans chacune de ces étapes indiquant l'élution de ces produits. La masse des membranes est également contrôlée à la suite de l'étape d'imprégnation de la membrane, de post-condensation et de post-traitement.

Chaque membrane est caractérisée par sa prise sol-gel (SG%) définie comme suit :

$$\text{Prise sol-gel (\% massique)} = \frac{\text{masse de phase sol-gel}}{\text{masse de phase sPEEK}} \times 100 \quad (\text{eq. 3.1})$$

Le taux d'insertion de phase sol-gel est obtenu en calculant le rapport de la prise sol-gel dans la membrane sur la prise sol-gel visée :

$$\text{Taux d'insertion (\%)} = \frac{\text{Prise sol-gel obtenue}}{\text{Prise sol-gel visée}} \text{ ou } \frac{\text{masse de sol-gel insérée}}{\text{masse de sol-gel insérable}} \times 100 \quad (\text{eq. 3.2})$$

B. Microscopie électronique et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (SEM-EDS)

La répartition du sol-gel dans les membranes a été étudiée par microscope électronique à balayage (SEM). Le SEM utilisé lors de cette étude est un Zeiss Ultra 55 avec une source FEG (type Schottky) paramétrée à 15 keV. La résolution de ce microscope électronique est de 1 nm. Le principe de cet appareil repose sur l'envoi d'un faisceau d'électrons sur l'échantillon, préalablement mis au point (Fig. 3.2). Cette interaction électrons-échantillon génère des électrons secondaires qui sont collectés par un détecteur et permettent de reconstruire une image précise où le contraste provient de la topographie de l'échantillon.

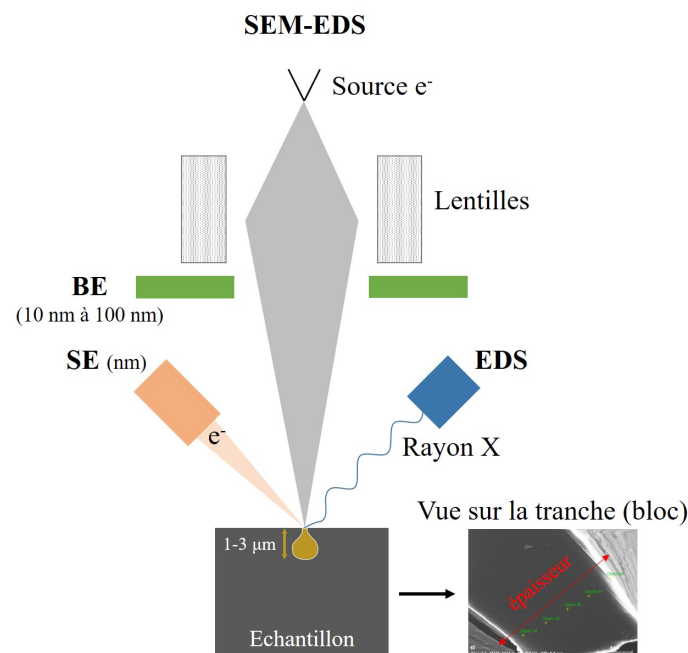


FIGURE 3.2 – Principe de la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

Dans le cas d'un couplage avec un spectromètre de rayon X, il est possible d'obtenir une cartographie chimique de l'échantillon. En effet, les atomes de l'échantillon sont excités par le faisceau d'électrons. Ils émettent alors un rayonnement spontané de photons X capté par le détecteur EDS, correspondant aux transitions électroniques entre couches atomiques (K_α , K_β , etc.). L'énergie nécessaire à chaque transition dépend du niveau d'origine et de la nature de l'élément chimique. Ainsi, le spectre obtenu est constitué de raies d'émission permettant d'identifier les éléments chimiques de l'échantillon.

La microscopie SEM-EDS permet donc de réaliser simultanément une image de contraste topographique et une cartographie chimique de l'échantillon.

3.1.2 MESURE DE PERMÉABILITÉ

La perméabilité aux gaz (ou plutôt l'imperméabilité) est un paramètre essentiel des membranes polymère pour pile. En effet, elle doit être faible pour éviter la diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène au sein de la membrane car la combinaison de ces deux molécules donne du peroxyde d'hydrogène qui dégrade chimiquement la membrane (**chapitre 1** section 1.3.2). La perméabilité à l'eau quant à elle doit être élevée car une bonne capacité de sorption et de diffusion de l'eau est essentielle pour obtenir une bonne conductivité protonique.

Les mesures de perméabilité des membranes ont été réalisées par Evelise Ferri au laboratoire IMP de Lyon.

A. Perméabilité aux gaz

La perméabilité aux gaz est définie comme la susceptibilité d'un matériau à être pénétré et traversé par des molécules gazeuses sous l'effet d'un gradient de pression.

La mesure de perméabilité aux gaz des membranes a été réalisée sur une surface active de 2 cm^2 à température ambiante. Le principe de la mesure repose sur deux compartiments séparés par la membrane testée : le premier servant à l'approvisionnement en gaz et le second à la mesure du coefficient de perméation (Fig. 3.3).

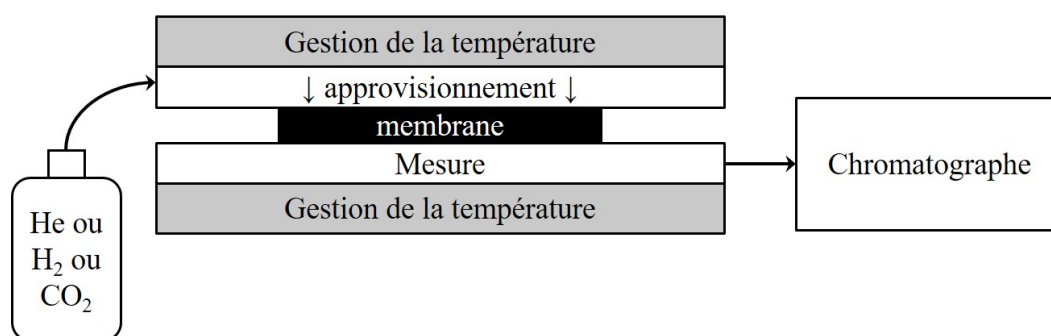


FIGURE 3.3 – Schéma de principe de mesure de la perméabilité au gaz des membranes

Tout d'abord, une première désorption de gaz sous vide est effectuée dans le compartiment d'approvisionnement pour créer une différence de pression entre le compartiment d'approvisionnement et celui de mesure. Ensuite, une pression de 2 bar est appliquée dans le compartiment d'approvisionnement et la pression est mesurée dans le compartiment de mesure en fonction du temps avec un capteur datamétrique de 10 torr. Cette pression est liée à la quantité de molécules traversant la membrane.

La seconde loi de Fick, nous donne alors l'équation suivante :

$$Q(t) = c_1 \cdot e \left[\frac{D \cdot t}{e^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{D \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{e^2}\right) \right] \quad (\text{eq. 3.3})$$

qui pour un temps suffisamment long se simplifie car le terme exponentiel devient négligeable :

$$Q(t) = \frac{D \cdot c_1}{e} \left(t - \frac{e^2}{6D} \right) = a(t - \theta) \quad (\text{eq. 3.4})$$

avec D le coefficient de diffusion (cm^2/s), c_1 la concentration des espèces diffusantes dans le compartiment d'approvisionnement (maintenue constante), e l'épaisseur de la membrane (cm), t le temps (s) et θ le décalage temporel (s).

La pente de la droite obtenue en traçant l'évolution de la pression en fonction du temps permet de déterminer le coefficient de perméabilité en barrer ($1 \text{ barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}_{\text{Hg}}^{-1}$) qui vaut :

$$P_e = \frac{e J_{\text{stat}}}{\Delta P} \quad (\text{eq. 3.5})$$

où J_{stat} représente le débit de gaz en régime permanent et ΔP le gradient de pression.

Le coefficient de diffusion est donc un terme cinétique lié au volume libre et à la mobilité moléculaire dans la phase polymère.

B. Perméabilité à l'eau

L'étude de sorption de vapeur d'eau des membranes est réalisée grâce un appareil DVS Advantage (*Dynamic Vapor Sorption*) de chez Surface Measurement Systems Ltd. Il permet de réaliser un suivi gravimétrique de l'échantillon à une température donnée lorsque celui-ci est exposée à de la vapeur d'eau. La mesure DVS est le plus souvent réalisée à pression constante et avec un débit total fixe. La température est également maintenue constante (dans notre cas 25°C) afin de réaliser la courbe d'isotherme de sorption par l'équilibration de l'échantillon sous une plage d'humidité allant de 0 à 90 %HR.

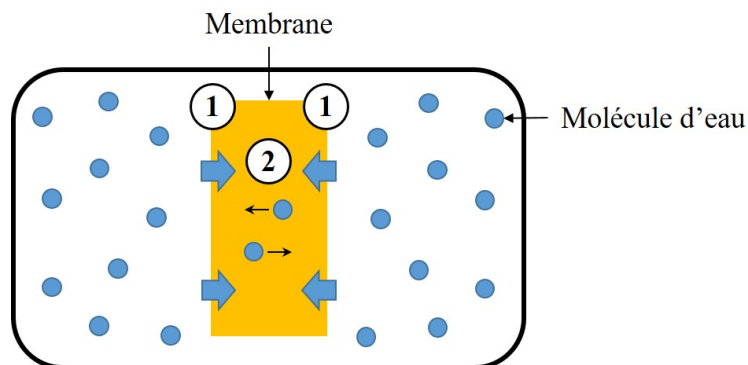


FIGURE 3.4 – Schéma de principe de mesure de sorption d'eau dans les membranes

Un échantillon (env. 25 mg) est placé dans la micro-balance du DVS (Fig. 3.4). Une étape de désorption est réalisée sous balayage d'azote (200 mL min^{-1}) jusqu'à obtention d'une masse constante (m_0). Ensuite, la membrane est exposée à des molécules d'eau sous forme de gaz humide (activité de l'eau entre 0,1 à 0,9 par pas de 0,1). L'eau s'adsorbe sur ses deux faces (1) et diffuse en son cœur (2).

La quantité de molécules adsorbées est suivie au cours du temps sous une pression constante jusqu'à atteindre un équilibre de sorption (meq). Le changement d'humidité est réalisé lorsque le rapport dm/dt est inférieur à 2.10^{-4} pendant au moins 10 min. La température est maintenue à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durant tout le processus.

Par cette méthode, il est possible d'obtenir l'isotherme de sorption d'eau de l'échantillon en traçant le gain massique G en fonction de l'activité a_w , définis par :

$$G = \frac{m_{eq} - m_0}{m_0} \quad (\text{eq. 3.6})$$

$$a_w = \frac{HR}{100} \quad (\text{eq. 3.7})$$

avec HR l'humidité relative.

La forme de l'isotherme renseigne sur les mécanismes de sorption et l'affinité de l'eau pour le matériau étudié.

Il est également possible de tracer la cinétique de sorption d'eau des membranes qui représente la diffusivité D en fonction de l'activité a_w . La diffusivité dépend du temps de demi-sorption de la membrane :

$$D = 0.04909 \cdot \frac{e^2}{t_{1/2}} \quad (\text{eq. 3.8})$$

avec $t_{1/2}$ le temps relevé lorsque le rapport $\frac{mt}{meq} = 0.5$.

La sorption d'eau dans les ionomères est un processus généralement non idéal avec une courbe en sigmoïde qui ne peut pas être considéré comme un mécanisme fickien [5].

3.1.3 ANALYSE THERMIQUE DE LA MEMBRANE

L'analyse thermique des membranes a été réalisée sur un Metler TGA/DSC de chez Mettler Toledo par Evelise Ferri au laboratoire IMP de Lyon. Cette étude va permettre de voir comment l'insertion d'une phase sol-gel (nature et prise) influe sur les propriétés thermiques de la membrane hôte de SPEEK.

A. Stabilité thermique étudiée par analyse thermogravimétrique (TGA)

La stabilité thermique des membranes a été évaluée par analyse thermogravimétrique (TGA). Cette technique mesure l'évolution de la perte de masse d'un échantillon sous atmosphère et rampe de température contrôlée (Fig. 3.5).

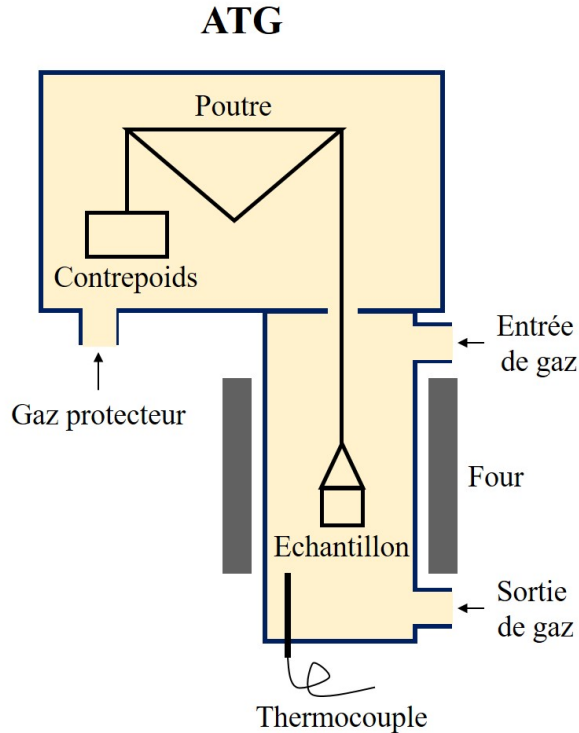


FIGURE 3.5 – Schéma représentant le principe de fonctionnement d’une mesure d’analyse thermogravimétrique (TGA)

Dans notre cas, les phénomènes étudiés sont la désorption d’eau et dégradation thermique des membranes. La dégradation thermique du sPEEK est initié par la scission et l’élimination des groupements acides sulfoniques conduisant notamment à la formation de SO_2 ou de phénol [6]. Ensuite, il se produit un clivage radicalaire aléatoire des chaînes polymères.

Pour l’étude de nos échantillons, nous utilisons 5 mg de membrane que nous exposons à une rampe de température allant de 25 °C à 700 °C avec une vitesse de rampe de 10 °C/min sous flux d’air (30 mL/min).

B. Température de transition vitreuse mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC est une technique de caractérisation qui permet l’identification des transitions de phases des matériaux à hautes températures sous atmosphère contrôlée (Fig. 3.6), par exemple : la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f) ou encore la température de cristallisation (T_c). Dans notre cas, nous nous intéressons uniquement la température de transition vitreuse des membranes puisqu’au-delà la membrane ne permet plus un fonctionnement de la pile.

2 mg de membrane sous flux d’azote (30 mL/min) ont été utilisés pour les mesures de DSC avec le protocole suivant : une première montée en température entre 25 et 150 °C avec un maintien isotherme à 150 °C qui permet un séchage de l’échantillon, une chute de la température de 150 à 25 °C puis une deuxième montée en température de 25 à 280 °C pour étudier les différentes étapes de transition de phases des membranes.

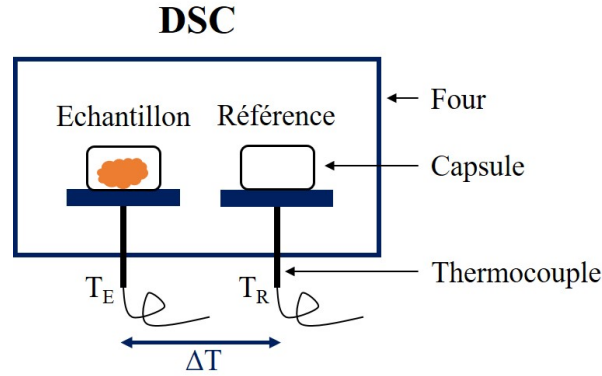


FIGURE 3.6 – Schéma représentant le principe de fonctionnement d'une mesure de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

3.1.4 MESURE DES PERFORMANCES EN PILE

Les mesures de performance en pile ont été réalisées après assemblage membrane-électrodes par Meriem DAOUDI au laboratoire LEMTA de Nancy.

A. Méthode d'assemblage membrane-électrodes (AME)

Les performances des membranes sont mesurées en pile après assemblage des membranes avec deux couches poreuses de diffusion de gaz et deux couches catalytiques (électrodes) au platine. Les GDE (ensemble comprenant les couches de diffusion de gaz et les électrodes) utilisées par le LEMTA sont commerciales. Ce sont les Sigracet 29BC d'une épaisseur de 220 μm composées avec 0.3 mgPt/cm^2 et de 40 % de platine sur du carbone de type Vulcan. Ces GDE sont ensuite revêtues d'une fine couche de Nafion (0.3 mgPt/cm^2) pour améliorer le contact entre la membrane et les électrodes.

La membrane est insérée entre deux cadres en polyéthylène téréphtalate (PET) de 23 μm d'épaisseur pour renforcer la rigidité de l'ensemble et éviter le contact direct de la membrane avec les gaz pendant le fonctionnement en pile. Les deux GDE recouvertes de Nafion sont ensuite placés de part et d'autre, et maintenus en place à l'aide de cadres en polytétrafluoroéthylène (PTFE) de 100 μm d'épaisseur. L'ensemble est pressé délicatement entre deux plaques d'aluminium (~ 50 N) pendant 8 min pour optimiser l'adhérence membrane/électrode puis, une force de 4 600 N à 135 °C pendant 3 min et 30 s est appliquée pour finaliser l'assemblage (Fig. 3.7).

La couche de Nafion utilisée comme liant entre la membrane et les électrodes pose des problèmes de compatibilité chimique entre les polymères et peut venir perturber la mesure. Cependant, pour avoir une bonne adhésion entre la membrane en sPEEK et les électrodes, cette couche de Nafion est nécessaire car la température de pressage utilisée est inférieure à la température de transition vitreuse du sPEEK (135 °C contre plus de 150 °C, voir **chapitre 1** section 1.3.1).

Les performances des AME sont évaluées dans une monocellule d'une surface égale à 7.22 cm^2 (1.9 cm \times 3.8 cm) composée de deux plaques d'apport de gaz identiques en acier inoxydable revêtues d'or sur une face, sur les côtés anode et cathode, chacune comprenant un

seul canal serpentin de 19 passes. Cette monocellule est alimentée à contre-courant avec de l'hydrogène et de l'oxygène à débits constants (débit $H_2 = 12.54$ L/h et débit $O_2 = 6.27$ L/h) et humidifiés à 80 %HR. La température de fonctionnement est paramétrée à 70 °C.

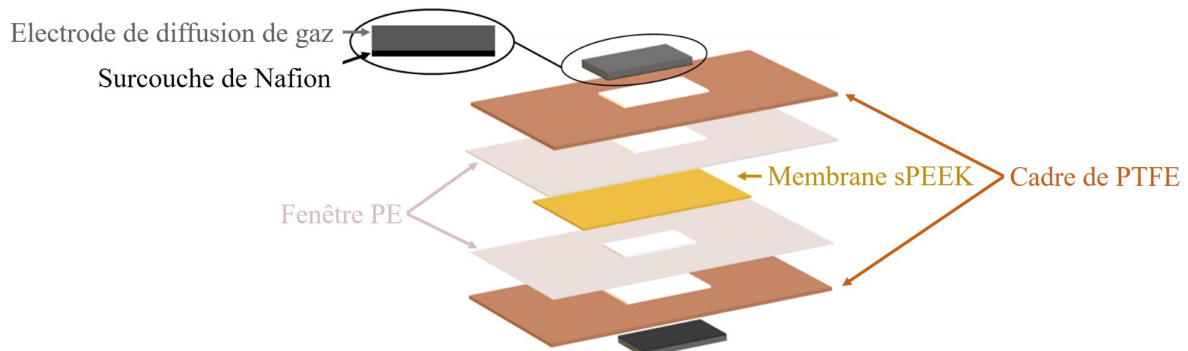


FIGURE 3.7 – Illustration d'un assemblage membrane-électrodes (AME) réalisé par le LEMTA

La membrane doit être la plus lisse possible pour assurer un bon contact membrane/électrode et assurer une bonne reproductibilité des mesures.

B. Mesure de potentiel à l'abandon et courbes de polarisation

Le potentiel à l'abandon ou la tension en circuit ouvert (*Open Circuit Voltage (OCV)*) est la tension électrique entre les bornes de l'AME lorsqu'aucun courant électrique ne circule, notée E^{OCV} . Elle correspond à la tension à vide et dépend des conditions de mesure telles que le taux d'hydratation de la membrane ou encore la température de l'AME.

La mesure de référence pour évaluer les performances globales des PEMFC est le tracé de la courbe de polarisation (Fig. 3.8). Il représente l'évolution de la tension de la cellule en fonction de la densité de courant qui la traverse.

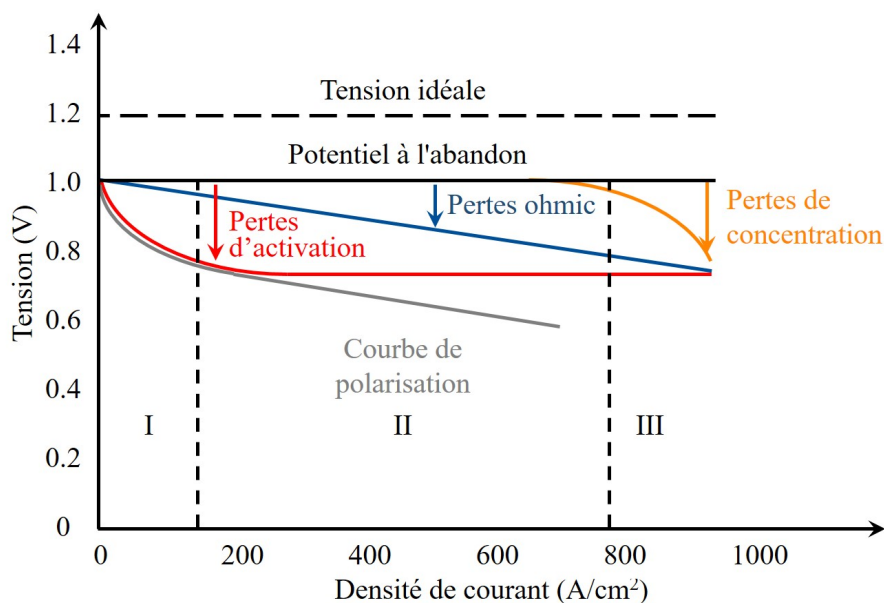


FIGURE 3.8 – Courbe de polarisation typique et surtensions de pile associées [7]

Les courbes de polarisation permettent de visualiser les pertes de performance liées aux surtensions η qui se produisent dans la cellule. Une surtension (exprimée en Volt) est définie par la différence entre la tension E de l'électrode et sa tension d'équilibre E_{th} .

$$\eta = E - E_{th} \quad (\text{eq. 3.9})$$

La tension dans la cellule s'écrit alors :

$$U = E^{OCV} - \eta_{activation} - \eta_{ohmique} - \eta_{concentration} \quad (\text{eq. 3.10})$$

avec E^{OCV} le potentiel à l'abandon, $\eta_{activation}$ la surtension d'activation, $\eta_{ohmique}$ la surtension ohmique et $\eta_{concentration}$ la surtension de concentration.

La surtension d'activation est liée à la cinétique des réactions qui se produisent aux électrodes. La surtension ohmique est liée à la somme des résistances de l'AME à savoir, à la résistance interne de l'électrolyte polymère ainsi qu'à la résistance de contact entre l'électrolyte et les électrodes. Enfin, la surtension de concentration dépend de la quantité de réactifs disponibles aux électrodes.

Trois domaines sont présents sur une courbe de polarisation [7] (Fig. 3.8) :

- Aux faibles densités de courant (sur l'exemple : $i < 180 \text{ A cm}^{-2}$), la cinétique de réduction de l'oxygène à la cathode est lente. Cela induit une forte augmentation de la surtension d'activation et une chute rapide de la tension de la pile ;
- Aux densités de courant moyennes (sur l'exemple : $180 < i < 790 \text{ A cm}^{-2}$), les trois surtensions évoluent quasi linéairement entraînant une décroissance de la tension proportionnellement à la densité de courant souhaitée ;
- Aux densités de courant fortes (sur l'exemple : $i > 790 \text{ A cm}^{-2}$), la tension de pile chute brutalement car il y a une perte de concentration des réactifs aux électrodes.

Dans le cas de notre étude, les courbes de polarisation ont été obtenues entre 1 et 0.4 V en augmentant la densité de courant par paliers (toutes les 50 secondes) entre 0.03 à 0.15 A cm^{-2} . Chaque AME a été mesurée plusieurs fois en inversant le rôle des électrodes (balayage aller et retour). La courbe retenue est la moyenne de ces mesures ; les barres d'erreurs sur les courbes de polarisation présentées dans ce manuscrit correspondent à la différence entre les valeurs obtenues avec le balayage aller et le balayage retour.

3.2 MEMBRANE sPEEK DE RÉFÉRENCE

Nous avons vu dans le **chapitre 2** section 2.3.2 que les traitements du protocole (hydrothermique : 72 h à 80 °C et hydroalcollique : 24 h à 30 °C dans un mélange 64 %H₂O/36 %EtOH pH4, précédé par une étape d'acidification) influencent sur la qualité de la nanostructuration de la membrane sPEEK. Afin de pouvoir comparer les propriétés fonctionnelles des membranes hybrides entre elles, nous avons donc réalisé une membrane sPEEK ayant subi un protocole "Blanc". Ce protocole consiste à faire subir à la membrane de sPEEK tous les traitements du protocole d'hybridation (**chapitre 2** Tab. 2.8) sans ajout de précurseur sol-gel à l'étape d'imprégnation à savoir : acidification, HT, HA 49 h (24 h de conditionnement + 25 h d'imprégnation), séchage sur rouleau, post-condensation et post-traitement.

Deux types de membrane sPEEK «Blanc» seront introduites par la suite. Le premier est nommé sPEEK Blanc 36 %EtOH comprenant une simulation de l'étape d'imprégnation avec une solution 64 %H₂O/36 %EtOH à pH4. Cette membrane sert de référence pour les membranes hybrides de type PTES, thiourée (HTU, TTU, mélanges HTU/TTU), thiol (SHtri) et cérium, puisque 64 %H₂O/36 %EtOH est le solvant de mise en œuvre de ces précurseurs. Le second s'appelle sPEEK Blanc 90 %EtOH ; l'étape d'imprégnation est simulée avec une solution comprenant 10 %H₂O et 90 % d'éthanol. Cette membrane de sPEEK Blanc sert de point de comparaison pour les membranes hybrides phénol puisque le précurseur utilisé est soluble uniquement dans une solution composée à 90 % d'éthanol.

A. Sorption d'eau, conduction protonique et performances en pile

Pour mesurer la prise en eau des membranes sPEEK Blanc, elles sont tout d'abord gonflées dans l'eau pendant 72 h à 80 °C, pesées puis séchées sous flux d'azote et à nouveau pesées à l'état sec. Lorsqu'elles sont humides, la conductivité de la membrane est mesurée par LSV (**chapitre 2** section 2.2.1). Les résultats de variation d'épaisseur avec le gonflement de la membrane, de prise en eau et de conductivité sont répertoriés dans le Tableau 3.1. De plus, les profils de diffusion SANS de ces deux membranes de sPEEK Blanc ont été mesurés à l'état humide (Fig. 3.9). La distance moyenne entre les canaux ioniques (d_{iono}) a donc également été obtenues.

TABLEAU 3.1 – Valeurs d'épaisseurs (sèches et humides), de prise en eau, de conductivité et d_{iono} des membranes sPEEK Blanc 36 %EtOH et sPEEK Blanc 90 %EtOH

	sPEEK Blanc 36%EtOH	sPEEK Blanc 90%EtOH
Ép. sèche (µm)	25	16
Ép. Humide (µm)	39	20
PE (%)	200 ± 10	170 ± 10
q_{iono} (Å ⁻¹)	0,072	0,067
d_{iono} (Å)	88	94
Cond. (mS/cm)	70	60

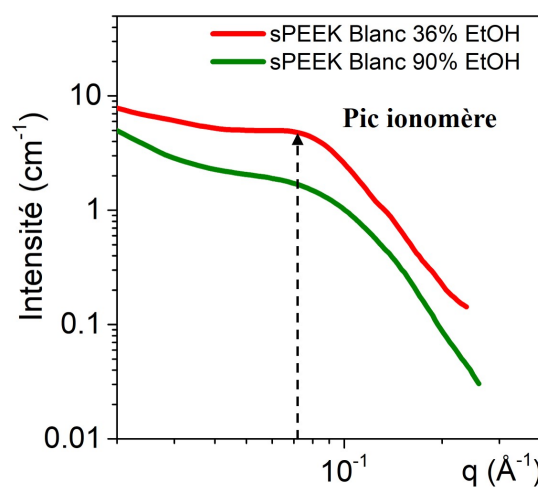


FIGURE 3.9 – Profils SANS des membranes sPEEK 36 %EtOH et sPEEK 90 %EtOH

La différence d'épaisseur entre une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH et sPEEK Blanc 90 %EtOH provient du solvant de mise en œuvre lors de l'étape d'imprégnation. Dans 90 % d'éthanol, la membrane sPEEK va latéralement beaucoup plus gonfler que dans une solution à 36 % d'éthanol créant une déformation irréversible la rendant plus fine. Après séchage, la membrane avec l'étape dans 90 % d'éthanol va moins regonfler, surtout en épaisseur par rapport à une membrane sPEEK 36 %EtOH (+25 % pour 90 %EtOH contre +56 % pour 36 %EtOH).

Le changement de la quantité d'éthanol dans la solution pour simuler l'étape d'imprégnation a également un impact sur la nanostructuration. En effet, d_{iono} est plus faible pour une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH mais le pic ionomère est mieux défini par rapport à celui d'une membrane sPEEK 90 %EtOH qui est moins marqué et étalé sur une gamme plus large. La régularité de d_{iono} permet à la membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH d'avoir une meilleure conductivité protonique que la membrane sPEEK Blanc 90 %EtOH (70 mS/cm contre 60 mS/cm). De ce fait, nous pensons que les performances en pile de la membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH devraient être meilleures que celles de la membrane sPEEK Blanc 90 %EtOH.

Les courbes de polarisation de ces membranes, réalisées au LEMTA par Meriem Daoudi, ont été mesurées après assemblage membrane-électrodes (pressage à sec) sous 80 % d'humidité relative à 70 °C. Les performances mesurées dépendent de la capacité de réouverture des canaux ioniques des membranes sPEEK après séchage lorsqu'elles sont réhydratées en pile.

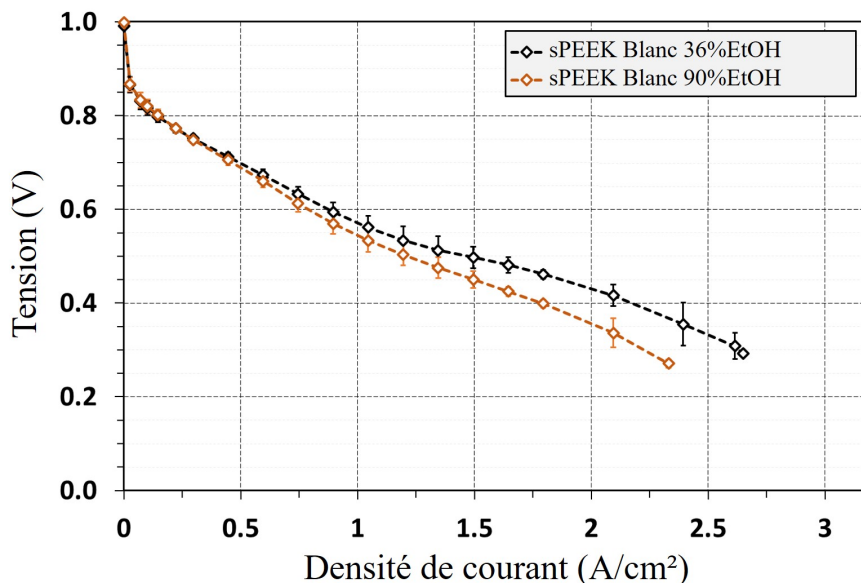


FIGURE 3.10 – Courbes de polarisation des membranes sPEEK 36 %EtOH et sPEEK 90 %EtOH

La courbe de polarisation d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH est supérieure à la courbe de polarisation d'une membrane sPEEK Blanc 90 %EtOH (Fig. 3.10) ; ce qui indique que ses performances sont meilleures. Ces résultats sont donc en accord avec les valeurs de conductivité. Par conséquent, une imprégnation avec 90 % d'éthanol par rapport à 36 % d'éthanol dégrade la conduction protonique ainsi que de la qualité de la nanostructure.

B. Propriétés thermiques

Stabilité thermique et désorption d'eau

La stabilité thermique des membranes sPEEK a été évaluée par TGA. Les profils présentent deux zones de pertes de masse (Fig. 3.11) correspondant par ordre croissant aux températures : de désorption de l'eau dans la membrane (env. 8 % massique entre 25 et 160 °C) et de décomposition des groupements sulfonés $\text{SO}_3\text{H} \rightarrow + 4\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (env. 17 % massique entre 160 et 430 °C) [8]. La dégradation des chaînes principales de PEEK est bien au-delà, autour de 600 °C.

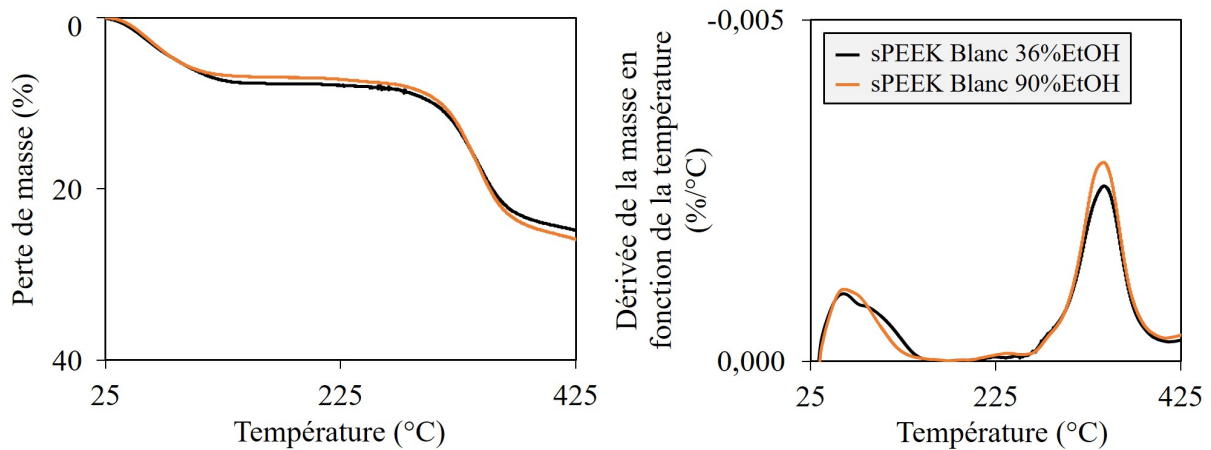


FIGURE 3.11 – Mesures de TGA des membranes sPEEK 36 %EtOH et sPEEK 90 %EtOH

Les températures de désorption de l'eau et de dégradation des groupements sulfoniques pour les deux membranes sPEEK Blanc sont très proches (Tab. 3.2).

TABLEAU 3.2 – Températures caractéristiques des membranes sPEEK 36 %EtOH et sPEEK 90 %EtOH

	sPEEK Blanc 36%EtOH	sPEEK Blanc 90%EtOH
$T_{\text{évap. H}_2\text{O}}$ (°C)	60 - 140	65 - 130
$T_{\text{deg SO}_3\text{H}}$ (°C)	345	340

Globalement, les deux membranes sPEEK Blanc possèdent une bonne stabilité thermique avec une désorption de l'eau dans la membrane entre 60 et 140 °C et une température de dégradation des groupements sulfoniques bien au-delà de la température de fonctionnement souhaitée (~340 °C contre 150 °C). Par conséquent, la dégradation thermique des groupements sulfoniques du sPEEK ne posera pas de problème pour un fonctionnement à 150 °C mais pour conserver de bonnes performances en pile, il faut que la température de transition vitreuse du polymère soit également supérieure à la température de fonctionnement en pile.

Température de transition vitreuse

Les mesures par DSC montrent effectivement que la température de transition vitreuse des membranes sPEEK Blanc est autour de 205–215 °C (Tab. 3.3). Par conséquent, un fonctionnement en pile à 150 °C est théoriquement possible avec ces deux membranes. La différence de température de vitreuse entre une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH et une membrane sPEEK Blanc 90 %EtOH provient de l'incertitude car seulement une faible quantité de membrane a été utilisée pour la mesure.

TABLEAU 3.3 – Température de transition vitreuse des membranes sPEEK 36 %EtOH et sPEEK 90 %EtOH

T _g (°C)	
sPEEK Blanc 36%EtOH	sPEEK Blanc 90%EtOH
205	215

C. Perméabilité aux gaz

La perméabilité des membranes sPEEK Blanc 36 %EtOH et 90 %EtOH a été mesurée avec différents gaz : l'hydrogène, l'hélium et le dioxyde de carbone (Tab. 3.4).

TABLEAU 3.4 – Coefficient de perméation au gaz des membranes sPEEK Blanc 36 %EtOH et sPEEK Blanc 90 %EtOH

	sPEEK Blanc 36%EtOH	sPEEK Blanc 90%EtOH
H ₂ (barrer)	2,6	2,4
He (barrer)	3,7	3,3
CO ₂ (barrer)	0,38	0,37

Les coefficients de perméation pour les membranes sPEEK Blanc 36 %EtOH et 90 %EtOH sont très proches. Les valeurs obtenues pour les deux membranes sPEEK sont en dessous de 5 barrer (valeur limite pour un bon fonctionnement en pile). Par conséquent, la perméabilité de ces membranes aux gaz est très bonne et permettra de limiter les réactions parasites qui se produisent en pile par le passage des gaz au travers de la membrane [9-11].

La membrane sPEEK 90 %EtOH possède donc de moins bonnes propriétés de conduction protonique liée à sa moins bonne qualité de nanostructuration par rapport à une membrane sPEEK 36 %EtOH. Ainsi, les performances en pile avec cette membrane sont moins bonnes qu'avec une membrane sPEEK 36 %EtOH. La stabilité thermique de ces deux membranes est très similaire avec une température de dégradation des groupements sulfoniques bien au-delà de la température souhaitée. De même, la température de transition vitreuse est supérieure à 150 °C ce qui permettra un fonctionnement en pile des membranes sPEEK Blanc à cette température. La membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH possède donc les meilleures caractéristiques ; elle servira donc de point de comparaison avec les membranes hybrides.

3.3 CARACTÉRISATIONS FONCTIONNELLES DES MEMBRANES HYBRIDES

Cette partie est dédiée à l'étude de la distribution de la phase sol-gel et des propriétés fonctionnelles (prise en eau, sorption d'eau, conductivité protonique, performances en pile, stabilité thermique et perméabilité aux gaz) des membranes hybrides en fonction de la nature et de la prise en sol-gel.

3.3.1 PRISE SOL-GEL ET DISTRIBUTION DANS LE SPEEK

Quantité de sol-gel dans les membranes hybrides

Le suivi massique durant le protocole d'imprégnation des membranes sPEEK nous a permis de déterminer la prise en sol-gel des membranes ainsi que le taux d'insertion de phase sol-gel selon la prise souhaitée. Des membranes hybrides avec des prises en sol-gel entre 5 et 30 % ont été réalisées. Le taux d'insertion de phase sol-gel pour chaque précurseur dans le cas de 10 % visée est récapitulé dans le Tableau 3.5.

TABLEAU 3.5 – Taux d'insertion de la sol-gel dans la membrane sPEEK en fonction de la nature du précurseur pour 10 % de phase sol-gel visée

Prise sol-gel visée : 10%								
	PTES	Thiourée			Thiol	Phénol	Cérium	
		HTU	50-50	TTU	SHtri		TEOS	TMOS
Taux d'insertion	65 %	65 %	70 %	65 %	70 %	40 %	60 %	45 %

Les plus faibles taux d'insertion sont obtenus pour les membranes hybrides phénol et TMOS-Cérium (40–45 %). Pour les autres membranes hybrides, le taux d'insertion de la phase sol-gel est autour de 65 %.

Pour une plus haute prise sol-gel visée (30 %), le taux d'insertion est plus variable selon la nature du précurseur (Tab. 3.6). En effet, la valeur de 80 % est atteinte pour le précurseur sol-gel HTU alors que seulement 50 % de phase sol-gel a pu être insérée dans le cas du précurseur TTU. Dans le cas d'une phase phénol, le taux d'insertion reste le même (40 %) quelle que soit la prise en sol-gel visée.

TABLEAU 3.6 – Taux d'insertion de la sol-gel dans la membrane sPEEK en fonction de la nature du précurseur pour 30 % de phase sol-gel visée

Prise sol-gel visée : 30%					
	Thiourée			Thiol	Phénol
	HTU	50-50	TTU	SHtri	
Taux d'insertion	80 %	30 %	50 %	50 %	40 %

Afin d'être plus précis quant à la quantification de la prise en sol-gel, nous avons procédé très récemment à une analyse par ICP-OES (Annexe D). Cette analyse nous a permis d'obtenir une quantification précise du silicium (et du cérium pour les membranes hybrides cérium) dans les membranes. Nous avons observé que la prise en sol-gel déterminée par suivi massique et par ICP-OES sont cohérentes dans le cas des membranes hybrides réalisées avec un précurseur thiourée et thiol. Cependant, les valeurs obtenues pour les membranes hybrides phénol et TEOS/TMOS-Cérium sont incohérentes. Elles sont très faibles par rapport à la prise obtenue par suivi massique. L'expérience d'ICP-OES est une quantification moyenne sur un milligramme de membrane. Les membranes (6 x 10 cm) font plusieurs centaines de milligrammes par conséquent l'incertitude est importante surtout si la répartition de la phase sol-gel est hétérogène. Nous avons donc réalisé une étude SEM-EDS sur les différentes membranes hybrides afin d'étudier la distribution du silicium (et du cérium) dans la membrane (en surface et/ou à cœur).

Répartition du sol-gel dans la matrice sPEEK

La quantification n'est pas réalisable par SEM-EDS avec nos échantillons composés de polymère car la membrane brûle sous le faisceau d'électrons entraînant une perte de la focalisation du faisceau et par conséquent, une chute du nombre de coups qui doit être constant pour la quantification. C'est pour cela qu'il est nécessaire de coupler cette technique au suivi massique et à l'ICP-OES qui ne prennent pas en compte la répartition du sol-gel dans la membrane.

Dans le cas d'une membrane hybride PTES 7.4 %SG, nous pouvons voir la présence de soufre et de silicium aussi bien proche de la surface qu'à cœur de membrane (Fig. 3.12). Les éléments fer et aluminium aperçus sur les spectres réalisés les plus au bord de la membrane proviennent du signal du porte échantillon dans lequel est placée la membrane. La répartition homogène du silicium nous indique que la phase sol-gel est bien distribuée dans la membrane. Elle est donc considérée comme étant homogène.

Il en est de même pour les membranes hybrides thiourées (HTU, TTU et mélange HTU/TTU), quelle que soit la nature précurseur sol-gel et la prise sol-gel entre 7 et 30 %SG ainsi que pour les membranes hybrides thiols élaborées avec un précurseur SHtri.

Cependant, les membranes hybrides avec un précurseur phénol ou bien avec du cérium ne sont pas toujours homogènes.

En effet, l'imprégnation avec un précurseur phénol encombré a été compliquée puisqu'il n'était pas soluble dans le solvant habituel composé à 36 % d'éthanol et la reproductibilité des imprégnations n'était pas bonne. Par conséquent, de nombreuses membranes hybrides phénol

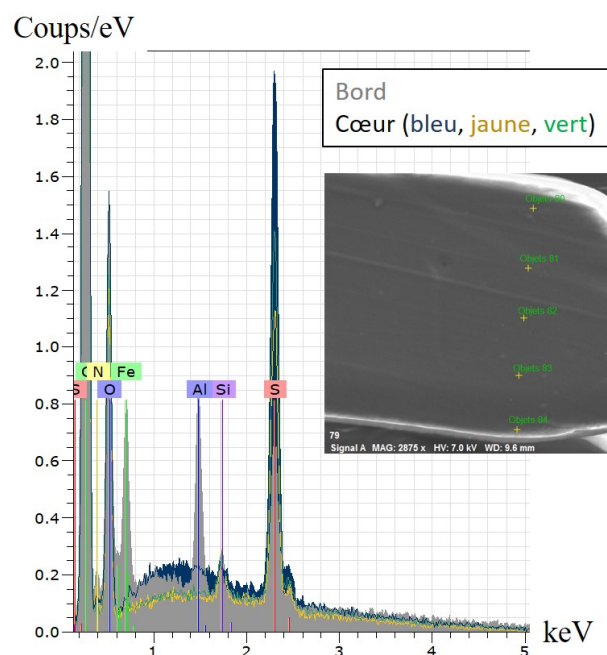


FIGURE 3.12 – Cartographie SEM-EDS d'une membrane hybride PTES 7.4 %SG

n'étaient pas homogènes (Fig. 3.13). Deux types de zone sont visibles dans le cas d'une membrane hybride phénol non-homogène : des zones jaune clair quasiment transparentes qui contiennent de la phase sol-gel répartie de manière homogène dans toute l'épaisseur de la membrane et des zones plus foncées (marron) qui contiennent de la phase sol-gel uniquement en surface (bord de la membrane).

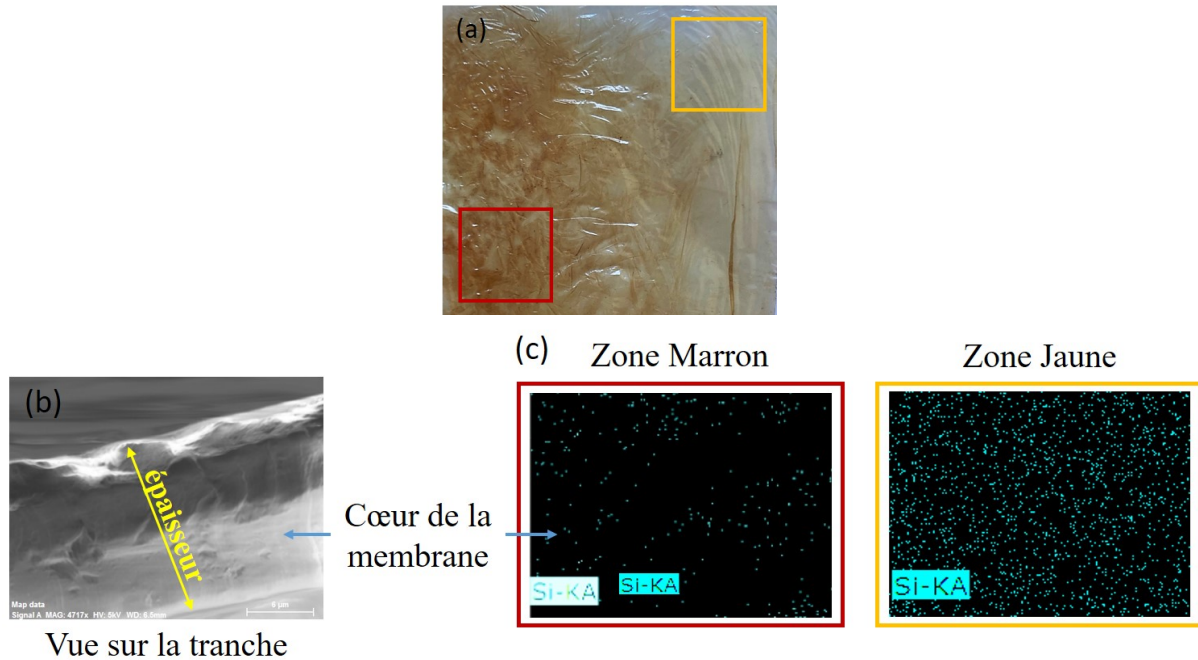


FIGURE 3.13 – (a) Photo d'une membrane hybride phénol 8 %SG non-homogène ; (b) Image de la membrane sur la tranche prise par SEM ; (c) Cartographie EDS des éléments de silicium dans la membrane hybride

Dans le cas des membranes hybrides avec du cérium, deux précurseurs sol-gel ont été utilisés : TEOS et TMOS. Le précurseur TEOS n'a malheureusement pas permis de réaliser des membranes hybrides avec une répartition homogène du cérium dans l'épaisseur de la membrane, seul le bord de la membrane contenait du cérium. En utilisant du TMOS, la vitesse d'hydrolyse et de condensation en condition acide est plus rapide qu'avec un précurseur TEOS [12] ; ce qui permet au précurseur hydrolysé de mieux diffuser dans la membrane et d'atteindre un fort degré de condensation plus rapidement. Le précurseur TMOS a permis de réaliser des membranes hybrides comprenant du cérium à cœur contrairement au précurseur TEOS.

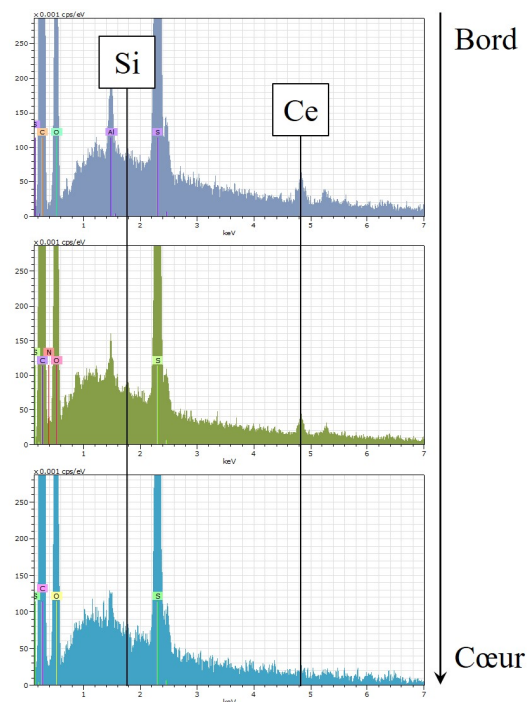


FIGURE 3.14 – Cartographie SEM-EDS d'une membrane hybride TMOS-Ce 14 %SG avec 1.5 % massique de Cérium

Cependant, la reproductibilité des imprégnations de ces membranes n'est pas bonne. En effet, les membranes sont imprégnées par lot de cinq, certaines sont homogènes (silicium et cérium bien répartis dans l'épaisseur) mais d'autres ne possèdent pas une bonne répartition du silicium et du cérium, comme dans l'exemple de la Figure 3.14. En effet, très peu de silicium est visible dans la membrane alors qu'elle en comporte environ 14 % massique ; il devrait alors être visible. De plus, plus on se dirige vers le cœur de la membrane, moins il est possible d'observer la présence de cérium.

Les caractérisations de propriétés fonctionnelles, de durabilité et de structure présentées par la suite ont été réalisées uniquement sur des membranes considérées comme homogènes (possédant du silicium sur les bords et à cœur de membrane).

3.3.2 MEMBRANES HYBRIDES THIOURÉES

A. Sorption d'eau, conduction protonique et performances en pile

Les évolutions de la conductivité et de la prise en eau des membranes hybrides à fonction stabilisante thiourée sont tracées selon la fraction volumique en sPEEK et la prise en sol-gel (Fig. 3.15).

Le lien entre la fraction volumique de sPEEK et la prise en sol-gel est établi par la relation suivante :

$$\Phi_{V_{sPEEK}} = \frac{\frac{\alpha_{sPEEK}}{d_{sPEEK}}}{\frac{\alpha_{sPEEK}}{d_{sPEEK}} + \frac{\alpha_{SG}}{d_{SG}}} \text{ avec } \alpha_{SG} = \frac{\text{masse de phase sol-gel}}{\text{masse de la membrane hybride}} \times 100 \quad (\text{eq. 3.11})$$

α_{sPEEK} la fraction massique de sPEEK égale à $1 - \alpha_{SG}$ et α_{SG} la fraction massique de sol-gel dans la membrane hybride, d_{sPEEK} la densité du sPEEK et d_{SG} la densité du sol-gel.

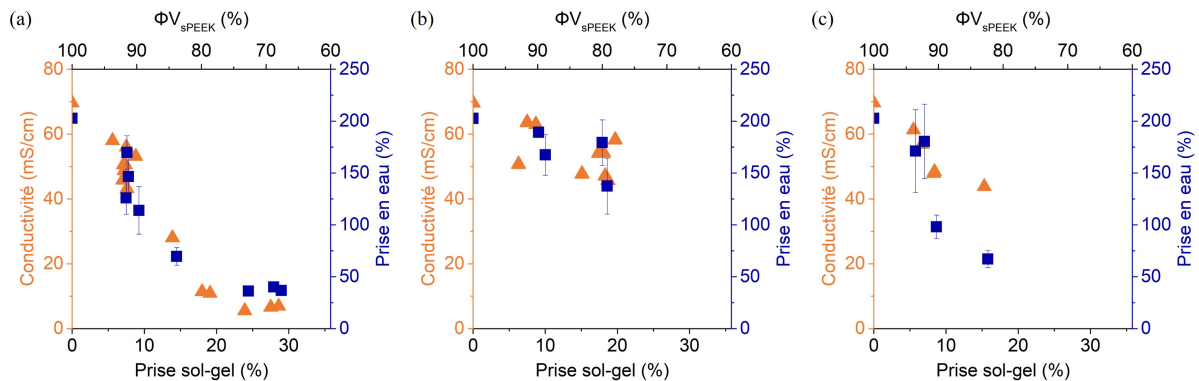


FIGURE 3.15 – Conductivité et prise en eau des membranes hybrides thiourées (a. HTU, b. TTU, c. 50-50) en fonction de la fraction volumique de sPEEK et de la prise en sol-gel dans les membranes

Quel que soit le précurseur sol-gel, la conductivité et la prise en eau décroissent avec l'augmentation de la prise en sol-gel (ou la diminution de fraction volumique de sPEEK) dans les membranes hybrides. Cependant, la conductivité protonique reste suffisamment bonne pour une utilisation en pile jusqu'à 7–10 % (autour de 50 mS/cm) quelle que soit la nature chimique du précurseur thiourée. En revanche, les membranes hybrides contenant une grande proportion de phase sol-gel HTU ont tout de même tendance à prendre moins d'eau que celles avec une phase sol-gel TTU (Tab. 3.7).

Le taux de gonflement en épaisseur des membranes est calculé à partir de l'expression :

$$G_{\text{épaisseur}}(\%) = \frac{\text{épaisseur}_{\text{humide}} - \text{épaisseur}_{\text{sèche}}}{\text{épaisseur}_{\text{sèche}}} \times 100 \quad (\text{eq. 3.12})$$

TABLEAU 3.7 – Épaisseurs, conductivité et prises en eau des membranes hybrides thiourées avec 7 % en fonction de leur proportion en précurseur HTU/TTU

	100% HTU	75%/25%	50%/50%	25%/75%	100% TTU
Ep. sèche (μm)	28	26	24	21	20
Ep. humide (μm)	40				
$G_{\text{épaisseur}}$ (%)	43	54	67	90	100
Prise en eau (masse%)	130	130	140	180	180
Conductivité (mS/cm)	53	47	52	56	52

La différence de prise en eau peut provenir de la différence d'affinité chimique de la phase sol-gel avec la membrane sPEEK et par conséquent, de la différence d'hydrophilie de la membrane. Une membrane hybride HTU semble moins hydrophile qu'une membrane hybride TTU. En effet, on remarque cette différence d'hydrophilie surtout pour les prises sol-gel supérieures à 10 %. Une membrane hybride HTU voit sa prise en eau et par conséquent sa conductivité chuter brutalement avec la prise en sol-gel alors que pour les membranes hybrides TTU, un maintien des propriétés est visible jusqu'à 20 %SG.

Les cinétiques de sorption d'eau des membranes hybrides thiourées à 7 %SG montrent également que l'eau circule un moins vite dans les membranes HTU par rapport aux membranes TTU (Fig. 3.16).

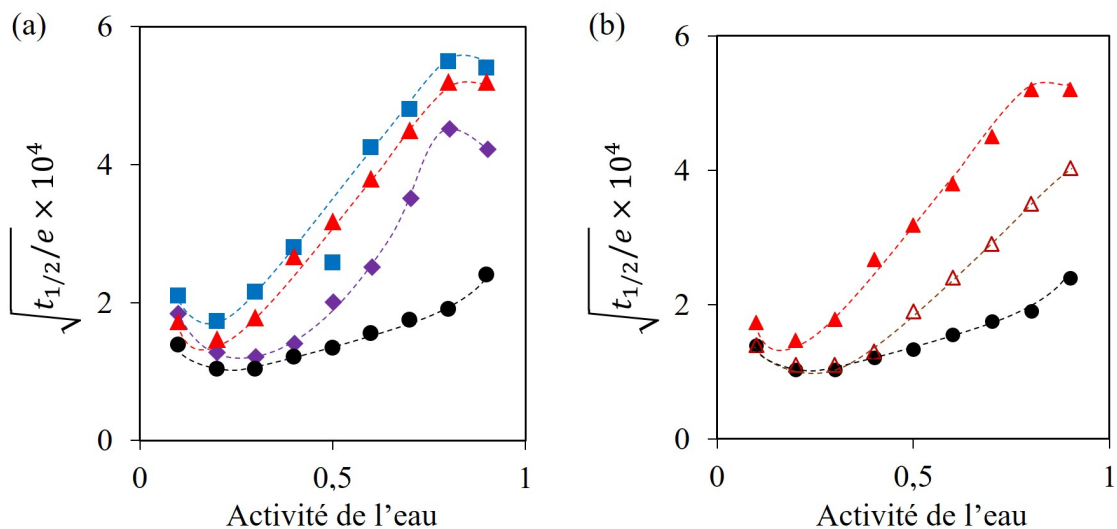


FIGURE 3.16 – Cinétiques de diffusion de l'eau (a) dans la membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et dans les membranes hybrides HTU (■), TTU (▲) et 50-50 (◆) 7 %SG (b) dans la membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et dans les membranes hybrides TTU 7 %SG (▲) et 18 %SG (△)

Dans le cas d'une membrane hybride 50-50, la cinétique est plus rapide que pour les membranes hybrides HTU ou TTU, ce qui peut signifier que : (i) les domaines sol-gel dans les zones inter-bundles sont plus gros ou (ii) la porosité et/ou les passages aux interfaces sPEEK/sol-gel sont plus importants pour les membranes hybrides 50-50.

Une membrane hybride TTU 18 %SG a une cinétique de diffusion de l'eau plus importante qu'une membrane hybride TTU 7 %SG. Par conséquent, les deux hypothèses pour les membranes hybrides 50-50 peuvent également être faites pour la membrane hybride TTU 18 %SG. Pour choisir entre ces deux hypothèses, il faut étudier la morphologie des membranes hybrides TTU (**chapitre 5** section 5.3.2 B.).

Les performances en pile de ces membranes ont également été mesurées (Fig. 3.17).

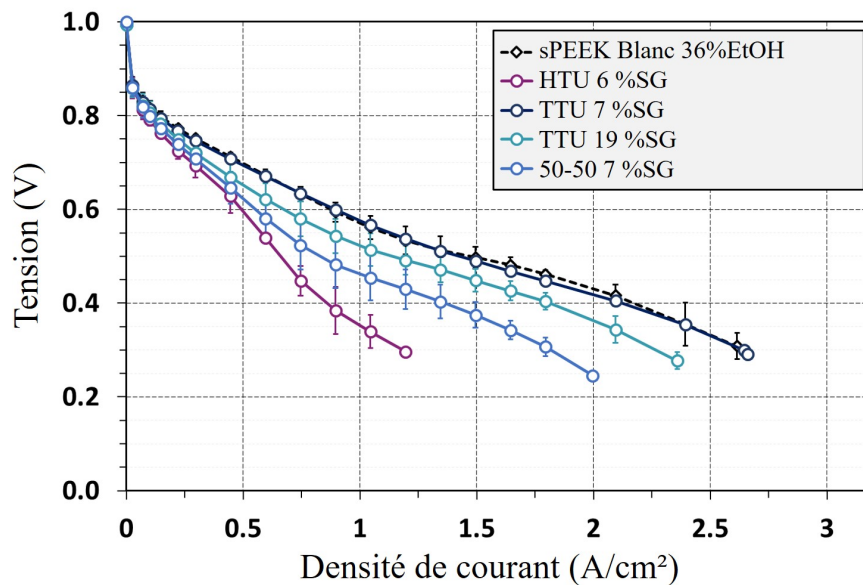


FIGURE 3.17 – Courbes de polarisation des membranes hybrides thiourées : HTU 6 %SG, TTU 7 %SG et 19 %SG, 50-50 7 %SG comparées à celle d'une membrane sPEEK 36 %EtOH

Dans l'ordre, les membranes avec les meilleures performances sont :

$$\text{TTU 7 \%SG} > \text{TTU 19 \%SG} > \text{50-50 7 \%SG} > \text{HTU 6 \%SG}$$

La meilleure performance est attribuée à la membrane hybride TTU 7 %SG, équivalente à la performance en pile d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH.

Une membrane hybride TTU 19 %SG a une courbe de polarisation plus basse qu'une membrane hybride TTU 7 %SG. La prise en eau pour une membrane hybride TTU 19 %SG est plus faible mais la conductivité est similaire et la cinétique de diffusion de l'eau meilleure par rapport à une membrane hybride TTU 7 %SG. Par conséquent, la justification d'une telle différence de performance en pile pour les membranes hybrides TTU 7 %SG et 19 %SG provient probablement de la différence de morphologie de la phase sol-gel entre 7 %SG et 19 %SG.

La membrane hybride HTU 6 %SG ne donne pas de bonnes performances en pile probablement parce qu'elle est fripée par rapport à une membrane hybride TTU (Fig 3.18). Cette différence de texture peut venir d'un taux de réticulation différent entre les phases sol-gel ou bien de la mise en œuvre des membranes pendant le protocole d'imprégnation.

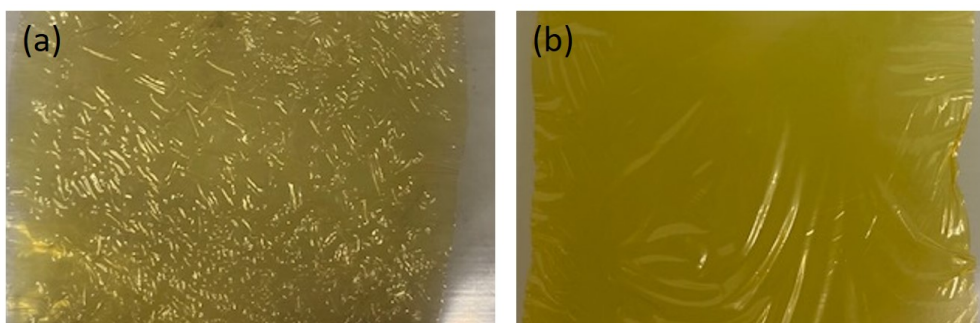


FIGURE 3.18 – Photo des membranes hybrides (a) HTU 30 %SG et (b) TTU 30 %SG sèches

Par conséquent, le contact entre la membrane et les électrodes se fait probablement moins bien. Il est possible de confirmer cette hypothèse en comparant les valeurs de résistance haute fréquence (R_{hf}) des AME réalisées avec une membrane hybride HTU 6 %SG et avec une membrane hybride TTU 7 %SG. Nous constatons que la R_{hf} d'une hybride HTU 6 %SG est bien plus élevée ($200 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$) par rapport à celle d'une membrane hybride TTU 7 %SG ($75 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$). Par conséquent, le contact entre les électrodes et la membrane hybride HTU 6 %SG est moins bon qu'entre les mêmes électrodes et une membrane hybride TTU 7 %SG.

La performance d'une membrane hybride 50-50 avec 7 %SG est comprise, entre celle d'une membrane hybride HTU et celle d'une membrane hybride TTU avec des prises en sol-gel du même ordre de grandeur. La prise en eau de cette membrane, également comprise entre celle d'une membrane hybride HTU et celle d'une membrane hybride TTU, semble être la justification la plus probable.

B. Propriétés thermiques

Stabilité thermique et désorption d'eau

Les températures de désorption d'eau et de dégradation des groupements sulfoniques des membranes hybrides thiourées ont été mesurées par TGA (Fig. 3.19).

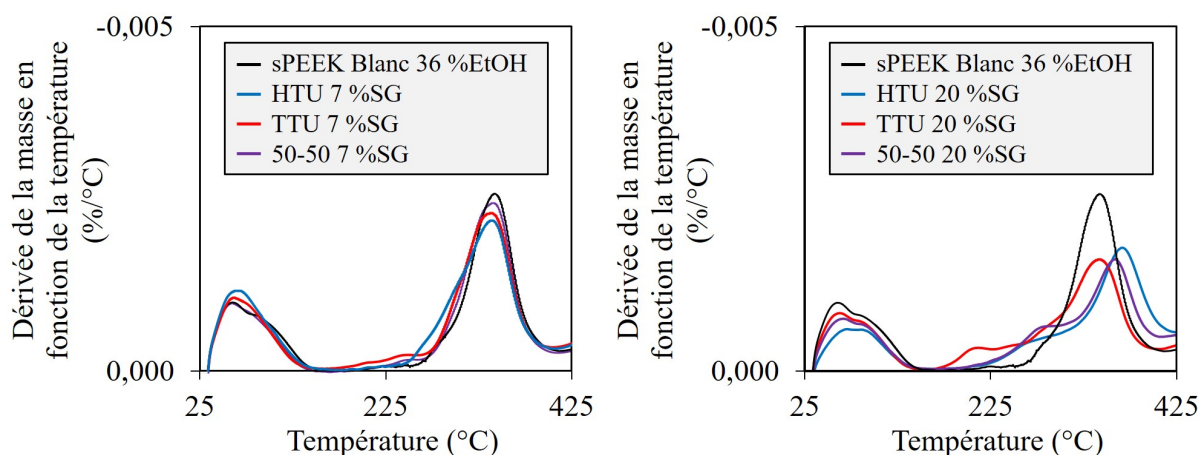


FIGURE 3.19 – Mesures de TGA des membranes hybrides HTU, TTU et 50-50 contenant 7 et 20 %SG

Globalement, la désorption de l'eau dans les membranes se produit toujours entre 60 et 140 °C quelle que soit la nature et la prise sol-gel, tout comme pour une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH.

Concernant la température de dégradation des groupements sulfoniques, elle reste autour de 345 °C jusqu'à 7 % de sol-gel dans la membrane. Avec 20 %SG, cette température augmente dans le cas des membranes hybrides HTU et 50-50 à 365 °C. Ces deux membranes hybrides semblent donc plus stables que la membrane hybride TTU 20 %SG qui est à équivalence avec une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH.

D'autres bosses sont également visibles sur les courbes de TGA de ces membranes hybrides. Pour toutes les membranes hybrides thiourées, il est possible d'identifier une bosse autour de 240 °C associée à la dégradation de la fonction thiourée de la phase sol-gel des membranes [13]. Dans le cas d'une membrane hybride TTU, une bosse supplémentaire est visible autour de 200 °C. Nous l'avons associée à la dégradation de l'amine secondaire à côté du cycle aromatique du précurseur sol-gel TTU [14].

Température de transition vitreuse

L'impact de la nature du précurseur (HTU, TTU et 50-50) et de la prise sol-gel sur la température de transition vitreuse est représenté sur la Figure 3.20.

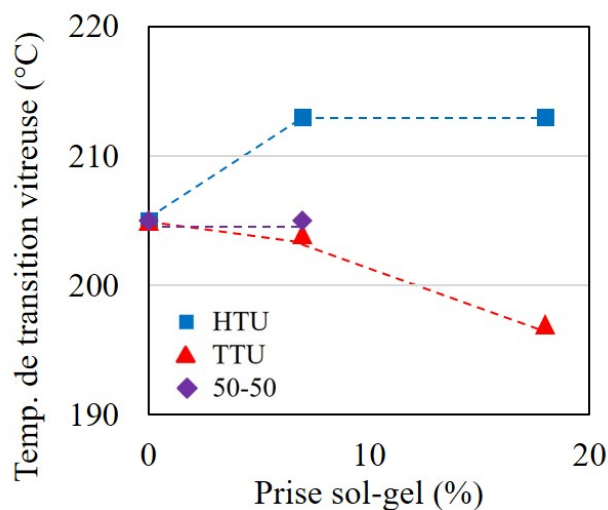


FIGURE 3.20 – Évolution de la température de transition vitreuse des membranes hybrides thiourées (HTU, TTU et 50-50) selon leur prise sol-gel

La température de transition vitreuse de la membrane hôte de sPEEK est maintenue, voire améliorée, avec l'ajout d'une phase sol-gel thiourée (HTU, TTU ou 50-50) quelle que soit la prise en sol-gel sauf dans le cas de la membrane hybride TTU 18 %SG. Sa Tg est 10 °C en dessous de la Tg d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH. Cependant, celle-ci reste largement au-dessus de la température de fonctionnement souhaitée (150 °C).

C. Perméabilité aux gaz

En insérant une phase sol-gel thiourée dans la membrane sPEEK, le coefficient de perméabilité au gaz est toujours en dessous de 5 barrer (valeur limite pour un bon fonctionnement en pile). L'évolution du coefficient de perméation aux gaz des membranes est tracé en fonction de la nature du gaz, de la nature et de la prise sol-gel des membranes (Fig. 3.21).

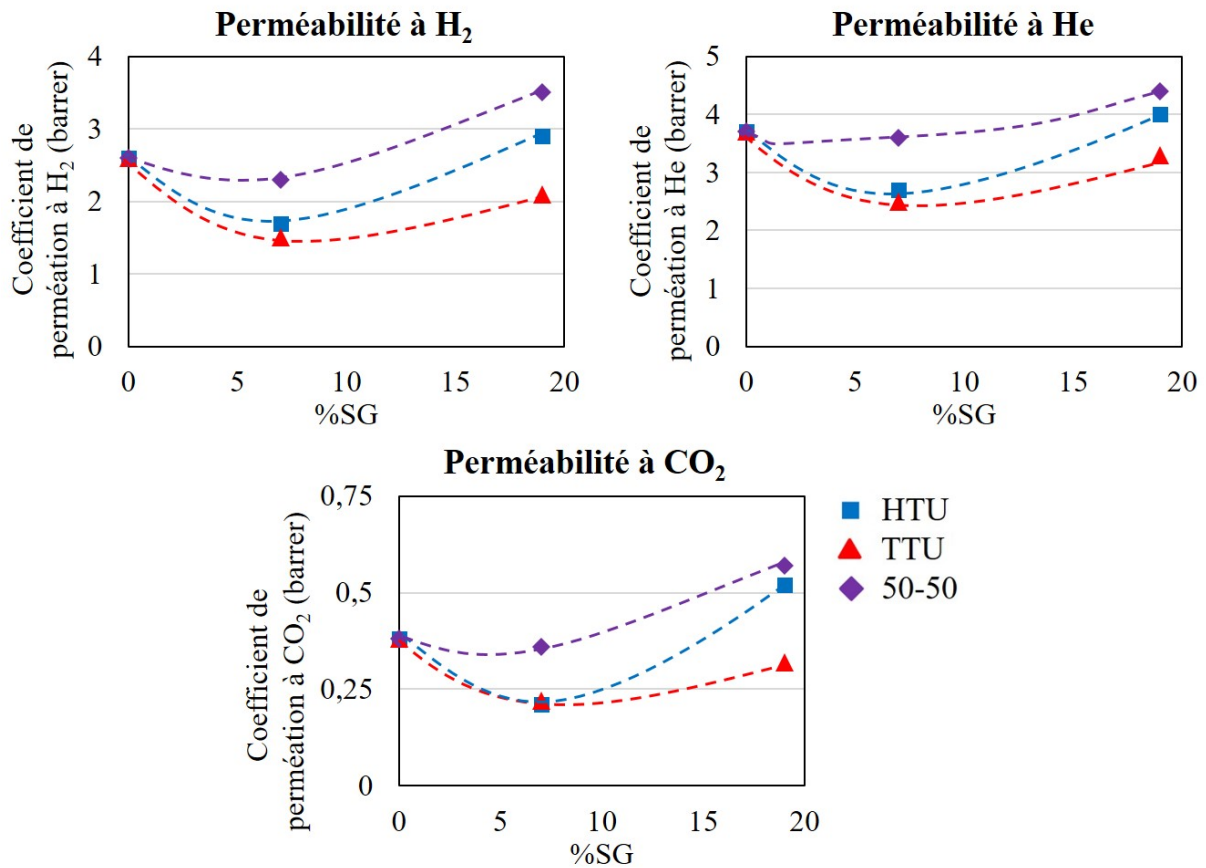


FIGURE 3.21 – Évolution du coefficient de perméation aux gaz (H₂, He et CO₂) des membranes thiourées (HTU, TTU et 50-50) selon leur prise sol-gel

Quel que soit le gaz, la perméabilité des membranes diminue jusqu'à une prise sol-gel 7 % dans la membrane. Les coefficients de perméation à cette prise sol-gel sont quasiment similaires pour les membranes hybrides HTU et TTU. La diminution des coefficients de perméabilité des membranes avec 7 % de phase sol-gel pourrait être attribuée à un effet de tortuosité créé par l'insertion de domaines de phase sol-gel.

A partir de 19 % de prise en sol-gel, la perméabilité des membranes augmente. Cette augmentation a déjà été mise en évidence dans les travaux de Huynh et *al.* [15] et a été attribuée à la création de voies de diffusion au sein des membranes hybrides. L'augmentation de la perméabilité aux gaz avec l'augmentation de la prise en sol-gel peut provenir de la formation de domaines de sol-gel en plus grand nombre ou bien de plus grosses tailles qui créeraient des passages de gaz aux interfaces sPEEK/sol-gel. Le coefficient de perméation aux gaz est le plus élevé dans le cas d'une membrane hybride 50-50 et le plus faible le cas d'une membrane hybride TTU. Nous avons pu remarquer que quelle soit la prise sol-gel des membranes hybrides TTU, de meilleures propriétés de barrière aux gaz sont obtenues qu'avec une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH.

3.3.3 MEMBRANES HYBRIDES 7–10 %SG

Dans cette partie, les propriétés fonctionnelles obtenues pour les membranes hybrides thiourées contenant 7 à 10 % de phase sol-gel sont comparées à d'autres membranes hybrides avec une prise sol-gel similaire mais dont la nature chimique du précurseur sol-gel change.

A. Conduction protonique et performances en pile

L'épaisseur des membranes, le gonflement en épaisseur, la prise en eau et la conductivité des membranes hybrides avec 7–10 %SG sont récapitulées dans le Tableau 3.8 et comparées avec valeurs obtenues pour une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH.

TABLEAU 3.8 – Épaisseurs, conductivité et prises en eau des membranes hybrides 7–10 %SG

	sPEEK Blanc 36%EtOH	PTES	Thiourée			Thiol	Phénol	Cérium
			HTU	50-50	TTU	SHtri		TMOS
Ép. sèche (µm)	25	30	28	24	20	27	16	28
Ép. Humide (µm)	39	43	40			44	42	37
G _{épaisseur} (%)	56 %	43 %	43 %	67 %	100 %	63 %	163 %	32 %
Wup (%)	200 ± 10	270 ± 12	130 ± 20	140 ± 24	180 ± 22	220 ± 24	200 ± 25	180 ± 22
Cond. (mS/cm)	70	59	Env. 52-54			64	60	55

Avec 7–10 % de prise sol-gel, toutes les membranes hybrides sèches ont une épaisseur comprise entre 24 et 30 µm sauf la membrane phénol qui ne fait que 16 µm à cause du solvant de mise en œuvre de cette membrane (90 % d'éthanol contre 36 % d'éthanol pour les autres membranes hybrides) la faisant beaucoup plus gonfler latéralement et la rendant donc très fine. De plus, cette membrane hybride phénol a tendance à prendre beaucoup d'eau ce qui entraîne un gonflement en épaisseur très important par rapport aux autres membranes (163 % contre 32–100 %) lorsqu'elle est plongée 72 h dans l'eau à 80 °C. Cette variation d'épaisseur peut être problématique si elle se produit en pile car elle peut entraîner un vieillissement physique prématuré de la membrane à cause des contraintes de cisaillement importantes lors des cycles marché/arrêt de la pile [10, 16].

Avec 7–10 % de prise sol-gel, toutes les membranes hybrides ont une conductivité protonique légèrement inférieure à celle du sPEEK Blanc 36 %EtOH qui est de 70 mS/cm. Les hybrides PTES, SHtri et Phénol possèdent une conductivité autour de 59–64 mS/cm tandis que les membranes thiourée et TMOS-Ce ont une conductivité un peu plus basse, autour de 52–55 mS/cm. Ces valeurs évoluent comme la prise en eau. En effet, les membranes hybrides qui prennent le plus d'eau semblent posséder une plus grande conductivité que celle qui prend moins d'eau sauf dans le cas d'une membrane hybride PTES dont la prise en eau est de 270 % avec une conductivité de seulement 59 mS/cm. Pour les autres membranes hybrides, nous obtenons par exemple pour la membrane hybride SHtri, une conductivité de 64 mS/cm pour une prise en eau de 220 % tandis qu'une membrane hybride HTU a une conductivité de 52 mS/cm pour une prise en eau de 130 % (pour une prise sol-gel équivalente).

La chute de conductivité observée lors de l'insertion de la phase sol-gel reste limitée. Les membranes hybrides possèdent une conductivité protonique suffisamment élevée pour qu'elles soient fonctionnelles en pile. De plus, la fonction oxydante apportée par la phase sol-gel peut potentiellement augmenter la durée de vie des membranes ; ce qui reste actuellement le point bloquant de la commercialisation de ce type de membranes hybrides. Ces membranes hybrides ont été testées en pile, les courbes de polarisation obtenues sont regroupées sur la Figure 3.22.

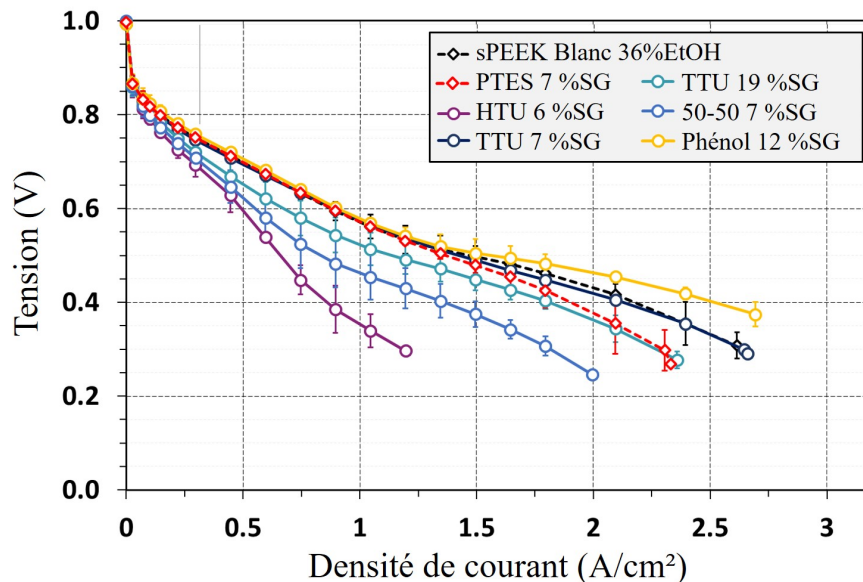


FIGURE 3.22 – Courbes de polarisation des membranes hybrides 6–12 %SG, de la membrane hybride TTU 19 %SG et de la membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH

La courbe de polarisation donnant les meilleures performances est celle qui est supérieure aux autres et dont la densité de courant est la plus élevée.

Dans le cas d'une membrane hybride PTES 7 %SG, la courbe de polarisation à faible densité de courant se superpose avec celle d'une membrane sPEEK 36 %EtOH. Cependant, à haute densité de courant (au-delà de 1.5 A/cm²), la membrane hybride PTES donne de moins bonnes performances que sa membrane de référence. Cette différence est sûrement liée à la conductivité protonique de la membrane hybride PTES qui est plus faible que celle d'une membrane sPEEK 36 %EtOH (59 mS/cm contre 70 mS/cm).

La membrane hybride phénol 12 %SG possède les meilleures performances en pile, équivalente jusqu'à 1.5 A/cm² puis, supérieures à celles d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH malgré sa conductivité plus faible (60 mS/cm contre 70 mS/cm pour la membrane sPEEK) et sa prise en eau équivalente. Cette différence de performance en pile provient probablement du fait que l'étape d'imprégnation d'une membrane phénol est réalisée dans un solvant comprenant 90 % d'éthanol faisant surgonfler la membrane et la rendant très fine et très plane. En effet, la planéité de la membrane améliore la résistance à l'interface membrane-électrodes et peut compenser la différence de conductivité observée. Cette hypothèse est confirmée par la valeur de la résistance haute fréquence de la membrane hybride phénol 12 %SG qui est équivalente à celle d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (~75 mΩ/cm² à 1 A/cm²).

La seconde meilleure performance est attribuée à la membrane hybride TTU 7 %SG qui est équivalente à celle d'une membrane sPEEK 36 %EtOH. La moins performance en pile est la membrane hybride HTU 6 %SG probablement à cause de son caractère très fripé (explications section 3.3.2 A.).

B. Propriétés thermiques

Stabilité thermique et désorption d'eau

Les températures de désorption d'eau et de dégradation des groupements sulfoniques des membranes différentes hybrides comprenant 7 %SG ont été comparées à celles mesurées pour une membranes sPEEK Blanc 36 %EtOH (Fig. 3.23).

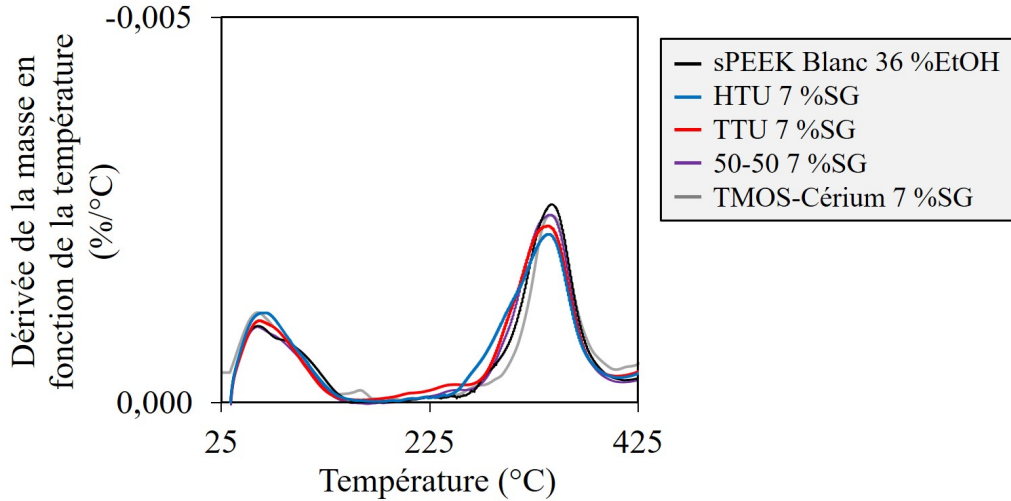


FIGURE 3.23 – Températures de désorption d'eau et de dégradation des groupements sulfoniques des membranes hybrides 7 %SG

La température de désorption d'eau des membranes reste à nouveau comprise entre 60 et 140 °C. Par conséquent, l'ajout d'une phase sol-gel, quelle que soit sa nature chimique, permet de conserver l'eau dans la membrane tout comme la membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH. La température de dégradation des groupements sulfoniques reste également très similaire à celle d'une membranes sPEEK (~340 °C).

Température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse des membranes hybrides avec 7–10 %SG reste autour de 200–210 °C (Tab. 3.9). L'insertion de la phase sol-gel ne semble donc pas impacter pas les transitions de phases de la membrane sPEEK. Par conséquent, ces différentes membranes devraient être utilisables en pile à 150 °C.

TABLEAU 3.9 – Températures de transition vitreuse des membranes hybrides 7–10 %SG

	sPEEK Blanc 36%EtOH	Thiourée			Phénol	Cérium
		HTU	50-50	TTU		TMOS
Tg (°C)	205	213	205	204	199	205

C. Perméabilité aux gaz

Le coefficient de perméation des membranes hybrides est comparé avec celui d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (Tab. 3.10).

TABLEAU 3.10 – Perméabilité aux gaz (H₂, He et CO₂) des membranes hybrides 7–10 %SG

	sPEEK Blanc 36%EtOH	Thiourée			Phénol
		HTU	50-50	TTU	
H ₂ (barrer)	2,6	1,7	2,3	1,5	2,2
He (barrer)	3,7	2,7	3,6	2,5	3,6
CO ₂ (barrer)	0,38	0,21	0,36	0,22	0,36

Quelle que soit la nature du précurseur, avec 7–10 % de phase sol-gel, les membranes hybrides ont toujours une perméabilité inférieure ou égale à celle d'une membrane sPEEK (elle-même inférieure à 5 barrer). Par conséquent, l'insertion de 7–10 % de phase sol-gel n'impacte pas de manière négative la perméabilité de la membrane sPEEK, voire elle l'améliore, probablement à cause de la création d'une tortuosité supplémentaire lié à l'insertion de la phase sol-gel.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons vu qu'il est nécessaire de comparer les propriétés des membranes hybrides avec une membrane sPEEK de référence, nommée sPEEK Blanc car les différents traitements du protocole d'imprégnation impactent de manière significative la nanostructuration et les propriétés de conduction protonique. Nous avons donc défini deux membranes sPEEK "Blanc" : sPEEK Blanc 36 %EtOH et sPEEK Blanc 90 %EtOH dont le solvant pour simuler l'étape d'imprégnation change de 36 % d'éthanol à 90 % d'éthanol. La membrane sPEEK 90 %EtOH possède de moins bonnes propriétés de conduction protonique liées à sa moins bonne qualité de nanostructuration par rapport à une membrane sPEEK 36 %EtOH. Cependant, la différence de traitement à l'éthanol ne semble pas impacter la stabilité thermique de la membrane ni sa température de transition vitreuse.

Nous avons ensuite réussi l'imprégnation de sol-gel dans la membrane sPEEK à hauteur de 5 à 30 % massique. Ces valeurs de prise sol-gel ont été obtenues par suivi massique et confirmé pour les membranes hybrides thiourées par ICP-OES. La répartition de la phase sol-gel dans l'épaisseur de la membrane a ensuite été étudiée par SEM-EDS. Nous avons vu que les phases sol-gel PTES, HTU, TTU et SHtri sont bien distribuées dans toute l'épaisseur de la membrane contrairement aux membranes hybrides phénol et TMOS-Ce. Les caractérisations de propriétés fonctionnelles, de durabilité et de structure présentées ont été réalisées uniquement sur des membranes considérées comme homogènes (possédant du silicium sur les bords et à cœur de membrane).

Globalement les membranes hybrides avec 7–10 % de prise sol-gel possèdent de bonnes propriétés de conduction protonique, inférieures à celle d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH mais suffisamment bonnes pour permettre un fonctionnement de la membrane en pile. Par conséquent, des assemblages membrane-électrodes avec ces membranes ont été réalisés par Meriem Daoudi afin de tester leurs performances en pile. Les résultats ont montré que la membrane hybride phénol 12 %SG possède les meilleures performances en pile, supérieures à celles d'une membrane hybride TTU 6.5 %SG, à équivalence avec une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH.

La stabilité thermique de la membrane sPEEK n'a pas été impactée par l'insertion de 7–10 %SG. La perméabilité aux gaz (H_2 , He et CO_2) n'est pas dégradée par l'insertion d'une phase sol-gel à hauteur de 7–10 %SG. Elle est même améliorée dans le cas des membranes hybrides HTU et TTU 7 %SG car une tortuosité supplémentaire peut être présente à la suite de l'insertion de la phase sol-gel.

Les membranes hybrides réalisées avec 7–10 %SG possèdent donc des caractéristiques intéressantes pour une utilisation en pile à haute température. Maintenant, il faut voir si la fonctionnalité de la phase sol-gel permet d'améliorer la durabilité chimique de la membrane sPEEK. Pour ce faire, nous avons réalisé deux types de tests de vieillissement accéléré : le premier *ex situ* par exposition au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le second en pile. Les conditions d'expériences et les résultats de ces tests sont présentés dans le chapitre suivant.

RÉFÉRENCES

1. LUFRAÑO, E., SIMARI, C., DI VONA, M. L., NICOTERA, I. & NARDUCCI, R. How the Morphology of Nafion-Based Membranes Affects Proton Transport. *Polymers* **13**. doi :10.3390/polym13030359 (2021).
2. KUWERTZ, R., KIRSTEIN, C., TUREK, T. & KUNZ, U. Influence of acid pretreatment on ionic conductivity of Nafion® membranes. *Journal of Membrane Science* **500**, 225-235. doi :10.1016/j.memsci.2015.11.022 (2016).
3. ROSLI, R. *et al.* A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system. *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, 9293-9314. doi :10.1016/j.ijhydene.2016.06.211 (2017).
4. SCHALENBACH, M. *et al.* Gas Permeation through Nafion. Part 1 : Measurements. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**. doi :10.1021/acs.jpcc.5b04155 (2015).
5. LI, Y., NGUYEN, Q. T., FATYEYeva, K. & MARAIS, S. Water Sorption Behavior in Different Aromatic Ionomer Composites Analyzed with a “New Dual-Mode Sorption” Model. *Macromolecules* **47**, 6331-6342. doi :10.1021/ma501097k (2014).
6. LUO, Y., HUO, R., JIN, X. & KARASZ, F. E. Thermal degradation of sulfonated poly(aryl ether ether ketone). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **34**, 229-242. doi :10.1016/0165-2370(95)00890-Q (1995).
7. LI, Z., ZHENG, Z., XU, L. & LU, X. A review of the applications of fuel cells in microgrids : opportunities and challenges. *BMC Energy* **1**. doi :10.1186/s42500-019-0008-3 (oct. 2019).
8. XING, P. *et al.* Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science* **229**, 95-106. doi :doi.org/10.1016/j.memsci.2003.09.019 (2004).
9. ZATON, M., ROZIÈRE, J. & JONES, D. J. Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies : A review. *Sustainable Energy and Fuels*. doi :10.1039/c7se00038c (2017).
10. ZHAO, J. & LI, X. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability for vehicular applications : Degradation modes and experimental techniques. *Energy Conversion and Management*. doi :10.1016/j.enconman.2019.112022 (2019).
11. PERROT, C. *et al.* Degradation of a sulfonated aryl ether ketone model compound in oxidative media (SPAEEK). *Polymer*. doi :10.1016/j.polymer.2008.12.051 (2009).
12. TAN, B. & RANKIN, S. Study of the Effects of Progressive Changes in Alkoxysilane Structure on Sol-Gel Reactivity. *The journal of physical chemistry. B* **110**. doi :10.1021/jp060376k (déc. 2006).
13. DAI, C., ZHANG, H., LI, R. & ZOU, H. Synthesis and characterization of thiourea. *Polish Journal of Chemical Technology* **21**, 35-39. doi :10.2478/pjct-2019-0027 (sept. 2019).
14. CELEBIOGLU, A., IPEK, S., DURGUN, E. & UYAR, T. Selective and Efficient Removal of Volatile Organic Compounds (VOCs) by Channel-type gamma-Cyclodextrin Assembly thru Inclusion Complexation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **56**. doi :10.1021/acs.iecr.7b01084 (juin 2017).

15. HUYNH, N. *et al.* Unveiling the multiscale morphology of chemically stabilized proton exchange membranes for fuel cells by means of Fourier and real space studies. *Nanoscale Adv.* **3**, 2567-2576. doi :10.1039/D1NA00005E (9 2021).
16. DERRIEN, K. & GILORMINI, P. The effect of applied stresses on the equilibrium moisture content in polymers. *Scripta Materialia* **56**, 297-299. doi :10.1016/j.scriptamat.2006.10.001 (2007).

CHAPITRE 4

DURABILITÉ DES MEMBRANES HYBRIDES

4.1 Protocole de vieillissement et de caractérisation des membranes hybrides	114
4.1.1 Test de vieillissement chimique <i>ex situ</i> par activation thermique	114
4.1.2 Quantification du vieillissement	115
A. Propriétés macroscopiques	116
a) Perte de masse	116
b) Prise en eau	117
c) Tenue mécanique	117
B. Quantification de la dégradation chimique des membranes	117
a) Étude par spectroscopie FTIR de l'oxydation du sPEEK	118
b) Analyse par spectroscopie UV des produits d'oxydation élués dans les eaux de vieillissement	120
c) Complémentarité des analyses des produits dans le membrane et élués	121
4.2 Vieillissement chimique <i>ex situ</i> des membranes hybrides	124
4.2.1 Membrane hybride sans fonction stabilisante	124
4.2.2 Membrane hybride à fonctions thiols	126
4.2.3 Membrane hybride à fonctions thiourées	128
A. Comparaison des résultats de vieillissement des membranes hybrides thiourées avec 7 %SG	128
B. Impact de la prise sol-gel dans les membranes hybrides TTU sur la stabilisation	133
4.2.4 Membrane hybride à fonction phénol	135
4.2.5 Membrane hybride avec cérium dans le réseau silane	139
4.3 Vieillissement longue durée des membranes hybrides en pile	142
4.3.1 Description du protocole de vieillissement en pile	142
4.3.2 Résultats et discussion	143
Références	146

4.1 PROTOCOLE DE VIEILLISSEMENT ET DE CARACTÉRISATION DES MEMBRANES HYBRIDES

Les tests de vieillissement *ex situ* accéléré ont pour objectif de simuler le vieillissement chimique et la dégradation thermomécanique des membranes qui peuvent se produire lors du fonctionnement en pile. Pour rappel, le vieillissement thermomécanique de la membrane provient des cycles de fonctionnement de la pile [1] et de la présence de réactions chimiques parasites qui conduisent à la formation du peroxyde d'hydrogène et de radicaux (HO^\bullet et HOO^\bullet). La décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux est accélérée par la présence d'ions métalliques (notamment Fe^{3+} et Cu^{2+}) et oxyde la membrane polymère (**chapitre 2** section 1.3). Les tests de vieillissement *ex situ* accéléré permettent d'essayer de comprendre le comportement des membranes lorsqu'elles sont exposées au vieillissement chimique et à la dégradation thermomécanique, indépendamment [2] ou simultanément [3]. Dans notre cas, nous réalisons des tests de vieillissement chimique *ex situ* qui nous permettent d'évaluer uniquement la capacité de protection des fonctions stabilisantes contre les attaques oxydantes sur la matrice de sPEEK. Parmi les vieillissements chimiques *ex situ*, le plus couramment utilisé est le test de Fenton [4] sur des membranes de type Nafion. Il consiste à exposer la membrane à une solution de peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferreux (activation catalytique) qui permettent sa décomposition en radicaux. Pour notre étude, nous utilisons une méthode de vieillissement chimique *ex situ* sans ions métalliques car les membranes sPEEK sont beaucoup plus sensibles à l'eau oxygénée que les membranes Nafion. L'activation de la décomposition du peroxyde d'hydrogène se fait thermiquement.

4.1.1 TEST DE VIEILLISSEMENT CHIMIQUE *ex situ* PAR ACTIVATION THERMIQUE

La méthode de vieillissement chimique *ex situ* employée consiste à plonger des morceaux d'une même membrane dans des solutions de concentration croissante en eau oxygénée. Les membranes sont ainsi exposées à H_2O_2 et ses radicaux (hydroxyle HO^\bullet et hydroperoxyde HOO^\bullet) pendant 24 h à 80 °C. Sur cette durée, nous pouvons considérer que la consommation du peroxyde d'hydrogène est négligeable et donc que la concentration en radicaux est constante [5]. Bien que la concentration en espèce réactive soit faible, elle s'avère suffisante pour induire une dégradation significative de la membrane sPEEK et de ses dérivés [6]. Par cette voie, nous évitons l'utilisation d'ions métalliques (Fe^{3+}) employés dans le test de Fenton qui peuvent induire des réticulations physiques avec les groupements SO_3^- dans la membrane, limitant ainsi la prise en eau de la membrane et son exposition à cœur au peroxyde d'hydrogène entraînant alors une sous-estimation des effets du vieillissement. De plus, contrairement au test de Fenton où le temps de vieillissement évolue pour faire varier le niveau de dégradation de la membrane, dans notre cas c'est la concentration en peroxyde d'hydrogène dans la solution qui diffère. En effet, la membrane est exposée à des solutions de concentration comprise entre 0.025 % et 1 % massique (29.4 mM et 294 mM) d'eau oxygénée (Fig. 4.1). La quantité d' H_2O_2 générée lors des tests en pile est bien plus faible [7]. Elle a été mesurée entre 0.1 et 10 mM. Ainsi, nous pouvons considérer que les conditions retenues sont déjà très oxydantes. Cependant, lors des tests en pile, la dégradation chimique ne peut pas être dissociée du vieillissement physique, c'est pour cela que nos tests de vieillissement *ex situ* accéléré nécessitent des concentrations plus élevées en peroxyde d'hydrogène pour étudier le vieillissement des membranes. Enfin, la membrane est maintenue par un coin au fond du flacon par un bâtonnet en verre et le volume de la solution de vieillissement est ajouté proportionnellement à la masse de l'échantillon (2 mL pour 1 mg de membrane) ; ce qui permet de comparer les différentes expériences.

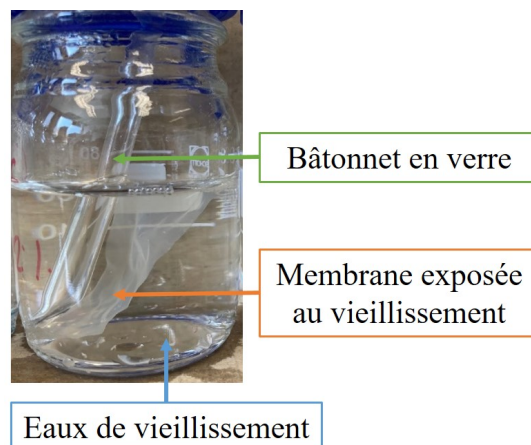


FIGURE 4.1 – Photo d'un flacon de vieillissement contenant un morceau de membrane et une solution de peroxyde d'hydrogène

Dans notre cas, les tests de vieillissement accéléré vont nous permettre de vérifier tout d'abord si l'insertion d'une phase sol-gel sans fonction stabilisante influence la stabilité de la membrane sPEEK. En effet, la phase sol-gel peut apporter une protection chimique et physique de la membrane sPEEK. Elle peut potentiellement inhiber le peroxyde d'hydrogène et ses radicaux et, limiter le gonflement de la membrane (phase sol-gel 3D) et donc l'exposition de la membrane au milieu oxydant (prise en eau plus faible). Les tests de vieillissement *ex situ* accéléré permettent également de comparer la capacité de protection des différentes fonctions stabilisantes et d'estimer la quantité optimale de phase sol-gel pour avoir la meilleure durabilité.

4.1.2 QUANTIFICATION DU VIEILLISSEMENT

Le processus de quantification du vieillissement des membranes que nous avons mis en place est exposé sur la Figure 4.2. Les membranes sont tout d'abord pesées sèches avant vieillissement pour ajuster le volume de solution à ajouter dans le flacon de vieillissement et pour suivre l'évolution de la masse de la membrane. Après 24 h d'exposition à la solution de vieillissement, les membranes sont sorties des flacons, pesées humides puis, séchées sous flux d'azote et pesées sèches. Cela permet de déterminer la prise en eau et la perte de masse des membranes après vieillissement. En effet, l'oxydation de la membrane va entraîner des coupures de chaînes qui vont augmenter sa prise en eau et favoriser l'élution des produits oxydés. Par conséquent, des produits de dégradation du sPEEK (composés phénoliques ou carboxylés, section 1.3.2 **B**, du **chapitre 1**) vont être présents au sein de la membrane (analyse FTIR) et d'autres élués dans les eaux de vieillissement (analyse UV).

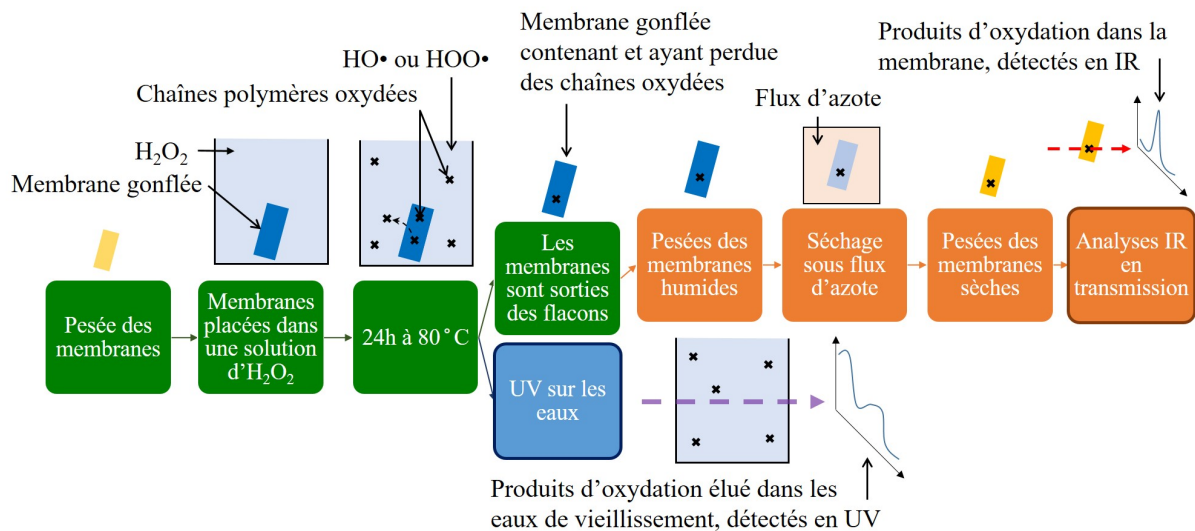


FIGURE 4.2 – Processus mis en place pour évaluer la durabilité des membranes lorsqu’elles sont exposées au peroxyde d’hydrogène. La prise en eau et la perte de masse sont mesurées et les produits de dégradation sPEEK présent dans la membrane et dans les eaux de vieillissement sont quantifiés par FTIR en transmission ou UV.

A faible degré de vieillissement, la quantification des produits d’oxydation du sPEEK dans la membrane et ceux élués dans les eaux de vieillissement permet une analyse complète du vieillissement.

A. Propriétés macroscopiques

La première étape du processus de quantification du vieillissement consiste à regarder l’évolution des propriétés macroscopiques suite au vieillissement pour différentes concentrations en peroxyde d’hydrogène. Ces propriétés comprennent : la perte de masse, la prise en eau et la tenue mécanique après l’exposition au peroxyde d’hydrogène.

a) Perte de masse

Le terme "perte de masse" (PM) dans ce manuscrit est associé au taux de perte de masse de la membrane exprimé par :

$$PM \text{ (masse\%)} = \frac{\text{masse avant vieillissement} - \text{masse après vieillissement}}{\text{masse avant vieillissement}} \times 100 \quad (\text{eq. 4.1})$$

Ce taux permet d’évaluer la perte de fragments de polymère éluée dans les eaux de vieillissement durant les 24 h à $80^\circ C$. Les masses avant et après vieillissement sont mesurées après séchage sous flux d’azote durant une nuit.

b) Prise en eau

Le terme "prise en eau" (PE) dans ce manuscrit est également associé un taux de prise en eau de la membrane exprimé par :

$$\text{PE (masse\%)} = \frac{\text{Masse de la membrane humide} - \text{Masse de la membrane sèche}}{\text{Masse de la membrane sèche}} \times 100 \quad (\text{eq. 4.2})$$

La masse de membrane sèche dans cette équation, est la masse sèche de la membrane avant vieillissement.

La prise en eau de la membrane va varier durant les tests de vieillissement. En effet, l'oxydation des chaînes de polymère par la présence du peroxyde d'hydrogène et des radicaux va impacter l'hydrophilie de la membrane. Les chaînes oxydées possèdent une plus forte affinité avec l'eau ce qui va faire augmenter la prise en eau de la membrane. Cependant, l'éluion de produits hydrophiles peut entraîner une augmentation du caractère hydrophobe de la membrane, elle aura donc tendance à prendre moins d'eau.

Pour mesurer la prise en eau des membranes à l'état gonflé, l'excès d'eau en surface des membranes est éliminé grâce à du papier (KimTech) juste avant la pesée.

c) Tenue mécanique

La tenue mécanique des membranes est évaluée à l'état humide et à l'état sec (après séchage sous flux d'azote durant une nuit).

Pour l'état humide, la membrane est délicatement retirée du flacon et si des fissures/ruptures sont observées, la membrane est classée comme "cassante humide". Pour l'état sec, la tenue des membranes est testée entre deux pinces en lui appliquant une contrainte en flexion et en torsion (Fig. 4.3).

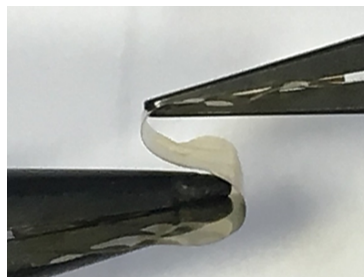


FIGURE 4.3 – Photo d'une membrane testée mécaniquement en flexion à sec entre deux pinces

B. Quantification de la dégradation chimique des membranes

Comme vu dans la section 1.3.2 **B. du chapitre 1**, les produits de dégradation attendus pour le sPEEK sont des produits porteurs de fonctions phénoliques qui peuvent être détectés dans les eaux de vieillissement par spectroscopie UV à 295 nm [8]. Les phénols s'oxydent ensuite préférentiellement en hydroquinone et en acide formique qui absorbent entre 1620 cm^{-1} et 1750 cm^{-1} en FTIR [8-10]. La complémentarité des spectroscopies UV et IR permet l'observation de différents stades de dégradation des membranes.

a) Étude par spectroscopie FTIR de l'oxydation du sPEEK

L'étude du sPEEK oxydé dans la membrane a été faite par IR en transmission sur un spectromètre IR-TF Thermo ScientificTM NicoletTM iSTM50 de chez ThermoFisher. Les spectres IR utilisés ont été moyennés sur 32 acquisitions. L'appareil possède une résolution de 0.09 cm^{-1} . Les échantillons ont été préalablement séchés sous flux d'azote durant une nuit puis mesurés sous flux d'azote pour limiter la prise en eau dans les membranes car ces dernières sont très hydrophiles et la large bande liée aux liaisons -OH de l'eau peut masquer des informations.

De plus, les bandes d'absorption dans la région $800\text{--}1\,680\text{ cm}^{-1}$ n'ont pas pu être exploitées suite à leur trop forte absorbance et au phénomène de saturation qui en découle (Fig. 4.4).

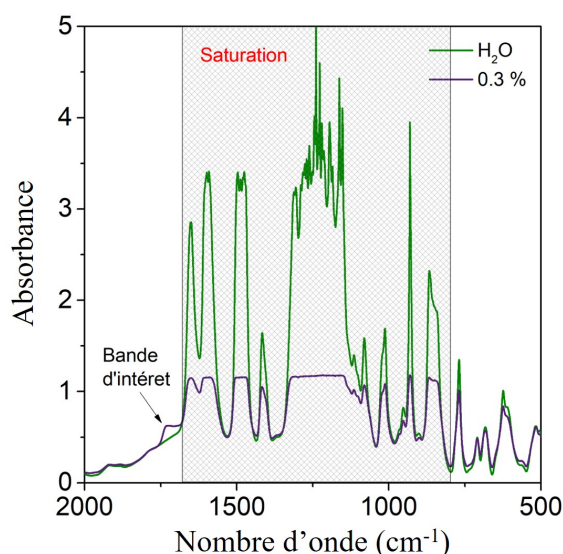


FIGURE 4.4 – Spectres FTIR en transmission d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH après 24 h dans l'eau à 80 °C et après 24 h dans une solution à $0.3\% \text{H}_2\text{O}_2$ à 80 °C

En effet, la loi de Beer-Lambert qui régit l'absorbance de l'échantillon est liée à la concentration C (mol/L), à l'épaisseur du matériau l (cm) ainsi qu'au coefficient d'extinction molaire ϵ ($\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) par la formule :

$$A = \epsilon \times C \times l \quad (\text{eq. 4.3})$$

Lorsque l'épaisseur du matériau et le coefficient d'extinction molaire sont élevés, l'absorbance est importante. Ainsi, il est possible d'atteindre la limite de détection du spectromètre. Dans notre cas, l'épaisseur des membranes est importante (autour de $30\text{--}40\text{ }\mu\text{m}$), ce qui entraîne la saturation d'une partie du spectre.

L'IR en réflectance totale atténuée (ATR) est la méthode complémentaire de l'IR en transmission. Les spectres obtenus avec cette méthode ne satureront pas. Cependant, cette technique reflète uniquement ce qu'il se passe en surface de la membrane. La profondeur de la zone sondée va dépendre du cristal utilisé. Pour une absorbance autour de $1\,700\text{ cm}^{-1}$, au laboratoire nous sommes capables d'analyser une profondeur allant de 550 nm dans le cas d'un cristal en germanium à 750 nm dans le cas d'un cristal en diamant. Par conséquent, elle ne convient pas du tout pour une analyse sur la totalité de l'épaisseur de l'échantillon. Avec des spectres collectés par IR en transmission, il est tout de même possible d'identifier des produits d'oxydation du sPEEK dans la zone $1\,680\text{--}1\,780\text{ cm}^{-1}$ qui ne sature pas (Fig. 4.5a).

Afin de pouvoir suivre l'évolution de l'absorbance des bandes dans la région 1 680–1 780 cm^{-1} en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène, nous avons recalé les spectres à la même absorbance à 1 760 cm^{-1} (zone de bruit de fond) pour une meilleure visualisation de l'évolution de l'absorbance.

Conformément aux travaux de Carine Perrot [8], nous observons l'apparition de produits d'oxydation de sPEEK dont la signature change. L'absorbance de ces produits se traduit par l'apparition de bandes d'absorption entre 1 680 cm^{-1} et 1 750 cm^{-1} . La contribution de plusieurs espèces oxydées et la forte absorption de la bande à 1 665 cm^{-1} compliquent l'obtention de la valeur exacte de l'absorbance de la bande d'intérêt qui se situe à 1 735 cm^{-1} . Afin de conserver uniquement l'absorbance de cette bande, nous avons dissocié par déconvolution la bande à 1 735 cm^{-1} . Ainsi, nous avons éliminé l'absorbance résiduelle de la bande à 1 665 cm^{-1} et la contribution des autres espèces qui absorbent entre 1 700 et 1 721 cm^{-1} (nombre d'onde déterminé par le solveur du logiciel Excel) en utilisant des lois normales (courbes de Gauss ou courbes en cloche) [11] dont l'expression est la suivante :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (\text{eq. 4.4})$$

avec μ l'espérance et σ l'écart type. Dans notre cas, μ sera la position du pic et σ sera la largeur du pic. Les lois normales sont ensuite multipliées par un facteur, correspondant à l'absorbance du pic.

La courbe est obtenue par combinaison linéaire des courbes de Gauss associées aux quatre pics (1 665, 1 700, 1 721 et 1 735 cm^{-1}) et à la ligne de base (pour obtenir la vraie absorbance par soustraction). Cette dernière est définie grâce à un spectre IR d'une membrane sPEEK Blanc ayant subi un traitement de 24 h à 80 °C dans l'eau puis un séchage sous flux d'azote durant une nuit (Fig. 4.5b). Grâce à la déconvolution des bandes, nous avons été capables de déterminer la valeur d'absorbance à 1 735 cm^{-1} par rapport à la ligne de base (Fig. 4.5c).

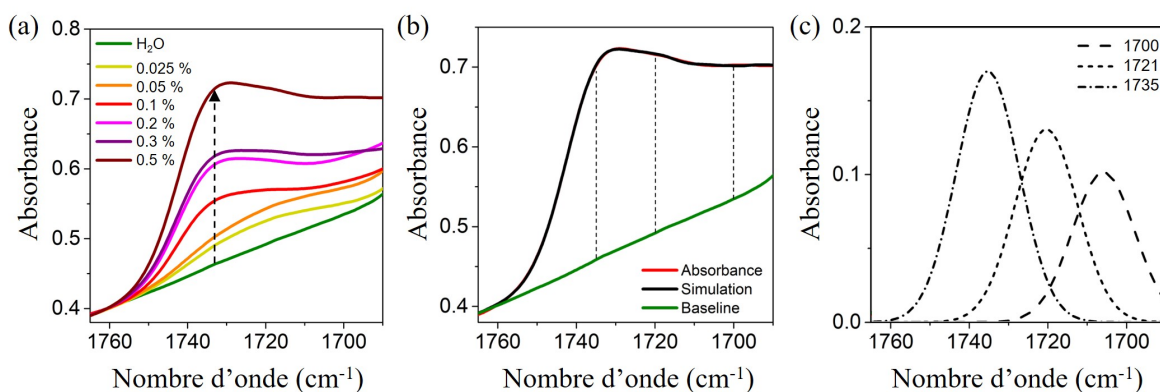


FIGURE 4.5 – (a) Spectres IR en transmission d'une membrane sPEEK ayant été exposée à différentes concentrations en eau oxygénée, (b) Spectre à 0.5 %H₂O₂ avec ligne de base et superposée par un FIT et (c) la déconvolution des pics du spectre à 0.5 %H₂O₂

Ainsi pour chaque échantillon, nous avons pu tracer l'évolution de l'absorbance de cette bande en fonction de la concentration en eau oxygénée après normalisation par la fraction massique de sPEEK (les produits d'oxydation dépendent uniquement de la dégradation de la phase sPEEK) et par l'épaisseur des membranes (pour permettre la comparaison) grâce à l'expression suivante :

$$A_{\text{normalisée}} = A_{\text{expérimentale}} \times \alpha_{sPEEK} \times \frac{25}{e_{ech}} \quad (\text{eq. 4.5})$$

avec α_{sPEEK} la fraction massique de phase sPEEK et e_{ech} l'épaisseur de la membrane analysée. L'épaisseur des membranes est normalisée à 25 μm car c'est l'épaisseur d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH à sec.

b) Analyse par spectroscopie UV des produits d'oxydation élués dans les eaux de vieillissement

En cohérence avec la thèse de Carine Perrot, nous observons que les produits d'oxydation de la phase sPEEK élués dans les eaux de vieillissement absorbent dans l'UV à 295 nm (Fig. 4.6a). La concentration de ces produits augmentent avec la concentration en eau oxygénée (Fig. 4.6b). Ces mesures ont été faites sur un Nanodrop 2000c de chez ThermoFisher avec une résolution inférieure à 1.8 nm. La cuve utilisée fait 1 cm de côté. Les spectres UV-Visible ont été collectés entre 200 et 800 nm. Pour certains échantillons, une dilution préalable a été nécessaire pour rester dans le domaine linéaire de loi de Beer-Lambert (rappel : l'absorbance doit être au maximum de 1). Les "vraies" absorbances ont été ensuite recalculées en prenant compte du facteur de dilution.

Ainsi pour chaque échantillon, nous avons pu tracer l'évolution de l'absorbance à 295 nm et conclure sur l'évolution de la concentration en produits d'oxydation de la phase sPEEK élués dans les eaux de vieillissement durant les vieillissements *ex situ* de 24 h à 80 °C.

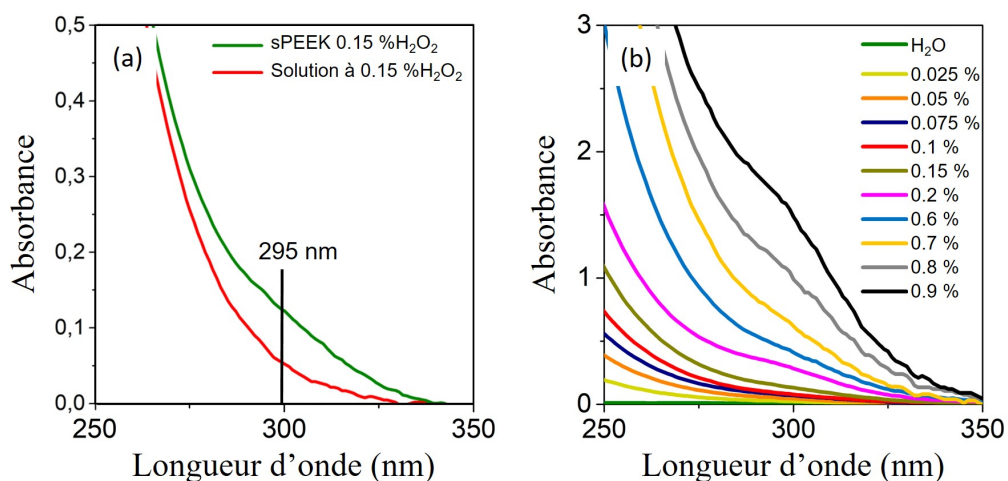


FIGURE 4.6 – (a) Spectre UV des eaux de vieillissement d'une membrane sPEEK ayant été exposée à 0.15 %H₂O₂ et de la solution d'eau oxygénée correspondante et (b) des eaux de vieillissement d'une membrane sPEEK exposée à différentes concentrations en eau oxygénée

c) Complémentarité des analyses des produits dans le membrane et élués

Les produits de dégradation du sPEEK peuvent être détectés à la fois dans les eaux de vieillissement (UV) et dans la membrane (FTIR en transmission) selon la physico-chimie et la prise en eau de la membrane.

La Figure 4.7 présente deux cas : (1) les produits d'oxydation du sPEEK restent dans la membrane, (2) les produits d'oxydation du sPEEK sont en partie élués dans les eaux de vieillissement.

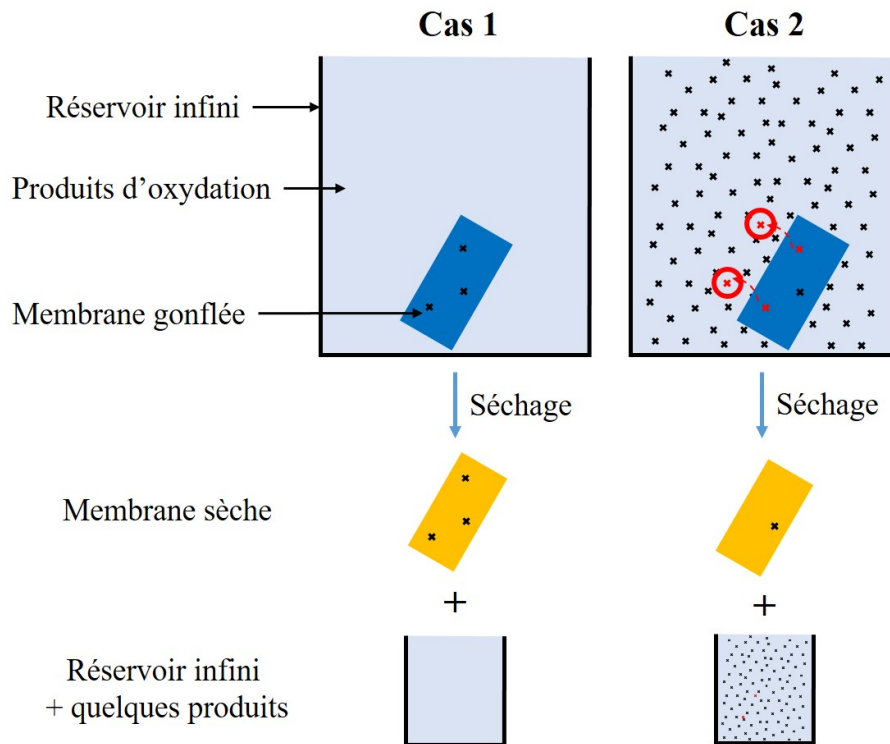


FIGURE 4.7 – Représentation schématique de la capacité de rétention des produits d'oxydation d'une membrane lors des vieillissements accélérés. Dans le cas 1, les produits d'oxydation du sPEEK restent dans la membrane. Dans la cas 2, les produits d'oxydation du sPEEK peuvent être élués dans les eaux de vieillissement donnant lieu à un équilibre des concentrations entre l'eau dans la membrane et les eaux de vieillissement dans le flacon.

La quantité de produits d'oxydation dans la membrane gonflée, dépend de la prise en eau de celle-ci. Par exemple, pour une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH, la prise en eau est de 175 % tandis que pour une membrane hybride PTES, la prise en eau est de 225 %. Cela représente quelques micro-litres d'eau. Pour une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH, les produits sont contenus dans 14 μm car la membrane passe de 25 μm lorsqu'elle est sèche à 39 μm quand elle est humide. Pour une membrane hybride PTES, le gonflement de la membrane en épaisseur est très similaire (13 μm).

Or, lors de l'analyse par FTIR, la membrane est sèche mais elle conserve les produits d'oxydation présents dans les 14 μm d'épaisseur. Par conséquent, cette valeur est utilisée dans la loi d'absorption des produits d'oxydation dans la membrane (I_{IR}).

Pour le cas 2, la concentration en produits d'oxydation dans l'eau de la membrane est appelé C_{IR} et la concentration en produits d'oxydation dans les eaux de vieillissement est nommée C_{UV} . Lorsqu'un équilibre se crée entre l'eau contenue dans la membrane et le milieu extérieur, les concentrations C_{IR} et C_{UV} peuvent être considérées égales (phénomène d'osmose). Pour les mesures en UV, la cuve utilisée fait 1 cm de côté (soit $l_{UV} = 10\,000\ \mu\text{m}$).

Les différences d'absorption entre deux échantillons en FTIR (ΔA_{IR}) et en UV (ΔA_{UV}) peuvent être exprimées comme ceci :

$$\Delta A_{UV} = \epsilon_{UV} l_{UV} \Delta C_{UV} \text{ avec } l_{UV} = 10\,000\ \mu\text{m} \quad (\text{eq. 4.6})$$

$$\Delta A_{IR} = \epsilon_{IR} l_{IR} \Delta C_{IR} \text{ avec } l_{IR} = 14\ \mu\text{m} \quad (\text{eq. 4.7})$$

Le coefficient d'extinction molaire pour des produits issus de l'oxydation des chaînes de sPEEK, par exemple l'acide benzoïque, est en IR de $\epsilon_{IR} = 515\ \text{L mol}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$ [12] et en UV de $\epsilon_{UV} = 912\ \text{L mol}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$ [13].

Le rapport des différences d'absorption en UV et en FTIR donne :

$$\frac{\Delta A_{UV}}{\Delta A_{IR}} = \frac{\epsilon_{UV} l_{UV} \Delta C_{UV}}{\epsilon_{IR} l_{IR} \Delta C_{IR}} = \frac{912 \times 10000}{515 \times 14} = 1265 \quad (\text{eq. 4.8})$$

Il y a donc un facteur 1265 entre une différence d'absorption de produits en IR et une différence d'absorption de produits en UV. Les mesures faites en UV sont donc moins sensibles qu'en FTIR dans l'hypothèse où l'élution des produits de dégradation reste la même entre les échantillons étudiés. Cependant, ces deux méthodes de spectroscopie ne montrent pas la même chose. Dans le cas de l'UV, c'est la quantité de produits élués avec des noyaux aromatiques qui est quantifiée tandis qu'en IR, nous regardons les fonctions carbonylées associées à l'oxydation de la phase sPEEK en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène. C'est également pour cela qu'il n'est pas possible de faire simplement l'addition entre l'absorbance en UV et l'absorbance en IR pour quantifier le degré de vieillissement total de la membrane.

Tous les cas sont donc possibles : les produits de dégradation se trouvent uniquement dans la membrane, uniquement dans les eaux de vieillissement, ou en équilibre. Cela dépendra de la physico-chimie et de la prise en eau de la membrane ainsi que de la nature chimique des produits d'oxydation. De ce fait, il est important de connaître la valeur de prise en eau des membranes lorsque nous étudions l'évolution de la concentration en produits d'oxydation qui sont dans la membrane par FTIR en transmission (absorbance à $1\,735\ \text{cm}^{-1}$) et l'évolution de la concentration en produits d'oxydation passés dans les eaux de vieillissement par UV (absorbance à 295 nm).

Habituellement, dans la littérature, l'évolution de la concentration en produits d'oxydation est tracée en fonction du temps (cinétique). Or, dans notre test de vieillissement *ex situ* accéléré, le temps d'exposition de la membrane au vieillissement est fixe. Nous faisons varier la concentration en peroxyde d'hydrogène dans la solution. De ce fait, il n'est pas possible de parler de cinétique. Les pentes obtenues en traçant l'absorbance des produits d'oxydation en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène sont associées à des coefficients de dégradation (α_{deg}).

Lorsque le coefficient de dégradation d'une membrane hybride est inférieur à celui d'une membrane sPEEK, cela signifie que la dégradation du sPEEK est plus lente dans la membrane hybride. Dans certains cas, à faible concentration en eau oxygénée, nous verrons une absence de produits de dégradation du sPEEK ce qui implique une "protection intégrale" de la matrice sPEEK, elle ne se dégrade pas. Ensuite, pour des concentrations en peroxyde d'hydrogène plus élevées, si le coefficient de dégradation est plus faible que celui du sPEEK, la matrice sPEEK sera également protégée car la dégradation sera ralentie. Cette protection est nommée "protection secondaire".

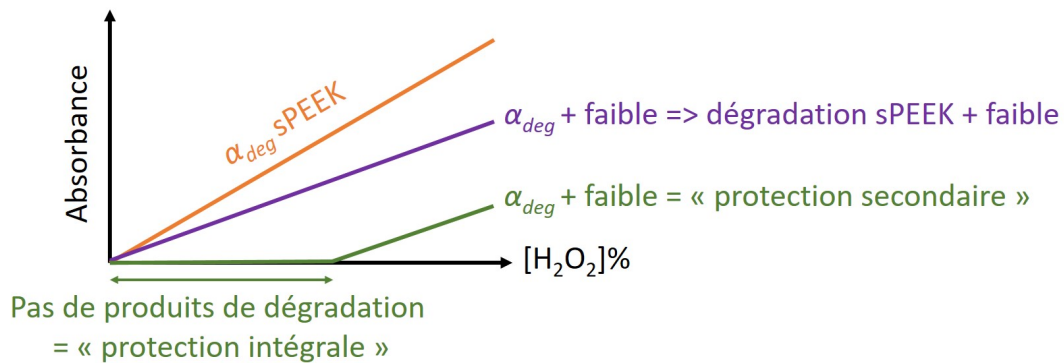


FIGURE 4.8 – Représentation des différents cas observés lors des vieillissements. L'absorbance des produits de dégradation du sPEEK est tracée selon la concentration en peroxyde d'hydrogène dans la solution de vieillissement, la pente de la droite obtenue est appelée "coefficient de dégradation" (α_{deg}).

4.2 VIEILLISSEMENT CHIMIQUE EX SITU DES MEMBRANES HYBRIDES

Cette section présente l'évolution des propriétés macroscopiques et le degré de dégradation des différentes membranes hybrides selon la concentration en eau oxygénée à laquelle elles sont exposées.

4.2.1 MEMBRANE HYBRIDE SANS FONCTION STABILISANTE

L'évolution des propriétés macroscopiques, perte de masse et prise en eau, des membranes hybrides PTES comportant 7.4 % de phase sol-gel (sans groupement organofonctionnel réactif vis à vis du peroxyde d'hydrogène) est comparée à celle obtenue pour une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (Fig. 4.9).

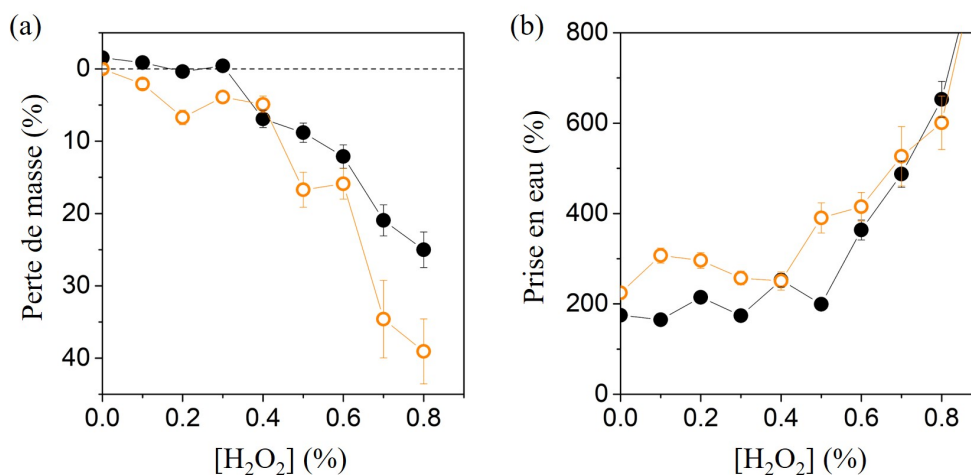


FIGURE 4.9 – Perte de masse (a) et prise en eau (b) des membranes sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et hybride PTES 7.4 %SG (○) en fonction de la concentration en eau oxygénée de la solution de vieillissement

Dans le cas d'une membrane sPEEK Blanc, l'apparition d'une perte de masse significative (de l'ordre de 5 %) est visible à partir de 0.4 % H_2O_2 (Fig. 4.9). Pour la membrane hybride PTES, une perte de masse de cette ordre de grandeur apparaît dès 0.2 % H_2O_2 (Fig. 4.9). A une concentration de 0.8 % H_2O_2 , la perte de masse augmente jusqu'à 25 % pour une membrane sPEEK Blanc et jusqu'à 40 % pour une membrane hybride PTES.

Concernant la prise en eau, une différence est observée entre les deux membranes à faible concentration en eau oxygénée (0.1–0.3 % H_2O_2), la membrane hybride PTES prend plus d'eau (de l'ordre de 50 %) qu'une membrane sPEEK Blanc dont la prise en eau est autour de 200 % (Fig. 4.9). Ensuite, au-delà de 0.4 % H_2O_2 , la prise en eau pour les deux membranes va augmenter très rapidement. Par exemple, pour 0.8 % H_2O_2 , la prise en eau atteint près de 600 %. Cela s'explique par le fait que la perte de masse observée à partir de 0.2 % H_2O_2 induit une augmentation de la porosité ou bien un abaissement de la longueur des chaînes polymères et entraîne une augmentation de la mobilité moléculaire favorisant la prise en eau. En effet, l'oxydation fait augmenter le nombre de groupements polaires et le nombre de coupures de chaînes dans la membrane. En conséquence, les membranes vont prendre plus d'eau. Enfin, la membrane sPEEK va se fragmenter en solution à partir de 1 % H_2O_2 contrairement à la

membrane hybride PTES 7.4 %SG qui ne se fragmente pas mais qui est très fragile. Au regard des résultats de prise en eau et de perte de masse, la phase sol-gel ne semble pas avoir un impact significatif de renfort mécanique sur la membrane sPEEK.

L'évolution des propriétés macroscopiques semblent donc montrer que l'ajout d'une phase SG non réactive ne protège pas la membrane contre l'oxydation, voire possède un caractère légèrement pro-oxydant (perte de masse plus importante pour la membrane hybride PTES par rapport à la membrane de sPEEK).

L'absorbance des produits d'oxydation dans les eaux de vieillissement et dans la membrane hybride PTES 7.4 %SG ont été mesurées à la suite du vieillissement et comparées à celle d'une membrane sPEEK Blanc (Fig. 4.10). Pour les deux types de membrane, des produits d'oxydation sont visibles dans les eaux de vieillissement et dans la membrane dès 0.025 %H₂O₂. Cela signifie que la matrice de sPEEK s'oxyde dès qu'elle rentre en contact avec de l'eau oxygénée, bien que les effets au niveau macroscopique ne soient visibles qu'à partir de 0.4 %H₂O₂. Cette observation confirme la grande sensibilité de la matrice sPEEK à l'oxydation et l'absence d'effet significatif de la phase sol-gel sur la dégradation. Par conséquent, l'effet pro-oxydant n'est pas confirmé si nous regardons sélectivement les produits d'oxydation du sPEEK et la plus grande perte de masse observée pour la membrane hybride PTES pourrait venir de l'éluion de la phase sol-gel.

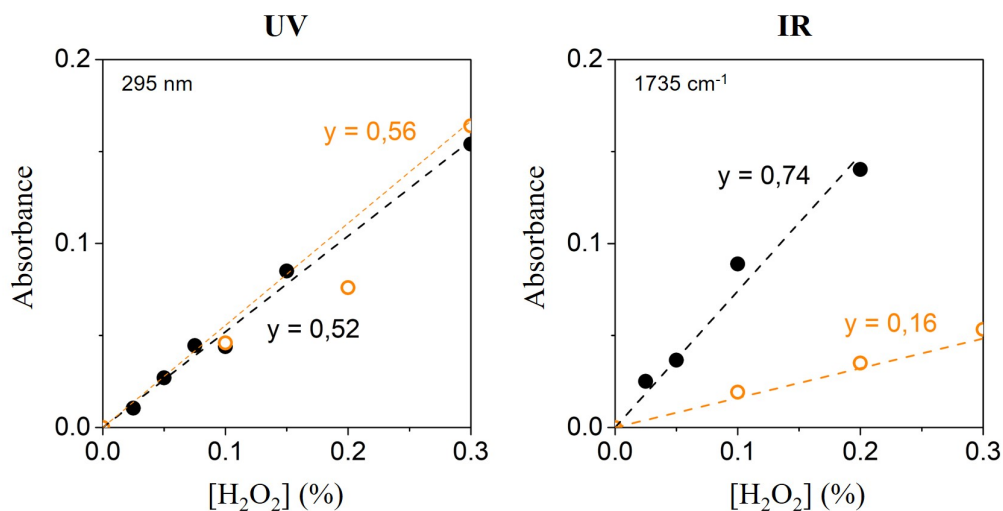


FIGURE 4.10 – Quantification des produits d'oxydation sPEEK élués dans les eaux de vieillissement par UV et dans les membranes par FTIR en transmission en fonction de la concentration en eau oxygénée. Les membranes étudiées sont : sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et hybride PTES 7.4 %SG (●).

La quantité de produits d'oxydation du sPEEK dans les eaux de vieillissement (UV) et dans les membranes (IR) augmentent avec la concentration en peroxyde d'hydrogène dans la solution. Le coefficient de dégradation dans les eaux de vieillissement est légèrement plus élevé (0.56 contre 0.52) dans le cas d'une membrane PTES 7.4 %SG par rapport à une membrane sPEEK 36 %EtOH. Le coefficient de dégradation mesuré dans les membranes est 4,5 fois plus faible pour une membrane PTES 7.4 %SG par rapport à une membrane sPEEK (0,16 pour la membrane hybride PTES contre 0,74 pour la membrane sPEEK) car l'éluion des produits de dégradation est favorisée par la plus grande prise en eau de la membrane hybride PTES.

En effet, pour de faibles concentrations en eau oxygénée, la membrane PTES prend plus d'eau que la membrane sPEEK. Par conséquent, nous faisons l'hypothèse que les produits oxydés pourront être élués plus rapidement. Cependant, la quantité de produits détectée par spectroscopie UV semble proche dans le cas de ces deux membranes. Comme déjà souligné, le "milieu extérieur" (solution oxydante) est considéré comme infini par rapport au volume d'eau contenu dans la membrane (des ml par rapport à des μl). Par conséquent, les variations observées en FTIR n'ont pas nécessairement d'impact en UV (cela peut justifier l'absence de variation en UV alors que celle-ci est importante en IR, sous réserve que l'éluion ne soit pas limitée, Fig. 4.7).

Au niveau des propriétés macroscopiques peu de différences sont observées entre les membranes sPEEK et PTES lors des tests de vieillissement *ex situ*. Comme attendu, la phase SG sans fonction stabilisante n'impacte pas de manière significative la durée de vie des membranes. Nous pourrions donc considérer que, dans le cas où une stabilisation serait observée avec une phase SG réactive, le pouvoir stabilisant proviendra bien du groupement antioxydant, et non pas de la présence d'une phase de type polysiloxane dans la matrice sPEEK.

4.2.2 MEMBRANE HYBRIDE À FONCTIONS THIOLS

Dans le but de pouvoir comparer les nouvelles formulations de membranes hybrides avec les résultats obtenus au laboratoire lors des thèses précédentes [6], nous avons décidé de réaliser l'étude quantitative des produits d'oxydation formés lors de vieillissements *ex situ* sur des membranes hybrides avec des fonctions thiols (SHtri). Il est important de noter que la membrane de sPEEK commerciale utilisée dans les thèses précédentes n'est pas la même que celle imprégnée lors du projet MULTISTABLE. En effet, le fournisseur nous a indiqué qu'il avait fait des modifications de formulation et de mise en œuvre sur ce produit commercial. Par conséquent, une différence de prise en eau du sPEEK est visible entre les deux études (2 fois plus importante dans le cas présent) bien qu'elles soient réalisées dans les mêmes conditions (après 72 h à 80 °C). Les résultats des tests de vieillissement *ex situ* accéléré ne sont donc pas directement comparables.

L'efficacité du précurseur SHtri après imprégnation de la membrane sPEEK commerciale du projet MULTISTABLE a été faite jusqu'à 0.3 %H₂O₂ (Fig. 4.11). Une perte de masse significative est remarquée dès 0.2 %H₂O₂. La prise en eau de la membrane hybride SHtri 8 %SG augmente à 250 % en présence d'oxydants, tout comme la membrane hybride PTES, puis reste stable jusqu'à 0.3 %H₂O₂. L'étude n'a pas été poursuivie au-delà de cette concentration car l'objectif était d'étudier la quantité de produits de dégradation du sPEEK générée lors de très faibles concentrations en peroxyde d'hydrogène. Avec ces premières observations, les propriétés macroscopiques de la membrane hybride SHtri lors du vieillissement *ex situ* sont très proches de celles d'une membrane hybride PTES. Par conséquent, il n'est pas possible de conclure avec ces données sur l'efficacité de la fonction thiol à protéger la membrane sPEEK.

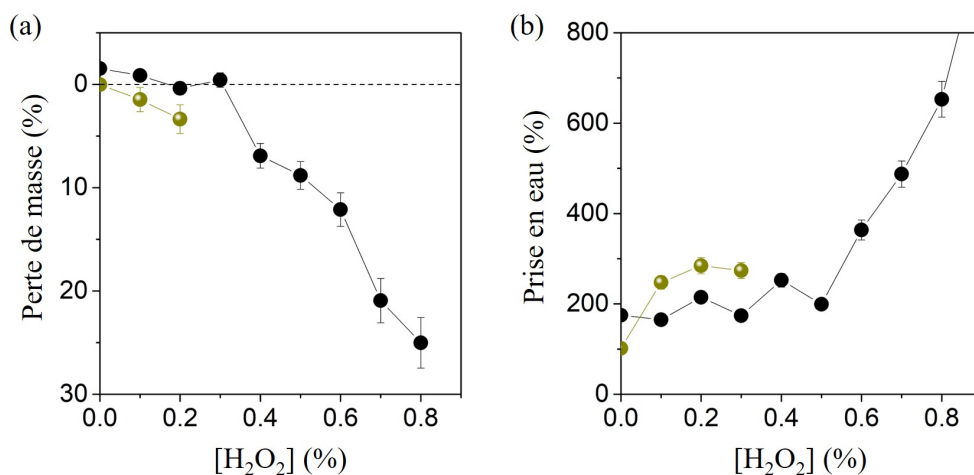


FIGURE 4.11 – Perte de masse (a) et prise en eau (b) des membranes sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et hybride SHtri 8.0 %SG (●) en fonction de la concentration en eau oxygénée de la solution de vieillissement

De ce fait, nous avons étudié les quantités de produits d'oxydation du sPEEK dans la membrane hybride SHtri (IR) et dans les eaux de vieillissement de cette membrane (UV). Les coefficients de dégradation en FTIR et en UV sont bien plus faibles que pour une membrane sPEEK. En effet, il est 30 fois moins important dans la membrane hybride SHtri 8 %SG que dans une membrane sPEEK (IR) mais la prise en eau est bien plus importante pour la membrane hybride donc une plus grande élution de produits est attendue. Cependant, le coefficient de dégradation est 2.6 fois plus faible dans les eaux de vieillissement de la membrane hybride SHtri 8 %SG par rapport à la membrane sPEEK. La fonction thiol semble donc efficace pour protéger la matrice sPEEK car globalement moins de produits d'oxydation du sPEEK sont retrouvés pour la membrane hybride que pour la membrane sPEEK.

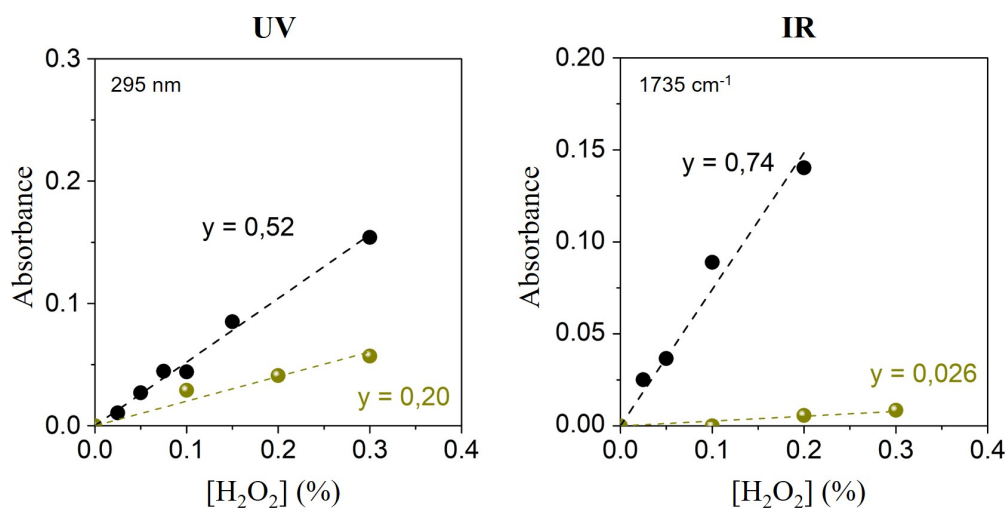


FIGURE 4.12 – Quantification des produits d'oxydation sPEEK élués dans les eaux de vieillissement par UV et dans les membranes par FTIR en transmission en fonction de la concentration en eau oxygénée. Les membranes étudiées sont : sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et SHtri 8 %SG (●).

4.2.3 MEMBRANE HYBRIDE À FONCTIONS THIOURÉES

Les membranes hybrides à fonctions thiourées avec de bonnes propriétés de conduction protonique, à savoir HTU, TTU et 50-50 7 %SG ainsi que la membrane hybride TTU 18 %SG ont été étudiées par vieillissements *ex situ* afin de comprendre si la fonction thiourée joue un rôle de protection de la matrice sPEEK pour ces différentes membranes hybrides.

Pour interpréter les résultats obtenus par vieillissement *ex situ* accéléré, nous proposons, après avoir comparé le comportement des membranes hybrides thiourées avec celui d'une membrane sPEEK Blanc, un mécanisme de décomposition des phases sol-gel HTU et TTU lorsqu'elles sont exposées au peroxyde d'hydrogène.

A. Comparaison des résultats de vieillissement des membranes hybrides thiourées avec 7 %SG

Dans les cas des membranes hybrides thiourées contenant 7 %SG, l'apparition d'une perte de masse significative (de l'ordre de 5 %) est visible à partir de 0.7 %H₂O₂ (Fig. 4.13) alors que nous avons vu précédemment qu'une perte de masse similaire apparaît dès 0.4 %H₂O₂ pour une membrane sPEEK Blanc et dès 0.2 %H₂O₂ pour une membrane hybride PTES. A 0.8 %H₂O₂. La perte de masse pour les membranes hybrides thiourées est 5 fois moins importante que pour une membrane sPEEK et 8 fois moins importante que pour une membrane hybride PTES.

Concernant la prise en eau, la membrane sPEEK surgonfle dès 0.6 %H₂O₂ puis se fragmente à partir de 1 %H₂O₂ contrairement aux membranes hybrides thiourées qui ne surgonflent pas jusqu'à 1 %H₂O₂, quelle que soit la concentration en eau oxygénée et la nature du précurseur sol-gel de type thiourée.

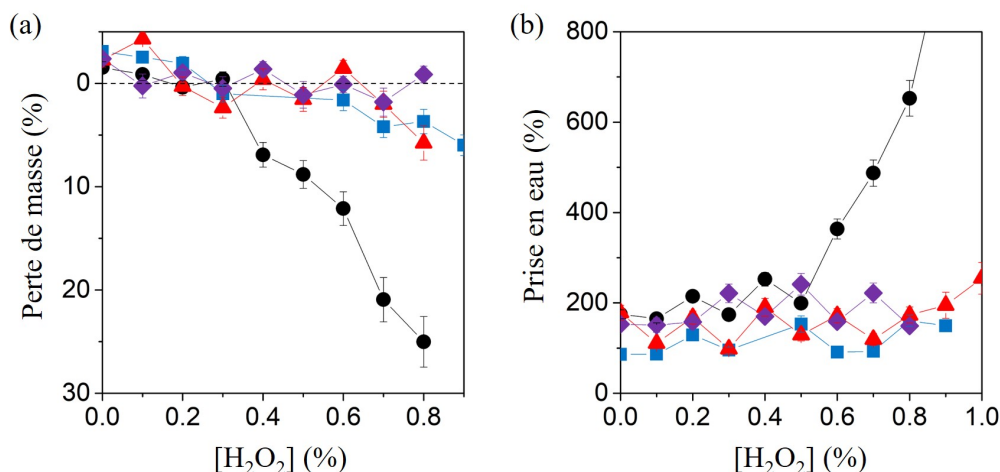


FIGURE 4.13 – Perte de masse (a) et prise en eau (b) des membranes hybrides thiourées HTU (■), TTU (▲) et 50-50 (◆) 7 %SG et d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) en fonction de la concentration en eau oxygénée de la solution de vieillissement

Ces données macroscopiques montrent que la phase SG thiourée permet de protéger la phase sPEEK jusqu'à 0.8 %H₂O₂, concentration à partir de laquelle nous observons une légère perte de masse de 5 % avec les phases sol-gel HTU et TTU (contre 25 % pour une membrane sPEEK).

Dans le cas de la membrane hybride HTU 7 %SG, nous observons l'absence de produits d'oxydation du sPEEK dans les eaux de vieillissement et dans la membrane jusqu'à 0.15 %H₂O₂ (Fig. 4.14). La matrice sPEEK est donc intégralement protégée par les fonctions thiourées de la phase sol-gel HTU.

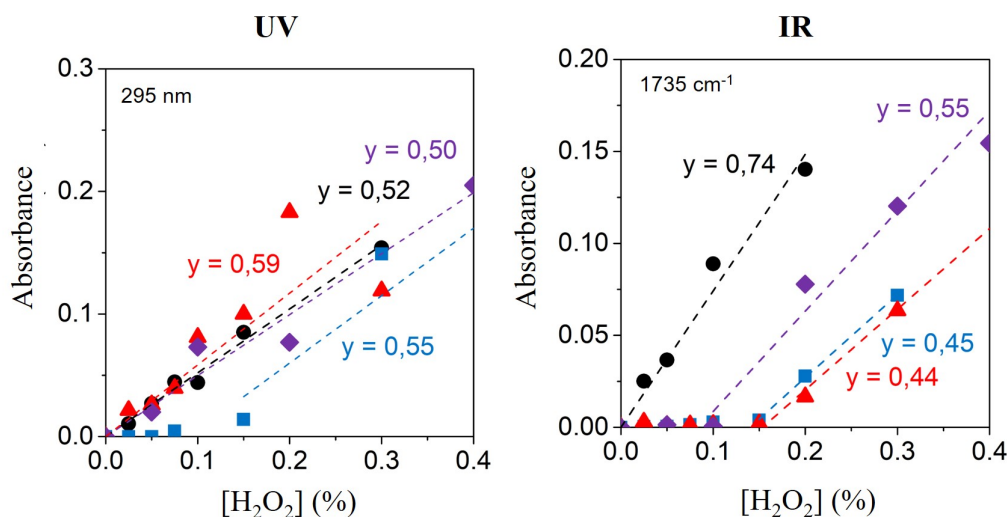


FIGURE 4.14 – Quantification des produits d'oxydation sPEEK élués dans les eaux de vieillissement par UV et dans les membranes par FTIR en transmission en fonction de la concentration en eau oxygénée. Les membranes étudiées sont : sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et hybrides HTU (■), TTU (▲) et 50-50 (◆) 7 %SG.

Pour des concentrations plus importantes (à partir de 0.2 %H₂O₂), des produits d'oxydation du sPEEK sont visibles pour les deux types de membranes, hybride HTU et sPEEK. Cependant, ils n'ont pas d'effet significatif avant 0.4 %H₂O₂ pour la membrane sPEEK et avant 0.8 %H₂O₂ pour la membrane hybride HTU. Cet écart de concentration provient de la différence de vitesse d'oxydation de la matrice sPEEK dans les deux membranes. En UV, les coefficients de dégradation sont difficilement comparables dans le cas des membranes hybrides HTU. En effet, la phase sol-gel et la phase sPEEK de la membrane hybride se dégradent simultanément ce qui peut entraîner la formation de produits répondant en UV non associés directement à la dégradation de la phase sPEEK. Cependant, le coefficient de dégradation en IR est moins important pour la membrane hybride HTU (0.45) que pour la membrane sPEEK (0.74). Cela signifie que l'oxydation de la matrice sPEEK est plus lente dans le cas de la membrane hybride HTU. La protection apportée par les fonctions thiourées est donc également efficace au-delà de la protection intégrale (pour des concentrations au-dessus de 0.15 %H₂O₂) jusqu'à 0.7 %H₂O₂.

La stabilité d'une membrane hybride TTU 7 %SG est globalement similaire à celle d'une membrane HTU 7 %SG. En IR, aucun produit d'oxydation dans la membrane n'apparaît jusqu'à 0.15 %H₂O₂. A plus forte concentration en eau oxygénée, le coefficient de dégradation dans la membrane hybride TTU est plus faible que dans le cas d'une membrane sPEEK et équivalent à celui d'une membrane hybride HTU 7 %SG. Les pentes pour les hybrides sont autour de 0.45 tandis que la pente pour une membrane sPEEK vaut 0.74 ; elle est 1,7 fois plus importante dans le cas d'une membrane sPEEK, donc la fonction thiourée limite la dégradation de la matrice sPEEK. Cette observation était attendue car les prises en sol-gel dans les deux types de membranes hybrides sont équivalentes et leur masse molaire de motif très proche (262 g/mol pour le motif HTU et 245 g/mol pour le motif TTU, **chapitre 2** section 2.4.1 B.). Par conséquent, les membranes possèdent une quantité de fonctions thiourées très similaire.

En s'intéressant maintenant à la quantification des produits d'oxydation élués dans les eaux de vieillissement en UV, nous observons l'augmentation de l'absorbance à 295 nm. Cependant, nous venons de voir qu'aucun produit d'oxydation de la matrice sPEEK n'est présent dans la membrane. Par conséquent, l'hypothèse qui peut être faite est la suivante : les produits d'oxydation visibles dans les eaux de vieillissement sont des produits qui proviennent de l'oxydation de la phase sol-gel TTU. Pour s'en convaincre, il faut s'intéresser aux mécanismes de vieillissement des phases sol-gel HTU et TTU (Fig. 4.16).

En présence d'eau oxygénée, la molécule de thiourée conduit notamment à la formation de la molécule d'urée [14] qui peut ensuite s'hydrolyser pour former de l'ammoniac et de l'acide carbamique [15] (Fig. 4.15).

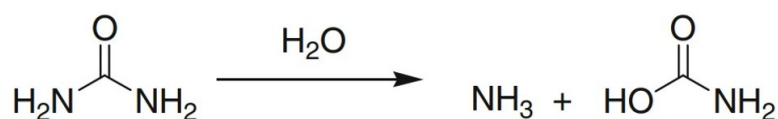


FIGURE 4.15 – Hydrolyse de la molécule d'urée [15]

Par conséquent, voici les mécanismes de dégradation que nous proposons pour les phases sol-gel HTU et TTU en présence d'eau oxygénée et en milieu aqueux :

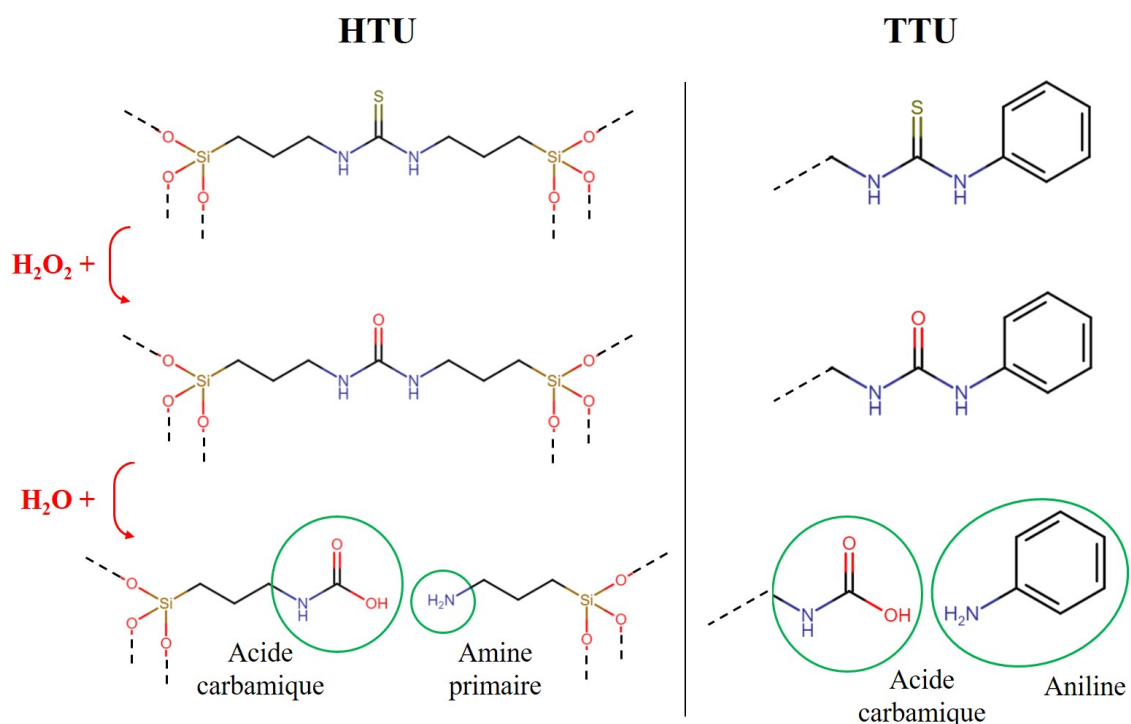


FIGURE 4.16 – Représentation semi-développée des mécanismes d'oxydation et d'hydrolyse des phases sol-gel à fonction sacrificielle thiourée

Dans le cas de ces deux précurseurs, l'oxydation et l'hydrolyse des phases conduisent à la formation d'une fonction acide carbamique (Fig. 4.16). Cet acide est identifiable sur nos spectres IR à 1700 cm^{-1} (Fig. 4.17a) [16]. Cependant, il est difficilement quantifiable à cause de la bande d'absorption très intense située à 1680 cm^{-1} propre au sPEEK.

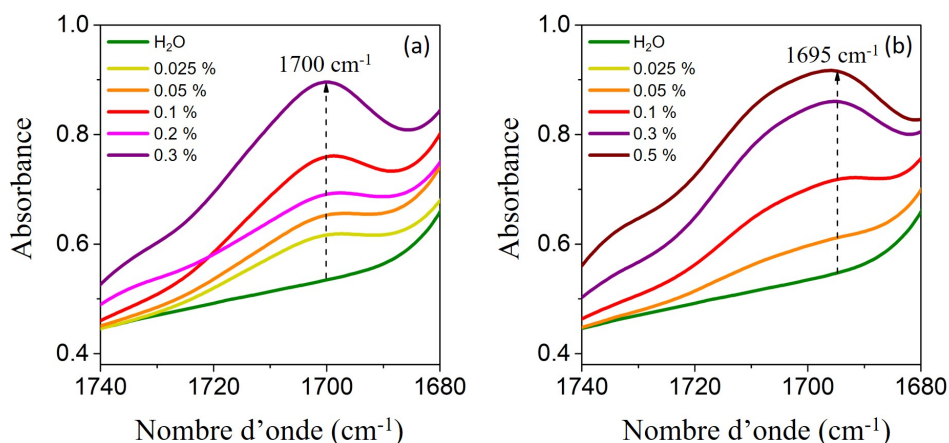


FIGURE 4.17 – Spectres IR des membranes hybrides HTU (a) et TTU (b) après exposition à différentes concentrations en eau oxygénée

L'acide carbamique s'accompagne d'une fonction amine primaire lors de la décomposition de la fonction urée. Cette amine absorbe en IR et forme deux bandes vers 3360 et 3440 cm^{-1} [17]. Cependant, les membranes sont très hydrophiles et même après séchage sous flux d'azote, elles possèdent toujours une large bande OH rendant l'amine non détectable. Dans le cas de la phase sol-gel HTU, l'amine reste accrochée au réseau tandis qu'elle se trouve sous la forme de molécules d'aniline (noyau aromatique) éluables dans le cas de la phase sol-gel TTU.

Ces molécules absorbent en UV à 230 et 280 nm (Fig. 4.18). Par conséquent, leur bande d'absorption à 280 nm engendrent un pied de bande à 295 nm et donc une augmentation de l'absorbance à cette longueur d'onde sans aucun lien avec la présence de produits d'oxydation du sPEEK.

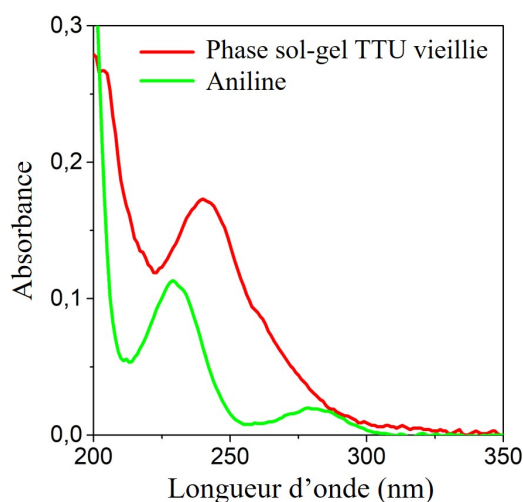


FIGURE 4.18 – Spectres UV des eaux de vieillissement d'une phase sol-gel TTU *ex situ* (rouge) et de l'aniline (vert)

Afin d'étayer l'hypothèse que les produits d'oxydation visibles dans les eaux de vieillissement proviennent bien de l'oxydation de la phase sol-gel TTU et non pas de la phase sPEEK, il est possible de déterminer théoriquement à partir de quelle concentration en eau oxygénée les fonctions thiourées contenues dans une membrane hybride TTU avec $7.5\% \text{SG}$ sont entièrement consommées.

En effet, pendant un test de vieillissement, 20 mg de cette membrane soit 1.5 mg de phase sol-gel avec des fonctions thiourées, ont été placés dans un flacon en présence de 40 mL de solution d'eau oxygénée. Cela correspond à une libération maximale de $\frac{m}{M} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{245,2} = 6,1 \cdot 10^{-6}$ mol de molécules d'aniline. Cette libération d'aniline doit s'accompagner d'une augmentation de l'absorbance dans les eaux de vieillissement (UV) de 0,24 à 295 nm ($\epsilon_{aniline} = 1585 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [18] $A = \epsilon \times C \times l = 1585 \times 1,5 \cdot 10^{-4} \times 1 = 0,24$). Cette absorbance est atteinte pour des concentrations au-delà de 0.4 %H₂O₂ (Fig. 4.14). Rappelons que pour des concentrations inférieures à 0.8 %H₂O₂, l'oxydation n'impacte pas la prise en eau de la membrane hybride TTU. De plus, aucun produit d'oxydation de la matrice sPEEK n'a été observé dans la membrane jusqu'à 0.15 %H₂O₂ donc cela tend à confirmer l'absence d'oxydation de la matrice sPEEK jusqu'à cette concentration.

A forte concentration en eau oxygénée, la majeure partie des produits du sPEEK reste dans la membrane puisque les pertes de masse ne sont significatives qu'à partir de 0.8 %H₂O₂. Ils ne sont donc pas élués instantanément lors de leur apparition dans la membrane. Par conséquent, la fonction thiourée de la phase sol-gel TTU protège la matrice sPEEK jusqu'à 0.15 %H₂O₂. L'efficacité de cette fonction est donc similaire, qu'elle soit apportée par une phase sol-gel HTU ou TTU.

Pour la membrane hybride 50-50 avec 7 %SG, un comportement similaire est retrouvé. Les fonctions thiourées apportées par la phase sol-gel 50-50 sont également capables de protéger intégralement la matrice sPEEK jusqu'à 0.1 %H₂O₂. La quantification des produits d'oxydation dans la membrane montre l'absence de produit de dégradation jusqu'à cette concentration (Fig. 4.14). Ensuite, à plus forte concentration, le coefficient de dégradation dans la membrane hybride 50-50 est plus faible que dans le cas d'une membrane sPEEK mais plus élevé que celui des membranes hybrides HTU et TTU (pente à 0.45). Deux hypothèses peuvent être faites : toutes les fonctions thiourées n'ont peut-être pas la même réactivité ou l'éluion des produits d'oxydation est peut-être moins rapide. Il n'est pas possible de choisir entre ces deux hypothèses puisque la membrane hybride 50-50 contient également une partie de phase SG oxydable en aniline. L'efficacité des fonctions thiourées portées par une phase sol-gel 50-50 reste globalement similaire à celle de ces mêmes fonctions portées par les phases sol-gel HTU et TTU.

En conclusion de cette partie, il est possible d'affirmer que l'efficacité de la fonction thiourée reste inchangée, qu'elle soit portée par une phase sol-gel HTU, TTU ou 50-50. Une prise sol-gel de 7 % massique permet une protection intégrale de la matrice sPEEK jusqu'à 0.1–0.15 % dans la solution. Aucun produit d'oxydation de la phase sPEEK n'est visible jusqu'à cette concentration et l'oxydation de la phase sol-gel n'impacte pas les propriétés macroscopiques (Fig. 4.13). Par conséquent, nous pouvons nous attendre à une meilleure durabilité de ces membranes hybrides en pile par rapport à la membrane sPEEK.

Une autre membrane de la même famille semble également pertinente car elle possède une bonne conductivité protonique, la membrane hybride TTU 18 %SG. Une telle étude est sans intérêt pour les membranes hybrides HTU à plus haute prise sol-gel car une chute significative de la prise en eau et par conséquent de la conductivité protonique, les rendent inadaptés pour une utilisation en PEMFC. La suite portera donc sur l'impact de la quantité de phase sol-gel TTU sur la stabilisation de la phase sPEEK.

B. Impact de la prise sol-gel dans les membranes hybrides TTU sur la stabilisation

Les résultats de vieillissement *ex situ* accéléré des membranes hybrides TTU 7 %SG et 18 %SG sont comparés dans cette partie.

L'évolution de la perte de masse et de la prise en eau des membranes en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène est représentée sur la Figure 4.19. Nous observons une perte de masse significative (de l'ordre de 5 %) pour une concentration plus faible en eau oxygénée (0.6 %H₂O₂) pour les membranes TTU 18 %SG que pour une membrane TTU 7 %SG (0.8 %H₂O₂). Elle survient tout de même pour une concentration plus élevée que pour une membrane sPEEK (0.4 %H₂O₂). Cette perte de masse peut être liée soit à une oxydation prématurée de la matrice sPEEK soit à celle de la phase sol-gel.

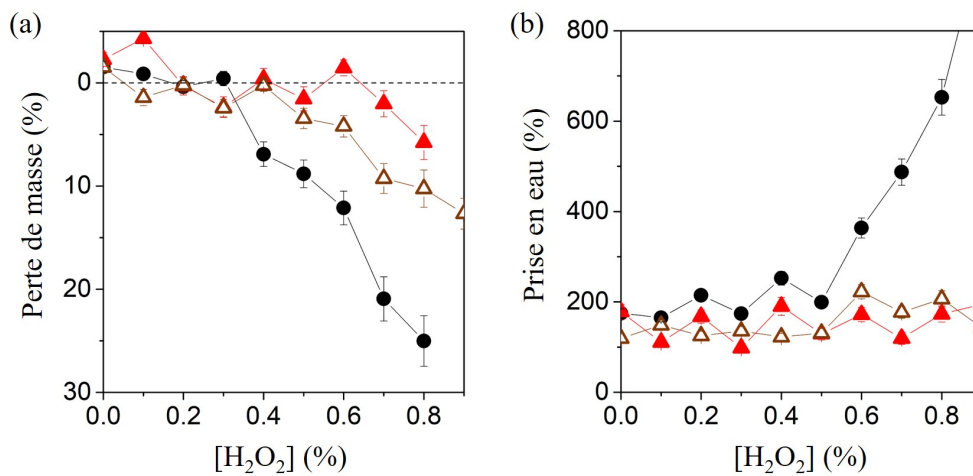


FIGURE 4.19 – Perte de masse (a) et prise en eau (b) des membranes hybrides TTU 7 %SG (▲) et 18 %SG (△) et d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) en fonction de la concentration en eau oxygénée de la solution de vieillissement

Concernant les prises en eau, le comportement d'une membrane hybride TTU 18 %SG est similaire à celui d'une membrane TTU 7 %SG. C'est-à-dire qu'aucune augmentation de la prise en eau n'est observée jusqu'à 1 %H₂O₂ pour ces membranes hybrides et est équivalente quelle que soit la quantité de phase sol-gel thiourée. Les pertes de masse liées à l'éluion d'aniline ne modifient pas l'hydrophilie de la membrane puisqu'elles n'engendrent pas de prise en eau excessive. La protection de la matrice de sPEEK permet de limiter l'impact du vieillissement sur les propriétés macroscopiques jusqu'à 0.6 %H₂O₂ pour la membrane hybride TTU 18 %SG et jusqu'à 0.8 %H₂O₂ pour la membrane hybride TTU 7 %SG.

La quantification des produits d'oxydation du sPEEK dans les membranes hybrides TTU montre l'absence de produits de dégradation jusqu'à 0.15 %H₂O₂ pour la membrane hybride TTU 7 %SG et jusqu'à 0.075 %H₂O₂ pour la membrane hybride TTU 18 %SG. Cela est surprenant puisqu'une membrane hybride TTU 18 %SG possède plus de deux fois plus de fonctions thiourées qu'une membrane hybride TTU 7 %SG. En théorie, elle devrait donc être en mesure de protéger la phase sPEEK jusqu'à une concentration en eau oxygénée plus importante.

Or, la variation d'épaisseur d'une membrane hybride TTU 18 %SG ($G_{\text{épaisseur}} = 45 \%$) est deux fois plus faible que celle d'une membrane hybride TTU 7 %SG ($G_{\text{épaisseur}} = 100 \%$) pour une prise en eau relativement similaires ($180 \pm 22 \%$ et $160 \pm 25 \%$). Par conséquent, le gonflement latéral de d'une membrane hybride TTU 18 %SG est deux fois plus important que celui d'une membrane hybride TTU 7 %SG. La surface exposée au peroxyde d'hydrogène dans le cas d'une membrane hybride TTU 18 %SG est donc deux fois plus grande et cela permet d'expliquer pourquoi la matrice sPEEK de cette membrane voit sa protection intégrale réduite à une concentration en eau oxygénée deux fois moins importante.

A des concentrations au-delà de la protection intégrale, les coefficients de dégradation dans les membranes pour les deux membranes hybrides TTU sont inférieurs à celui du sPEEK (0.44 pour 7 %, 0.31 pour 18 %SG contre 0.74 pour le sPEEK). Par conséquent, la dégradation de la matrice sPEEK dans ces membranes hybrides est ralentie. Une protection secondaire est donc effectivement efficace. Dans le cas d'une membrane hybride TTU avec 18 %SG, cette protection secondaire est plus efficace que dans le cas d'une membrane hybride TTU avec 7 %SG ; ce qui est cohérent puisque 2,5 fois plus de fonctions thiourées sont disponibles dans la membrane avec 18 %SG.

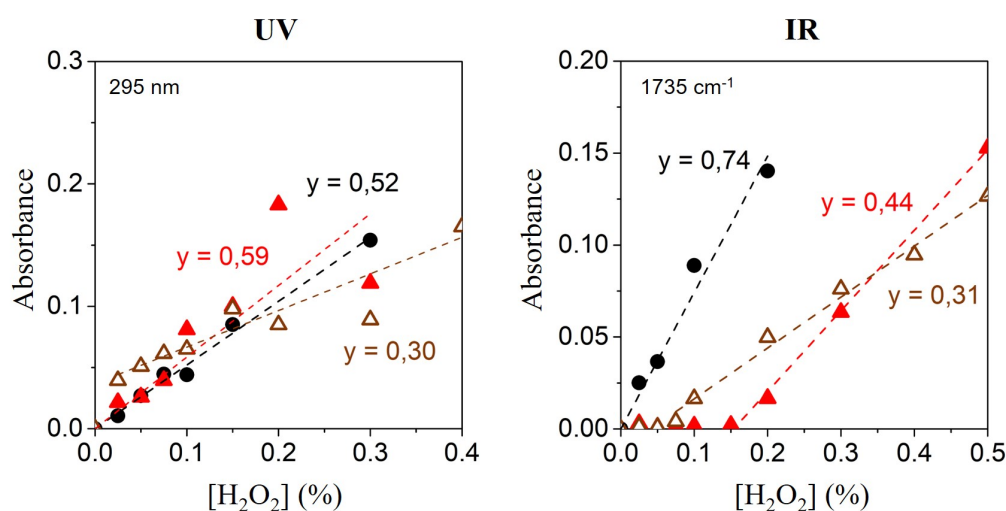


FIGURE 4.20 – Quantification des produits d'oxydation sPEEK élués dans les eaux de vieillissement par UV et dans les membranes par FTIR en transmission en fonction de la concentration en eau oxygénée. Les membranes étudiées sont : sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et hybrides TTU 7 %SG (▲) et 18 %SG (△)

La différence de concentration en produits de dégradation dans les eaux de vieillissement jusqu'à 0.075 %H₂O₂ pour les deux membranes hybrides TTU est probablement liée à une différence d'élué des molécules d'aniline entre ces deux membranes. En effet, l'absorbance en UV est environ 2 fois plus importante dans le cas d'une membrane avec 18 %SG par rapport à une membrane avec seulement 7 %SG. Par exemple, à 0.05 %H₂O₂, l'absorbance pour une membrane hybride TTU 18 %SG est de 0,051 contre 0,026 pour une membrane hybride TTU 7 %SG. La consommation de l'aniline dans la membrane hybride TTU 18 %SG étant plus rapide car la surface de la membrane exposée au vieillissement est plus grande, il est normal d'avoir une absorbance plus importante si l'aniline formée est élue. Pour appuyer cette hypothèse, il faudrait pouvoir être capable de quantifier les molécules d'aniline dans les membranes hybrides par IR (bande d'absorption à 1700 cm⁻¹) mais cette approche est périlleuse à cause de la forte absorption de la bande à 1665 cm⁻¹ expliquée dans la section 4.1.2 **B. 4.4**.

Les membranes hybrides TTU 7 %SG et 18 %SG sont toutes les deux efficaces pour protéger la matrice sPEEK. Avec 7 % de sol-gel TTU, les fonctions thiourées protègent la matrice de sPEEK intégralement jusqu'à une concentration de 0.15 %H₂O₂. Cependant, 18 % sol-gel TTU apporte une protection secondaire plus importante que 7 %SG car la quantité de fonctions thiourées dans cette membrane est 2,5 fois plus importante. Cependant, la plus grande surface exposée dans le cas de la membrane avec 18 %SG rend la protection intégrale moins efficace par rapport à 7 %SG. Ces deux membranes devraient avoir une meilleure durabilité en pile que la membrane sPEEK.

Résumé des vieillissements des membranes hybrides à fonctions thiourées

Pour résumer, les phases sol-gel thiourées s'oxydent et s'hydrolysent en acides carbamiques qui répondent à 1700 cm⁻¹ en IR. Elles libèrent également de l'amine primaire qui dans le cas d'une phase sol-gel TTU forme de l'aniline. Le signal de ces molécules éluées se retrouve dans les eaux de vieillissement à 280 nm.

Il est possible d'affirmer que l'efficacité de la fonction thiourée reste inchangée quelle que soit la nature du précurseur sol-gel (HTU, TTU ou 50-50). Une protection intégrale de la matrice sPEEK est visible jusqu'à une concentration en peroxyde d'hydrogène de 0.15 % dans la solution de vieillissement pour ces membranes hybrides avec 7 %SG. Celle-ci est ensuite suivie à plus forte concentration en eau oxygénée par une protection secondaire (le coefficient de dégradation du sPEEK dans les membranes hybrides thiourées est moins important que celui d'une membrane de sPEEK).

Une membrane hybride TTU 18 %SG assure une protection intégrale de la matrice sPEEK deux fois moins importante qu'une membrane hybride TTU 7 %SG car la surface exposée aux oxydants suite au gonflement est deux fois plus élevée. Cependant, la protection secondaire apportée par 18 %SG est meilleure que pour 7 %SG car la quantité de fonctions thiourées disponibles est 2,5 fois plus importante.

Nous pouvons donc supposer que toutes ces membranes hybrides devraient avoir une meilleure durabilité en pile par rapport à une membrane sPEEK.

4.2.4 MEMBRANE HYBRIDE À FONCTION PHÉNOL

Comme expliqué dans la section 2.5 du **chapitre 2**, pour réaliser des membranes hybrides phénol, les membranes sPEEK sont imprégnées avec le précurseur sol-gel phénol dans des solutions hydroalcooliques (90 %EtOH). Le comportement d'une membrane hybride phénol vis-à-vis du vieillissement sera donc comparé à celui d'une membrane sPEEK Blanc 90 %EtOH. Par ailleurs, afin de pouvoir comparer le vieillissement d'une membrane hybride phénol aux autres membranes, nous ferons également le parallèle avec le vieillissement d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH car nous avons vu que les traitements du protocole d'hybridation influent sur la morphologie des membranes sPEEK (**chapitre 3** section 3.2 A.).

Tout d'abord, comparons le vieillissement de la membrane sPEEK Blanc 90 %EtOH à celui d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (Fig. 4.21). A partir de 0.3 %H₂O₂, la perte de masse pour la membrane sPEEK Blanc 90 %EtOH devient très importante par rapport à celle d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH. De plus, la membrane devient tellement fragile qu'il n'est plus possible de mesurer sa masse après séchage sous flux d'azote (perte de fragments). La prise en eau pour une membrane sPEEK Blanc 90 %EtOH est par contre deux fois moins

importante que pour une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH. La prise en eau reste constante jusqu'à 0.4 %H₂O₂ avant la fragmentation de la membrane sans même passer par une étape de séchage. La membrane sPEEK Blanc 90 %EtOH a donc un comportement très différent d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH. Ces propriétés macroscopiques sont moins bonnes et son vieillissement *ex situ* beaucoup plus rapide. La différence de propriétés peut venir du fait qu'une membrane sPEEK Blanc 90 %EtOH a une épaisseur deux fois moins importante qu'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH à l'état gonflé, respectivement 20 μm et 39 μm, donc le rapport surface/volume, deux fois plus important pour une membrane sPEEK 90 %EtOH peut expliquer ce vieillissement plus rapide.

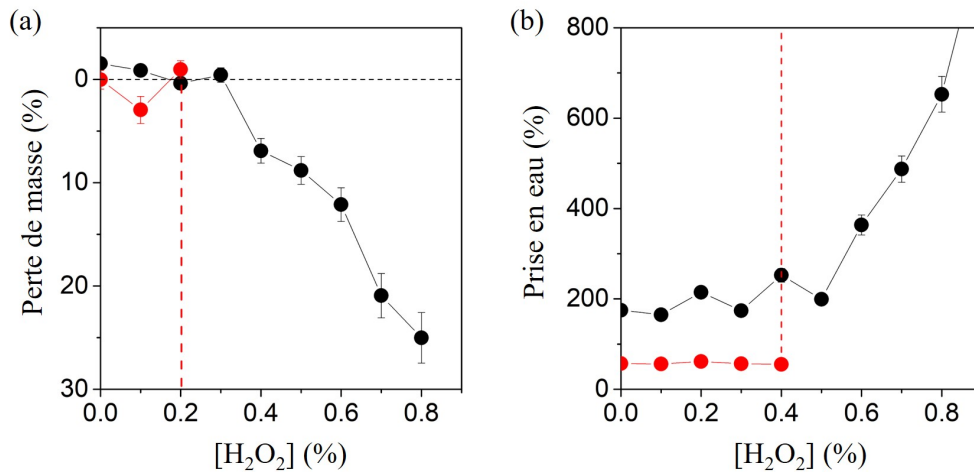


FIGURE 4.21 – Perte de masse (a) et prise en eau (b) d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et d'une membrane sPEEK Blanc 90 %EtOH (●) en fonction de la concentration en eau oxygénée de la solution de vieillissement

La Figure 4.22 présente la concentration en produits de dégradation du sPEEK dans les membranes sPEEK Blanc 36 %EtOH et 90 %EtOH et dans leurs eaux de vieillissement.

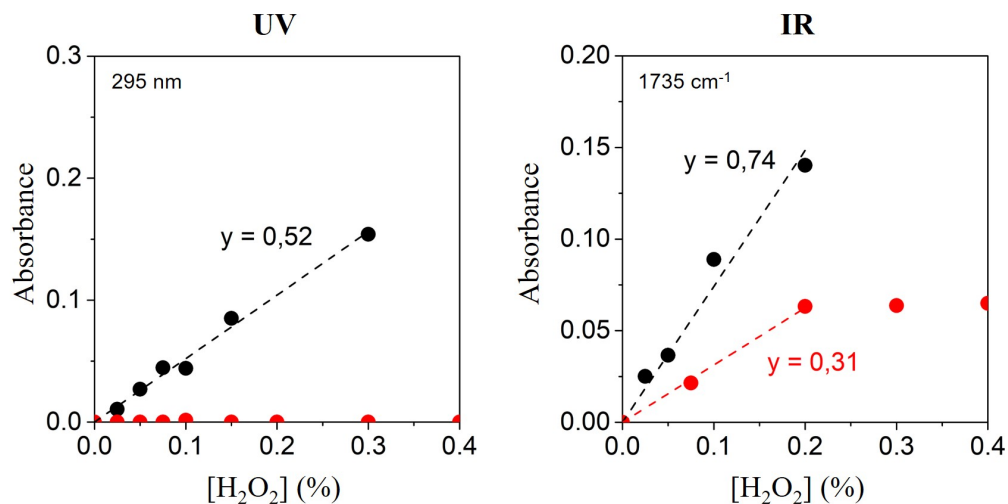


FIGURE 4.22 – Quantification des produits d'oxydation sPEEK élués dans les eaux de vieillissement par UV et dans les membranes par FTIR en transmission en fonction de la concentration en eau oxygénée. Les membranes étudiées sont : sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et sPEEK Blanc 90 %EtOH (●)

Pour une membrane sPEEK Blanc 90 %EtOH, aucun produit d'oxydation n'est détecté dans les eaux de vieillissement avant sa fragmentation. Nous pouvons supposer que la faible prise en eau ne permet pas aux produits de dégradation d'être élués. Ils restent dans la membrane et sont 2,5 fois moins nombreux que pour une membrane sPEEK 36 %EtOH (coefficient de dégradation de 0,31 contre 0,74) mais semblent en nombre suffisant pour créer des coupures de chaîne dans la membrane sPEEK 90 %EtOH et la fragmenter en solution dès 0.5 %H₂O₂. La différence de morphologie de ces membranes (**chapitre 3** section 3.2 **A.**, distribution de tailles de canaux ioniques plus importante dans le cas d'une membrane sPEEK Blanc 90 %EtOH) pourrait justifier la différence visible lors des vieillissements. La membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH étant la plus durable, les résultats obtenus pour la membrane hybride phénol seront comparés uniquement avec celle-ci.

Pour une membrane hybride phénol homogène comprenant 11 % de sol-gel, la membrane fait 16 μm d'épaisseur. L'apparition d'une perte de masse significative (de l'ordre de 5–10 %) est visible à partir de 0.7 %H₂O₂ contre 0.4 %H₂O₂ pour la membrane sPEEK 36 %EtOH (Fig. 4.23). La membrane hybride phénol voit sa prise en eau augmenter légèrement à 0.9 %H₂O₂ alors que la membrane sPEEK surgonfle pour des concentrations moins importantes (0.6 %H₂O₂). Les propriétés macroscopiques de la membrane hybride phénol 11 %SG ne semblent donc pas affectées par la présence d'eau oxygénée jusqu'à une concentration de 0.7 %H₂O₂ dans la solution de vieillissement.

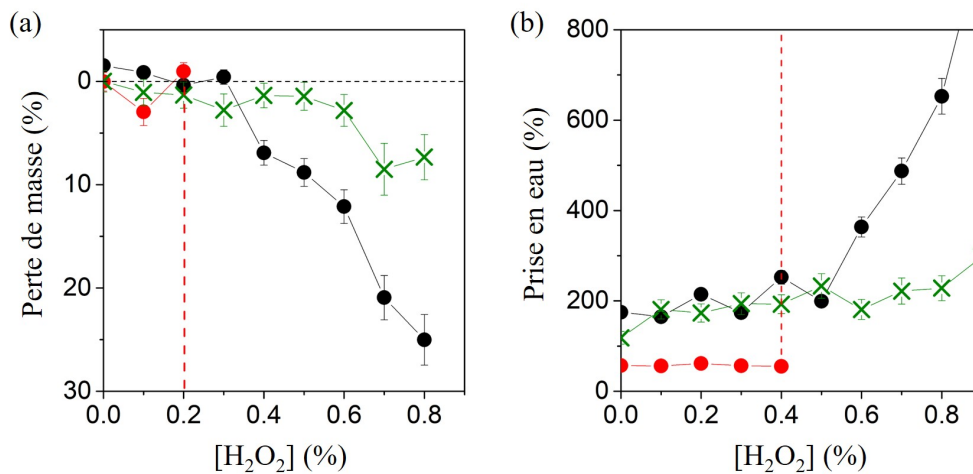


FIGURE 4.23 – Perte de masse (a) et prise en eau (b) d'une membrane hybride phénol 11 %SG (X) ainsi que d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et d'une membrane sPEEK Blanc 90 %EtOH (●) en fonction de la concentration en eau oxygénée de la solution de vieillissement

Le coefficient de dégradation des membranes hybrides phénol dans les eaux de vieillissement (UV) semble similaire à celui d'une membrane sPEEK 36 %EtOH (Fig. 4.24).

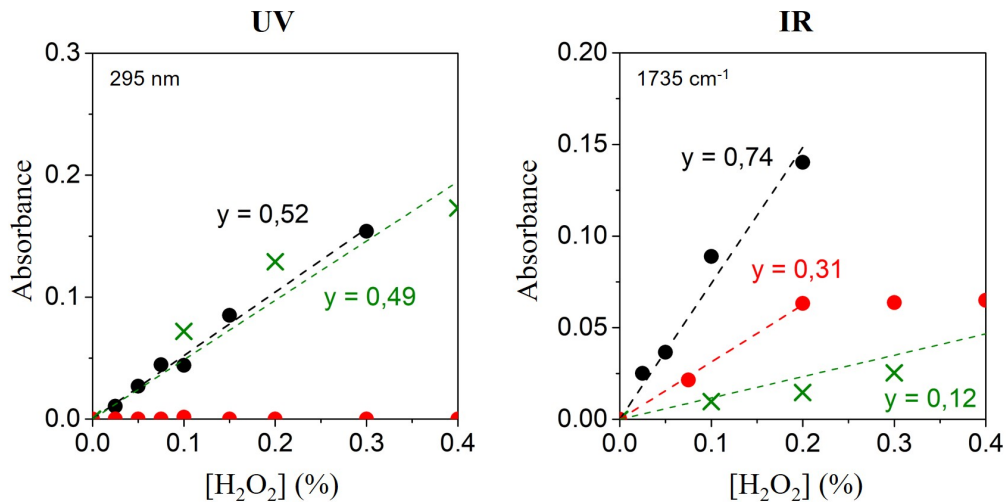


FIGURE 4.24 – Quantification des produits d’oxydation sPEEK élués dans les eaux de vieillissement par UV et dans les membranes par FTIR en transmission en fonction de la concentration en eau oxygénée. Les membranes étudiées sont : sPEEK Blanc 36 %EtOH (●), sPEEK Blanc 90 %EtOH (●) et hybride phénol 11 %SG (X).

Cependant en présence d’eau oxygénée, les phénols s’oxydent et forment des benzoquinones (**chapitre 2** section 2.4.1 C.) qui absorbent en UV autour de 240 et de 290 nm [19] et engendrent donc un pied de bande à 295 nm (comme l’aniline vu précédemment pour les membranes hybrides TTU). L’absorbance en UV observée dans les eaux de vieillissement peut donc provenir des produits d’oxydation du sPEEK et/ou des produits d’oxydation de la phase SG phénol. Cette analyse UV n’est donc pas la plus pertinente pour ce système puisque les produits de dégradation du sPEEK dans les eaux de vieillissement ne peuvent être dissociés de ceux de la phase sol-gel. Il faut donc s’intéresser aux produits dans la membrane (IR). Sachant que la perte de masse est négligeable, nous pouvons supposer que l’essentiel de l’information se trouve dans celle-ci.

Le coefficient de dégradation dans la membrane hybride phénol 11 %SG est 6,2 fois plus faible que celui dans une membrane sPEEK 36 %EtOH. De ce fait, nous pouvons émettre l’hypothèse que la phase SG à fonctions phénoliques protège partiellement la matrice sPEEK car l’absorbance en UV est similaire entre la membrane sPEEK et la membrane hybride phénol.

La fonction phénol encombrée apportée par ce précurseur semble donc efficace pour ralentir l’oxydation de la matrice de sPEEK. Bien qu’elle ne permette pas d’obtenir une protection intégrale du sPEEK, la membrane hybride phénol 11 %SG devrait avoir une meilleure durabilité en pile qu’une membrane sPEEK.

4.2.5 MEMBRANE HYBRIDE AVEC CÉRIUM DANS LE RÉSEAU SILANE

Le vieillissement *ex situ* a été réalisé sur une membrane hybride TMOS-Ce comportant 7 % de phase sol-gel/cérium avec 1.3 % de cérium. Les résultats obtenus sont comparés à ceux d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (Fig. 4.25).

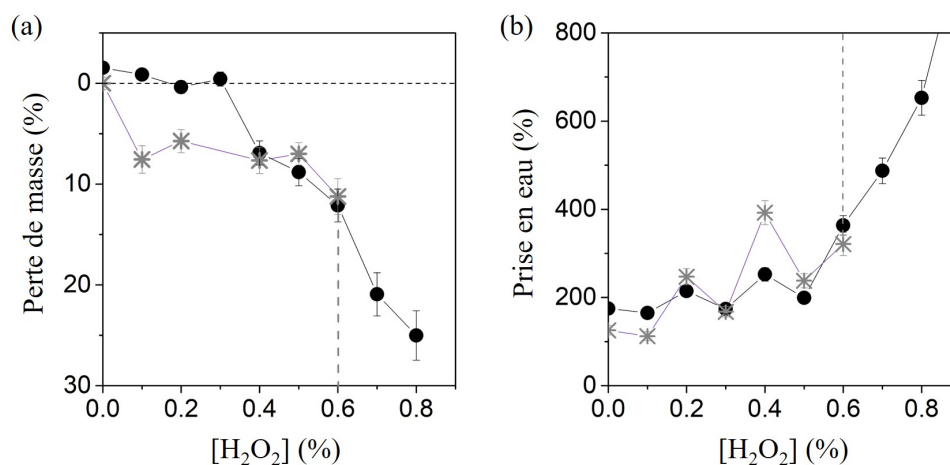


FIGURE 4.25 – Perte de masse (a) et prise en eau (b) d'une membrane hybride TMOS-Ce 7 %SG (✱) et d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) en fonction de la concentration en eau oxygénée de la solution de vieillissement

Des pertes de masse significatives, de l'ordre de 5 à 10 %, sont visibles dès 0.1 %H₂O₂ pour la membrane hybride TMOS-Ce 7 %SG contre 0.4 %H₂O₂ pour la membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH. La perte de masse pour la membrane hybride TMOS-Ce reste autour de 5–10 % jusqu'à 0.6 %H₂O₂ avant que la membrane ne devienne trop fragile pour être mesurée. Cependant, la perte de masse plus conséquente à faible concentration en eaux oxygénée pour la membrane hybride TMOS-Ce 7 %SG n'impacte pas sa prise en eau puisqu'elle est très similaire à celle d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH jusqu'à 0.6 %H₂O₂. Au-delà de 0.6 %H₂O₂, la membrane hybride TMOS-Ce se fragmente.

Par conséquent, l'hypothèse est la suivante : la perte de masse à faible concentration en eau oxygénée provient de l'élution de cérium ou de phase sol-gel dans les eaux de vieillissement puisqu'elle n'impacte pas la prise en eau de la membrane hybride TMOS-Ce 7 %SG.

Cependant, la membrane hybride TMOS-Cérium étudiée comporte seulement 1.3 % de cérium. Par conséquent, si la perte de masse était liée uniquement à l'élution de cérium dans les eaux de vieillissement, elle devrait être bien plus faible voire non quantifiable (incertitude de mesure). La perte de masse ne provient donc pas uniquement de l'élution du cérium. Elle peut également être due à l'élution d'une partie de la phase sol-gel TMOS mal condensée ou à l'élution de produits d'oxydation de la phase sPEEK dans les eaux de vieillissement.

En effet, le coefficient de dégradation en UV est 1,7 fois plus élevé pour une membrane hybride TMOS-Ce par rapport à une membrane sPEEK (Fig. 4.26). Par conséquent, beaucoup plus de produits d'oxydation sont présents dans les eaux de vieillissement. Cela est en accord avec la plus grande perte de masse mesurée pour cette membrane. Plusieurs hypothèses peuvent être faites : l'absorbance du cérium élué dans les eaux de vieillissement a une forte réponse en UV créant cette différence d'absorption, le cérium ne protège pas la matrice sPEEK de la membrane hybride, la phase sol-gel TMOS s'élué et engendre une grande porosité de la membrane sPEEK l'exposant plus aux oxydants ou la voie d'insertion du cérium ne lui permet pas de protéger la membrane sPEEK.

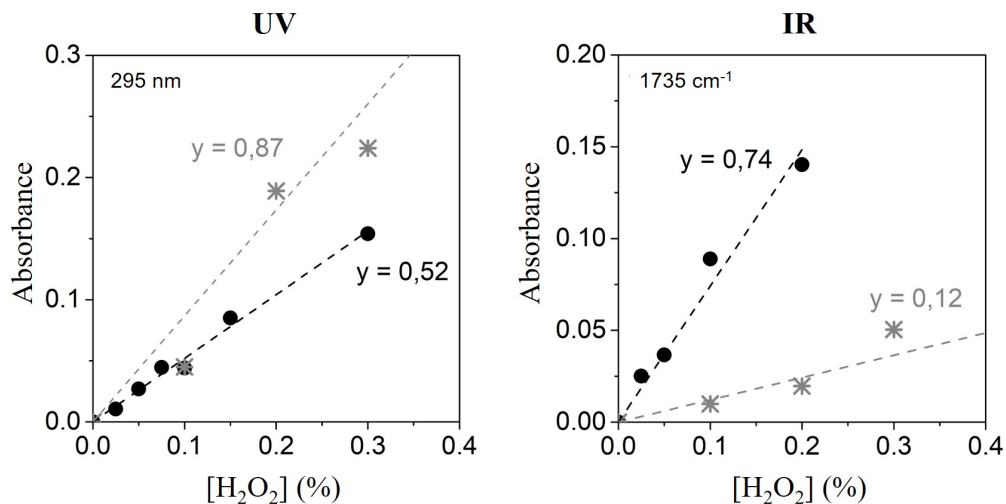


FIGURE 4.26 – Quantification des produits d'oxydation sPEEK élués dans les eaux de vieillissement par UV et dans les membranes par FTIR en transmission en fonction de la concentration en eau oxygénée. Les membranes étudiées sont : sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et hybride TMOS-Ce 7 %SG (✱)

Dans le cas où tout le cérium serait élué dans les eaux de vieillissement, l'absorbance maximale théorique devrait atteindre 0,034. En effet, en supposant un taux d'insertion du cérium de 100 %, 0,26 mg de cérium pourraient s'élué si l'échantillon de membrane fait 20 mg, soit une concentration dans 40 mL de solution de vieillissement de : $C = \frac{m_{Ce}}{V} = \frac{0,26 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-3}} = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$, autrement dit : $C = \frac{6,5 \cdot 10^{-3}}{140} = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ moles de Ce/L}$. Le coefficient d'extinction molaire du cérium à $\lambda = 295 \text{ nm}$ est de $\epsilon = 729 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [20, 21]. L'absorbance théorique si tout le cérium est élué vaut alors : $A = \epsilon \times C \times l = 729 \times 4,6 \cdot 10^{-5} = 0,034$

Cette valeur d'absorbance semble déjà atteinte à 0,1 %H₂O₂ en UV et des produits d'oxydation propres à la matrice sPEEK sont visibles dans la membrane hybride TMOS-Ce 7 %SG en FTIR à cette concentration. Par conséquent, les produits visibles en UV viennent à la fois des produits d'oxydation de la matrice sPEEK et du cérium. La quantité de cérium dans la membrane hybride ne semble donc pas suffisante pour protéger la matrice sPEEK ou la voie d'insertion du cérium ne permet pas une bonne disponibilité du Ce³⁺.

Dans la littérature, il a été montré que 2 à 3 mg d'oxydes de cérium sont suffisants pour protéger 100 mg de Nafion sans altérer de manière trop importante les propriétés de conduction protonique de la membrane [22]. Dans notre cas, nous utilisons des nitrates de cérium et la quantité insérée est presque deux fois plus faible, ce qui peut justifier que la matrice sPEEK

n'est pas protégée. Cependant, un léger effet de stabilisation devrait être observé car la quantité de cérium insérée est seulement deux fois inférieure à celle de l'étude. Il faut cependant nuancer cette comparaison car le Nafion résiste beaucoup mieux aux attaques oxydantes que le sPEEK.

Pour nos membranes hybrides TMOS-Ce, nous observons plutôt un effet pro-dégradant de la phase sol-gel TMOS-Ce sur la matrice sPEEK car les propriétés macroscopiques sont moins bonnes et la concentration en produits de dégradation du sPEEK est plus importante pour une membrane hybride TMOS-Ce que pour une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH. De ce fait, nous pouvons penser que soit la membrane est plus exposée aux oxydants à cause de l'éluion de la phase sol-gel non condensée, soit la voie d'insertion du cérium n'est pas optimale pour conserver qu'il puisse conserver une bonne réactivité dans la membrane. Il faudrait donc tester une des deux autres méthodes proposées dans la section 2.4.2 du **chapitre 2**, à savoir : l'insertion de nanoparticules de CeO₂ piégées dans le réseau sol-gel ou l'insertion de cérium sous forme de complexe chélaté.

Compte tenu des résultats des tests de vieillissement *ex situ*, les membranes les plus prometteuses pour une amélioration de la durabilité des membranes pour l'application pile à combustible semblent donc être les membranes thiols (SHtri), phénol et thiourées.

11 % de phase sol-gel porteuse de fonctions phénoliques permettent la protection du sPEEK lorsque celle-ci est bien distribuée dans la matrice, ce qui n'est pas systématique. Les membranes SHtri avec 8 %SG sont également très efficaces mais ne permettent pas la protection intégrale de la matrice sPEEK même pour de faibles concentrations en peroxyde d'hydrogène, contrairement aux membranes hybrides thiourées. En effet, quel que soit le précurseur d'insertion des fonctions thiourées (HTU ou TTU), l'efficacité reste la même avec une protection intégrale de la matrice sPEEK jusqu'à 0.15 %H₂O₂ dans la solution de vieillissement puis une protection secondaire jusqu'à 0.7 %H₂O₂.

Ces membranes hybrides sont très prometteuses mais les tests de vieillissement *ex situ* accéléré qu'elles ont subi ne prennent pas en compte le vieillissement physique des membranes qui se produit en pile par les cycles de gonflement (hydratation)/dégonflement (assèchement) induit par les cycles marche/arrêt. C'est pour cela que des tests de vieillissement longue durée ont été réalisés en pile par Meriem Daoudi au laboratoire LEMTA à Nancy afin de pouvoir comparer nos résultats dans le cadre du projet ANR.

4.3 VIEILLISSEMENT LONGUE DURÉE DES MEMBRANES HYBRIDES EN PILE

4.3.1 DESCRIPTION DU PROTOCOLE DE VIEILLISSEMENT EN PILE

Les tests de vieillissement longue durée sollicitent la membrane par la répétition de deux types de contrainte : chimiques (générées à travers des séquences d'OCV) et mécaniques (par les cyclages en humidité relative : gonflement-dégonflement de la membrane). Ces contraintes ont pour objectif de reproduire les conditions de stress réelles de fonctionnement en pile.

Le protocole de dégradation utilisé par Meriem Daoudi est inspiré de celui présenté par Touhami et al. [23, 24], légèrement modifié pour accentuer la dégradation de la membrane. Il repose sur deux séquences.

La première séquence consiste à réaliser des cycles en potentiel et hydratation de la membrane. Tout d'abord, la membrane est maintenue trois secondes à une densité de courant élevée, soit une tension de 0,5-0,53V qui est déterminée à partir de la courbe de polarisation mesurée à l'état initial (**chapitre 2** section 3.1.4 **B.**), puis la membrane est conservée deux secondes à l'OCV. Cette séquence est répétée 9 fois (soit un total de 45 secondes) et permet l'hydratation de la membrane à forte densité de courant. A l'OCV, la diminution d'humidité dans la membrane est considérée comme négligeable (seulement deux secondes à l'OVC) mais contribue légèrement à la dégradation chimique de la membrane (18 secondes à l'OCV au total).

La seconde séquence repose sur le maintien de la membrane à l'OCV pendant 15 secondes. Elle permet l'assèchement de la membrane (les gaz sont à fort débit avec seulement 50 %HR) et sa dégradation chimique. La déshydratation à l'OCV a été confirmée par la présence d'une chute temporaire de tension de la cellule.

Un cycle total représente donc 60 secondes (Fig. 4.27).

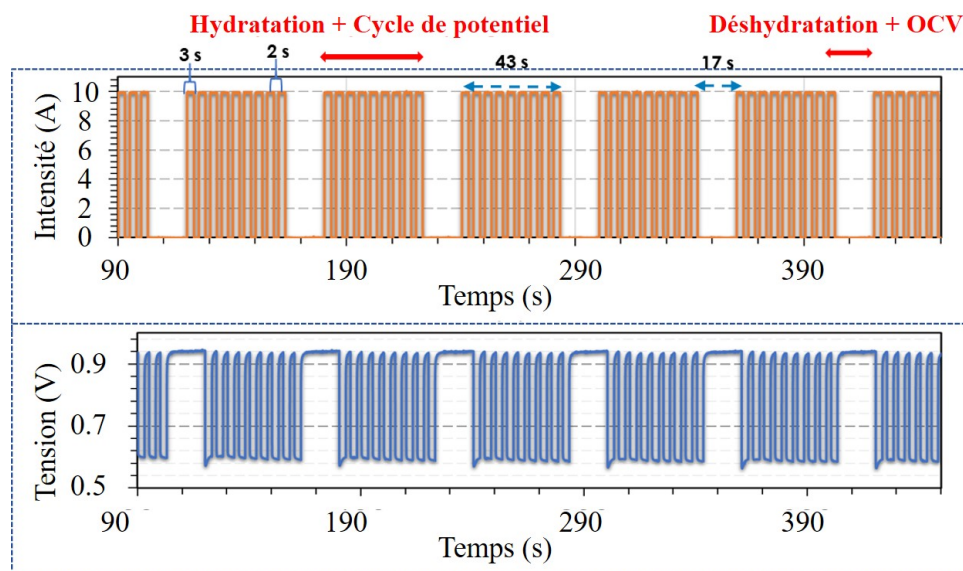


FIGURE 4.27 – Profils de courant et de tension durant plusieurs cycles de test de dégradation accéléré : chaque cycle est constitué d'une phase d'hydratation (alternance entre 3 secondes à haut courant et 2 secondes à l'OCV) et une étape de 17 secondes à l'OCV. La durée totale d'un cycle est égale à 60 secondes.

Ce protocole est appliqué sur plusieurs dizaines voire centaines d'heures pour avoir un impact significatif sur les membranes.

Les tests de vieillissement longue durée se résument donc par : un conditionnement de l'assemblage membrane-électrode, une mesure de performance à l'état initial (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance, voltampérométrie cyclique et courant de perméation d'hydrogène à l'anode et à la cathode), la succession des deux séquences décrites ci-dessus pour une période de 24 h et une caractérisation des performances. Si le courant de perméation d'hydrogène est inférieur à 50 mA/cm^2 , le test est renouvelé. Cette valeur limite correspond à un état de dégradation avancé de la membrane car les performances de la cellule s'effondrent.

4.3.2 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les performances des membranes sont relevées toutes les 24 h pendant le test de vieillissement accéléré à 0.5 A/cm^2 et à 1 A/cm^2 (Fig. 4.28).

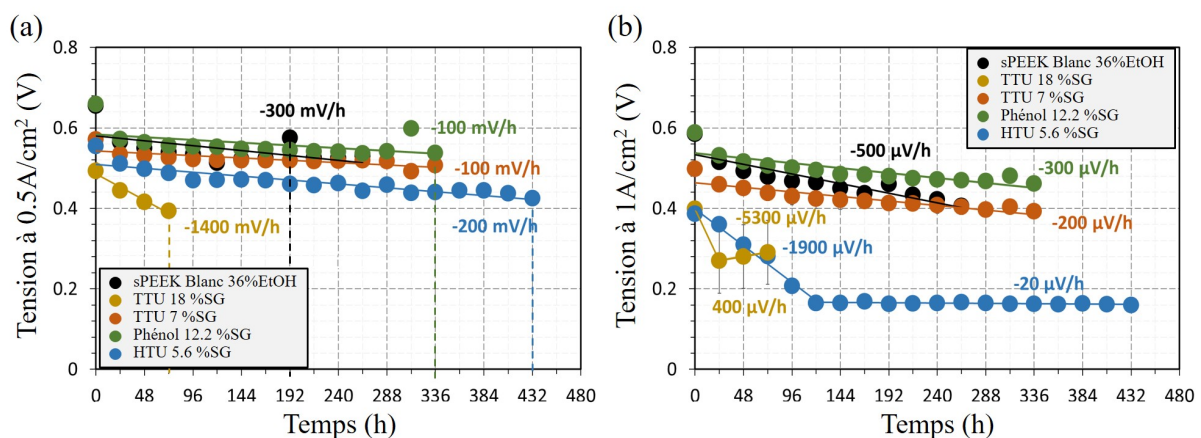


FIGURE 4.28 – Évolution des performances en pile à une tension de (a) 0.5 A/cm^2 et de (b) 1 A/cm^2 , valeurs obtenues sur les courbes de polarisation.

Les tests de vieillissement en pile montrent que les phases sol-gel réactives (HTU et TTU 7 %SG, et phénol 11 %SG) améliorent la durabilité des membranes sPEEK (nombre d'heures de fonctionnement en pile plus important pour les hybrides). Par contre, la durabilité est dégradée pour une membrane avec 18 %SG TTU (seulement 72 h contre 192 h pour une membrane sPEEK). La plus haute durabilité est attribuée à la membrane hybride HTU 6 %SG pendant 432 h contre 192 h pour une membrane sPEEK. Les membranes hybrides TTU 7 %SG et phénol 12 %SG tiennent pendant 336 h alors qu'une membrane hybride TTU 18 %SG voit sa durabilité réduite à 72 h.

Les performances en pile se dégradent au cours du test de vieillissement et plus particulièrement à haute tension. Par exemple, les performances en pile d'une membrane sPEEK vont chuter de 300 mV/h sur 192 h à 0.5 A/cm^2 tandis qu'elles vont diminuer de 500 $\mu\text{V/h}$ à 1 A/cm^2 sur la même durée. La chute de performance la plus importante (-1400 mV/h) est observée pour la membrane hybride TTU 18 %SG à 0.5 A/cm^2 . La membrane hybride HTU 6 %SG va voir ses performances décroître de 200 mV/h et les membranes hybrides TTU 7 %SG et phénol 12 %SG de 100 mV/h à 0.5 A/cm^2 . A 1 A/cm^2 , la plus forte chute de performance est toujours attribuée à la membrane hybride TTU 18 %SG ($-5300 \mu\text{V/h}$). Les pertes de performances pour les hybrides TTU 7 %SG et phénol 12 %SG restent relativement similaires, respectivement

–200 $\mu\text{V/h}$ et –300 $\mu\text{V/h}$. Cependant, nous observons une chute importante des performances (–190 $\mu\text{V/h}$) sur les premières 120 h de fonctionnement pour une membrane hybride HTU 6 %SG puis une stabilisation des performances jusqu’à 432 h.

Cette chute de performance semble être liée à l’évolution de la résistance haute fréquence des membranes qui augmente pendant le test de vieillissement en pile (Fig. 4.29).

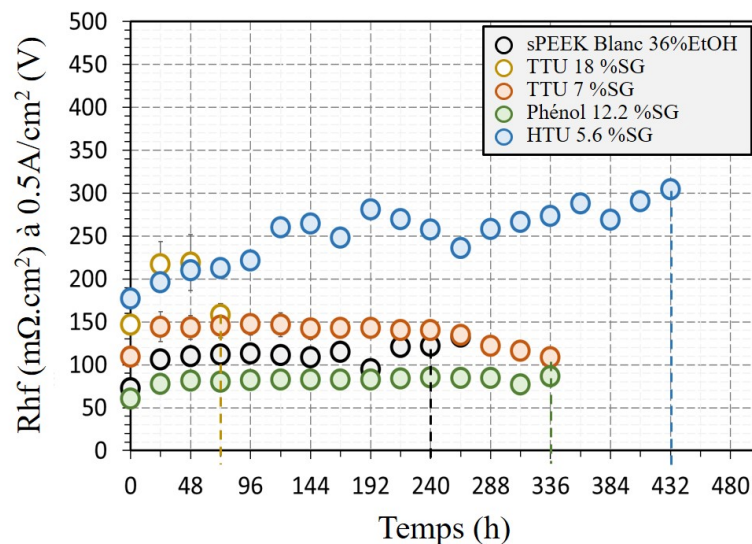


FIGURE 4.29 – Évolution de la résistance haute fréquence à une tension de 0.5 A/cm² durant le test de vieillissement en pile des membranes

Contrairement aux membranes sPEEK et hybrides TTU 7 %SG et phénol 12 %SG dont la résistance haute fréquence reste relativement stable durant les tests de vieillissement en pile, celle pour une membrane hybride HTU 6 %SG double de 150 à 300 mΩ/cm². La résistance haute fréquence comprend la résistance liée à la conductivité protonique et la résistance aux interfaces membrane-électrodes. Nous savons qu’une membrane HTU 6 %SG possède une bonne conductivité protonique autour de 50 mS/cm et que la membrane est très fripée (Fig. 3.18, **chapitre 3** section 3.3.2 A.). Par conséquent, nous pouvons émettre l’hypothèse qu’un mauvais contact à l’interface membrane-électrodes peut entraîner une augmentation de la résistance aux interfaces dans le temps. Cette observation justifie la perte de performance de la membrane hybride HTU 6 %SG mais cette membrane reste la plus durable en pile.

En résumé, nous avons vu que les phases sol-gel améliorent la durabilité en pile des membranes sPEEK, sauf dans le cas d’une membrane hybride TTU 18 % à cause de ses importantes pertes de performance probablement liée à la dégradation prématurée de la matrice sPEEK. La durabilité des membranes hybrides HTU 6 %SG, TTU 7 %SG et phénol 12 %SG, comme attendu après les tests de vieillissement *ex situ* accéléré, est meilleure que celle d’une membrane sPEEK.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté le test de vieillissement accéléré *ex situ* que nous avons mis en place afin d'évaluer la durée des membranes hybrides en présence d'espèces oxydantes. Nous avons également détaillé le processus d'analyse des résultats qui se déroule en deux temps : l'observation de l'évolution des propriétés macroscopiques des membranes (pertes de masse, prise en eau et tenue mécanique) et la quantification chimique de la dégradation par mesure des quantités de produits de dégradation dans la membrane (FTIR en transmission) et dans les eaux de vieillissement (UV).

Les membranes définies comme les plus prometteuses à la fin de ce test de vieillissement accéléré *ex situ* étaient les membranes thiols (SHtri), phénol et thiourées. En effet, la phase sol-gel phénol (11 %) est efficace pour protéger la matrice de sPEEK mais pas autant que la phase sol-gel SHtri (8 %). Cependant, la phase sol-gel qui reste la plus prometteuse est celle composée de fonctions thiourée car peu importe la nature du précurseur utilisé (HTU, TTU ou 50-50), cette phase sol-gel permet une protection intégrale de la matrice sPEEK jusqu'à 0.15 %H₂O₂ puis une protection secondaire jusqu'à 0.7 %H₂O₂.

Les tests de vieillissement longue durée en pile réalisés par Meriem Daoudi, viennent compléter l'étude des membranes en vieillissement *ex situ* accéléré. Les vieillissements en pile repose sur la répétition de séquences de 24 h, alternant périodes de dégradation chimique à une densité de courant élevée (qui correspond à une tension de 0.5–0.53 V) à l'état hydraté et périodes de déshydratation à l'OCV. Chaque 24 h, l'impact du vieillissement sur les performances est quantifié par l'enregistrement des courbes de polarisation. Une fois que le courant de perméation d'hydrogène est supérieur à 50 mA/cm², les tests sont arrêtés car les performances de la cellule s'effondrent.

Les résultats obtenus semblent assez cohérents avec ceux des vieillissements accélérés *ex situ*. En effet, 7 % de phase sol-gel phénol ou thiourée permettent une amélioration de la durabilité des membranes par rapport à une membrane sPEEK. Cependant, la membrane hybride TTU 18 %SG qui avait été classée comme efficace pour protéger les membranes sPEEK n'a pas la durabilité attendue probablement à cause de l'importante cinétique de diffusion de l'eau dans ses membranes. La meilleure durabilité en pile est attribuée à la membrane hybride HTU 6 %SG qui permet un fonctionnement de l'AME pendant 432 h, contre 192 h pour du sPEEK malgré des pertes de performances assez importantes à une tension de 1 A/cm² à cause de la résistance aux interfaces membrane-électrodes qui double durant le test en pile. Une optimisation de l'état de surface de cette membrane pourrait être intéressante pour éviter la perte de performances sur les premières heures de fonctionnement de la membrane en pile.

Dans le cas des membranes hybrides thiourées, la grande efficacité de la fonction thiourée est probablement liée à sa disponibilité dans la membrane. La question de la morphologie se pose alors et c'est pour cela que le chapitre suivant se focalise sur la morphologie des membranes hybrides HTU et TTU.

RÉFÉRENCES

1. DERRIEN, K. & GILORMINI, P. The effect of applied stresses on the equilibrium moisture content in polymers. *Scripta Materialia* **56**, 297-299. doi :10.1016/j.scriptamat.2006.10.001 (2007).
2. MAO, L., JACKSON, L. & JACKSON, T. Investigation of polymer electrolyte membrane fuel cell internal behaviour during long term operation and its use in prognostics. *Journal of Power Sources* **362**, 39-49. doi :10.1016/j.jpowsour.2017.07.018 (sept. 2017).
3. ROBERT, M. *et al.* The Impact of Chemical-Mechanical Ex Situ Aging on PFSA Membranes for Fuel Cells. *Membranes* **11**. doi :10.3390/membranes11050366 (2021).
4. FENTON, J. M. *et al.* Membrane Degradation Mechanisms and Accelerated Durability Testing of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *ECS Transactions* **25**, 233-247. doi :10.1149/1.3210575 (sept. 2009).
5. LIN, C. C., SMITH, F. R., ICHIKAWA, N., BABA, T. & ITOW, M. Decomposition of hydrogen peroxide in aqueous solutions at elevated temperatures. *International Journal of Chemical Kinetics* **23**, 971-987. doi :10.1002/kin.550231103 (1991).
6. HUYNH, N. *et al.* Sol-gel route : An original strategy to chemically stabilize proton exchange membranes for fuel cell. *Journal of Power Sources* **462**. doi :10.1016/j.jpowsour.2020.228164 (2020).
7. FRÜHWIRT, P., KREGAR, A., TÖRRING, J. T., KATRAŠNIK, T. & GESCHEIDT, G. Holistic approach to chemical degradation of Nafion membranes in fuel cells : modelling and predictions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 5647-5666. doi :10.1039/C9CP04986J (10 2020).
8. PERROT, C. *Mécanismes de dégradation des membranes polyaromatiques sulfonées en pile à combustible* thèse de doct. (Université de Grenoble, 2006).
9. WebBook de Chimie NIST. *National Institute of Standards and Technology*. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C123319&Type=IR-SPEC&Index=2#IR-SPEC> (2018).
10. WebBook de Chimie NIST. *National Institute of Standards and Technology*. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C64186&Type=IR-SPEC&Index=1> (2018).
11. FUCHS, A. *Plaidoyer pour la loi normale* rapp. tech. (1995).
12. YANG, C., SU, H., SUN, X. & GEORGE, M. Ultrafast formation of the benzoic acid triplet upon ultraviolet photolysis and its sequential photodissociation in solution. *The Journal of chemical physics* **136**. doi :10.1063/1.4722084 (mai 2012).
13. UNGNADE, H. E. & LAMB, R. W. The Absorption Spectra of Benzoic Acid and Esters. *Journal of the American Chemical Society* **74**, 3789-3794. doi :10.1021/ja01135a022 (1952).
14. ARIFOGLU, M., MARMER, W. N. & DUDLEY, R. L. Reaction of Thiourea with Hydrogen Peroxide : ¹³C NMR Studies of an Oxidative/Reductive Bleaching Process. *Textile Research Journal* **62**, 94-100. doi :10.1177/004051759206200206 (1992).
15. BERLICKI, L. *et al.* N-substituted aminomethanephosphonic and aminomethane-P-methylphosphinic acids as inhibitors of ureases. *Amino acids* **42**. doi :10.1007/s00726-011-0920-4 (mai 2011).
16. WebBook de Chimie NIST. *National Institute of Standards and Technology*. <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C105408&Mask=80> (2021).

17. WebBook de Chimie NIST. *National Institute of Standards and Technology*. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C107119&Type=IR-SPEC&Index=1> (2021).
18. WebBook de Chimie NIST. *National Institute of Standards and Technology*. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C62533&Mask=608> (2014).
19. WebBook de Chimie NIST. *National Institute of Standards and Technology*. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C106514&Mask=400> (2021).
20. TRUFFAULT, L. *Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires* thèse de doct. (Université d'Orléans ; University of Wollongong (Wollongong, Australie), déc. 2010).
21. BANHAM, D. *et al.* Effect of CeOx Crystallite Size on the Chemical Stability of CeOx Nanoparticles. *Journal of The Electrochemical Society* **161**, F1075. doi :10.1149/2.0931410jes (2014).
22. KANG, Y. S. *et al.* Sandwich-like Nafion composite membrane with ultrathin ceria barriers for durable fuel cells. *International Journal of Energy Research* **46**, 6457-6470. doi :10.1002/er.7582 (2022).
23. TOUHAMI, S. *et al.* Anode aging in polymer electrolyte membrane fuel Cells I : Anode monitoring by ElectroChemical impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources* **481**. doi :10.1016/j.jpowsour.2020.228908 (2021).
24. TOUHAMI, S. *et al.* Anode defects' propagation in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* **520**. doi :10.1016/j.jpowsour.2021.230880 (2022).

CHAPITRE 5

MORPHOLOGIE DES MEMBRANES HYBRIDES À FONCTIONS THIOURÉES

5.1 La caractérisation multi-échelle	150
5.1.1 Espace direct	150
A. Microscopie à force atomique (AFM)	151
B. Microscopie électronique en transmission (TEM)	153
5.1.2 Espace réciproque : étude des phases par contraste neutronique	153
5.2 Espace direct	156
5.2.1 Topographie et propriétés nanomécaniques étudiées par AFM	156
A. Cas des membranes hybrides HTU	156
B. Cas des membranes hybrides TTU	159
5.2.2 Distribution de la phase sol-gel au sein des membranes hybrides observée par TEM	160
5.3 Espace réciproque	162
5.3.1 Mésostructure des différentes phases de la membrane HTU	162
A. Phase sPEEK	165
B. Phase sol-gel HTU	166
5.3.2 Mésostructure des différentes phases de la membrane TTU	171
A. Phase sPEEK	173
B. Phase sol-gel TTU	174
5.3.3 Évolution structurelle produite par le vieillissement <i>ex situ</i>	180
A. Membrane sPEEK	180
B. Membrane hybride HTU	181
a) Phase sPEEK	181
b) Phase sol-gel HTU	182
C. Membrane hybride TTU	183
a) Phase sPEEK	183
b) Phase sol-gel TTU	184
Références	188

5.1 LA CARACTÉRISATION MULTI-ÉCHELLE

La compréhension de la structure multi-échelle des membranes hybrides est essentielle à l'optimisation des propriétés fonctionnelles et de la durabilité des membranes. Cette partie se consacre à la comparaison des morphologies des phases sPEEK et sol-gel des membranes hybrides HTU et TTU. Les membranes sPEEK utilisées dans cette partie sont uniquement des membranes sPEEK Blanc 36 %EtOH.

Afin d'étudier la morphologie des membranes à toutes les échelles de longueurs pertinentes (du micromètre au nanomètre), une combinaison de techniques dans l'espace direct (AFM/TEM) et dans l'espace réciproque (variation de contraste SANS/SAXS/XRD) a été utilisée (Fig. 5.1).

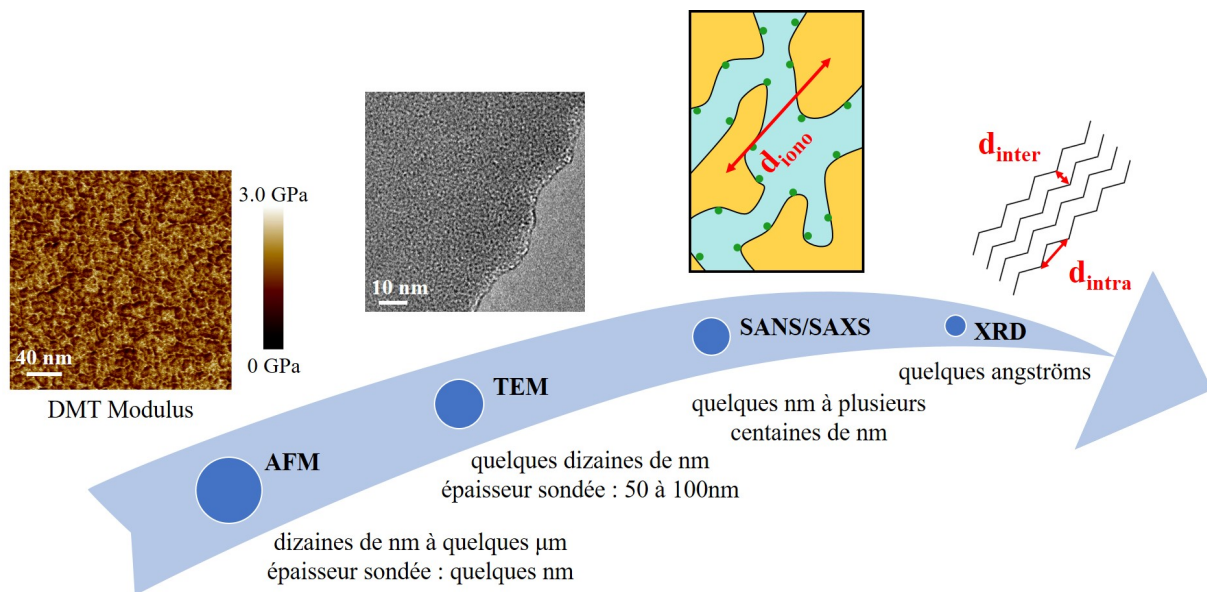


FIGURE 5.1 – Techniques de caractérisation utilisées couvrant une échelle de quelques angströms au micromètre

5.1.1 ESPACE DIRECT

Pour caractériser les échantillons dans l'espace direct par AFM ou par TEM, une préparation d'échantillons est nécessaire. La technique la plus utilisée et la plus simple pour accéder au cœur du matériau sans contamination pour une étude AFM est la cryo-fracture. Le polymère est refroidi dans de l'azote liquide ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$), afin de créer une rupture fragile dans le matériau à l'état vitreux. L'échantillon est ensuite installé ou collé sur un support et la surface est analysée. Cette méthode de préparation est facile à mettre en œuvre mais elle est rarement représentative de la morphologie interne de la membrane. En effet, la fracture d'un matériau fragile crée une surface rugueuse irrégulière qui peut suivre les hétérogénéités du matériau, comme des particules ou des phases avec des propriétés mécaniques différentes ; ce qui rend difficile la compréhension de la morphologie réelle du matériau. D'autres techniques avancées permettent d'accéder au cœur du matériau, indépendamment de ses éventuelles hétérogénéités comme par exemple la cryo-ultramicrotomie, qui a l'avantage de fournir par la même occasion des coupes pour l'observation par TEM.

Préparation des échantillons par Cryo-Ultramicrotomie (CUM)

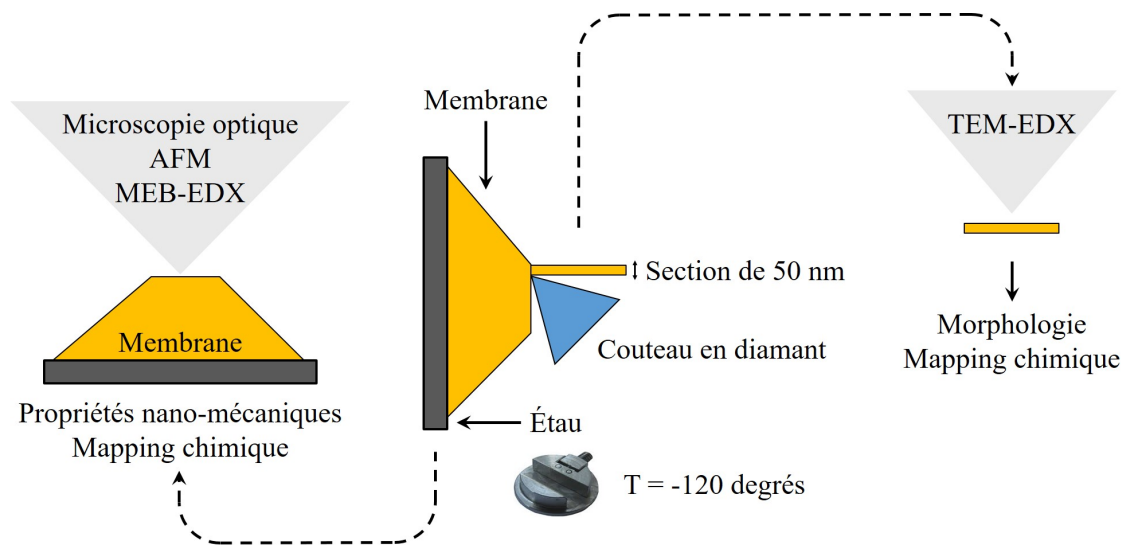


FIGURE 5.2 – Cryo-Ultramicrotomie (CUM)

La cryo-ultramicrotomie est basée sur l'utilisation d'un couteau diamant pour couper des tranches de la surface du matériau avec une vitesse, un angle, une profondeur de coupe et une température (cryo) contrôlées (Fig. 5.2). Cette technique permet d'obtenir des sections ultraminces ($\sim 50\text{--}100$ nm) généralement observées par TEM, mais aussi un échantillon dont la surface est très plane avec de très faibles artefacts pour une observation directe par microscopie optique, microscopie électronique à balayage (SEM) et par microscopie à force atomique (AFM). L'échantillon, s'il est mince, est généralement maintenu dans une résine (enrobage) puis dans un étai. Le fait de tenir les membranes directement dans un étai (sans enrobage) limite la contamination chimique de l'échantillon. Dans notre cas, les échantillons ont été ouverts en utilisant un cryo-ultramicrotome de type Leica EM UC7 à une température de -120 °C. Pour l'AFM, les échantillons ont été coupés au ras de l'étai (~ 50 μm) afin de limiter le mouvement de la membrane dans l'étai pendant la mesure des propriétés mécaniques.

A. Microscopie à force atomique (AFM)

La membrane ouverte par cryo-ultramicrotomie est caractérisée par microscopie à force atomique (AFM). L'AFM utilisé dans notre cas est un Icon de chez Bruker. Il permet de cartographier la surface de l'échantillon (2 à 3 nm de profondeur). Cette technique de caractérisation est apparue en 1986 grâce aux travaux de Binnig [1]. Elle est basée sur le balayage de la surface d'un échantillon à l'aide d'une sonde (pointe) située au bout d'un levier (Fig. 5.3). Un faisceau laser est réfléchi sur le dessus du levier vers un photodétecteur sensible à la position. Il détecte la déflexion du levier et permet de contrôler l'interaction pointe-échantillon. L'image est construite ligne par ligne à une fréquence de 0.977 Hz à

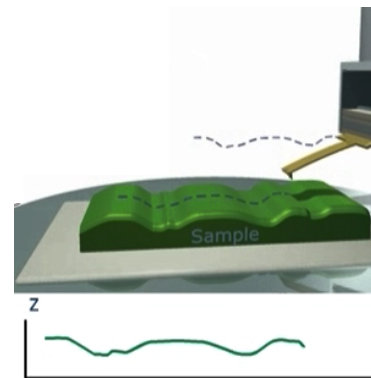


FIGURE 5.3 – Principe de mesure de la topographie par microscope à force atomique

l'aide d'un scanner piézoélectrique xyz. La surface scannée est généralement de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ou $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Grâce à cette technique d'imagerie par microscopie à sonde à balayage (SPM), la résolution n'est pas limitée par la diffraction du faisceau mais dépend de la taille et du rayon de courbure de la pointe (généralement inférieur à 10 nm). Les images AFM ont été analysées à l'aide de la version 1.7 de Nanoscope Analysis et réalisées avec deux types de pointes : ScanAsyst et OTESPA-R3.

Différents modes d'interaction pointe-échantillon ont été développés pour imager des échantillons, notamment le mode PF-QNM (*PeakForce Quantitative Nanoscale Mechanical*) en 2012 [2], mode que nous utilisons ici.

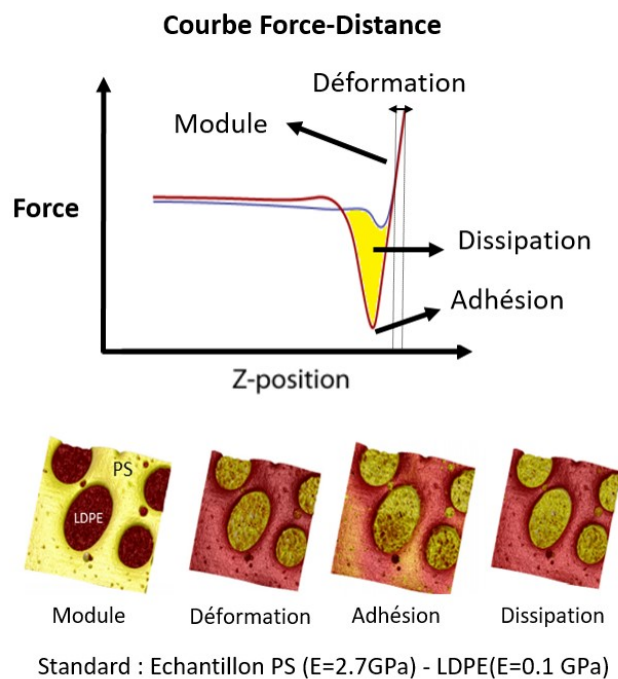


FIGURE 5.4 – Principe de mesure de la topographie par microscopie à force atomique

Son principe de fonctionnement repose sur une oscillation du levier imposée dans la direction Z à 2 kHz par le scanner piézoélectrique. La fréquence de 2 kHz est beaucoup plus basse que la fréquence de résonance des sondes typiques (50–300 kHz). Ce mode de fonctionnement permet d'acquérir des courbes force-distance (Fig. 5.4) en temps réel (2000 par seconde) et de les traiter en temps réel. Chaque pixel de l'image correspond à la moyenne d'une information obtenue sur 2 courbes force-distance. Ainsi chaque image correspond à l'analyse d'environ un demi-million de courbes force-distance.

Les images obtenues sont des cartographies de propriétés nanomécaniques (module de Young, adhésion, déformation et dissipation d'énergie) ainsi que la topographie. Les images des échantillons ont été réalisées dans des conditions ambiantes (température ambiante, environ 21 °C et humidité relative d'environ 50 %).

B. Microscopie électronique en transmission (TEM)

Les coupes de membrane ont été recueillies pendant la cryo-ultramicrotomie sur des grilles de cuivre recouvertes d'un film de dentelle de carbone (*carbon layer en anglais*) afin d'être observées par TEM. Le TEM est une méthode d'imagerie en transmission qui permet d'observer la projection de la morphologie traversée par les électrons du faisceau (Fig. 5.5). En effet, la source d'électron est condensée puis focalisée sur l'échantillon grâce à un objectif. Ensuite, l'image est projetée sur un écran fluorescent. Elle correspond à l'intégration des informations obtenues dans l'épaisseur de la coupe de la membrane. Les coupes analysées font de 50 à 100 nm d'épaisseur. Le volume étudié en TEM reste très faible par rapport à une membrane imprégnée (6 x 10 cm avec une épaisseur autour de 30–40 µm) mais est supérieur à celui sondé en AFM. Les images en TEM laissent paraître un contraste en fonction du poids des atomes, un atome de silicium aura un contraste plus élevé qu'un atome de carbone par exemple.

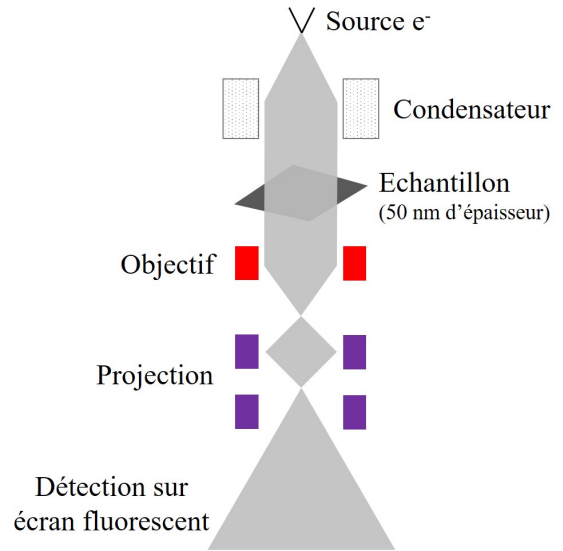


FIGURE 5.5 – Représentation schématique d'un Microscopie électronique en transmission (MET)

5.1.2 ESPACE RÉCIPROQUE : ÉTUDE DES PHASES PAR CONTRASTE NEUTRONIQUE

L'espace réciproque correspond à une représentation ondulatoire des objets. Il regroupe un ensemble de techniques de caractérisation par diffusion/diffraction de rayonnement sur un matériau. Différentes échelles peuvent être observées en fonction de la technique utilisée.

Intérêt et rappel du principe de la variation de contraste neutronique

La technique de diffusion de rayonnements aux petits angles a déjà été exposée dans le **chapitre 2** section 2.2.2. Dans le cas d'un système à trois phases (ici : sPEEK, sol-gel et solvant), l'onde d'intensité diffusée est proportionnelle à :

$$I_{total}(q) \propto \Delta\rho_1^2 I_1(q) + \Delta\rho_2^2 I_2(q) + \Delta\rho_3^2 I_3(q) + \Delta\rho_1 \Delta\rho_2 I_{12}(q) + \Delta\rho_1 \Delta\rho_3 I_{13}(q) + \Delta\rho_2 \Delta\rho_3 I_{23}(q)$$

avec par exemple : $\Delta\rho_1^2 I_1(q)$ la contribution du composant 1, $\Delta\rho_1 \Delta\rho_2 I_{12}(q)$ la contribution croisée des composants 1 et 2.

Afin de simplifier l'analyse, il est nécessaire d'éliminer les termes croisés. Pour ce faire, il est possible d'utiliser la variation de contraste neutronique qui est adaptée pour sonder indépendamment les phases d'un matériau. En pratique, le signal d'une phase est éteint en faisant en sorte que la valeur de contraste $\Delta\rho$ avec le solvant soit nulle. L'onde d'intensité diffusée s'exprime alors par :

$$I(q) = \frac{V_p^2}{V} N_p \Delta\rho^2 P(Q) S(Q) = \Phi V_p \Delta\rho^2 P(Q) S(Q) \quad (\text{eq. 5.1})$$

avec N_p le nombre de particule de volume V_p contenu dans un volume V , Φ la fraction volumique de particules et $\Delta\rho^2$ le facteur de contraste.

Pour réaliser l'extinction, les membranes sont tout d'abord gonflées dans de l'eau à 80 °C pendant 72 h puis, refroidies. Le contraste du solvant est ensuite modulé en faisant gonfler la membrane humide dans des solutions à différentes proportions de H₂O/D₂O. La coïncidence de la SLD du solvant et de la phase, sPEEK ou sol-gel, permet d'atteindre les conditions de "matching" (correspondant à l'extinction) ainsi il est possible d'observer sélectivement une phase par rapport à une autre. La SLD est déterminée à l'aide de la densité des phases.

Mesure de densité par pycnométrie à hélium

Les mesures de densité ont été effectuées sur les différentes membranes par pycnomètre à l'hélium. Le pycnomètre utilisé est un AccuPyc II 1340 de chez micromeritics®. Ces mesures permettent de déterminer un volume de matière à l'état sec en estimant le volume d'air contenu dans la membrane. Le principe du pycnomètre repose sur la mesure de déplacement de volume. Les volumes de la cellule de l'échantillon et d'expansion sont à pression ambiante P_a . La pression de la chambre contenant l'échantillon est mesurée au remplissage (P_1) et après l'ouverture de la chambre d'expansion (P_2). La variation de pression permet de déterminer le volume de phase solide et connaissant la masse de l'échantillon, il est possible de remonter à la densité de celui-ci. Pour calculer ce volume, nous utilisons la loi de Mariotte :

$$V_{\text{échantillon}} = \frac{V_{\text{cellule}} - V_{\text{expansion}}}{\frac{P_1 - P_a}{P_2 - P_a} - 1} \quad (\text{eq. 5.2})$$

L'hélium est souvent le gaz utilisé pour cette mesure car son faible rayon atomique lui permet de pénétrer dans de petites cavités. Cependant, il pourra entrer que dans les cavités ouvertes ce qui peut engendrer une sous-estimation du volume d'air dans le matériau donc une surestimation du volume de matière. Par conséquent, la densité du matériau sera alors sous-estimée.

Détermination des conditions d'extinction du sPEEK

Pour une membrane sPEEK, la densité obtenue par pycnomètre est de 1,27. La SLD (en cm^{-2}) s'exprime selon l'équation eq. 5.6.

$$\rho = \frac{\sum_i b_i d N_a}{M} \quad (\text{eq. 5.3})$$

avec b les longueurs de diffusion cohérentes, d la densité de la phase, N_a le nombre d'Avogadro et M la masse molaire du motif de répétition.

Pour le sPEEK, la SLD vaut $\rho_{\text{sPEEK}} = 2,53.10^{10} \text{cm}^{-2}$. Par conséquent, la quantité de D₂O pour éteindre le sPEEK est estimée à 44.5 % (détails des calculs dans l'Annexe E). La densité réelle du sPEEK a été déterminée indirectement par variation de contraste lors de la campagne d'expérimentations à l'ILL en calculant le point d'extinction de la phase sPEEK. Pour ce faire, les profils de diffusion du sPEEK sont mesurés après avoir fait gonfler la membrane pendant 2 h dans des solutions de différents ratio H₂O/D₂O afin de moduler la SLD du solvant (Fig. 5.6).

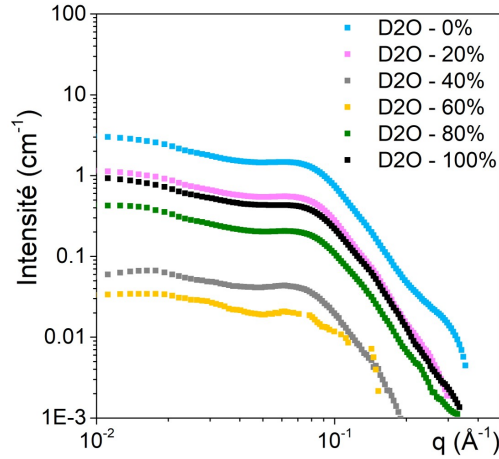


FIGURE 5.6 – Profils SANS d'échantillons d'une membrane sPEEK mesurés après avoir été gonflés dans des solutions de concentration en D_2O différentes : 0 %, 20 %, 40 %, 60 %, 80 % et 100 %

L'intensité étant proportionnelle au contraste $\Delta\rho^2$, la racine carrée de l'intensité à différents q , notamment celle du pic ionomère, est tracée en fonction de la quantité de D_2O dans la solution (Fig. 5.7).

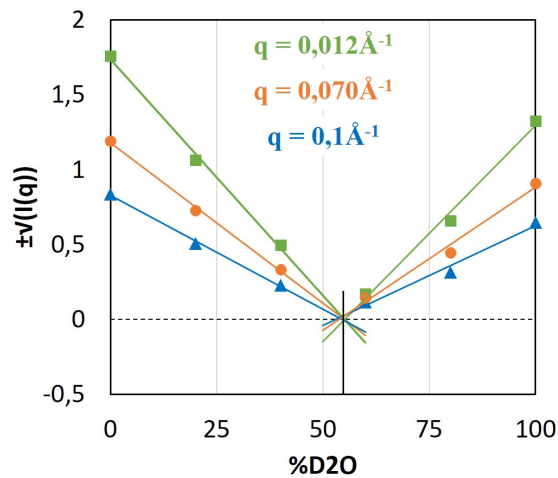


FIGURE 5.7 – Détermination du point d'extinction de la phase sPEEK

Une évolution non monotone de l'intensité diffusée est observée : 1) une chute entre 0 % D_2O et 40 % D_2O , 2) une remontée entre 60 % D_2O et 100 % D_2O . L'intersection avec l'axe des abscisses nous donne le pourcentage de D_2O de la solution permettant d'éteindre le signal du sPEEK ($I = 0$). Pour un sPEEK Blanc 36 %EtOH, le point d'extinction est à : 56 % D_2O contrairement au 44.5 % D_2O calculé à partir de la densité mesurée par le pycnomètre. Cela donne donc une densité estimée à 1,68 par cette expérimentation SANS contre 1,27 par mesure au pycnomètre (qui sous-estime donc de façon conséquente la densité du sPEEK).

Le profil du sPEEK mesuré avec 56 %D₂O présente alors une réelle extinction de l'intensité du pic ionomère (Fig. 5.8).

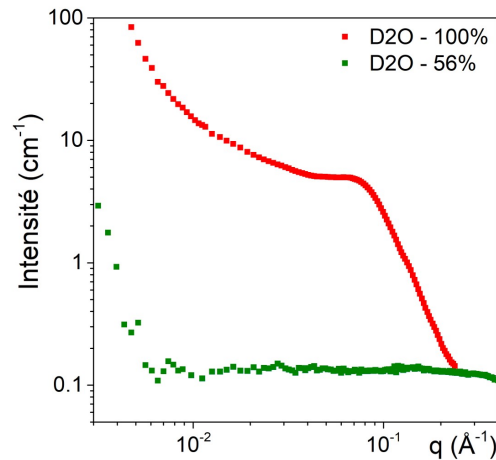


FIGURE 5.8 – Profils SANS d’une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH après avoir été gonflée dans 100 %D₂O et dans 56 %D₂O

5.2 ESPACE DIRECT

Dans l’espace direct, nous avons observé la morphologie des membranes par TEM et nous avons cartographié leur topographie et leurs propriétés nano-mécaniques par AFM. Cela nous a permis de constater l’absence de contraste entre la phase sol-gel et la phase sPEEK dans les membranes hybrides ainsi que l’influence de la présence de sol-gel sur les propriétés de la membrane sPEEK.

5.2.1 TOPOGRAPHIE ET PROPRIÉTÉS NANOMÉCANIQUES ÉTUDIÉES PAR AFM

Pour rappel, la phase sol-gel HTU possède six fonctions alcoxydes susceptibles de réagir pour former un polysiloxane dans la matrice sPEEK. la phase sol-gel TTU possède uniquement trois fonctions alcoxydes, un des groupements Si(O)₃ a été remplacé par une fonction aromatique qui joue un rôle dans l’affinité chimique de la phase sol-gel avec la matrice sPEEK. La morphologie formée peut donc être différente et engendrer des propriétés fonctionnelles spécifiques comme vu dans le **chapitre 3**.

A. Cas des membranes hybrides HTU

Les membranes hybrides HTU ont été analysées par AFM avec deux types de pointes différentes : ScanAsyst (pointe souple de raideur $k = 0.4$ N/m et très fine $d = \sim 5$ nm) et Otespa-R3 (pointe rigide de raideur $k = 26$ N/m et assez fine $d = 7-10$ nm). Avec une pointe ScanAsyst, la qualité des images de topographie des échantillons ouverts par cryo-ultramicrotomie est privilégiée car cette pointe très souple s’enfonce peu dans l’échantillon et offre donc une image avec une forte résolution latérale et verticale. Il est important de rappeler que le contraste provient de la différence de propriétés mécaniques au sein du matériau, vu que la surface est lisse après cryo-ultramicrotomie. La pointe s’enfonce plus dans les zones de moindre module que dans les zones de plus fort module créant ainsi un contraste topographique.

Des traits en relief (blanc) sont visibles sur les images. Ces traces proviennent des défauts du couteau diamant. En effet, là où il est ébréché la matière n'est pas autant enlevée, ce qui laisse un relief sur la coupe de l'échantillon (Fig. 5.9). Les images restent tout de même exploitables.

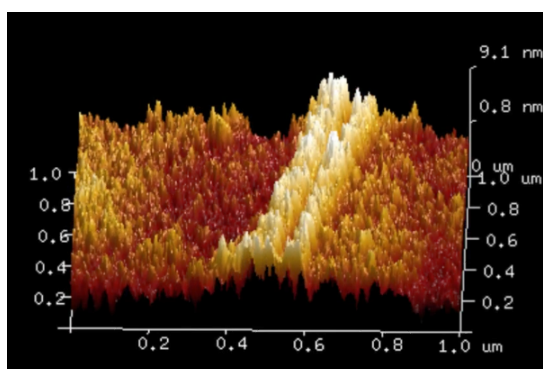


FIGURE 5.9 – Détail d'un trait de coupe sur une membrane hybride HTU à 7 %SG (visualisation 3D d'une image topographique)

Les images AFM de la membrane sPEEK et des membranes hybrides HTU présentent toutes la même texture (Fig. 5.10). Ce contraste topographique (d'origine mécanique) semble juste amplifié par la présence de la phase sol-gel HTU. Nous ne voyons pas de domaines de phase sol-gel apparaître lorsque l'on augmente la prise sol-gel. Elle est donc très bien dispersée à cette échelle. Le contraste observé pour le sPEEK à l'air de s'amplifier avec l'augmentation de la prise de phase sol-gel. Les zones foncées semblent augmenter en taille. Cela laisse supposer que la phase sol-gel se localise dans les zones où le sPEEK est le plus mou. Par conséquent, de préférence dans les zones les plus hydrophiles.

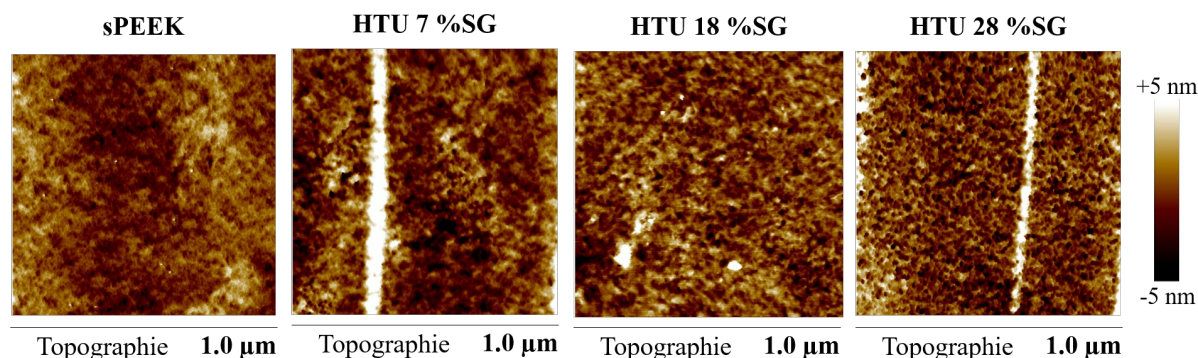


FIGURE 5.10 – Image de topographie obtenue par AFM de la membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH et des membranes hybrides HTU à 7 %SG, 18 %SG et 28 %SG

Avec une pointe de type Otespa-R3, plus rigide que la précédente, la profondeur sondée est plus importante ce qui permet d'avoir des données mécaniques exploitables. Les cartographies de module d'Young sont alors obtenues. Elles résultent de l'analyse des courbes force-distance obtenues par PF-QNM (section 5.1.1 A.). Il est important de préciser que les « contours de grains » visibles proviennent d'un effet de pointe. En effet, la pointe possède un diamètre assez important (7–10 nm) et va appuyer à la fois sur des zones molles et des zones plus dures. Les images obtenues sont très similaires d'un point de vue morphologique, donc seul un module moyen de l'image sera comparé entre les différentes membranes (Fig. 5.11).

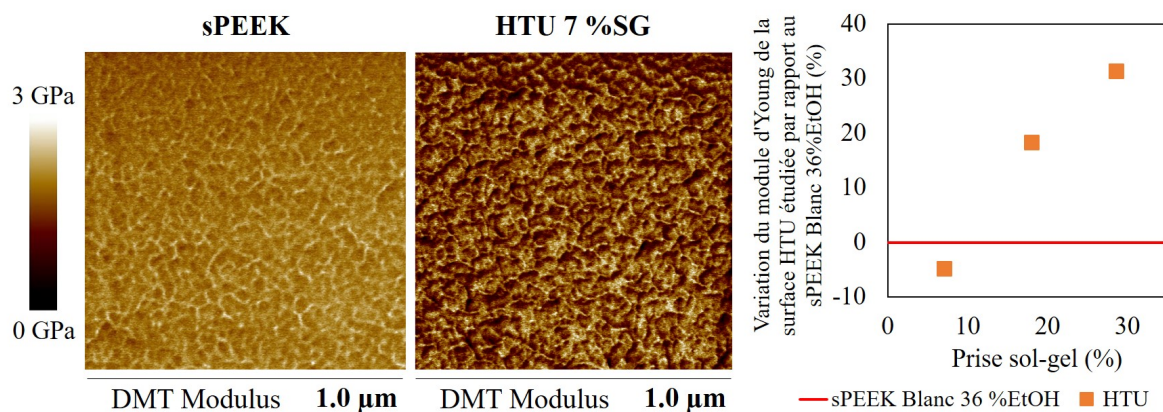


FIGURE 5.11 – Image de module de Young de la membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH et de la membrane hybride HTU à 7 %SG ainsi que le graphique de l'évolution du module moyen de l'image par rapport à celui du sPEEK selon le pourcentage de phase sol-gel.

Nous observons que le module d'Young moyen diminue dans un premier temps avec l'insertion d'une phase sol-gel HTU. Le changement de physico-chimie des membranes avec l'insertion d'une phase sol-gel induit un changement de propriétés nano-mécaniques de la membrane. La diminution du module moyen est cohérente car le module de la phase sol-gel HTU *ex situ* (obtenue comme décrit dans l'Annexe B) est plus faible que le module de la phase sPEEK (1.4 GPa pour le sol-gel *ex situ* HTU contre ~ 2.3 GPa pour la phase sPEEK). Nous ferons l'hypothèse que le module obtenu pour une phase sol-gel HTU *ex situ* est proche du module de la phase sol-gel dans les membranes. Ensuite, lorsque la quantité de phase sol-gel augmente dans les membranes hybrides HTU, le module moyen augmente, ce qui peut vraisemblablement s'expliquer par le fait que la membrane devient alors plus hydrophobe, et contiendra donc de moins en moins d'eau adsorbée. Cette eau a un effet plastifiant sur les domaines de sPEEK, son absence explique l'augmentation de module. En effet, ces suppositions sont corroborées par les mesures de sorption d'eau et d'ATG faites à Lyon (Fig. 5.12).

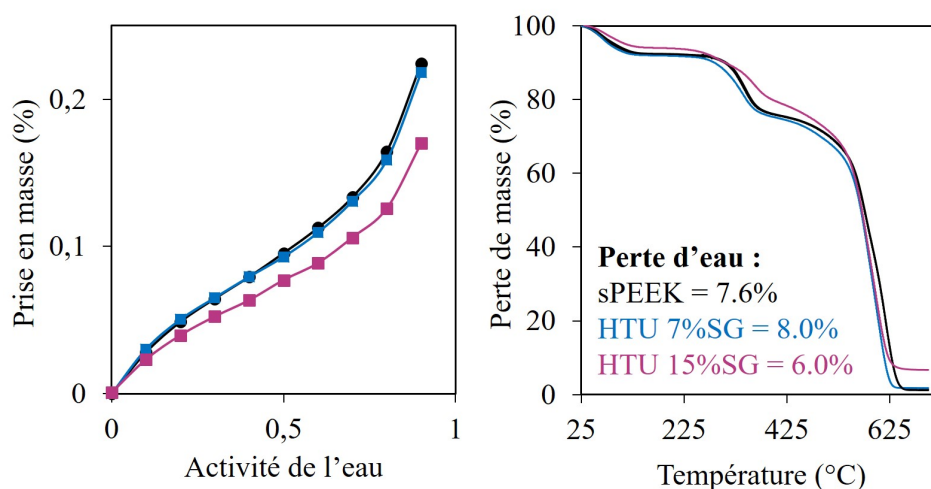


FIGURE 5.12 – Isothermes de sorption d'eau et ATG réalisés à l'IMP de Lyon sur les membranes sPEEK Blanc 36 %EtOH et hybrides HTU 7 %SG et 16 %SG

Comme nous avons vu dans le **chapitre 3** section 3.3.2, les capacités de sorption d'eau de ces membranes montrent également les mêmes tendances. Une membrane hybride HTU 16 %SG à une capacité de sorption d'eau moins importante qu'une membrane sPEEK ou qu'une membrane hybride HTU 7 %SG. La perte d'eau au cours d'une ATG (rampe entre 25 et 225 °C) est également plus faible pour une membrane hybride HTU 16 %SG par rapport aux autres membranes (6 % de perte massique pour une membrane hybride 16 %SG contre près de 8 % pour une membrane sPEEK).

La morphologie des membranes reste inchangée avec l'augmentation de la prise sol-gel HTU mais nous observons un contraste (dur/mou) amplifié. Le contraste provient sans doute de la différence d'hydrophilie dans les domaines du sPEEK. Son amplification est probablement dû à l'insertion du sol-gel (mou) dans les zones hydrophiles de la membrane.

B. Cas des membranes hybrides TTU

Contrairement aux membranes hybrides HTU, le module d'Young moyen des membranes hybrides TTU n'évolue pas avec la prise en sol-gel. Deux hypothèses peuvent être faites : le module de la phase sol-gel est trop proche de celui de la matrice sPEEK pour observer un contraste ou bien, les modules sont différents mais la variation de la teneur en eau compense la variation de module. Pour choisir entre ces deux hypothèses, nous avons tout comme précédemment mesuré le module de la phase sol-gel TTU *ex situ* réalisée dans les mêmes conditions que la phase sol-gel HTU (voir Annexe B). Le module de la phase sol-gel TTU *ex situ* vaut 1.4 GPa tout comme le module de la phase sol-gel HTU *ex situ*. Par conséquent, la teneur en eau de la membrane doit compenser la variation de module. En effet, la capacité de sorption d'eau des membranes hybrides TTU, mesurées par le laboratoire CP2M, reste constante quelle que soit la prise en sol-gel.

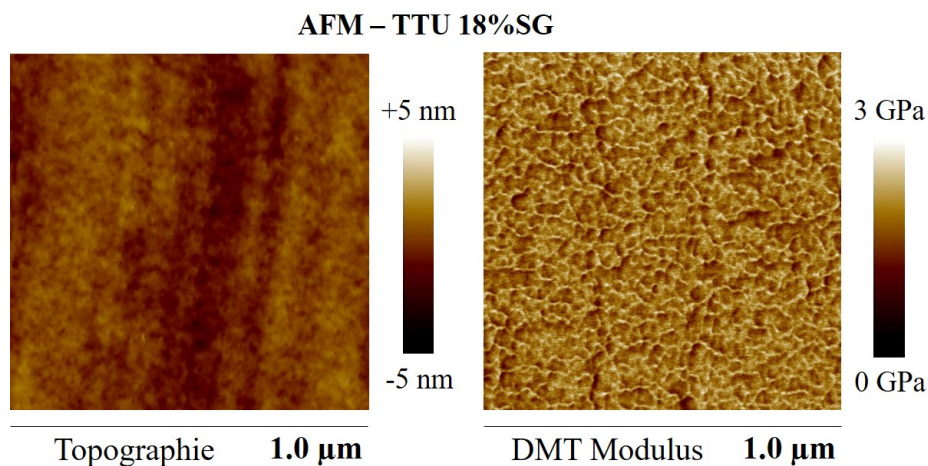


FIGURE 5.13 – Images de topographie et de module mesurées par AFM de la membrane hybride TTU à 18 %SG

La morphologie des membranes reste inchangée avec l'insertion d'une phase TTU. Contrairement aux membranes hybrides HTU, le contraste ne semble pas s'amplifier avec l'augmentation de la prise sol-gel, probablement à cause de la différence d'hydrophilie des membranes hybrides.

5.2.2 DISTRIBUTION DE LA PHASE SOL-GEL AU SEIN DES MEMBRANES HYBRIDES OBSERVÉE PAR TEM

Nous avons donc cherché à imager par TEM des coupes des membranes hybrides HTU et TTU afin d'observer la distribution et la morphologie de la phase sol-gel dans les membranes. Pour ce faire nous avons utilisé les coupes de membranes obtenues par Cryo-Ultramicrotomie. L'objectif est d'essayer de visualiser un contraste entre la matrice sPEEK et les phases sol-gel. Dans le cas des membranes hybrides HTU, nous avons commencé par la membrane avec la plus grande prise sol-gel (28 % massique) et nous avons comparé les images obtenues avec celle d'une membrane sPEEK (Fig. 5.14).

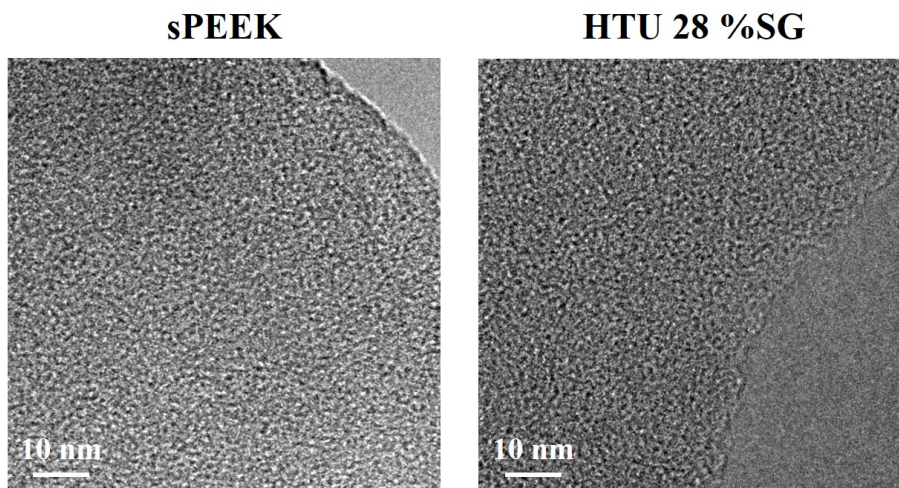


FIGURE 5.14 – Images TEM d'une membrane sPEEK et d'une membrane HTU à 28 %SG

Pour une membrane sPEEK, un contraste de matrice amorphe est observé. Ce contraste est également présent pour une membrane hybride HTU 28 %SG. Aucun contraste supplémentaire n'est observé. Les membranes hybrides HTU avec de plus faibles prises sol-gel ont également été observées mais tout comme la membrane hybride HTU 28 %SG, aucun contraste supplémentaire n'est visible (Fig. 5.15). Ces observations confirment donc les observations AFM.

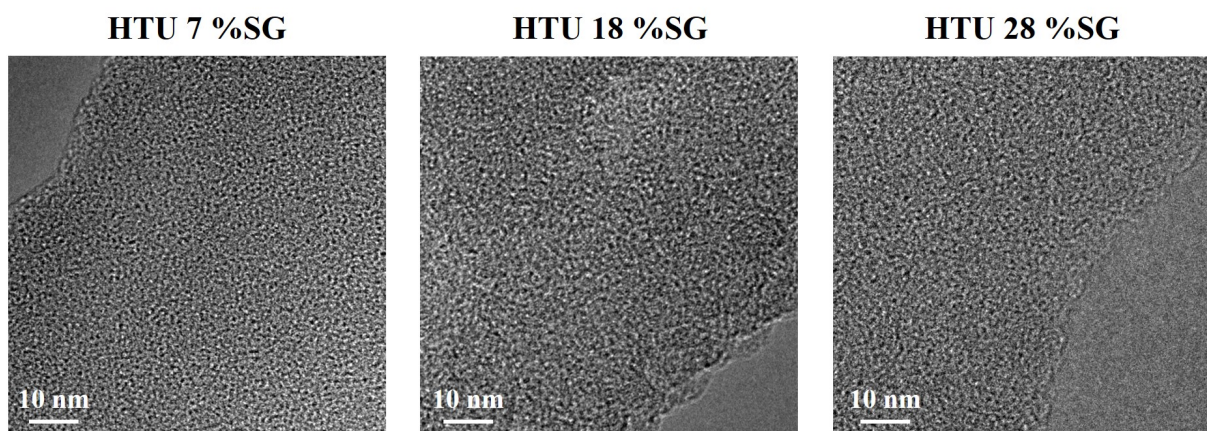


FIGURE 5.15 – Images TEM des membranes hybrides HTU 7 %SG, 18 %SG et 28 %SG

Dans le cas d'une membrane TTU, nous avons imagé par TEM une membrane comprenant 18 % de phase sol-gel (Fig. 5.16).

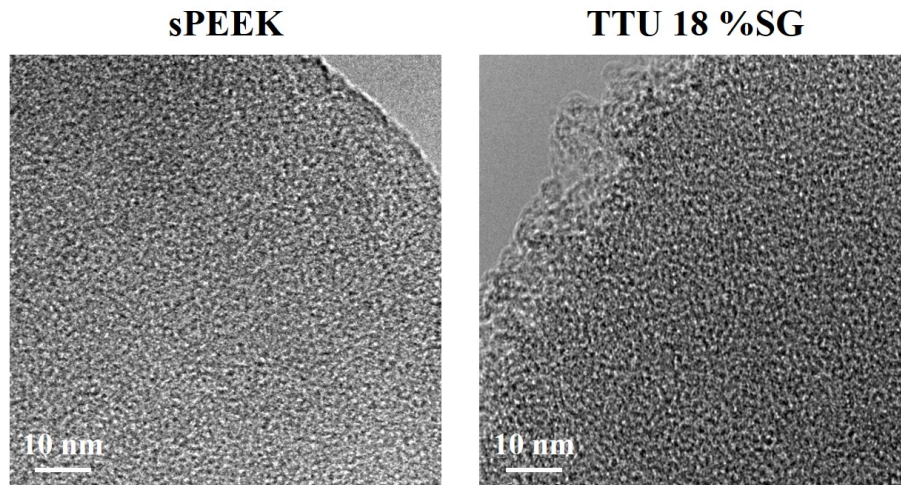


FIGURE 5.16 – Image de TEM d'une membrane sPEEK et d'une membrane hybride TTU à 18 %SG

Là encore, les membranes hybrides TTU ne possèdent pas de contraste en TEM supplémentaire par rapport à une membrane sPEEK, même avec 18 % de phase sol-gel.

L'absence de contraste supplémentaire sur les images TEM après l'insertion d'une phase sol-gel HTU ou TTU nous permet de conclure que la phase sol-gel est sans aucun doute très bien dispersée dans le sPEEK. Afin de confirmer ces observations, nous avons étudié ces membranes par SANS.

5.3 ESPACE RÉCIPROQUE

Dans l'espace réciproque, nous avons étudié les membranes hybrides en mesurant leur profil de diffusion par SANS. Grâce à la variation de contraste, nous avons pu observer sélectivement les différentes phases des membranes et analyser leur évolution lors de l'augmentation de la prise en sol-gel et lors des vieillissements *ex situ*.

5.3.1 MÉSOSTRUCTURE DES DIFFÉRENTES PHASES DE LA MEMBRANE HTU

Cette partie se consacre aux membranes hybrides HTU. Nous étudierons l'impact de l'insertion d'une phase sol-gel et de sa quantité sur la matrice sPEEK, son évolution lorsque la prise en sol-gel augmente et nous ferons le lien avec les propriétés fonctionnelles des membranes. Ensuite, nous analyserons la mésostructure de la phase sol-gel HTU et sa distribution dans la matrice sPEEK. Enfin, nous verrons comment la phase sPEEK et la phase sol-gel se comportent pendant les vieillissements *ex situ* et s'il est possible d'identifier d'un point de vue structurel la protection de la phase sPEEK par la phase sol-gel.

Pour étudier l'impact de la phase sol-gel sur la matrice sPEEK dans les membranes hybrides par SANS, l'extinction de la phase sol-gel (par la variation de contraste) dans les membranes hybrides est nécessaire.

Extinction de la phase sol-gel HTU

La détermination de la densité de la phase sol-gel dans les membranes hybrides est plus complexe que celle de la phase sPEEK. La difficulté s'explique par le fait que la variation de contraste sur la phase sol-gel *ex situ* n'est pas pertinente car les morphologies des phases sol-gel formées *ex situ* et *in situ* peuvent être totalement différentes [3]. En effet, le sol-gel pousse confinée dans la membrane sPEEK, ce qui peut induire une morphologie particulière tandis qu'une phase sol-gel *ex situ* n'est pas gênée dans sa croissance (Annexe B). De plus, pour déterminer les conditions d'extinction de la phase sol-gel *in situ*, il faudrait être capable de l'extraire de la membrane hybride par voie solvant (procédé destructif).

Afin d'atteindre les conditions d'extinction de la phase sol-gel dans les membranes hybrides, une estimation de la valeur de la densité de la phase sol-gel est tout d'abord réalisée grâce à une mesure au pycnomètre sur les membranes hybrides HTU. Les densités obtenues sont ensuite comparées avec celle d'une phase sol-gel *ex situ*. Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le Tableau 5.1.

TABLEAU 5.1 – Valeurs de densité obtenue par pycnomètre pour la phase sol-gel dans les membranes HTU ayant des prises sol-gel de 7, 18 et 28 %

HTU				
%SG	7	18	28	<i>ex situ</i>
d	1.32	1.33	1.32	0.84

La densité de la phase sol-gel dans les membranes hybrides HTU ne semble pas évoluer avec la prise en sol-gel. Elle se situe autour de 1.33, cette valeur est bien comprise entre la densité de la membrane sPEEK (1.68) et celle de la phase sol-gel *ex situ* qui est inférieure à 1. Grâce aux observations dans l'espace direct, nous avons vu que la phase sol-gel semble très bien distribuée dans la matrice sPEEK. Par conséquent, nous supposons un mélange intime entre les deux phases dans les membranes hybrides.

Pour déterminer la quantité de D₂O permettant l'extinction du signal du sol-gel, nous avons donc décidé d'encadrer les valeurs. La densité de la phase sol-gel *in situ* est de 1,33 (soit 26 %D₂O) mais la densité de la phase sol-gel *ex situ* est de 0,84 (soit 20 %D₂O). La membrane est alors plongée dans des solutions de compositions : 18, 22 et 26 %D₂O. Les profils obtenus sont comparés à un profil réalisé dans une solution à 100 %D₂O. Cette solution est la plus contrastante avec les deux phases (sPEEK et SG) car sa valeur de SLD est importante (Tab. 5.2).

TABLEAU 5.2 – SLD des différentes solutions de D₂O

%D ₂ O	0	18	22	26	100
ρ (10 ¹⁰ cm ⁻²)	-0,56	0,69	0,97	1,25	6,39

Le profil SANS obtenu dans une solution avec 100 %D₂O d'une membrane hybride TEM donc très clairement en évidence le signal des phases et permet de localiser aisément le signal de la phase sol-gel (Fig. 5.17). En effet, il permet d'identifier le pic ionomère de la matrice de sPEEK autour de $q = 0.1-0.2 \text{ \AA}^{-1}$ et une bosse aux plus petits angles dans la gamme $q = 0.01-0.1 \text{ \AA}^{-1}$ associée au signal de la phase sol-gel. Le but lors de la variation de contraste est de suivre son évolution voire son extinction.

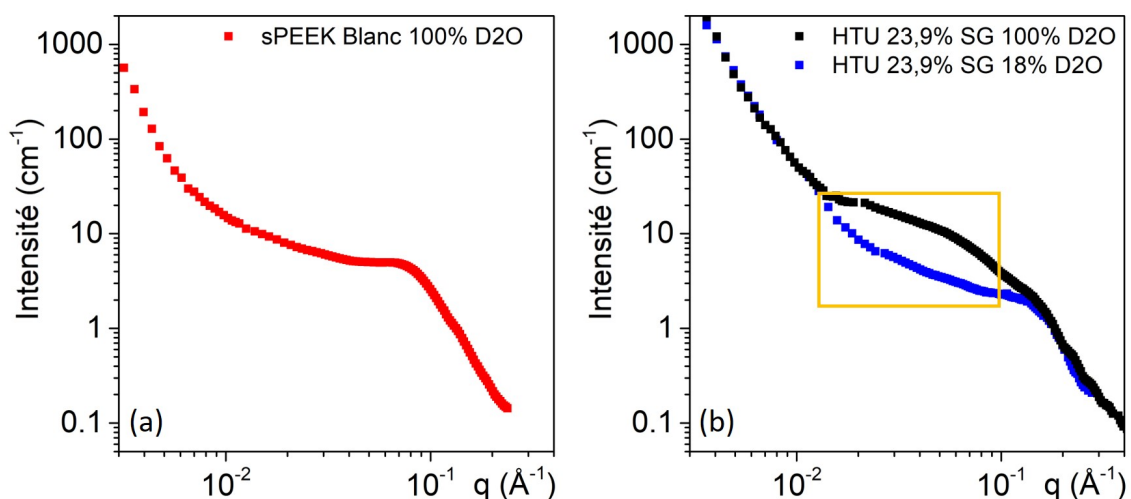


FIGURE 5.17 – (a) Profil SANS du sPEEK Blanc 36 %EtOH dans 100 %D₂O et (b) profils SANS de la membrane hybride HTU 28 %SG avec 100 %D₂O et 18 %D₂O

La Figure 5.17 superpose les profils SANS dans les différentes solutions de composition : 18, 22 et 26 %D₂O et celui réalisé avec 100 %D₂O. Le mélange de solvant assurant la meilleure extinction (celui qui permet de ne plus observer la bosse aux plus petits angles attribuée à la phase sol-gel) est choisi pour la suite des expériences. Pour les membranes hybrides HTU, 18 %D₂O est la concentration la plus appropriée pour éteindre le signal du sol-gel (Fig. 5.17).

Afin d'éteindre sélectivement le signal des phases, les quantités de D₂O à introduire dans les solutions sont donc : 56 %D₂O pour la phase sPEEK et 18 %D₂O pour la phase sol-gel HTU. La valeur de contraste est calculée entre les phases et les solutions utilisées (Tab. 5.3) pour s'assurer qu'un signal pourra bien être obtenu.

TABLEAU 5.3 – Contraste entre les différentes phases d'une membrane hybride HTU et avec différents solvants

SLD		Contraste $\Delta\rho^2$	
Phase	ρ (10^{10} cm ⁻²)	sPEEK	SG HTU
sPEEK	3,34		4,33
SG HTU	1,26	4,33	
56%D ₂ O	3,33	≈ 0	4,29
18%D ₂ O	0,69	7,02	≈ 0
100%D ₂ O	6,39	9,30	26,3

Le contraste entre les phases sPEEK et SG est aussi calculé car les profils de diffusion des membranes hybrides sont également mesurés à l'état sec (à humidité relative) par SANS. Une membrane sPEEK à l'état sec voit ses canaux ioniques s'effondrer puisqu'ils ne contiennent plus d'eau [4]. Le contraste entre le solvant et la phase sPEEK n'existe donc plus mais peut venir de la porosité de la phase sol-gel. Par conséquent, le profil de diffusion de la membrane hybride à l'état sec résulte du contraste sPEEK/sol-gel. Il va nous permettre de comprendre s'il existe un contraste entre la phase sPEEK et la phase sol-gel dans la zone des canaux ioniques (si le contraste résiduel entre sPEEK et SG est suffisamment important en supposant que la phase sol-gel n'a pas poussé dans les agrégats de sPEEK). Pour le vérifier, nous avons utilisé la XRD afin de vérifier que les phases étaient indépendantes ; c'est-à-dire que le signal de la membrane hybride soit bien la somme du signal du sPEEK et de celui de la phase sol-gel *ex situ*. Cette étude (Annexe C) a bien permis de mettre en évidence l'indépendance des phases. Il aurait été possible de le confirmer par des expériences de DMA (*Dynamic Mechanical Analysis* ou Analyse mécanique dynamique) afin de visualiser la relaxation des phases de la membrane hybride en fonction de la température [5] (2 relaxations = phases indépendantes, 1 seule relaxation = interpénétration des phases homogènes à l'échelle nanométrique).

Dans les deux parties suivantes, nous allons étudier l'évolution du pic ionomère de la phase sPEEK avec l'insertion d'une phase sol-gel HTU puis nous essayerons de comprendre la morphologie de la phase sol-gel et sa distribution dans les membranes hybrides.

A. Phase sPEEK

Les profils SANS des membranes hybrides HTU ont été mesurées à l'état humide après un gonflement de 72 h à 80 °C dans l'eau. Elles ont été immergées dans une solution composée à 18 %D₂O afin d'éteindre le signal de la phase sol-gel HTU. Les profils SANS obtenus sont représentés sur la Figure 5.18. L'extinction du signal de la phase sol-gel est bien vérifiée (pas de signal aux petits angles).

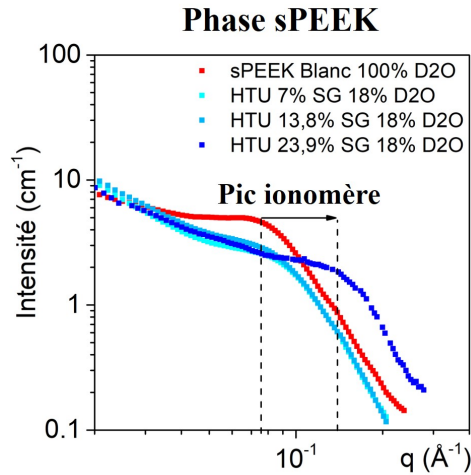


FIGURE 5.18 – Profils SANS des membranes hybrides HTU (7, 13.9 et 23.9 %SG) humides avec extinction de la phase SG

Le pic ionomère de la phase sPEEK des membranes hybrides se déplace vers les grands angles quelle que soit la prise sol-gel utilisée. Cela signifie que la distance moyenne entre canaux ioniques rétrécit lors de l'insertion d'une phase sol-gel HTU. La position du pic ionomère évolue beaucoup dans le cas des membranes hybrides HTU (de $q = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$ pour une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH à 0.14 \AA^{-1} pour une membrane hybride HTU 24 %SG, distance de Bragg $d_{iono} = 88 \text{ \AA}$ à 46 \AA). Par conséquent, la matrice sPEEK est impactée par l'insertion de la phase sol-gel. Comme expliqué dans le **chapitre 3** section 3.3.2, l'augmentation de la prise en sol-gel induit une chute de la conductivité. Cette chute est cohérente avec la diminution de la prise en eau et de la distance moyenne entre les canaux ioniques (Fig. 5.19).

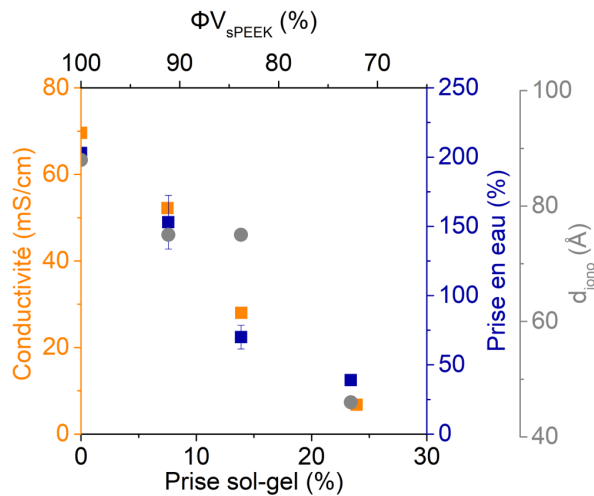


FIGURE 5.19 – Évolution de la prise en eau, de la conductivité ionique et de d_{iono} en fonction de la prise en sol-gel pour les membranes hybrides HTU

Les interfaces des canaux ioniques (rugosité des canaux) ne semblent pas être affectées par la présence de la phase sol-gel HTU mais n'ayant pas une gamme angulaire suffisamment large pour exploiter le domaine de Porod, ce n'est qu'une supposition. Si cette hypothèse est vérifiée et, puisque l'augmentation de la prise sol-gel limite l'ouverture des canaux ioniques et fait chuter la conductivité protonique, il est probable que la phase sol-gel pousse dans les canaux ioniques et évolue (taille/forme) avec la prise en sol-gel. Pour le savoir, nous avons étudié la mésostructure de la phase sol-gel HTU dans les membranes hybrides.

B. Phase sol-gel HTU

Pour étudier la mésostructure (morphologie/distribution de la phase sol-gel HTU) des membranes hybrides, nous avons analysé les profils de diffusion des membranes humides avec extinction de la phase sPEEK (56 %D₂O). Dans le cas d'une membrane hybride HTU 14 %SG, la bosse large et mal définie observée à $q = 0.072 \text{ \AA}^{-1}$ est donc le signal de la phase sol-gel (Fig. 5.20). Cette bosse est située à la même position que le pic ionomère de la matrice de sPEEK. Cela signifie que la phase sol-gel se trouve dans les canaux ioniques. Dans la suite, cette bosse sera appelée "pic hybride" pour décrire l'alternance phase sPEEK/phase sol-gel dans cette région de la membrane hybride.

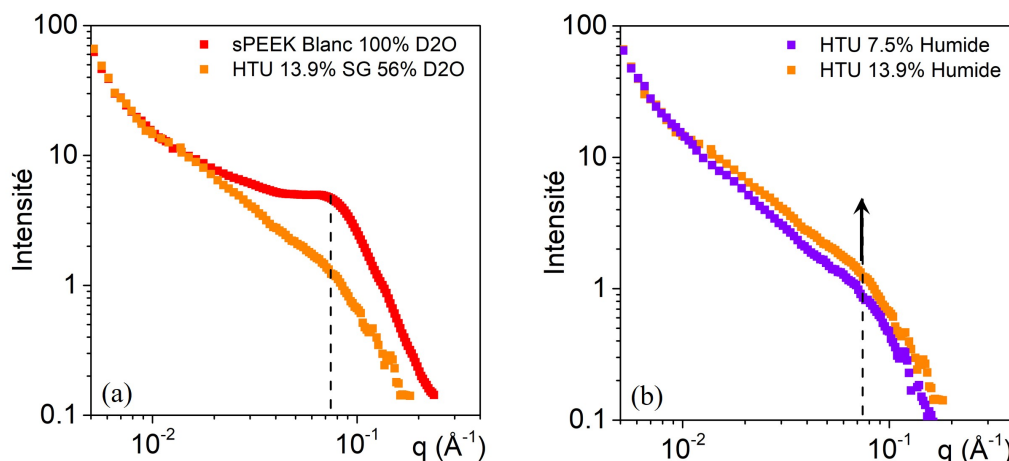


FIGURE 5.20 – (a) Profils SANS d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (100 %D₂O) et d'une membrane hybride HTU 14 %SG avec extinction de la phase sPEEK (56 %D₂O) ; (b) Profils SANS des membranes hybrides HTU 7.5 et 14 %SG gonflées dans un mélange de solvant permettant l'extinction de la phase sPEEK (56 %D₂O)

Le pic hybride à l'état humide reste globalement à la même position pour les différentes prises sol-gel (Fig. 5.20), seule son intensité augmente légèrement avec la prise en sol-gel ; ce qui indique que le nombre de canaux ioniques contenant de la phase sol-gel augmente avec la prise en sol-gel.

En superposant les profils SANS des membranes hybrides sèches et humides avec extinction de la phase sPEEK (56 %D₂O) des membranes hybrides HTU 7 et 14 %SG, nous observons que le pic hybride se déplace vers les plus petits angles lorsque les membranes hybrides se gonflent d'eau (Fig. 5.21).

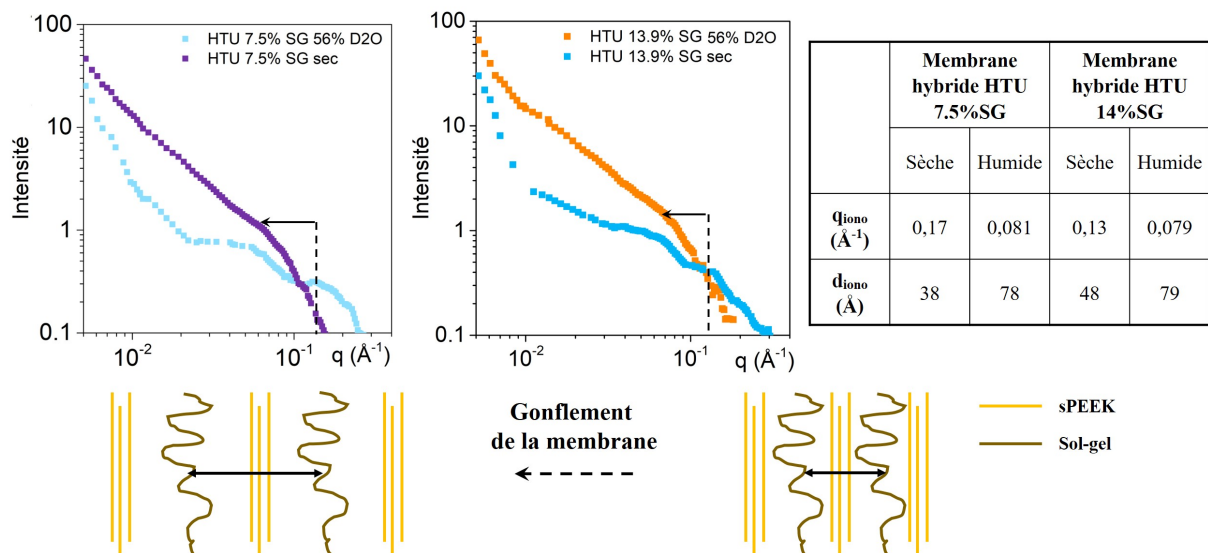


FIGURE 5.21 – Profils SANS des membranes hybrides HTU 7 et 14 %SG à l'état sec et humide (extinction de la phase sPEEK 56 %D₂O) et, représentation schématique des canaux ioniques lorsque la membrane gonfle

Ce déplacement indique que la distance moyenne entre les zones de phases sol-gel dans les canaux ioniques augmente avec le gonflement de la membrane puisqu'ils se remplissent d'eau. La distance moyenne entre les phases de sol-gel à l'état humide est similaire quelle que soit la prise en sol-gel tandis qu'elle augmente avec la prise en sol-gel à l'état sec.

Cette observation est confirmée en superposant les profils SANS des membranes hybrides HTU à l'état sec pour différente composition. La position du pic hybride évolue vers les plus petits angles avec l'augmentation de la prise en sol-gel. Le déplacement est facilement visible sur la représentation de Kratky [6] de ces profils, qui consiste à tracer Iq^2 en fonction de q permettant de mettre en évidence les ruptures de pentes sous forme de maxima mieux définis (Fig. 5.22).

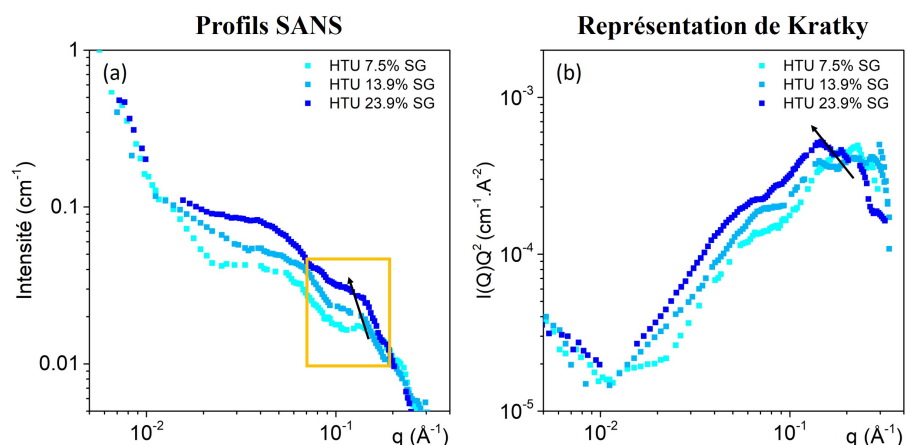


FIGURE 5.22 – (a) Profils SANS des membranes hybrides HTU avec 7.5 %SG, 14 %SG et 24 %SG sèches (b) représentation de Kratky correspondante

Le pic hybride se déplace de $q = 0.17$ à 0.12 \AA^{-1} , ce qui signifie que la distance (Bragg) entre les zones de sol-gel évolue de $d = \frac{2\pi}{q} = 38$ à 52 \AA . Par conséquent, l'augmentation de la quantité de sol-gel dans les canaux ioniques, lorsque la prise en sol-gel augmente, justifie la forte chute de conductivité observée pour ces membranes hybrides. Cependant, l'augmentation de la quantité de sol-gel dans les canaux ioniques avec la prise en sol-gel n'affecte pas la taille des canaux de la membrane à l'état "gonflé".

Sur les profils SANS des membranes hybrides HTU à l'état sec, une seconde bosse est identifiable aux petits angles dans la gamme angulaire $q = 0.02\text{--}0.09 \text{ \AA}^{-1}$ (Fig. 5.23) caractérisant la présence de domaines sPEEK/sol-gel à une plus grande échelle. La taille de ces domaines est estimée par intersection entre la pente aux petits angles et la région intermédiaire, soit à $q = 0.09 \text{ \AA}^{-1}$. Cette position angulaire correspond à une taille de Bragg attendue d'environ 7 nm pour toutes les prises sol-gel.

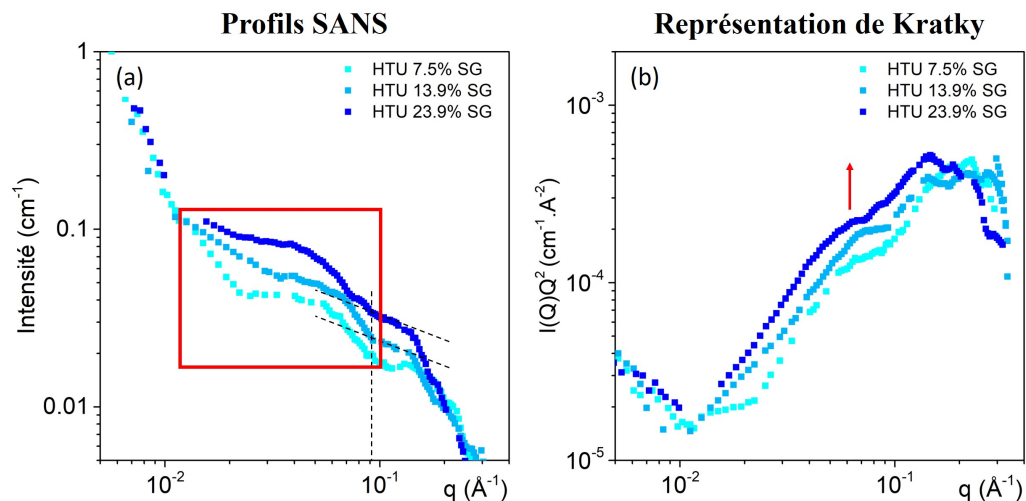


FIGURE 5.23 – (a) Profils SANS des membranes hybrides HTU avec 7.5 %SG, 13.9 %SG et 23.9 %SG sèches (b) représentation de Kratky correspondante

Avec l'augmentation de la prise en sol-gel, l'intensité de la bosse augmente. Cependant, elle ne semble pas évoluer en terme de forme ni de position avec l'augmentation de la prise en sol-gel dans la membrane, ce qui signifie que la morphologie de la phase sol-gel n'évolue pas avec la quantité de sol-gel dans la membrane. Par conséquent, c'est le nombre de domaines contenant de la phase sol-gel qui augmente. Cette observation peut être faite sur les profils SANS ou sur la représentation de Kratky de ces profils. Des domaines de 7 nm sont trop gros pour être localisés dans les canaux ioniques de la membrane. Ils se situent donc probablement dans les zones inter-bundles, également hydrophiles, qui peuvent accommoder la croissance de cette phase (volume libre). L'insertion de la phase sol-gel ne modifie donc pas fondamentalement la structure du sPEEK.

Pour déterminer le facteur de forme des domaines comportant de la phase sol-gel dans les zones inter-bundles, il faut pouvoir séparer les contributions aux petits angles et aux grands angles en appliquant par exemple un modèle. En pratique, pour déterminer le facteur de forme $P(q)$ d'un objet, il faut que $S(q) = 1$, en d'autres termes que le milieu soit dilué. Dans le cas des membranes hybrides, cette dilution est bien sûr exclue. Il faut donc sélectionner un modèle

pertinent rendant compte des contraintes structurales et des propriétés fonctionnelles mesurées ainsi que des observations réalisées dans l'espace direct. Or, comme nous l'avons vu dans la section 5.2, aucun contraste entre la phase sPEEK et la phase sol-gel n'a pu être visualisé par TEM ou par AFM. Par conséquent, il est difficile de choisir un modèle permettant de rendre compte de cette bosse d'autant plus que la gamme angulaire est réduite (inférieure à un ordre de grandeur).

L'absence de contraste en TEM nous oriente tout de même vers un matériau hybride constitué de phases sPEEK/sol-gel intimement mélangées. Le signal SANS observé peut donc s'expliquer par des fluctuations de densités provenant probablement d'une répartition inhomogène de la phase sol-gel entre les zones inter-bundles et extra-bundles. Les fluctuations de densité sont communément modélisées par un modèle de Debye-Bueche [7, 8]. En appliquant ce modèle, la taille déterminée (environ 0.5 nm) ne correspond pas à l'ordre de grandeur attendu avec Bragg (autour de 7 nm). Par conséquent, nous proposons d'estimer la taille de ces domaines sPEEK/sol-gel intimement mélangés par le modèle de Guinier (Fig. 5.24).

Dans ce modèle, $P(q)$ est proportionnel à $e^{-q^2 R_g^2/3}$. La représentation de $\ln(I(q))$ en fonction de q^2 donne alors une pente en $-R_g^2/3$ qui permet de déterminer le rayon de giration R_g des domaines sPEEK/sol-gel. Avec ce modèle, la taille des domaines semble être plus cohérente avec la taille de Bragg attendue ($R_g \approx 2$ nm soit un diamètre de giration de 4 nm).

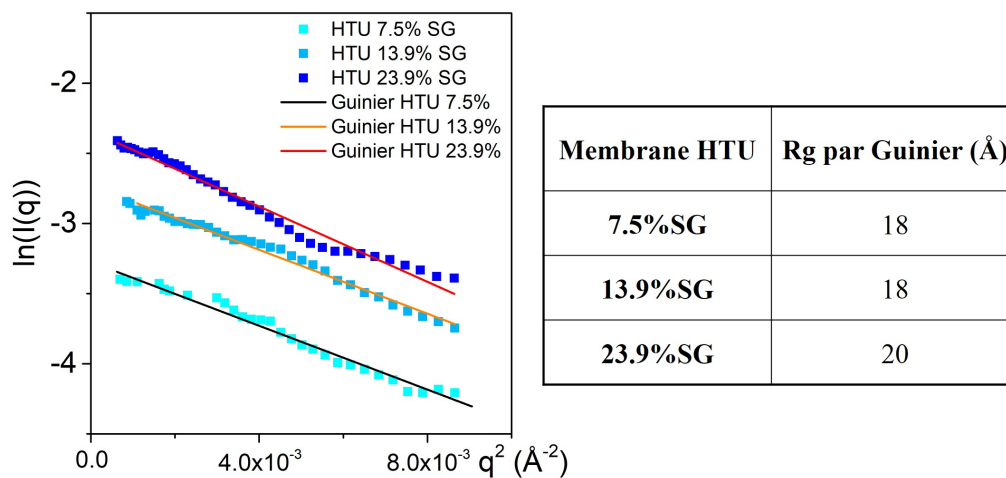


FIGURE 5.24 – Représentation des profils SANS des membranes hybrides HTU avec 7.5 %SG, 13.9 %SG et 23.9 %SG sèches avec le modèle de Guinier

De plus, en faisant le parallèle avec un facteur de forme de sphère (composées de sPEEK et de sol-gel), la taille des domaines semble également correspondre ($R_g = \sqrt{\frac{3}{5}}R^2 \approx 2.5$ nm soit un diamètre d'environ 5 nm, Fig. 5.25) mais la gamme angulaire est trop réduite pour garantir la présence de sphères et aucune observation dans l'espace direct permet de confirmer cette hypothèse.

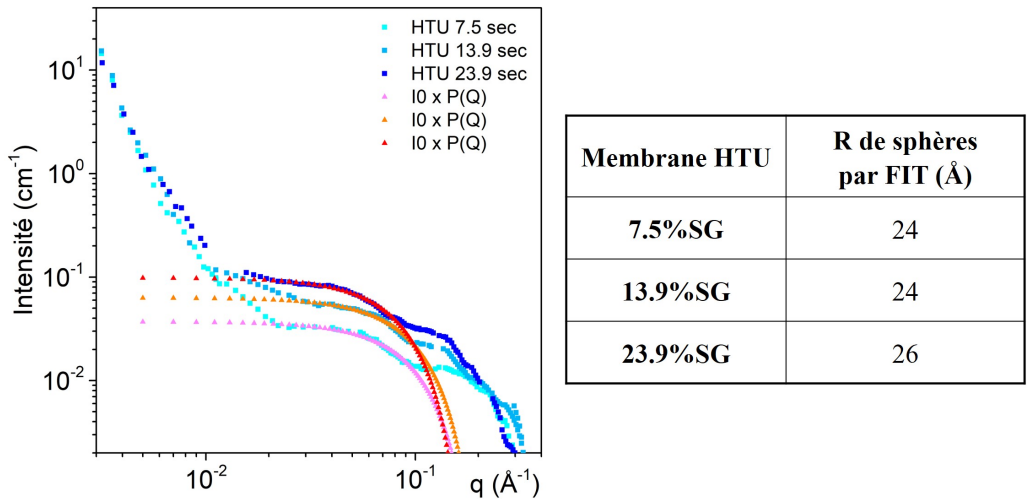


FIGURE 5.25 – Représentation des profils SANS des membranes hybrides HTU avec 7.5 %SG, 13.9 %SG et 23.9 %SG sèches avec le modèle de Guinier

Nous pouvons tout de même dire que la taille des domaines contenant du sol-gel dans les zones inter-bundles semblent évoluer avec le gonflement de la membrane hybride en présence d'eau (Fig. 5.26) car un déplacement de la bosse vers les plus petits angles est observé. Ce signal semble assez similaire quelle que soit la prise en sol-gel.

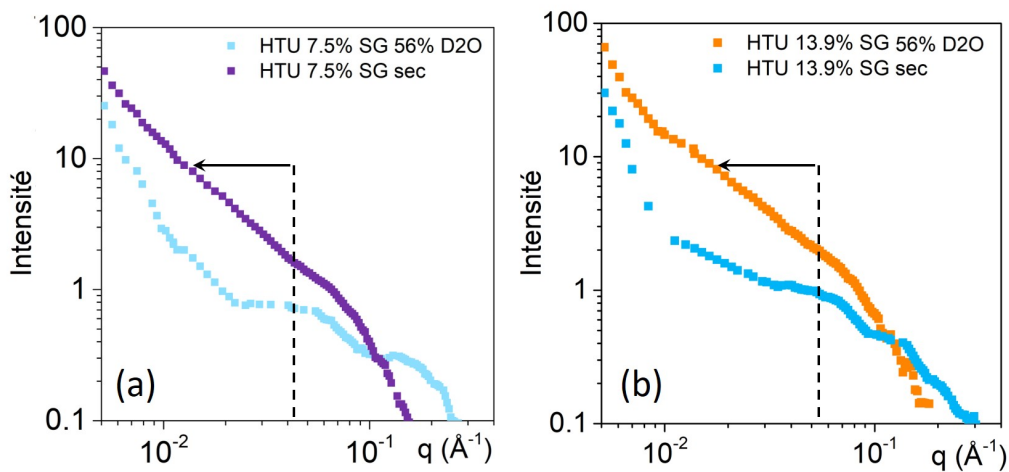


FIGURE 5.26 – Profils SANS des membranes hybrides HTU 7 et 14 %SG à l'état sec et humide (extinction de la phase sPEEK 56 %D₂O)

Ce qu'il faut retenir :

La phase sol-gel HTU semble intimement mélangée avec la phase sPEEK dans les membranes hybrides car aucun contraste électronique (TEM) ou nano-mécanique (AFM) n'a pu être observé entre les deux phases. Cependant, la fluctuation de densité entre les zones plus ou moins riches en phase sol-gel (domaine ionique vs zone inter-bundle) est suffisante pour qu'un signal SANS soit mesuré. La densité de ces zones contenant du sol-gel est comprise entre celle du sol-gel *ex situ* et celle du sPEEK, donc ces domaines sont composés d'un mélange sPEEK/sol-gel. La taille de ces domaines est estimée à 5 nm et leur nombre augmente avec la prise en sol-gel des membranes.

Les membranes hybrides HTU contiennent également de la phase sol-gel dans les canaux ioniques dont la quantité augmente avec la prise sol-gel de la membrane, ce qui entraîne la chute de la conductivité protonique.

Lorsque la membrane gonfle dans l'eau, sa prise en eau et son volume augmentent. Ainsi, la distance moyenne entre les zones de phases sol-gel dans les canaux ioniques augmente. Il en est de même pour la distance entre les domaines contenant du sol-gel à l'extérieur des canaux.

5.3.2 MÉSOSTRUCTURE DES DIFFÉRENTES PHASES DE LA MEMBRANE TTU

Pour les membranes hybrides TTU, les mêmes expériences de variation de contraste ont été réalisées. Nous allons faire le lien entre l'insertion d'une phase sol-gel TTU dans la matrice sPEEK et les propriétés fonctionnelles obtenues pour la membrane hybride. Nous essayerons de comprendre la mésostructure de la phase sol-gel TTU et sa distribution au sein de la matrice.

Les extinctions (variation de contraste) de la phase sol-gel TTU et de la phase sPEEK ont également été réalisées afin de pouvoir étudier séparément la morphologie de la phase sPEEK et celle de la phase sol-gel.

Extinction de la phase sol-gel TTU

La densité de la phase sol-gel TTU au sein des membranes hybrides et *ex situ*, a été mesurée par pycnomètre à l'hélium (Tab. 5.4).

TABLEAU 5.4 – Valeurs de densité obtenues par pycnomètre pour les phases sol-gel dans les membranes TTU

TTU			
%SG	7	18	<i>ex situ</i>
d	1.36	1.33	0.90

De nouveau, la densité de la phase sol-gel dans les membranes hybrides TTU ne semble pas évoluer avec la prise en sol-gel. Elle est de 1.34 (soit 33 %D₂O pour espérer éteindre son signal), comprise entre la densité de la membrane sPEEK (1.68) et celle de la phase sol-gel *ex situ* qui vaut 0.90 (soit 24 %D₂O). L'hypothèse du mélange intime entre la phase sPEEK et la phase sol-gel semble également valide puisqu'aucun contraste supplémentaire n'est observé dans l'espace direct après l'ajout de la phase sol-gel TTU dans la membrane sPEEK. La membrane est alors plongée dans des solutions de compositions : 25, 29 et 33 %D₂O, afin de réaliser la variation de contraste pendant l'expérience SANS. Les profils sont comparés à un profil réalisé dans une solution à 100 %D₂O afin d'exacerber le signal de la phase sol-gel et d'identifier des pics qui permettront d'observer l'extinction de la phase sol-gel.

Le profil SANS d'une membrane hybride TTU gonflée dans une solution avec 100 %D₂O permet d'identifier le pic ionomère de la matrice de sPEEK autour de $q = 0.06-0.1 \text{ \AA}^{-1}$ et une bosse aux plus petits angles dans la gamme $q = 0.005-0.05 \text{ \AA}^{-1}$, associée au signal de la phase sol-gel (Fig. 5.27).

Dans le cas des membranes hybrides TTU, le signal de la phase sol-gel le plus faible est obtenu avec la solution de composition à 25 %D₂O. Cependant, l'extinction n'a pas été obtenue ce qui amène deux questions (1) la sol-gel dans la membrane a-t-elle continué à condenser entre la mesure de densité au pycnomètre et la mesure SANS ? Si c'est le cas, cela pourrait impliquer que la condensation de la phase n'était pas complète à la fin de la synthèse et que la densité a augmenté (2) les densités des phases sPEEK et sol-gel sont-elles suffisamment différentes pour obtenir l'extinction complète du sol-gel dans la matrice sPEEK ? Normalement, oui.

Pour être capable de choisir entre ces deux hypothèses, il aurait fallu réaliser de la RMN du silicium en solide sur la membrane à la fin de la synthèse et éventuellement avant les expériences SANS pour étudier l'état de condensation de la phase sol-gel TTU dans la membrane. Ces expériences n'ont pas pu être réalisées par notre partenaire pendant la thèse d'Evelise Ferri.

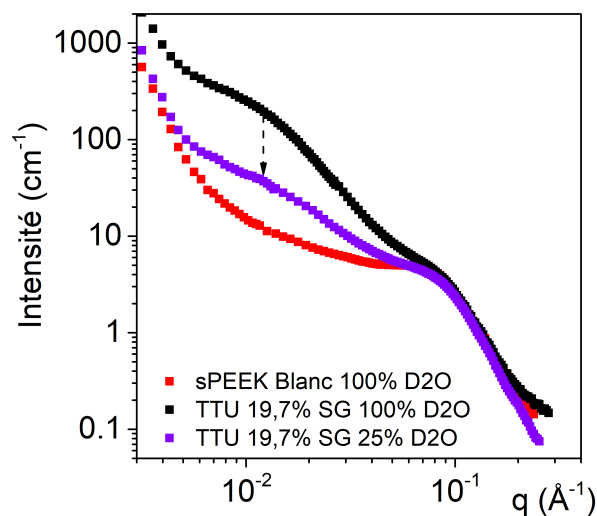


FIGURE 5.27 – Profil SANS du sPEEK Blanc 36 %EtOH dans 100 %D₂O et profils SANS de la membrane hybride TTU 19.7 %SG avec 100 %D₂O et 25 %D₂O

La valeur de contraste est calculée entre les phases et les solutions utilisées lors de l'expérience (Tab. 5.5).

TABLEAU 5.5 – Contraste entre les différentes phases d'une membrane hybride TTU et avec différents solvants

SLD		Contraste $\Delta\rho^2$	
Phase	ρ (10^{10} cm^{-2})	sPEEK	SG TTU
sPEEK	3,34		2,56
SG TTU	1,74	2,56	
56%D ₂ O	3,33	≈ 0	2,53
25%D ₂ O	1,18	4,67	≈ 0
100%D ₂ O	6,39	9,30	21,6

A nouveau, les profils de diffusion des membranes hybrides ont été également mesurés à l'état sec par SANS. Grâce à la XRD, nous avons pu vérifier que les phases sPEEK et sol-gel TTU sont indépendantes (Annexe C). Par conséquent, le signal dans la zone du pic ionomère peut être exploité afin d'étudier l'impact de la phase sol-gel sur la nanostructure de la membrane hôte.

A. Phase sPEEK

Les profils de diffusion des membranes hybrides TTU ont été obtenus après extinction du signal de la phase sol-gel TTU en faisant gonfler la membrane dans 25 %D₂O (Fig. 5.28).

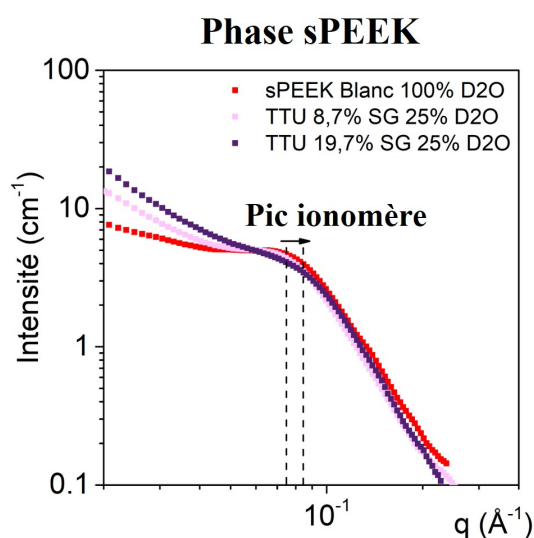


FIGURE 5.28 – Profils SANS des membranes hybrides TTU (8,7 et 19,7 %SG) humides avec extinction partielle de la phase SG

Le déplacement du pic ionomère dans les membranes hybrides TTU est beaucoup moins important que dans le cas des membranes hybrides HTU. La distance moyenne entre les canaux ioniques est comprise entre 88 et 77 Å pour des prises en sol-gel allant de 8 à 20 %SG alors que dans le cas des membranes hybrides HTU, une diminution jusqu'à $d_{iono} = 46$ Å était observé pour les membranes comprenant 24 % de sol-gel. Ces observations sont à nouveau cohérentes avec la diminution plus lente de la prise en eau et de la conductivité avec la prise en sol-gel pour les membranes TTU (Fig. 5.29). Par conséquent, dans le cas des membranes hybrides TTU, l'augmentation de la prise sol-gel ne gêne que très peu l'ouverture des canaux ioniques et permet une conservation des propriétés de conduction protonique.

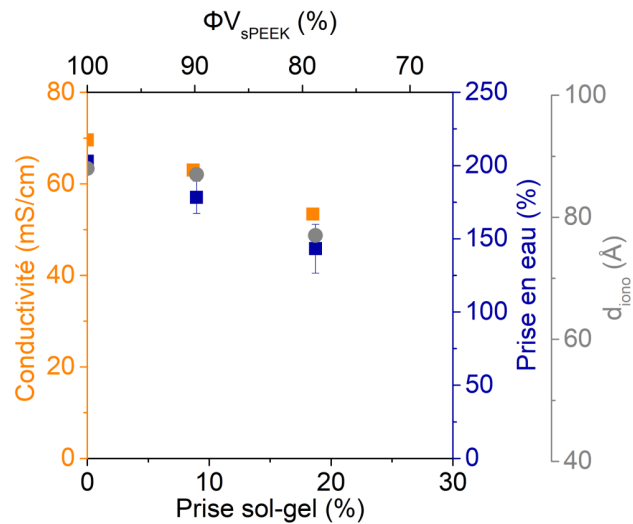


FIGURE 5.29 – Évolution de la prise en eau, de la conductivité ionique et de d_{iono} en fonction de la prise en sol-gel pour les membranes hybrides TTU

L'interface hydrophile/hydrophobe des canaux ioniques n'est pas significativement impactée par la présence de sol-gel mais, pour ces membranes, la prise en eau et la conductivité évoluent très peu.

B. Phase sol-gel TTU

Après avoir étudiée la mésostructure des membranes hybrides HTU par SANS, nous allons nous concentrer sur la mésostructure des hybrides TTU.

Le profil de la membrane hybride TTU 20 %SG avec 100 %D₂O met en évidence deux bosses. L'extinction de la matrice sPEEK (56 %D₂O) dans la membrane hybride TTU 20 %SG permet de visualiser le signal du sol-gel. En effet, le signal du pic ionomère s'éteint avec cette solution mais une légère bosse est toujours présente à la même position (0.072 Å⁻¹). Cette bosse provient de la phase sol-gel présente dans les canaux ioniques, comme dans le cas des membranes hybrides HTU (pic hybride).

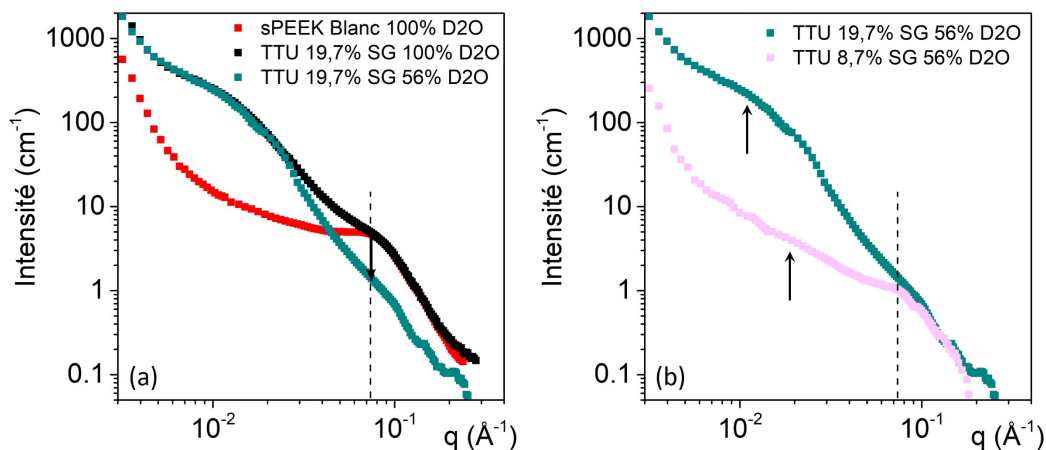


FIGURE 5.30 – (a) Profils SANS d’une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (100 %D₂O) et d’une membrane hybride TTU 19.7 %SG à 100 %D₂O avec extinction de la phase sPEEK (56 %D₂O) ; (b) Profils SANS des membranes hybrides TTU 8.7 et 19.7 %SG humide avec extinction de la phase sPEEK (56 %D₂O)

Sur les profils de diffusion des membranes hybrides gonflées, le pic hybride reste à la même position $q = 0.072 \text{ \AA}^{-1}$ pour des membranes hybrides TTU à 8 et 20 %SG avec l’extinction du signal de la matrice sPEEK. Le signal du pic hybride de ces membranes à l’état sec est une bosse large (Fig. 5.31) centrée sur la position $q = 0.12 \text{ \AA}^{-1}$. Contrairement aux membranes hybrides HTU dont la quantité de sol-gel dans les canaux ioniques augmente avec la prise en sol-gel, le pic hybride des membranes hybrides TTU est à la même position avec une intensité similaire quelle que soit la prise sol-gel. Par conséquent, cela signifie que les canaux ioniques sont remplis de la même façon et en quantité égale peu importe la prise sol-gel. La phase sol-gel doit certainement s’accumuler en plus grande quantité dans le reste de la membrane (zones inter-bundles) et ne gêne pas la conduction protonique des membranes hybrides TTU par rapport aux membrane hybrides HTU.

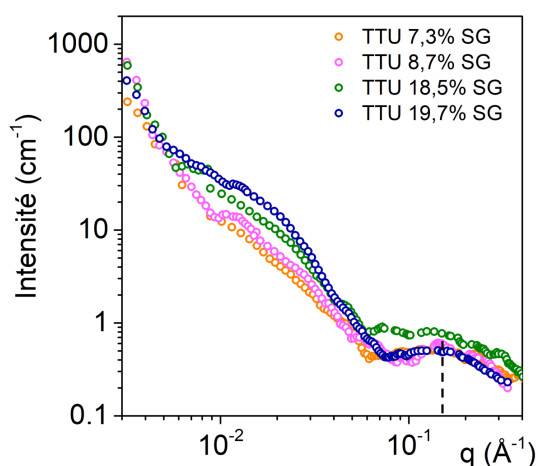


FIGURE 5.31 – Profils SANS des membranes hybrides TTU 7.3 %SG, 8.7 %SG, 18.5 %SG et 19.7 %SG à l’état sec

Comme le pic hybride sur les profils des membranes sèches est une large bosse, nous pouvons supposer une grande dispersion de la distance moyenne entre les phases SG dans les canaux ioniques. La répartition dans les canaux ioniques est donc probablement plus hétérogène que pour les membranes hybrides HTU.

La superposition des profils SANS humides et secs des membranes hybrides 8.7 %SG et 19.7 %SG (Fig. 5.32) montre un déplacement du pic hybride vers les plus petits angles de $q = 0.12 \text{ \AA}^{-1}$ à $q = 0.072 \text{ \AA}^{-1}$ lorsque la membrane se gonfle d'eau, la distance entre les zones de phases sol-gel évolue donc de $d = 52 \text{ \AA}$ à $d = 87 \text{ \AA}$. Par conséquent, la distance entre les zones de phase SG dans les canaux augmente lorsque la membrane gonfle, tout comme pour les membranes hybrides HTU, et sans doute pour les mêmes raisons.

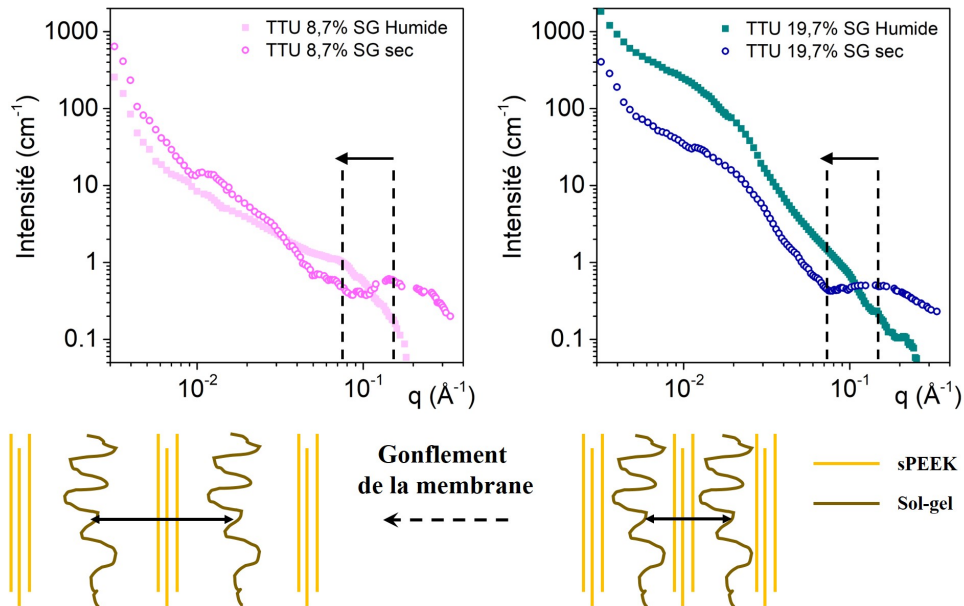


FIGURE 5.32 – Profils SANS des membranes hybrides TTU 8.7 %SG et 19.7 %SG humides (extinction de la phase sPEEK) et à sec ainsi que la représentation des canaux ioniques.

Il existe également un autre contraste sPEEK/sol-gel visible sous la forme d'une large bosse aux petits angles dans la gamme angulaire $0.005\text{--}0.08 \text{ \AA}^{-1}$. L'intensité de cette bosse augmente avec la prise en sol-gel. La représentation Kratky de ces profils (Fig. 5.33) permet d'observer que la position du signal ne semble pas évoluer avec l'augmentation de la prise sol-gel.

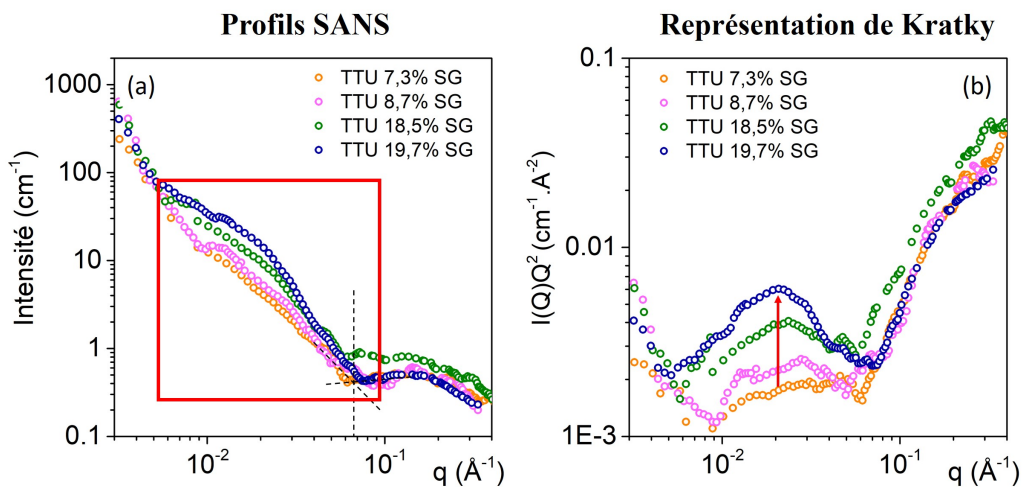


FIGURE 5.33 – Profils SANS des membranes hybrides TTU 7.3 %SG, 8.7 %SG, 18.5 %SG et 19.7 %SG ainsi que leur représentation de Kratky

Par conséquent, la morphologie de la phase sol-gel à l'extérieur des canaux ioniques semble rester la même. Les domaines sont de grande taille et n'évoluent pas avec la prise sol-gel, elle peut être estimée à 10 nm (en prenant l'intersection entre la pente aux petits angles et la région intermédiaire $q = 0.062 \text{ \AA}^{-1}$) ; ils sont donc certainement dans les zones inter-bundles de la matrice de sPEEK car leur taille est trop importante pour être séquestrés dans les canaux ioniques. Ces domaines sont également dispersés car il n'y a pas de pic d'interférence ($S(q)$) sur les profils SANS. L'intensité du pic de ces domaines sPEEK/sol-gel augmente mais sa position n'évolue pas. Par conséquent, le nombre de domaines augmente avec la prise sol-gel mais leur taille ne change pas. De ce fait, la conductivité ionique est membranes hybrides TTU est beaucoup moins impactée avec l'augmentation de la prise en sol-gel contrairement aux membranes hybrides HTU.

La gamme angulaire est à nouveau limitée par le signal du pic ionomère et la remontée visible aux petits angles. De plus, l'absence de contraste en AFM et en TEM ne permet pas d'être certain du modèle à choisir. A nouveau, nous sommes en présence d'un mélange intime entre la phase sPEEK et la phase sol-gel. Le signal en SANS provient des fluctuations de densité dans la membrane, liées à l'hétérogénéité de répartition du sol-gel. Les profils de diffusion de ces membranes ressemblent tout de même beaucoup à un IPN [5] constitué d'un réseau sPEEK et d'un réseau sol-gel interpénétré mais les bosses sont moins marquées dans notre cas et sur une gamme angulaire plus réduite. Dans le domaine de Guinier (Fig. 5.34), il est possible de déterminer une taille cohérente avec la taille moyenne de Bragg attendue pour les domaines sPEEK/sol-gel dans les zones inter-bundles ($R_g \approx 7 \text{ nm}$ soit un diamètre de giration d'environ 14 nm).

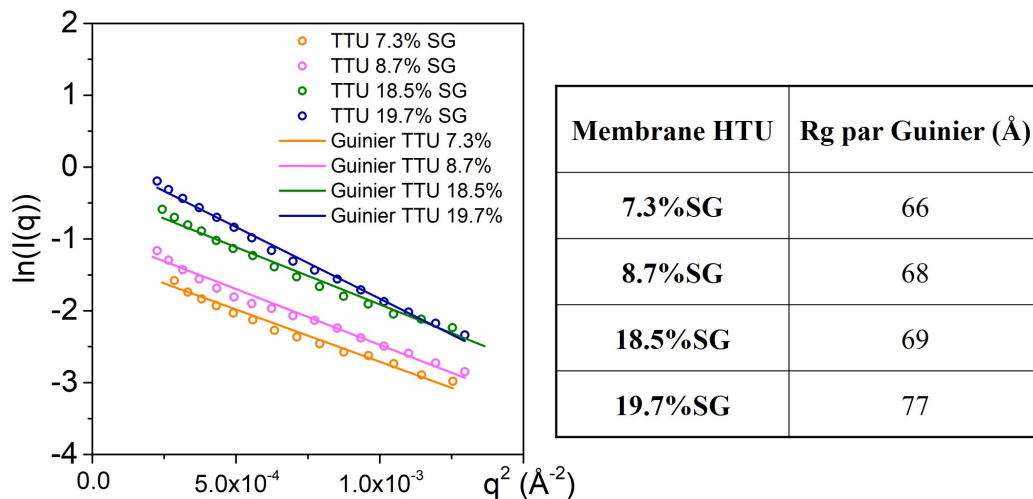


FIGURE 5.34 – Représentation des profils SANS des membranes hybrides TTU 7.3 %SG, 8.7 %SG, 18.5 %SG et 19.7 %SG sèches avec le modèle de Guinier

Dans les zones inter-bundles, l'intensité du signal du sol-gel évolue différemment lorsque la membrane passe de l'état sec à l'état humide selon la prise sol-gel (Fig. 5.35). En effet, pour une membrane avec 8.7 %SG de phase sol-gel TTU, l'intensité diminue tandis qu'elle augmente pour une hybride TTU 19.7 %SG.

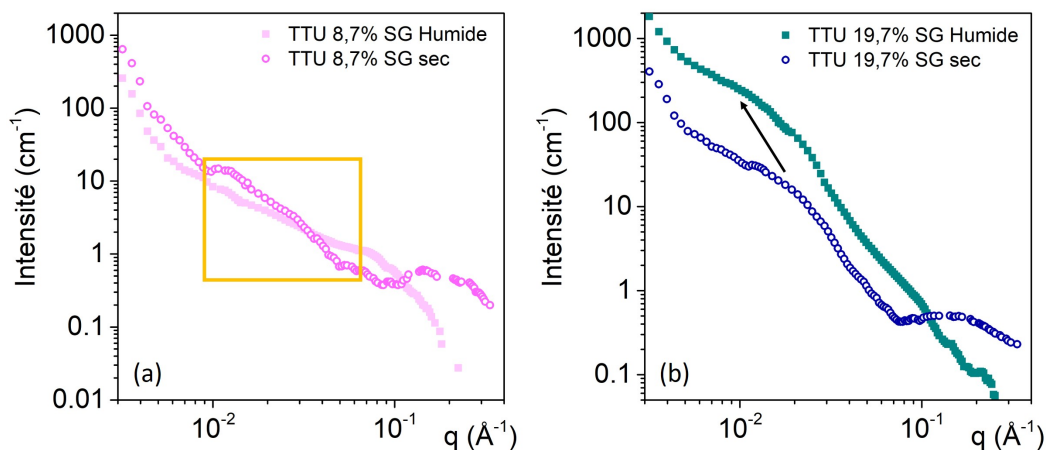


FIGURE 5.35 – Profils SANS de la membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH et hybride TTU 19.7 %SG à 100 %D₂O et profil de la membrane hybride TTU 19.7 %SG avec extinction de la phase sPEEK (56 %D₂O)

Lorsque la phase sol-gel est en petite quantité (8.7 %SG) dans les zones inter-bundles, l'intensité de la bosse diminue avec le gonflement de la membrane. Or, l'intensité est proportionnelle à $NS(q)P(q)\Delta\rho^2$. Cependant, le contraste $\Delta\rho^2$ ne varie pas quand la membrane passe de l'état humide (solution à 56 %D₂O) à l'état sec (contraste avec le sPEEK) puisque 56 %D₂O permet d'éteindre la phase sPEEK dans les membranes hybrides. De plus, le nombre de domaines n'évolue pas lorsque la membrane gonfle. Par conséquent, c'est bien le volume de ces grosses zones sPEEK/sol-gel qui évolue. En effet, un faible changement de volume peut entraîner une variation significative de l'intensité puisque le volume est au carré dans l'expression de l'intensité. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que pour les domaines sPEEK/sol-gel pauvre en sol-gel, la phase sPEEK va avoir tendance à compresser les domaines sPEEK/sol-gel plus riche en sol-gel lorsque la membrane gonfle.

Le phénomène inverse est observé pour la membrane hybride TTU 19.7 %SG. En effet, lorsque la membrane hybride gonfle, l'intensité du signal des domaines sPEEK/sol-gel augmente ; ce qui signifie que le volume des domaines contenant du sol-gel dans les zones inter-bundles augmente avec la prise en eau. Le théorème de Babinet stipule qu'une phase A dans B ou B dans A donnent le même profil de diffusion [9]. De ce fait, les observations contraires pour les membranes hybrides TTU 8.7 %SG et 19.7 %SG, nous font penser à une inversion de phases dans les zones inter-bundles. C'est-à-dire que pour une membrane hybride TTU 8.7 %SG, les zones inter-bundles sont composées de sol-gel dans une phase sPEEK alors que pour une membrane hybride TTU 19.7 %SG, ces zones sont du sPEEK dans une phase sol-gel.

Ce qu'il faut retenir :

La phase sol-gel TTU pousse dans les canaux ioniques de la matrice sPEEK tout comme la phase sol-gel HTU. La quantité de phase sol-gel TTU dans les canaux est constante quelle que soit la prise en sol-gel des membranes. Lorsque la prise sol-gel augmente, le nombre de domaines sPEEK/sol-gel TTU dans les zones inter-bundles, dont la taille est autour de 16 nm, augmente. Cependant, la conductivité protonique n'est pas altérée de manière significative avec l'augmentation du nombre de domaines sPEEK/sol-gel TTU. Avec le gonflement des membranes, la taille moyenne entre les zones de phase sol-gel dans les canaux ioniques augmente et la taille moyenne des domaines sPEEK/sol-gel TTU dans les zones inter-bundles évolue. Lorsque la quantité de sol-gel TTU est de 8.7 %, le volume de ces domaines diminue avec le gonflement dans la membrane tandis qu'il augmente dans le cas d'une membrane avec 19.7 % de phase sol-gel. De ce fait, nous proposons le scénario d'inversion de phases sPEEK/sol-gel lorsque la quantité de phase sol-gel devient importante dans les zones inter-bundles.

5.3.3 ÉVOLUTION STRUCTURELLE PRODUITE PAR LE VIEILLISSEMENT *ex situ*

Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution structurelle des membranes pendant leur vieillissement *ex situ*. Nous verrons tout d'abord l'impact du vieillissement sur la membrane sPEEK, plus particulièrement sur les canaux ioniques de la membrane et nous ferons le lien avec les propriétés fonctionnelles mesurées. Ensuite, nous verrons comment la phase sol-gel thiourée permet de limiter les attaques chimiques et les pertes de propriétés des membranes.

A. Membrane sPEEK

Le vieillissement des membranes sPEEK (**chapitre 2** section 1.3.2 **B.**) impacte les chaînes de polymères, les radicaux présents en solution créent des coupures de chaînes qui vont induire l'éluion de produits de dégradation (petites molécules et macromolécules) dans les eaux de vieillissement.

Les profils SANS des membranes sPEEK après vieillissement montrent un déplacement du pic ionomère vers les plus petits angles, de 0.084 à 0.050 \AA^{-1} , avec l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène dans la solution de vieillissement (Fig. 5.36). Autrement dit, les canaux ioniques gonflent (de $d_{iono} = 74$ à 127 \AA) avec le vieillissement (concentrations allant de 0.025 à $0.3 \text{ \%H}_2\text{O}_2$). La prise en eau de la membrane (observation macroscopique) suit également cette tendance, avec une augmentation de 165 à 215 \% pour des concentrations de 0.025 à $0.1 \text{ \%H}_2\text{O}_2$. Au-delà de cette concentration, la prise en eau n'est plus mesurable car la membrane devient trop fragile et se casse.

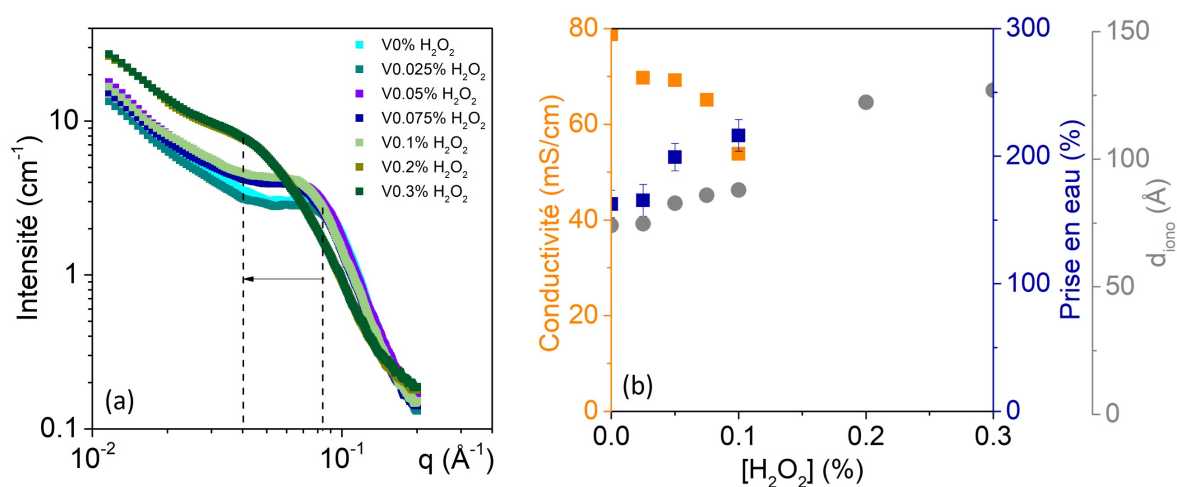


FIGURE 5.36 – (a) Profils SANS de la membrane sPEEK vieillie et (b) évolution de la conductivité, de d_{iono} et de la prise en eau en fonction de la concentration en H_2O_2 dans les solutions de vieillissement.

La conductivité protonique de la membrane est impactée et décroît avec l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène. Cela se produit à cause de l'augmentation de la prise en eau des membranes qui favorise l'éluion d'une plus grande quantité de macromolécules, probablement porteuses de groupements sulfoniques assurant la conductivité protonique [10]. Lors de l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène, un plus grand nombre de chaînes oxydées est présent dans la zone des canaux ioniques, ce qui favorise le gonflement des canaux ioniques dans la membrane.

L'objectif maintenant est de comprendre comment la phase sol-gel thiourée se sacrifie pour protéger la matrice sPEEK jusqu'à 0.15 %H₂O₂ et si cela impacte les propriétés de conduction protonique et de gonflement de la membrane.

B. Membrane hybride HTU

Afin de suivre l'évolution des phases de la membrane hybride HTU pendant le vieillissement, nous allons à nouveau utiliser la variation de contraste. Il est probable que la densité des phases sPEEK et sol-gel HTU dans les membranes hybrides varie avec le vieillissement. Cependant, il est difficile de déterminer le volume de D₂O adéquate pour réaliser l'extinction. Par conséquent, nous avons utilisé comme précédemment une solution à 18 %D₂O pour éteindre la phase sol-gel HTU (étude de la phase sPEEK) et une solution à 56 %D₂O pour éteindre la phase sPEEK (étude de la phase sol-gel).

a) Phase sPEEK

Dans le cas d'une membrane hybride HTU 7.2 %SG, d_{iono} évolue entre 73 et 109 Å avec une prise en eau comprise entre 86 et 262 % massique (Fig. 5.37) pour des concentrations en eau oxygénée entre 0.025 à 0.3 %H₂O₂. La conductivité reste stable entre 0.025 à 0.2 %H₂O₂ contrairement à la conductivité d'une membrane sPEEK qui chute de plus de 20 % pour cette gamme de concentration en eau oxygénée. La phase sol-gel thiourée se fait donc préférentiellement attaquer sur cette gamme de concentration par rapport à la phase sPEEK ce qui permet un maintien de la conductivité de la membrane. La prise en eau de la membrane hybride HTU 7.2 %SG augmente au-delà de la protection intégrale du sPEEK (au-dessus de 0.15 %H₂O₂) mais reste très modérée comparé à celle pour une membrane sPEEK seule. De plus, les propriétés mécaniques de la membrane restent suffisantes pour permettre la mesure de la conductivité de la membrane jusqu'à 0.2 %H₂O₂.

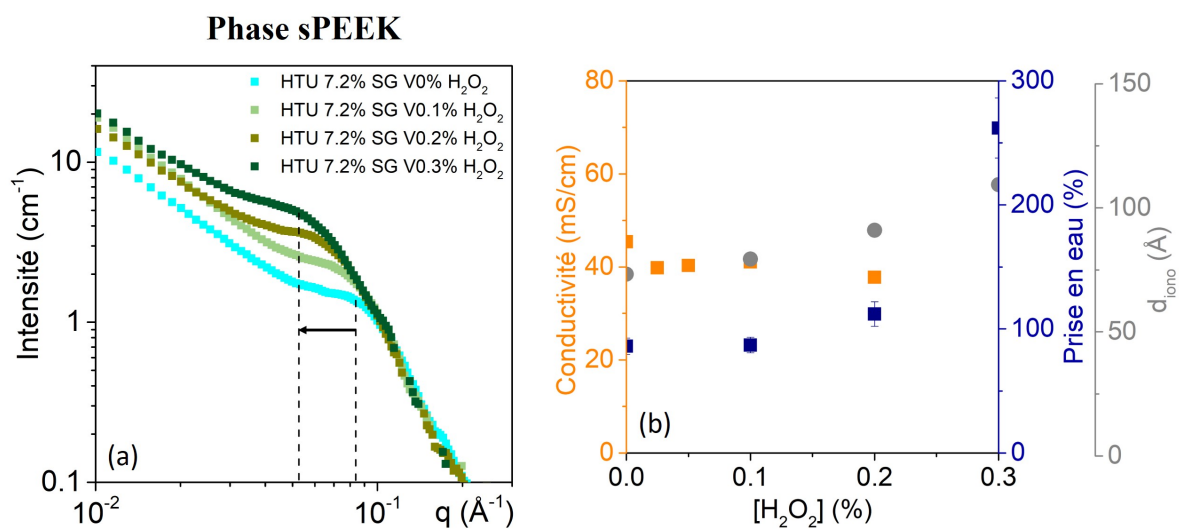


FIGURE 5.37 – (a) Profils SANS de la membrane hybride HTU 7.2 %SG et (b) évolution de la conductivité, de d_{iono} et de la prise en eau en fonction de la concentration en H₂O₂ dans les solutions de vieillissement.

b) Phase sol-gel HTU

Le comportement de la phase sol-gel HTU face au vieillissement est étudiée dans les membranes hybrides sèches car il est difficile d'éteindre la phase sol-gel qui évolue avec le vieillissement. Les membranes hybrides sèches permettent tout de même d'étudier l'évolution du contraste entre la phase sPEEK et la phase sol-gel (Fig. 5.38).

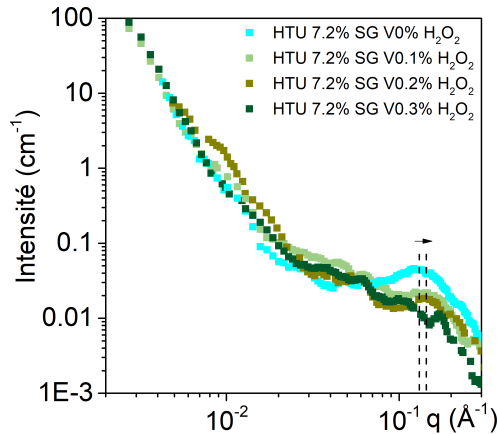


FIGURE 5.38 – Profils SANS des membranes hybrides HTU 7 %SG sèches après vieillissement pour des concentrations en H_2O_2 allant de 0 à 0.3 %

Le contraste sPEEK/sol-gel dans les canaux s'effondre très rapidement avec l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène. En effet, la fonction thiourée possède une très grande réactivité avec les oxydants [11, 12]. Par conséquent, elle est consommée préférentiellement ce qui permet une protection de la membrane sPEEK jusqu'à 0.15 % H_2O_2 (**chapitre 4** section 4.2.3). Lorsque la phase sol-gel dans les canaux ioniques est consommée, la membrane devient plus hydrophile (sa prise en eau augmente et son pic ionomère se déplace vers les plus petits angles).

Dans le cas d'une membrane hybride HTU avec 24 %SG, la diminution du contraste sPEEK/SG dans les canaux ioniques avec l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène est très facilement identifiable (Fig. 5.39). En effet, cette membrane hybride plus riche en sol-gel est plus hydrophobe. Elle va moins gonfler et donc vieillir moins vite qu'une membrane hybride HTU 7 %SG.

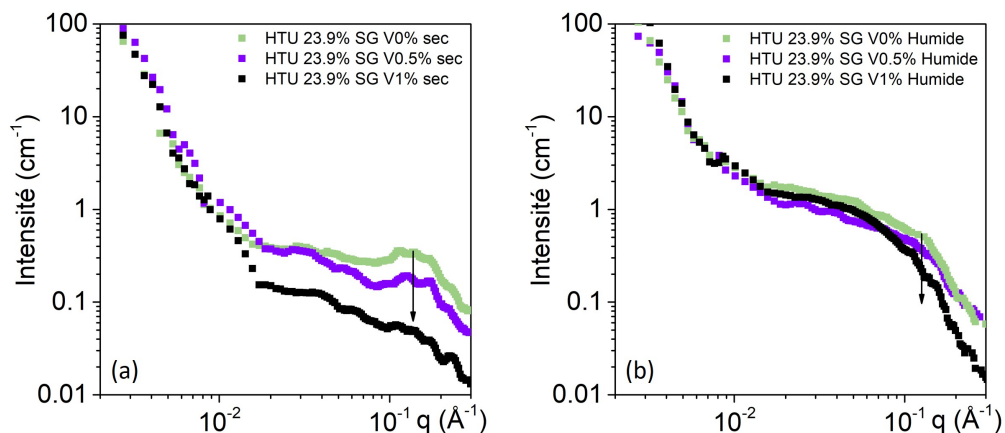


FIGURE 5.39 – Profils SANS de la membrane hybride HTU 23.9 %SG vieillie (a) sèche et (b) gonflée (extinction de la phase SG 18 % D_2O)

C. Membrane hybride TTU

L'étude de l'évolution de la phase sPEEK lors du vieillissement des membranes hybrides TTU, est réalisée dans une solution à 25 %D₂O (condition permettant la meilleure extinction de la phase sol-gel). L'étude de l'évolution de la phase sol-gel TTU est réalisée en gonflant la membrane dans une solution à 56 %D₂O (extinction de la phase sPEEK).

a) Phase sPEEK

Dans le cas d'une membrane hybride TTU 7 %SG, la prise en eau et d_{iono} augmentent plus lentement que dans le cas d'une membrane hybride HTU 7 %SG avec la concentration en peroxyde d'hydrogène dans la solution (Fig. 5.40).

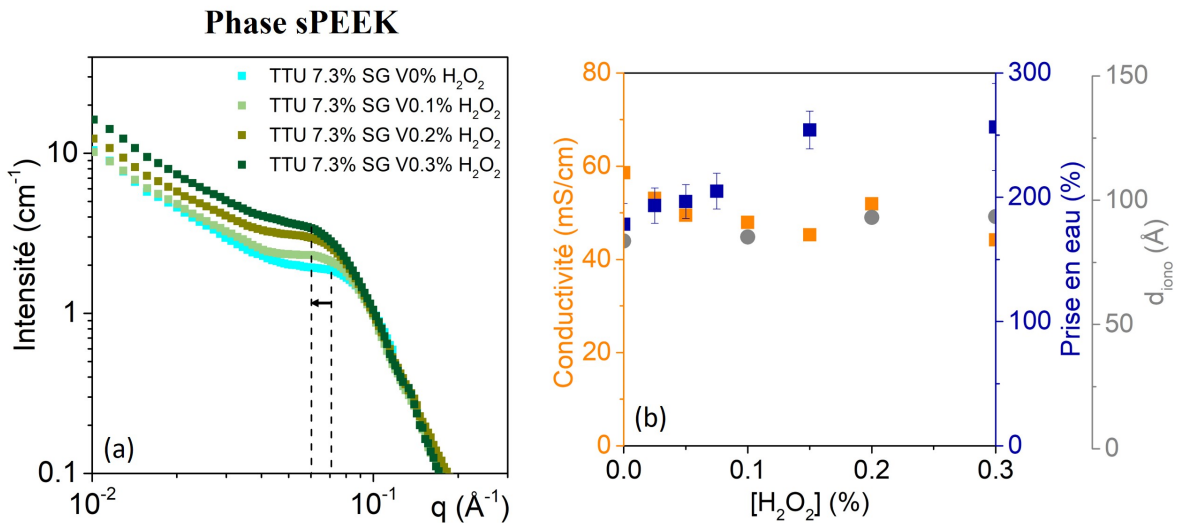


FIGURE 5.40 – (a) Profils SANS de la membrane hybride TTU 7.3 %SG et (b) évolution de la conductivité, de d_{iono} et de la prise en eau en fonction de la concentration en H₂O₂ dans les solutions de vieillissement.

Cependant, la conductivité d'une membrane hybride TTU 7 %SG chute de 53 à 44 mS/cm avec la concentration en peroxyde d'hydrogène augmente dans la solution (Tab. 5.6). Cette baisse de la conductivité est plus rapide que pour une membrane hybride HTU 7 %SG mais plus lente par rapport à une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH. Ce résultat est cohérent avec les résultats de vieillissement en pile (**chapitre 3** section 4.3.2) qui montre le maintien des performances de la membrane hybride HTU 7 %SG pendant une durée plus longue que pour la membrane hybride TTU 7 %SG.

TABLEAU 5.6 – Récapitulatif de la conductivité, de d_{iono} et de la prise en eau des membranes hybrides HTU et TTU 7 %SG entre 0.025 à 0.3 %H₂O₂

	Membrane hybride TTU 7%SG	Membrane hybride HTU 7%SG
Prise en eau	193 à 257 %	86 à 262 %
d_{iono}	84 à 93 Å	73 à 109 Å
Conductivité	53 à 44 mS/cm	40 à 38 mS/cm

Dans le cas des membranes hybrides TTU 18 %SG, le vieillissement ne semble pas impacter la prise en eau, ni d_{iono} (Fig. 5.41) contrairement à la membrane hybrides TTU 7 %SG (la prise en eau augmente). Seule la conductivité de la membrane hybride TTU 18 %SG diminue fortement de 41 à 17 mS/cm pour des concentrations entre 0.025 à 0.3 %H₂O₂. La perte de fragments de la matrice sPEEK comprenant des groupements sulfoniques semble donc être plus importante dans le cas de cette membrane, contrairement aux membranes hybrides HTU et TTU 7 %SG. C'est également ce qui a été mis en évidence lors des tests de vieillissement accéléré *ex situ* (**chapitre 3** section 4.2.3 **B.**). La membrane hybride avec 18 %SG TTU ne permet pas de protéger efficacement la matrice sPEEK, probablement à cause de son fort gonflement latéral (surface exposée deux fois plus élevée entraînent une protection intégrale de la matrice sPEEK deux fois moins importante). Cette protection insuffisante est également remarquée pendant les tests de vieillissement en pile puisque la membrane voit ses performances chuter très rapidement contrairement aux membranes hybrides HTU et TTU 7 %SG (**chapitre 3** section 4.3.2).

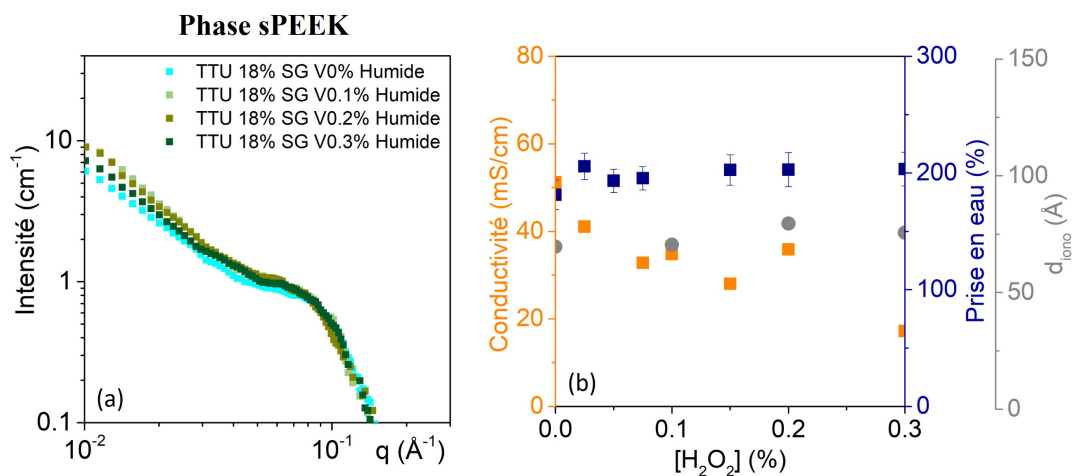


FIGURE 5.41 – Profils SANS de la membrane hybride TTU 18 %SG humide vieillie et évolution de la conductivité, de la taille des canaux ioniques et de la prise en eau en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène dans les solutions de vieillissement

b) Phase sol-gel TTU

Le profil SANS des membranes hybrides TTU 18 %SG a pu être obtenu et le contraste sPEEK/sol-gel dans ces membranes étudié (Fig. 5.42).

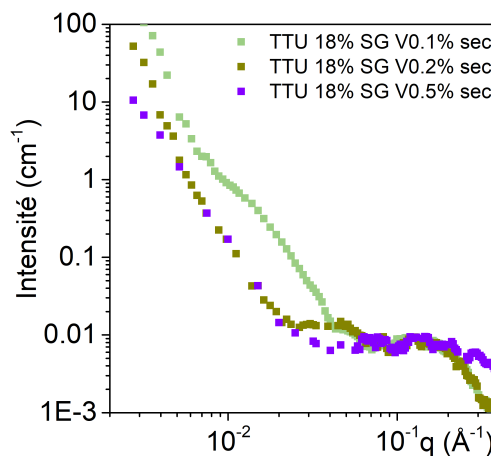


FIGURE 5.42 – Profils SANS de la membrane hybride TTU 18 %SG sèche vieillie

Nous observons un phénomène en deux temps : (1) le contraste sPEEK/sol-gel dans les zones inter-bundles diminue pour des concentrations entre 0.1 et 0.2 %H₂O₂, (2) l'intensité du pic hybride décroît. Le pic hybride étant mal défini, il est difficile d'être certain de cette hypothèse mais si tel est le cas, la phase sol-gel dans les zones inter-bundles serait consommée avant celle dans les canaux ioniques.

Pour justifier cette observation, il faut revenir aux résultats sur les vieillissements *ex situ* (**chapitre 3** section 4.2.3 **B.**). Les données macroscopiques montrent que 7 ou 18 % de phase sol-gel TTU dans la membrane sPEEK limitent l'impact de son vieillissement. Cependant, la protection intégrale avec 7 % de phase sol-gel TTU semble être deux fois plus efficace qu'avec 18 % de phase sol-gel TTU.

La première explication est apportée par l'épaisseur (**chapitre 3** section 4.2.3 **B.**) de la membrane hybride TTU 18 %SG. Elle est deux fois plus fine qu'une membrane hybride TTU 7 %SG alors que leur prise en eau respective sont similaires. Par conséquent, la surface exposée aux oxydants est deux fois plus élevée dans le cas de la membrane hybride TTU 18 %SG par rapport à la membrane hybride TTU 7 %SG. Ce qui expliquerait le vieillissement plus rapide pour la membrane hybride TTU 18 %SG.

La seconde explication provient de la différence de morphologie des membranes hybrides TTU 7 %SG et 18 %SG dans leurs zones inter-bundles. En effet, la phase sol-gel dans les canaux ioniques de ces membranes est similaire mais les domaines sPEEK/sol-gel dans les zones inter-bundles ont un comportement différent avec la prise en eau des membranes. La variation de position et d'intensité sur les profils SANS entre les membranes à l'état sec et à l'état humide semble indiquer que les domaines composés de sol-gel augmentent de volume dans les membranes hybrides avec 18 %SG et diminuent de volume avec 7 %SG (**chapitre 5** section 5.3.2 **B.**) lorsque les membranes gonflent en présence d'eau. Par conséquent, nous avons émis l'hypothèse de l'inversion de phase. Cette hypothèse peut expliquer la différence de comportement en vieillissement.

De plus, les résultats de diffusion de l'eau dans les membranes hybrides TTU, réalisés au laboratoire IMP à Lyon, montrent une cinétique de diffusion de l'eau plus rapide dans une membrane hybride TTU 18 %SG que dans une membrane hybride TTU 7 %SG (**chapitre 3** section 3.3.2 **A.**). Le laboratoire émet alors deux hypothèses : (i) les domaines de sol-gel dans les membranes hybrides TTU 17 %SG sont plus gros que dans les membranes hybrides TTU 8 %SG, (ii) il y a plus de volume libre dans les membranes hybrides TTU 17 %SG ou de circulation d'eau à l'interface entre le sPEEK et le sol-gel que dans les membranes hybrides TTU 8 %SG. Or, les profils SANS montrent que le volume des objets n'évolue pas et que c'est seulement le nombre de domaines qui augmente car il n'y a pas de déplacement significatif de la bosse attribuée aux domaines sur les profils SANS mais une augmentation en intensité de celle-ci (de plus en plus de zones inter-bundles se remplissent de phase sol-gel).

Ainsi, l'hypothèse (ii) semble être la plus cohérente (augmentation des volumes libres et de la circulation d'eau à l'interface sPEEK/sol-gel avec la prise sol-gel). Cette hypothèse permet également de justifier une consommation plus rapide des fonctions stabilisantes thiourées dans les zones inter-bundles de la membrane hybride TTU 18 %SG. Par conséquent, une moins bonne durabilité de cette membrane en pile est mesurée par rapport à celle contenant 7 % de phase sol-gel.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié la morphologie des membranes hybrides HTU et TTU afin de comprendre la distribution des phases sol-gel dans le sPEEK qui permettent aux membranes d'avoir une durabilité accrue (test de vieillissement *ex situ* et de longue durée en pile). Nous avons vu que les études par AFM ou TEM dans l'espace direct ne permettent pas de distinguer un contraste topographique, nano-mécanique ou encore électronique entre la phase sPEEK et la phase sol-gel. C'est pour cela que nous faisons l'hypothèse d'un mélange intime entre ces deux phases.

Dans l'espace réciproque, par diffusion de rayonnement aux petits angles, il a tout de même été possible de visualiser un contraste entre les deux phases. Ce qui nous a permis d'affirmer que les phases sol-gel HTU et TTU poussent dans les canaux ioniques de la membrane sPEEK et également dans les zones inter-bundles. Cette répartition au sein de la membrane permet une très bonne protection de la matrice sPEEK par les fonctions antioxydantes thiourées portées par les phases sol-gel.

Lorsque nous augmentons la quantité de phase sol-gel dans ces membranes hybrides, la phase sol-gel TTU dans les canaux ioniques de la membrane sPEEK n'évolue pas (pas de déplacement ni d'évolution d'intensité au niveau du pic hybride) contrairement à la phase sol-gel HTU. En effet, le pic hybride des membranes hybrides TTU se trouve toujours à la même position avec une intensité similaire, quelle que soit la prise en sol-gel. Cependant, le pic hybride des membranes hybrides HTU augmente en intensité avec un léger déplacement du pic vers les plus petits angles. Cette dernière observation nous laisse penser que la phase sol-gel HTU augmente en terme de quantité dans les canaux ioniques de la membrane avec la prise en sol-gel. Ceci permet de comprendre la forte décroissance des propriétés de conduction protonique avec l'augmentation en sol-gel HTU.

Concernant les phases sol-gel dans les zones inter-bundles, nous observons pour les deux membranes que l'intensité de diffusion de la bosse caractéristique du contraste sPEEK/sol-gel dans cette zone augmente avec la prise en sol-gel. Cependant, la taille des domaines sPEEK/sol-gel dépendent de la nature du précurseur sol-gel imprégné. En effet, dans le cas des membranes hybrides HTU, la phase sol-gel qui pousse dans les zones inter-bundles a une taille estimée d'environ 5 nm (par Guinier et facteur de forme de sphère) alors qu'elle semble plus importante, de l'ordre de 14 nm (estimée également par Guinier), dans le cas des membranes hybrides TTU.

Après le gonflement de la membrane dans l'eau, la distance moyenne entre les zones de sol-gel dans les canaux ioniques évoluent puisque l'eau pénètre dans les canaux ioniques. Les domaines sPEEK/sol-gel dans les zones inter-bundles semble également changer de volume en présence d'eau pour les deux types de membrane hybride. En effet, dans le cas des membranes hybrides HTU, les domaines sPEEK/sol-gel dans les zones inter-bundles semblent gonfler tandis que dans le cas des membranes hybrides TTU, le changement de volume de ces domaines dépend de la prise en sol-gel de la membrane. Une membrane hybride TTU 7 %SG voit ses domaines diminuer de volume avec la prise en eau alors que dans le cas d'une membrane hybride TTU 20 %SG les domaines semblent augmenter de volume. Par conséquent, nous pensons à une inversion de phase sPEEK/sol-gel dans les membranes hybrides TTU lorsque la prise en sol-gel augmente.

Ces deux types de membranes hybrides HTU et TTU possèdent donc une bonne répartition dans la membrane sPEEK (canaux ioniques et zones inter-bundles). Ainsi, nous proposons la représentation suivante pour les deux types de membranes hybrides en supposant des tailles de domaines sPEEK/sol-gel dans les zones inter-bundles différentes selon la nature du précurseur :

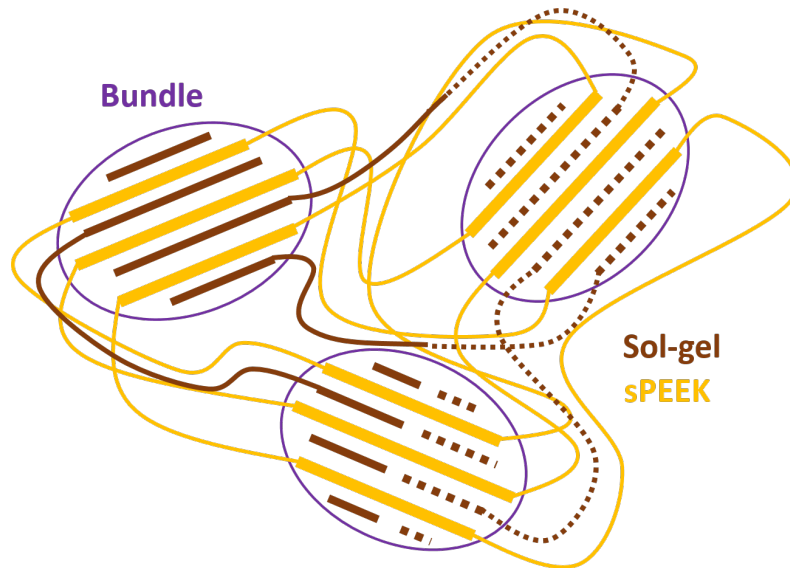


FIGURE 5.43 – Proposition de dessin de la morphologie des membranes hybrides thiourée

La morphologie des phases sPEEK et sol-gel dans les membranes hybrides HTU et TTU a également été étudiée après vieillissement accéléré *ex situ*. Cela nous a permis de visualiser l'évolution du pic ionomère des membranes en fonction de la concentration en H_2O_2 . L'augmentation de la prise en eau et le gonflement des canaux ioniques dans une membrane sPEEK induisent une chute de conductivité significative. En revanche, dans le cas des membranes hybrides HTU et TTU, la matrice sPEEK est moins impactée puisque la phase sol-gel est dégradée préférentiellement par rapport aux chaînes de polymère. En effet, le contraste sPEEK/sol-gel dans les canaux ioniques diminue quand la concentration en H_2O_2 dans la solution de vieillissement augmente. Nous observons très bien le phénomène pour une membrane hybride HTU 24 %SG puisqu'elle vieillit lentement par rapport à une membrane hybride HTU 7 %SG. Cette approche est originale car elle permet l'observation de l'impact du vieillissement sur les deux phases de la membrane hybride grâce à la variation de contraste.

RÉFÉRENCES

1. BINNIG, G., QUATE, C. F. & GERBER, C. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*. doi :10.1103/PhysRevLett.56.930 (1986).
2. PITTENGER, B., ERINA, N. & SU, C. *Quantitative Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with PeakForce QNM* 2010. doi :10.13140/RG.2.1.4463.8246.
3. KRESGE, C. T., LEONOWICZ, M. E., ROTH, W. J., VARTULI, J. C. & BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **359**, 710-712. doi :10.1038/359710a0 (1992).
4. MENDIL-JAKANI, H., LOPEZ, I., MAREAU, V. & GONON, L. Optimization of hydrophilic/hydrophobic phase separation in sPEEK membranes by hydrothermal treatments. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**. doi :10.1039/C7CP00087A (2017).
5. DELHORBE, V. *et al.* Polyelectrolyte/fluorinated polymer interpenetrating polymer networks as fuel cell membrane. *Journal of Membrane Science* **429**, 168-180. ISSN : 0376-7388. doi :10.1016/j.memsci.2012.11.032 (2013).
6. KRATKY, O & POROD, G. Diffuse small-angle scattering of x-rays in colloid systems. *Journal of Colloid Science* **4**, 35-70. doi :10.1016/0095-8522(49)90032-X (1949).
7. DEBYE, P. & BUECHE, A. M. Scattering by an Inhomogeneous Solid. *Journal of Applied Physics* **20**, 518-525. doi :10.1063/1.1698419 (1949).
8. DEBYE, P., ANDERSON, H. R. & BRUMBERGER, H. Scattering by an Inhomogeneous Solid. II. The Correlation Function and Its Application. *Journal of Applied Physics* **28**, 679-683. doi :10.1063/1.1722830 (1957).
9. KUBICKÉ, G., YAHIA, Y., CHRISTOPHE, B., PINEL, N. & POULIGUEN, P. Bridging the Gap Between the Babinet Principle and the Physical Optics Approximation : Scalar Problem. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* **59**, 4725-4732. doi :10.1109/TAP.2011.2165498 (déc. 2011).
10. PERROT, C. *Mécanismes de dégradation des membranes polyaromatiques sulfonées en pile à combustible* thèse de doct. (Université de Grenoble, 2006).
11. SAHU, S., SAHOO, P., PATEL, S. & MISHRA, B. K. Oxidation of Thiourea and Substituted Thioureas. *Journal of Sulfur Chemistry* **32**. doi :10.1080/17415993.2010.550294 (avr. 2011).
12. ARIFOGLU, M., MARMER, W. N. & DUDLEY, R. L. Reaction of Thiourea with Hydrogen Peroxide : ¹³C NMR Studies of an Oxidative/Reductive Bleaching Process. *Textile Research Journal* **62**, 94-100. doi :10.1177/004051759206200206 (1992).

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le vecteur hydrogène pour le stockage de l'énergie semble prometteur pour palier à l'approvisionnement intermittent par les énergies renouvelables. L'alimentation des installations stationnaires et de transport pourront être alimentées par cette énergie chimique convertie en énergie électrique par les piles à combustible. Parmi ces dispositifs, il existe les piles à hydrogène à membrane échangeuse de protons (PEMFC) dont la densité de courant et la durabilité doivent être améliorées pour permettre une réduction des coûts et son déploiement à grande échelle. Pour ce faire, un fonctionnement à plus haute température (120–150 °C) est requis mais la membrane Nafion utilisée actuellement dans les dispositifs commerciaux voit ses propriétés thermomécaniques s'effondrer au-dessus de 80 °C. L'utilisation de membranes alternatives est alors nécessaire mais leur durée de vie est bien plus courte car elles sont très sensibles aux oxydants chimiques présents en pile. C'est la raison pour laquelle il existe une voie de recherche sur la stabilisation chimique de ces membranes depuis une dizaine d'années.

Depuis 2019, le projet ANR MULTISTABLE développe des membranes hybrides stabilisées pour une utilisation à haute température des piles à hydrogène en partant d'une membrane sPEEK commerciale possédant de bonnes propriétés thermomécaniques et en insérant par chimie sol-gel un réseau porteur de fonctions antioxydantes pour améliorer la durée de vie de ces membranes en pile. Ce procédé est étudié au laboratoire SyMMES du CEA de Grenoble depuis 2012. Isabel Zamanillo Lopez réalisa la preuve de concept de ce projet lors de sa thèse [1] en mettant au point le protocole d'imprégnation des membranes hybrides qui repose sur deux grandes étapes : la nanostructuration de la membrane sPEEK et l'imprégnation de la membrane avec un précurseur sol-gel. Dans le cadre du projet ANR MULTISTABLE, la synthèse des membranes hybrides a été réalisée par Evelise Ferri au sein des laboratoires CP2M et IMP à Lyon. Dans le cadre de cette thèse, nous avons été en charge de faire le lien entre les propriétés fonctionnelles des membranes, leur durabilité et leur morphologie. Enfin pour développer des membranes fonctionnelles en pile, des AME et de tests de performance/durabilité ont été réalisés par Meriem Daoudi au sein du LEMTA de Nancy.

Dans ce présent travail, nous avons tout d'abord essayé de comprendre comment les étapes de nanostructuration du protocole d'imprégnation impact la membrane hôte de sPEEK puis, nous avons étudié les propriétés fonctionnelles des membranes hybrides pour vérifier qu'elles possédaient toutes les caractéristiques requises pour un fonctionnement en pile. Une fois la première sélection de membranes effectuée, nous avons réalisé des tests de vieillissement accéléré *ex situ* que nous avons comparé avec les tests de vieillissement accéléré en pile que Meriem Daoudi a réalisée. Enfin, nous avons choisi les membranes les plus prometteuses et j'ai regardé comment la phase sol-gel est distribuée dans la membrane sPEEK pour comprendre ses propriétés et sa durabilité. Les différents résultats obtenus sont résumés ci-dessous.

Nanostructuration de la membrane hôte de sPEEK

Le traitement hydrothermique de la membrane sPEEK 72 h à 80 °C dans l'eau optimisé par Mendil-Jakani et al. en 2017 permet une meilleure définition de la nano-séparation de phases et par conséquent une optimisation de la conductivité protonique à 70 mS/cm. Avec ce traitement, la distance moyenne entre les canaux ioniques de la membrane est de 68 Å avec une interface assez rugueuse (pente en q^{-3}).

L'ajout d'un traitement hydroalcoolique (64 % d'éthanol et 36 % d'eau pendant 24 h) à la suite du traitement hydrothermique permet à la membrane sPEEK de prendre deux fois plus d'eau et d'augmenter la taille des canaux ioniques de 20 %. Ainsi la membrane est bien gonflée et va permettre à la phase sol-gel d'entrer dans toute son épaisseur. Cependant, à cette étape, la membrane prend tellement d'eau que sa conductivité chute à 55 mS/cm à cause de la dilution des porteurs de charges dans le polymère.

Choix des précurseurs sol-gel à fonctions stabilisantes

Les précurseurs imprégnés lors de cette thèse ont été sélectionnés en fonction de leur groupement organofonctionnel réactif vis-à-vis des espèces oxydantes présentes en pile. Ils peuvent offrir une stabilisation sacrificielle (consommée dans le temps) ou une stabilisation redox (régénérable). Les fonctions antioxydantes doivent être très réactives afin de réagir préférentiellement avec les oxydants par rapport aux chaînes de sPEEK.

Les précurseurs à fonctions sacrificielles retenus pour cette étude étaient :

- le (3-mercaptopropyl)-methyltriméthoxysilane (SHtri) possédant une fonction thiol capable de former en s'oxydant des fonctions acides sulfoniques pouvant améliorer la conductivité protonique de la membrane ;
- le N,N'-bis[3-(triéthoxysilyl)propyl]thiourée (HTU) et le N-phényl,N'-[3-(triéthoxysilyl)propyl]thiourée (TTU) avec une fonction thiourée extrêmement sensible à l'eau oxygénée ;
- le 2,6-bis(1,1-diméthylethyl)-3-(triéthoxysilyl)propyl (phénol) ayant une fonction phénol encombrée dont les pouvoirs antioxydants sont connus de la littérature.

Nous avons également étudié la combinaison de précurseurs : Orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) et Orthosilicate de tétraméthyle (TMOS) en présence de nitrate de cérium(III) hexahydraté, afin d'intégrer dans le réseau sol-gel le cérium en liaison covalente afin d'éviter son élution.

Distribution de la phase sol-gel dans l'épaisseur de la membrane

Les membranes hybrides PTES, à fonction thiourées (HTU, TTU, 50-50) et thiols sont homogènes. La répartition de la phase sol-gel au sein de l'épaisseur de la membrane est bonne ; contrairement aux membranes hybrides phénol et cérium qui sont souvent non-homogènes. La mauvaise répartition du phénol dans la membrane provient certainement de l'utilisation d'un solvant à 90 % d'éthanol lors de l'étape d'imprégnation. En effet, le précurseur sol-gel phénol n'est pas soluble dans l'eau et par conséquent, la proportion d'éthanol a dû être augmentée pour réaliser des membranes hybrides. Concernant les membranes hybrides cérium, qu'elles soient fabriquées à partir d'un précurseur TEOS ou TMOS dont la vitesse de condensation change, la reproduction de membranes hybrides cérium n'est pas bonne.

Pour des caractérisations, nous avons uniquement utilisé des membranes hybrides considérées comme homogènes, c'est-à-dire avec une répartition de la phase sol-gel dans l'épaisseur de la membrane.

Pour aller plus loin dans la quantification de la phase sol-gel dans la membrane, il aurait été intéressant de réaliser de l'ICP-OES sur un grand morceau de membrane et pas uniquement sur 1mg comme fait dans l'Annexe D. Cependant, cette analyse ne nous permet pas d'étudier la répartition de la phase sol-gel au cœur de la membrane.

Propriétés des membranes hybrides

Les propriétés fonctionnelles des membranes (prise en eau, conductivité, perméabilité, sorption d'eau, stabilité thermique et performance en pile) ont été réalisées sur les différentes membranes hybrides et comparées à une membrane sPEEK de référence : la membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH. En effet, cette dernière a subi tous les traitements du protocole d'imprégnation excepté l'ajout d'un précurseur sol-gel à l'étape d'imprégnation. Les propriétés des membranes hybrides évoluent en fonction de la nature et de la quantité de phase sol-gel. Globalement, les propriétés restent suffisamment bonnes pour un fonctionnement en pile jusqu'à 7–10 %SG. Les membranes hybrides phénol 12.2 %SG et TTU 6.5 %SG ont des performances équivalentes voire supérieures à celle d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH. La perméabilité de ces membranes hybrides avec 7–10 %SG est équivalente, voire meilleure, à celle d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH. La stabilité thermique des membranes avec 7–10 %SG est améliorée par rapport à une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH sauf dans le cas des membranes avec un précurseur sol-gel phénol. Par conséquent, les propriétés des membranes hybrides répondent aux attentes en termes de performance.

Durabilité des membranes hybrides

Afin d'évaluer la durabilité des membranes à la suite de l'insertion d'une phase sol-gel réactive contre les agents oxydants en pile, nous avons réalisé des tests de vieillissement *ex situ* accéléré. Contrairement au test de Fenton qui est communément utilisé dans la littérature, nous avons utilisé des solutions de peroxyde d'hydrogène sans ions métalliques. L'activation de la décomposition d' H_2O_2 n'est donc pas catalytique mais seulement thermique. En effet, les membranes de sPEEK étant très sensible aux oxydants par rapport au Nafion, une faible concentration en oxydant est suffisante pour dégrader chimiquement la membrane. Ainsi, nous avons pu étudier la stabilisation apportée par la phase sol-gel sur la matrice sPEEK.

Nous avons montré que les phases sol-gel thiol, phénol et thiourée sont efficaces à la protection de la matrice sPEEK. La fonction thiourée est la plus prometteuse car qu'elle soit apportée par un précurseur HTU, TTU ou 50-50, elle permet une protection intégrale de la matrice sPEEK jusqu'à 0.15 % H_2O_2 puis une protection secondaire jusqu'à 0.7 % H_2O_2 .

De plus, les tests de vieillissement sont cohérents avec ces résultats de vieillissement *ex situ* accéléré puisque 7 % de phase sol-gel phénol ou thiourée permettent une amélioration de la durabilité des membranes par rapport à une membrane sPEEK. La meilleure durabilité en pile est attribuée à la membrane hybride HTU 6 %SG qui permet un fonctionnement de l'AME pendant 432 h, contre 192 h pour du sPEEK malgré des pertes de performances assez importantes à une tension de 1 A/cm² à cause de la résistance aux interfaces membrane-électrodes qui double durant le test en pile. Ainsi, nous avons réussi à améliorer la durabilité du sPEEK par insertion d'une phase sol-gel thiourée sans altérer les propriétés fonctionnelles de la membrane hôte.

Morphologie des membranes hybrides à fonctions thiourées

Pour comprendre, la provenance de la grande efficacité de la fonction thiourée à protéger la membrane sPEEK, nous nous sommes intéressés à la distribution et à la morphologie de la phase sol-gel. Ainsi, les observations réalisées dans l'espace direct (TEM/AFM) nous ont permis d'émettre l'hypothèse du mélange intime entre les phases sPEEK/sol-gel. En effet, aucun contraste n'a pu être observé par ces méthodes. Cependant, un signal de diffusion aux neutrons a pu être analysé et nous avons pu remarquer que la phase sol-gel thiourée apportée par les précurseurs HTU et TTU est localisée aussi bien dans les canaux ioniques de la matrice sPEEK que dans les zones inter-bundles de la membrane. La taille de ces domaines sPEEK/sol-gel dans les zones inter-bundles a pu être estimée par Guinier à 5 nm pour les membranes hybrides HTU et 14 nm pour les membranes hybrides TTU.

La très bonne répartition justifie qu'il n'est pas possible de visualiser un contraste dans l'espace direct mais que la différence de distribution entre ces deux types de zones induit une fluctuation de densité dans la membrane hybride qui est visible aux neutrons.

De plus, nous avons pu voir que l'augmentation de la prise en sol-gel de la membrane hybride HTU impacte ses propriétés de conduction protonique puisque la quantité de phase sol-gel dans les canaux ioniques croît avec la prise en sol-gel ; contrairement à la quantité de phase sol-gel TTU qui se trouve dans les canaux ioniques en quantité constante avec l'augmentation de la prise en sol-gel de la membrane. Pour les deux types de membranes hybrides (HTU et TTU), les domaines sPEEK/Sol-gel dans les zones inter-bundles augmentent également en termes de quantité (et non de taille) avec l'augmentation de la prise en sol-gel.

Nous avons également observé l'impact de la prise en eau de la membrane sur la distance entre les zones de sol-gel dans les canaux ioniques et sur les domaines sPEEK/sol-gel dans les zones inter-bundles pour ces membranes. Nous avons vu que la distance entre les phases sol-gel dans les canaux ioniques augmente et que dans le cas des membranes hybrides HTU les domaines sPEEK/Sol-gel dans les zones inter-bundles augmentent en termes de taille. Cependant, dans le cas des membranes hybrides TTU, le changement de volume de ces domaines sPEEK/Sol-gel varie selon la prise en sol-gel ; ce qui nous laisse penser à une inversion de phases lorsque la quantité de phase sol-gel devient importante.

Enfin, nous avons également suivi l'évolution des phases sPEEK et sol-gel des membranes hybrides après vieillissement accéléré *ex situ*. Nous avons vu que la phase sol-gel dans les canaux ioniques de la membrane se dégrade préférentiellement et permet une limitation de la prise en eau qui par conséquent évite aux canaux ioniques de surgonfler. La perte de conductivité ionique visible pour une membrane sPEEK avec le vieillissement de la membrane est donc limitée avec la présence d'une phase sol-gel thiourée.

Pour aller plus loin dans cette étude, il serait intéressant de regarder l'état de condensation des phases sol-gel dans les membranes afin d'avoir une idée du nombre de points de réticulation du réseau sol-gel dans le cas des deux membranes ; ce qui fournirait une idée de la morphologie formée au sein des membranes. Il pourrait également être intéressant d'étudier par DSC l'indépendance des phases sol-gel comme dans le cas des IPN de la littérature, cela nous permettrait de confirmer l'hypothèse du mélange intime entre les deux phases. Ensuite, il reste à poursuivre la voie redox afin de développer des membranes hybrides régénérables qui pourraient être combinées avec la très grande réactivité de la phase sol-gel thiourée pour obtenir une durabilité en pile qui conviendrait à un développement à grande échelle. Enfin, la stabilisation par phase sol-gel est une approche qui pourrait être appliquée à d'autres types de membranes commerciales alternatives plus prometteuse que le sPEEK.

ANNEXE A - IMPACT DU GONFLEMENT SUR LA DISTANCE INTER-CHAÎNE AU SEIN DES AGRÉGATS DE POLYMÈRE LE sPEEK

Comme vu dans le **chapitre 2** section 2.3.2, les étapes du protocole d'imprégnation des membranes hybrides ont un impact sur la distance moyenne entre les canaux ioniques. Nous avons également étudié l'influence de ces étapes sur la distance inter-chaîne dans les agrégats de polymère du sPEEK par XRD. Aucune étude à ce jour ne semble avoir été faite sur l'évolution des agrégats avec les traitements de gonflement de la membrane.

A.1 DIFFRACTION DES RAYONS X (XRD)

La diffractométrie de rayons X (XRD) est une méthode qui permet d'étudier les arrangements des chaînes au sein des agrégats de polymère. Elle permet de conclure sur une orientation préférentiellement des chaînes ainsi que sur le degré de cristallinité du matériau. Les profils de diffraction ont été obtenus grâce à un diffractomètre Panalytical X'Pert équipé d'un tube à rayon X au cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1.5418 \text{ \AA}$) et d'un détecteur 1D X'Celerator. Le principe de la XRD repose donc sur un faisceau incident \vec{k}_i de rayon X qui vient frapper l'échantillon et est diffracté par celui-ci en un faisceau \vec{k}_f (Fig. A.1). La différence $\vec{k}_f - \vec{k}_i$ donne le vecteur \vec{q} parallèle aux plans sondés. La distance entre les plans vaut alors : $q = \frac{2\pi}{d}$.

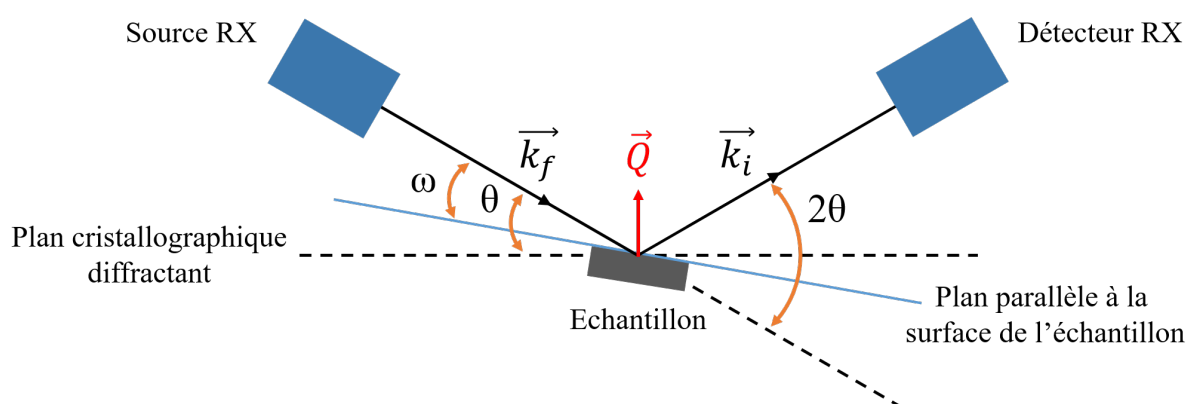


FIGURE A.1 – Principe de mesure en diffraction des rayons X

Différents diffractogramme de la membrane sPEEK sont mesurés dans le temps. L'objectif est d'étudier l'évolution au cours du temps de la distance entre les chaînes de polymères dans les agrégats du sPEEK. Pour ce faire, la membrane sPEEK préalablement traitée, conservée dans l'eau puis l'excès d'eau en surface éliminé avec du papier, est placée sur un support en aluminium troué. Celui-ci permet la mesure des profils de la membrane en transmission et en réflexion. Durant les différentes mesures, la membrane reste humide.

Sur les diffractogrammes de cette étude, nous retrouvons :

- le pic de diffraction des molécules d'eau [2] situé à $q = 2.8 \text{ \AA}^{-1}$ avec une distance caractéristique associée est de $d = 2.2 \text{ \AA}$ (Bragg) ;
- le pic correspondant aux distances inter-chaînes au sein des agrégats de polymère dans le sPEEK [3] à $q = 1.41 \text{ \AA}^{-1}$, soit $d = 4.5 \text{ \AA}^{-1}$ (Bragg).

A.2 CAS D'UNE MEMBRANE sPEEK "PRISTINE"

Le diffractogramme de la membrane sPEEK Pristine sous conditions ambiantes (température autour de 25 °C et humidité relative autour de 50 %) montre un seul pic centré à $q = 1.41 \text{ \AA}^{-1}$ soit une distance caractéristique $d = 4.5 \text{ \AA}$ (Fig. A.2).

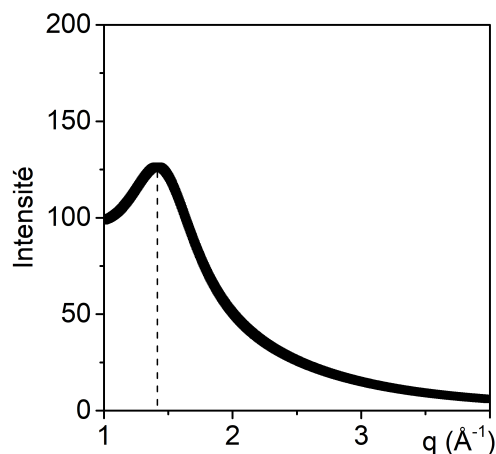


FIGURE A.2 – Profil de diffraction de la membrane sPEEK Pristine à température et humidité ambiante

A.3 CAS D'UNE MEMBRANE sPEEK ACIDIFIÉE

Nous avons vu dans la section 2.3.2 A. du **chapitre 2** que le traitement d'acidification joue un rôle de décontamination ionique et non de nanostructuration de la membrane sPEEK. Le profil de diffraction de la membrane sPEEK acidifiée possède un seul pic large et centré sur $q = 1.41 \text{ \AA}^{-1}$ caractéristique de la distance moyenne inter-chaînes dans les agrégats de polymère. Cette position est la même que pour une membrane sPEEK "pristine" mesurée à HR.

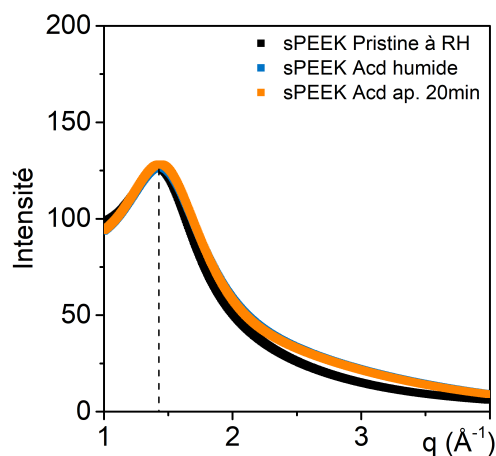


FIGURE A.3 – Profil de diffraction de la membrane sPEEK Pristine sous conditions ambiantes et de la membrane sPEEK acidifiée mesurée humide à intervalle régulier de 10 minutes

A.4 TRAITEMENT HYDROTHERMIQUE vs TRAITEMENT HYDROALCOOLIQUE

Les traitements hydrothermique et hydroalcoolique ont tous les deux un effet nanostructurant sur la membrane sPEEK (**chapitre 2** section 2.3.2 B. et C.). Ils permettent tous les deux une bonne définition de la nano-séparation de phases hydrophile/hydrophobe et par conséquent l'apparition d'un pic ionomère sur les profils de diffusion de la membrane.

A l'état humide, deux pics sont observés à $q = 1.41$ et 1.94 \AA^{-1} en plus du pic de l'eau pour une membrane sPEEK avec traitement hydrothermique (Fig. A.4). Les distances associées sont respectivement $d = 4.5$ et 3.2 \AA . Le pic à $q = 1.41 \text{ \AA}^{-1}$ était déjà présent sur les diffractogrammes d'une membrane sPEEK "pristine" et acidifiée. Une différence de 1.3 \AA est significative puisque cela représente plus de 50 % d'une liaison Hydrogène [4]. Après 20 min, le pic de l'eau est toujours présent ce qui signifie que la membrane reste hydratée pendant la mesure. Cependant, un seul des deux pics précédents est encore visible, centré sur $q = 1.41 \text{ \AA}^{-1}$. Nous n'observons pas de position intermédiaire entre $q = 1.41 \text{ \AA}^{-1}$ et $q = 1.94 \text{ \AA}^{-1}$. Par conséquent, la distance entre les chaînes de polymère est soit de $d = 4.5 \text{ \AA}$, soit de 3.2 \AA .

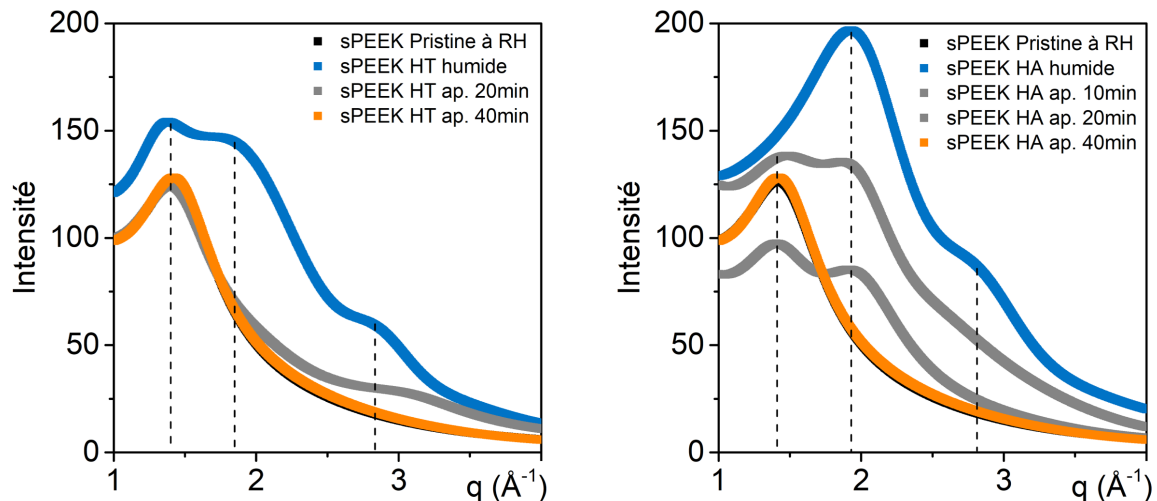


FIGURE A.4 – Profil de diffraction de la membrane sPEEK Pristine sous humidité ambiante et de la membrane sPEEK après Acid-HT 72h (gauche) mesurée humide à intervalle régulier de 10 minutes ainsi que les profils de diffraction de la sPEEK après Acid-HA 24h (droite) mesurée humide à intervalle régulier de 10 minutes

Deux hypothèses semblent alors possibles : (1) la distance entre les chaînes de polymère dans les agrégats diminue (effet de compression des agrégats) mais tous ne sont pas concernés puisque la position "de repos" ($q = 1.41 \text{ \AA}^{-1}$) est visible, (2) un arrangement dû au gonflement de la membrane se forme dans l'espace inter-agrégats sous la contrainte de l'eau.

Après un traitement hydroalcoolique, à l'état humide, la membrane sPEEK ne présente qu'un seul pic large centré sur $q = 1.94 \text{ \AA}^{-1}$ en plus du pic de l'eau. L'évolution progressive des pics à $q = 1.41$ et 1.94 \AA^{-1} pendant le séchage de la membrane et l'absence de position intermédiaire du pic, nous fait privilégier l'hypothèse de l'évolution de la distance moyenne inter-chaînes dans les agrégats de polymère. Dans ces conditions, à l'état humide après traitement hydroalcoolique tous les agrégats de polymère semblent être à l'état compressé

tandis qu'après un traitement hydrothermique, seule une partie des agrégats du sPEEK sont compressés.

Nous observons également une réversibilité de cet état compressé puisque dans le temps, la distance entre les chaînes redevient de 3.2 Å. De ce fait, nous pensons à un phénomène réversible de compression des agrégats de polymère lorsque la membrane sPEEK est gonflée par des traitements permettant l'ouverture des canaux ioniques dans la membrane.

A.5 TRAITEMENT "BLANC" D'UNE MEMBRANE sPEEK

Un traitement "Blanc" a un impact similaire sur les agrégats de polymère à un traitement hydroalcoolique (Fig. A.5). En effet, à l'état humide un seul pic large centré sur $q = 1.94 \text{ \AA}^{-1}$ est observé en plus de celui de l'eau tandis qu'en conditions ambiantes, un seul pic est observé à $q = 1.41 \text{ \AA}^{-1}$. L'état intermédiaire laisse paraître les deux pics simultanément.

Par conséquent, à l'état humide, tous les agrégats sont compressés et à l'état sec tous reviennent dans une position de repos.

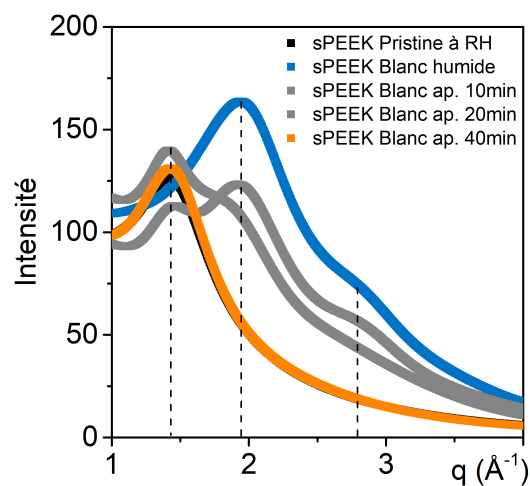


FIGURE A.5 – Profil de diffraction de la membrane sPEEK Pristine sous humidité ambiante et de la membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH mesurée humide à intervalle régulier de 10 minutes

L'ouverture des canaux ioniques peut possiblement engendrée une compression des agrégats de polymère.

A.6 RÉCAPITULATIF

Un récapitulatif des gonflements ainsi que des distances moyennes entre les canaux ioniques (d_{iono}) et des distances inter-chaînes dans les agrégats de polymère dans des conditions ambiantes (d_{HR}) et à l'état humide ($d_{Hum.}$) est donné dans le Tableau A.1.

TABLEAU A.1 – Tableau récapitulatif des distances caractéristiques et du gonflement de la membrane sPEEK selon le traitement subi

Noms	Wup (%)	d_{iono} (Å)	d_{HR} (Å)	$d_{Hum.}$ (Å)
Pristine	46 ± 2	-	4.5	-
Acd	54 ± 2	-	4.5	4.5
A-HT	110 ± 1	68.3	4.5	3.2 et 4.5
A-HA 24h	238 ± 5	82.6	4.5	3.2
Blanc	203 ± 2	87.8	4.5	3.2

Pour conclure, la prise en eau des membranes semblent avoir un effet sur les agrégats de polymère puisque lorsque la membrane sPEEK prend beaucoup d'eau (plus de 200 % massique) tous les agrégats de polymère semblent entrer dans un état compressé alors qu'une prise en eau autour de 100 % permet seulement la compression de certains agrégats.

ANNEXE B - PHASES SOL-GEL *ex situ*

Nous avons fait croître les précurseurs HTU et TTU *ex situ* afin d'obtenir des informations morphologiques et nano-mécaniques sur les phases sol-gel *ex situ* obtenues.

B.1 SYNTHÈSE

Les phases sol-gel *ex situ* ont été conçues par hydrolyse du précurseur sol-gel pendant 2 h dans une solution avec 64 % d'éthanol à pH = 4. Le pH de la solution est ensuite diminué à 1 en ajoutant de l'HCl pour accélérer la condensation du précurseur sol-gel et laissé sous agitation pendant 25 h. La phase sol-gel obtenue est ensuite rincée, séchée et portée à 80 °C pendant 24 h sous azote pour finaliser la condensation. Ensuite, il est immergé dans de l'eau à 80 °C pendant 72 h puis à nouveau séché.

Ce protocole est appliqué aux deux précurseurs à fonctions thiourées, HTU et TTU.

B.2 MORPHOLOGIE DES PHASES SOL-GEL *ex situ*

Les précurseurs sol-gel *ex situ* ont été observés en SEM (Fig. B.1).

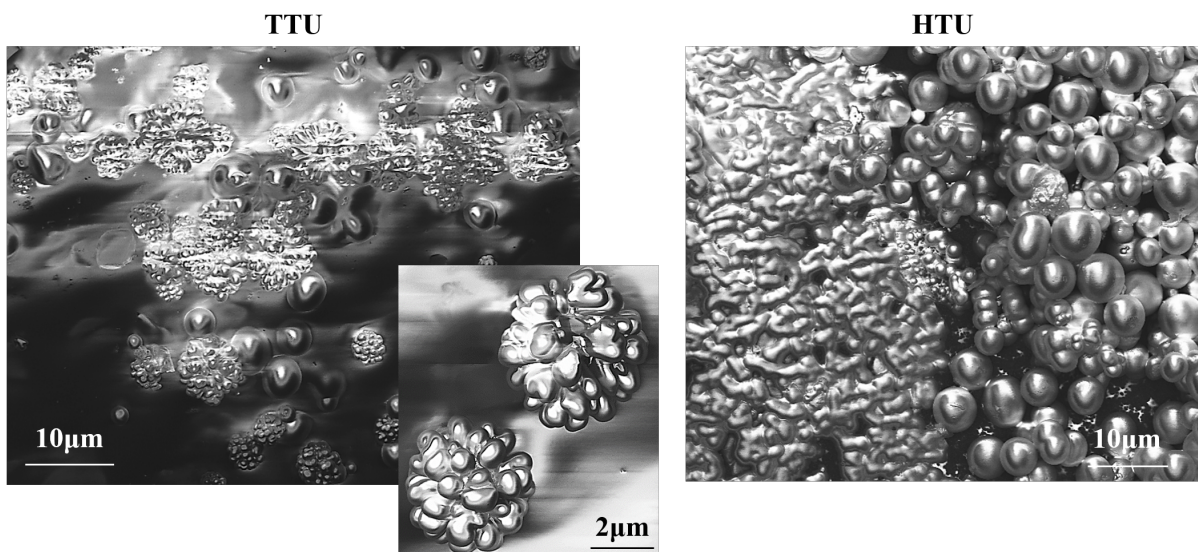


FIGURE B.1 – Images SEM des phases sol-gel *ex situ*

Le précurseur sol-gel TTU semble former une matrice sol-gel ainsi qu'une combinaison de sphères de sol-gel et d'agrégats sous forme de "choux". Le diamètre de ces agrégats est autour de 5 μm tout comme celui des sphères. Le précurseur sol-gel HTU forme des sphères de différentes tailles allant de plusieurs centaines de nanomètres à plusieurs microns de diamètre. Ces observations nous montrent que les deux précurseurs sol-gel, TTU et HTU, forment des morphologies assez différentes. Il en est de même lorsque les phases sol-gel poussent confinées dans la membrane SPEEK.

B.3 PROPRIÉTÉS NANO-MÉCANIQUES

Les propriétés nano-mécaniques des phases sol-gel *ex situ* ont été mesurées par AFM (Fig. B.2) afin d'obtenir les modules d'Young moyens des phases sol-gel *ex situ*.

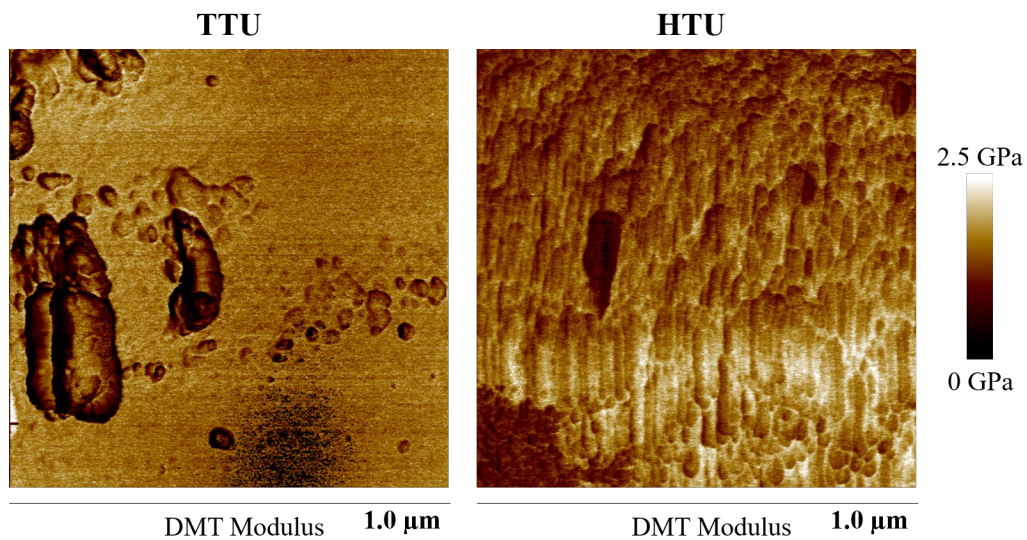


FIGURE B.2 – Image de Module des phases sol-gel *ex situ* obtenues par AFM

Les modules moyens des phases sol-gel *ex situ* TTU et HTU sont tous les deux autour de 1.4 GPa bien que leur morphologie semble différente. Nous ferons l'hypothèse que le module obtenu pour les phases sol-gel *ex situ* est proche du module de la phase sol-gel dans les membranes sPEEK.

ANNEXE C - INDÉPENDANCE DES PHASES sPEEK ET SOL-GEL ÉTUDIÉE PAR XRD

Pour comprendre si les phases sPEEK et sol-gel sont indépendantes dans les membranes hybrides, plus précisément si la phase sol-gel pousse ou non dans les agrégats de polymère. Il est possible d'étudier leur diffractogramme de rayons X. Celui-ci devrait nous donner les informations nécessaires pour comprendre si le profil de la membrane hybride est bien la somme du profil de la membrane sPEEK Blanc et celui de la phase sol-gel *ex situ*.

C.1 MEMBRANE HYBRIDE HTU

Pour savoir si les phases sPEEK et sol-gel HTU sont indépendantes dans les membranes hybrides, les diffractogrammes X des deux phases sont superposées à celui de la membrane hybride (Fig. C.1).

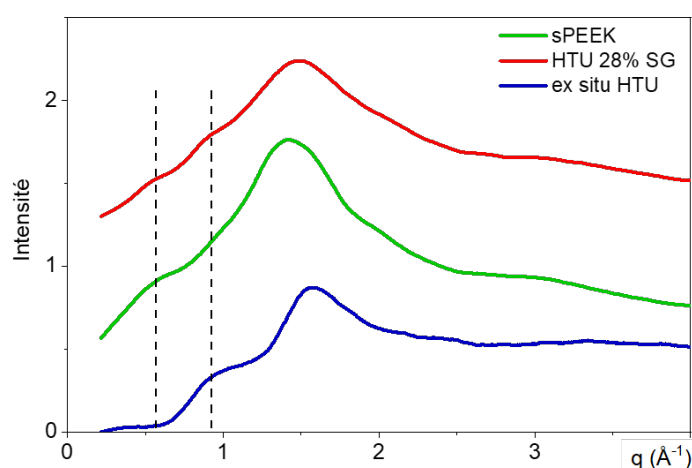


FIGURE C.1 – Diffractogrammes X de la membrane sPEEK Blanc, de la membrane hybride HTU 28 % et de la phase sol-gel HTU *ex situ*

Pour une membrane sPEEK et pour une phase sol-gel HTU *ex situ*, les pics se situent respectivement à $0,59$ et $0,92 \text{ \AA}^{-1}$; ce qui correspond à des distances de $10,6$ et $6,8 \text{ \AA}$. Sur le diffractogramme de la membrane hybride HTU, ces deux pics se retrouvent à des positions très similaires ($0,57$ et $0,92 \text{ \AA}^{-1}$). Les maxima des pics obtenus sont répertoriés dans le Tableau C.1.

TABLEAU C.1 – Positions et tailles caractéristiques des pics obtenus par XRD dans les membranes hybrides HTU

	sPEEK	Membrane hybride HTU 28%SG	<i>ex situ</i> HTU
q (\AA^{-1})	0.59	0.57 et 0.92	0.92
d (\AA)	10,6	11,0 et 6,8	6,8

Par conséquent, le diffractogramme de rayons X de la membrane hybride HTU est bien la somme des diffractogrammes de la membrane sPEEK et de la phase sol-gel HTU *ex situ*. Il est donc possible d'en conclure que la phase sol-gel HTU et la phase sPEEK dans les membranes hybrides HTU sont indépendantes.

Il aurait été possible de confirmer cette indépendance de phases en réalisant par exemple des expériences de DMA.

C.2 MEMBRANE HYBRIDE TTU

Contrairement au diffractogramme de la membrane hybride HTU présenté dans la section C.2, le diffractogramme de la membrane hybride TTU ne possède pas deux pics distincts pour la phase sPEEK et la phase sol-gel TTU mais un seul pic situé à une position intermédiaire (0.69 \AA^{-1} , Fig. C.1).

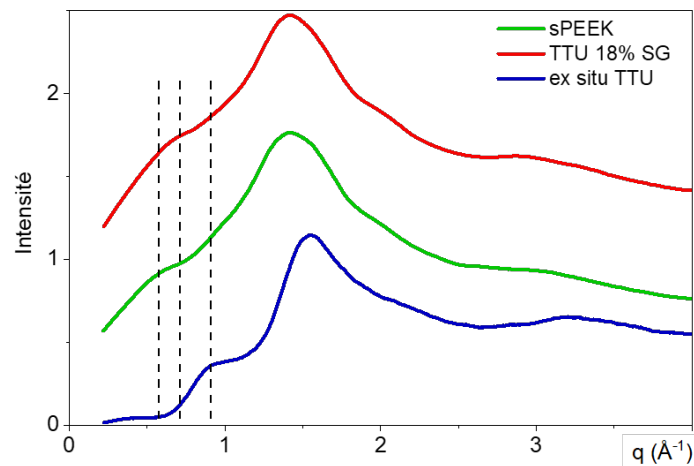


FIGURE C.2 – Diffractogrammes X de la membrane sPEEK Blanc, de la membrane hybride TTU 18 %SG et de la phase sol-gel TTU *ex situ*

Les maxima des pics sont regroupés dans le Tableau C.2.

TABLEAU C.2 – Positions et tailles caractéristiques des pics obtenus par XRD dans les membranes hybrides HTU

	sPEEK	Membrane hybride TTU 18%SG	<i>ex situ</i> TTU
$q \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$	0.59	0.69	0.91
$d \text{ (\AA)}$	10,6	9,1	6,9

Le diffractogramme de la membrane hybride TTU est tout de même bien la somme des diffractogrammes de la membrane sPEEK et de la phase sol-gel TTU *ex situ*. Par conséquent, il est possible de dire que les phases sPEEK et sol-gel TTU dans les membranes hybrides TTU sont indépendantes.

ANNEXE D - QUANTIFICATION DU SOL-GEL DANS LES MEMBRANES HYBRIDES PAR ICP-OES

Les quantifications par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) ont été réalisées par Céline Rivaux, technicienne au laboratoire SyMMES.

D.1 PRINCIPE DE MESURE ET PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

L'ICP-OES est une technique qui permet une quantification des éléments constitutifs élémentaire d'un échantillon. L'échantillon est préalablement dissout à l'aide d'une solution d'acide nitrique à 10 % avant d'être nébulisé dans le cœur d'un plasma d'argon à couplage inductif (Fig. D.1). La solution de membrane est alors atomisée, ionisée et excitée thermiquement et un spectromètre d'émission optique (OES) mesure l'intensité du rayonnement émis à la longueur d'onde des éléments recherchés. Ensuite, grâce à une courbe d'étalonnage, il est possible de remonter à la concentration élémentaire dans l'échantillon.

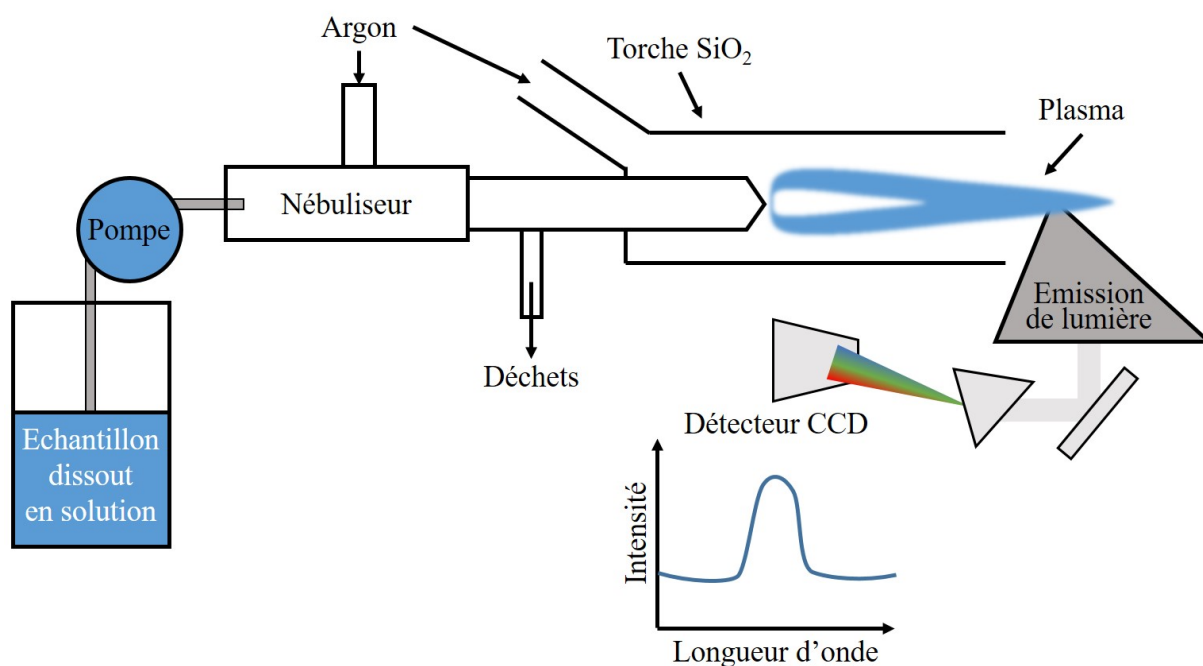


FIGURE D.1 – Principe de mesure de l'ICP-OES

La solution d'échantillon est préparée à partir d'environ 1 μg de membrane dissout dans 2 mL de solution d'acide nitrique à 35 % puis, un certain volume de cette solution (compris entre 300 et 600 μL) est prélevé et dilué dans 5.7 mL de solution d'acide nitrique à 10 %. Les concentrations élémentaires en silicium et en cérium des membranes obtenues par ICP-OES sont répertoriées dans le Tableau D.1 (LD signifie Limite de Détection).

TABLEAU D.1 – Concentrations élémentaires en silicium et en cérium des membranes obtenues par ICP-OES

Membrane	%SG (par suivi massique)	Concentrations mesurées (µg/L)	
		Silicium	Cérium
sPEEK Blanc 36%SG	0	0	0
HTU	7,2	148	0
	19,1	458	0
	27,5	775	0
TTU	7,3	165	0
	18,1	363	0
50-50	6,7	391	0
	15,4	560	0
SHTri	8	250	0
Phénol	15,8	15,3	0
TMOS-Ce	8	103	803
	8,1	49	640
	14,6	134	217
	6,9	< LD	385
	7,5	31,4	125
	7,5	40,6	237

D.2 QUANTIFICATION DU SILICIUM ET PRISES SOL-GEL

Grâce aux concentrations élémentaires mesurées par OES, il est possible de déterminer le nombre de moles de l'atome d'intérêt dans l'échantillon. Exemple pour le silicium :

$$n_{Si} = \frac{C_{ICP} \times (V_p + V_d) \times V_{ech}}{V_p \times M_{Si}} \quad (\text{eq. 5.4})$$

avec n_{Si} le nombre de moles de silicium, C_{ICP} la concentration élémentaire en silicium mesurée par ICP-OES, V_p le volume prélevé dans la solution d'échantillon, V_d le volume de dilution d'acide nitrique à 10 %, V_{ech} le volume d'acide nitrique à 35 % utilisé pour dissoudre l'échantillon de 1 µg de membrane, M_{Si} la masse molaire de silicium.

A partir du nombre de moles de silicium, il est possible de remonter au nombre de moles de motifs de répétition de la phase sol-gel dans la membrane hybride connaissant la masse molaire le nombre de silicium du motif (Tab. D.2). Par conséquent, la masse de phase sol-gel dans la membrane permet de calculer la prise en phase sol-gel de la membrane.

$$\%SG = \frac{m_{SG}}{m_{membrane\ dissoute} - m_{SG}} \times 100 \quad (\text{eq. 5.5})$$

avec $m_{SG} = n_{motif} \times M_{motif}$

TABLEAU D.2 – Prise sol-gel calculée grâce au suivi massique et grâce aux mesures d’ICP-OES

Membrane	%SG (par suivi massique)	%SG (à partir de l’ICP-OES)
sPEEK Blanc 36%SG	0	0
HTU	7,2	5,2
	19,1	18,2
	27,5	29,7
TTU	7,3	6,6
	18,1	13,5
50-50	6,7	10,6
	15,4	15,1
SHTri	8	4,0
Phénol	15,8	0,3
TMOS-Ce	8	1,9
	8,1	1,4
	14,6	1,9
	6,9	0
	7,5	0,4
	7,5	0,6

Comme attendu, une membrane sPEEK Blanc 36%EtOH ne contient pas de silicium ni de cérium (Tab. D.2). Les prises sol-gel calculées à partir du suivi massique sont dans le même ordre de grandeur que celle obtenue par ICP-OES dans le cas des membranes hybrides thiourées (HTU, TTU et 50-50). Cependant, de fortes différences de prises en sol-gel sont visibles dans les cas des membranes hybrides phénol et TMOS-Ce. En effet, pour une membrane hybride phénol très peu de silicium a été mesuré par ICP contrairement aux 15.8 %SG obtenu par suivi massique. Comme nous l'avons constaté (**chapitre 1** section 2.5), les membranes hybrides phénol sont souvent inhomogènes par conséquent, l'échantillon de 1 µg de membrane utilisé pour l'analyse était probablement pauvre en silicium mais cela ne reflète pas la quantification globale en silicium de la membrane. Il aurait fallu dissoudre une plus grande quantité de membrane ou prendre plusieurs morceaux à différents endroits de la membrane. Concernant les membranes hybrides TMOS-Ce, très peu de silicium est également détecté dans ces membranes. Cependant, les membranes hybrides TMOS-Ce contiennent également du cérium que nous avons quantifié dans la section suivante.

D.3 QUANTIFICATION DU CÉRIUM DANS LES MEMBRANES HYBRIDES TMOS-CE

La quantification du cérium dans les membranes TMOS-Ce a également été réalisée par ICP-OES (Tab. D.3).

TABLEAU D.3 – Pourcentage de cérium théorique et obtenu grâce aux mesures d'ICP-OES

Membrane	%Ce (théorique)	%Ce (à partir de l'ICP-OES)
sPEEK Blanc 36%SG	0	0
TMOS-Ce	3%	1,47%
	3%	1,15%
	3%	0,82%
	1,8%	1,69%
	1,3%	0,25%
	1,3%	0,41%

La quantité théorique de cérium est calculée comme dans l'exemple de-dessous.

Pour réaliser les membranes hybrides TMOS-Ce, 0.088 7 mg de Cerium(III) nitrate hexahydraté sont solubilisés dans 10 mL de solution de pré-hydrolyse en présence de 491 µl de TMOS, soit une quantité molaire de cérium de :

$$n = \frac{m(Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)}{M(Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)} = \frac{0,0887 \cdot 10^{-3}}{434} = 2,04 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

Or, seulement 8.93 mL de solution de pré-hydrolyse sont mis en contact avec (soit $1,82 \cdot 10^{-4}$ moles de cérium) dans 965 mg de sPEEK (5 membranes de sPEEK de dimension 6x10 cm). Cela représente un pourcentage massique de cérium de :

$$m_{Ce} = \frac{n_{Ce} \times M_{Ce}}{\text{Masse de 5 membranes}} \times 100 \quad m_{Ce} = \frac{2,0 \cdot 10^{-4} \times 140}{965} \times 100 = 2,65 \text{ mg de cérium pour } 100 \text{ mg de sPEEK.}$$

Cependant, le taux d'insertion dans les membranes est d'environ 50 % donc la membrane hybride TMOS-Ce 7 %SG ne contient que la moitié de la phase sol-gel qu'elle pourrait contenir au maximum, soit environ $2,65/2 = 1.3$ mg de cérium pour 100 mg de sPEEK.

Les résultats des calculs théoriques et de la quantification par ICP-OES montrent que l'insertion du cérium dans les membranes sPEEK en présence de phase sol-gel TMOS est assez aléatoire. Cette inhomogénéité a été observée par SEM-EDS (**chapitre 3** section 3.3.1). En effet, lorsque 3 µg de cérium est visé pour 100 µg de sPEEK, le pourcentage de cérium obtenu varie entre 0,82 et 1.47 % soit un taux d'insertion $\left(\frac{\%Ce_{réel}}{\%Ce_{visé}}\right)$ compris entre 27 et 49 %. Dans le cas de 1.3 % de cérium visé, le taux d'insertion est compris entre 19 et 32 %. Enfin, lorsque 1.8 % de cérium est souhaité le taux d'insertion est 94 %. Par conséquent, un optimum est probablement à définir pour avoir une quantité de cérium comprise entre 2 et 3 % dans la membrane hybride.

ANNEXE E - EXTINCTION DE LA PHASE sPEEK DANS LES MEMBRANES

Afin de déterminer les conditions d'extinction du sPEEK, il est nécessaire de connaître sa densité. Les mesures réalisées par pycnomètre à hélium nous donnent une valeur de densité de 1,27. Grâce à cette valeur, il est possible de déterminer la SLD (ρ en cm^{-2}) du sPEEK par l'expression que nous avons vu dans le **chapitre 5** section 5.1.2 :

$$\rho = \frac{\sum_i b_i d N a}{M} \quad (\text{eq. 5.6})$$

avec b les longueurs de diffusion cohérentes, d la densité de la phase, Na le nombre d'Avogadro et M la masse molaire du motif de répétition.

La quantité de D_2O pour éteindre le signal du sPEEK est alors calculée par :

$$\%H_2O = \frac{\rho - 6,393}{-6,955} \times 100 \quad (\text{eq. 5.7})$$

$$\text{avec } \%D_2O = 100 - \%H_2O \quad (\text{eq. 5.8})$$

Cependant, la mesure du pycnomètre ne permet qu'une évaluation de la SLD. En effet, la nanostructure évolue selon le taux d'hydratation de la membrane (sec ou humide [5]). A l'état sec, la macroporosité peut se refermer partiellement et ainsi être inaccessible à l'hélium (Fig. E.1).

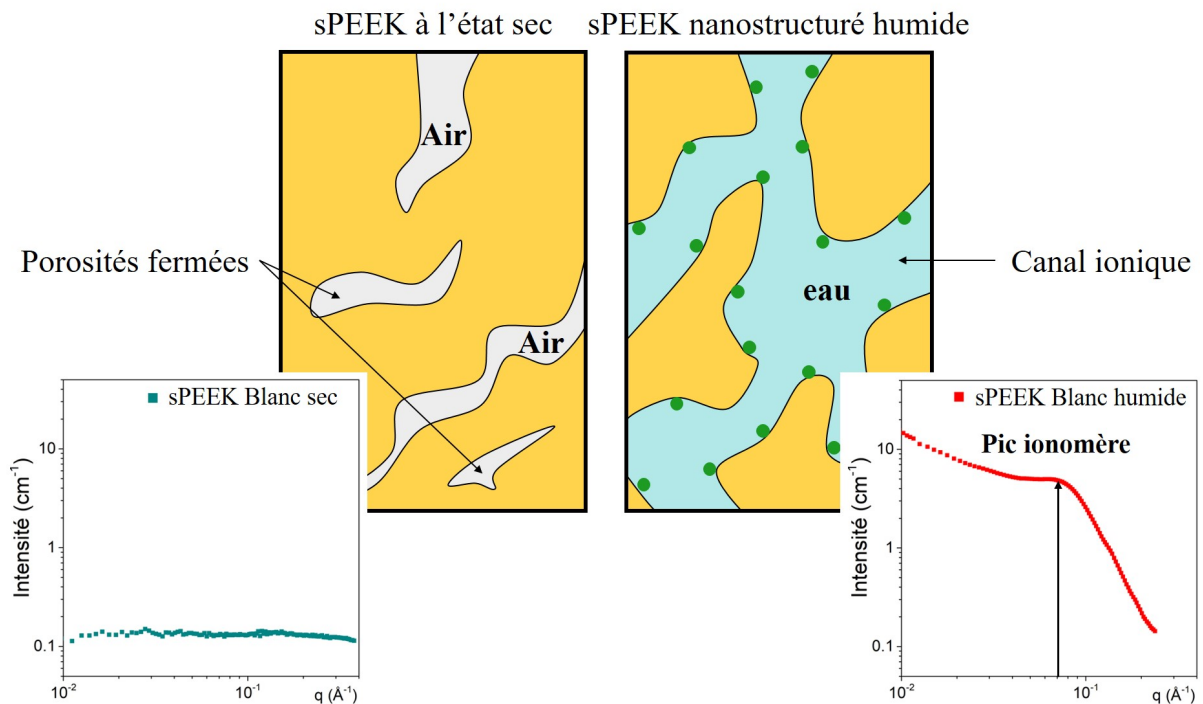


FIGURE E.1 – Schéma du volume accessible par le pycnomètre et porosités fermées (gauche), volume accessible lorsque la membrane est humide (droite)

Le volume de matière est alors surestimé et la densité est sous-estimée ce que nous avons observé lors de notre première expérience SANS (Fig. E.2).

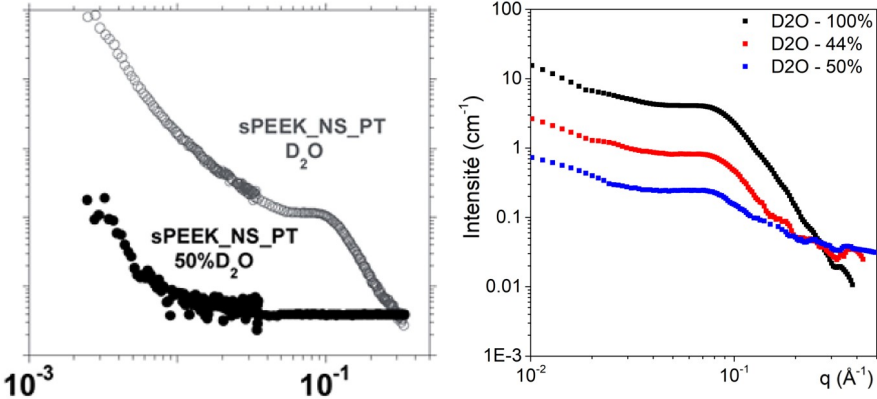


FIGURE E.2 – (a) Exemple d’extinction de la phase sPEEK [5] ; (b) Variation de contraste sur la phase sPEEK et non extinction du pic ionomère

RÉFÉRENCES

1. ZAMANILLO LOPEZ, I. *Hybrid membranes for fuel cell* thèse de doct. (Université Grenoble Alpes, 2015).
2. NARTEN, A. H. *X Ray diffraction data on liquid water in the temperature range 4-200°C* rapp. tech. (Union Carbide Cooperation, 1970).
3. HUYNH, N. *et al.* Unveiling the multiscale morphology of chemically stabilized proton exchange membranes for fuel cells by means of Fourier and real space studies. *Nanoscale Adv.* **3**, 2567-2576. doi :10.1039/D1NA00005E (9 2021).
4. MACLEOD, J. & ROSEI, F. 3.02 - *Directed Assembly of Nanostructures* (éd. ANDREWS, D. L., SCHOLES, G. D. & WIEDERRECHT, G. P.) 13-68. doi :10.1016/B978-0-12-374396-1.00098-2 (Academic Press, Amsterdam, 2011).
5. MENDIL-JAKANI, H., LOPEZ, I., MAREAU, V. & GONON, L. Optimization of hydrophilic/hydrophobic phase separation in SPEEK membranes by hydrothermal treatments. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**. doi :10.1039/C7CP00087A (2017).

TABLE DES FIGURES

1	Répartition des tâches au sein du projet ANR MULTISTABLE	14
1.1	Évolution de la température moyenne annuelle à Grenoble de 1950 à 2020. Adapté de [2]	18
1.2	Mono-cellule d'une PEMFC, inspiré de [11, 12]	21
1.3	Structures chimiques de membranes acides polyperfluorosulphoniques [30] . .	23
1.4	Structures chimiques du polysulfone sulfoné [37]	24
1.5	Structures chimiques du polyimide sulfoné [41]	25
1.6	Structures chimiques du poly(ether ether cétone) sulfoné	25
1.7	Modes de dégradation mécanique des membranes : (a) trou d'épingle et fissure, (b) délamination [19]	26
1.8	Décomposition de l'eau oxygénée (H_2O_2) en radicaux [57]	27
1.9	Dégradation chimique du Nafion en présence de radicaux issus de la décompo- sition d' H_2O_2 et de Fe^{+2} [18]	28
1.10	Mécanismes chimiques de dégradation de type sPEEK en présence de H_2O_2 [54]	29
1.11	Microstructures possibles des copolymères à bloc [58]	30
1.12	Représentation schématique d'un réseau interpénétré et semi-interpénétré [62] .	32
1.13	Représentation schématique de la formation de charges organosiloxanes [70] .	34
1.14	Exemple de cinétiques d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH [71] .	34
1.15	Schéma de la représentation du réseau sol-gel en fonction du pH du milieu réactionnel [72]	35
1.16	Étapes de formation d'un réseau sol-gel en fonction du solvant [73, 74]	36
1.17	La réversibilité des ions cérium et magnésium en présence d'eau oxygénée [76]	37
2.1	Schéma conceptuel représentant l'étape de nanostructuration et d'hybridation des membranes sPEEK [3]	50
2.2	Principe des mesures 4 points par LSV	52
2.3	Gamme de vecteurs de diffusion et échelles de distance correspondantes asso- ciées aux différentes techniques de caractérisation de diffusion de rayonnement	53
2.4	Schéma de principe de mesure à petits angles [8]	53
2.5	Interaction entre les rayonnements (X/Neutrons) - matière	54
2.6	Section efficace de diffusion des atomes selon la nature du faisceau incident (rayons X ou neutrons)	54
2.7	Principe de la variation de contraste	55
2.8	Représentation des différents régimes du facteur de forme selon q	56
2.9	Modèle d'une membrane Nafion [®] selon Gierke [10].	60
2.10	Modèle d'une membrane Nafion [®] selon Haubold [11].	61
2.11	Représentation schématique des rubans de polymère du Nafion [®] selon Gebel [13].	61
2.12	Modèle d'une membrane Nafion [®] selon Schmidt-Rohr [15].	62
2.13	Structure multi-échelles des membranes Nafion [12, 13, 21]	62
2.14	Profils de diffusion de rayonnement X des membranes Nafion [®] et sPEEK hy- draté (DS = 65 %) [1].	64
2.15	Représentation des canaux ioniques dans les membranes Nafion [®] et sPEEK hydraté (DS = 65 %) [1].	64

2.16	Évolution de d_{iono} en fonction de Φ_p d'une membrane sPEEK nanostructurée (CEI 1.33 meq g ⁻¹) et du Nafion 117 [23].	65
2.17	Conductivité (■), prise en eau (■) et d_{iono} (●) de la membrane sPEEK selon le traitement subi. Les lignes en pointillées servent de guide.	67
2.18	Profils SAXS de la membrane sPEEK sans aucun traitement (pristine) et après acidification (Acid : 4 h dans HCl 1M à 30 °C)	67
2.19	Profils SAXS de la membrane sPEEK après traitement 4 h dans l'HCl 1M à 30 °C et après 72 h dans l'eau à 80 °C	68
2.20	Profils SAXS de la membrane sPEEK après traitement 4 h dans l'HCl 1M à 30 °C et après traitement hydroalcoolique de 24 h à 30 °C dans un mélange 64 %H ₂ O/36 %EtOH pH4	69
2.21	Profils SAXS de la membrane sPEEK après traitement 4 h dans l'HCl 1M à 30 °C, après 72 h dans l'eau à 80 °C et après 24 h à 30 °C dans un mélange 64 %H ₂ O/36 %EtOH pH4	70
2.22	Profils SAXS de la membrane sPEEK après traitement hydrothermique 72 h dans l'eau à 80 °C avec et sans ajout d'un traitement hydroalcoolique de 24 h à 30 °C dans un mélange 64 %H ₂ O/36 %EtOH pH4	71
2.23	Oxydation de la fonction thiol en fonction acide sulfonique et/ou trisulfure [33]	72
2.24	Formules semi-développées des précurseurs sol-gel à fonctions thiols : (3-mercaptopropyl)-methyldimethoxysilane (SHdi) et (3-mercaptopropyl)-methyltrimethoxysilane (SHtri)	72
2.25	Oxydation de la fonction thiourée en présence de peroxyde d'hydrogène ou d'hydroperoxyde pour former des fonctions urées et disulfures [35, 38]	73
2.26	Formules semi-développées des précurseurs sol-gel thiourée : N,N'-bis[3-(triéthoxysilyl)propyl]thiourée (HTU) et N-phényl,N'-[3-(triéthoxysilyl)propyl]thiourée (TTU)	74
2.27	Les réactions des groupements phénoliques en contact avec les oxydants du peroxyde d'hydrogène [39]	74
2.28	Précurseur à fonction phénol (2,6-bis(1,1-diméthylethyl)-3-(triéthoxysilyl)propyl)	74
2.29	Les différentes voies d'insertion du Cérium dans un réseau organosilane	75
2.30	Orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) et Orthosilicate de tétraméthyle (TMOS)	76
2.31	Précurseur sans fonction stabilisante PTES (N-Propyltriéthoxysilane)	76
3.1	Suivi massique durant les étapes du protocole d'imprégnation des membranes hybrides	84
3.2	Principe de la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie	85
3.3	Schéma de principe de mesure de la perméabilité au gaz des membranes	86
3.4	Schéma de principe de mesure de sorption d'eau dans les membranes	87
3.5	Schéma représentant le principe de fonctionnement d'une mesure d'analyse thermogravimétrique (TGA)	89
3.6	Schéma représentant le principe de fonctionnement d'une mesure de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	90
3.7	Illustration d'un assemblage membrane-électrodes (AME) réalisé par le LEMTA	91
3.8	Courbe de polarisation typique et surtensions de pile associées [7]	91
3.9	Profils SANS des membranes sPEEK 36 %EtOH et sPEEK 90 %EtOH	93
3.10	Courbes de polarisation des membranes sPEEK 36 %EtOH et sPEEK 90 %EtOH	94
3.11	Mesures de TGA des membranes sPEEK 36 %EtOH et sPEEK 90 %EtOH	95

3.12	Cartographie SEM-EDS d'une membrane hybride PTES 7.4 %SG	98
3.13	(a) Photo d'une membrane hybride phénol 8 %SG non-homogène ; (b) Image de la membrane sur la tranche prise par SEM ; (c) Cartographie EDS des éléments de silicium dans la membrane hybride	99
3.14	Cartographie SEM-EDS d'une membrane hybride TMOS-Ce 14 %SG avec 1.5 % massique de Cérium	99
3.15	Conductivité et prise en eau des membranes hybrides thiourées (a. HTU, b. TTU, c. 50-50) en fonction de la fraction volumique de sPEEK et de la prise en sol-gel dans les membranes	100
3.16	Cinétiques de diffusion de l'eau (a) dans la membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et dans les membranes hybrides HTU (■), TTU (▲) et 50-50 (◆) 7 %SG (b) dans la membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et dans les membranes hybrides TTU 7 %SG (▲) et 18 %SG (△)	101
3.17	Courbes de polarisation des membranes hybrides thiourées : HTU 6 %SG, TTU 7 %SG et 19 %SG, 50-50 7 %SG comparées à celle d'une membrane sPEEK 36 %EtOH	102
3.18	Photo des membranes hybrides (a) HTU 30 %SG et (b) TTU 30 %SG sèches	103
3.19	Mesures de TGA des membranes hybrides HTU, TTU et 50-50 comprenant 7 et 20 %SG	103
3.20	Évolution de la température de transition vitreuse des membranes hybrides thiourées (HTU, TTU et 50-50) selon leur prise sol-gel	104
3.21	Évolution du coefficient de perméation aux gaz (H ₂ , He et CO ₂) des membranes thiourées (HTU, TTU et 50-50) selon leur prise sol-gel	105
3.22	Courbes de polarisation des membranes hybrides 6–12 %SG, de la membrane hybride TTU 19 %SG et de la membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH	107
3.23	Températures de désorption d'eau et de dégradation des groupements sulfoniques des membranes hybrides 7 %SG	108
4.1	Photo d'un flacon de vieillissement contenant un morceau de membrane et une solution de peroxyde d'hydrogène	115
4.2	Processus mis en place pour évaluer la durabilité des membranes lorsqu'elles sont exposées au peroxyde d'hydrogène. La prise en eau et la perte de masse sont mesurées et les produits de dégradation sPEEK présent dans la membrane et dans les eaux de vieillissement sont quantifiés par FTIR en transmission ou UV.116	
4.3	Photo d'une membrane testée mécaniquement en flexion à sec entre deux pinces	117
4.4	Spectres FTIR en transmission d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH après 24 h dans l'eau à 80 °C et après 24 h dans une solution à 0.3 %H ₂ O ₂ à 80 °C	118
4.5	(a) Spectres IR en transmission d'une membrane sPEEK ayant été exposée à différentes concentrations en eau oxygénée, (b) Spectre à 0.5 %H ₂ O ₂ avec ligne de base et superposée par un FIT et (c) la déconvolution des pics du spectre à 0.5 %H ₂ O ₂	119
4.6	(a) Spectre UV des eaux de vieillissement d'une membrane sPEEK ayant été exposée à 0.15 %H ₂ O ₂ et de la solution d'eau oxygénée correspondante et (b) des eaux de vieillissement d'une membrane sPEEK exposée à différentes concentrations en eau oxygénée	120

4.7	Représentation schématique de la capacité de rétention des produits d'oxydation d'une membrane lors des vieillissements accélérés. Dans le cas 1, les produits d'oxydation du sPEEK restent dans la membrane. Dans la cas 2, les produits d'oxydation du sPEEK peuvent être élué dans les eaux de vieillissement donnant lieu à un équilibre des concentrations entre l'eau dans la membrane et les eaux de vieillissement dans le flacon.	121
4.8	Représentation des différents cas observés lors des vieillissements. L'absorbance des produits de dégradation du sPEEK est tracée selon la concentration en peroxyde d'hydrogène dans la solution de vieillissement, la pente de la droite obtenue est appelée "coefficient de dégradation" (α_{deg}).	123
4.9	Perte de masse (a) et prise en eau (b) des membranes sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et hybride PTES 7.4 %SG (○) en fonction de la concentration en eau oxygénée de la solution de vieillissement	124
4.10	Quantification des produits d'oxydation sPEEK élués dans les eaux de vieillissement par UV et dans les membranes par FTIR en transmission en fonction de la concentration en eau oxygénée. Les membranes étudiées sont : sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et hybride PTES 7.4 %SG (○).	125
4.11	Perte de masse (a) et prise en eau (b) des membranes sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et hybride SHtri 8.0 %SG (●) en fonction de la concentration en eau oxygénée de la solution de vieillissement	127
4.12	Quantification des produits d'oxydation sPEEK élués dans les eaux de vieillissement par UV et dans les membranes par FTIR en transmission en fonction de la concentration en eau oxygénée. Les membranes étudiées sont : sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et SHtri 8 %SG (●).	127
4.13	Perte de masse (a) et prise en eau (b) des membranes hybrides thiourée HTU (■), TTU (▲) et 50-50 (◆) 7 %SG et d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) en fonction de la concentration en eau oxygénée de la solution de vieillissement	128
4.14	Quantification des produits d'oxydation sPEEK élués dans les eaux de vieillissement par UV et dans les membranes par FTIR en transmission en fonction de la concentration en eau oxygénée. Les membranes étudiées sont : sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et hybrides HTU (■), TTU (▲) et 50-50 (◆) 7 %SG.	129
4.15	Hydrolyse de la molécule d'urée [15]	130
4.16	Représentation semi-développée des mécanismes d'oxydation et d'hydrolyse des phases sol-gel à fonction sacrificielle thiourée	130
4.17	Spectres IR des membranes hybrides HTU (a) et TTU (b) après exposition à différentes concentrations en eau oxygénée	131
4.18	Spectres UV des eaux de vieillissement d'une phase sol-gel TTU <i>ex situ</i> (rouge) et de l'aniline (vert)	131
4.19	Perte de masse (a) et prise en eau (b) des membranes hybrides TTU 7 %SG (▲) et 18 %SG (△) et d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) en fonction de la concentration en eau oxygénée de la solution de vieillissement	133
4.20	Quantification des produits d'oxydation sPEEK élués dans les eaux de vieillissement par UV et dans les membranes par FTIR en transmission en fonction de la concentration en eau oxygénée. Les membranes étudiées sont : sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et hybrides TTU 7 %SG (▲) et 18 %SG (△)	134

4.21	Perte de masse (a) et prise en eau (b) d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et d'une membrane sPEEK Blanc 90 %EtOH (●) en fonction de la concentration en eau oxygénée de la solution de vieillissement	136
4.22	Quantification des produits d'oxydation sPEEK élués dans les eaux de vieillissement par UV et dans les membranes par FTIR en transmission en fonction de la concentration en eau oxygénée. Les membranes étudiées sont : sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et sPEEK Blanc 90 %EtOH (●)	136
4.23	Perte de masse (a) et prise en eau (b) d'une membrane hybride phénol 11 %SG (X) ainsi que d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et d'une membrane sPEEK Blanc 90 %EtOH (●) en fonction de la concentration en eau oxygénée de la solution de vieillissement	137
4.24	Quantification des produits d'oxydation sPEEK élués dans les eaux de vieillissement par UV et dans les membranes par FTIR en transmission en fonction de la concentration en eau oxygénée. Les membranes étudiées sont : sPEEK Blanc 36 %EtOH (●), sPEEK Blanc 90 %EtOH (●) et hybride phénol 11 %SG (X).	138
4.25	Perte de masse (a) et prise en eau (b) d'une membrane hybride TMOS-Ce 7 %SG (✱) et d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) en fonction de la concentration en eau oxygénée de la solution de vieillissement	139
4.26	Quantification des produits d'oxydation sPEEK élués dans les eaux de vieillissement par UV et dans les membranes par FTIR en transmission en fonction de la concentration en eau oxygénée. Les membranes étudiées sont : sPEEK Blanc 36 %EtOH (●) et hybride TMOS-Ce 7 %SG (✱)	140
4.27	Profils de courant et de tension durant plusieurs cycles de test de dégradation accéléré : chaque cycle est constitué d'une phase d'hydratation (alternance entre 3 secondes à haut courant et 2 secondes à l'OCV) et une étape de 17 secondes à l'OCV. La durée totale d'un cycle est égale à 60 secondes.	142
4.28	Évolution des performances en pile à une tension de (a) 0.5 A/cm ² et de (b) 1 A/cm ² , valeurs obtenues sur les courbes de polarisation.	143
4.29	Évolution de la résistance haute fréquence à une tension de 0.5 A/cm ² durant le test de vieillissement en pile des membranes	144
5.1	Techniques de caractérisation utilisées couvrant une échelle de quelques angströms au micromètre	150
5.2	Cryo-Ultramicrotomie (CUM)	151
5.3	Principe de mesure de la topographie par microscope à force atomique	151
5.4	Principe de mesure de la topographie par microscopie à force atomique	152
5.5	Représentation schématique d'un Microscopie électronique en transmission (MET)	153
5.6	Profils SANS d'échantillons d'une membrane sPEEK mesurés après avoir été gonflées dans des solutions de concentration en D ₂ O différentes : 0 %, 20 %, 40 %, 60 %, 80 % et 100 %	155
5.7	Détermination du point d'extinction de la phase sPEEK	155
5.8	Profils SANS d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH après avoir été gonflée dans 100 %D ₂ O et dans 56 %D ₂ O	156
5.9	Détail d'un trait de coupe sur une membrane hybride HTU à 7 %SG (visualisation 3D d'une image topographique)	157
5.10	Image de topographie obtenue par AFM de la membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH et des membranes hybrides HTU à 7 %SG, 18 %SG et 28 %SG	157

5.11	Image de module de Young de la membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH et de la membrane hybride HTU à 7 %SG ainsi que le graphique de l'évolution du module moyen de l'image par rapport à celui du sPEEK selon le pourcentage de phase sol-gel.	158
5.12	Isothermes de sorption d'eau et ATG réalisés à l'IMP de Lyon sur les membranes sPEEK Blanc 36 %EtOH et hybrides HTU 7 %SG et 16 %SG	158
5.13	Images de topographie et de module mesurées par AFM de la membrane hybride TTU à 18 %SG	159
5.14	Images TEM d'une membrane sPEEK et d'une membrane HTU à 28 %SG	160
5.15	Images TEM des membranes hybrides HTU 7 %SG, 18 %SG et 28 %SG	160
5.16	Image de TEM d'une membrane sPEEK et d'une membrane hybride TTU à 18 %SG	161
5.17	(a) Profil SANS du sPEEK Blanc 36 %EtOH dans 100 %D ₂ O et (b) profils SANS de la membrane hybride HTU 28 %SG avec 100 %D ₂ O et 18 %D ₂ O	163
5.18	Profils SANS des membranes hybrides HTU (7, 13.9 et 23.9 %SG) humides avec extinction de la phase SG	165
5.19	Évolution de la prise en eau, de la conductivité ionique et de d_{iono} en fonction de la prise en sol-gel pour les membranes hybrides HTU	165
5.20	(a) Profils SANS d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (100 %D ₂ O) et d'une membrane hybride HTU 14 %SG avec extinction de la phase sPEEK (56 %D ₂ O) ; (b) Profils SANS des membranes hybrides HTU 7.5 et 14 %SG gonflées dans un mélange de solvant permettant l'extinction de la phase sPEEK (56 %D ₂ O)	166
5.21	Profils SANS des membranes hybrides HTU 7 et 14 %SG à l'état sec et humide (extinction de la phase sPEEK 56 %D ₂ O) et, représentation schématique des canaux ioniques lorsque la membrane gonfle	167
5.22	(a) Profils SANS des membranes hybrides HTU avec 7.5 %SG, 14 %SG et 24 %SG sèches (b) représentation de Kratky correspondante	167
5.23	(a) Profils SANS des membranes hybrides HTU avec 7.5 %SG, 13.9 %SG et 23.9 %SG sèches (b) représentation de Kratky correspondante	168
5.24	Représentation des profils SANS des membranes hybrides HTU avec 7.5 %SG, 13.9 %SG et 23.9 %SG sèches avec le modèle de Guinier	169
5.25	Représentation des profils SANS des membranes hybrides HTU avec 7.5 %SG, 13.9 %SG et 23.9 %SG sèches avec le modèle de Guinier	170
5.26	Profils SANS des membranes hybrides HTU 7 et 14 %SG à l'état sec et humide (extinction de la phase sPEEK 56 %D ₂ O)	170
5.27	Profil SANS du sPEEK Blanc 36 %EtOH dans 100 %D ₂ O et profils SANS de la membrane hybride TTU 19.7 %SG avec 100 %D ₂ O et 25 %D ₂ O	172
5.28	Profils SANS des membranes hybrides TTU (8,7 et 19.7 %SG) humides avec extinction partielle de la phase SG	173
5.29	Évolution de la prise en eau, de la conductivité ionique et de d_{iono} en fonction de la prise en sol-gel pour les membranes hybrides TTU	174
5.30	(a) Profils SANS d'une membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH (100 %D ₂ O) et d'une membrane hybride TTU 19.7 %SG à 100 %D ₂ O avec extinction de la phase sPEEK (56 %D ₂ O) ; (b) Profils SANS des membranes hybrides TTU 8.7 et 19.7 %SG humide avec extinction de la phase sPEEK (56 %D ₂ O)	175
5.31	Profils SANS des membranes hybrides TTU 7.3 %SG, 8.7 %SG, 18.5 %SG et 19.7 %SG à l'état sec	175

5.32	Profils SANS des membranes hybrides TTU 8.7 %SG et 19.7 %SG humides (extinction de la phase sPEEK) et à sec ainsi que la représentation des canaux ioniques.	176
5.33	Profils SANS des membranes hybrides TTU 7.3 %SG, 8.7 %SG, 18.5 %SG et 19.7 %SG ainsi que leur représentation de Kratky	176
5.34	Représentation des profils SANS des membranes hybrides TTU 7.3 %SG, 8.7 %SG, 18.5 %SG et 19.7 %SG sèches avec le modèle de Guinier	177
5.35	Profils SANS de la membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH et hybride TTU 19.7 %SG à 100 %D ₂ O et profil de la membrane hybride TTU 19.7 %SG avec extinction de la phase sPEEK (56 %D ₂ O)	178
5.36	(a) Profils SANS de la membrane sPEEK vieillie et (b) évolution de la conductivité, de d_{iono} et de la prise en eau en fonction de la concentration en H ₂ O ₂ dans les solutions de vieillissement.	180
5.37	(a) Profils SANS de la membrane hybride HTU 7.2 %SG et (b) évolution de la conductivité, de d_{iono} et de la prise en eau en fonction de la concentration en H ₂ O ₂ dans les solutions de vieillissement.	181
5.38	Profils SANS des membranes hybrides HTU 7 %SG sèches après vieillissement pour des concentrations en H ₂ O ₂ allant de 0 à 0.3 %	182
5.39	Profils SANS de la membrane hybride HTU 23.9 %SG vieillie (a) sèche et (b) gonflée (extinction de la phase SG 18 %D ₂ O)	182
5.40	(a) Profils SANS de la membrane hybride TTU 7.3 %SG et (b) évolution de la conductivité, de d_{iono} et de la prise en eau en fonction de la concentration en H ₂ O ₂ dans les solutions de vieillissement.	183
5.41	Profils SANS de la membrane hybride TTU 18 %SG humide vieillie et évolution de la conductivité, de la taille des canaux ioniques et de la prise en eau en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène dans les solutions de vieillissement	184
5.42	Profils SANS de la membrane hybride TTU 18 %SG sèche vieillie	184
5.43	Proposition de dessin de la morphologie des membranes hybrides thiourée	187
A.1	Principe de mesure en diffraction des rayons X	193
A.2	Profil de diffraction de la membrane sPEEK Pristine à température et humidité ambiante	194
A.3	Profil de diffraction de la membrane sPEEK Pristine sous conditions ambiantes et de la membrane sPEEK acidifiée mesurée humide à intervalle régulier de 10 minutes	194
A.4	Profil de diffraction de la membrane sPEEK Pristine sous humidité ambiante et de la membrane sPEEK après Acd-HT 72h (gauche) mesurée humide à intervalle régulier de 10 minutes ainsi que les profils de diffraction de la sPEEK après Acd-HA 24h (droite) mesurée humide à intervalle régulier de 10 minutes	195
A.5	Profil de diffraction de la membrane sPEEK Pristine sous humidité ambiante et de la membrane sPEEK Blanc 36 %EtOH mesurée humide à intervalle régulier de 10 minutes	196
B.1	Images SEM des phases sol-gel <i>ex situ</i>	199
B.2	Image de Module des phases sol-gel <i>ex situ</i> obtenues par AFM	200
C.1	Diffractogrammes X de la membrane sPEEK Blanc, de la membrane hybride HTU 28 % et de la phase sol-gel HTU <i>ex situ</i>	201
C.2	Diffractogrammes X de la membrane sPEEK Blanc, de la membrane hybride TTU 18 %SG et de la phase sol-gel TTU <i>ex situ</i>	202

D.1	Principe de mesure de l'ICP-OES	203
E.1	Schéma du volume accessible par le pycnomètre et porosités fermées (gauche), volume accessible lorsque la membrane est humide (droite)	209
E.2	(a) Exemple d'extinction de la phase sPEEK [5] ; (b) Variation de contraste sur la phase sPEEK et non extinction du pic ionomère	210

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Liste des piles à hydrogène existantes	20
2.1	Protocole de nanostructuration d'une membrane sPEEK commerciale [3]	50
2.2	Exemples de facteurs de forme $P(q)$	56
2.3	Exemple d'expressions du rayon de giration R_g	57
2.4	Loi de puissance dans le régime intermédiaire en considérant la forme de l'objet	58
2.5	Liste des traitements appliqués au sPEEK et leur appellation	66
2.6	Valeurs de conductivité, de prise en eau et de d_{iono} de la membrane sPEEK selon le traitement subi.	66
2.7	Distance entre les canaux ioniques, prise en eau et conductivité avec et sans exposition à un traitement hydroalcoolique après un traitement hydrothermique	70
2.8	Protocole d'imprégnation d'une membrane sPEEK commerciale [3]	78
3.1	Valeurs d'épaisseurs (sèches et humides), de prise en eau, de conductivité et d_{iono} des membranes sPEEK Blanc 36 %EtOH et sPEEK Blanc 90 %EtOH	93
3.2	Températures caractéristiques des membranes sPEEK 36 %EtOH et sPEEK 90 %EtOH	95
3.3	Température de transition vitreuse des membranes sPEEK 36 %EtOH et sPEEK 90 %EtOH	96
3.4	Coefficient de perméation au gaz des membranes sPEEK Blanc 36 %EtOH et sPEEK Blanc 90 %EtOH	96
3.5	Taux d'insertion de la sol-gel dans la membrane sPEEK en fonction de la nature du précurseur pour 10 % de phase sol-gel visée	97
3.6	Taux d'insertion de la sol-gel dans la membrane sPEEK en fonction de la nature du précurseur pour 30 % de phase sol-gel visée	97
3.7	Épaisseurs, conductivité et prises en eau des membranes hybrides thiourées avec 7 % en fonction de leur proportion en précurseur HTU/TTU	101
3.8	Épaisseurs, conductivité et prises en eau des membranes hybrides 7–10 %SG .	106
3.9	Températures de transition vitreuse des membranes hybrides 7–10 %SG	108
3.10	Perméabilité aux gaz (H_2 , He et CO_2) des membranes hybrides 7–10 %SG	109
5.1	Valeurs de densité obtenue par pycnomètre pour la phase sol-gel dans les membranes HTU ayant des prises sol-gel de 7, 18 et 28 %	162
5.2	SLD des différentes solutions de D_2O	163
5.3	Contraste entre les différentes phases d'une membrane hybride HTU et avec différents solvants	164
5.4	Valeurs de densité obtenues par pycnomètre pour les phases sol-gel dans les membranes TTU	171
5.5	Contraste entre les différentes phases d'une membrane hybride TTU et avec différents solvants	173
5.6	Récapitulatif de la conductivité, de d_{iono} et de la prise en eau des membranes hybrides HTU et TTU 7 %SG entre 0.025 à 0.3 % H_2O_2	183
A.1	Tableau récapitulatif des distances caractéristiques et du gonflement de la membrane sPEEK selon le traitement subi	197
C.1	Positions et tailles caractéristiques des pics obtenus par XRD dans les membranes hybrides HTU	201

C.2	Positions et tailles caractéristiques des pics obtenus par XRD dans les membranes hybrides HTU	202
D.1	Concentrations élémentaires en silicium et en cérium des membranes obtenues par ICP-OES	204
D.2	Prise sol-gel calculée grâce au suivi massique et grâce aux mesures d'ICP-OES	205
D.3	Pourcentage de cérium théorique et obtenu grâce aux mesures d'ICP-OES . . .	206