



Elaboration et caractérisation des membranes à base de Nafion® / H3 et Nafion® / H1 pour les piles à combustible

Houssemeddine Ben Attia

► **To cite this version:**

Houssemeddine Ben Attia. Elaboration et caractérisation des membranes à base de Nafion® / H3 et Nafion® / H1 pour les piles à combustible. Autre. Université Grenoble Alpes, 2013. Français. <NNT : 2013GRENI040>. <tel-01201723>

HAL Id: tel-01201723

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01201723>

Submitted on 17 Sep 2015

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

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



THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **MATERIAUX, MECANIQUE, GENIE CIVIL,
ELECTROCHIMIE**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Houssemeddine BEN ATTIA

Thèse dirigée par **Jean Claude LEPRETRE** et
codirigée par **Jean Yves SANCHEZ**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et Physico-
chimie des Matériaux et des Interfaces**
dans l'École Doctorale **INGENIERIE- MATERIAUX MECANIQUE-
ENERGETIQUE ENVIRONNEMENT PROCEDES PRODUCTION.**

Elaboration et caractérisation des membranes à base de Nafion[®]/H3 et Nafion[®]/H1 pour les piles à combustible

Thèse soutenue publiquement le **17 mai 2013**,
devant le jury composé de :

M. Noureddine AMDOUNI

Professeur, Faculté des sciences de Tunis

Rapporteur

M. Gérald POURCELLY

Professeur, Université de Montpellier 2

Rapporteur

M. Regis MERCIER

CR-CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1

Examineur

M. Jean Claude LEPRETRE

Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble

Directeur de Thèse

M. Jean Yves SANCHEZ

Professeur, Grenoble-INP

Co-directeur de Thèse

M. Nizar BELLAKHAL

Professeur, INSAT

Co-directeur de Thèse

M^{me}. Cristina IOJOIU

CR-CNRS, Université de Grenoble

Invitée





THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **MATERIAUX, MECANIQUE, GENIE CIVIL,
ELECTROCHIMIE**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Houssemeddine BEN ATTIA

Thèse dirigée par **Jean Claude LEPRETRE** et
codirigée par **Jean Yves SANCHEZ**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et Physico-
chimie des Matériaux et des Interfaces**
dans l'École Doctorale **INGENIERIE- MATERIAUX MECANIQUE-
ENERGETIQUE ENVIRONNEMENT PROCÉDES PRODUCTION.**

Elaboration et caractérisation des membranes à base de Nafion[®]/H3 et Nafion[®]/H1 pour les piles à combustible

Thèse soutenue publiquement le **17 mai 2013**,
devant le jury composé de :

M. Nouredine AMDOUNI

Professeur, Faculté des sciences de Tunis

Rapporteur

M. Gérald POURCELLY

Professeur, Université de Montpellier 2

Rapporteur

M. Regis MERCIER

CR-CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1

Examineur

M. Jean Claude LEPRETRE

Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble

Directeur de Thèse

M. Jean Yves SANCHEZ

Professeur, Grenoble-INP

Co-directeur de Thèse

M. Nizar BELLAKHAL

Professeur, INSAT

Co-directeur de Thèse

M^{me}. Cristina IOJOIU

CR-CNRS, Université de Grenoble

Invitée



A la mémoire de mes grands-parents et de Michael Boirat

Remerciements

Le jour où je suis devenu Docteur

Comment ne pas commencer mes remerciements par mes parents sans qui je ne serais pas là et qui ont toujours tout fait pour que je sois heureux; les mots ne suffiront jamais pour vous dire au combien je vous suis reconnaissant alors j'espère que mes actes dépasseront mes paroles.

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

Mes respects aux membres de Jury qui ont bien voulu me consacrer de leur temps pour juger mon travail et qui m'ont honoré de leur présence et de leurs remarques constructives.

Mes amitiés à toute l'équipe ELSA (étant donnée la durée de ma thèse, je ne pourrai pas citer toutes les personnes que j'ai côtoyées entre permanents, non permanents, post-doc, docteurs, doctorants et stagiaires, donc tout simplement MERCI pour tout) et au personnel administratif du LEPMI qui a bien voulu régler toute la paperasse de la cotutelle de départ toujours avec le sourire et la bonne humeur.

A toutes les personnes qui m'ont aidé dans des aspects liés à ma thèse, Stéphane Coindeau, Frédéric Charlot, Julien Durst, je dis Merci et très bientôt pour la publication de l'article H3.

Mes salutations les plus distinguées à Renaud Mosdale et surtout Jérôme Lemerrier pour toutes nos discussions et son immense aide dans la compréhension de certains aspects de ma thèse ce qui m'a permis de m'améliorer à chaque fois que je rendais visite à PAXITECH.

Je remercie aussi, Lionel Balducci, grand Interista mais qui supporte la Juventus pour me faire plaisir ainsi que toute sa famille.

Nicolas Sergent, qui malgré ses nombreux défauts ;-), a toujours été là pour moi et qui s'est avéré être un grand Homme, donc Nico tu sais très bien au combien je t'apprécie et je ne te remercierais jamais assez pour tout ce que tu as fait pour moi.

Mme Augustine Alessio, qui n'a pas cessé de se démener sur tous les plans pour que je puisse finir ma thèse.

Mme Imen Annabi, qui s'est toujours montrée compréhensive et disponible pour m'aider à bénéficier de ma bourse EGID.

Merci à toutes les personnes grâce à qui j'ai pu progresser dans la vie (pour ne pas faire de jaloux, je ne citerais pas de noms...)

Pour finir, je souhaite exprimer ma gratitude à toutes les personnes du corps enseignant qui ont participé à ma formation et qui m'ont poussé à donner le meilleur de moi-même.

Table des matières

Introduction Générale 17

Chapitre I : Etat de l'Art

I.	Le contexte de l'étude : PAC	29
I.1.	Historique	29
I.2.	Principe de Fonctionnement	30
I.3.	Grandeurs caractéristiques des PAC	30
I.4.	Différents types de PAC	30
II.	Cas d'étude : PEMFC (Proton Exchange membrane Fuel cell)	31
II.1.	Principe	31
II.2.	Le point triple	32
II.3.	Constituants de la PEMFC	33
II.3.1.	Les électrodes	33
II.3.2.	Le catalyseur (nanoparticules de Platine)	34
II.3.3.	Le carbone (Support)	34
II.3.4.	Interaction Platine/carbone	34
II.3.5.	Les plaques bipolaires	35
II.3.6.	Les périphériques	35
II.3.7.	L'électrolyte : Membrane	35
II.3.8.	Les couches de diffusion	36
II.4.	Avantages et inconvénients des PEMFC	36
II.5.	Phénomènes à prendre en considération lors du fonctionnement de la PEMFC	37
II.5.1.	Gestion thermique du module	37
II.5.2.	Equilibre en eau	37
II.5.3.	Le monoxyde de carbone	38
II.5.4.	Le vieillissement dans les PEMFC	38
III.	La Nature de l'électrolyte	39
III.1.	Le Nafion®	39
III.2.	Les différents types de membranes Nafion®	41
III.3.	Organisation des chaînes dans le Nafion®	42
III.4.	Morphologie du Nafion®	42
III.4.1.	Morphologie selon Yeager et Steck	43
III.4.2.	Morphologie selon Gierke	43
III.4.3.	Morphologie selon Eisenberg et Moore	44
III.4.4.	Morphologie selon Gebel	44
III.4.5.	Morphologie selon Hiller	45
III.5.	Conductivité des membranes Nafion®	45
III.5.1.	Rôle de l'eau dans le mécanisme de conduction dans le Nafion®	45
III.5.2.	La conductivité selon l'effort mécanique	46
III.6.	Température de transition vitreuse du Nafion® (T_g)	46
III.7.	Propriétés Mécaniques	47
III.8.	Dégradation Thermique	47
IV.	Membranes alternatives au Nafion® utilisées en PEMFC	48
IV.1.	Les Polyétherimides sulfonées	48
IV.2.	Les Polyétheréthercétones PEEK	49
IV.3.	Les Membranes Polysulfonées	50

IV.4.	Les Membranes à base de Polysiloxane	51
IV.5.	Les Membranes Polyphosphazène	51
IV.6.	Les Membranes Polystyrène	52
IV.7.	Membranes Polybenzimidazole/acide phosphorique	52
V.	Les membranes composites.....	53
V.1.	Membranes composites à base de polymères alternatives au Nafion®	53
V.1.1.	PEEK sulfonées associées à la silice.....	53
V.1.2.	PEEK sulfonées associées aux silicates	53
V.2.	Membranes composites à base de Nafion®	54
V.2.1.	Nafion® associée au PTFE	54
V.2.2.	Nafion® associée au PVDF	54
V.2.3.	Nafion® associée au PBI/H ₃ PO ₄	55
V.2.4.	Nafion® associée à la Laponite.....	55
V.2.5.	Nafion® associée au phosphate de zirconium	55
V.2.6.	Nafion® associée à la nano silice.....	56
V.2.7.	Nafion® associée aux oxydes hygroscopiques	56
V.2.8.	Nafion® associée à l'hydrate de trioxyde de Tungstène.....	57
VI.	L'Acide Phosphatoantimonique	58
VI.1.	Introduction	58
VI.2.	Présentation de l'acide phosphatoantimonique	58
VI.3.	Synthèse de l'acide phosphatoantimonique	58
VI.4.	Structure de l'acide phosphatoantimonique	59
VI.4.1.	Structure de l'acide phosphatoantimonique H3	60
VI.4.2.	Structure de l'acide phosphatoantimonique H1	62
VI.5.	Comportement de l'acide phosphatoantimonique dans l'eau	63
VI.6.	Conductivité de l'acide phosphatoantimonique	64
VI.6.1.	Conductivité de l'acide phosphatoantimonique H3	64
VI.6.2.	Conductivité de l'acide phosphatoantimonique H1	65
	<i>Références bibliographiques</i>	68

Chapitre II : Membranes composites à base de H1 : Résultats et Discussions

I.	Propriétés mécaniques.....	84
II.	Morphologie des membranes à base de H1	85
III.	Mesures de conductivité.....	87
III.1.	Conductivité à 95% HR.....	88
III.2.	Conductivité à 60% HR.....	90
IV.	Caractérisation en pile	92
IV.1.	En gaz secs	92
IV.1.1.	Membrane composite Nafion 5%H1	93
IV.1.2.	Membrane composite Nafion de 10% à 20%H1	94
IV.2.	En gaz sec à la cathode et 100%HR à l'anode	95
IV.2.1.	Membrane composite Nafion 5%H1	96
IV.2.2.	Membrane composite Nafion 10% à 20%H1	97
IV.3.	Gaz à 100% HR à l'anode et 30%HR à la cathode	100
IV.3.1.	Membrane composite Nafion 5%H1	100
IV.4.	Gaz à 100% HR à l'anode et 50-70% HR à la cathode.....	103
IV.4.1.	Membrane composite Nafion® 5%H1 à 50% et 70%HR à la cathode.....	104
IV.4.2.	Membrane composite Nafion® 10 à 20%H1 à 50 et 70% HR à la cathode ..	105
IV.5.	Gaz à 100% HR à l'anode et 100%HR à la cathode	109

IV.5.1. Membrane composite Nafion® 5%H1	109
IV.5.2. Membrane composite Nafion® 10%H1	110
Conclusion.....	113
<i>Références bibliographiques</i>	115

Chapitre III : Membranes composites à base de H3 : Résultats et Discussions

I. Propriétés mécaniques.....	120
I.1. Membrane Nafion®	120
I.2. Comparatif des différentes membranes composites.....	120
II. Analyses spectroscopiques (IR, MEB).....	122
III. Tests d'assèchement et de gonflement des membranes	124
IV. Mesures de conductivité.....	126
IV.1. Conductivité à 60% HR.....	126
IV.2. Conductivité à 95% HR.....	129
V. Analyses électrochimiques.....	130
VI. Caractérisation en pile.....	131
VI.1. En gaz secs	131
VI.1.1. Membrane composite Nafion® 5%H3.....	131
VI.1.2. Membranes composite Nafion® de 10 à 20%H3.....	133
VI.2. En gaz à 100%HR à l'anode et gaz sec à la cathode.....	134
VI.2.1. Membrane composite Nafion® 5%H3.....	135
VI.2.2. Membrane composite Nafion® 10% à 20%H3.....	136
VI.3. Gaz à 100% HR à l'anode et 30%HR à la cathode	139
VI.3.1. Membrane composite Nafion® 5%H3.....	139
VI.3.2. Membrane composite Nafion® de 10% à 20%H3.....	141
VI.4. Gaz à 100% HR à l'anode et 50% -100 %HR à la cathode	144
VI.4.1. Membrane composite Nafion® 5%H3.....	144
VI.4.2. Membranes composite Nafion® de 10% à 20%H3	146
VII. Vérification du phénomène de noyage.....	147
Conclusion.....	150
<i>Références bibliographiques</i>	151

Chapitre IV : Comparatif des membranes composites à base de H1 et H3

I. Propriétés mécaniques.....	157
II. Tests de gonflement	158
III. Comparaison des conductivités des membranes Composites H3 et H1.....	159
IV. Tests en piles	161
<i>Références Bibliographiques</i>	164

Conclusion générale et perspectives 169

Protocoles expérimentaux

I.	Elaboration des membranes composites H3 et H1	177
I.1.	Solubilisation du Nafion® 117.....	177
I.2.	Lyophilisation de la solution Nafion® 117	177
I.3.	Incorporation des charges.....	178
II.	Analyses spectroscopiques	179
II.1.	Analyse aux Rayons X	179
II.2.	Spectres Infrarouges	180
II.3.	Analyses microscopiques FEG.....	180
II.4.	Collage des membranes composites.....	180
II.4.1.	Préparation des AME	180
II.4.2.	Assemblage de la pile à combustible	181
III.	Tests en piles	182
IV.	Caractérisations thermiques	185
IV.1.	Analyse Mécanique Dynamique (DMA)	185
IV.2.	Analyse Thermique Gravimétrique (ATG)	187
IV.3.	Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)	187
V.	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.....	190
	<i>Références bibliographiques</i>	193

Introduction Générale

Les recherches visant à favoriser le développement des énergies renouvelables afin de réduire les émissions de gaz à effet de serre et ainsi éviter le réchauffement climatique, ne cessent de se développer.

En effet, de nouvelles sources d'énergie, dites alternatives à l'énergie d'origine fossile, telles que le solaire et le photovoltaïque [1] ne cessent d'être explorées. Elles sont perçues comme une possibilité pour pallier à la disparition annoncée de la première source d'énergie à savoir le pétrole.

Le développement en matière de technologie imposée par les industriels et l'utilisation des appareils performants dont la taille est de plus en plus réduite, telle que les téléphones portables et les ordinateurs de poches, ont imposé aux chercheurs de nouvelles normes concernant la nature des composants, le stockage de l'énergie et la durée de vie des produits.

Ceci n'empêche pas le fait que les énergies fossiles qui assurent l'essentiel de ce développement ne cessent de s'appauvrir au vu de l'augmentation de la consommation mondiale [2] et du manque d'économie en matière d'énergie instauré par certaines sociétés. En effet, les dernières estimations affirment que les réserves en énergie fossiles ne couvriraient que quelques générations futures [3].

D'autres part, les normes de plus en plus draconiennes adoptées par les pays industrialisés, notamment quant aux taux de rejet de gaz à effet de serre, ont fait que le secteur qui consomme le plus d'énergies fossiles, à savoir l'industrie de l'automobile, s'est lancé dans l'amélioration voire le développement de nouveaux types de véhicule qu'ils soient hybrides ou électriques. Tout ceci a même contribué à la création de partenariats entre les grands constructeurs et les fabricants des batteries tels que les équipementier Bosch, GM-LG Chem, Nissan-NEC (AESC) [4-7].

Dans ce contexte, les piles à combustible (système de conversion électrochimique de l'énergie) qui transforme l'énergie chimique en énergie électrique représentent une source d'énergie intéressante [8]. L'avantage des piles à combustible est de pouvoir fonctionner à long terme en régime continu ayant une autonomie de fonctionnement de plusieurs centaines de kilomètres contrairement aux batteries (systèmes de stockage électrochimique de l'énergie) dont les puissances énergétiques sont encore faibles.

Les piles à combustible échangeuses de protons (PEMFCs) sont aussi considérées comme des sources d'énergie prometteuses dans le domaine des applications mobiles ou stationnaires [9]. Dans ce cadre d'idée, en 1999, l'état Français a mis en place un réseau de recherche technologique « Pile à Combustible » regroupant plusieurs entreprises, des universités et centres de recherches tels que le CNRS (Centre National de Recherche Scientifique) et le

CEA (Centre d'Énergie Atomique). Depuis la création de l'ANR, des projets scientifiques et techniques ont été financés par PAN-H, H-PAC puis PROGELEC.

Dans le secteur automobile, on assiste à l'apparition de plusieurs prototypes comme le Bus Citaro fabriqué par Evobus et présenté en 2002. Les constructeurs automobiles proposent des véhicules hybrides tels que GM-HydroGen4, Honda à travers sa gamme FCX commercialisée depuis 2002 au Japon et aux USA ou encore Toyota [7, 10, 11].

Cependant, l'expansion des PEMFC est freinée par un certain nombre de facteurs dont les plus importantes sont d'ordre économique, sans omettre que ces systèmes doivent présenter une grande durabilité et une maîtrise du stockage du dihydrogène. En effet, le coût de fabrication est encore trop élevé et ceci est dû essentiellement aux matériaux qui la constituent : l'électrolyte revient à plus de 10000 \$ le m² [12] et le cours de platine, qui reste un métal précieux et très rare, était à plus de 60 € le gramme en 2011 [13].

Tout ceci a abouti à des recherches parallèles basées sur l'économie concernant le dihydrogène : son reformage [14], ses infrastructures de production et son approvisionnement. Ceci a fait apparaître également des nouvelles problématiques centrées sur la durée de vie des PEMFCs, leur encombrement et surtout sur la disponibilité du combustible.

Concernant les performances des PEMFCs, elles dépendent essentiellement de la nature de l'électrolyte et des catalyseurs utilisés pour la réduction du dioxygène. Le catalyseur le plus efficace, mais le plus cher, utilisé à ce jour, est le platine. En ce concerne l'électrolyte, le Nafion® est à ce jour le plus performant.

Toutefois, le dihydrogène provenant pour la moitié de sa production du reformage, qui génère du CO et du CO₂ (monoxyde de carbone et dioxyde de carbone) conditionne l'efficacité de ces systèmes. En effet, le CO est un polluant du Platine et donc conduit à une diminution des performances des piles à combustible. La tolérance au CO dans les PEMFCs augmente avec la température (>100°C).

Cependant, la conductivité protonique du Nafion® à ces températures s'effondre à cause de la perte des molécules d'eau associées aux groupes sulfonate du Nafion®.

Dans ces conditions de nombreux travaux se sont orientés vers l'élaboration de nouvelles membranes polymères à conduction protonique susceptibles de fonctionner à hautes températures. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse.

Pour pouvoir maintenir une hydratation efficace du Nafion® dans ces conditions opératoires, l'idée de lui associer un additif présentant une forte affinité vis-à-vis de l'eau. Toutefois, pour que la conduction protonique soit maintenue, l'additif devrait également présenter intrinsèquement une conductivité protonique.

Ainsi, la stratégie que nous avons choisie pour développer de nouveaux électrolytes prend en compte ces deux critères.

Nous avons opté pour l'incorporation d'une charge inorganique, i.e. l'acide phosphatoantimonique dans une matrice Nafion®. Deux types d'acide phosphatoantimonique H1 et H3 ont été utilisés se distinguant par leur acidité relative et par leur affinité différente vis-à-vis de l'eau.

Après un chapitre présentant l'état de l'art des piles à combustible, le chapitre II est consacré à l'étude de l'influence de la présence de H1 dans une membrane Nafion®. L'impact de H1 sur les propriétés mécaniques et sur la conductivité ionique des membranes composites sera discuté. Enfin, des tests en pile effectués en vue de vérifier et de déterminer les meilleures conditions de fonctionnement en PEMFC mettant en jeu ce type de membrane sont discutés.

Dans le chapitre 3, l'étude de l'influence de la présence de H3 est évoquée en suivant la même approche que celle du chapitre 2.

La comparaison des résultats obtenus dans les chapitres 2 et 3 a permis, dans le chapitre 4, de définir les avantages et inconvénients de ces deux additifs en s'appuyant sur l'ensemble des données acquises.

Enfin, pour conclure, au-delà d'énoncer le meilleur additif en termes de performances, des perspectives pour un fonctionnement optimales de PEMFC à haute température sont proposées.

Références bibliographiques

- [1] <http://www.2.ademe.fr>, 2012.
- [2] World energy outlook 2009, 2012.
- [3] B. Tamain, Les enjeux de l'énergie de demain, 2010 Roscoff.
- [4] <http://www.renault.com/fr/capeco2/vehicule-electrique>, 2012.
- [5] <http://www.usinenouvelle.com>, 2012.
- [6] <http://www.nissan-global.com>, 2012.
- [7]] <http://www.gm.com>, 2012.
- [8] http://www.psa-peugeot-citroen.com/modules/PAC_fr.pdf, 2012.
- [9] http://www.psa-peugeot-citroen.com/modules/PAC_fr.pdf, 2012.
- [10] <http://www.honda.fr>, 2012.
- [11] <http://www.toyota.fr/innovation/hsd>, 2012.
- [12] <http://www.ion-power.com/>, 2012.
- [13] cours-des-metaux.fr, 2012.
- [14] <http://www.societechimiquedefrance.fr/>, 2012.

Chapitre I
Etat de l'Art

Table des matières

I.	Le contexte de l’étude : PAC	29
I.1.	Historique	29
I.2.	Principe de Fonctionnement	30
I.3.	Grandeurs caractéristiques des PAC	30
I.4.	Différents types de PAC	30
II.	Cas d’étude : PEMFC (Proton Exchange membrane Fuel cell)	31
II.1.	Principe	31
II.2.	Le point triple	32
II.3.	Constituants de la PEMFC	33
II.3.1.	Les électrodes	33
II.3.2.	Le catalyseur (nanoparticules de Platine)	33
II.3.3.	Le carbone (Support)	34
II.3.4.	Interaction Platine/carbone	34
II.3.5.	Les plaques bipolaires	34
II.3.6.	Les périphériques	35
II.3.7.	L’électrolyte : Membrane	35
II.3.8.	Les couches de diffusion	36
II.4.	Avantages et inconvénients des PEMFC	36
II.5.	Phénomènes à prendre en considération lors du fonctionnement de la PEMFC	37
II.5.1.	Gestion thermique du module	37
II.5.2.	Equilibre en eau	37
II.5.3.	Le monoxyde de carbone	38
II.5.4.	Le vieillissement dans les PEMFC	38
III.	La Nature de l’électrolyte	39
III.1.	Le Nafion®	39
III.2.	Les différents types de membranes Nafion®	41
III.3.	Organisation des chaînes dans le Nafion®	42
III.4.	Morphologie du Nafion®	42
III.4.1.	Morphologie selon Yeager et Steck	43
III.4.2.	Morphologie selon Gierke	43
III.4.3.	Morphologie selon Eisenberg et Moore	44
III.4.4.	Morphologie selon Gebel	44
III.4.5.	Morphologie selon Hiller	45
III.5.	Conductivité des membranes Nafion®	45
III.5.1.	Rôle de l’eau dans le mécanisme de conduction dans le Nafion®	45
III.5.2.	La conductivité selon l’effort mécanique	46
III.6.	Température de transition vitreuse du Nafion® (T_g)	46
III.7.	Propriétés Mécaniques	47
III.8.	Dégradation Thermique	47
IV.	Membranes alternatives au Nafion® utilisées en PEMFC	48
IV.1.	Les Polyétherimides sulfonées	48
IV.2.	Les Polyétheréthercétones PEEK	49
IV.3.	Les Membranes Polysulfonées	50
IV.4.	Les Membranes à base de Polysiloxane	51
IV.5.	Les Membranes Polyphosphazène	51

IV.6.	Les Membranes Polystyrène	52
IV.7.	Membranes Polybenzimidazole/acide phosphorique	52
V.	Les membranes composites.....	53
V.1.	Membranes composites à base de polymères alternatives au Nafion®	53
V.1.1.	PEEK sulfonées associées à la silice.....	53
V.1.2.	PEEK sulfonées associées aux silicates	53
V.2.	Membranes composites à base de Nafion®	54
V.2.1.	Nafion® associée au PTFE	54
V.2.2.	Nafion® associée au PVDF	54
V.2.3.	Nafion® associée au PBI/H ₃ PO ₄	55
V.2.4.	Nafion® associée à la Laponite.....	55
V.2.5.	Nafion® associée au phosphate de zirconium	55
V.2.6.	Nafion® associée à la nano silice.....	56
V.2.7.	Nafion® associée aux oxydes hygroscopiques	56
V.2.8.	Nafion® associée à l’hydrate de trioxyde de Tungstène.....	57
VI.	L’Acide Phosphatoantimonique	58
VI.1.	Introduction	58
VI.2.	Présentation de l’acide phosphatoantimonique	58
VI.3.	Synthèse de l’acide phosphatoantimonique	58
VI.4.	Structure de l’acide phosphatoantimonique	59
VI.4.1.	Structure de l’acide phosphatoantimonique H3	60
VI.4.2.	Structure de l’acide phosphatoantimonique H1	62
VI.5.	Comportement de l’acide phosphatoantimonique dans l’eau	63
VI.6.	Conductivité de l’acide phosphatoantimonique	64
VI.6.1.	Conductivité de l’acide phosphatoantimonique H3	64
VI.6.2.	Conductivité de l’acide phosphatoantimonique H1	65
	<i>Références bibliographiques</i>	68

Ce chapitre traite des Piles à combustible (PAC) en s’intéressant à leur principe de fonctionnement et leurs grandeurs caractéristiques. Différentes PAC existantes, les avantages et les inconvénients de chacune d’elles seront détaillés. Plus particulièrement une présentation de la Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) dite pile à combustible à membrane polymère est faite en détaillant ses composants, les réactions aux électrodes etc....

Les différents aspects pouvant améliorer son fonctionnement et ses performances sont également traités. Ceci permet de mieux comprendre la stratégie que nous avons développée dans ce travail de thèse.

I. Le contexte de l’étude : PAC (Piles à Combustible)

Dans le contexte d’une utilisation des sources d’énergie plus respectueuses de l’environnement, les PAC sont de plus en plus utilisées et ce dans divers secteurs industriels. Cependant, la majorité des études restent, pour l’instant, à l’échelle pilote du fait que ces systèmes ne sont pas technologiquement aboutis.

En effet, le système PAC est encombrant ce qui limite ses champs d’utilisation à quelques secteurs où l’encombrement ne constitue pas un facteur limitant tel que le secteur aérospatial. Ceci dit, il serait ingénieux de trouver le moyen de s’affranchir de ce handicap pour élargir le champ d’application.

I.1. Historique

Christian Friedrich Schoenbein, en 1838, observa en premier le principe des piles. Mais on doit l’invention du concept des piles à combustibles à Sir William Grove en 1839 grâce à une expérience réalisée sur une cellule hydrogène/oxygène avec des électrodes de platine poreux et l’acide sulfurique comme électrolyte. Cependant, cette technique tomba dans l’oubli jusqu’en 1953 où Francis T. Bacon [1] réalisa des progrès notables en construisant une pile hydrogène/oxygène constitué d’un électrolyte alcalin, des électrodes poreuses de nickel et d’oxydes de nickel fonctionnant entre 80 et 100°C.

En 1960, la Nasa utilisa déjà les piles pour ses engins spatiaux et elles sont encore utilisées de nos jours ainsi que dans les sous-marins par la Navy. Pendant les années 70, suite au choc pétrolier de 1973 et la mise en évidence de la nécessité d’une indépendance sur le plan énergétique, les recherches s’accélérent aux Etats-Unis, en Europe et au Japon visant à

améliorer les composants des piles et ses périphériques. C'est en 1970 que Dupont de Nemours mit au point la membrane Nafion® comme électrolyte pour les piles PEMFC. Puis, dès les années 80, les gouvernements d'Amérique du Nord, du Japon et de l'Allemagne intensifièrent leurs recherches alors qu'en France, seule une veille technologique ainsi que des travaux universitaires furent maintenus.

I.2. Principe de Fonctionnement

Les PAC sont des convertisseurs d'énergies chimiques en énergie électrique. Cependant, leur particularité est que les réactifs sont stockés à l'extérieur du système d'où le mode de fonctionnement en continu. On ne peut donc, en toute rigueur, affecter à une PAC un nombre de KW.h car l'énergie stockée dépend de la taille du réservoir.

I.3. Grandeurs caractéristiques des PAC

Étant donné que les PAC produisent de l'électricité, les trois grandeurs importantes sont :
La Tension : en Volt(V) (varie entre 0 et 1,23V en théorie), l'Intensité (en Ampère) et la Puissance (en Watt).

I.4. Différents types de PAC

Derrière l'appellation pile à combustible, on distingue en réalité 6 types de piles à combustible qui sont classés selon la nature de l'électrolyte et la température de fonctionnement [2] (Tableau 1)

- AFC : *Alkaline Fuel Cell*
- DMFC : *Direct Methanol Fuel Cell*
- PAFC : *Phosphoric Acid Fuel Cell*
- MCFC : *Molten Carbonate Fuel Cell*
- SOFC : *Solid Oxid Fuel Cell*
- PEMFC : *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*

Par ailleurs, on distingue deux catégories de pile en fonction de leur température de fonctionnement : Les piles à hautes températures, fonctionnant à des températures supérieures

à 600°C, ayant pour électrolyte du carbonate fondu (MCFC) ou des oxydes solides (SOFC) et celles fonctionnant à température inférieure à 200°C ayant pour électrolyte des membranes polymères (PEMFC) ou de l'acide phosphorique (PAFC) et les piles au méthanol à combustion directe (DMFC) qui fonctionnent au méthanol.

Tableau 1 : Caractéristiques des différents types de piles à combustible

Type de pile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Solution KOH	Membrane polymère conductrice de protons	Membrane polymère conductrice de protons	Acide phosphorique	Li ₂ CO ₃ et KCO ₃ fondu dans une matrice LiAlO ₂	ZrO ₂ et Y ₂ O ₃
Ions dans l'électrolyte	OH ⁻ K ⁺	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻ /Li ⁺ /K ⁺	O ²⁻
Température	60-80°C	60-100°C	60-100°C	180-220°C	600-660°C	700-1000°C
Combustible	H ₂	H ₂	Méthanol	H ₂	H ₂	H ₂
Oxydants	O ₂ (pur)	Air	Air	Air	Air	Air
Domaines d'application	Spatial	Automobiles/ Portable/ Cogénération /Maritime	Portable	Cogénération	Cogénération/ Production centralisée d'électricité/ Maritime	Cogénération Production centralisée d'électricité Automobile (APU)/ Maritime

II. Cas d'étude : PEMFC (Proton Exchange membrane Fuel cell)

II.1. Principe

Etant donné que le présent travail de recherche porte sur les piles à combustible de type PEMFC, le fonctionnement de ce type de piles sera décrit en détail.

Il s'agit d'une réaction impliquant H₂ et O₂ qui conduit à la formation d'eau et d'un courant électrique (Fig. 1)

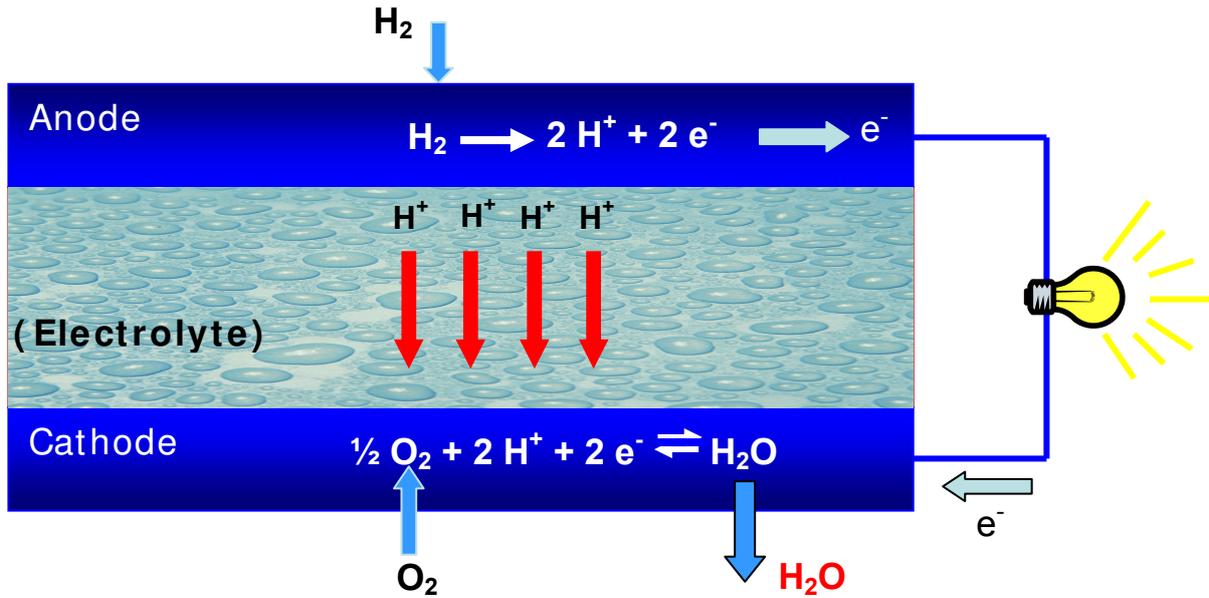


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'une PEMFC

II.2. Le point triple

Les réactions d'oxydation du dihydrogène et de réduction du dioxygène s'effectuent à l'interface électrolyte/électrode en présence d'un catalyseur (le platine) en des points appelés «point triple» (Fig. 2).

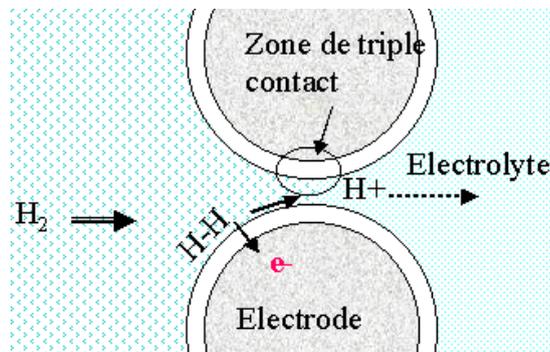


Figure 2 : Principe de la réaction catalytique à l'interface électrolyte/électrode

Le point triple est dû à la présence conjointe de la poudre de carbone supportant le catalyseur (Platine) et de l'électrolyte polymère en solution [3]. Lors de la confection de l'électrode, on doit optimiser au maximum la dispersion et la coexistence de ces zones dans lesquelles le carbone, le polymère, le catalyseur et les pores sont réunis afin d'avoir le plus grand nombre de zones de triple contact où ont lieu les réactions électrochimiques [4].

De ce fait, le point triple permet un contact avec l'électrolyte pour assurer la conduction des protons, un contact avec l'électrode pour assurer la conduction des électrons. De plus la présence de pores permet une bonne diffusion du dihydrogène et du dioxygène.

II.3. Constituants de la PEMFC

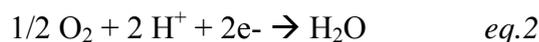
II.3.1. Les électrodes

Ce sont le siège des réactions chimiques à savoir l'oxydation de l'hydrogène à l'anode et la réduction de l'oxygène à la cathode.

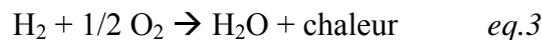
Oxydation de l'hydrogène à l'anode :



Réduction de l'oxygène à la cathode :



Réaction bilan



Cette réaction est exothermique. A 25° C, l'enthalpie libre de la réaction est de (-237 kJ.mol⁻¹) ce qui correspond à une tension théorique de 1,23 V.

Ces réactions ont une cinétique très lente surtout à la cathode qui dépend de l'état de surface des électrodes. A ce jour le meilleur catalyseur s'avère être toujours le platine.

Les électrodes permettent la diffusion des gaz (contact gaz/catalyseur), et doivent présenter une conduction ionique (déplacement des protons) et électronique (passage des électrons de l'anode à la cathode par le circuit extérieur). Elles sont composées de carbone et platine qui assurent le transport des électrons et de Nafion® qui assure le transport des protons. Enfin le PVDF apporte une porosité dans l'électrode.

II.3.2. Le catalyseur (nanoparticules de Platine)

C'est le siège de la réaction redox. Il est utilisé sous la forme d'une dispersion de nanoparticules mettant en relief l'effet de la taille des nanoparticules lors de la réduction de l'oxygène [5-8] et intervient dans détermination de la durabilité de l'électrode [9].

II.3.3. Le carbone (Support)

C’est généralement le noir de carbone qui est utilisé comme support pour les couches actives en PEMFC. Il est sous forme de billes de 30 à 100 nm liées entre elles par des liaisons Van Der Waals donnant des agglomérats, allant de quelques centaines de nanomètres jusqu’à quelques micromètres.

Ce support induit une surface spécifique importante, assurant une bonne conduction électronique tout en étant stable dans les conditions opératoires de la PEMFC [10] et en ayant un coût accessible par rapport à d’autres supports développés.

II.3.4. Interaction Platine/carbone

Les interactions Platine/carbone (Fig. 3) définissent les propriétés de la couche active (électrode) [11], car elles ont pour rôle de

- (i) Permettre la diffusion des espèces entre carbone et platine.
- (ii) Assurer une résistance minimale au transfert électronique.

Les liaisons platine/carbone sont de type interactions électrostatiques de Van Der Waals [12, 13]. Ces interactions sont peu intenses, ce qui explique les problématiques de vieillissement dues à la mobilité des nanoparticules sur le support ou bien leur détachement.

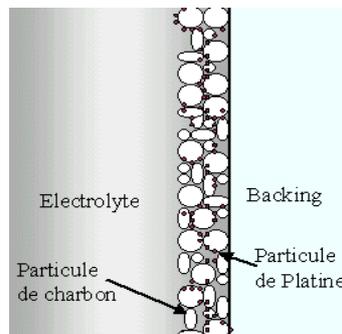


Figure 3 : combinaison Pt/C

II.3.5. Les plaques bipolaires

Elles permettent de maintenir l’ensemble AME/GDL (Assemblage Membrane électrode/ Gas Diffusion layers) et sont accolées aux supports d’anode et de cathode, leur rôle consiste à

- (i) Canaliser les gaz venant de l’extérieur
- (ii) Collecter le courant

(iii) Evacuer la chaleur produite

Elles doivent être conductrices de courant et permettre la diffusion homogène des gaz jusqu’aux électrodes grâce à leur structure en serpent in [14, 15] tout en étant résistantes aux agressions du milieu et imperméables aux gaz réagissant.

Elles peuvent être faites soit de graphite non poreux ou en composite à base de carbone ou de métal. Leur nature et leur morphologie ont un fort impact sur la durabilité des PEMFC [16].

II.3.6. Les périphériques

Ce sont les auxiliaires nécessaires au bon fonctionnement de la pile à savoir les réservoirs pour les carburants, les humidificateurs de gaz et le banc de test.

II.3.7. L’électrolyte : Membrane

Sa propriété principale est de rendre possible le transport d’ions (protons dans le cas de la PEMFC) de l’anode vers la cathode.

Son rôle est de séparer les deux électrodes et de ce fait, il doit remplir certaines conditions à savoir [17, 18].

(i) Permettre le transport des espèces ioniques et non des électrons de l’anode vers la cathode.

(ii) Présenter une faible perméabilité au carburant (dihydrogène) et à comburant (dioxygène).

En effet, l’oxydation du dihydrogène à l’anode est lente de même que la réduction du dioxygène qui selon la nature du catalyseur peut être très lente. Ainsi, O_2 risque de diffuser à travers la membrane pour consommer le dihydrogène sans produire d’énergie électrique.

(iii) Résister chimiquement aux acides forts. La membrane doit être donc inerte.

(iv) Etre stable thermiquement pour pouvoir supporter des températures supérieures à 100°C.

(v) Avoir une bonne conductivité. Une forte conductivité protonique permet d’augmenter la cinétique des réactions électrochimiques et de diminuer la résistance interne. Par ailleurs, cette conductivité ionique dépend non seulement de la température mais aussi de la concentration en groupements acides (capacité d’échange ionique) de la membrane ainsi que du taux d’hydratation de la membrane.

(vi) Assurer la mobilité du proton.

(vii) Avoir une épaisseur optimum pour pouvoir conserver ses propriétés mécaniques et avoir une faible résistance interne.

Dans le cadre de notre étude, l’électrolyte constitue un axe de travail prépondérant. C’est pour cela qu’on lui consacra toute une partie comprenant les différents types d’électrolytes utilisés et le cahier des charges auquel ils doivent répondre.

II.3.8. Les couches de diffusion

Dites GDL (Gas Diffusion Layer) c’est le lien entre l’AME (Assemblage Membrane Electrode) et la plaque bipolaire.

Elles doivent présenter les critères suivants

- (i) L’hydrophobie pour une bonne gestion de l’eau.
- (ii) La perméabilité au gaz et à la vapeur d’eau.
- (iii) La conductivité électronique.
- (iv) La meilleure résistance vis-à-vis de l’oxydation, tout ceci en assurant une durabilité[19].

II.4. Avantages et inconvénients des PEMFC

Lors de leur fonctionnement, les piles sont silencieuses et seuls certains périphériques comme les compresseurs ou pompes produisent un léger bruit. Leur principal atout est de lutter contre la pollution, en particulier, par la limitation des gaz à effet de serre. Donc, en fonctionnant à faibles températures, elles sont adaptées aux applications mobiles ou portables et à hautes températures, la chaleur produite est utilisée pour des applications domestiques ou industrielles.

Par contre, le plus grand problème des piles actuellement est essentiellement dû à la nature de la membrane, des électrodes, des plaques bipolaires (usinage) [20]. Ceci constitue la contrainte essentielle pour les applications portables et automobiles. De plus, comme les piles sont encore au stade de prototypes, dans la plupart des cas, les renseignements sur leur durée de vie restent peu précis, sachant que ces durées de vie doivent être assez longues (quelques milliers d’heures pour l’automobile et au moins 40 000 heures pour des applications stationnaires).

II.5. Phénomènes à prendre en considération lors du fonctionnement de la PEMFC

II.5.1. Gestion thermique du module

Comme le processus global du fonctionnement libère des quantités importantes de chaleur, il faut donc prévoir un système de refroidissement (radiateur) ce qui représente une contrainte, aussi bien au niveau économique, qu'au niveau de l'espace (encombrement). Pour les applications stationnaires, il est possible de valoriser la chaleur produite par la pile pour différents usages.

II.5.2. Equilibre en eau

L'eau dans la PEMFC provient de deux voies essentielles, à savoir l'humidification des gaz (que ce soit le combustible du côté anodique ou le comburant du côté cathodique), ou bien l'eau produite au sein même de la cathode [21, 22]. La gestion de l'eau au cœur de la pile est primordiale pour son bon fonctionnement. Ce problème est d'autant plus important qu'il s'établit un flux électro-osmotique qui provoque une déshydratation de la membrane du côté de l'anode [23-25].

Pour gérer au mieux l'eau dans le cœur de la pile, il faut prendre en compte différents paramètres :

- (i) L'humidification des gaz.
- (ii) La gestion de la production en eau du côté de la cathode.
- (iii) Le flux en eau de l'anode vers la cathode.
- (iv) Le phénomène d'osmose inverse qui a lieu de la cathode à l'anode (gradient de concentration) [26, 27].

Tout ceci influe directement sur la membrane, soit en l'asséchant (en cas de faibles humidification ou production d'eau au sein de la membrane), soit en la gonflant (en cas de fortes humidification et production d'eau), ce qui conduit à une détérioration immédiate ou à long terme de l'interface membrane-électrode.

Enfin et au vu de la température de fonctionnement de la PEMFC (entre 80°C et 100°C), l'eau se retrouve le plus souvent présente sous formes liquide et vapeur et le phénomène de condensation de l'eau provoque l'obstruction des électrodes de diffusion des gaz par noyage.

II.5.3. Le monoxyde de carbone

Une des sources principales de H₂ est le reformage. Dans ce contexte, le dihydrogène contient du monoxyde de carbone qui contribue à diminuer l’efficacité catalytique des grains de catalyseurs. Pour préserver les performances des PEMFC, il est donc nécessaire d’utiliser du dihydrogène très pur [28-32].

La solution consistant en l’incorporation d’un réactif à base de Ruthénium [33, 34] qui permet l’oxydation du monoxyde de carbone a été envisagée, mais ce métal reste cher et toxique à la fois.

Toutefois, la tolérance du Platine vis-à-vis du CO varie avec la température (10-20 ppm à 80° C et autour de 1000 ppm à 130° C). Ainsi un fonctionnement à haute température permet de réduire l’empoisonnement des grains de catalyseur.

II.5.4. Le vieillissement dans les PEMFC

Ce terme est associé à la description de l’étude de l’usure de la pile et est relatif à la dégradation physique réversible ou irréversible des constituants de la PEMFC.

Afin d’envisager une adaptation industrielle des PEMFC, il faut comprendre et maîtriser les mécanismes de dégradation au sein de la PEMFC, qui peuvent être aussi dûs aux arrêts et démarrages répétés, ce qui inflige à la pile une variation en demande de puissance.

Au cœur de la pile, l’assemblage membrane électrode (AME) est comprimé entre les plaques bipolaires ce qui provoque, par fluage, un amincissement de la membrane et la formation de trous notamment dans la zone supérieure de serrage [35].

La dégradation de la membrane polymère n’est pas négligeable [36, 37], et conduit à une libération d’oligomères et de molécules fluorés dont l’acidité s’ajoute à celle de la membrane. Cela provoque un amincissement et une déformation de la membrane qui devient plus perméable aux gaz [38].

Les conditions des tests de vieillissement accélérés ont été normalisées par le Département Of Energie (DOE) [39]. Le vieillissement en potentiel permet de simuler les conditions stationnaires ou les cycles de charges d’une PEMFC (Exemple : Cycles de marche/ arrêts) [40]. Il existe aussi un cycle de conduite simulée [12] ou en circuit ouvert [41].

Après une présentation du type de PAC sur lequel seront axés nos travaux à savoir les PEMFC, une analyse de ces différents composants et un exposé de ses avantages et inconvénients, on se focalise sur l’élément clé de la pile à savoir l’électrolyte.

III. La Nature de l’électrolyte

L’électrolyte polymère est un élément clé dans le fonctionnement des PEMFCs. Dans ce type de pile, l’électrolyte est une membrane polymère généralement à base d’ionomères présentant dans leur structure des groupements acide sulfonique SO_3H . Leur épaisseur varie de 25 μm allant jusqu’à 180 μm .

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

III.1. Le Nafion®

C’est un polymère à chaînes perfluorés présentant des séquences latérales sulfonées et fabriqué par Dupont de Nemours [42-44] (Fig. 4). Les membranes Nafion® sont souvent utilisées dans les PEMFC et dans l’électrolyse de l’eau dû au fait qu’elles sont résistantes chimiquement et durables [45].

Les groupes ioniques du polymère Nafion® appartiennent à la famille des superacides perfluoroalkylsulfoniques de formule $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3\text{H}$. C’est un copolymère de tétrafluoroéthylène et perfluoro (4-méthyl-3,6-dioxa-7octène-1-fluorure sulfonique).

Ce polymère est obtenu par polymérisation radicalaire. La fonction ionique est obtenue par transformation des groupes pendants SO_2F en SO_3Na avec une solution d’hydroxyde de sodium, suivi d’un échange acide par une solution d’acide nitrique pour obtenir la forme finale SO_3H [46].

Cet ionomère est composé de chaînes de squelette C-F avec une extrémité contenant des groupes SO_3^-H^+ , ce qui permet le transport des protons à travers la membrane via l’eau présente dans la membrane.

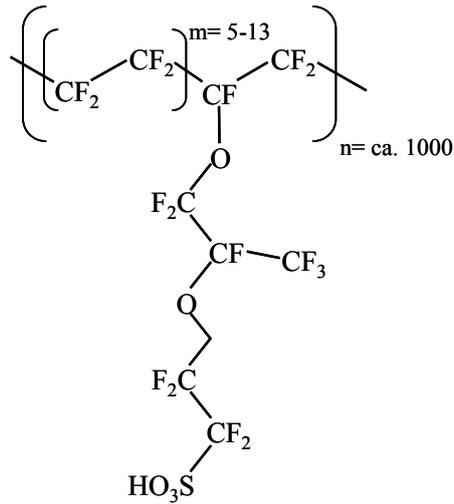


Figure 4 : Structure chimique générique du polymère Nafion®

La concentration typique en groupement SO_3^- est de 1 millimole pour 1,1 g de polymère sec. Ce polymère présente des propriétés remarquables:

- Une sélectivité de l'échange d'ions.
- Une bonne tenue mécanique à basse température.
- De bonnes stabilités chimique, thermique et électrochimique à basse température.
- Une bonne conductivité protonique à $T < 80^\circ \text{C}$.

Dans tout électrolyte, la conductivité dépend de la concentration en porteurs de charges (anions et cations) et de leur mobilité. Dans le cas des ionomères PFSA, elle dépend aussi de la concentration en protons (anions immobiles) qui est proportionnelle à la capacité d'échange ionique et à la dissociation des acides. Pour pouvoir optimiser cette dissociation, les anions organiques doivent être sélectionnés parmi les bases conjuguées des acides forts et des superacides, ce qui est le cas dans le Nafion®. La recherche de fonctions ioniques de plus en plus dissociées permet de maintenir des niveaux élevés de conductivités en diminuant la capacité d'échange ionique. Le Nafion® présente une conductivité protonique élevée de l'ordre $50 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 98% d'humidité [47, 48].

Dans ce type d'électrolyte, les anions sont constitutifs de la structure de la membrane et greffés sur le domaine polymère et seuls les ions H^+ sont mobiles ($T^+ = 1$) et libres de transporter la charge positive à travers la membrane de l'anode à la cathode, phénomène accompagné de production d'électricité.

Le Nafion® fonctionne entre 30°C et 80°C et à des pressions de 1 à 5 bars tandis que les membranes élaborées peuvent présenter des épaisseurs variables de 25 à 180 μm .

Par ailleurs, la stabilité chimique des membranes Nafion® est due à la structure perfluorosulfonique et du squelette PTFE de l’ionomère relativement inertes d’un point de vue chimique.

III.2. Les différents types de membranes Nafion®

Il existe des paramètres suivant lesquels se fait la classification des membranes Nafion®. Ces paramètres sont fixés par le fabricant [45] à savoir

- (i) la mise en forme (membrane, dispersion, granulés et pastilles).
- (ii) l’épaisseur de la membrane (N115, N117, N1110).
- (iii) le procédé de fabrication (NR 211, NR 212).
- (iv) le renforcement en Téflon (N324, N424).

Cependant, le dernier chiffre dans la référence a une signification commune à toutes les membranes Nafion® à savoir l’épaisseur de la membrane en mil tout en sachant que 1 mil est égal à 25,4 microns.

Ce qui nous intéresse dans nos travaux est la forme membranaire du Nafion® et plus précisément la membrane Nafion® 117. Le tableau 2 récapitule les caractéristiques des différentes membranes Nafion® disponibles sur le marché.

Tableau 2 : Caractéristiques des différents types de Nafion®

Type de Membrane	Epaisseur (microns)	Poids équivalent (g/cm ²)
N 115	127	250
N 117	183	360
N 1110	254	500
NR 211	25,4	50
NR 212	50,8	100

Le dimensionnement des membranes se fait sur des produits séchés à 23° C et à 50% d’humidité relative avant la coupe [45]. La teneur en eau de la membrane affecte ses dimensions et le changement peut être non symétrique en longueur, en largeur et épaisseur [45]. Il est aussi possible d’avoir recours à des étapes de traitements spécifiques selon les besoins de l’utilisateur lors de la fabrication des membranes Nafion® [45].

III.3. Organisation des chaînes dans le Nafion®

Plusieurs modèles structuraux de la membrane Nafion® sont proposés et restent basés sur divers phénomènes de transport et de propriétés mécaniques du polymère [49-53].

La membrane Nafion® est constituée par un enchaînement de chaînes de polymères dont l’arrangement n’est pas encore bien défini [54]. La structure du polymère est due aux interactions entre les ions constituant un enchaînement physique [55].

La coexistence de phases hydrophile et hydrophobe au sein de la membrane lui confère une structure complexe et caractérisée par des microphases [56]. Les domaines hydrophobes sont composés essentiellement des chaînes fluorocarbonées tandis que les domaines hydrophiles regroupent des séquences latérales sulfonées [57].

On attribue la stabilité mécanique à la partie hydrophobe, même dans des conditions humides et la partie hydrophile hydratée est responsable de la conductivité protonique élevée qui dépend essentiellement de la teneur en eau de la membrane. Deux à trois molécules d’eau par groupement acide sulfonique servent à la conduction protonique [58] alors que l’eau dans le Nafion® peut aller jusqu’à 22 molécules d’eau par groupement sulfonique [55].

Tout ceci permet d’affirmer que l’eau joue plusieurs rôles à la fois dont celui de solvant ayant une constante diélectrique élevée permettant de dissocier les paires d’ions, celui de solvant donneur et accepteur et de transporteur de protons [47], ce qui influe sur la mobilité protonique dans la membrane à travers le mouvement dynamique des molécules d’eau [59].

Tout ceci a donné lieu à plusieurs théories ou modèles expliquant le comportement mécanique des membranes Nafion® pour une meilleure compréhension des mouvements de phases (hydrophiles/hydrophobes) ainsi que des espèces ioniques [55].

III.4. Morphologie du Nafion®

Afin de mettre en évidence les interactions hydrophiles/hydrophobes dans le polymère Nafion®, il faut considérer le polymère comme une longue chaîne fluorée flexible (hydrophobe) sur laquelle sont disposés des groupements ioniques (hydrophiles).

A un niveau microscopique, il s’agit d’une matrice polymère amorphe et hydrophobe sur laquelle sont attachés des groupements ioniques (hydrophiles)

En contact avec l’eau, la phase hydrophile gonfle constituant ainsi un réseau conducteur ionique au sein de la matrice.

L’association des chaînes polymères, qui s’organisent en faisceau, confère sa structure au polymère.

III.4.1. Morphologie selon Yeager et Steck

C’est un partage de la membrane du Nafion® en trois phases

- (i) La chaîne fluorocarbonée microcristalline et hydrophobe.
- (ii) Une région amorphe due au volume vide et bouts de chaînes.
- (iii) Les clusters ioniques et hydrophiles contenant les groupements acides sulfoniques et l’eau issue de l’hydratation [60].

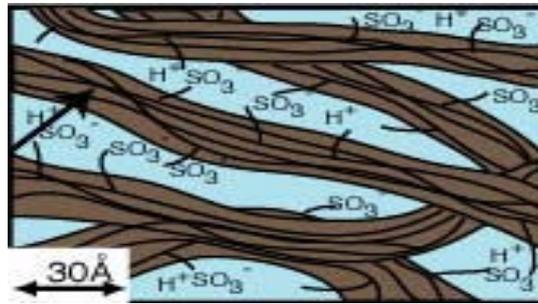


Figure 5 : Modèle d’une membrane Nafion® gonflée dans l’eau

III.4.2. Morphologie selon Gierke

C’est une représentation basée sur les clusters ioniques avec un arrangement des groupes ioniques dans l’ionomère en réseau sphérique ion-eau-cluster de 4 nm où chaque sphère est reliée à la suivante par un canal de 1 nm de diamètre. Ces clusters et canaux sont responsables de la conduction protonique (Fig. 6) [61].

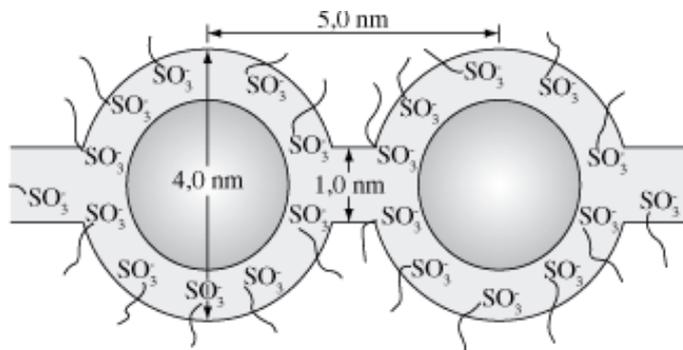


Figure 6 : Morphologie du Nafion® selon Gierke

III.4.3. Morphologie selon Eisenberg et Moore

Cette théorie repose sur la formation d’agrégats par les bouts de chaînes polaires des groupements sulfonates. La formation des multiplets (agrégats formés d’ions uniquement) est la résultante de la force d’interactions électrostatiques entre paires d’ions. Cette force dépend de la taille, du nombre d’ions.

Lors de la formation de multiplets, les paires d’ions sont soumises à des forces électrostatiques qui les poussent à encercler le multiplet constituant ainsi une couche à mobilité limitée [62, 63].

Plus le nombre de multiplets est important, plus la distance entre deux multiplets est faible permettant ainsi aux couches à mobilité limitée de former des clusters.

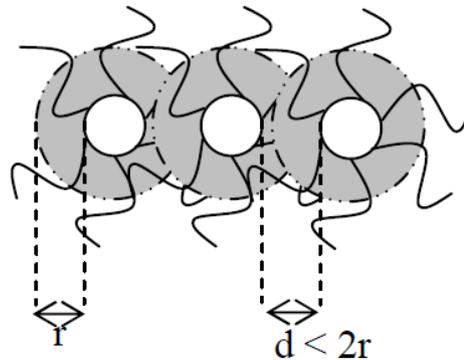


Figure 7 : Cluster constitué de chevauchement des régions à mobilité limitée.

III.4.4. Morphologie selon Gebel

C’est une configuration amorphe du Nafion® [64-66] où le polymère est représenté en bâtonnets dans un réseau hexagonal [67] dont le diamètre est de l’ordre de quelques dizaines d’Angströms.

La phase hydrophobe du polymère formée d’un noyau perfluoré, qui constitue le corps du bâtonnet et la phase hydrophile du polymère formée de clusters ioniques liée au cœur du bâtonnet, rendent très difficile la cristallisation [68].

Donc, il s’agit d’un polymère longitudinal entouré de groupements ioniques et de molécules d’eau.

III.4.5. Morphologie selon Hiller

C’est une morphologie où la conductivité est due aux protons hydratés qui se transfèrent tout au long de la membrane. Les groupements ioniques hydrophiles assurent la conductivité protonique à travers la formation de zones aqueuses.

La phase hydrophobe constituée d’un noyau fluorocarboné est prise en sandwich entre les groupements ioniques [57].

III.5. Conductivité des membranes Nafion®

Elle est dûe essentiellement à la concentration des porteurs de charges ainsi qu’à leur mobilité. En effet, la concentration des porteurs sera maximisée en ayant recours à des anions organiques, bases conjugués de superacides, afin de favoriser la dissociation de l’acide. De plus, les fonctions ioniques fortement dissociées permettent d’avoir des conductivités optimales tout en diminuant la capacité d’échange ionique (CEI) du polymère [48].

III.5.1. Rôle de l’eau dans le mécanisme de conduction dans le Nafion®

Le processus de conduction protonique dans la membrane Nafion® à faible teneur en eau est un mécanisme par saut de protons [69]. En effet, les nanostructures présentes sont à l’origine de la conduction protonique [68] grâce à la jonction eau-protons sous la forme H_3O^+ et ainsi les protons passent d’un site acide à l’autre par un processus de sauts profitant de l’existence d’un réseau formé de liaisons hydrogène de l’eau [70].

A plus fortes teneurs en eau, la conduction résulte d’une diffusion structurale car il y aura plus de molécules d’eau vacantes ce qui permettra d’avoir plus de liaisons hydrogène développant, de cette manière, des canaux et intensifiant la dissociation des groupements sulfoniques [58]. Dans ces conditions Choi et al [71] proposent que la conduction puisse obéir à une loi du type Vogel Tamman et Fulcher (VTF) [72] illustrant une contribution véhiculaire.

Donc, la conduction protonique est la résultante de l’acidité des groupements sulfoniques, de la constante diélectrique apportée par l’hydratation et de la coexistence des sites hydrophobes/hydrophiles [73]. Il faut avoir une teneur en eau dans la membrane permettant d’avoir une bonne conductivité sans pour autant nuire à ses propriétés mécaniques [74].

III.5.2. La conductivité selon l’effort mécanique

Au sein des PEMFC, les membranes sont fortement sollicitées. Des études sur le comportement de la membrane à divers types de sollicitations ont été réalisées [64-66, 68]. Il faut cependant faire la distinction entre faibles et fortes sollicitations et tenir compte de la teneur en eau dans la membrane.

Pour commencer, et à faibles sollicitations, c’est l’ossature hydrophobe qui subit les orientations induites par les sollicitations. Ceci entraînera un raccourcissement du trajet du transport protonique augmentant ainsi la conductivité tout en gardant fixe le facteur dissociation des acides et coefficient de diffusion.

A faible teneur en eau, l’apport des phases hydrophiles reste négligeable. Cependant, plus la teneur en eau augmente plus le nombre de clusters augmente et l’eau à travers son effet plastifiant diminue alors l’apport mécanique de la structure hydrophobe. En conséquence, la conductivité est la résultante de l’apport des canaux hydrophiles, de la concentration des groupements acides et du phénomène de saut de protons.

A fortes sollicitations, il y a association de plusieurs facteurs qui allongent le chemin de conduction, diminuant la conductivité, suite notamment à la rupture et reconnexion des canaux hydrophiles, à la séparation des agrégats hydrophobes, à un gonflement des chaînes dans les canaux hydrophiles et à une réorganisation des nanophases qui séparent les phases hydrophiles/hydrophobes.

III.6. Température de transition vitreuse du Nafion® (T_g)

La température de transition vitreuse du Nafion® est de l’ordre de 120°C, [63, 75, 76] elle est généralement associée à la relaxation α qui résulte de la mobilité de la chaîne du Nafion® (domaine hydrophobe), des bouts de chaîne et des domaines ioniques (partie hydrophyle), cependant elle est toujours attribuée au domaine ionique [62].

La relaxation β (-20°C) résulte des mouvements de chaînes fluorocarbonées hydrophobes PTFE [62, 76].

Il existe aussi une relaxation δ (-100°C) correspondant aux mouvements de vibration et de rotation des groupements CF_2 situés à courte distance des clusters ioniques du Nafion® [77].

III.7. Propriétés Mécaniques

Elles sont fonction de la capacité d'échange ionique du polymère donc des domaines ioniques qui le constituent à savoir les clusters [78] et dépendent

(i) de l'existence de phases semi-cristallines dans l'ionomère ce qui aura pour conséquence l'augmentation de la rigidité (module d'Young) [79].

(ii) du taux d'hydratation (le polymère Nafion® hydraté a de meilleures propriétés que le sec)

(iii) de la nature du contre-ion [80].

Les clusters (partie hydrophile) contrôlent donc la rigidité de la membrane. En outre, plus ces clusters seront prédominants, plus ils contribueront à augmenter la rigidité de la membrane.

III.8. Dégradation Thermique

La stabilité thermomécanique des polymères fluorocarbonés est réduite par l'incorporation d'ions dans leurs chaînes [81, 82] et plus le contre ion est volumineux, plus il diminue la température de relaxation par diminution des forces d'interactions électrostatiques.

En présence d'eau, il existe un pic, entre 180°C et 200°C, qui tend à disparaître au bout de trois cycles de chauffage et qui est dû à la perte irréversible en eau associée aux groupements sulfonates [83].

A 230°C, il y a dégradation thermique du polymère Nafion® suite à la fusion des cristaux [83].

Lors du traitement thermique du polymère Nafion® sous forme acide, deux plateaux sont visibles avec plusieurs réactions associées [84]

De 25° C à 290° C c'est la perte en eau (6,4%).

De 290° C à 400° C c'est la désulfonation.

De 400° C à 470° C c'est la décomposition de la chaîne.

De 470° C à 560° C c'est la décomposition du squelette PTFE.

Après avoir énoncé les propriétés du polymère Nafion®, il nous faut présenter les inconvénients de ce polymère qui ont poussé à l'exploration de membranes alternatives dont les composites :

(i) La dégradation progressive du polymère par les extrémités des chaînes, nuisant à la durabilité de la PEMFCs.

- (ii) Le Nafion® se dégrade à fort taux d’humidification et produit des anions sulfates et fluorés, alors qu’en cas de déshydratation, on a une déformation de la membrane et par conséquent, une augmentation de la perméabilité aux gaz et une baisse de tenue mécanique.
- (iv) Une corrosion des catalyseurs à la cathode a été observée après un long fonctionnement, conduisant à une oxydation du catalyseur et de son substrat (carbone).
- (v) Une perte de la conductivité à des températures supérieures à 80°C.
- (vi) La toxicité Du Nafion®.

Un fonctionnement à haute température de la PEMFC permet d’étendre son domaine d’applications. De ce fait, de nombreux travaux ont porté sur le développement de membranes alternatives qui permettraient à la fois d’avoir des conductivités proches de celles du Nafion® et des propriétés mécaniques préservées pour des températures supérieures à 100° C.

Pour cela plusieurs types de membranes dites alternatives ont vu le jour.

IV. Membranes alternatives au Nafion® utilisées en PEMFC

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

Les matériaux polymères des PEMFCs se différencient soit par leur nature chimique des polymères, soit par la nature de la fonction ionique, soit par l’incorporation de charges minérales conductrices ou de renforts mécaniques [48, 85, 86].

IV.1. Les membranes Polyétherimides sulfonées

Ce sont des polymères amorphes connus pour leur thermostabilité avec une durée de vie de plus de 1000 heures à 250°C [87].

Ils ont une structure aromatique qui leur confère de bonnes propriétés mécaniques (Fig. 8) [88, 89].

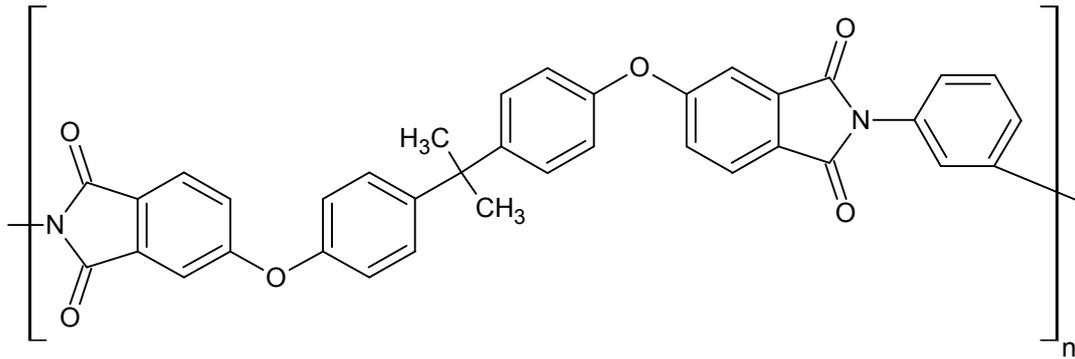


Figure 8 : Structure des polyétherimides

Les polyétherimides sulfonées ont des capacités d’échange ionique très élevées (2 à 3 mol $H^+.kg^{-1}$) et une conductivité de $0,2 S.cm^{-1}$ à $50^\circ C$ à 100% d’humidité, valeur qui est assez proche de celle du polymère Nafion® mesurée dans les mêmes conditions [90].

Les tests en piles PEMFC avec H_2/O_2 mettant en jeu des membranes polyétherimides sulfonées à $90^\circ C$ ne dépassent pas les 300 heures [90].

Donc, malgré des propriétés électrochimiques et de tenue mécanique intéressantes, leurs durées de vie et coût relativement élevé ne permettent pas d’envisager les polyimides comme alternatives à l’utilisation du Nafion®. Cette perte des performances résulte de la dégradation des polyétherimides dans l’eau.

IV.2. Les membranes Polyétheréthercétones PEEK sulfonées

Leur avantage est d’avoir des propriétés mécaniques très élevées grâce à leur squelette polyaromatique (Fig. 9).

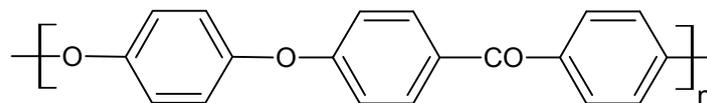


Figure 9 : Structure des Polyétheréthercétones PEEK Vichex

Le plus connu et utilisé à ce jour est le PEEK de Vichex (polymère commercial) dont la température de transition vitreuse T_g est de $143^\circ C$ et la température de fusion T_f de $334^\circ C$.

Leur inconvénient est la difficulté de le modifier chimiquement du au fait d’une trop faible solubilité dans les solvants organiques [91, 92].

Les PEEK sulfonées (entre 0,2 et 1,6 mol $H^+ \cdot kg^{-1}$) présentent une conductivité maximum de $2 \cdot 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ à 100% d'humidité qui reste 10 fois inférieure à celle du polymère Nafion® mesurée dans les mêmes conditions [93].

Des tests en piles PEMFC avec H_2/O_2 entre 90°C et 100°C, (températures supérieures à celles des tests en piles du polymère Nafion® qui ne dépassent pas les 80°C) ont été effectués pendant plusieurs jours [93, 94].

IV.3. Les Membranes Polysulfones sulfonés

Les polysulfones sont des polymères aromatiques qui présentent eux aussi de très bonnes propriétés mécaniques et une haute stabilité thermique.

Ces membranes résistent bien à l'hydrolyse et à l'oxydation et sont relativement aisément fonctionnalisées par des groupements ioniques du type sulfonate [48, 95].

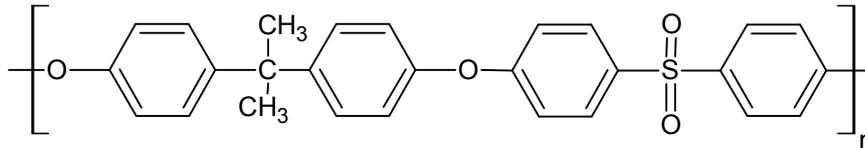


Figure 10 : Structure du polysulfone Udel

Des membranes à base de polysulfones sulfonés avec une capacité d'échange ionique de l'ordre de 1,1 mol meq H^+ / gr ont été préparées. La conductivité est de $10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ à 80°C et 100% d'humidité ce qui reste inférieur à la conductivité du polymère Nafion® dans les mêmes conditions [95]. Ceci peut être dû soit au mauvais contact entre électrode/membrane lors des mesures de conductivité soit à la faible capacité d'échange ionique de ce polysulfone sulfoné [95].

Le polysulfone sulfoné pourrait être un polymère alternatif au polymère Nafion® dû fait de sa stabilité chimique, thermique et mécanique. Toutefois, il présente des durées de vie en pile faible (500 heures comparées aux 10000 heures obtenues avec le polymère Nafion®).

IV.4. Les Membranes à base de Polysiloxane sulfoné

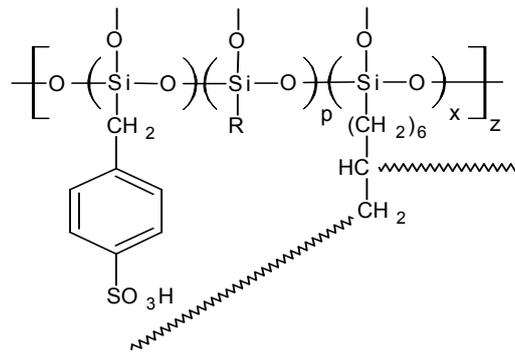


Figure 11 : Structure du polysiloxane sulfoné

C'est un polymère ayant une stabilité thermique élevée et qui est stable en milieu d'oxydation [48].

Cependant, il n'est pas recommandé en PEMFC à cause de sa perméabilité à l'oxygène, de ses faibles propriétés mécaniques et de sa vulnérabilité vis-à-vis des acides et des bases.

IV.5. Les Membranes à base de Polyphosphazène sulfoné

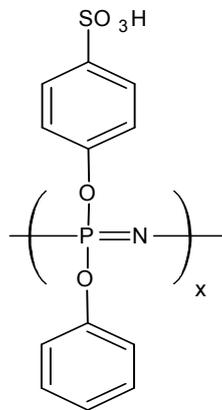


Figure 12 : Structure des polyphosphazènes

Ce sont des polymères dont les fonctions P-Cl sont aisément modifiables mais qui ont des propriétés mécaniques faibles et des températures de transition vitreuse T_g basses [48].

IV.6. Les Membranes à base de Polystyrène sulfoné

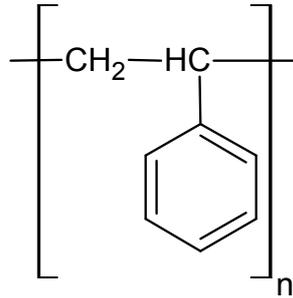


Figure 13 : Structure des polystyrènes

Ce polymère peut être aisément sulfoné. Malheureusement sa stabilité à l'oxydation est très faible.

IV.7. Membranes Polybenzimidazole/acide phosphorique

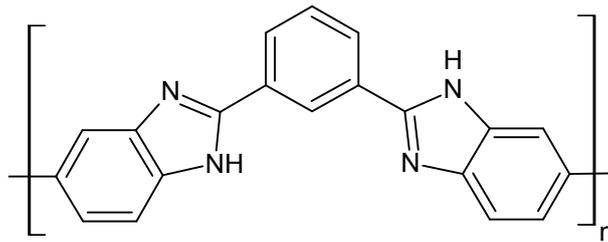


Figure 14 : Structure des polybenzimidazole

Il s'agit de membranes composées du polybenzimidazole et l'acide phosphorique, qui assure la conduction protonique. Le polymère et l'acide sont liés par des interactions du type liaisons hydrogène.

Ces membranes présentent une stabilité thermique, une conductivité et une bonne tenue mécanique [96, 97].

Les avantages de ce type de membranes sont leur faible coût et leur fonctionnement à hautes températures en milieu anhydre.

Cependant, l'incorporation d'un pourcentage élevé d'acide (pour augmenter la conduction protonique), peut détériorer les propriétés mécaniques de la membrane, ce qui limite leurs utilisations [98-104].

Une autre approche, a consisté à préparer des composites à partir de membranes alternatives ou de membrane Nafion® comme matrice.

V. Les membranes composites

Le laboratoire a eu une activité pionnière dans le domaine des membranes composites à base d’ionomères [105].

L’objectif à travers l’élaboration des membranes composite est d’augmenter la tenue thermomécanique, grâce aux interactions polymère/composite, ainsi qu’une participation au processus de conduction au sein de l’électrolyte s’il s’agit d’une charge acide.

Les charges peuvent être sous forme de fibres, tissus ou poudres.

V.1. Membranes composites à base de polymères alternatives au Nafion®

V.1.1. Membranes PEEK sulfonées associées à la silice

Des études réalisées sur des membranes dopées avec des charges minérales [92] et élaborées par coulée évaporation montrent que les résultats optimaux en propriétés électrochimiques et mécaniques sont obtenus pour des taux de charges de 10%.

Par exemple, à 100° C et 100% d’humidité, la conductivité de la PEEK sulfonée est de $6 \cdot 10^{-2}$ S.cm⁻¹ alors que pour la membrane PEEK à 10% en silice, elle est de 10^{-1} S.cm⁻¹.

De plus, alors qu’à partir de 80° C, pour la membrane polymère Nafion® sa déshydratation conduit à une perte importante de conductivité, la membrane PEEK à 10% en silice présente une conductivité stable jusqu’à 140° C ($6 \cdot 10^{-2}$ S.cm⁻¹).

Des tests en piles PEMFC avec H₂/O₂ comme gaz ont pu être réalisés jusqu’à 130° C sans spécifier les conditions opératoires.

V.1.2. PEEK sulfonées associées aux silicates

Les membranes PEEK sulfonées à 1,7 mol H⁺.kg⁻¹ ont été dopées par des silicates du type Laponite et Montmorillonites et ce dans le but d’améliorer la rétention d’eau de la membrane en vue d’un fonctionnement à haute température sans pour autant augmenter la conductivité protonique.

L’hydratation apportée a eu pour conséquence une augmentation de la conductivité à des températures à partir de 100° C [91]. Les auteurs suggèrent que ceci peut être expliqué par le fait que l’argile freine la mobilité des protons à plus faibles températures.

V.2. Membranes composites à base de Nafion®

Le Nafion® a été associé à de nombreux composés tels que des polymères ou des composés inorganiques.

V.2.1. Nafion® associée au PTFE

Les membranes composites Nafion®/PTFE (Polytétrafluoroéthylène) présentent des dimensions inférieures à celles du Nafion® standard (117).

Les membranes composites Nafion®/PTFE sont plus fines que le Nafion® 115 et leur faible épaisseur compense leur faible conductivité par diminution de la résistance spécifique de la membrane composite.

La porosité du film substrat PTFE joue un rôle important sur les performances de la membrane lors des tests en piles (plus la porosité est importante meilleures sont les performances).

Après 180 heures de tests en piles, la membrane composite Nafion®/PTFE présente toujours une bonne stabilité [106].

V.2.2. Nafion® associée au PVDF

Comparées au polymère Nafion® 117, les membranes composites Nafion®/PVDF (Polyfluorure de vinylidène) ont de meilleures conductivités protoniques (à des taux de greffage important), un meilleur coefficient de diffusion d’oxygène et une moindre solubilisation de l’oxygène dans la membrane.

De plus, les membranes PVDF greffés absorbent plus d’eau que les membranes Nafion®. Cette présence plus importante d’eau pourrait permettre une meilleure hydratation de la membrane à de hautes températures.

Pour ce qui est des tests en piles, les membranes composites Nafion®/PVDF peuvent avoir des performances, à long terme, proches du polymère Nafion® 117 mais avec des épaisseurs

beaucoup plus faibles que celles du polymère Nafion® 117 [107]. Toutefois, ces auteurs n’apportent que peu de précisions sur ces aspects bénéfiques.

V.2.3. Nafion® associée au PBI/H₃PO₄

Il s’agit d’une membrane composite qui associe le Nafion® au polybenzimidazole et dopée par du H₃PO₄ dans le rôle de conducteur protonique. La durabilité de la membrane est améliorée de 55% par rapport aux membranes PBI/H₃PO₄ dans une PEMFC alimentée par les gaz O₂/H₂ à 150°C sans humidification [108].

V.2.4. Nafion® associée à la Laponite

Des membranes préparées à base de nanocharges contenant des groupements sulfoniques greffés à la surface et mélangés au polymère Nafion® pour des PEMFC ont été étudiées.

La conductivité protonique de la membrane composite est supérieure à celle du polymère Nafion® pour des températures variant de 20°C à 95°C avec une différence plus prononcée à faible taux d’humidité.

Les expérimentations relatives à la cinétique de désorption en eau à différentes températures prouvent que l’addition de la Laponite améliore la rétention en eau dans la membrane.

Concernant les tests en piles dans différentes conditions opératoires, ils prouvent que les membranes contenant la Laponite ont de meilleures performances que la membrane Nafion® surtout à hautes températures. En effet, le caractère hydrophile des charges inorganiques contribue à retarder la déshydratation de la membrane même pour des températures proches de 100° C [109].

V.2.5. Nafion® associée au phosphate de zirconium

La comparaison des propriétés physico-chimiques du polymère Nafion® 115 et de la membrane composite Nafion® 115/ Phosphate de Zirconium (25% w/w), montre que la membrane composite a une meilleure affinité vis-à-vis de l’eau que la membrane Nafion® 115. Cependant, la conductivité protonique de la membrane composite est inférieure à celle de la membrane Nafion® 115.

Les analyses aux rayons X, montrent que les groupements hydrophiles de la membrane composite sont plus espacés que ceux du polymère Nafion® 115.

Malgré une conduction protonique inférieure à celle du polymère Nafion® 115, la membrane composite montre de meilleures performances en pile que le polymère Nafion® 115 en conditions réduites en humidité [110-112].

V.2.6. Nafion® associée à la nano silice

Ce sont des membranes à base de Nafion® avec des nanoparticules de silice fonctionnalisées par de l’acide phosphorique pour PEMFC fonctionnant à hautes températures et faible humidité relative.

Une analyse par microscopie permet de déterminer la répartition des grains de silice dans la membrane ainsi que leurs tailles qui sont approximativement de l’ordre de $11\text{ nm} \pm 4\text{ nm}$.

La présence de silice fonctionnalisée par l’acide phosphorique grâce à son caractère acide et hydrophile, permet d’augmenter la conductivité protonique et la rétention d’eau dans la membrane. A 85° C et 50% d’humidité, la conductivité de la membrane Nafion® silice est de $0,026\text{ S.cm}^{-1}$ soit 24% de plus que la membrane Nafion® dans les mêmes conditions.

Pour les tests en piles, la membrane Nafion® silice à 95° C et 35% d’humidité à 1 A.cm^{-2} délivre un potentiel de 60mV supérieur à celle du Nafion® [113] dans les mêmes conditions sans toutefois donner d’informations claires concernant la durabilité d’un tel système.

V.2.7. Nafion® associée aux oxydes hygroscopiques

Les études réalisées sur l’incorporation de TiO_2 [114-119] et SiO_2 [120] dans un le Nafion® mettent en évidence l’effet piègeur d’eau que joue les oxydes hygroscopiques car la quantité d’eau captée par la membrane contenant l’oxyde est supérieure à celle de la membrane Nafion® [121]. Cette prise plus importante en eau améliore la diffusion inverse de la cathode à l’anode et réduit le flux électro-osmotique de l’eau de l’anode vers la cathode.

Cependant, le développement de ces polymères composites est freiné par une perte énorme en tenue mécanique.

V.2.8. Nafion® associée à l'hydrate de trioxyde de Tungstène

La membrane composite Nafion®/hydrate de trioxyde de Tungstène est synthétisée pour des applications en PEMFC à hautes températures.

La membrane composite garde la même stabilité thermique que celle du polymère Nafion® 115 avec une amélioration de la conduction protonique à haute température et faible taux d'humidité [122].

En conclusion, l'ajout de matériaux inorganiques, conduit généralement à une relative meilleure performance des membranes. Toutefois, ces améliorations combinent rarement conjointement une meilleure tenue mécanique, une conductivité plus élevée et une durée de vie plus longue.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse. L'objectif de cette étude est d'étudier l'influence d'un matériau inorganique, qui présente une structure lamellaire, comme les argiles du type montmorillonite, et un caractère acide fort, comme évoqué dans les membranes PBI/H₃PO₄.

L'acide phosphoantimonique répond à ces deux critères, et compte tenu de ses propriétés, ajoutées au Nafion®, une meilleure conductivité associée à une bonne tenue mécanique à haute température est attendue.

VI. L’Acide Phosphatoantimonique

VI.1. Introduction

Etonnamment, peu d’études ont été consacrées à l’incorporation de l’acide phosphatoantimonique comme additif, dans les membranes. Les rares exemples concernent l’acide phosphatoantimonique associé au PSU (Polysulfone) [105, 123, 124] ainsi qu’au PPSU (Polyphénylsulfone) [123, 125-127].

L’acide phosphatoantimonique est considéré comme un acide fort par les minéralistes du fait de sa densité de charge par unité de surface de couche anionique qui est très élevée. Ainsi, l’incorporation de l’acide phosphatoantimonique dans une membrane Nafion® devrait permettre de préserver voire augmenter la conduction protonique et de contribuer à améliorer la tenue mécanique du polymère [128] grâce à des interactions hydrogène entre le Nafion® et l’acide phosphatoantimonique.

En effet, plusieurs études démontrent que le polymère Nafion®, à partir de 80° C perd de ses propriétés mécaniques et de sa conductivité, surtout dans des conditions d’humidité faibles [129-131].

VI.2. Présentation de l’acide phosphatoantimonique

L’acide phosphatoantimonique est de formule $H_nSb_nP_2O_{3n+5}, xH_2O$ avec $n=1, 3, 5$. C’est une charge minérale acide qui possède une capacité d’échange ionique importante variant de 3.19 à 4.6 mol H^+/Kg d’acide, une conductivité protonique conséquente [132] et qui permet d’améliorer les propriétés mécaniques du polymère.

L’acide phosphatoantimonique est un solide insoluble dans tous les solvants ce qui ne facilite pas son incorporation dans les membranes composites (risque de mauvaise dispersion ou de formation d’agrégats dans la matrice polymère).

VI.3. Synthèse de l’acide phosphatoantimonique

Notre source de l’acide phosphatoantimonique est l’Institut des Matériaux de Nantes [133].

La synthèse de l’acide phosphatoantimonique requiert plusieurs étapes. La première étape consiste en la préparation des phosphatoantimonates de potassium à 900° C [$K_nSb_nP_2O_{3n+5}$,

$x\text{H}_2\text{O}$] [134-144]. La substitution du cation potassium par H^+ est effectuée ensuite en milieu acide concentré à 50°C et sous agitation pendant 12 heures [145].

Selon la proportion des composés initiaux (KNO_3 , Sb_2O_5 et P_2O_5), différentes formes d’acides phosphoantimoniés peuvent être obtenues avec $n=1$ ou $n=3$ pour une formule $\text{K}_n\text{Sb}_n\text{P}_2\text{O}_{3n+5}$, $x\text{H}_2\text{O}$ [125, 132, 133, 146-148].

Puis un séchage est effectué en évitant une agrégation des particules [123]. Après filtration, lyophilisation, broyage et tamisage, une poudre fine est obtenue. La taille des grains varie de $0,1\ \mu\text{m}$ jusqu’à $10\ \mu\text{m}$ et se présentent comme de grosses sphères (Fig. 15).

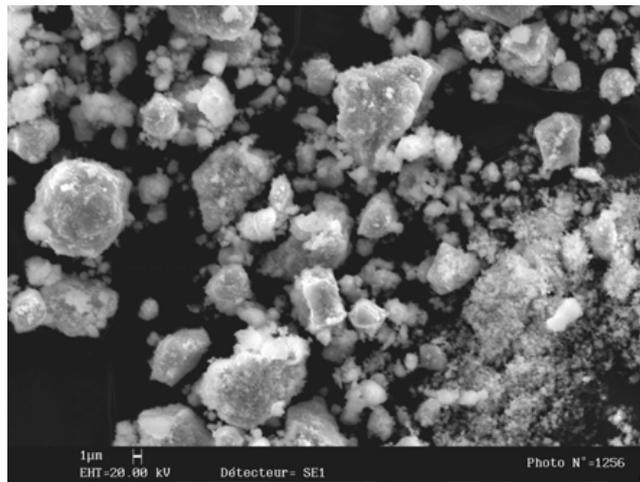
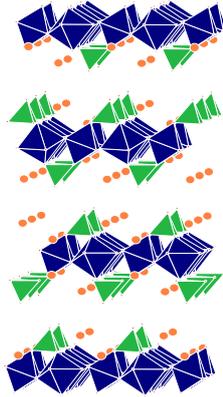
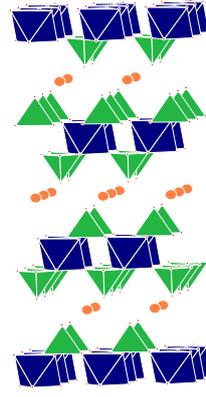


Figure 15 : Vue en MEB des particules de l’acide phosphoantimonique sous sa forme $n=3$.

VI.4. Structure de l’acide phosphoantimonique

La structure des acides phosphoantimoniés ($\text{H}_n\text{Sb}_n\text{P}_2\text{O}_{3n+5}$, $x\ \text{H}_2\text{O}$ avec $n=1$ ou 3 , notés H1 ou H3) peut être décrite dans le même groupe d’espace que leur composé précurseur correspondant, le phosphoantimoniate de potassium (K1 en R3 et K3 R-3m). Comme leurs précurseurs, H1 et H3 présentent une structure de type lamellaire. Les analyses infrarouge et en diffraction électronique [141] montrent que les couches covalentes, $(\text{SbP}_2\text{O}_8^-)_n$ dans le cas du KSbP_2O_8 et $(\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}^{3-})_n$ du $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ existent toujours sous la forme acide (Figure 16 A et B).

Figure 16 A: Structure du $K_3Sb_3P_2O_{14}$ Figure 16 B : Structure du $KSbP_2O_8$

Il s’agit d’une structure lamellaire constituée de couches d’octaèdres de SbO_6 entourée de tétraèdres de PO_4 présentant des sommets en commun [147]. Il existe des liaisons du type covalentes fortes entre les différents atomes ce qui constitue la structure bidimensionnelle du feuillet du matériau

VI.4.1. Structure de l’acide phosphatoantimonique H3

La structure de l’acide phosphatoantimonique sous sa forme (n=3) dit H3 est sous la forme de couches anioniques $[Sb_3O_6(P_2O_4)_2]^{3-}$ ce qui facilite l’échange de cations, le réseau anionique/cationique (couches/protons) est maintenu par des liaisons de type Van Der Waals de faible énergie.

La figure 17 présente le H3 lyophilisé sous forme de feuillets avec des fibres d’une longueur variant de 200 μm à 500 μm et d’épaisseur inférieure à 1 μm . La présence d’agglomérats est mise en évidence par des amas épais [126].

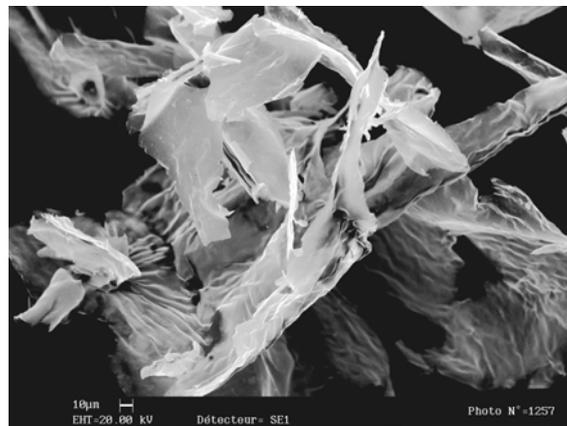


Figure 17 : Vue en MEB des particules de l’acide phosphatoantimonique H3 lyophilisé

Les feuillets covalents de H3 ($\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}^{3-}$)_n sont aussi construits à partir d’un assemblage d’octaèdres de SbO_6 et de tétraèdres de PO_4 par mise en commun de sommets. Les octaèdres SbO_6 sont reliés ensemble par leur sommet (Fig. 18 A et B). Les tétraèdres PO_4 sont liés à ses couches à travers 3 atomes d’oxygènes en commun alors que le 4^{ème} atome d’oxygène libre pointe vers l’espace intercalaire. Les 9 protons de la maille unitaire sont répartis sur 2 positions cristallographiques. (Fig. 18).

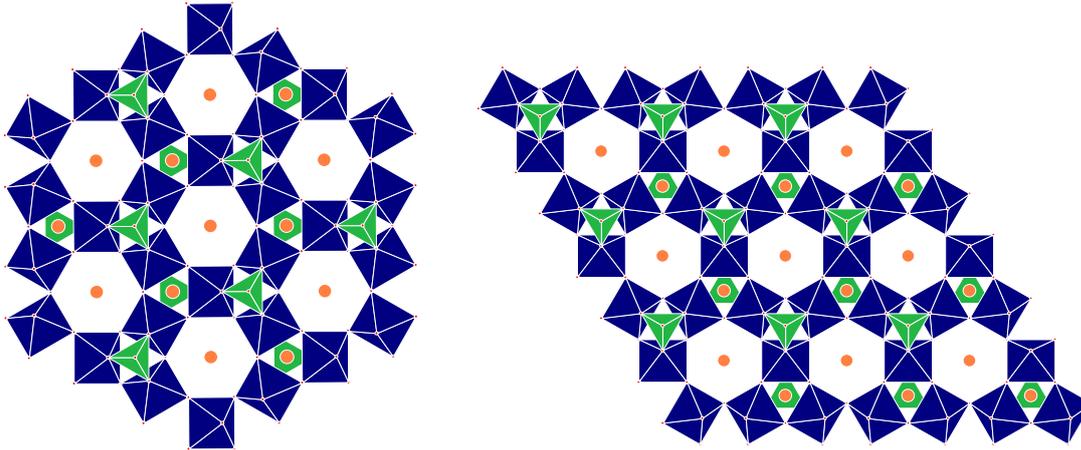


Figure 18 A : Représentation dans le plan de la maille H3

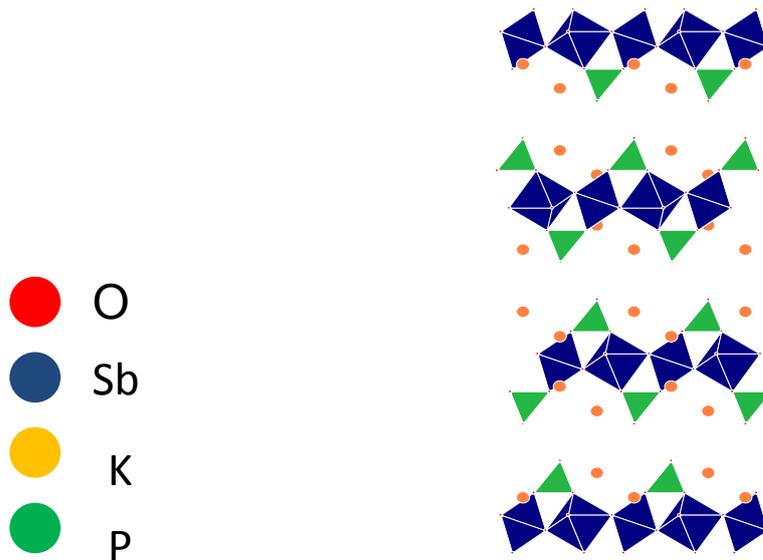


Figure 18 B : Représentation tridimensionnelle d’une maille de H3

VI.4.2. Structure de l'acide phosphatoantimonique H1

H1 est formé par des couches de $(\text{SbP}_2\text{O}_8)_n$ construites à partir d'octaèdres de SbO_6 et de tétraèdres PO_4 partageant des sommets. Trois atomes d'oxygène de chaque tétraèdre de phosphate sont reliés à 3 différents atomes d'antimoine, et le quatrième atome d'oxygène étant non partagé et pointant vers l'espace intercalaire (Fig. 19 A et B). Chaque atome d'antimoine est coordonné à 6 atomes d'oxygène de 6 groupes de phosphates différents.

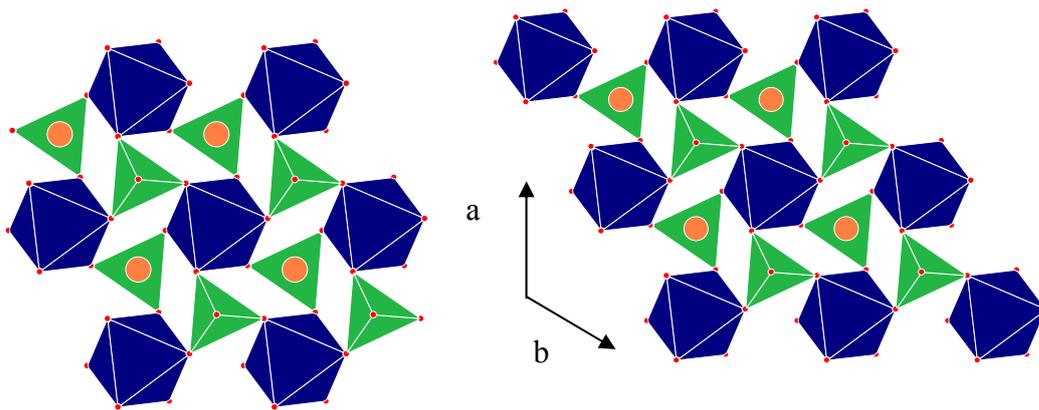


Figure 19A: Représentation dans le plan de la maille H1

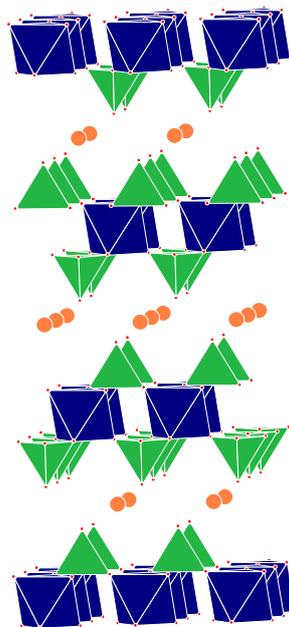


Figure 19B : Représentation tridimensionnelle de la maille H1

VI.5. Comportement de l’acide phosphatoantimonique dans l’eau

L’acide phosphatoantimonique sous ses formes H1 et H3 est un matériau à couches lamellaires. Les paramètres de maille et la conductivité protonique de chacune de ses deux formes ont été étudiés à 20° C en fonction de l’humidité.

La structure lamellaire de l’acide phosphatoantimonique sous sa forme H3 permet l’insertion de molécules d’eau [133]. Ceci génère un gonflement dans la structure du H3 conduisant à la formation d’une sorte de gel de pH= 2,5 [124] et dont la capacité d’échange ionique est de 4,3 meq.g⁻¹.

La figure 20 représente l’analyse thermogravimétrique réalisée sur H3 permettant de quantifier l’évolution de sa masse dans un intervalle large de température allant de l’ambiante jusqu’à 800° C. Le graphe peut être scindé en quatre gammes de températures :

Entre 20° C et 200° C, la masse de H3 décroît avec l’évaporation de l’eau libre contenue dans l’espace interlamellaire de H3.

Entre 200° C et 320° C, la masse de H3 reste stable, il s’agit d’une iso-hydratation due à la structure H₃Sb₃O₆(PO₄)₂.

Entre 320° C et 750° C, il y a une déshydratation irréversible et une perte en masse du H3 jusqu’à 750° C c’est le second plateau d’iso-hydratation.

Pour T > 750° C, disparition de la structure du H3 qui conduit à la formation de SbOPO₄ et de α Sb₂O₄.

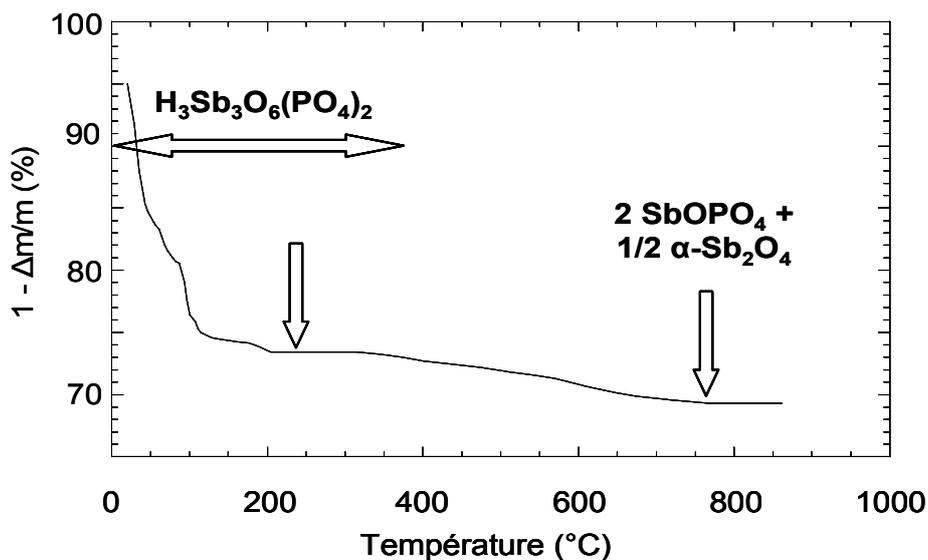


Figure 20 : Analyse thermogravimétrique de l’acide phosphatoantimonique H3 [133]

En revanche, l’analyse thermogravimétrique de H1 n’a pas été, à notre connaissance explorée.

VI.6. Conductivité de l’acide phosphatoantimonique

VI.6.1. Conductivité de l’acide phosphatoantimonique H3

Pour cette forme d’acide phosphatoantimonique, la conductivité est strictement liée à la quantité d’eau dans le matériau et chaque plateau de la figure suivante correspond à une valeur x fixe en eau et une distance intercouche particulière, ce qui correspond à une conductivité en palier [133].

D’après la figure 21, qui représente la conductivité du H3 à température fixe de 20° C et à des taux variables d’humidité relative variant de 0 à 100%, on peut conclure que l’augmentation du taux d’humidité relative a pour effet d’augmenter la distance intercouche, ce qui facilite le remplissage de l’espace interlamellaire par des molécules d’eau.

Ceci est bien mis en évidence par la présence de trois phases dans le diagramme distance intercouche fonction de l’humidité relative [133] associé à :

Entre 15% - 45% d’humidité relative, il ya augmentation rapide de la teneur en eau suivie par une augmentation de la distance interlamellaire : c’est le premier plateau d’iso-hydratation avec 6 molécules d’eau par molécule de H3 et une distance intercouche de 0,935 nm. Toutefois, ce taux d’hydratation trop faible conduit à de faibles valeurs de conductivité de l’ordre de 10^{-4} S.cm⁻¹.

Entre 55% - 85% d’humidité relative, la distance intercouche devient égale à 1,14 nm, soit une augmentation de 23% par rapport au premier plateau. Ce qui signifie une augmentation du nombre de molécules d’eau piégées dans l’espace intercouche jusqu’à environ 10 molécules. Pour cet état d’hydratation, chaque molécule d’eau dispose d’un volume de $26 \cdot 10^{-3}$ nm³, ce qui représente un volume inférieur à celui dont dispose l’eau dans sa forme liquide et qui est de $30 \cdot 10^{-3}$ nm³. Ce qui implique une augmentation dans la conductivité protonique qui passe à une valeur égale à 10^{-3} S.cm⁻¹.

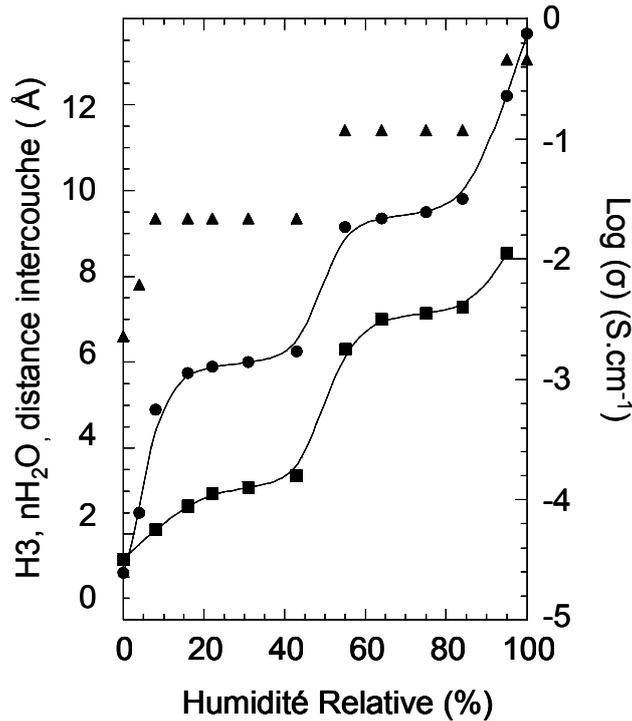


Figure 21 : Evolution de la teneur en eau (•) de la distance inter couche d (▲) et de la conductivité σ (■) de H3 en fonction de l’humidité relative à 20°C [133]

A une humidité supérieure à 85%, l’espace intercouche peut accueillir jusqu’à plus de 13 molécules d’eau dans un volume de $71 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ qui permet d’obtenir une conductivité de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 100% d’humidité relative.

Enfin, la température influe sur la conductivité protonique du H3 car son augmentation facilite la diffusion ionique [133].

VI.6.2. Conductivité de l’acide phosphoantimonique H1

L’adsorption en isotherme du H1 à 20° C (Fig. 14) montre que pour une HR de 0%, la distance intercouche est de $7,8 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$, mais dès de faibles augmentations de l’humidité (i.e. 13%) une augmentation de la distance intercouche ($10,4 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$) est observée. Ceci met en évidence une grande affinité du H1 avec l’eau démontrant son fort caractère hydrophile.

Pour des humidités supérieures à 70%, la contenance en eau s’accroît très rapidement conduisant à une augmentation de la distance intercouche à $13 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$ à 80%. Ces paramètres de mailles sont très voisins de celles du KSbO_2P_8 .

Dans le cas des hydrates, le volume minimum requis pour une molécule d’eau est de $11 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$. Cependant il est généralement supérieur en particulier pour des hautes teneurs en eau et dans le cas de l’eau liquide ce volume est de $30 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ [133].

La plus grande quantité d’eau contenue est observée pour une distance intercouche égale à $10,4 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$ représentant 3,5 molécules d’eau par unité et correspondant à une augmentation de l’espace intercouche à $21,6 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ par unité. Cet espace reste faible pour contenir toute l’eau et il faudra admettre qu’une partie de cette eau est retenue par les jonctions des grains de H1 [133].

De même, pour des humidités supérieures à 80%, l’espace intercouche augmente à $51 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$ alors que la teneur en eau augmente de 3,5 molécules d’eau à 10 molécules d’eau à HR de 98%. Dans ce cas également, il faut admettre que la moitié des molécules d’eau correspond à l’eau surfacique. Ceci est confirmé par l’aspect de l’échantillon qui devient pâteux indiquant le début du processus de peptisation qui est observé lorsque l’eau liquide est ajoutée goutte à goutte à un échantillon de poudre de H1.

La figure 22 montre que la conductivité dépend fortement de la composition en eau de l’acide phosphoantimonique H1, elle augmente d’un facteur 10^4 entre une humidité de 0% et 97% ce qui représente une variation très importante pour être seulement attribuée aux interactions entre couches d’eau observées sur le plateau d’adsorption isotherme de l’eau.

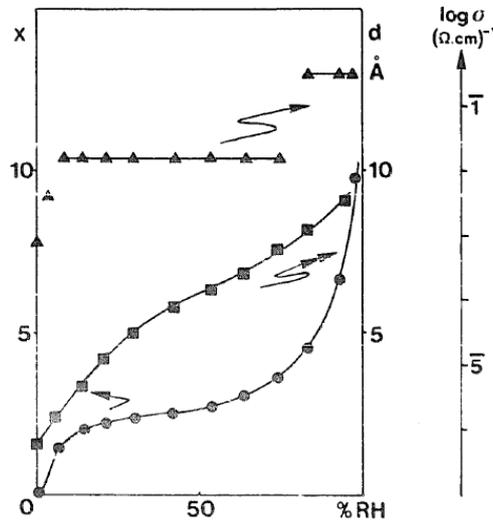


Figure 22 : Evolution de la distance intercouche et de la conductivité σ de H1 en fonction de l’humidité relative à 20°C [133]

Néanmoins, pour des HR supérieures à 80%, l’augmentation importante dans la conduction protonique doit aussi être la résultante de l’interaction d’une seconde couche d’eau dans

l’espace inter- lamellaire. Dans les deux cas, l’eau surfacique et l’eau de la deuxième couche ne semblent pas être étroitement liées par des liaisons covalentes.

En conséquence, H1 comme H3, présentent tous deux des propriétés de conduction protonique et une affinité vis-à-vis de l’eau qui pourrait être profitable pour le maintien d’une forte hydratation du Nafion® lors de leur incorporation de cette matrice polymère.

De plus, ces composés polaires pourront interagir avec les fonctions sulfonates du Nafion® pour contribuer, comme spécifié par exemple avec le phosphate de zirconium, à l’amélioration de la tenue mécanique de la membrane composite.

Références bibliographiques

- [1] F.T. Bacon, *Electrochimica Acta* 14 (1969) 569-585.
- [2] <http://www.fuelcelltoday.com>, 2012.
- [3] E. Antolini, *Journal of Master Science* 38 (2003) 2995-3005.
- [4] M. Chatenet, L. Dubau, N. Job, and F. Maillard, *Catalysis Today* 156 (2010) 76-86.
- [5] K. Kinoshita, *Electrochemi Acta* 20 (1990) 537-548.
- [6] Y. Takasu, N. Ohashi, X.G. Zhang, Y. Murakami, H. Minagawa, S. Sato, and K. Yahikozawa, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 2595-2600.
- [7] A. Kabbabi, F. Gloaguen, F. Andolfatto, and R. Durand, *Journal of Electroanal Chemistry* 373 (1994) 251-254.
- [8] A. Gamez, D. Richard, P. Gallezot, F. Gloaguen, R. Faure, and R. Durand, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 307-314.
- [9] F. Maillard, M. Eikerling, O.V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, and U. Stimming, *Journal of Faraday Discuss* 125 (2004) 357-377.
- [10] F. Maillard, P.A. Simonov, and E.R. Savinova, Wiley ed. *Carbon Materials for Catalysis*, ed. P.s.a.J.L. Figueiredo 2009.
- [11] M.C. Roman-Martinez, D. Cazorla -Amorùs, A. Linares-solano, C.S.-M. De Lecea, H. Yamashita, and M. Anpo, Wiley ed. *Carbon Materials for Catalysis* Vol. 33 1995 3-13.
- [12] R.L. Borup, J.R. Davey, F.H Garzon, D.L. Wood, and M.A. Inbody, *Journal of Power Sources* 163 (2006) 76-81.
- [13] X.W. Yu and S.Y. Ye, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 133-144.
- [14] X. Li and I. Sabir, *Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 359-371.
- [15] D.S. Watkins and K.W. Dircks, U.S patent 5 (1992) 108-149.
- [16] N. Caqué, 2010, Université de Grenoble Grenoble.
- [17] M. Doyle, S. K. Choi, and G. Proulx, *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) 34-37.
- [18] D. Dunwoody and J. Leddy, *Journal of The Electrochemical Society Interface* (2005) 37-39.
- [19] L. Cindrella, A.M. Kannan, J.F. Lin, K. Saminathan, Y. Ho, C.W. Lin, and J. Wertz, *Journal of Power Sources* 194 (2009) 146-160.

- [20] C.A. Angell, X.G. Sun, J.P. Belieres, and D.F. Gervasio, 2007, U. S. Patent Application U.S.A.
- [21] M. Eikerling, Yu.I. Kharkats, A.A. Koryshev, and Y.M. Volkovrch, *Journal of Electrochemical Society* 145 (1998) 2684-2699.
- [22] M. Eikerling, A.A. Koryshev, and A.R. Kucerhak, *Physics Today Journal* 59 (2006) 38.
- [23] J.J. Baschuk and X. Li, *Journal of Power Sources* 86 (2000) 181-195.
- [24] A. Biyikoglu, *Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1185-1212.
- [25] H. Chang, J.R. Kim, S.Y. Cho, H.K. Kim, and K.H. Choi, *Solid States Ionic* (2002) 8312.
- [26] M. Amirinejad, S. Rowshanzamir, and M.H. Eikani, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 872-875.
- [27] W.M. Yan, C.Y. Chen, S.C. Mei, and C.Y. Soong, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 1157-1164.
- [28] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, and Y. Miyazaki, *Journal of Power Sources* 130 (2004) 42-49.
- [29] P. Forzatti and L. Ietti, *Journal of Catalysis Today* 52 (1999) 165-181.
- [30] C. Bartholomew, *Journal of Applied Catalysis A* 212 (2001) 17-60.
- [31] P. Stoneheart and G. Kohlmayr, *Journal of Electrochimica Acta* 17 (1972) 369-382.
- [32] A.K. Meland, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 610 (2007) 171-178.
- [33] Z.M. Huang, A. Su, and Y.C. Liu, *Journal of Energy* (2013).
- [34] I.H. Zhao, B.C. Liang, X.C. Jia, J.P. Zhang, L.J. Cao, Y.B. Zhang, and X. Li, *Journal of Electrochemical Society* 28 (2011) 24-28.
- [35] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Meyers, M. Wilson, F. Garson, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J.E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.I. Kimijima, and N. Iwashita, *Chemical Reviews* 107 (2007) 3904-3951.
- [36] J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, M. Brundage, H. Gasteiger, and J. Abbott, *Fuel Cells* 5 (2005) 302-308.
- [37] K. Teranishi, K. Kawata, S. Tsushima, and S. Hirai, *Journal of Electrochemical and solid-State Letters* 9 (2006) A475-A477.
- [38] C. Iojoiu, E. Guiliminot, F. Maillard, M. Chatenet, J.Y. Sanchez, E. Claude, and E. Rossinot, *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2007) B1115-B1120.
- [39] www.energy.gov/, 2012.

- [40] W. Bi, G.E. Gray, and T.F. Fuller, *Journal of Electrochemical and Solid-State Letters* 10 (2007) B101-B104.
- [41] P.J. Ferreira, G.J. La O, Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, and H.A. Gasarteiger, *Journal of The Electrochem.Society* 152 (2005) A2256-A2271.
- [42] D.J. Vaughan, *DuPont Innovation* 1973 10.
- [43] D.J. Connolly and W.F. Gresham, *U.S. Patent* 282 (875) (1966) 282-875.
- [44] W.G.F. Grot, *U.S. Patent* 692 (569) (1972).
- [45] http://www.nafionstore.com/NAFION_Products_s/6.htm, 2012.
- [46] D.E. Curtin, R.D. Lousenberg, T.J. Henry, P.C. Tangeman, and M.E. Tissack, *Journal of Power Sources* 131 (2004) 41-48.
- [47] M. Maréchal, J. L. Souquet, J. Guindet, and J.Y. Sanchez, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 1023-1028.
- [48] C. Iojoiu, F. Chabert, M. Maréchal, N. El Kissi, J. Guindet, and J.-Y. Sanchez, *Journal of Power Sources* 153 (2006) 198-209.
- [49] T.D. Gierke, G.E. Munn, and F.C. Wilson, *Journal of Polymer Science Polymer Physics* 19 (1981) 1687.
- [50] A.J. Hopfinger and K.A. Mauritz. In *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* Vol. 2 1981 New York 521.
- [51] W.Y. Hsu and T.D. Gierke, *Macromolecules* 15 (1982) 101.
- [52] W.H. Koh and H.P. Silverman, *Journal of Membrane sciences* 13 (1983) 279.
- [53] B. Rodmacq, J.M. Coey, M. Escoubes, E. Roche, R. Duplessix, A. Eisenberg, and M. Pineeri, *Water of Polymers*, ed. ACS Vol. 127 1980 487.
- [54] M. Yoshizawa, W. Xu, and C. A. Angell, *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003) 15411-15419.
- [55] S.H. de Almeida and Y. Kawano, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 58 (1999) 569-577.
- [56] M. Ijima, Y. Sasaki, T. Osada, K. Miyamoto, and M. Nagai, *International Journal of Thermophysics* 27 (2006) 1792-1802.
- [57] H.G. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth, and P. Hiller, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 1559-1563.
- [58] D. Liu, S. Kyriakides, S.W. Case, J.J. Lesko, Y. Li, and J.E. Mcgrath, *Journal of Polymer Science Part B* (2006) 1453-1465.
- [59] Z. Lu, H. Cho, E. Manias, and D.D. Macdonald, in *The Electrochemical Society 204th meeting*2003.

- [60] H. L. Yeager and A.J. Steck, *Journal of Electrochemical Society* 128 (1981) 1880.
- [61] W.Y. Hsu and T.D. Gierke, *Journal of Membrane sciences* 13 (1983) 307.
- [62] K.A. Page, K.M. Cable, and R.B. Moore, *Macromolecules* 38 (2005) 6472-6484.
- [63] A. Eisenberg, B. Hird, and R.B. Moore, *Journal of Macromolecules* 23 (1990) 4098-4107.
- [64] P.C.V.D. Heijden, A. D. L. Rosa, G. Gebel, and O. Diat, *Polymers Advanced Technologies* 16 (2005) 102-107.
- [65] P.C.V.D. Heijden, L. Rubatat, and O. Diat, *Macromolecules* 37 (2004) 5327-5336.
- [66] L. Rubatat, A. L. Rollet, G. Gebel, and O. Diat, *Macromolecules* 35 (2002) 4050-4055.
- [67] P. Aldebert, B. Dreyfus, G. Gebel, N. Nakamura, M. Pineri, and F. Volino, *Journal de Physique* 49 (1988) 2101-2109.
- [68] L. Rubatat, G. Gebel, and O. Diat, *Macromolecules* 37 (2004) 7772-7783.
- [69] K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, and M. Schuster, *Journal of Chemical Revue* 104 (2004) 4637-4678.
- [70] S. Kundu, L. C. Simon, M. Fowler, and S. Grot, *Polymer* 46 (2005) 11707-11715.
- [71] P. Choi, N.H. Jalani, and R. Datta, *Journal of the Electrochemical Society* 152 (2005) E123-E130.
- [72] J.L. Souquet, M. Duclot, and M. Levy, *Solid State Ionics* 85 (1996) 149-157.
- [73] D. Liu, M.A. Hickner, S.W. Case, and J.J. Lesko, *Journal of Engineering Materials and Technology* 128 (2006) 503-508.
- [74] X. Shang, S. Fang, and Y. Meng, *Journal of Membrane Science* 297 (2007) 90-97.
- [75] S.C. Yeo and A. Eisenberg, *Journal of Applied Polymer Science* 21 (1977) 875-898.
- [76] T. Kyu, M. Hashiyama, and A. Eisenberg, *Canadian Journal of Chemistry* 61 (1983) 680-687.
- [77] S.J. Osborn, M.K. Hassan, G.M. Divoux, D.W. Rhoades, K.A. Mauritz, and R.B. Moore, *Macromolecules* 40 (2007) 3886-3890.
- [78] Y. Wang, Y. Kawano, S.R. Aubuchon, and R.A. Palmer, in *29th Proceedings of the NATAS Annual Conference on Thermal Analysis and Applications 2001*, 627-632.
- [79] A. Eisenberg and J. Kim. *Introduction to ionomers* 1998 New York.
- [80] Y. Kawano, Y. Wang, R. A. Palmer, and S.R. Aubuchon, *Journal of Polymer Sciences Technologies* 12 (2002) 96-101.
- [81] F. Pillati, P. Manaresi, M.G. Ruperto, V. Bonora, A. Munari, and M. Fiorini, *Polymers* 34 (1993) 2413.

- [82] B. Ostrowska-Gumkowska and J. Ostrowska-Czubenko, *European Polymer Journal* 27 (1991) 681.
- [83] B. Mecheri, A. D'Epifanio, E. Traversa, and S. Licoccia, *Journal of Power Sources* 169 (2007) 247-252.
- [84] D. Stefanithis and K.A. Mauritz, *Macromolecules* 23 (1990) 2397.
- [85] O. Savadogo, *Journal of New Materials for fuel cell systems* 1 (1998) 47-66.
- [86] *Pour la science* Vol. 263 1999.
- [87] J.P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski, and M. Piperaud, *Matières Plastiques: Structures, Propriétés, Mise en oeuvre, Normalisation*, ed. Nathan 2000.
- [88] E. Vallejo, G. Pourcelly, C. Gavach, R. Mercier, and M. Pineri, *Journal of Membrane Science* 160 (1999) 127-137.
- [89] S. Faure, N. Cornet, G. Gebel, R. Mercier, M. Pineri, B. Sillon, and O. Savadogo, in *Symposium New Materials for Fuel Cell Systems 1997*, 818-827.
- [90] T. Watari, J. Fang, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, and T. Hirano, *Journal of Membrane Science* 230 (2004) 111-120.
- [91] J. Chang, J.H. Park, G.G. Park, C.S. Kim, and O.O. Park, *Journal of Power Sources* 124 (2003) 18-25.
- [92] B. Bonnet, D.J. Jones, J. Roziere, L.T. chikaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer, A. Peraio, and E. Ramunni, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 3 (2000) 87-92.
- [93] B. Bauer, D.J. Jones, J. Roziere, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, A. Peraio, S. Besse, and E. Ramunni, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 3 (2000) 93-98.
- [94] C. Iojoiu, M. Maréchal, F. Chabert, and J.-Y. Sanchez, *Fuel Cells* 5 (2005) 344-354.
- [95] F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, and E. Passalacqua, *Journal of Applied Polymer Science* 77 (2000) 1250-1257.
- [96] J.S. Wainright, J.T. Wang, D. Weng, R.F. Savinell, and M.H. Litt, *Journal of Electrochemical society* 142 (1995) L121-L123.
- [97] J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, J.S. Wainright, R.F. Savinell, and M. Litt, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1289.
- [98] J.A. Kerres, *Journal of Membrane Science* 185 (2001) 3.
- [99] Z. Qi and S. Buelte, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 1126-1132.
- [100] Y. Zhai, H. Zhang, G. Liu, J. Hu, and B. Yi, *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2007) B72-B76.

- [101] J. Lobato, P. Canizares, M.A. Rodrigo, J.J. Linares, and F.J. Pinar, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 1347-1355.
- [102] M.Q. Li, Z.G. Shao, and K. Scott, *Journal of Power Sources* 183 (2008) 69-75.
- [103] Y.C. Jin, M. Nishida, W. Kanematsu, and T. Hibino, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 6042-6047.
- [104] A. Modestov, M.R. Tarasevich, V. Filimonov, and A. Leykin, *Journal of the Electrochemical Society* 156 (2009) B650-B656.
- [105] B. Baradie, A. Denoyelle, Y. Piffard, C. Poinson, J.Y. Sanchez, and G. Vitter, (1997).
- [106] L. Fuqiang, Y. Boalian, X. Danmin, Y. Jingrong, and Z. Huamin, *Journal of Membrane Science* 212 (2003) 213-223.
- [107] T. Lehtinen, G. Sundholm, S. Holmberg, F. Sundholm, P. Bjornbom, and M. Bursell, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1881-1890.
- [108] Z. Yunfeng, Z. Huamin, Z. Yu, and X. Danmin, *Journal of Power Sources* 169 (2007) 259-264.
- [109] P. Bébin, M. Caravanier, and H. Gliano, *Journal of Membrane Science* 278 (2006) 35-42.
- [110] C. Yang, S. Srinivasan, A.B. Bocarsly, S. Tylyani, and J.B. Benziger, *Journal of Membrane Science* 237 (2004) 145-161.
- [111] P. Costamagna, C. Yang, A.B. Bocarsly, and S. Srinivasan, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1023-1033.
- [112] S.K. Tiwari, S.K. Nema, and Y.K. Agarwal, *Thermochimica Acta* 317 (1998) 175-182.
- [113] K. Wang, S. McDermid, J. Li, N. Kremliaikova, P. Kozak, C. Song, Y. Tang, and J. Zhang, *Journal of Power Sources* 184 (2008) 99-103.
- [114] M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, and M. Emori, in *Electrochemical Society*, Pennington, NJ, 1994, 946-947.
- [115] V. Baglio, R. Ornelas, F. Matteucci, F. Martina, G. Ciccarella, I. Zama, L.G. Arriaga, V. Antonucci, and A.S. Arico, in *Fuel Cells*, Weinheim, Germany, 2009, 247-252.
- [116] V. Di Noto, M. Piga, S. Lavina, E. Negro, K. Yoshida, R. Ito, and T. Furukawa, *Electrochimica Acta* 55 (2009) 1431-1444.
- [117] J.H. Tian, P.F. Gao, Z.Y. Zhang, W.H. Luo, and Z.Q. Shan, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 5686-5690.
- [118] M. Amjadi, S. Rowshanzamir, S.J. Peighambaroust, M.G. Hosseini, and M.H. Eikani, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 9252-9260.

- [119] E.I. Santiago, R.A. Isidoro, M.A. Dresch, B.R. Matos, M. Linardi, and F.C. Fonseca, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4111-4117.
- [120] Y.M. Kim, S.H. Choi, H.C. Lee, H.Z. Hong, K. Kim, and H.I. Lee, *Journal of Electrochimica Acta* 49 (2004) 4787-4796.
- [121] M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, and M. Emori, in *Electrochemical Society*, Pennington, NJ, 1994, 946-947.
- [122] Z.G. Shao, H. Xu, I.M. Hsing, and H. Zhang, in *Chemical Engineering Communications* 2007, 667-674.
- [123] B. Baradie, C. Poinignon, J.Y. Sanchez, Y. Piffard, G. Vitter, N. Bestaoui, D. Foscallo, A. Denoyelle, D. Delabouglise, and M. Vaujany, *Journal of Power Sources* 74 (1998) 9-16.
- [124] P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinignon, and J.Y. Sanchez, *Journal of Membrane Science* 185 (2001) 59-71.
- [125] Y. S. Kim, F. Wang, M. Hickner, T. A. Zawodzinski, and J.E. MacGrath, *Journal of Membrane Science* (2003) 212-263.
- [126] J.Y. Sanchez, F. Chabert, C. Iojoiu, J. Salomon, N. El Kissi, Y. Piffard, M. Maréchal, H. Galiano, and R. Mercier, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1584-1595.
- [127] Plasticizers, *Encyclopaedia of polymer science and technology* 10 (1967).
- [128] L.Valencia, 2004, INP Grenoble, LEPMI Stage de Mémoire de DEA Grenoble.
- [129] C. Yang and B. Costamagna, *Journal of Power Sources* 103 (2001) 1-9.
- [130] V. Neburchilov, J. Martin, and H. Wang, *Journal of Power Sources* (169) (2007) 221-238.
- [131] J. Zhang and Y. Tang, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5095-5101.
- [132] Y. Piffard, A. Verbaere, S. Oyetola, S. Deniard-Courant, and M. Tournoux, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* 26 (1989) 113-127.
- [133] S. Deniard-Courant, Y. Piffard, P. Barboux, and J. Livage, *Solid State Ionics* 27 (1988) 189-194.
- [134] E. Husson, F. Genet, A. Lachgar, and Y. Piffard, *Solid State Chemistry* 75 (1988) 305-312.
- [135] E. Husson, A. Lachgar, and Y. Piffard, *Solid State Chemistry* 74 (1988) 138-146.
- [136] E. Husson, M. Durand-Le Floch, C. Doremieux-Morin, S. Deniard, and Y. Piffard, *Solid State Ionics* 35 (133-142) (1989).
- [137] E. Husson, F. Genet, A. Lachgar, and Y. Piffard, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* 26 (1989) 113-127.

- [138] H. Arriabart and Y. Piffard, *Journal of Solid State Communication* 45 (1983) 571.
- [139] M. Tournoux and Y. Piffard, French Patent 85-01839 (1985).
- [140] Y. Piffard, A. Lachgar, and M. Tournoux, *Materials Research Bulletin* 1985 715-721.
- [141] Y. Piffard, A. Verbaere, A. Lachgar, S. Deniard-Courant, and M. Tournoux, *Revue de Chimie Minerale* 23 (1986) 766-771.
- [142] J.G. Decaillon, Y. Andres, J.C. Abbe, and M. Tournoux, *Solid State Ionics* 112 (1998) 143-152.
- [143] F. Taulelle, C. Sanchez, J. Livage, A. Lachgar, and Y. Piffard, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 49 (1988) 299-305.
- [144] A. Verbaere, S. Oyetola, D. Guyomard, and Y. Piffard, *Journal of Solid State Chemistry* 75 (1988) 217-224.
- [145] C.S. Griffith, V. Luca, J. Cochrane, and J.V. Hanna, *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* 111 (2008) 387-403.
- [146] Y. Piffard, A. Lachgar, and M. Tournoux, *Revue de Chimie Minérale* 22 (1985) 101-106.
- [147] Y. Piffard, S. Oyetola, S. Courant, and A. Lachgar, *Journal of Solid State Chemistry* 60 (1985) 209-213.
- [148] S. Oyetola, A. Verbaere, Y. Piffard, and M. Tournoux, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* 25 (1988) 259-278.

Chapitre II

Membranes composites à

base de H1 : Résultats et

Discussions

Table des matières

I.	Propriétés mécaniques.....	84
II.	Morphologie des membranes à base de H1.....	85
III.	Mesures de conductivité.....	87
III.1.	Conductivité à 95% HR.....	88
III.2.	Conductivité à 60% HR.....	90
IV.	Caractérisation en pile.....	92
IV.1.	En gaz secs	92
IV.1.1.	Membrane composite Nafion 5%H1	93
IV.1.2.	Membrane composite Nafion de 10% à 20%H1	94
IV.2.	En gaz sec à la cathode et 100%HR à l’anode	95
IV.2.1.	Membrane composite Nafion 5%H1	96
IV.2.2.	Membrane composite Nafion 10% à 20%H1	97
IV.3.	Gaz à 100% HR à l’anode et 30%HR à la cathode	100
IV.3.1.	Membrane composite Nafion 5%H1	100
IV.4.	Gaz à 100% HR à l’anode et 50-70% HR à la cathode.....	103
IV.4.1.	Membrane composite Nafion® 5%H1 à 50% et 70%HR à la cathode.....	104
IV.4.2.	Membrane composite Nafion® 10 à 20%H1 à 50 et 70% HR à la cathode ..	105
IV.5.	Gaz à 100% HR à l’anode et 100%HR à la cathode	109
IV.5.1.	Membrane composite Nafion® 5%H1	109
IV.5.2.	Membrane composite Nafion® 10%H1	110
	Conclusion.....	113
	<i>Références bibliographiques</i>	115

Après avoir présenté la charge minérale, à savoir l'acide phosphatoantimonique sous sa forme $H_nSb_nP_2O_{3n+5}, xH_2O$, on se propose d'étudier l'effet de son incorporation dans une matrice polymère telle que le Nafion®. La présence de la charge H1, qui est à la fois hydrophile et protonique, dans la membrane composite pourrait apporter tant une augmentation de la conductivité protonique, notamment à faible humidité relative et à haute température, qu'un renforcement des propriétés mécaniques. Dans ce chapitre, après avoir identifié l'effet de la présence de H1 sur la tenue mécanique de la membrane, les mesures de conductivité sont présentées sous différentes conditions d'humidité. H1 étant un acide minéral, il est attendu que les fonctions acides de surface contribuent à une amélioration de la tenue mécanique tandis que l'acidité de H1 pourrait permettre d'augmenter des propriétés de conduction protonique des membranes composites. Il faut ajouter que pour l'acide phosphatoantimonique H1 qui a pour formule brute $H_1Sb_1P_2O_8 \cdot xH_2O$, les données physico-chimiques sont peu nombreuses [1-3], contrairement à son homologue H3.

Enfin, des tests en piles sont réalisés en étudiant l'impact des différents paramètres tels que la température, l'humidité des gaz en entrée et la proportion de H1 dans la membrane composite.

I. Propriétés mécaniques

Les analyses de tenue mécanique DMA montrent clairement l'effet de l'addition de la charge H1 à travers une amélioration significative de la tenue mécanique des membranes composites par rapport à celle de la membrane Nafion®. En effet, il est reconnu que la relaxation α du Nafion®, qui est observée à 100° C, est liée aux réticulations physiques générées par les groupes ioniques [4-6]. Pour ce qui est des membranes composites, la relaxation α est observée à des températures plus élevées de l'ordre de 110-120° C avec des pics plus larges. Ceci peut être expliqué par l'existence d'une part d'interactions hydrogène entre les fonctions acides du Nafion® $-\text{SO}_3\text{H}---\text{HO}_3\text{S}-$ et d'autre part entre les fonctions acides du Nafion® et ceux appartenant aux particules de H1.

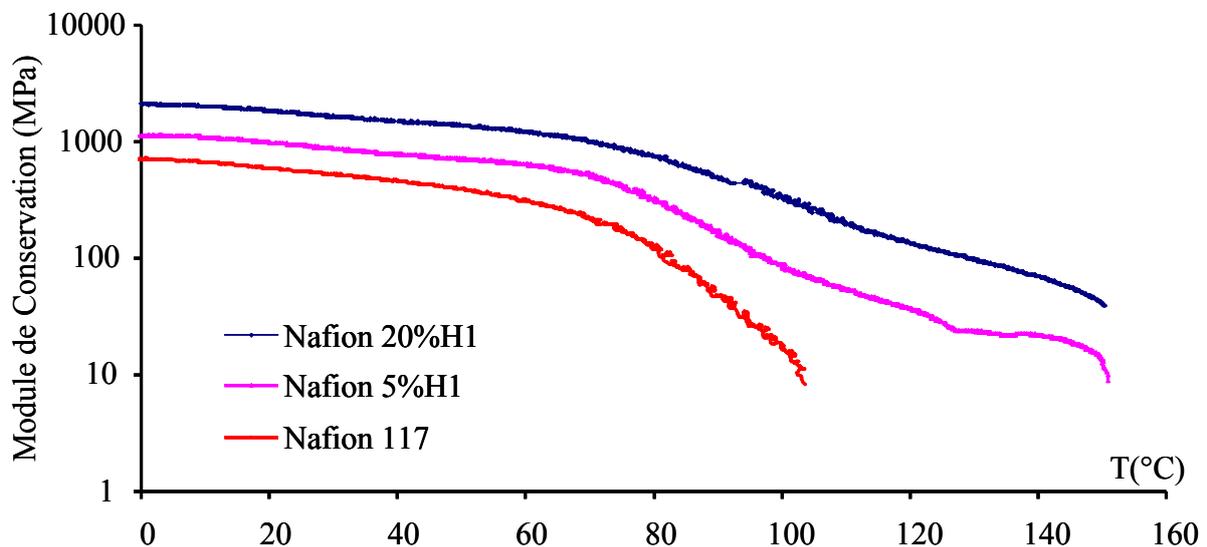


Figure 1 : Comparatif en DMA des différentes membranes Nafion®/H1 en fonction de la température

Concrètement, comme chaque particule de H1 possède un grand nombre de groupes acides à sa surface qui sont susceptibles d'interagir avec le Nafion® soit avec les groupements $-\text{SO}_3\text{H}$ appartenant à la même chaîne soit en mettant en jeu des chaînes différentes [7], ces contributions favorisent ainsi la densité des liaisons hydrogène et par conséquent le phénomène de réticulation.

Pour ce qui est du module mécanique, une augmentation importante est enregistrée pour les membranes composites. Par exemple à 0°C, où pour la membrane composite 20% H1, le module est de 2 GPa alors que celui de la membrane Nafion® est de seulement 700 MPa.

Le Nafion® tient ses bonnes propriétés de tenue mécanique à son mode de préparation (extrusion + biétirage) conduisant à une organisation macroscopique. Ainsi il était attendu que le processus mis en jeu pour la préparation de nos membranes composites (coulée-évaporation) contribue à une diminution du module. Cette amélioration est l'illustration que H1 joue le rôle d'agent de réticulation ionique permettant d'atteindre des modules très supérieurs à celui du Nafion®.

Outre ce gain en tenue mécanique de l'ordre de 300% à 0° C, la tenue mécanique de la membrane Nafion® s'effondre à 110 ° C alors que la diminution de cette tenue mécanique est beaucoup moins forte en présence de H1. L'augmentation de la quantité de H1 permet de maintenir le module de conservation entre 12 et 40 MPa à 150 ° C pour respectivement 5% et 20% en H1.

De plus, la tenue mécanique des membranes composites H1 dépasse nettement celle de Nafion® i.e. 339 MPa par rapport à 8 MPa à 100 ° C. Ce renforcement est un atout pour la sécurité et souligne, une fois de plus, les fortes interactions entre la matrice polymère et H1.

II. Morphologie des membranes à base de H1

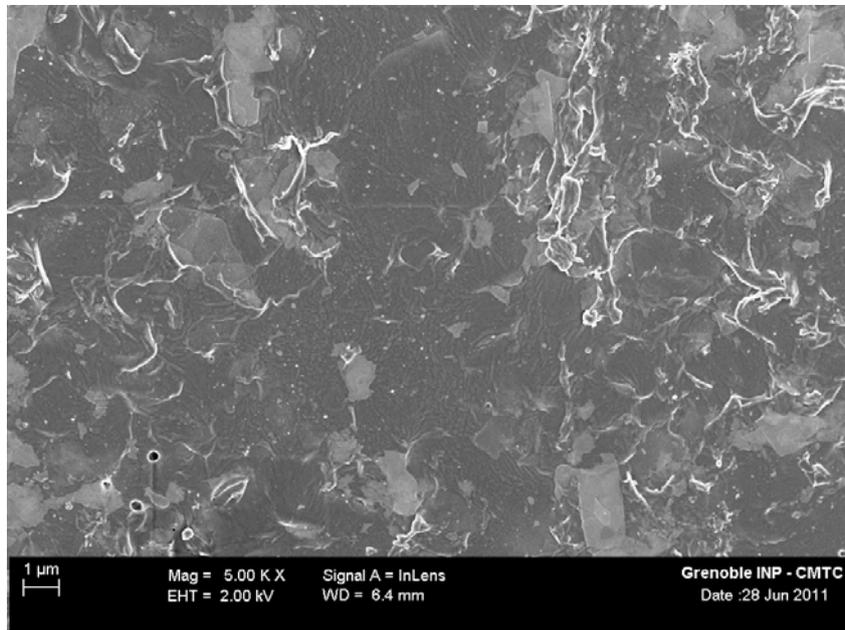


Figure 2 : Membrane composite H1 (20%) en FEG

La taille des particules de H1 et leur distribution au sein de la membrane composite ont été caractérisées par MEB-FEG (Microscopie Electronique à Balayage). Il est ainsi aisé de

détecter les particules de H1 grâce à la présence d’antimoine. La taille des particules varie entre 1,5 et 2,5 μm et elles sont réparties de manière relativement homogène à l’intérieur de la matrice polymère (Fig. 2).

Une analyse qualitative permet d’identifier les particules de couleur blanche comme étant le H1 grâce à la présence de l’antimoine (élément lourd) dans sa composition chimique. Ceci est illustré par les figures 3 et 4.

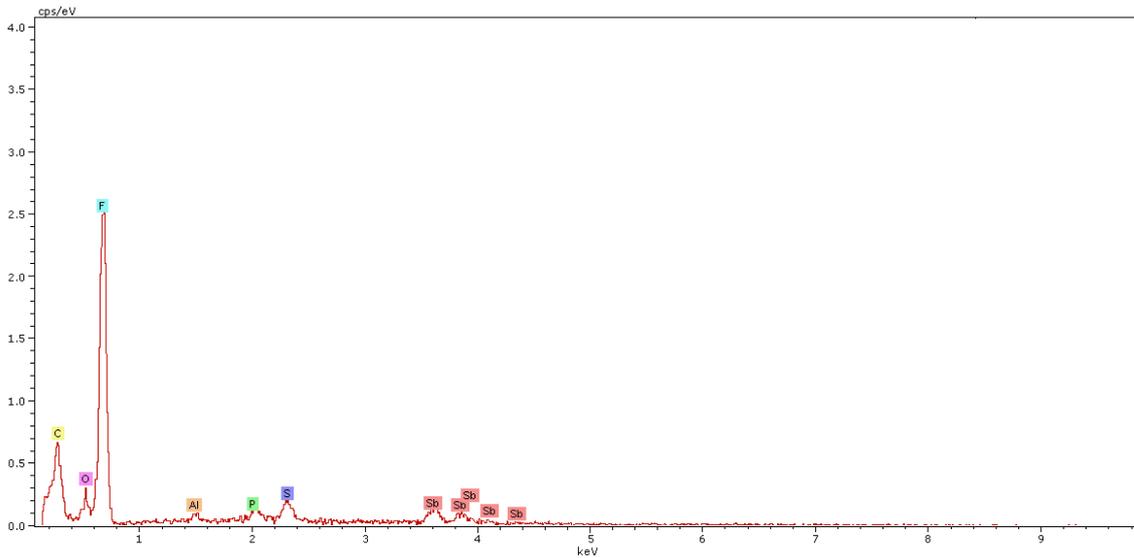


Figure 3 : Pointé d’analyse en FEG sur la matrice polymère (zone sombre de la figure 2)

Dans la matrice polymère, on retrouve les éléments chimiques de l’ensemble des éléments présents dans la membrane composite à savoir le fluor, l’oxygène, le carbone et l’antimoine.

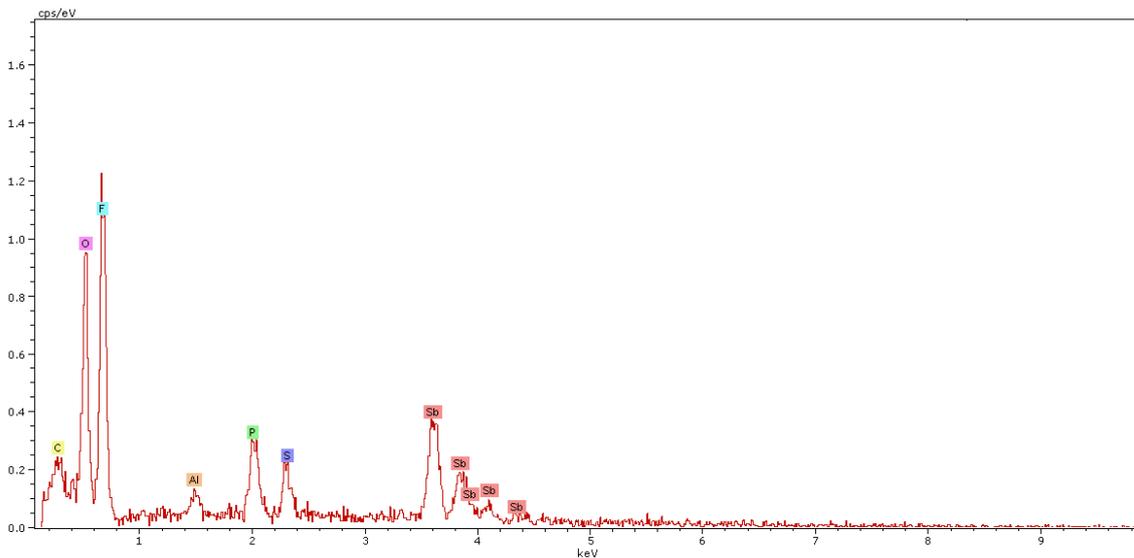


Figure 4 : Pointé d’analyse en FEG sur les zones blanches de la figure 2

Dans l'analyse centrée sur les zones blanches de l'image, on retrouve de l'antimoine avec des pics d'absorption plus importants que dans la matrice confirmant la présence de l'acide phosphoantimonique.

Il est important de noter qu'au-delà de 5% H1, la rugosité de la membrane composite augmente progressivement avec le contenu H1. Cette rugosité peut être attribuée à une agrégation partielle des particules H1, qui doit évidemment être favorisée à fort taux de H1.

III. Mesures de conductivité

Afin de mettre en relief l'influence de la charge H1 sur la conductivité à travers sa contribution à la conductivité protonique grâce à son caractère acide, les mesures de conductivité des différentes membranes composites contenant différents pourcentages massique en H1 (5%, 10 %, 15%, 20%) ont été effectuées dans une gamme de température allant de 20° C jusqu' à 90° C.

Par rapport à la plupart des charges par exemple la silice, les argiles, l'oxyde de titane, qui ont été mélangés à des ionomères comme le Nafion®, l'acide phosphoantimonique est un acide inorganique fort. En effet, compte tenu de l'électronégativité de l'antimoine, l'acidité de H1 doit être plus forte que la première acidité de l'acide phosphorique. Ainsi, en plus de sa fonction de renforcement, l'acide phosphoantimonique pourrait avoir deux autres contributions : la première en tant que fournisseur de protons et la deuxième en tant que contributeur à l'humidification de la membrane. Cependant, bien que H1 présente des conductivités protoniques spécifiques 3 mS (à 20 ° C et 95% HR) [1], la dissociation des fonctions acides H1 est probablement plus faible que celle des acides perfluorosulfonique Nafion® dont le Pka est égale à (-6) d'après Y Yang and al [8-10]. Par conséquent, la conductivité des membranes Nafion® composites doit soit bénéficier de l'addition des deux types de fonctions acides soit baisser suite à la dilution des fonctions les plus acides dans les membranes.

Il est connu que les fortes conductivités de Nafion® sont conditionnées par la nanostructuration des membranes. La morphologie de la membrane, à son tour, est impactée par la méthode d'élaboration.

Il est important de souligner qu'en raison des conductivités élevées de membranes Nafion® humidifiées, ce qui induit des impédances très faibles, il est difficile d'obtenir des conductivités précises et reproductibles. Ainsi, un écart de conductivité de 1000% a été

signalé dans une analyse bibliographique des données publiées [11] réalisée sur une membrane Nafion® commerciale, mesurée dans les mêmes conditions de température et d'humidité relative (HR). Ainsi, pour pouvoir comparer les conductivités des membranes, plusieurs mesures successives ont été réalisées avec une erreur systématique inférieure à 15%.

III.1. Conductivité à 95% HR

Dans un premier temps les mesures ont été effectuées à 95%HR (Figure 5).

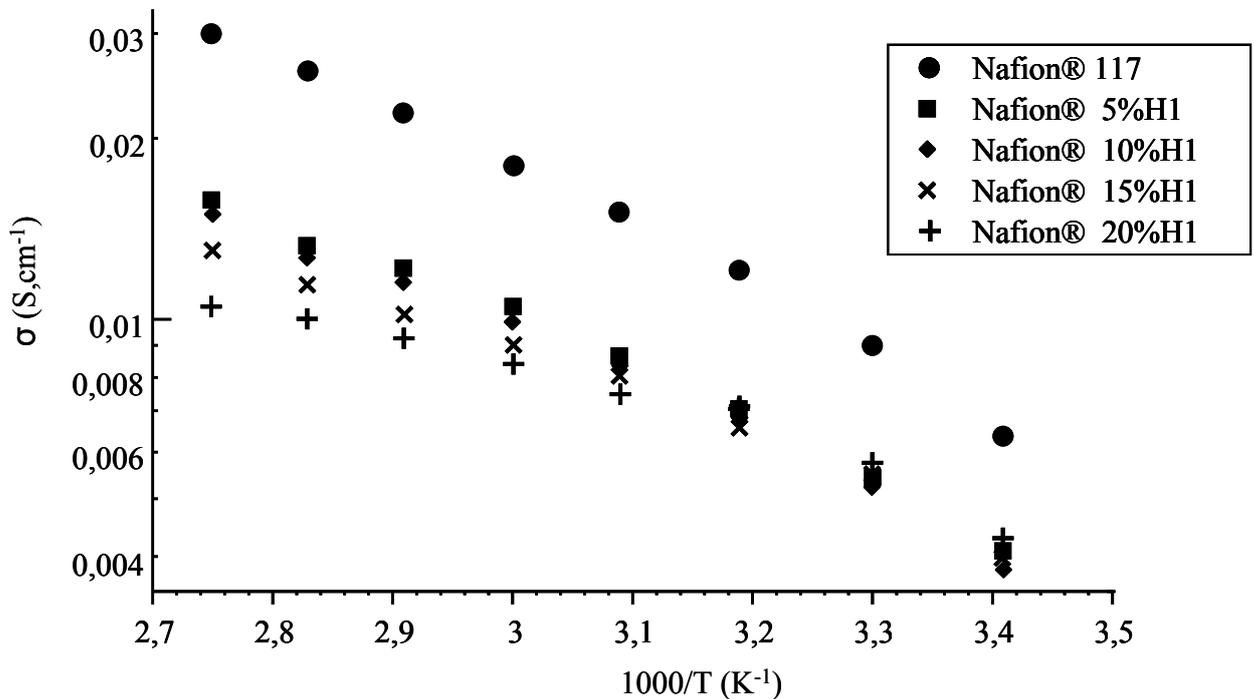


Figure 5 : Conductivité en fonction de la température du Nafion® DuPont 117 et des membranes composite à différents pourcentages de H1 à 95 %RH

On observe que la conductivité des différentes membranes composites à 95% HR est inférieure à celle mesurée pour le Nafion®. Par exemple, à 20° C, la membrane Nafion® présente une conductivité égale $6,4 \cdot 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ alors que celle des membranes composites 10%H1 est de $3,8 \cdot 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$. De même, à 90° C, $3 \cdot 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ sont mesurées pour la membrane Nafion® alors que la membrane composite à 10%H1 présente une conductivité de $1,5 \cdot 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$.

Cette plus faible conductivité provient probablement soit d'une perte de nanostructuration de la matrice polymère et donc d'une tortuosité plus conséquente soit d'une dilution des fragments d'acide perfluorosulfonique ou encore d'une combinaison des deux.

De plus, dans toute la gamme de température explorée, la conductivité est très peu dépendante de la teneur en H1. Ceci montre que la conductivité intrinsèque de H1 compense la dilution des fonctions acides du Nafion®.

Nous avons tenté de déterminer l'énergie d'activation liée au processus de conduction protonique pour toutes les membranes composites et c'est la loi VTF qui permet le meilleur ajustement des conductivités.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{B}{k(T - T_0)}\right) \quad \text{Eq 1}$$

B correspond à l'énergie de pseudo-activation qui doit être la plus faible possible pour une meilleure conductivité.

T_0 est la température idéale de transition vitreuse qui correspond à la température théorique où s'annule le volume libre. Cette valeur non mesurable est empiriquement estimée à de $T_g - 50$ pour les polymères et doit être la plus basse possible pour assurer une bonne mobilité des ions.

σ_0 est le facteur pré-exponentiel qui est corrélé à une concentration en ions libres et à une mobilité des ions élevée. Il doit être le plus élevé possible [12].

Le fait que les membranes composites suivent une loi VTF est en accord avec les travaux de Choi et al.[13] qui a démontré l'influence de l'humidité sur le processus de conduction privilégié du Nafion®. A haute humidité, le processus de conduction est véhiculaire tandis qu'à plus faible taux d'humidité, la conductivité obéit à une loi Arrhénienne en relation avec un processus de conduction par saut de proton.

Pour nos membranes, il ressort que T_0 est indépendant du taux de H1 ($220 \text{ K} \pm 20$). Il faut noter que cette valeur de transition vitreuse idéale est très inférieure à celle du Nafion® (391 K). Cette dernière valeur étant déterminée pour une membrane sèche, on peut suggérer que, suite à l'humidification, l'eau présente dans le Nafion® joue le rôle de plastifiant contribuant à la diminution de T_0 [14, 15].

Concernant l'énergie de pseudo-activation, elle décroît avec la quantité de H1, montrant que H1 grâce à son affinité vis-à-vis de l'eau permet probablement une meilleure hydratation du Nafion® et donc une conductivité protonique plus aisée.

En revanche, il faut remarquer que le facteur pré-exponentiel décroît aussi avec la proportion de H1. Ce terme illustrant la mobilité des espèces ioniques, il est probable que la présence de H1 apporte une forme de tortuosité dans la membrane contribuant à la diminution de ce facteur.

Il faut noter que les variations de B et de σ_0 en fonction du taux de H1 décrivent une évolution antagoniste. Il est donc probable que l'influence du taux de H1 vis-à-vis des performances des membranes en pile à combustible passe par une valeur maximale.

Tableau 1 : Paramètres B et σ_0 déterminés par ajustement des valeurs de conductivité selon une loi VTF.

%H1	5	10	15	20
B (kJ.mol ⁻¹)	2,61	1,95	1,58	0,64
σ_0 (S.cm ⁻¹)	0,10	0,07	0,05	0,02

III.2. Conductivité à 60% HR

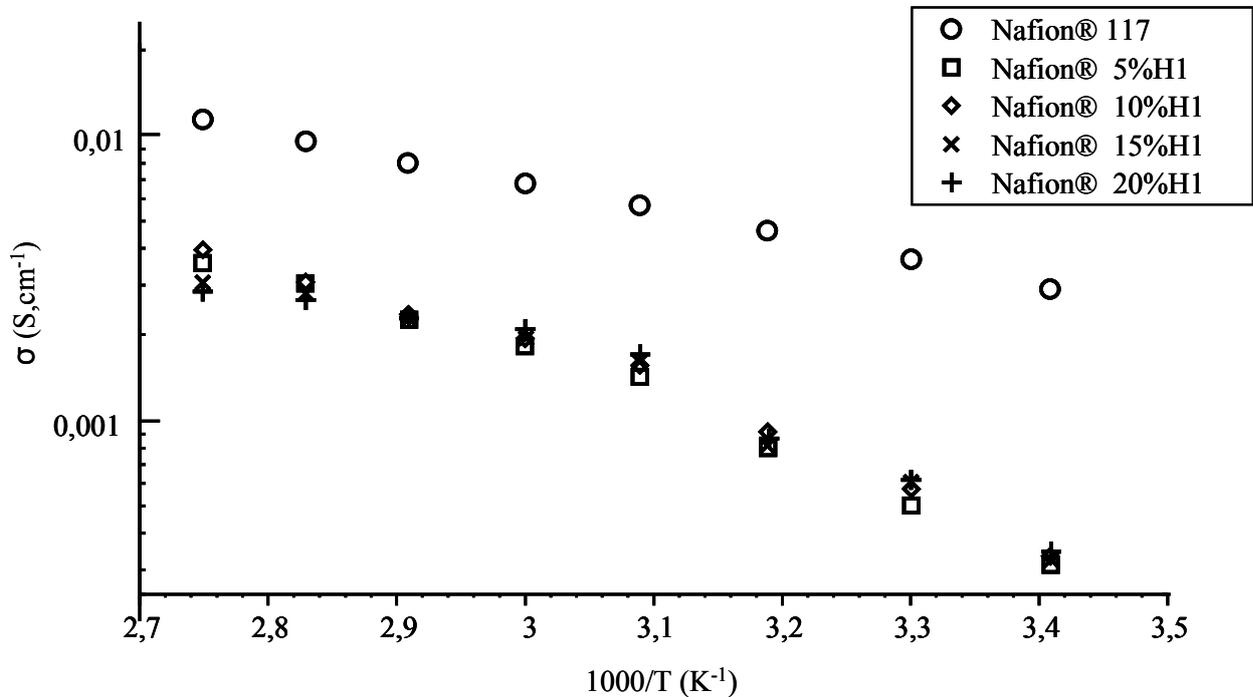


Figure 6 : Conductivité du Nafion® et des membranes composite en fonction de la température à différents pourcentages de H1 (5%, 10%, 15% et 20%) à 60 %RH.

A 60% HR, on observe le même phénomène qu'à 95%HR à savoir que la membrane Nafion® présente les meilleures conductivités (Fig. 6). En effet, à 20° C et 60% HR, la membrane Nafion® a une conductivité de $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ alors que la membrane composite 10%H1 présente une conductivité de $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. A 90° C, la membrane Nafion® a une conductivité de $1,14 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ alors que la membrane composite 10%H1 présente une conductivité de $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$.

Il faut remarquer que les valeurs de σ (figure 6) sont significativement plus faibles que celles mesurées à 95%HR. En effet, alors que la conductivité du Nafion® ne décroît que d'un facteur 2 en diminuant l'humidité relative, l'impact de ce paramètre sur la conductivité des membranes composites est plus élevé puisqu'une diminution d'un facteur proche de 5 est observée. Ceci montre que H1, compte tenu de son affinité avec l'eau [1], joue le rôle de desséchant à faible taux d'humidité, tandis qu'à 95% HR, il pourrait constituer une réserve d'eau permettant une hydratation du Nafion®. Dans ce contexte nous avons déterminé l'influence de la présence de H1 vis-à-vis de la rétention d'eau des membranes. Ceci a été déterminé par pesée des membranes plongées dans l'eau distillée à température ambiante.

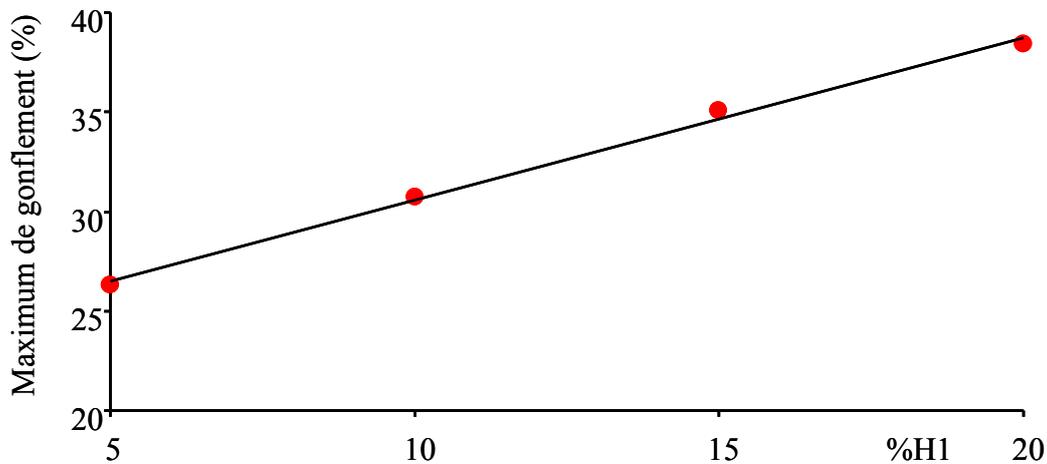


Figure 7 : Evolution de la prise en eau en fonction du pourcentage de H1 dans la membrane

On remarque que la prise en eau des membranes est parfaitement corrélée à la quantité de H1, plus cette quantité est élevée plus la rétention d'eau est forte (Fig. 7).

Ceci montre bien que la présence de H1 ne modifie pas l'aptitude du Nafion® à capter l'eau.

Ce comportement linéaire de prise en eau selon %H1 est probablement dû à la relative faible quantité de H1 dans la membrane. Il est probable qu'en présence d'un fort taux de H1, l'acide minéral perturberait l'affinité du Nafion® vis-à-vis de l'eau.

Cette courbe permet de déterminer le nombre de molécules d'eau captées par H1. La valeur moyenne déterminée est de 16 molécules d'eau par molécule de H1 ce qui est en relative bonne corrélation avec Piffard et al. [1] qui a montré qu'à 98% HR 10 molécules d'eau sont prises par mole de H1.

Par ailleurs, il faut ajouter que la prise d'eau des membranes est relativement rapide : après 10 minutes de séjour dans l'eau, la masse des membranes est stable.

De même en portant les membranes humidifiées à haute température (90°C), le dessèchement s'effectue sur des temps également courts (4 minutes) montrant que cette humidification est réversible.

IV. Caractérisation en pile

Durant les tests en pile, les effets de la température, de l'humidification des gaz à l'anode et à la cathode et du taux de H1 sont étudiés. Toutes les membranes composites à base de H1 ont une épaisseur de 75 ± 5 microns.

En préambule, il faut noter que, comme attendu, les courbes présentent une allure caractéristique, comme détaillé dans la partie expérimentale, avec trois zones successives : à haut potentiel, le transfert de charge ; à bas potentiel, le transfert de matière et à potentiel intermédiaire, la chute ohmique de l'AME.

De plus la gamme de température exploitable dépend de la quantité de H1 dans la membrane ainsi que du taux d'humidité des gaz.

IV.1. En gaz secs

Cette étude constitue une étude de référence qui nous permettra de vérifier l'influence des taux d'hydratation des gaz. Par ailleurs, il faut noter que ces conditions opératoires (gaz secs) sont très peu étudiées.

IV.1.1. Membrane composite Nafion 5%H1

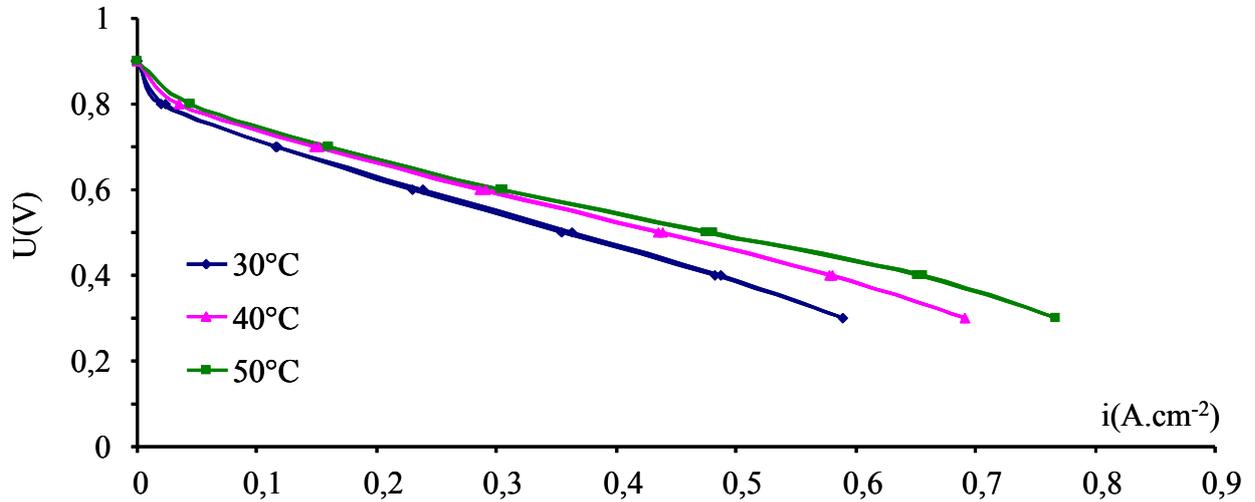


Figure 8 : Courbes de polarisation de la membrane composite 5%H1 en gaz secs à différentes températures

En accord avec les mesures de conductivité, les performances des membranes s’améliorent avec la température comme résumé dans le tableau 2.

Tableau 2 : Densités de courant à 0,6V et 0,3V à différentes températures en gaz secs pour la membrane composite 5%H1

U (V)	30°C i (A.cm ⁻²)	40°C i (A.cm ⁻²)	50°C i (A.cm ⁻²)
0,6	0,23	0,29	0,3
0,3	0,59	0,69	0,71

Puis au delà de 50°C, les performances chutent. Cette chute est probablement due à l’assèchement de la membrane ce qui induit une augmentation significative de la résistance de l’AME. Ceci montre que, l’eau produite en fonctionnement, du fait du flux continu de gaz, ne permet pas de maintenir une quantité d’eau dans le composite pour assurer une conductivité protonique suffisante. Ceci est en parfait accord avec la diminution de la conduction des membranes en fonction du taux d’humidité.

Il est possible d'estimer la résistance (et donc la conductivité) globale de l'AME en mesurant la pente de U/I dans la partie ohmique des courbes. 0,82 et 0,61 Ohm sont déterminés pour 30° et 50°C. Compte tenu que les épaisseurs de membranes sont 75 μm , la conductivité globale (épaisseur/résistance) peut être estimée proche de 10 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ en parfait accord avec la conductivité déterminée précédemment, on a arbitrairement supposé que la résistance interne ne dépend que de la membrane, (7 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 40°C et 95%RH). Ceci montre d'une part que la production d'eau à la cathode permet étonnamment d'atteindre à cette température une humidification de la membrane analogue à celle sous 95% HR et que la résistance d'interface peut donc être considérée comme négligeable comparativement à celle relative de la membrane.

IV.1.2. Membrane composite Nafion de 10% à 20%H1

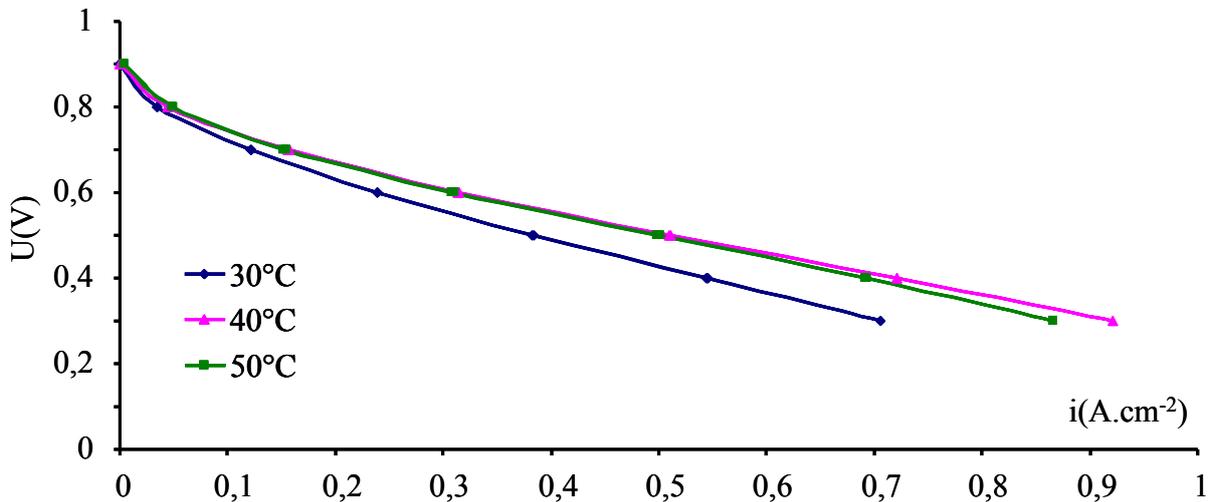


Figure 9 : Courbes de polarisation de la membrane composite 10%H1 en gaz secs à différentes températures

L'augmentation de la quantité de H1 ne permet pas d'améliorer les performances de la cellule (Fig. 9). Le comportement de la membrane en présence de 10% de H1 est sensiblement équivalent à celui obtenu pour 5% de H1, tandis que pour 15 et 20% de H1 dès 40° C les performances diminuent fortement. Ceci montrent que dans ces conditions, l'acide minéral compte tenu de son affinité pour l'eau, joue le rôle de desséchant dans la matrice. L'eau produite durant le fonctionnement de la cellule est alors captée par H1[1].

Pour des faibles taux de H1 (5% et 10%) les résistances mesurées, comme les conductivités déterminées sont du même ordre de grandeur que précédemment. Ceci explique la faible influence du taux de H1 sur les performances des piles.

Concernant les forts taux de H1 la perte significative des performances peut être due à plusieurs raisons :

- H1 peut jouer le rôle de desséchant contribuant à diminuer dans ces conditions la conductivité de la membrane.
- La rugosité observée par FEG peut également conduire à une augmentation très élevée de la résistance d'interface.

En termes de puissance, on détermine que, dans tous les cas, la puissance maximale est obtenue pour $E \approx 0,4V$. Les meilleures performances semblent être obtenues pour un taux de 10%H1 à 40 et 50° C (Fig. 10).

De plus, la valeur maximale de puissance est supérieure pour la membrane composite par rapport au Nafion® 117. Ainsi à 50° C et 0,4V $P_{10\%H1} = 0,28W.cm^{-2}$ alors que $P_{Nafion\ 117} = 0,224W.cm^{-2}$ à 0,4V (soit un gain de 24%) (Fig. 10). Cet écart surprenant, par rapport aux résultats sur les conductivités, peut être dû à la plus grande épaisseur du Nafion® commercial (180 μm), alors que celles de nos membranes sont de l'ordre de 75 μm , contribuant à augmenter la résistance globale de la pile.

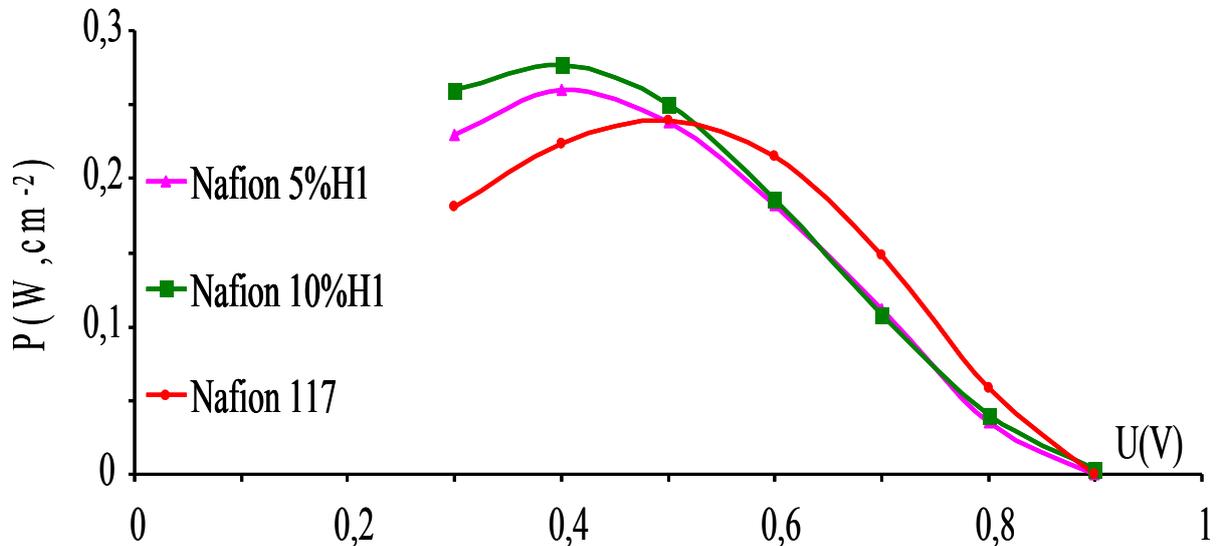


Figure 10 : Comparatif des performances en puissance des membranes composites H1 et de la membrane Nafion® en gaz secs à 50° C

IV.2. En gaz sec à la cathode et 100% HR à l'anode

En vue d'améliorer les performances de ces systèmes, il est crucial d'obtenir un taux d'hydratation suffisamment important pour maintenir une conductivité élevée de la

membrane. Durant son fonctionnement, la cathode grâce à la réduction du dioxygène conduit à la formation d'eau qui peut être utilisée par la membrane pour augmenter la conductivité protonique. Toutefois la présence d'eau est requise dans toute l'épaisseur de la membrane et dans les couches actives et il est donc peu probable que l'eau produite ne parvienne pas à pénétrer dans toute la profondeur de cette membrane et sur l'anode. Dans ces conditions dans un premier temps, nous avons hydraté uniquement l'hydrogène (côté anode) tout en maintenant le même rapport H_2/O_2 .

Dans un premier temps, en comparant les résultats obtenus avec ceux mettant en jeu des gaz sec, il est démontré que l'humidification des gaz du coté de la cathode est bénéfique pour la membrane composite 5%H1 (Fig. 11).

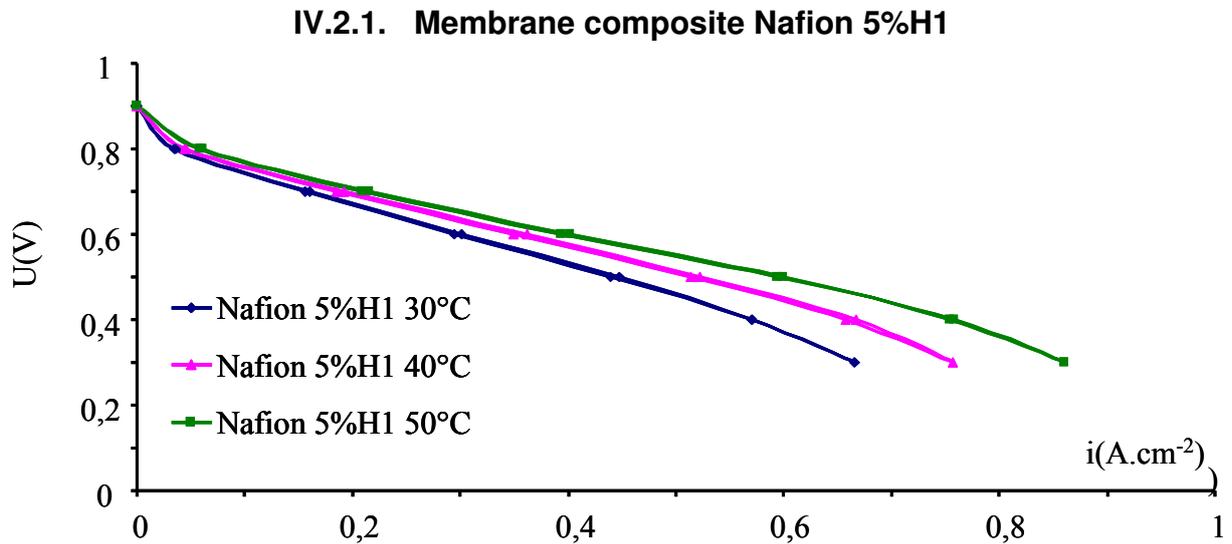


Figure 11 : Courbes de polarisation de la membrane composite 5%H1 à 100% HR à l'anode et gaz secs à la cathode à différentes températures

Elle permet d'améliorer les performances en densité de courant de celle-ci que ce soit à 0,6V ou à 0,3V, avec un gain de l'ordre de 25%. Ceci met en relief l'importance de l'humidification pour la conductivité protonique de la membrane ainsi que le rôle joué par la charge dans l'optimisation de cette conductivité (tableau 3)

Tableau 3 : densité de courant à 0,6V et 0,3V à différentes températures à 100%HR à l’anode et en gaz secs à la cathode pour la membrane composite 5%H1.

U(V)	30° C		40° C		50° C	
	i (A/cm ²)		i (A/cm ²)		i (A/cm ²)	
	0%Anode	100%Anode	0%Anode	100%Anode	0%Anode	100%Anode
0,6	0,23	0,29	0,29	0,35	0,29	0,39
0,3	0,59	0,66	0,69	0,75	0,69	0,86

Toutefois, cette humidification du dihydrogène ne permet pas d’explorer une plus grande gamme de température que celles évoquées en gaz secs puisque comme précédemment dès 50° C les performances des piles chutent fortement.

Concernant les mesures de résistances mesurées (0,7 Ω à 30° C et 0,55 Ω à 50° C), comme attendu, elles sont plus faibles qu’en utilisant les gaz secs ce qui est en bonne corrélation avec une conductivité améliorée dans des conditions d’humidification plus importantes.

IV.2.2. Membrane composite Nafion 10% à 20%H1

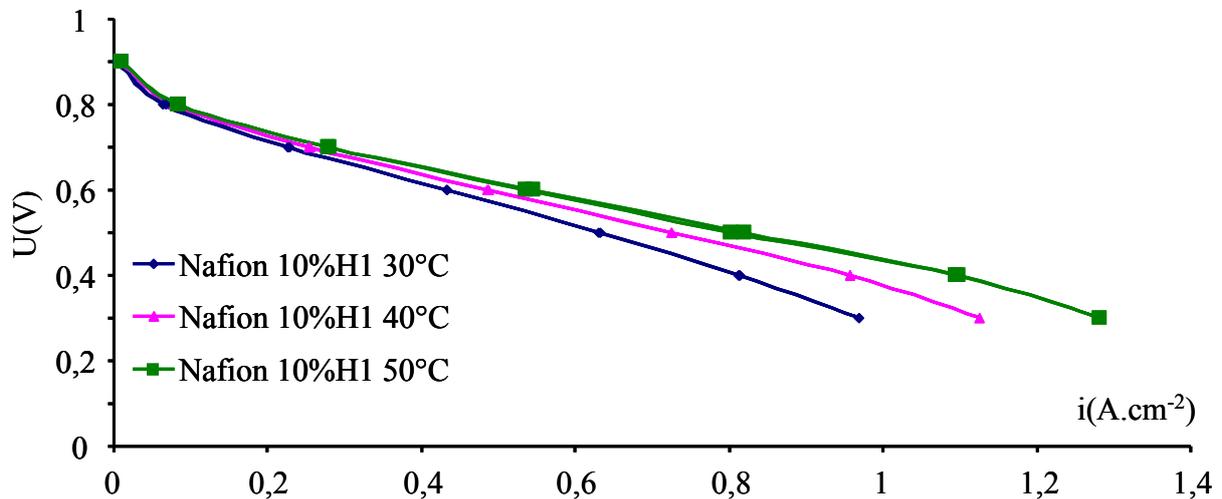


Figure 12 : Courbes de polarisation de la membrane composite 10%H1 à 100% HR à l’anode et gaz secs à la cathode à différentes températures

Comme pour les gaz secs les membranes à 15% et 20% H1 présentent des performances très faibles comme évoqué précédemment ceci peut être dû à la forte rugosité des membranes et au caractère desséchant de H1.

Concernant la comparaison des membranes 5% et 10%, on relève que l'augmentation du taux de H1 permet d'augmenter significativement les performances des piles d'un facteur de l'ordre de 1,5 (tableau 4).

Ce résultat est confirmé par la contribution ohmique des AME pour les membranes à 5% et 10%H1 qui montre que la résistance décroît avec le taux de H1 (par exemple $R= 0,37\Omega$ à 50°C pour 10%H1 et $R= 0,54\Omega$ à 50°C pour 5%H1) alors que les mesures de conductivité ont montré que ces deux membranes présentent des valeurs similaires.

Toutefois, nous avons démontré que l'affinité de l'eau des membranes est corrélée à la quantité de H1. Ainsi, il est probable qu'à faible température, l'hydratation de H_2 et la production électrochimique d'eau permettent d'hydrater fortement les particules de H1 conduisant localement à une humidification relativement très élevée (plus élevée que celle fixée pendant les mesures de conductivité). Ceci pourrait permettre d'expliquer l'augmentation des performances avec H1.

Toutefois, à plus haute température, l'hydratation de H1 est moins forte expliquant la perte de performance des piles à plus de 50°C .

Tableau 4 : Comparatif des densités de courant des membranes composites 5% et 10%H1 à différentes températures

	30° C		50° C	
	i (A/cm ²)		i (A/cm ²)	
Taux de H1	5%	10%	5%	10%
0,6V	0,29	0,43	0,39	0,53
0,3V	0,66	0,97	0,56	1,28

La puissance est évidemment également augmentée, le potentiel optimal est de 0,4V comme précédemment avec des puissances de l'ordre de $0,4\text{-}0,45\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour 10%H1 à 40°C et 50°C respectivement (Figure 13).

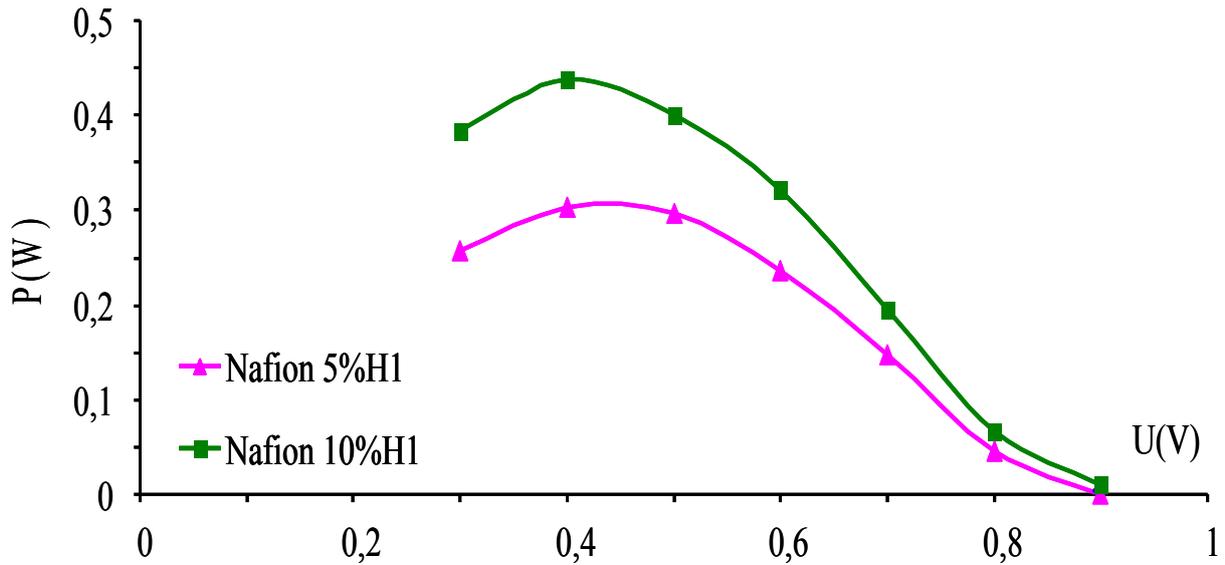


Figure 13 : Courbes de puissance des membranes composite à 100% HR à l'anode et gaz secs à la cathode à 50° C

La comparaison de ces membranes avec la membrane Nafion® 117 montre à nouveau que les puissances obtenues avec nos membranes composites (plus précisément celles à 10%H1) sont bien meilleures que celles mesurée avec le Nafion® 117.

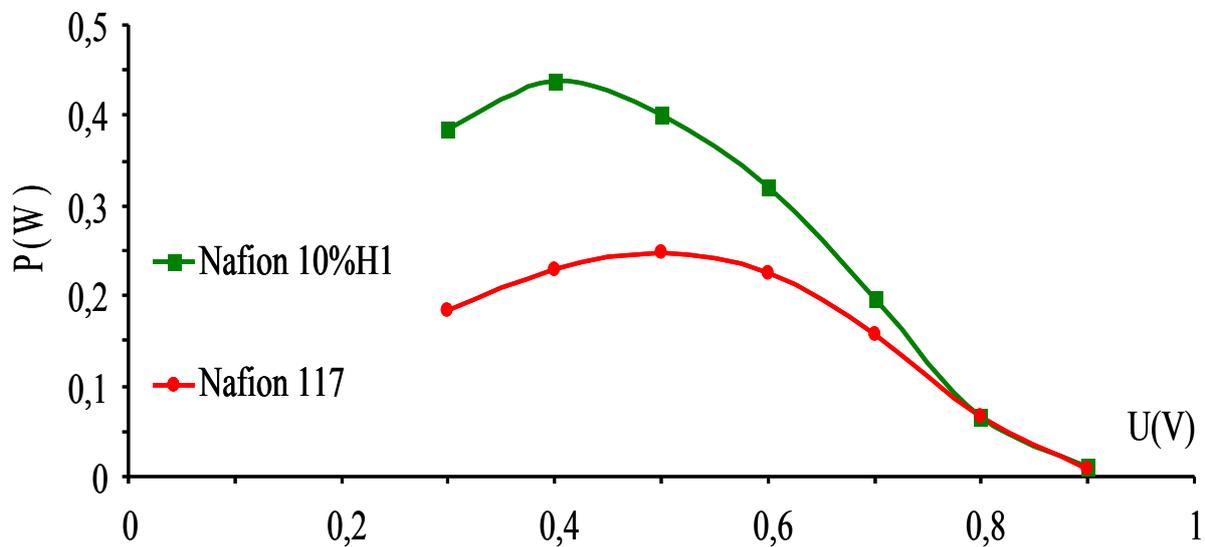


Figure 14 : Comparatif des performances en puissance de la membrane composite 10%H1 et de la membrane Nafion® 117 à 100%HR à l'anode et en gaz secs à la cathode à 50° C

Cette amélioration est bien plus nette de l'ordre 91%, à 0,4V que celle observée en utilisant les gaz secs, qui n'est que de 24%, à 0,4V.

IV.3. Gaz à 100% HR à l'anode et 30%HR à la cathode

L'humidification de H₂ a contribué à l'augmentation des performances de nos systèmes. Il est probable que l'amélioration de ces performances soit due à une humidification globale de la membrane insuffisante dans les conditions précédentes. Dans ce contexte, l'influence de différents taux d'humidification d'O₂ a été étudiée.

La première conséquence de l'hydratation d'O₂ est que la gamme de température de fonctionnement de nos piles a significativement augmenté.

A 5% et 10%H1, de bonnes performances sont obtenues jusqu'à 80° C tandis qu'à 15% et 20%H1 les températures maximales de fonctionnement sont respectivement de 60 et 50° C. Ceci est dû à une dilution très importante à fort taux de H1 mais aussi à une rétention d'eau plus importante de charge présente à fort pourcentage.

IV.3.1. Membrane composite Nafion 5%H1

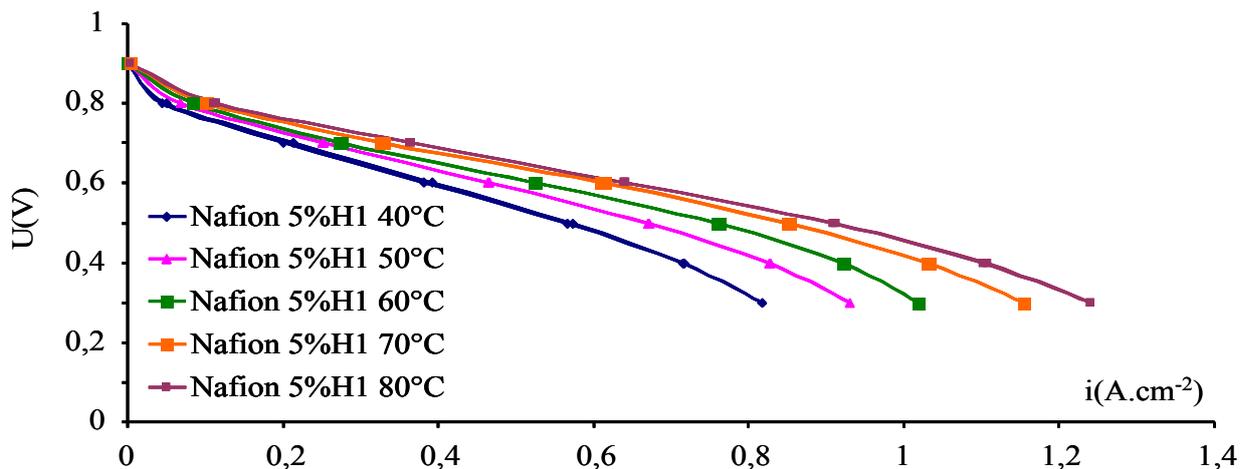


Figure 15 : Courbes de polarisation de la membrane composite 5%H1 à 100%HR à l'anode et 30%HR à la cathode à différentes températures

Pour 5% H1, on remarque que les performances sont directement corrélées à la température puisque par exemple à 0,3V à 40°C la densité de courant mesurée est de 0,82 A.cm⁻², pour augmenter régulièrement jusqu'à 1,24 A.cm⁻² à 80°C (Fig. 15) (Tableau 5).

Tableau 5 : Densités de courant à 0.6V et 0.3V à différentes températures à 100%HR à l'anode et à 30%HR à la cathode pour la membrane composite 5%H1.

U(V)	40° C i (A/cm ²)	60° C i (A/cm ²)	80° C i (A/cm ²)
0,6	0,38	0,53	0,64
0,3	0,82	1,02	1,24

De plus pour une température donnée, on observe que les performances sont fortement dépendantes du taux de H1 (tableau 6).

Tableau 6 : Comparatif des densités de courant des membranes composites H1 à 50°C à 100%HR à l'anode et 30%HR à la cathode

U(V)	5%H1 i (A/cm ²)	10%H1 i (A/cm ²)	15%H1 i (A/cm ²)	20%H1 i (A/cm ²)
0,6	0,47	0,61	0,13	0,12
0,3	0,93	1,33	0,29	0,25

Le tableau 6 démontre qu'à faible taux de H1 (5 à 10%) l'augmentation de la proportion de H1 permet d'améliorer les performances des systèmes. Ce résultat est parfaitement cohérent avec les mesures effectuées à plus faible taux d'humidification des gaz.

En présence de quantités plus importantes de H1 les performances décroissent fortement s'expliquant probablement par un mauvais contact entre les électrodes et la membrane dû à la rugosité de la membrane, un gonflement trop important de la membrane qui induit une dilution très importante des fonctions superacides du Nafion®.

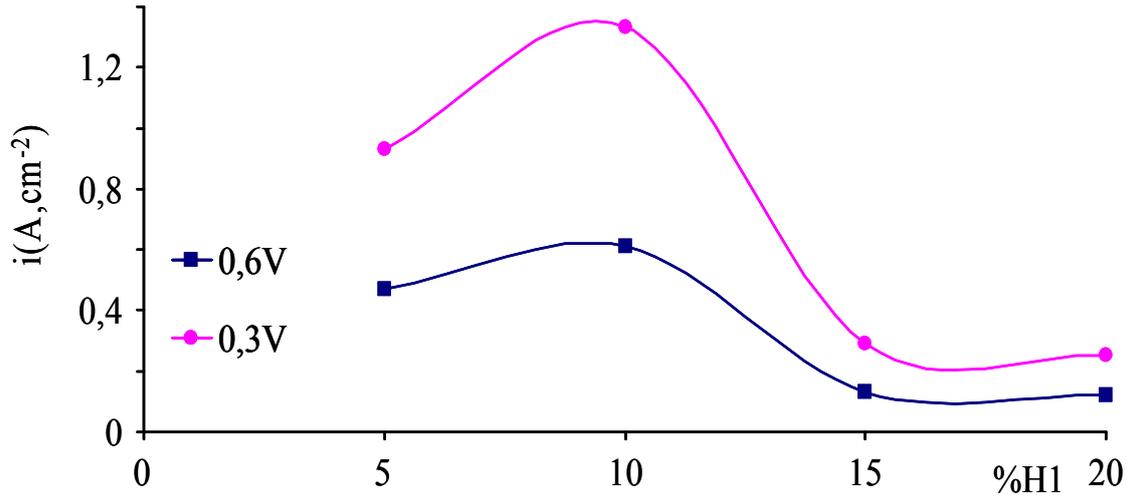


Figure 16 : Comparatif des performances en densité de courant à 0,6V et 0,3V des membranes composites à différents taux de H1 à 50° C et 100%HR à l’anode et 30%HR à la cathode.

En termes de puissance, les meilleurs systèmes sont ceux contenant 5% et 10% en H1. Dans ce cas la puissance maximale est comme précédemment obtenue entre 0,4V et 0,45V.

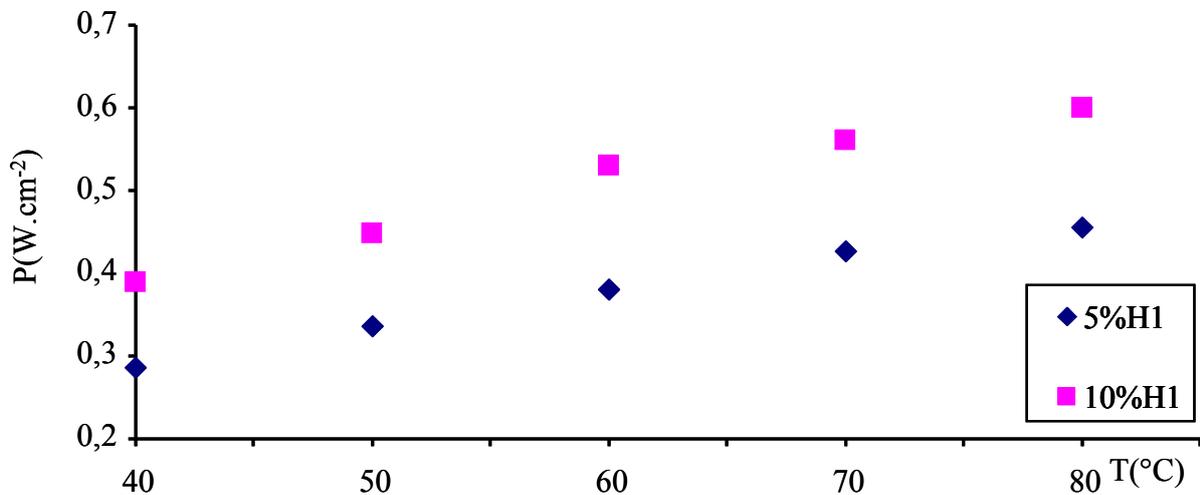


Figure 17 : Comparatif des puissances maximales des membranes composites 5% et 10%H1 à différentes températures et à 100% HR à l’anode et 30% HR à la cathode.

De plus, on remarque que la puissance augmente avec la température puis tend à se stabiliser. Ce comportement est probablement dû à l’augmentation de la température ce qui fait que d’une part les espèces ioniques deviennent plus mobiles et d’autre part la membrane gonfle plus.

A faible température, l'humidification est maintenue ou augmente via l'eau produite à la cathode, en revanche, en augmentant la température et compte tenu du flux de gaz, on diminue le phénomène d'osmose inverse ce qui influe sur l'hydratation de la membrane.

Concernant les comparaisons des performances des membranes composites avec le Nafion® 117, cette comparaison est effectuée à 80°C qui constitue la température optimale de fonctionnement du Nafion® 117 [16] et de la membrane contenant 10%H1.

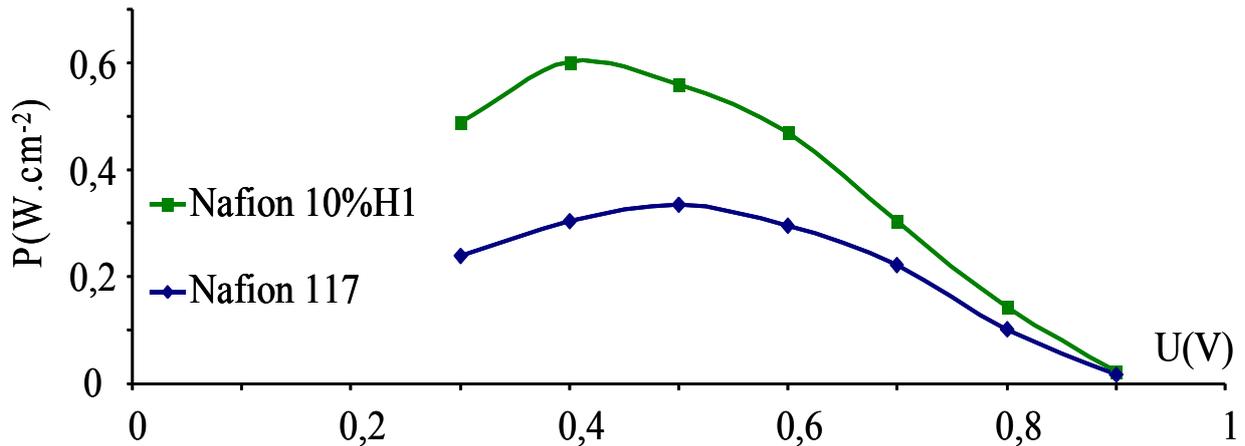


Figure 18 : Comparaison des courbes de puissances des membranes Nafion® 117 et 10%H1 à 80°C et 100%HR à l'anode et 30%HR à la cathode

L'humidification conjointe de H₂ (100%) et O₂ (30%) permet d'augmenter les performances de plus de 80% avec une puissance maximale de 0,6 W.cm⁻² à 0,4V et à 80°C

IV.4. Gaz à 100% HR à l'anode et 50-70% HR à la cathode

Avec l'augmentation de l'humidification de H₂ (50% et 70%HR), la gamme de température pour laquelle les membranes présentent de bonnes performances a été étendue jusqu'à 70° C à 15% et 20% en H1.

IV.4.1. Membrane composite Nafion® 5%H1 à 50% et 70%HR à la cathode

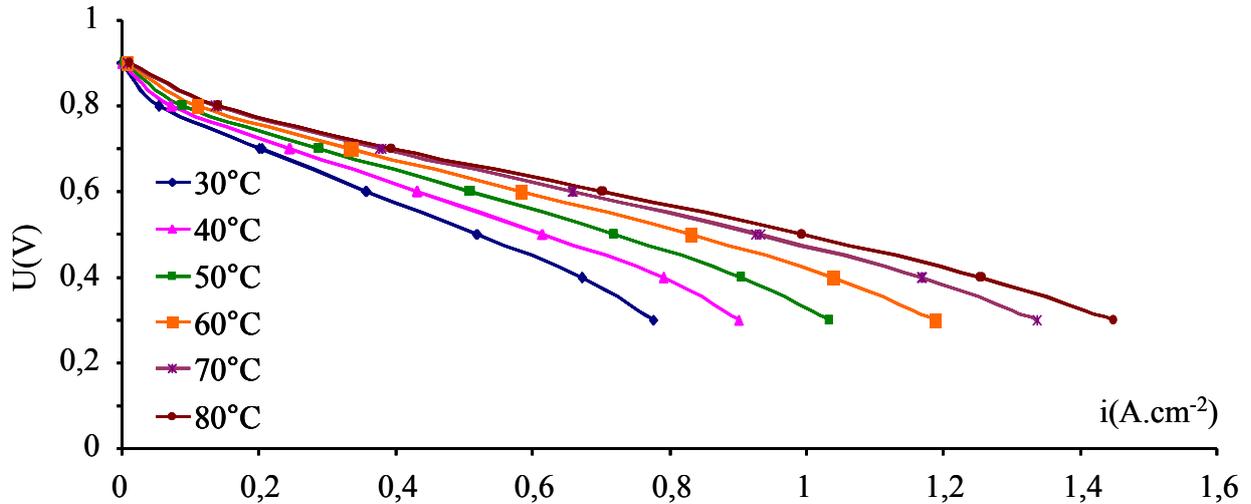


Figure 19 : Courbes de polarisation de la membrane composite 5%H1 à 100%HR à l'anode et 50%HR à la cathode à différentes températures.

L'augmentation de l'humidité du côté cathodique à 50%HR, permet de mettre en évidence l'amélioration des performances de toutes les membranes composites. Ce gain est relativement faible dans le cadre des membranes composites à 5%H1. En effet, la comparaison des densités de courant montre que l'augmentation n'est que de l'ordre de 10%. Par exemple à 80°C et à 0,3V une densité de courant de 1,45 A.cm⁻² est mesurée à 50% HR alors que sous 30% HR cette valeur n'est que de 1,24 A.cm⁻².

Tableau 7 : Densités de courant à 0,6V et 0,3V à différentes températures à 100%HR à l'anode et à 50%HR à la cathode pour la membrane composite 5%H1

U(V)	40° C i (A.cm ⁻²)	60° C i (A.cm ⁻²)	80° C i (A.cm ⁻²)
0,6	0,43	0,58	0,7
0,3	0,9	1,19	1,45

En augmentant l'humidité de O₂ jusqu'à 70%, on remarque que les densités de courant sont similaires à celles obtenues à 50 % HR.

En effet, par exemple, à 0,3V à 80°C les valeurs de densités de courant sont équivalentes (1,44 ± 0,01 A.cm⁻²) (Tableau 8).

Tableau 8: Comparatif des densités de courant à 0,6V et à 0,3V pour la membrane composite 5%H1 pour 50%HR et 70%HR à la cathode

U(V)	30° C i (A/cm ²)	40° C i (A/cm ²)	50° C i (A/cm ²)	60° C i (A/cm ²)	70° C i (A/cm ²)	80° C i (A/cm ²)	90° C i (A/cm ²)
0,6V à 50%HR	0,36	0,43	0,51	0,58	0,66	0,7	-
0,6V à 70%HR	0,39	0,43	0,52	0,58	0,65	0,69	0,68
0,3V à 50%HR	0,78	0,9	1,03	1,19	1,33	1,45	-
0,3V à 70%HR	0,83	0,9	1,07	1,24	1,35	1,44	1,43

IV.4.2. Membrane composite Nafion® 10 à 20%H1 à 50 et 70% HR à la cathode

En ce qui concerne, les membranes à 10% H1, on remarque que l’augmentation du taux d’acide inorganique permet d’améliorer modestement les performances de la PEMFC. Ceci est illustré par les figures 22 et 23 et résumé dans le tableau 9.

De plus, l’augmentation de l’humidification permet d’atteindre des températures de fonctionnement plus élevées à savoir 90° C pour les membranes 5%H1 et 10%H1.

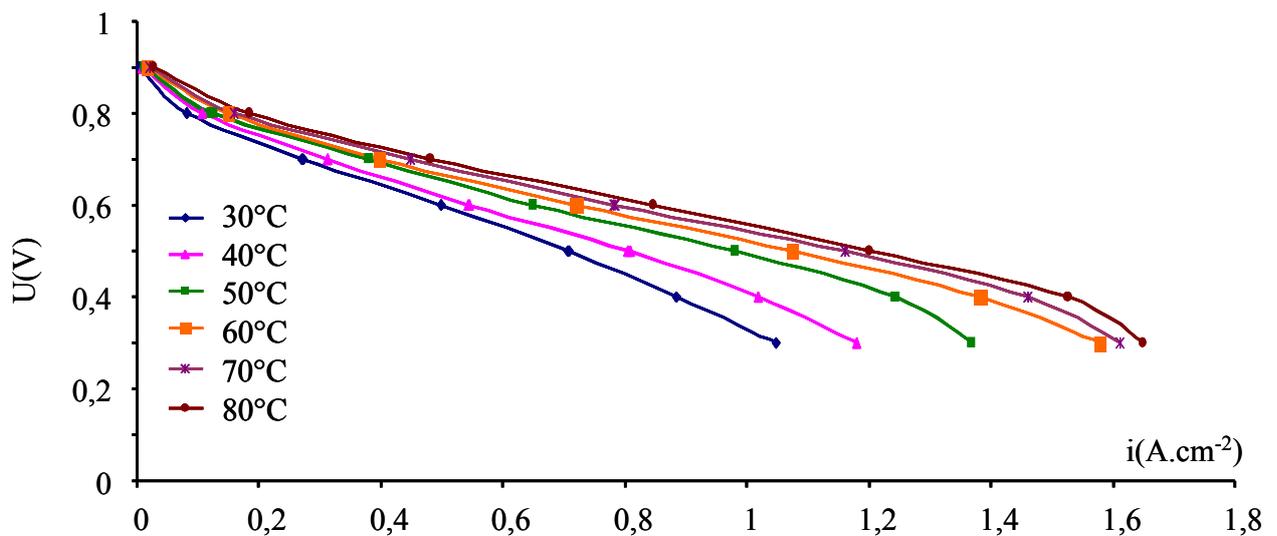


Figure 20 : Courbes de polarisation de la membrane composite 10%H1 à 100%HR à l’anode et 50%HR à la cathode à différentes températures.

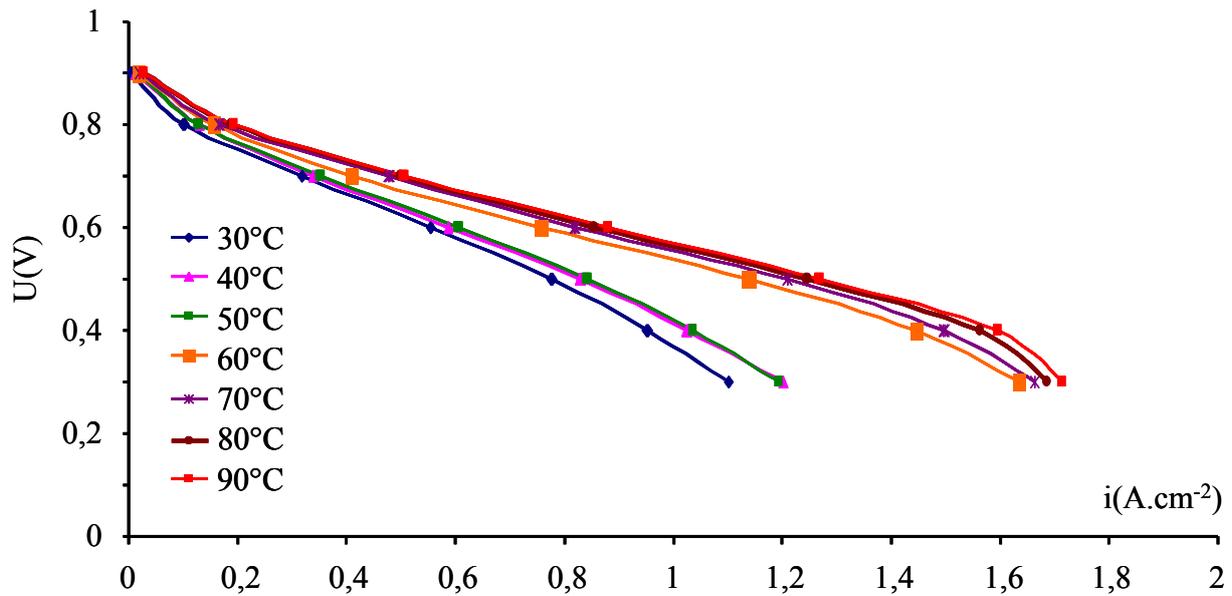


Figure 21 : Courbes de polarisation de la membrane composite 10%H1 à 100%HR à l'anode et 70%HR à la cathode à différentes températures

Tableau 9 : Densités de courant à 0,6V et 0,3V à différentes températures à 100%HR à l'anode et 70%HR à la cathode pour la membrane composite 10%H1

U(V)	30° C i (A.cm ⁻²)	40° C i (A.cm ⁻²)	50° C i (A.cm ⁻²)	60° C i (A.cm ⁻²)	70° C i (A.cm ⁻²)	80° C i (A.cm ⁻²)	90° C i (A.cm ⁻²)
0,6	0,55	0,58	0,61	0,77	0,82	0,86	0,88
0,3	1,1	1,2	1,2	1,64	1,66	1,68	1,71

Pour ce qui est des membranes 15%H1 et 20%H1, on remarque aussi une amélioration des performances par rapport aux conditions d'humidification précédentes et la possibilité de fonctionner à plus haute température à savoir 80° C. Toutefois ces performances sont beaucoup plus faibles que celles obtenues pour des membranes à 5%H1 et 10%H1 comme il a été observé dans des conditions d'hydratation moindres.

Ceci confirme que H1 en trop grande proportion affecte la conductivité protonique soit car il joue le rôle de desséchant dans la membrane soit par la modification significative de la morphologie de la membrane (plus forte tortuosité des domaines ioniques), soit à cause d'une trop grande rugosité des membranes et donc un mauvais contact avec les électrodes, soit à une dilution des fonctions superacides du Nafion® (Fig. 22, 23),

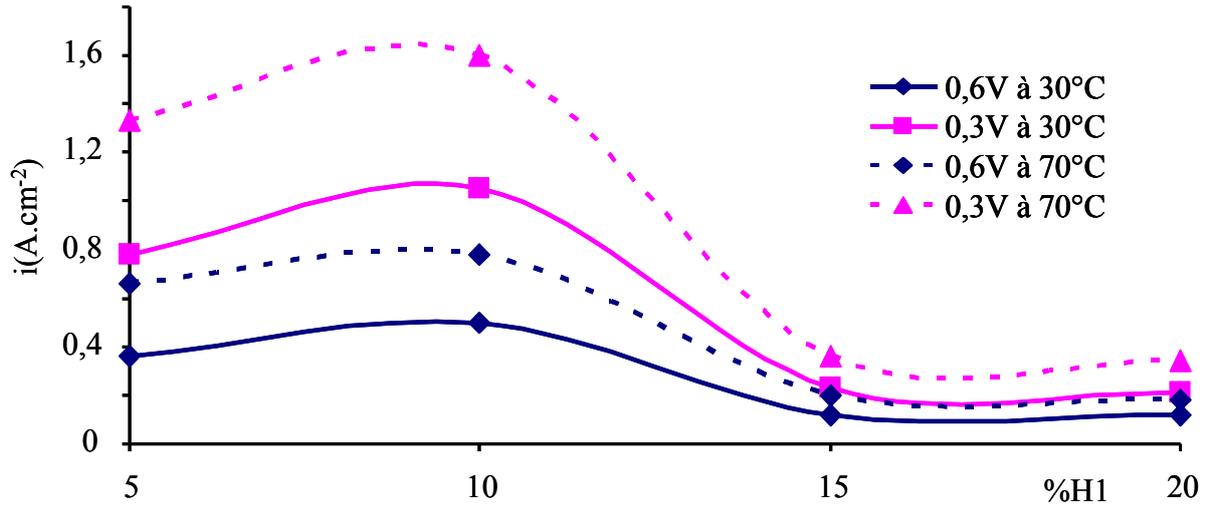


Figure 22: Comparatif des performances en densité de courant des membranes composites à 0,3 et 0,6V à 30° C et 70° C à 100%HR à l’anode et 50%HR à la cathode

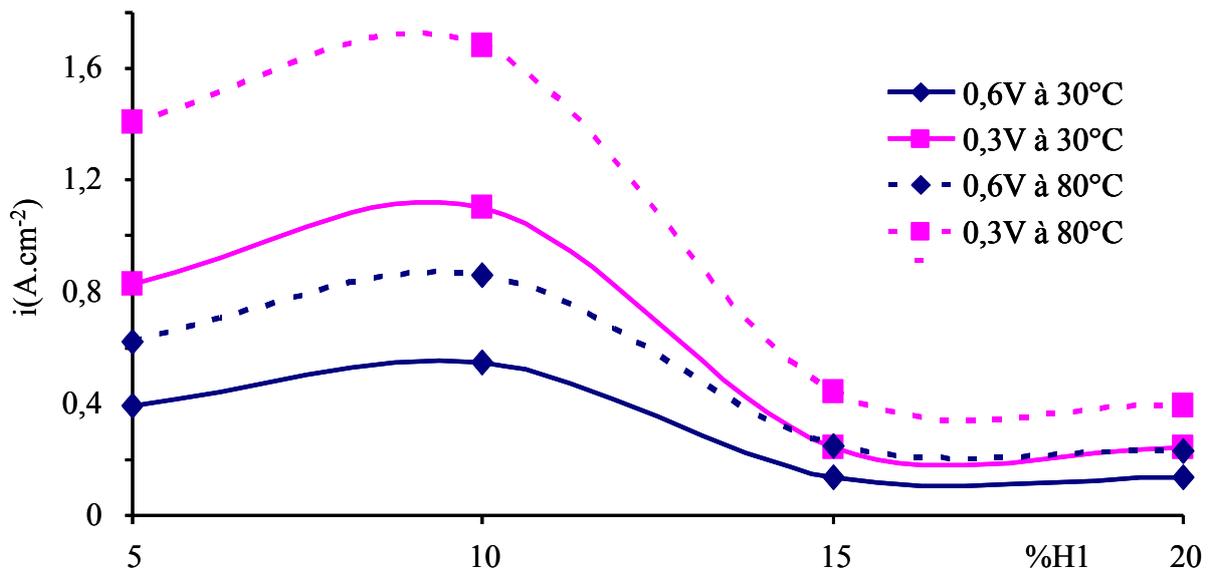


Figure 23 : Comparatif des performances en densité de courant des membranes composites à 0,3 et 0,6V à 30° C et 80° C à 100%HR à l’anode et 70%HR à la cathode.

Pour ce qui est des puissances, les meilleures performances sont obtenues pour les membranes composites 5% et 10%H1 avec des puissances maximales observées à des valeurs de potentiels entre 0,4V et 0,45V (Fig. 24)

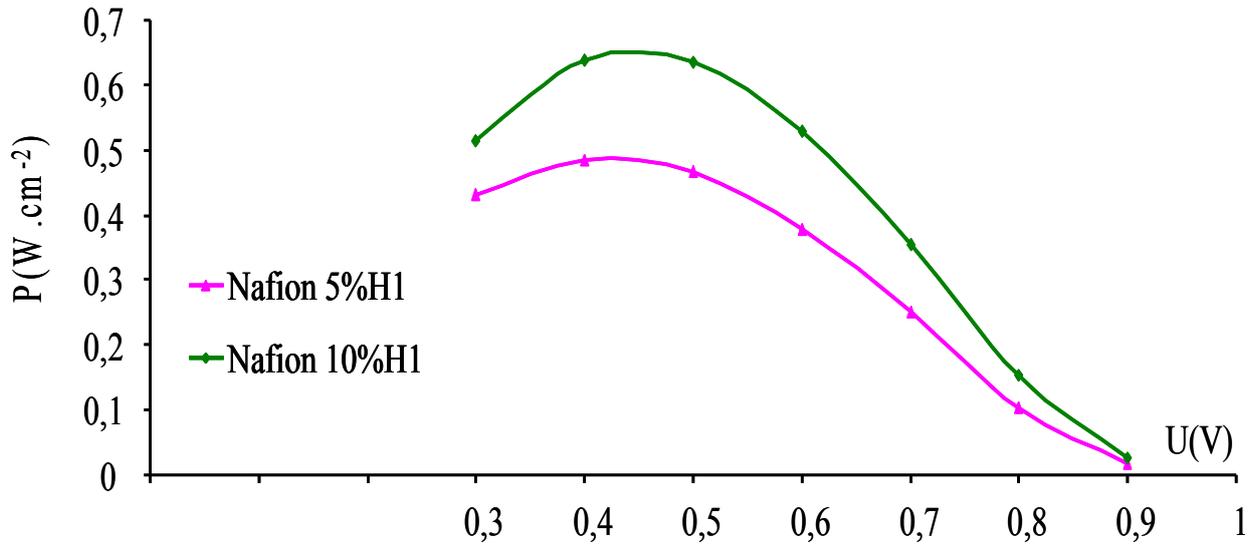


Figure 24 : Comparaison des puissances des différentes membranes composites H1 à 90° C à 100%HR à l'anode et 70%HR à la cathode

En ce qui concerne la comparaison avec le Nafion® 117, celle-ci a été effectuée à 80°C, qui correspond à la température optimale de fonctionnement de la membrane commerciale. Il ressort qu'en présence de 10% de H1, un gain en performance de plus de 50% est mesuré (Fig. 25).

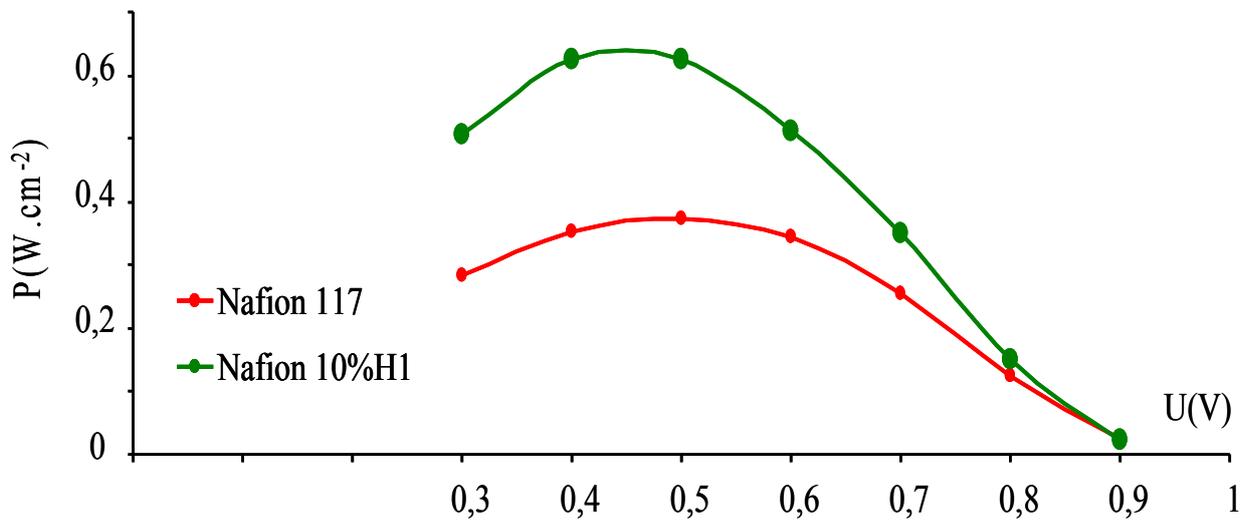


Figure 25 : Comparatif des performances de la membrane composite 10%H1 et de la membrane Nafion® 117 à 100%HR à l'anode et à 70%HR à la cathode à 80°C

IV.5. Gaz à 100% HR à l'anode et 100%HR à la cathode

IV.5.1. Membrane composite Nafion® 5%H1

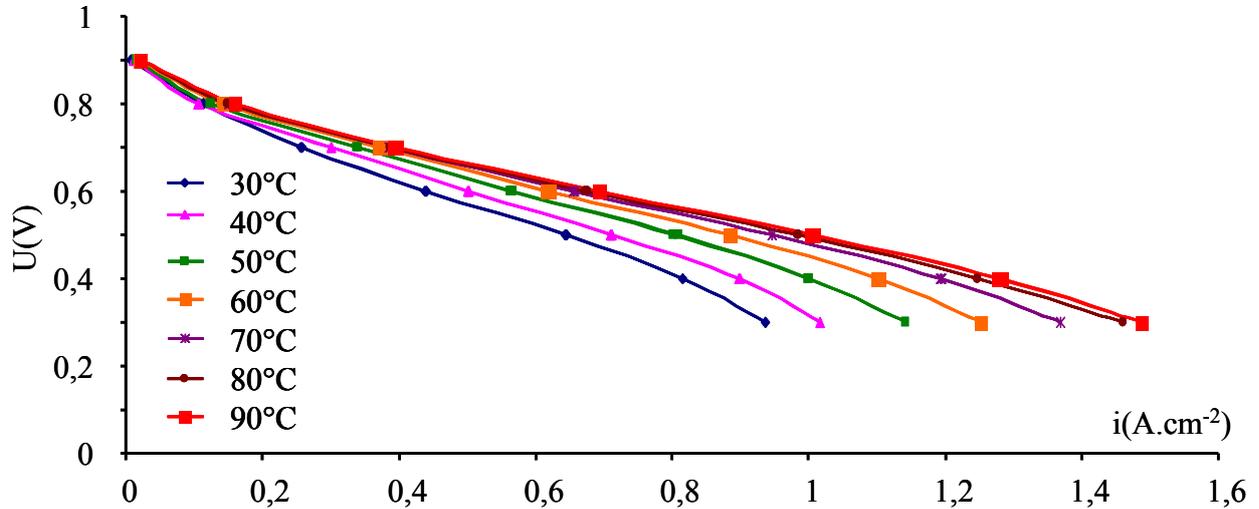


Figure 26 : Courbes de polarisation de la membrane composite 5%H1 à 100%HR à l'anode et 100%HR à la cathode à différentes températures

Pour ce qui est de la membrane composite 5%H1, en gaz humides des deux côtés de la pile, l'AME peut fonctionner jusqu'à 90°C (Fig. 26). En revanche, on remarque que l'augmentation de hydratation de 70% à 100% du côté cathodique n'implique pas d'amélioration des performances de la membrane à 5%. En effet, par exemple, à 0,3V à 80°C, des valeurs de densité de courant similaires sont obtenues (1,46 A.cm⁻²) (Tableau 10).

Tableau 10 : Densités de courant à 0,6V et 0,3V à différentes températures à 100%HR à l'anode et à 100%HR à la cathode pour la membrane composite 5%H1

U(V)	30° C i (A/cm ²)	40° C i (A/cm ²)	50° C i (A/cm ²)	60° C i (A/cm ²)	70° C i (A/cm ²)	80° C i (A/cm ²)	90° C i (A/cm ²)
0,6	0,44	0,5	0,56	0,61	0,65	0,68	0,7
0,3	0,93	1,01	1,14	1,25	1,37	1,46	1,48

L'hydratation de la membrane semble être optimale à partir de l'utilisation de dioxygène avec une HR de 70%. Il faut noter qu'il est nécessaire d'entretenir cette hydratation au cours du fonctionnement de la pile car si on modifie l'hydratation du dioxygène, très rapidement on observe une diminution des performances de la pile démontrant son assèchement progressif.

IV.5.2. Membrane composite Nafion® 10%H1

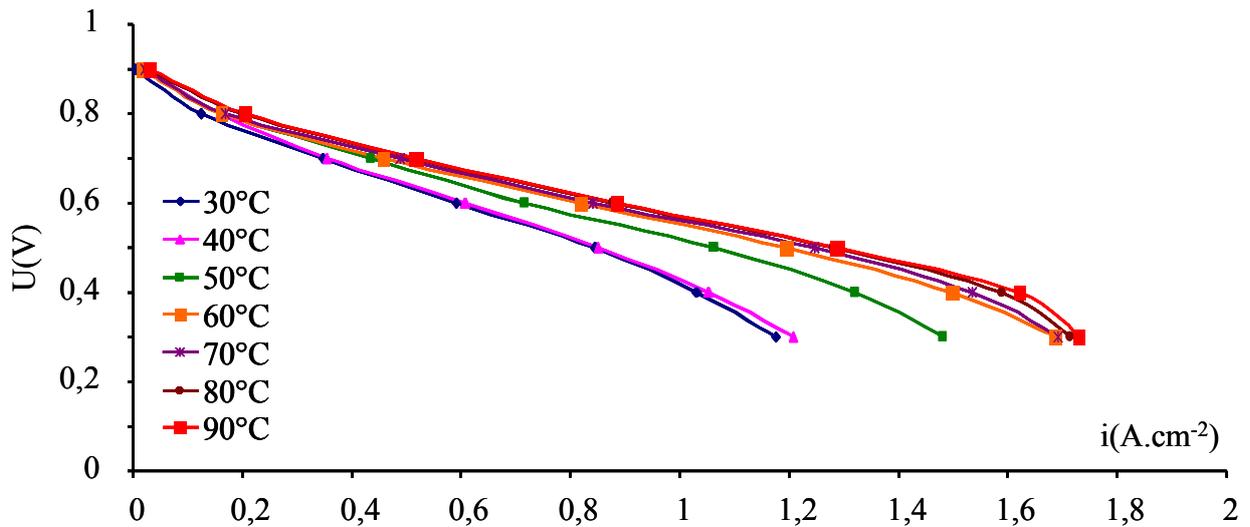


Figure 27 : Courbes de polarisation de la membrane composite 10%H1 à 100%HR à l'anode et 100%HR à la cathode à différentes températures

Une même conclusion est tirée en étudiant l'incidence de l'augmentation de HR du côté cathodique sur les performances des membranes à 10 % H1 puisque de mêmes valeurs de densités de courant sont obtenues à 70 et 100% HR jusqu'à 90°C (tableau 11).

Tableau 11 : Densités de courant à 0,6V et 0,3V à différentes températures à 100%HR à l'anode et à 100%HR à la cathode pour la membrane composite 10%H1

U(V)	30° C i (A.cm ⁻²)	40° C i (A.cm ⁻²)	50° C i (A.cm ⁻²)	60° C i (A.cm ⁻²)	70° C i (A.cm ⁻²)	80° C i (A.cm ⁻²)	90° C i (A.cm ⁻²)
0,6	0,59	0,61	0,72	0,81	0,84	0,87	0,89
0,3	1,17	1,21	1,48	1,58	1,69	1,71	1,73

En termes de puissance, une tension optimale de 0,4V a été déterminée. La membrane présentant les meilleurs résultats étant celle contenant 10% H1 (Figure 28).

De plus, les performances de cette membrane sont clairement dépendantes de la température de fonctionnement, pour atteindre un régime optimal dès 80°C (Fig. 29).

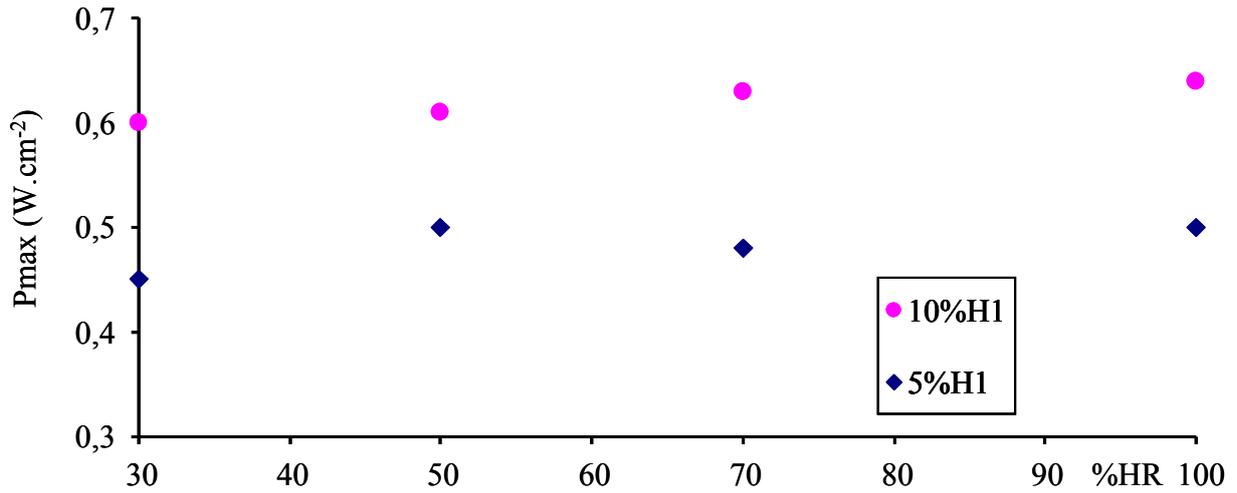


Figure 28 : Comparatif des puissances maximales des membranes composites 5%H1 et 10%H1 à 80° C pour différents taux de HR et à 0,4V

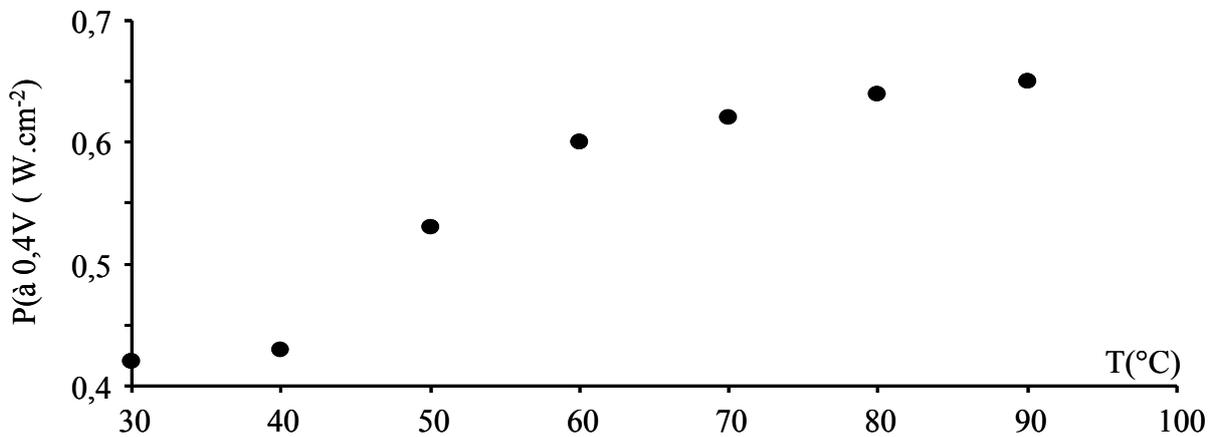


Figure 29 : Evolution des puissances maximales de la membrane composite 10%H1 à 0,4V pour différentes températures avec 100% HR à la cathode et à l'anode

En ce qui concerne la comparaison des puissances avec le Nafion® 117, la membrane composite 10%H1 présente de meilleures performances que la membrane Nafion® 117 (Fig. 30). En effet, à 0,6V la membrane composite 10%H1 présente un gain en puissance de 56% par rapport à la membrane Nafion® 117 et à 0,3V un gain de 68%.

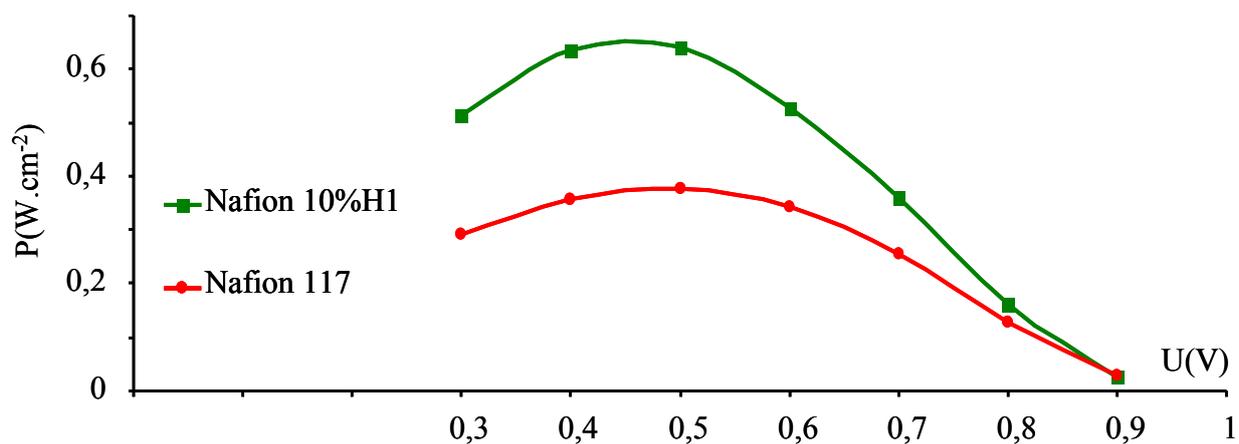


Figure 30 : Comparatif des performances de la membrane composite 10%H1 et de la membrane Nafion® 117 à 100%HR à l'anode et à 100%HR à la cathode à 80° C

Conclusion

Du point de vue de la tenue mécanique, l'incorporation de H1 dans le Nafion® permet de renforcer les membranes dans une très large fenêtre de température. Il faut noter qu'au-delà de la valeur de Tg du Nafion® (>120°C), la présence de H1 contribue à préserver la tenue mécanique de membranes (150MPa) alors que dans ces conditions le Nafion® 117 flue.

Pour ce qui est de l'aspect électrochimique, des mesures de conductivités ont été réalisées sur les membranes composite H1 à des humidités relatives variables (60%HR et 95%HR).

Les membranes présentent des conductivités inférieures à celles du Nafion® 117. La présence de l'acide inorganique dilue d'une part la concentration en fonction superacides et d'autre part sa présence peut influencer la nanostructuration de la membrane. Il est connu que dans le cas du Nafion® cette nanostructuration permet de favoriser une percolation, en présence d'eau, des domaines ioniques et donc favorise la mobilité des ions. Bien que H1 présente une acidité relativement forte, cette propriété ne s'exprime pas puisque les valeurs de conductivité varient peu en fonction du taux de H1. Il est possible que le renfort mécanique qui met en jeu des interactions H1/Nafion® consomme en partie ces fonctions acides.

Toutefois des conductivités relativement élevées ont pu être obtenues à 95%HR telles que 15 mS.cm⁻¹ à 90°C pour la membrane contenant 10% de H1. Pour ce qui est du Nafion® 117, il garde la meilleure conductivité, quelles que soient les conditions de températures ou d'humidité. Ceci est attribué à la plus faible conductivité de H1 et à la nanostructuration de la membrane qui probablement est affectée par la présence de H1 et la méthode d'élaboration.

Concernant les tests en pile, la proportion de H1 et l'humidité des gaz ont une influence considérable sur les performances.

Les puissances les plus élevées ont été obtenues pour un taux de H1 de 10%. A des taux inférieurs comme supérieurs, de moindres performances sont obtenues. Ce résultat montre qu'il existe une synergie entre les affinités de H1 et du Nafion® vis-à-vis de l'eau. A faible taux, la présence trop faible de H1 ne permet pas de contribuer à l'hydratation efficace du polymère, tandis qu'à des taux très élevés, H1 joue le rôle de piège à eau grâce à son habilité à absorber l'eau, ce qui induit un gonflement de la membrane, une dilution des fonctions ioniques du Nafion® accompagné par une modification de la morphologie de la membrane composite.

Comme attendu, l'hydratation des gaz permet d'améliorer les performances des systèmes, toutefois, il faut souligner qu'au-delà de 70%HR du côté cathodique, les performances restent

constantes. Il est probable que compte tenu des densités de courant mesurées, la grande quantité d'eau produite à la cathode participe de manière non négligeable à l'hydratation de l'AME.

Dans ces conditions, un optimum de température de fonctionnement de 90° C a pu être déterminé présentant des performances excellentes et significativement meilleures que celle mesurées pour le Nafion® 117 avec un gain en puissance de plus de 50%.

Références bibliographiques

- [1] S. Deniard-Courant, Y. Piffard, P. Barboux, and J. Livage, *Solid State Ionics* 27 (1988) 189-194.
- [2] E. Husson, M. Durand-Le Floch, C. Doremieux-Morin, S. Deniard-Courant, and Y. Piffard, *Solid State Ionics* 35 (1989) 133-142.
- [3] Y. Piffard, S. Oyetola, S. Courant, and A. Lachgar, *Journal of Solid State Chemistry* 60 (1985) 209-213.
- [4] V. Di Noto, E. Negro, J.Y. Sanchez, and C. Iojoiu, *Journal of American Chemical Society* 132 (2010) 2183-2139.
- [5] A. Eisenberg and I.M. Hodge, *Journal of Macromolecules* 11 (1978) 289-293.
- [6] T. Kyu, M. Hashiyama, and A. Eisenberg, *Canadian Journal of chemistry* 61 (1983) 680-687.
- [7] M. Casciola, D. Capitani, A. Donnadio, V. Frittella, M. Pica, and M. Sganappa, *Fuel Cells* 9 (2009) 381-386.
- [8] Y. Yang, A. Siu, T.J. Peckham, and S. Holdcroft, *Advances in Polymer Science* 215 (2008) 55-126.
- [9] C. Ma, L. Zhang, S. Mukerjee, D. Ofer, and N. Nair, *Journal of Membrane Science* 219 (2003) 123.
- [10] http://www.acdlabs.com/products/phys_chem_lab/pKa; PKa database 4.0 by Advanced Chemistry Development, Inc. (Toronto),,
- [11] M. Maréchal, J.L. Souquet, J. Guindet, and J.Y. Sanchez, *Electrochemical Communication* 9 (2007) 1023-1028.
- [12] J.L. Souquet, M. Duclot, and M. Levy, *Journal of Solid State Ionics* 85 (1996) 149-157.
- [13] P. Choi, N.H. Jalani, and R. Datta, *Journal of the Electrochemical Society* 152 (2005) E123-E130.
- [14] F. Bauer, S. Denneler, and M. Willert-Porada, *Journal of Polymer Science* 43 (2005) 786-795.
- [15] K.a. Page, M.C. Kevin, and R.B. Moore, *Macromolecules* 38 (2005) 6472-6484.
- [16] C. Iojoiu, F. Chabert, M. Maréchal, N. El Kiss, J. Guindet, and J.Y. Sanchez, *Journal of Power Sources* 153 (2006) 198-209.

Chapitre III

Membranes composites à

base de H3 : Résultats et

Discussions

Table des matières

I.	Propriétés mécaniques.....	120
I.1.	Membrane Nafion®	120
I.2.	Comparatif des différentes membranes composites.....	120
II.	Analyses spectroscopiques (IR, MEB).....	122
III.	Tests d'assèchement et de gonflement des membranes	124
IV.	Mesures de conductivité.....	126
IV.1.	Conductivité à 60% HR.....	126
IV.2.	Conductivité à 95% HR.....	129
V.	Analyses électrochimiques.....	130
VI.	Caractérisation en pile.....	131
VI.1.	En gaz secs	131
VI.1.1.	Membrane composite Nafion® 5%H3.....	131
VI.1.2.	Membranes composite Nafion® de 10 à 20%H3.....	133
VI.2.	En gaz à 100%HR à l'anode et gaz sec à la cathode.....	134
VI.2.1.	Membrane composite Nafion® 5%H3.....	135
VI.2.2.	Membrane composite Nafion® 10% à 20%H3.....	136
VI.3.	Gaz à 100% HR à l'anode et 30%HR à la cathode	139
VI.3.1.	Membrane composite Nafion® 5%H3.....	139
VI.3.2.	Membrane composite Nafion® de 10% à 20%H3.....	141
VI.4.	Gaz à 100% HR à l'anode et 50% -100 %HR à la cathode	144
VI.4.1.	Membrane composite Nafion® 5%H3.....	144
VI.4.2.	Membranes composite Nafion® de 10% à 20%H3	146
VII.	Vérification du phénomène de noyage.....	147
	Conclusion.....	150
	Références bibliographiques	151

Après avoir synthétisé les membranes composites Nafion®/H3 dont l'épaisseur est de 80 ± 5 μm , une caractérisation physico-chimique sera effectuée. Celle-ci comprendra :

- (i) Une caractérisation par analyse thermomécanique pour identifier l'apport de l'incorporation des charges sur la tenue mécanique dans la membrane composite Nafion® / H3.
- (ii) Une étude spectroscopique afin de vérifier l'uniformité de la dispersion des charges dans la membrane.
- (iii) Une étude de l'affinité des membranes vis-à-vis de l'eau (gonflement et d'assèchement).
- (iv) Une caractérisation électrochimique pour estimer l'apport des charges H3 dans la conduction protonique en fonction de la température et de l'humidité relative.
- (v) Des tests en pile à des températures, humidités des gaz et pourcentages de H3 variables afin de comprendre l'influence de H3 dans le processus de fonctionnement en pile.

I. Propriétés mécaniques

I.1. Membrane Nafion®

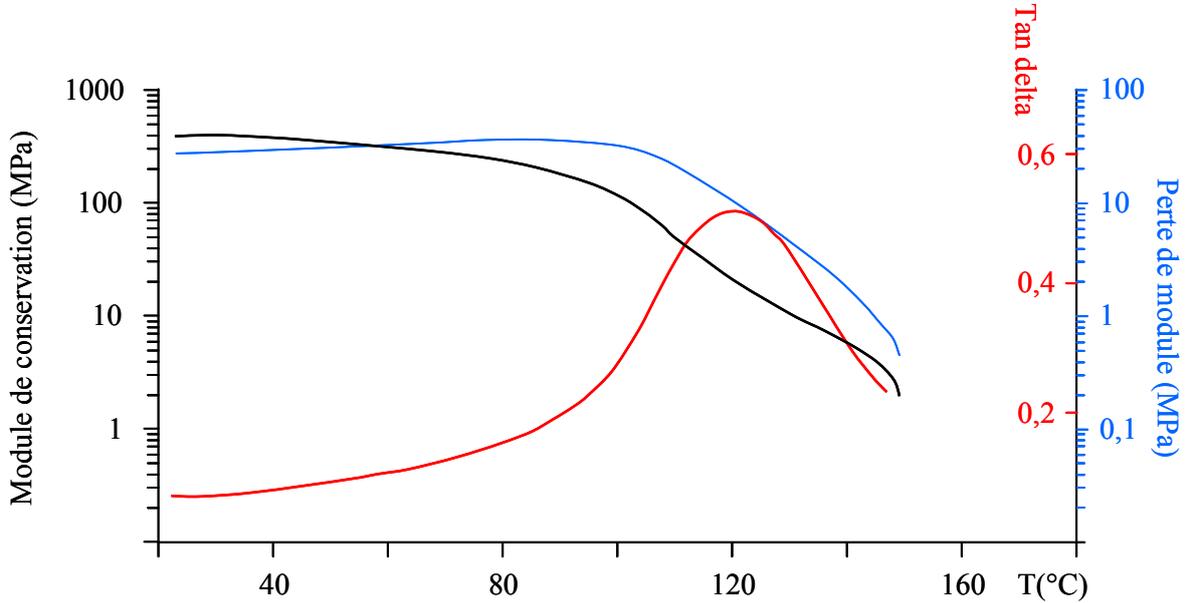


Figure 1 : Analyse en DMA d'une membrane Nafion® (0% H3) entre 20° C et 150° C

Concernant les membranes Nafion® sans H3 élaborées par coulée évaporation, une Tg de 118°C est déterminée à travers le pic obtenu sur la courbe représentant Tan Delta (Fig. 1). Cette valeur est proche de celle mesurée pour le Nafion® 117 (110 - 120° C) [1-3] montrant d'une part que les solvants utilisés durant le processus d'élaboration (qui peuvent jouer le rôle de plastifiants) ont été totalement éliminés et d'autre part que le processus d'élaboration des membranes a peu d'influence sur la valeur de Tg. Cette température est spécifique dans le Nafion® de la température de relaxation α , et caractérise les interactions ioniques.

I.2. Comparatif des différentes membranes composites

En comparant les membranes composites à différents pourcentages en H3, il apparaît clairement que l'incorporation du composite H3 dans les membranes améliore considérablement leur tenue mécanique (Fig. 2).

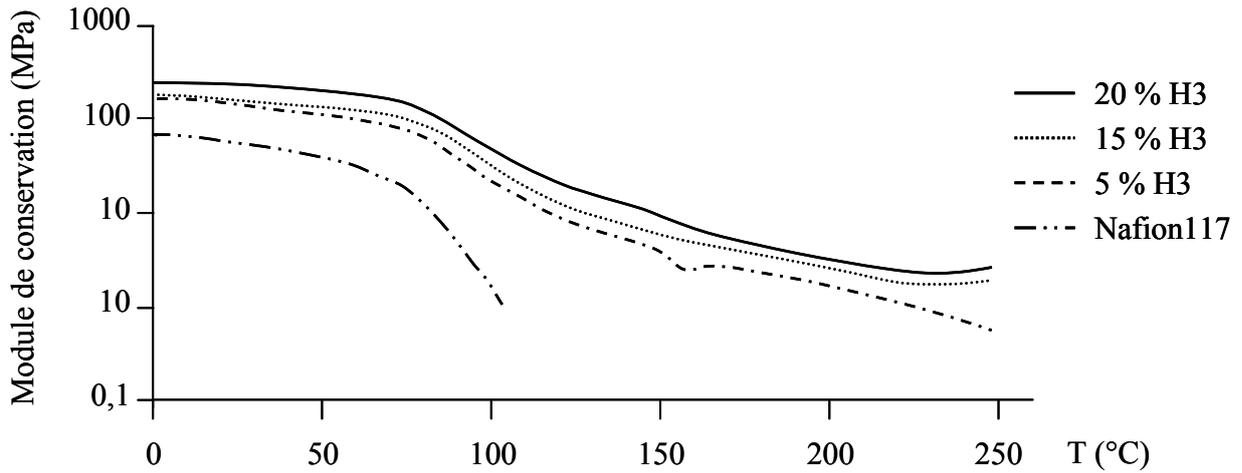


Figure 2 : Comparatif en DMA des différentes membranes Nafion®/H3 entre 20°C et 250°C

En incorporant H3 dans le Nafion®, la valeur de Tg n'est pas modifiée, ce qui pourrait se traduire par le fait que la présence de H3 ne perturbe pas les interactions dans les domaines ioniques. Cependant une diminution en intensité de la relaxation α est observée qui peut s'expliquer d'une part par la dilution des fonctions ioniques du Nafion® dans la membrane composite et d'autre part par le fait qu'une partie des fonctions acides de Nafion® interagissent avec le H3.

Le renforcement mécanique en présence de H3 peut s'expliquer par les interactions entre les fonctions acides de Nafion® et de H3, conduisant à une réticulation physique de la membrane. Tenant compte de la taille des charges H3 (de l'ordre micrométrique) et de la taille des domaines ioniques dans le Nafion® (nanodomains ioniques), de la relaxation α à 118°C indépendamment de la concentration en H3, nous pouvons supposer qu'une partie des fonctions ioniques de Nafion® s'organisent dans des nanodomains ioniques comme dans le Nafion® pur et une partie interagit avec les charges H3.

La figure 2 peut être divisée en 3 parties :

- A faible température (<100° C), la tenue mécanique des membranes composites à pourcentage variable en H3 est de l'ordre de 2000 MPa, alors que celle du Nafion® 117 est inférieure à 400 MPa.
- Pour des températures proches de la Tg (120° C), les membranes composites affichent une tenue mécanique préservée supérieure à 200 MPa à 120° C alors que celle du Nafion® 117 a significativement diminué (inférieure à 1MPa). Cette préservation est maintenue pour des températures plus élevées jusqu'à 250° C alors que dans ces conditions, il n'est plus possible de mesurer cette propriété pour le Nafion® 117 (fluage).

Ceci montre que la présence de H3, comme évoqué dans le cas de H1, contribue d'une part à augmenter la tenue mécanique des membranes et permet de maintenir cette tenue à haute température. Donc, en mettant en jeu des interactions groupement sulfonate du Nafion® / fonctions acides de surface de H3, ce dernier assure une réticulation de la membrane composite.

II. Analyses spectroscopiques (IR, MEB)

L'analyse infrarouge permet de confirmer la présence de la charge H3 au sein de la structure de la membrane composite et de déterminer sa dispersion.

La présence de H3 est confirmée par des bandes de vibration à 740cm^{-1} tandis que le Nafion® est détecté par plusieurs signatures principales entre 1300cm^{-1} et 900cm^{-1} (Fig. 3).

Le signal à 740cm^{-1} comme attendu augmente régulièrement avec le taux de H3 dans la membrane. Il faut noter que les spectres des deux faces de la membrane sont quasi identiques, ce qui montre qu'à priori H3 est parfaitement dispersé à la surface comme dans l'épaisseur de la membrane. Ceci est confirmé par l'analyse MEB-FEG (Fig. 4).

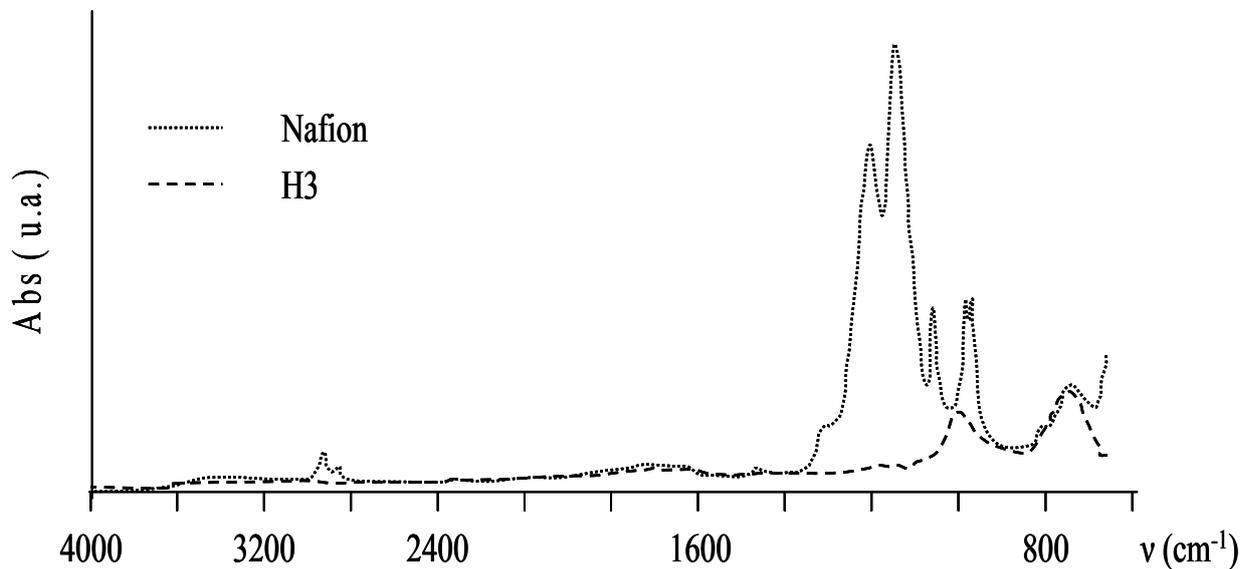


Figure 3A: Superposition des spectres infrarouge de H3 en poudre et de la membrane Nafion®

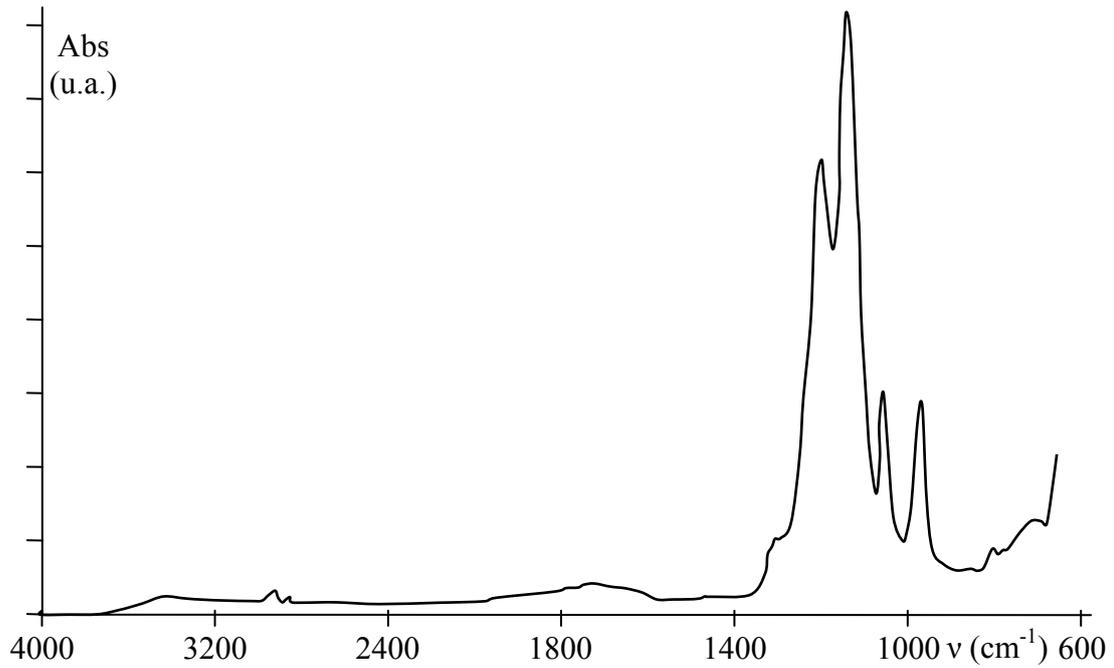


Figure 3B: Spectre infrarouge de la membrane composite Nafion® 15%H3

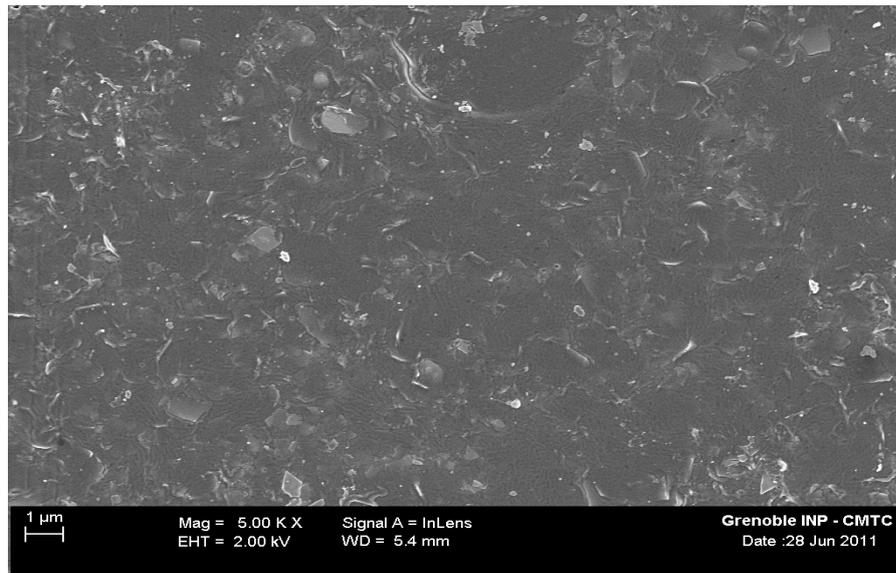


Figure 4 : Image FEG de la membrane composite Nafion 15%H3

On remarque que les membranes sont homogènes avec une répartition uniforme de H3 (taches blanches). Il faut noter que la taille des particules de la charge H3 est variable entre quelques nanomètres au minimum et 2 micromètres au maximum. L'étape de sonification précédant celle de coulée-évaporation permet donc une bonne dispersion de H3 dans le Nafion® sans contribuer à détériorer les constituants de la membrane composite.

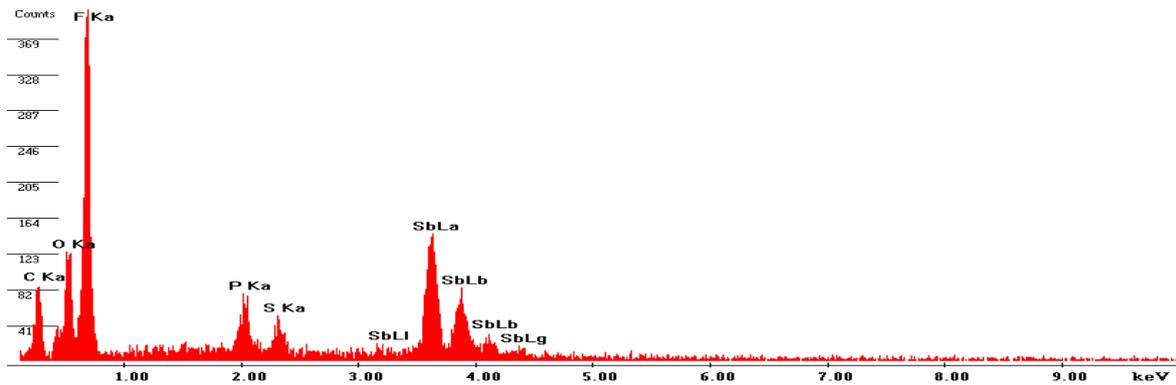


Figure 5 : Pointé d'analyse en FEG sur les zones blanches de la figure 4

De plus, la présence de H3 est confirmée par l'identification de la présence importante d'antimoine dans les tâches blanches de la figure 4, tandis que pour les zones sombres la détection de cet atome lourd est très difficile (Fig. 5).

III. Tests d'assèchement et de gonflement des membranes

Une fois stabilisé, le poids des membranes à température ambiante, elles sont plongées dans l'eau, puis au cours du temps, par pesée, le taux maximum de gonflement des membranes a été calculé (tableau 1). Ensuite les membranes gonflées ont été mises en étuve à 90° C pour déterminer la vitesse et le taux d'assèchement des ces membranes.

La figure 6A montre que le taux de gonflement évolue linéairement avec le taux de H3. Ceci confirme que le comportement des membranes composites résulte de la somme des comportements respectifs de H3 et du Nafion®. Les interactions H3/Nafion® ne modifient donc pas ou peu l'affinité des 2 composants vis-à-vis de l'eau.

A l'aide de ces valeurs, nous avons déterminé qu'une molécule de H3 est capable de capter de l'ordre de 50 molécules d'eau. Cette valeur élevée confirme la grande affinité de H3 vis-à-vis de l'eau puisque Piffard et al [4] ont démontré que pour de forts taux d'humidité, un phénomène de peptisation est observé.

Tableau 1 : Pourcentages maximum de gonflement et d'assèchement des membranes composites

Membranes	Maximum de gonflement (%)	Maximum d'assèchement (%)
Nafion 117	16,8	18
Nafion 5% H3	27,7	26,7
Nafion 10% H3	32,5	32,0
Nafion 15% H3	38,6	37,8
Nafion 20% H3	43,8	41,6

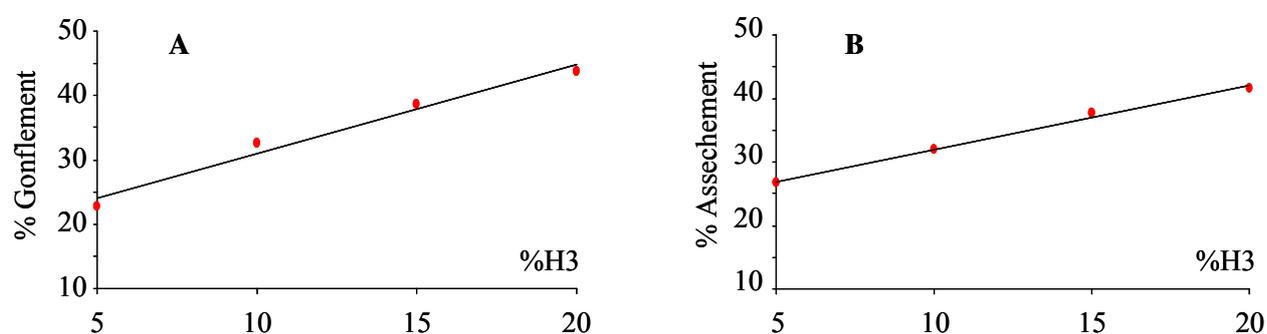


Figure 6 : Evolution du pourcentage maximum de gonflement (A) et d'assèchement (B) des membranes composites en fonction du taux de H3

Concernant l'assèchement (Figure 6B), la perte de poids s'effectue sur des temps légèrement plus longs que pour le gonflement (10 minutes comparées à 5 minutes) mais conduit à une perte quasi-totale des molécules d'eau intégrées par gonflement. Ceci montre que l'hydratation est relativement rapide et réversible.

IV. Mesures de conductivité

Les mesures de conductivités ont été effectuées pour des taux d'humidité relative de 95% et 60%.

IV.1. Conductivité à 60% HR

Le comportement des membranes composites Nafion®/H3 est différent de celui observé pour H1.

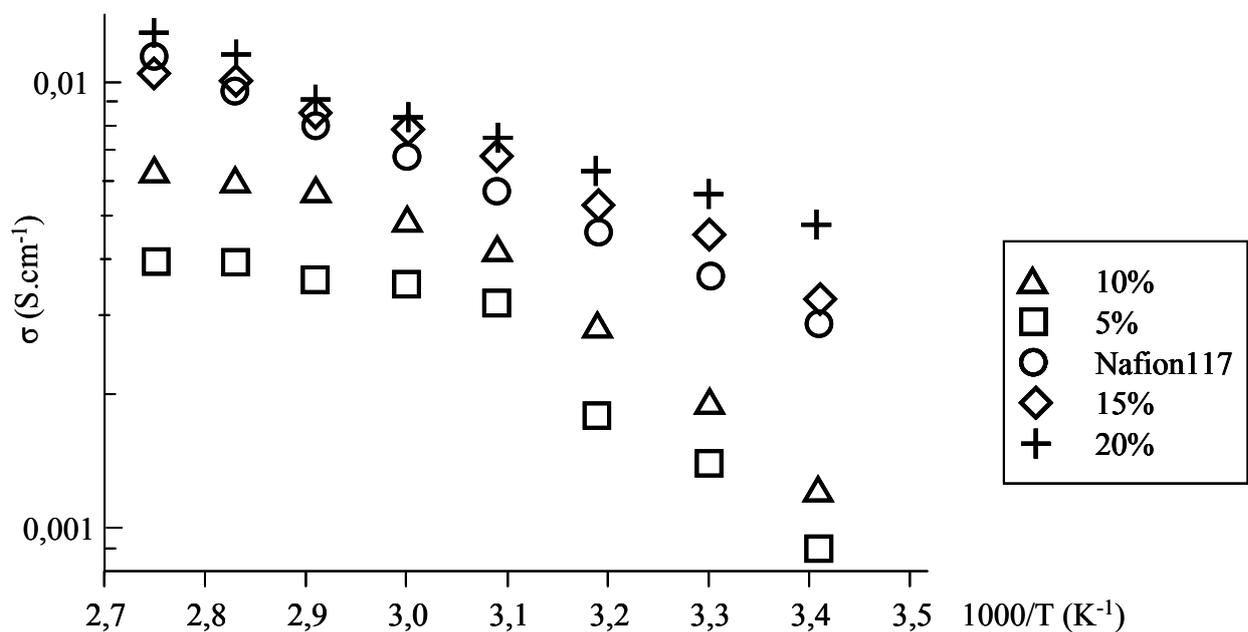


Figure 7 : Conductivités en fonction de la température du Nafion® 117 et des membranes composites à différents pourcentages de H3 à 60%HR

On remarque que la conductivité augmente avec le taux de H3. La conductivité semble évoluer linéairement avec ce taux (Fig. 7).

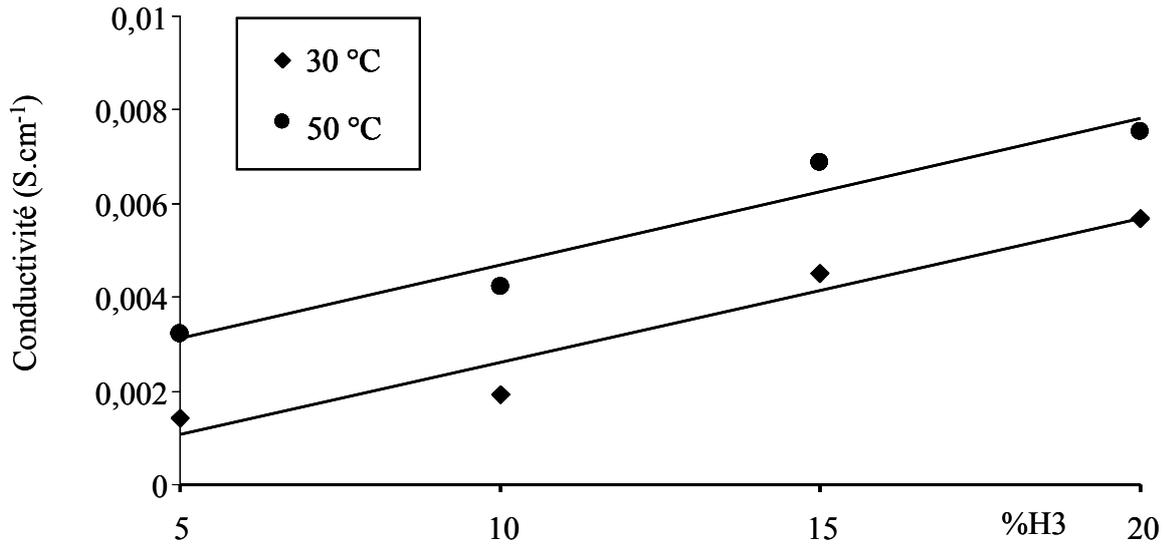


Figure 8 : Conductivité des différentes membranes composites à 60%HR à 30°C et 50°C.

Comme évoqué précédemment, ceci semble montrer que la conductivité globale résulte de la somme des contributions relatives des deux composants de la membrane.

Il est important de noter que pour de plus forts taux de H3 (supérieurs à 15%) la conductivité de la membrane composite est supérieure à celle du Nafion® 117 (i.e. à 40° C la conductivité de la membrane composite 15%H3 est de 4,5 mS.cm⁻¹ alors que celle de la membrane Nafion® 117 est de 3,7 mS.cm⁻¹ et à 60° C celle de 15%H3 est de 8 mS.cm⁻¹ et celle du Nafion® 117 est de 6,8 mS.cm⁻¹).

Pour expliquer les plus faibles conductivités à faible taux de H3, nous supposons que, mise à part la dilution des fonctions superacides de Nafion®, la percolation et la tortuosité des domaines ioniques sont affectées par le processus d'élaboration (coulée évaporation) des membranes en présence de H3 la morphologie de la membrane. H3 semble d'une part, grâce à ses propriétés de conduction protonique (bien que plus faibles que celles du Nafion® [4]) améliorer la conductivité des membranes composites et, d'autre part, permettre une humidification plus efficace du Nafion® permettant d'atteindre des valeurs de conductivité importantes.

H3 joue donc le rôle de pompe et de réservoir d'eau pour permettre une meilleure humidification de la membrane. Ce comportement est en accord avec l'aptitude des membranes à capter et restituer l'eau comme démontré lors des tests de gonflement et d'assèchement.

Concernant le mécanisme de conduction, il apparaît que la conductivité obéit, dans nos conditions expérimentales, à un modèle VTF contrairement au Nafion® 117. Ceci est en

accord avec les travaux de Choi et al [5] qui a démontré que le processus de conduction avec le Nafion® dépend du taux d'humidité. Pour des fortes quantités d'eau intégrées à ces membranes, un mécanisme de conduction véhiculaire est privilégié tandis qu'à plus faible taux d'humidité, la conductivité semble suivre une loi Arrhénienne avec un processus de conduction par saut de proton.

L'ajustement des courbes de conductivité selon la loi VTF a été effectué

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{B}{k(T - T_0)}\right) \quad \text{eq. 1}$$

où B correspond à l'énergie de pseudo-activation et T_0 à la température idéale de transition vitreuse. Il résulte que la valeur de l'énergie de pseudo-activation B est de l'ordre du kJ.mol^{-1} pour toutes les membranes montrant que le processus de conduction est peu activé. Il est cependant très difficile de comparer ce résultat avec ceux de la littérature car rares sont les études centrées sur la détermination de tels paramètres.

Concernant T_0 , une valeur de l'ordre de 250K a pu être estimée. Cette valeur qui est considérée comme très inférieure à celle du T_g (-50°C correspondant à 341 K) du Nafion®, démontrant l'effet plastifiant de l'eau contenue dans la membrane composite. Dans le cas de Nafion® gonflé par les molécules d'eau il est difficile de déterminer la valeur de T_g .

Comme il a été dit précédemment, la T_g du Nafion® est relative aux domaines ioniques. De plus, toute la quantité d'eau qui rentre dans la membrane est localisée dans les nano-domaines ioniques. Il faut ajouter que la T_g du domaine hydrophobe est autour -100°C .

IV.2. Conductivité à 95% HR

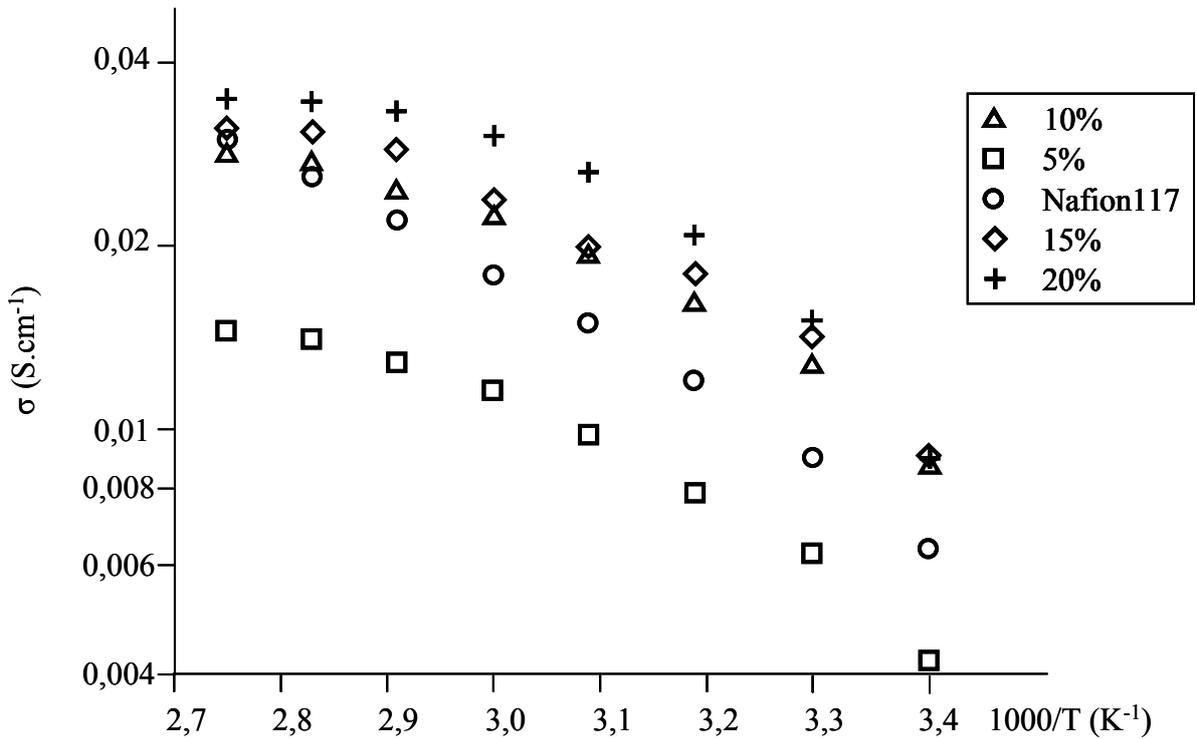


Figure 9 : Conductivités du Nafion® 117 et des membranes composites à différents pourcentages de H3 à 95%HR et T en fonction de la température

En augmentant le taux d'humidité, la conductivité augmente. Par exemple à 50°C pour 10%H3 et à 60%HR, la conductivité est de 4,2 mS.cm⁻¹ alors qu'à 95%HR elle est de 19 mS.cm⁻¹.

On remarque également que pour des taux supérieurs à 10% en H3, les membranes composites présentent une conductivité supérieure à celle du Nafion® 117 dans toute la gamme de température explorée (20-90° C). Ceci démontre encore que H3 permet d'assurer une meilleure hydratation de la membrane.

La conductivité suit la loi VTF en accord avec la plus grande incorporation d'eau dans la membrane à 95%HR. La valeur de la température idéale de transition vitreuse (T_0) et de l'énergie de pseudo-activation semblent indépendantes du taux de H3 (i.e $\approx 250K$ et $\approx 0,6$ kJ.mol⁻¹). Il faut remarquer ici que l'énergie de pseudo-activation décroît significativement avec le taux d'humidité, montrant comme attendu que la présence d'eau permet d'améliorer le processus de conduction.

V. Analyses électrochimiques

Une analyse électrochimique a été conduite pour vérifier d'une part la stabilité redox de H3 et d'autre part l'influence de sa présence sur les processus d'oxydation de H_2 et de la réduction d' O_2 sur les deux électrodes de la pile.

H3 a été déposé sur une électrode sous forme d'une encre contenant le liant (PVDF), du carbone, du Nafion® et du platine). Cette étude a été effectuée en milieu aqueux acidifié ($HClO_4$) (Figure 10). Le choix de l'acide perchlorique au lieu de l'acide sulfurique ou phosphorique est dicté par le fait que le ClO_4^- s'adsorbe moins à la surface du métal que SO_4^{2-} et le PO_4^{3-} [6, 7].

Les voltampérogrammes des encres à 0%H3 et 10%H3 sont similaires montrant que H3 ne perturbe pas le processus électrochimique mis en jeu dans la pile.

Toutefois, à plus fort taux de H3, on observe pour des potentiels élevés que l'influence de la présence de H3 contribue à une légère chute de l'activité spécifique par rapport à l'activité spécifique nominale [8, 9]. On pouvait craindre que l'Antimoine au degré d'oxydation +V dans H3 soit susceptible de se réduire en Antimoine à degré d'oxydation +III mais Il n'en est rien et donc H3 pourrait entrer dans la formulation de l'anode.

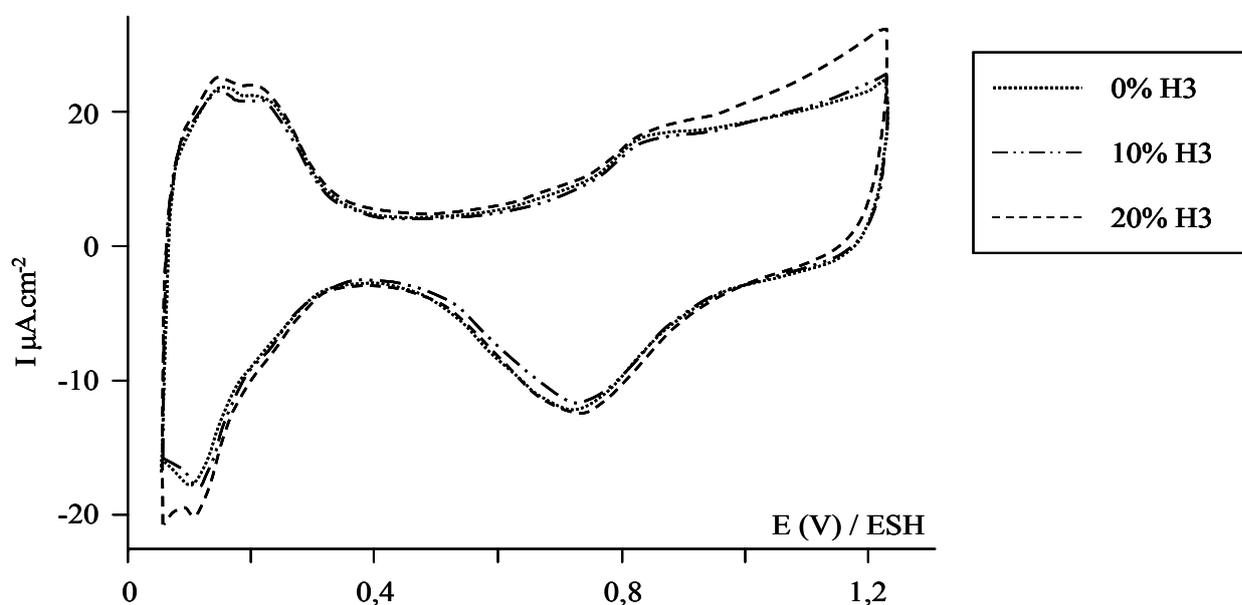


Figure 10 : Courbes de voltammétrie cyclique (CV) en milieu $HClO_4$ $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ du Pt/C électrocatalyseur en présence de H3. $\nu = 0,020\text{ V s}^{-1}$.

VI. Caractérisation en pile

Comme pour les membranes composites H1, nous avons fait varier, la température et le taux d'humidité des gaz en vue de déterminer les conditions optimales de fonctionnement des PEMFCs en présence de H3.

Compte-tenu des valeurs de conductivité des membranes et de l'absence d'influence de H3 sur la réduction d'O₂ et l'oxydation de H₂, une amélioration des performances, comparativement au Nafion® 117 est attendue.

VI.1. En gaz secs

VI.1.1. Membrane composite Nafion® 5%H3

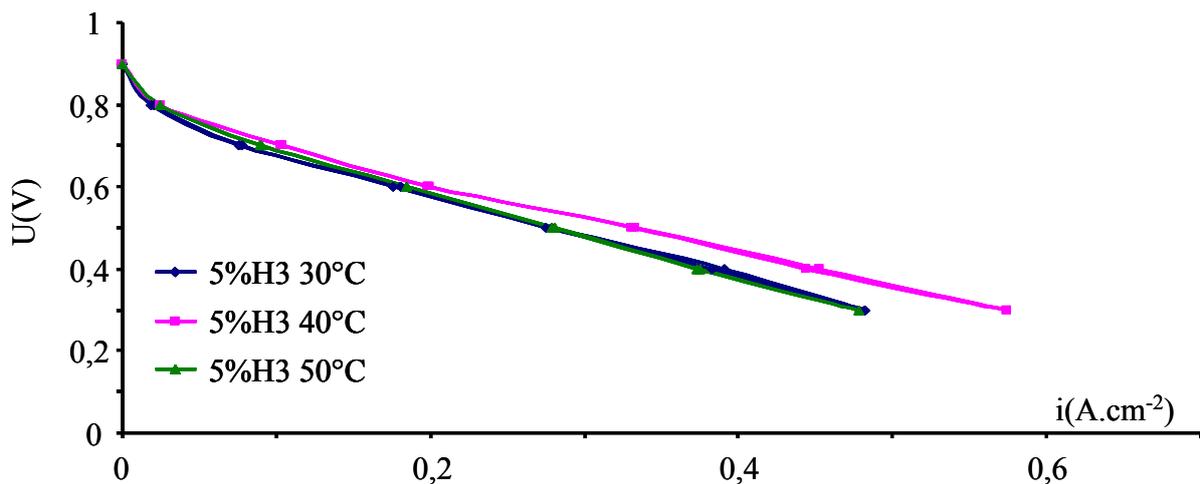


Figure 11 : Courbes de polarisation de la membrane composite 5%H3 en gaz secs à différentes températures

Dans ces conditions, la gamme de température exploitable pour la PEMFC est de 30°C à 50° C. Pour des températures supérieures les performances chutent considérablement.

La membrane composite 5%H3 présente des performances optimales en densité de courant à 40° C.

Tableau 2 : Densités de courant à 0,6V et 0,3V à différentes températures en gaz secs pour la membrane composite 5%H3

U(V)	30° C i (A.cm ⁻²)	40° C i (A.cm ⁻²)	50° C i (A.cm ⁻²)
0,6	0,18	0,20	0,18
0,3	0,48	0,57	0,48

La partie linéaire des courbes de polarisation permet de déterminer un ordre de grandeur de la résistance globale du circuit représentant l'AME. Les contributions ohmiques sont comprises entre 0,96Ω et 0,84Ω à 30°C et 50°C et comme attendu ces résistances décroissent avec l'augmentation de la température. Etant donnée que l'épaisseur des membranes est de 80μm, la conductivité ionique de l'AME peut être déterminée selon

$$\sigma = \frac{e}{R} \quad \text{eq. 2}$$

Avec σ : Conductivité

e : Epaisseur de la membrane composite

R : Résistance.

Des conductivités de l'ordre de 10⁻² S.cm⁻¹ sont déterminées en accord avec celles mesurées pour les membranes (8 mS.cm⁻¹ à 95%HR à 40° C).

Ceci montre que d'une part, la contribution ohmique principale est celle due à la membrane et d'autre part que la résistance d'interface membrane/électrode peut être considérée comme négligeable.

Il faut ajouter que, compte-tenu que les membranes présentent de relatives bonnes conductivités à haute température (jusqu'à 90° C), la perte des performances observée à partir de 50° C ne peut être due à des problèmes de conductivité mais probablement à un assèchement de l'AME favorisée à haute température.

VI.1.2. Membranes composite Nafion® de 10 à 20%H3

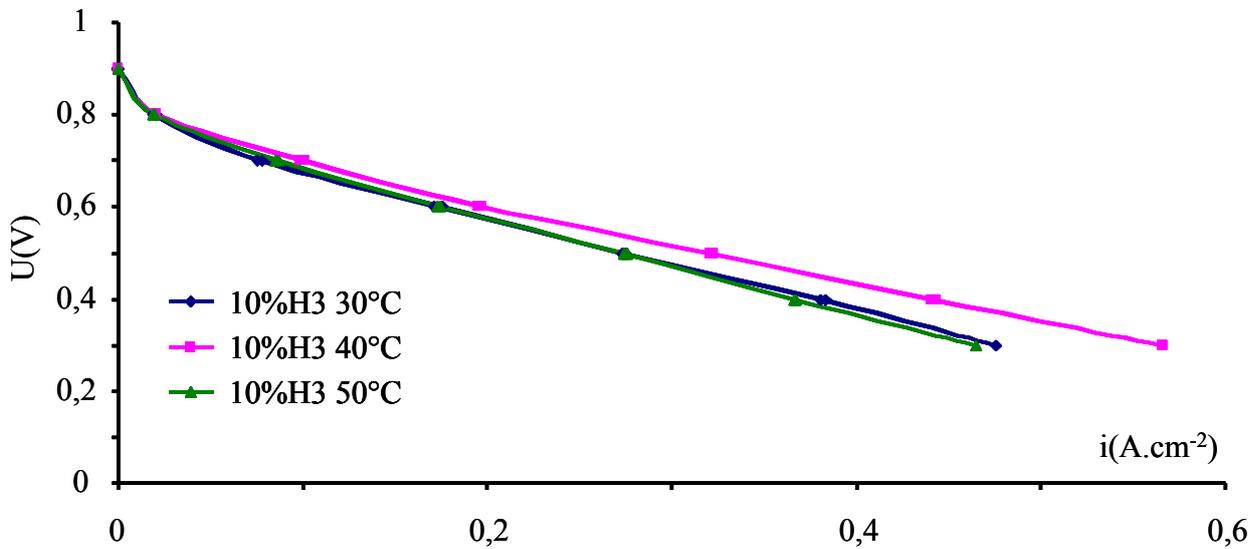


Figure 12 : Courbes de polarisation de la membrane composite 10%H3 en gaz secs à différentes températures

L'augmentation du taux H3 dans ces conditions ne contribue pas à l'augmentation des performances de la pile.

Par exemple, à 40°C et 0,6V pour la membrane 15%H3, la densité de courant vaut 0,19A.cm⁻² alors que pour 5%H3 elle est de 0,2 A.cm⁻².

Les valeurs de résistances sont de l'ordre de l'Ohm, la conductivité ionique de l'AME en présence de 10 à 20%H3 reste donc de l'ordre de 10 mS.cm⁻¹.

Etonnamment nous n'observons pas l'augmentation de cette conductivité avec le taux de H3 comme il a été observé durant les mesures de conductivité. Ce résultat semble montrer qu'à fort taux de H3, l'absence d'humidification des gaz contribue à une diminution de l'hydratation du Nafion®. Bien que l'eau soit produite durant le fonctionnement de la pile, il semble que cette eau soit insuffisante pour améliorer l'hydratation du Nafion®. Ainsi on peut suggérer que l'eau produite soit donc en partie piégée par H3 [4].

Concernant les performances, la valeur optimale de potentiel est de 0,4V pour toutes les membranes étudiées. Le pourcentage optimal de H3 est de 5%, une diminution de la puissance est observée à plus fort taux.

Cette diminution en fonction du taux de H3 semble être due à un facteur de dilution, l'augmentation du taux de H3 contribuant à la diminution de la quantité de Nafion® dans la membrane. En divisant la puissance à 0,4V par le pourcentage de Nafion® dans les

membranes, une valeur de puissance constante de $0,2 \text{ W.cm}^{-2}$ est obtenue, démontrant que dans ces conditions, l'effet de H3 sur la conductivité protonique est négligeable.

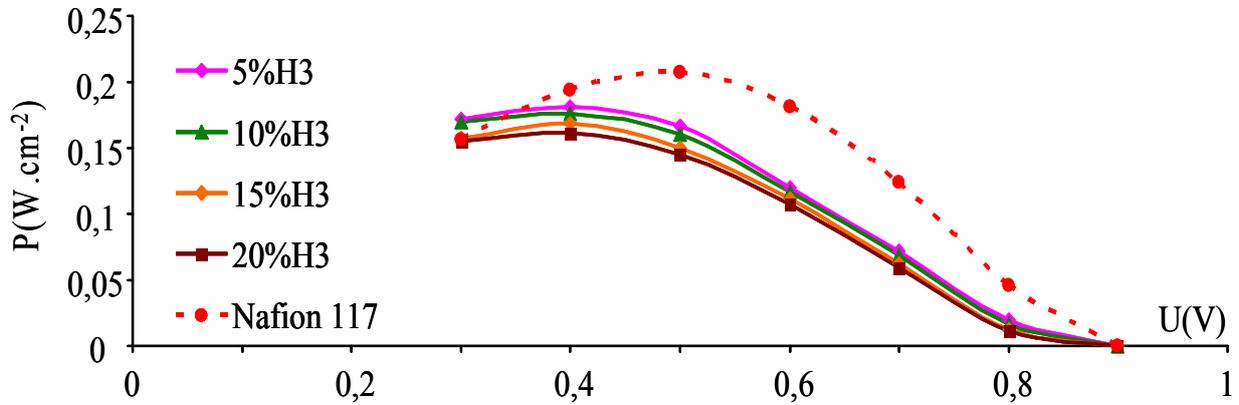


Figure 13 : Comparatif des performances en puissance des membranes composites et de la membrane Nafion® 117 en gaz secs à 40°C

Concernant la comparaison des membranes avec le Nafion® 117, la figure 13 montre que les performances de la membrane Nafion® 117 sont meilleures que celles de toutes les membranes composites ($P_{\max 5\%H3} = 0,18 \text{ W.cm}^{-2}$ et $P_{\max \text{Nafion } 117} = 0,21 \text{ W.cm}^{-2}$). Cependant, à bas potentiel, on remarque que pour le Nafion® 117 les performances décroissent tandis que celles des membranes composites restent relativement constantes.

Dans cette région de potentiel, le transport de matière est le phénomène limitant. Ceci semble montrer que H3 permet d'améliorer le transport de matière dans les membranes.

VI.2. En gaz à 100%HR à l'anode et gaz sec à la cathode

Afin d'améliorer les performances de la membrane, les gaz coté anode sont humidifiés (à 100%) tout en gardant l'oxygène sec du coté de la cathode. Ceci permettra de mettre en évidence l'effet de la charge H3 sur la conductivité protonique avec le changement des conditions d'humidification du gaz du coté anodique.

VI.2.1. Membrane composite Nafion® 5%H3

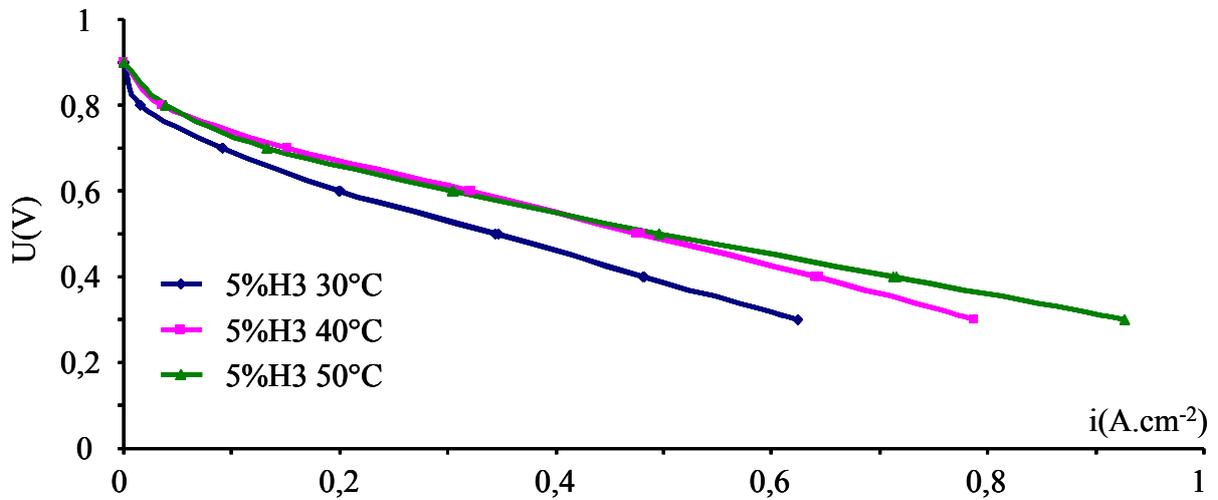


Figure 14 : Courbes de polarisation de la membrane composite 5%H3 à 100% HR à l'anode et gaz secs à la cathode à différentes températures

Suite à l'humidification du dihydrogène, la gamme de température exploitable n'est pas augmentée et reste entre 30°C et 50°C. Toutefois, contrairement à précédemment l'augmentation de la température permet d'améliorer les performances de la pile.

Le tableau 3 montre que cette humidification conduit à une amélioration très importante des performances notamment à hautes températures (50°C) puisque à 0,6V la densité de courant est de 0,18A.cm⁻² en gaz sec alors qu'en présence de H₂ humidifié cette valeur augmente jusqu'à 0,31A.cm⁻².

Tableau 3 : Densités de courant à 0,6V et 0,3V à différentes températures à 100%HR à l'anode et en gaz secs à la cathode pour la membrane composite 5%H3

U(V)	30°C		40°C		50°C	
	i (A.cm ⁻²)		i (A.cm ⁻²)		i (A.cm ⁻²)	
	0%Anode	100%Anode	0%Anode	100%Anode	0%Anode	100%Anode
0,6	0,18	0,2	0,2	0,32	0,18	0,31
0,3	0,48	0,62	0,57	0,79	0,48	0,93

Concernant la contribution ohmique de l'AME, des résistances égales à 0,75Ω à 30°C et 0,5 Ω à 50°C ont été déterminées. Ces valeurs permettent de déterminer la conductivité ionique de l'AME (i.e. 10 mS.cm⁻¹ à 30°C et 20 mS.cm⁻¹ à 50°C).

Pour 30°C, cette valeur est proche de celle mesurée à 95%HR (6,9 mS.cm⁻¹), en revanche à 50°C on mesure une valeur de conductivité ionique de la membrane de 9,8 mS.cm⁻¹ dans les mêmes conditions d’hydratation.

La comparaison des valeurs à 50°C montre que durant le fonctionnement de l’AME, l’humidification de la membrane est supérieure à celle obtenue sous 95%HR. Cette forte humidification est due d’une part à celle de H₂ et est, d’autre part, issue de la production d’eau à la cathode. En augmentant la température, la conductivité augmente et la quantité d’eau produite à la cathode est plus importante contribuant à augmenter l’humidification de la membrane.

VI.2.2. Membrane composite Nafion® 10% à 20%H3

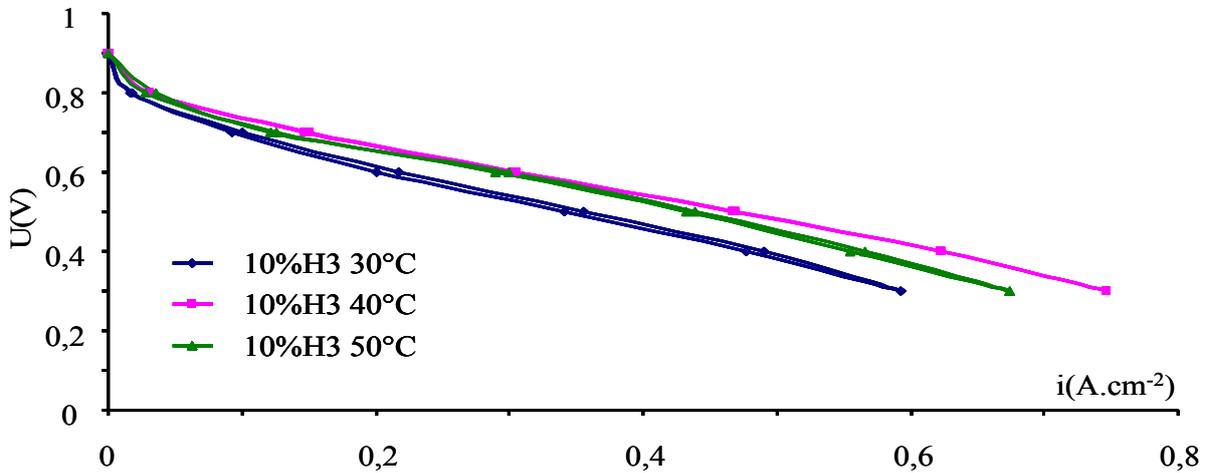


Figure 15 : Courbes de polarisation de la membrane composite 10%H3 à 100% HR à l’anode et gaz secs à la cathode à différentes températures.

Le tableau 4 montre qu’en augmentant le taux de H3, les performances diminuent sensiblement.

Tableau 4 : Densités de courant à 0,6V et 0,3V à différentes températures à 100%HR à l’anode et en gaz sec à la cathode pour les membranes composites 5%, 10, 20%H3

	30° C			40°C			50°C		
	i (A.cm ⁻²)			i (A.cm ⁻²)			i (A.cm ⁻²)		
Taux de H3	5%	10%	20%	5%	10%	20%	5%	10%	20%
0,6V	0,199	0,204	0,18	0,32	0,3	0,25	0,31	0,3	0,21
0,3V	0,62	0,59	0,56	0,79	0,74	0,6	0,93	0,67	0,52

Cette diminution pourrait être due à la dilution des fonctions ioniques du Nafion® dans les membranes composites. Ceci est mis en évidence par l'examen des puissances selon le taux de H3 comme le démontre la figure 16. La meilleure membrane étant obtenue pour 5%H3 tandis qu'une plus grande incorporation de H3 conduit à de plus faibles puissances.

En corrigeant par le facteur de dilution du Nafion®, on observe que la puissance est peu dépendante du taux de H3 avec

$$P_{\text{corrigée}} = \frac{\text{Puissance mesurée}}{\% \text{ Nafion dans la membrane}} \quad \text{Eq. 3}$$

P corrigée est égale à $0,26 \text{ W.cm}^{-2} \pm 0,01$ à $0,4\text{V}$ pour toutes les membranes. Comme évoqué précédemment l'augmentation du taux de H3 ne permet pas à partir de 10% d'améliorer les performances des membranes (Tableau 5)

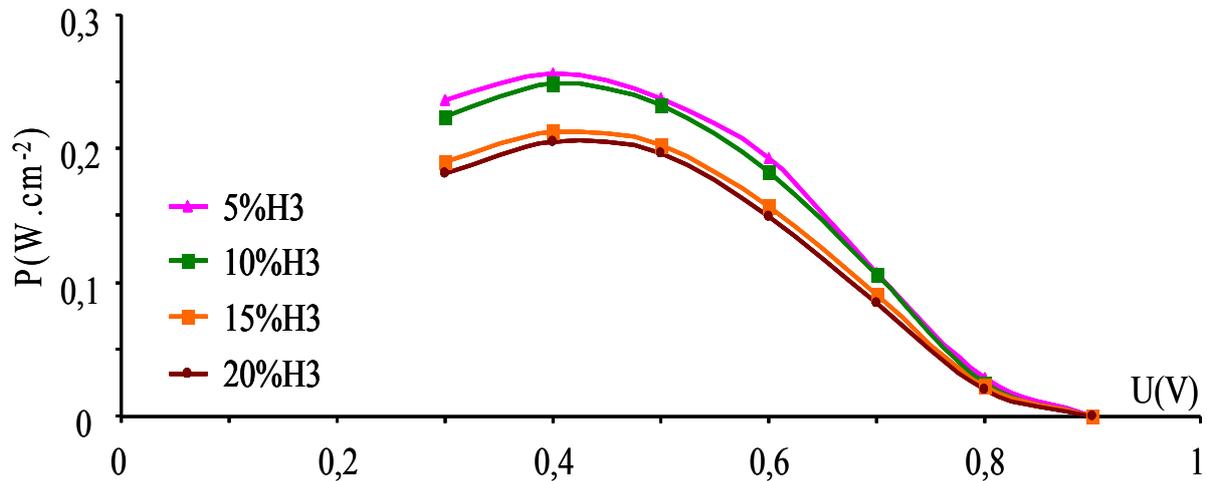


Figure 16 : Comparatif des performances en puissance des membranes composites à 100%HR à l'anode et en gaz secs à la cathode à 40° C

Tableau 5 : Comparatif des puissances des différentes membranes à 0,6V et à 0,4V à 40° C à 100%HR à l'anode et gaz sec à la cathode

U(V)	5%H3 P(W.cm ⁻²)	10%H3 P(W.cm ⁻²)	15%H3 P(W.cm ⁻²)	20%H3 P(W.cm ⁻²)
0,6	0,19	0,18	0,16	0,15
0,4	0,25	0,25	0,21	0,20

Concernant la comparaison avec le Nafion® 117, elle a été effectuée avec la meilleure membrane composite (5%H3).

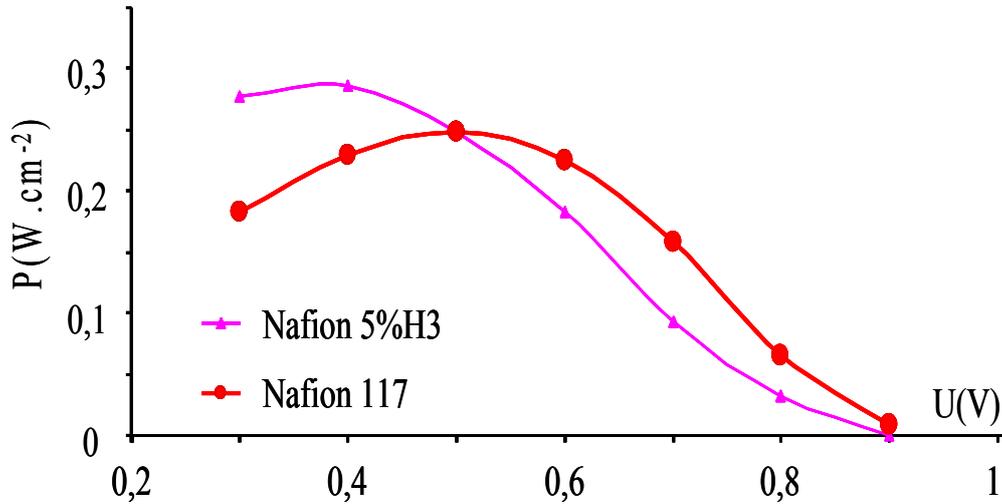


Figure 17 : Comparatif des performances en puissance des membranes composites et de la membrane Nafion® 117 à 100%HR à l'anode et en gaz sec à la cathode à 50°C.

D'après la figure 17, on peut distinguer 2 domaines :

- La membrane Nafion® 117 à haut potentiel de fonctionnement (de 0,9V à 0,6V) présente de meilleures performances que la membrane composite 5%H3.
- En revanche à plus bas potentiel (> 0,5V), les performances de la membrane Nafion® 117 décroissent alors que celles de la membrane composite deviennent meilleures que celles du Nafion® 117.

Comme pour la conclusion tirée en gaz secs, ceci montre que la présence de H3 permet d'améliorer le transport de matière, phénomène limitant dans cette gamme de potentiel. Il faut noter également que les meilleures performances pour le Nafion® 117 sont obtenues à 0,5V alors qu'elles le sont à 0,4V pour la membrane composite. Ceci donne des valeurs de puissances maximales de $0,25 \text{ W.cm}^{-2}$ à 0,5V pour le Nafion® 117 alors que la membrane composite à 0,4V la puissance maximale vaut $0,29 \text{ W.cm}^{-2}$. H3 semble remplir son rôle de zone de rétention de l'eau eau. Toutefois cette rétention semble ne pas conduire au noyage de l'AME.

VI.3. Gaz à 100% HR à l'anode et 30%HR à la cathode

Afin d'améliorer les performances des membranes composites, on procède à l'humidification des gaz du côté cathodique.

Nous avons choisi de modifier progressivement le taux d'humidification de O_2 afin de mettre en évidence d'une part l'effet de la charge et d'autre part de mieux appréhender les phénomènes éventuels de noyage aux électrodes.

VI.3.1. Membrane composite Nafion® 5%H3

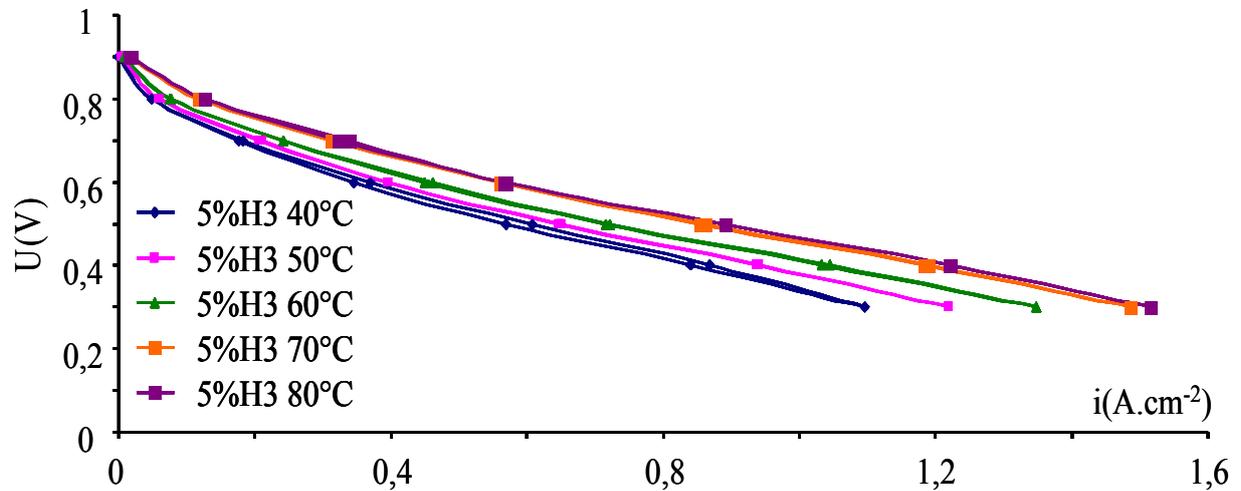


Figure 18 : Courbes de polarisation de la membrane composite 5%H3 à 100%HR à l'anode et 30%HR à la cathode à différentes températures

On remarque que l'humidification de O_2 permet d'étendre la gamme de températures de fonctionnement des membranes jusqu'à 80°C. Ceci tend à montrer que cette humidification permet d'éviter l'assèchement de la membrane. De plus, ceci conduit à améliorer de manière très importante les performances des AME. En effet, par exemple à 0,3V, à 40°C et 30% HR du côté cathodique, cela permet d'augmenter les densités de courant de 0,79 A.cm⁻² jusqu'à 1,1 A.cm⁻².

Tableau 6 : Densités de courant à 0,6V et 0,3V à différentes températures à 100%HR à l'anode et à 30%HR à la cathode pour la membrane composite 5%H3.

U(V)	40° C i (A.cm ⁻²)	50° C i (A.cm ⁻²)	60° C i (A.cm ⁻²)	70° C i (A.cm ⁻²)	80° C i (A.cm ⁻²)
0,6	0,34	0,40	0,45	0,56	0,57
0,3	1,10	1,22	1,34	1,49	1,51

De plus il faut remarquer que les performances du système croissent avec la température jusqu'à se stabiliser (Fig. 19).

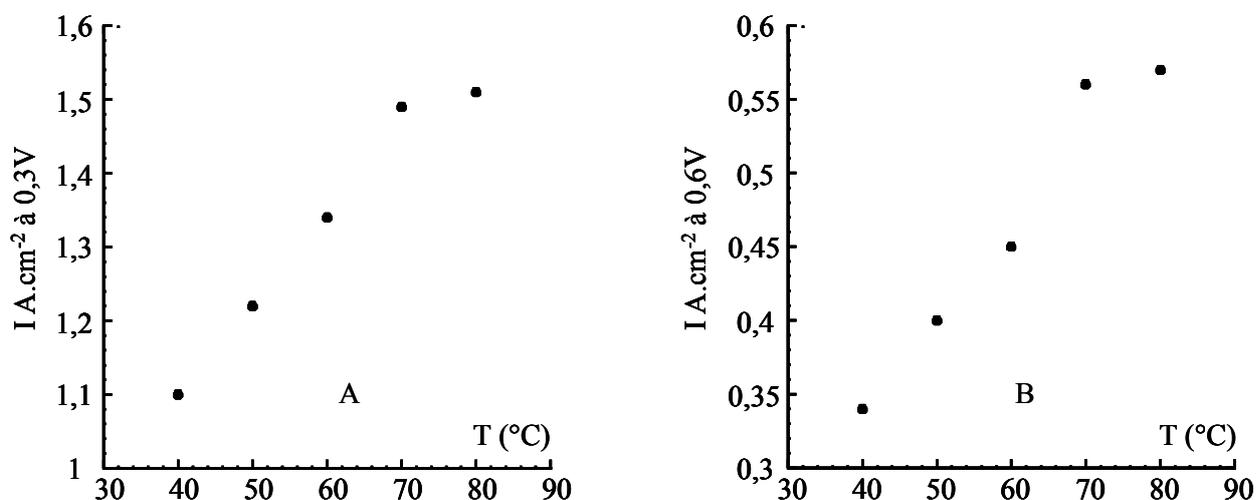


Figure 19 : Evolution de la densité de courant en fonction de la température, A) à 0,3V et B) à 0,6V

En revanche, dans ce cas, l'évolution de la densité de courant avec les mesures de conductivité (sous 95% HR) montre que les densités de courant sont directement corrélées à la conductivité de la membrane.

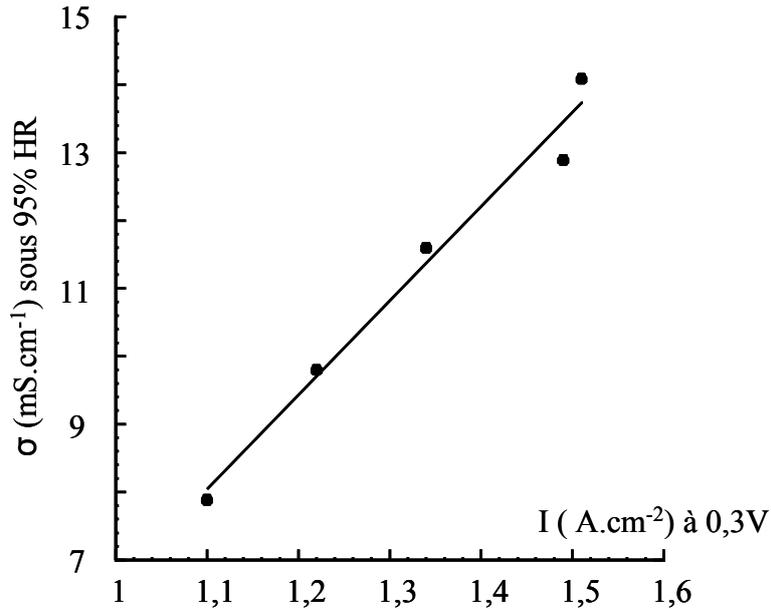


Figure 20 : Evolution de la densité de courant à 0,3V en fonction de la conductivité de la membrane composite sous 95% HR.

Ce comportement montre que le transport de protons est l'étape limitante du processus global de fonctionnement de la pile (Fig. 20). Une même conclusion est tirée en comparant la conductivité à celle calculée à partir de la contribution ohmique des courbes $I = f(E)$ (Fig. 18). En effet, dans ces parties de courbes des résistances de $0,4\Omega$ à 30°C à $0,32\Omega$ à 70°C permettent de déterminer que la conductivité globale de l'AME varie de 20 mS.cm^{-1} jusqu'à 25 mS.cm^{-1} . Il faut noter que ces valeurs de conductivité globales sont significativement supérieures à celles mesurées sous 95 %HR, montrant que la membrane contient d'importantes quantités d'eau. Cette eau provient d'une part de l'hydratation des gaz et d'autre part de l'eau produite durant le fonctionnement de la pile. Il faut noter également que malgré l'élévation de la température jusqu'à 80°C , cette hydratation est maintenue.

VI.3.2. Membrane composite Nafion® de 10% à 20%H3

L'augmentation de la proportion en H3 dans les membranes composites dans ces conditions opératoires ne permet pas d'améliorer les performances du système. Par exemple dès 50°C , pour toutes valeurs de potentiels, les densités de courant décroissent fortement avec le taux de H3 (Fig. 21) tandis que l'augmentation de la température conduit à une très forte diminution des performances.

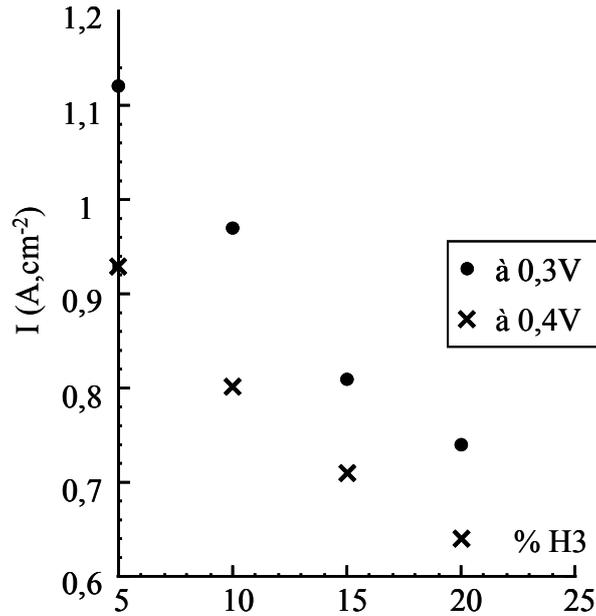


Figure 21: Evolution de la densité de courant en fonction de la proportion de H3 à 50°C et à E = 0,3 et 0,4V à 100%HR à l'anode et 30%HR à la cathode.

Cette diminution des performances n'est pas directement corrélée à la proportion de Nafion® dans les membranes, comme nous l'avons observé pour de plus faibles conditions d'hydratation. En effet, le tracé de densité de courant divisé par le pourcentage de Nafion® en fonction de la proportion de H3 montre que les densités de courant diminuent avec ce taux (Fig. 22).

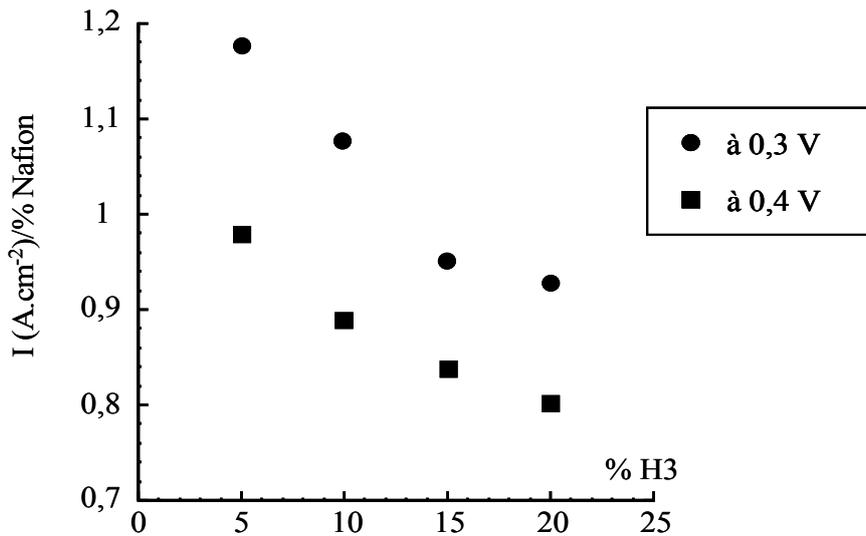


Figure 22 : Evolution de la densité de courant divisée par le pourcentage de Nafion® en fonction de la proportion de H3 à 50°C et à E = 0,3 et 0,4V à 100%HR à l'anode et 30%HR à la cathode.

Compte-tenu que l'augmentation du taux de H3 améliore la conductivité de la membrane, cette diminution des performances peut être expliquée par différents aspects.

- i) On peut suggérer que pour de forts taux de H3, l'hydratation de la membrane n'est pas optimale et que H3 constitue une zone piège de l'eau
- ii) La grande rugosité des membranes induit un mauvais contact électrode /membrane contribuant à diminuer leurs performances
- iii) La trop grande affinité de la membrane vis-à-vis de l'eau conduit à un gonflement de la membrane conduisant à une dilution des fonctions acides et un éclatement de la nanostructuration du Nafion®.

Concernant la comparaison des performances de la membrane à 5% H3 avec celles du Nafion® 117, il ressort que l'apport de H3 permet d'améliorer la puissance de fonctionnement de la pile (Fig. 23). Le Nafion® 117 présente une puissance maximale (P_{max}) de $0,33 \text{ W.cm}^{-2}$ pour une tension de $0,5 \text{ V}$ alors que pour la membrane composite à 5% H3 P_m est égal à $0,49 \text{ W.cm}^{-2}$ pour $E = 0,4 \text{ V}$ démontrant clairement l'apport bénéfique de H3 vis-à-vis de la puissance.

Il en est de même pour un voltage de $0,6 \text{ V}$, où la membrane Nafion® 117 affiche une puissance de $0,29 \text{ W.cm}^{-2}$ alors que la membrane composite à 5% H3 présente une puissance de $0,34 \text{ W.cm}^{-2}$.

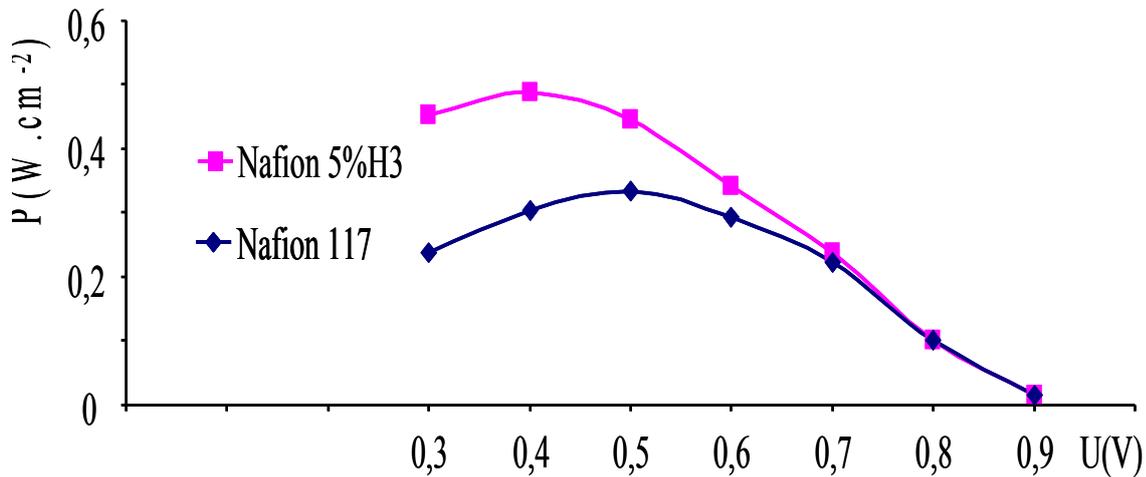


Figure 23 : Comparatif des performances en puissance de la membrane composite 5%H3 et de la membrane Nafion® 117 à 100%HR à l'anode et à 30%HR à la cathode à 80° C

VI.4. Gaz à 100% HR à l’anode et 50% -100 % HR à la cathode

VI.4.1. Membrane composite Nafion® 5%H3

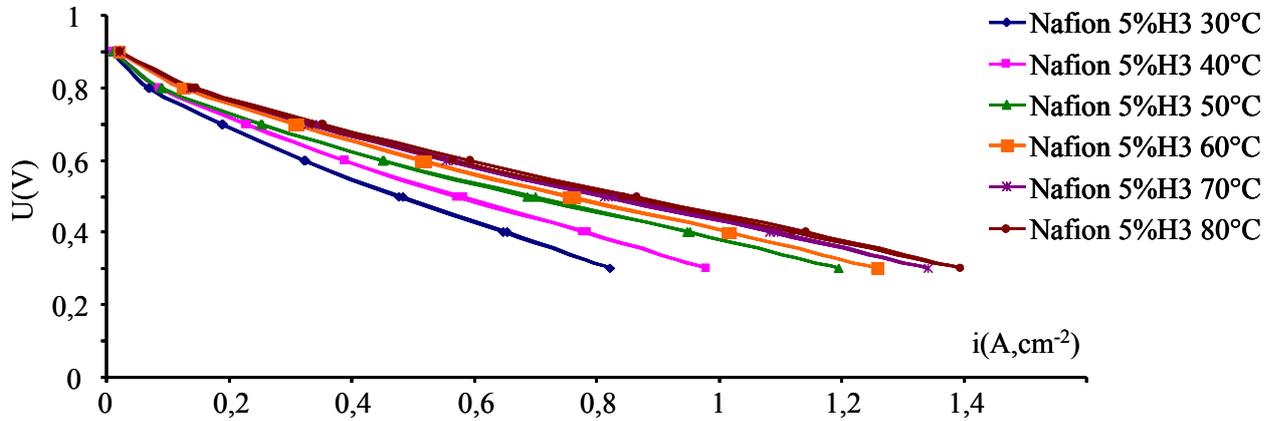


Figure 24 : Courbes de polarisation de la membrane composite 5%H3 à 100%HR à l’anode et 50%HR à la cathode à différentes températures

L’augmentation de l’humidité relative du dioxygène permet d’améliorer significativement les performances des piles. De plus, comme observé précédemment la gamme de température exploitable à 5% H3 s’étend jusqu’à 80°C voire 90°C pour des taux d’humidité supérieurs à 70%.

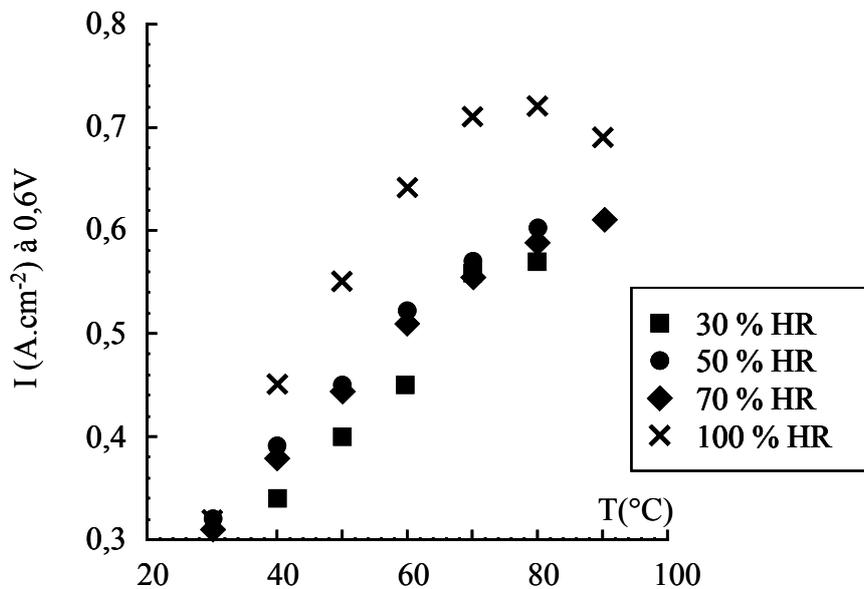


Figure 25 : Evolution de la densité de courant à 0,6V en fonction de la température pour la membrane composite 5%H3 à 100%HR à l’anode pour différents taux d’humidité à la cathode.

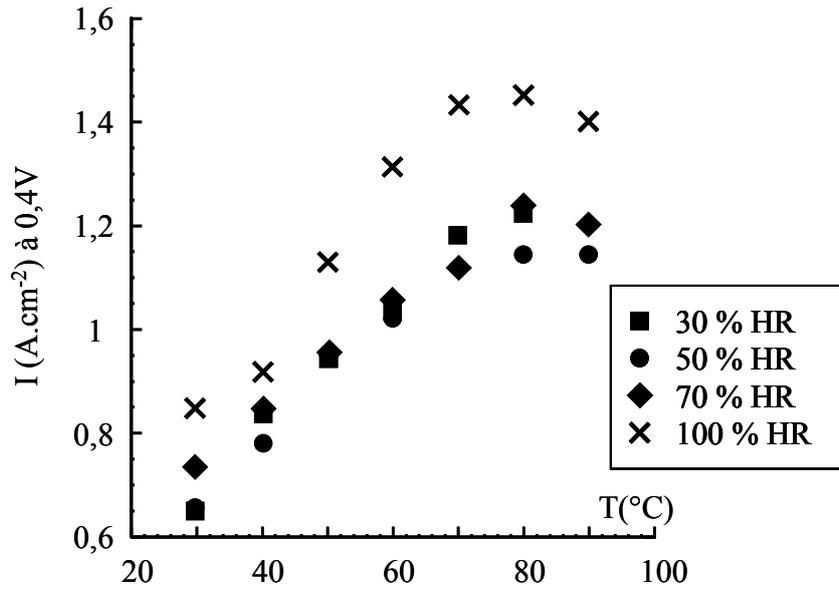


Figure 26 : Evolution de la densité de courant à 0,4V en fonction de la température pour la membrane composite 5%H3 à 100%HR à l'anode pour différents taux d'humidité à la cathode.

Comme le démontrent les figures 25 et 26, les densités de courants n'évoluent pas linéairement avec le taux d'humidité. De 30% à 70%, l'augmentation des performances est relativement faible tandis que pour 100% HR on observe une grande variation de I. Il est probable que ce comportement soit dû à la meilleure hydratation de la membrane qui permet un bon contrôle de l'eau vis-à-vis de la conductivité.

Il faut remarquer toutefois que pour de hautes températures (90°C), on observe une diminution des performances des piles, puisque les densités de courants deviennent inférieures à celle mesurées à 80°C. La vitesse de diffusion des espèces et la conductivité devant croître avec la température, cette baisse de performances peut être due à un assèchement de l'AME provoqué par le flux de gaz. Ceci pourrait être également attribué à un noyage progressif de l'AME notamment du côté de la cathode. En effet, les densités de courant élevées contribuent à produire d'importantes quantités d'eau à la cathode. Si la diffusion de l'eau n'est pas rapide cela peut conduire à la formation d'une couche d'eau liquide à la périphérie de la cathode réduisant les performances du système.

VI.4.2. Membranes composite Nafion® de 10% à 20%H3

L'augmentation de la proportion de H3 jusqu'à 70% HR contribue à diminuer les performances de nos systèmes. Comme observé précédemment, l'addition de quantités supplémentaires de H3 a un effet de dilution des capacités du Nafion®. En effet en divisant les valeurs de densités de courant par la proportion de Nafion® ($I/\%Nafion®$) dans les membranes, on remarque que cette valeur de $I/\%Nafion®$ est constante. Par exemple à 60°C, on détermine pour toutes membrane que $I/\%Nafion® = 1A.cm^{-2}$ pour toutes les membranes et pour toutes les conditions d'humidité jusqu'à 70%.

En revanche pour 100% HR, un comportement différent est observé. La diminution des performances rapportées au taux de Nafion® est plus importante comme illustrée par la figure 27.

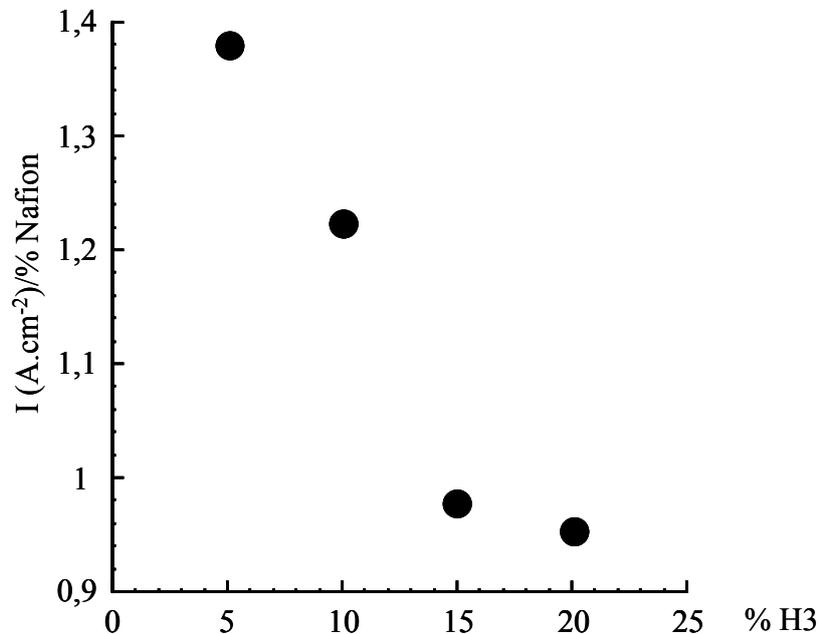


Figure 27 : Evolution de la densité de courant divisée par le pourcentage de Nafion® dans les membranes à 0,4V à 60°C en fonction du taux de H3, 100% HR.

Ce résultat est cohérent avec ceux détaillés précédemment et montre que la proportion 5% H3 est la proportion optimale de H3 dans les membranes pour atteindre les meilleures performances. 5% H3 permettent de contribuer à une bonne hydratation de la membrane tandis qu'en augmentant cette proportion l'effet de H3 devient négatif soit par une dilution du Nafion® soit par son aptitude à piéger l'eau.

Toutefois, en comparant ces performances notamment avec la membrane 5% H3 avec celles obtenues avec le Nafion® 117, il ressort que la présence de H3 permet d'augmenter la

puissance délivrée par les PEMFCs (Fig. 28). Alors que pour des valeurs de tension élevées (supérieures à 0,7V), le Nafion® 117 présente des puissances supérieures à celle de notre membrane (5%H3). En diminuant E, la puissance délivrée avec notre membrane devient plus de 60% supérieure à celle mesurée pour le Nafion® 117. Par exemple à 0,4V, la valeur de tension par la quelle les deux systèmes présentent les meilleures performances, la puissance mesurée par Nafion 5%H3 est de $0,56\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, alors que celle développée par le Nafion® 117 n'est que de $0,4\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

A 0,6V, les performances de la membrane composite 5%H3 ($0,43\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$) sont meilleures que celles de la membrane Nafion® 117 ($0,34\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$)

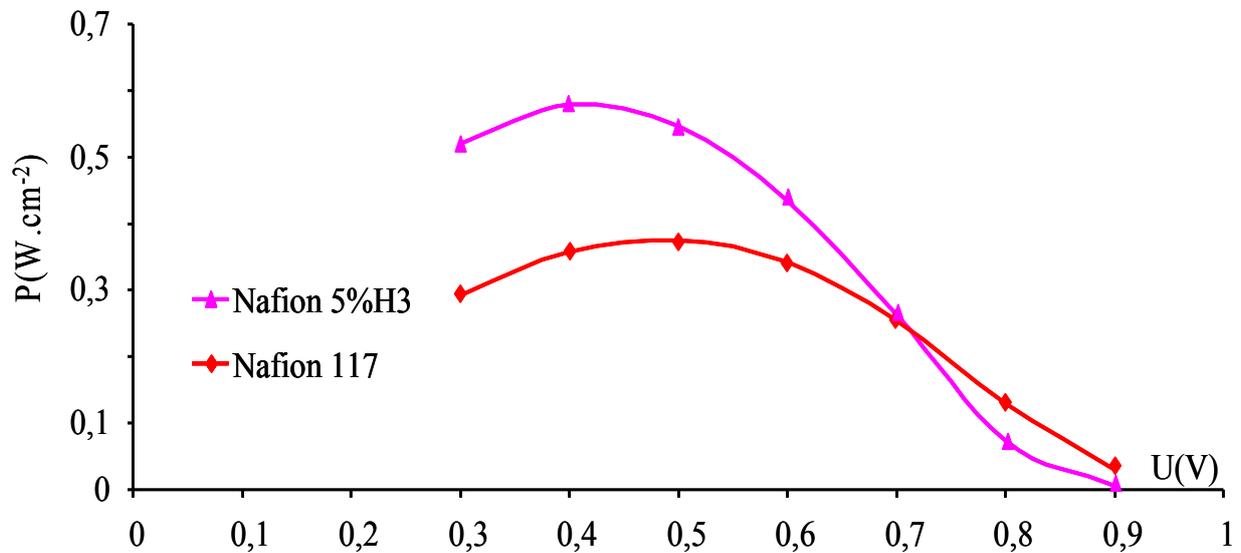


Figure 28 : Comparatif des performances en i de la membrane composite 5%H3 et de la membrane Nafion® 117 à 100%HR à l'anode et à 100%HR à la cathode à 80° C

VII. Vérification du phénomène de noyage

Dans la partie 5%H3, nous avons évoqué qu'à haute température, les performances de la membrane pourraient être limitées par soit l'assèchement progressif de la membrane suite au flux de gaz soit au noyage de l'AME puisque les quantités d'eau produites sont relativement élevées. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à cet aspect en vue d'attribuer la baisse des performances à haute température.

Dans un premier temps, nous avons étudié une membrane contenant 5% en H3 en fonctionnant à 90°C en présence des gaz avec un taux de HR de 100%. Ensuite nous avons testé cette même membrane en présence de gaz secs.

Après un premier cycle effectué sous hautes conditions hydriques, l'utilisation de O₂ sec ne modifie pas les performances de la pile (Fig. 29). Les valeurs de densité de courant étant similaires à celles mesurées pour une membrane testée sous 100%HR pour les deux gaz.

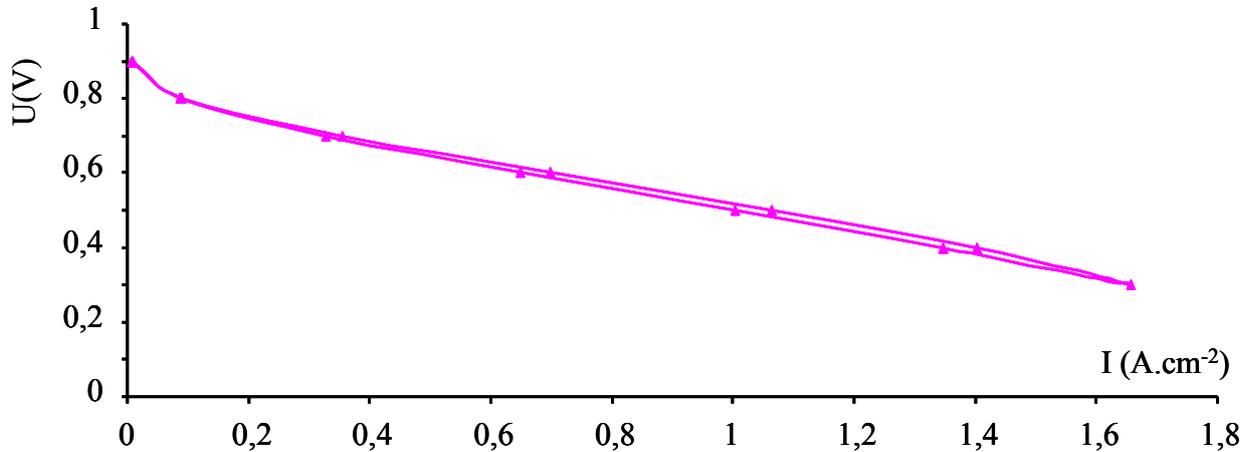


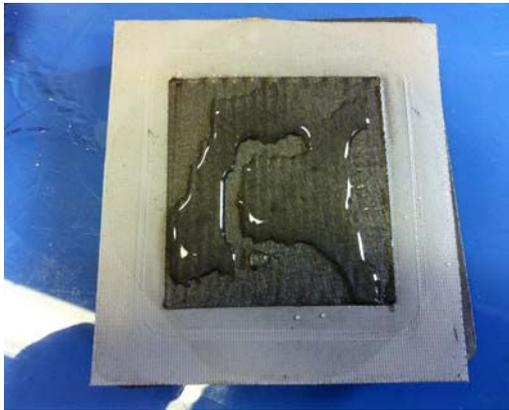
Figure 29 : Courbe de polarisation de la membrane composite 5%H3 en gaz secs après humidification à 90° C

De plus, en poursuivant ce test durant huit cycles successifs, ce qui représente plus de 48 heures de fonctionnement, les courbes de polarisation restent inchangées. Ce résultat particulier montre que l'humidification de la membrane est maintenue pendant le fonctionnement de la pile même dans les conditions de faible humidité. Il faut noter que ce comportement n'est pas observé dans le cas de membrane Nafion® 117 où les performances décroissent très rapidement dès le début de l'utilisation de gaz secs. H3 compte-tenu de sa structure et de son affinité vis-à-vis de l'eau joue le rôle de piège et de réservoir d'eau produite durant la réduction de O₂ à la cathode.

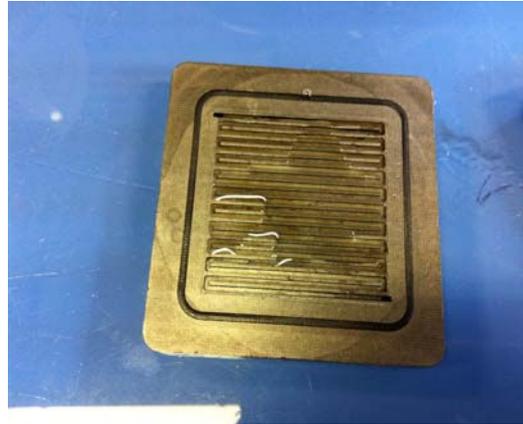
Dans le même contexte, nous avons étudié plusieurs AME mettant en jeu des membranes à fort taux de H3 (de 10 à 20%) et les avons fait fonctionner à haute température (90°-100°C) en présence de gaz humidifiés (100%HR). Après plusieurs heures de fonctionnement les piles ont été démontées et examinées rapidement. Les photographies (Fig. 30) montrent qu'une grande quantité d'eau a été accumulée. Ceci est confirmé également par l'observation de gouttelettes d'eau se formant en sortie des gaz.

Ce résultat montre clairement que la limitation de nos systèmes réside dans le noyage de l'AME. Nos systèmes étant très performants, la quantité d'eau produite à la cathode est très importante et s'additionne à l'eau apportée par l'hydratation des gaz. H3 jouant le rôle de piège à eau, l'augmentation de son taux contribue à favoriser l'accumulation de l'eau dans le

système jusqu'à noyer l'AME. En conséquence, le taux de 5% en H3 est un compromis, il permet de conserver une humidification modérée de la membrane composite sans atteindre une trop forte accumulation de l'eau.



A : l'assemblage AME



B : serpentin des gaz



C : membrane

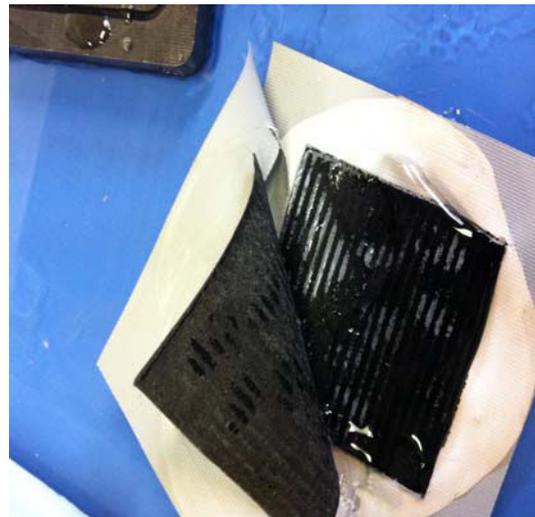


Figure 30 : Photographies des différents composants de la pile à combustible mettant en jeu une membrane Nafion® 20%H3 à 100°C à 100%HR à l'anode et à 100%HR à la cathode.

Conclusion

Il a été démontré que la présence de H3 dans le Nafion®, permet d'améliorer significativement la tenue mécanique de la membrane puisqu'un module de conservation de l'ordre de 5 fois supérieur à celui du Nafion® 117 à température inférieure à 100°C a été mesuré. De plus la présence de H3 permet également de préserver cette tenue mécanique à haute température (>200°C) alors que le Nafion® 117 flue dès 120°C.

Concernant les performances des membranes, dans le cas d'utilisation de gaz faiblement humidifiés, l'apport H3 permet d'atteindre des puissances supérieures à celles du Nafion®. Toutefois, l'augmentation du taux de H3 contribue à diminuer ses performances, celles-ci étant directement corrélées à la quantité de Nafion® dans la membrane.

En présence de gaz avec un taux d'hydratation de 100%, pour une membrane contenant 5% de H3, les performances sont excellentes et supérieures à celles du Nafion® 117 dans les mêmes conditions opératoires.

Par ailleurs, nous avons pu démontrer que les performances du système sont limitées par la gestion de l'eau dans l'AME. Pour de faibles taux de H3, l'affinité de H3 pour l'eau permet de préserver l'humidification de la membrane même à haute température, tandis qu'en augmentant la quantité de H3, l'acide inorganique contribue en partie à maintenir une quantité trop importante d'eau dans l'AME conduisant au noyage de la pile à combustible.

Références bibliographiques

- [1] V. Di Noto, E. Negro, J.Y. Sanchez, and C. Iojoiu, *Journal of American Chemical Society* 132 (2010) 2183-2139.
- [2] T. Kyu, M. Hashiyama, and A. Eisenberg, *Canadian Journal of Chemistry* 61 (1983) 680-687.
- [3] A. Eisenberg and I.M. Hodge, *Macromolecules* 11 (1978) 289-293.
- [4] S. Deniard-Courant, Y. Piffard, P. Barboux, and J. Livage, *Solid State Ionics* 27 (1988) 189-194.
- [5] P. Choi, N.H. Jalani, and R. Datta, *Journal of the Electrochemical Society* 152 (2005) E123-E130.
- [6] G. Horanyi, E.M. Rizmayer, and G. Inzelt, *Journal of Electroanalytic Chemistry* 93 (1978) 183-194.
- [7] I. Takahashia and S.S. Kochab, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 6312-6322.
- [8] H. Li, K. Tsay, H.J. Wang, J. Shen, S.H. Wu, J.J. Zhang, N.Y. Jia, S. Wessel, R. Abouatallah, N. Joos, and J. Schrooten, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 8098-8093.
- [9] H. Li, K. Tsay, H.J. Wang, S.H. Wu, J.J. Zhang, N.Y. Jia, S. Wessel, R. Abouatallah, N. Joos, and J. Schrooten, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 2622.

Chapitre IV

Comparatif des membranes composites à base de H1 et H3

Table des matières

I. Propriétés mécaniques.....	157
II. Tests de gonflement	158
III. Comparaison des conductivités des membranes Composites H3 et H1.....	159
IV. Tests en piles	161
<i>Références Bibliographiques</i>	164

Ce chapitre est dédié à la comparaison des deux types de membranes composites étudiées précédemment. Les apports de H1 et H3 dans le Nafion® seront comparés en termes de tenue mécanique, de propriétés de conduction et de tests en pile.

I. Propriétés mécaniques

L'incorporation de H1 comme H3 permet d'améliorer les propriétés mécaniques des membranes comparativement au Nafion®. Le processus d'élaboration du Nafion® 117 (bi-étirement) conduit à une orientation des chaînes polymères qui pourrait améliorer significativement ses propriétés mécaniques [1]. Toutefois, bien que les membranes composites soient préparées par coulée évaporation empêchant une importante nanostructuration, la présence de H3 et H1 permet d'atteindre des modules de conservation largement supérieurs à celui du Nafion® 117 (Fig. 1).

En effet pour des températures inférieures à T_g du Nafion® ($>120^\circ\text{C}$) [2-4] la présence des acides phosphoantimoniés permet d'atteindre des modules supérieurs à 2 GPa alors que pour le Nafion® 117 la tenue mécanique s'échelonne entre 400MPa à 100°C et 700MPa à 0°C . Il faut noter également que dans cette gamme de température, H3 contribue à une plus forte augmentation du module. Ceci est probablement dû, d'une part au plus grand nombre de fonctions acides de surface pour H3 que pour H1 augmentant ainsi le nombre de liaisons hydrogène entre le polymère et l'acide minéral et d'autre part à la plus forte acidité de H3 comparativement à H1 renforçant les interactions entre la charge H3 et les groupements sulfonate du Nafion®.

A des températures supérieures à la T_g , alors que le Nafion® perd complètement sa tenue mécanique, la présence des acides phosphoantimoniés permet de préserver la tenue mécanique de la membrane. Toutefois ce renfort est moins fort pour H1 que pour H3. En effet, pour H1 les propriétés s'effondrent à partir de 160°C alors qu'elles sont relativement encore élevées jusqu'à 250°C pour les membranes contenant H3. Cette différence de comportement est probablement corrélée au nombre et à la force des liaisons hydrogène entre les groupements SO_3H du Nafion® et les fonctions acides de H3 et H1, H3 présentant une acidité plus forte et un nombre de protons acides plus élevés, la qualité de son renfort à haute température est plus importante.

De plus, l'augmentation du module est évidemment liée à la quantité de H3 et H1 incorporé, plus le taux d'acide phosphoantimonique est fort plus le renfort est grand.

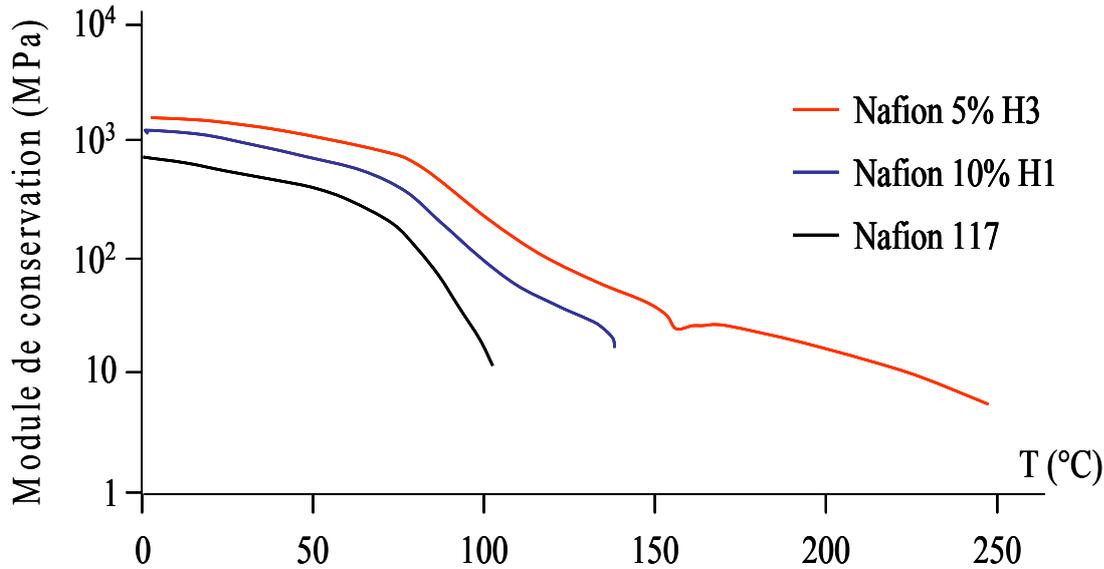


Figure 1 : Comparatif des tenues mécaniques des membranes composites 5%H3 et 10%H1 et de la membrane Nafion® 117 entre 0°C et 250°C

II. Tests de gonflement

Les tests en gonflement sont parfaitement corrélés aux affinités vis-à-vis de l'eau de H3 et H1. En effet comme démontré par Piffard et al [5], la structure de H3 permet à cet acide de capter un nombre supérieur de molécules d'eau comparativement à H1. Ceci est illustré par la figure 2. On remarque que le gonflement suit une loi linéaire avec le taux de H3 et H1 montrant que les interactions acide phosphoantimonique/Nafion® ne modifient pas l'hydratation spécifique du polymère et des acides inorganiques.

Par ailleurs, il a été possible de déterminer le nombre de molécules d'eau captées par unité H3 et H1. H1 est capable de capter 15 molécules d'eau tandis que pour H3 ce nombre est plus élevé (50 molécules). Ce résultat est en relatif bon accord avec les travaux de Piffard et al [5]. Il faut également noter que le processus d'hydratation est relativement rapide (de l'ordre de quelques minutes) et que l'assèchement des membranes s'effectue également sur des laps de temps également courts, montrant que les interactions eau/membrane obéissent à un processus réversible et rapide.

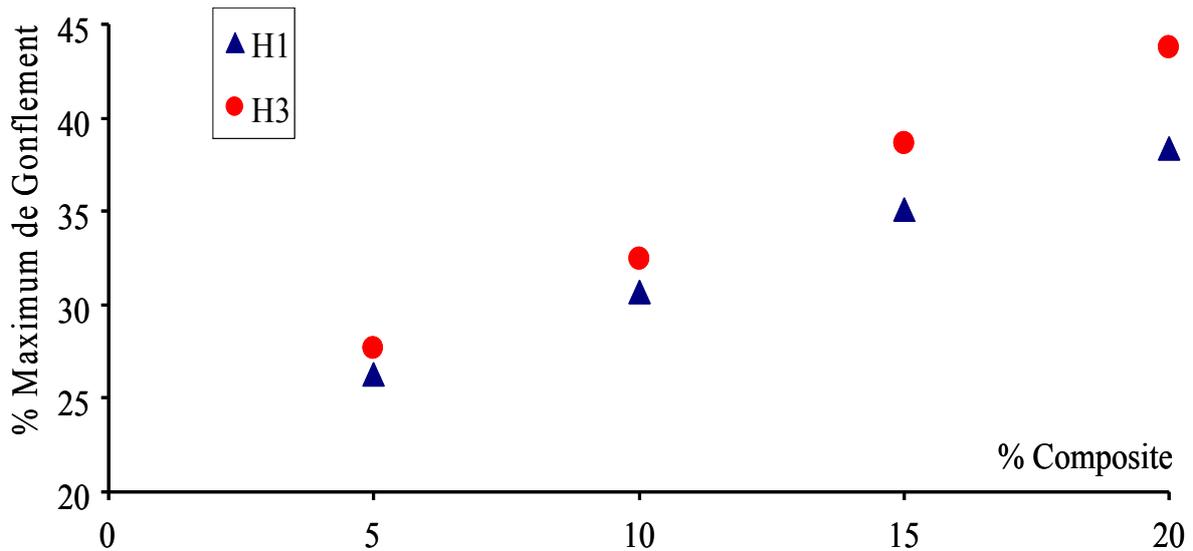


Figure 2 Comparatif du taux maximum de gonflement des membranes composites H1 et H3 à différents pourcentages à température ambiante.

III. Comparaison des conductivités des membranes Composites H3 et H1

La présence de H3 et H1 malgré leur acidité, ne permet pas d'obtenir dans la plupart des cas des membranes présentant des conductivités aussi élevées que celle du Nafion® 117. Ici, le processus d'élaboration de la membrane commerciale peut être à l'origine de ce comportement (nano-structuration) contribuant à former un réseau de percolation des domaines ioniques en présence d'eau favorisant la mobilité des protons H^+ solvatés par les molécules d'eau [1]. Toutefois, les conductivités obtenues en présence des acides inorganiques restent relativement élevées (supérieures à quelques mS).

H3 et H1 ont une incidence différente vis-à-vis de la conductivité des membranes. L'augmentation du taux de H1 modifie très peu les valeurs de conductivité des membranes composites qui sont de l'ordre de $5\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 30°C et de $11\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 90°C sous 95% d'humidité relative (HR) pour toutes les membranes. Le faible impact du taux de H1 tend à démontrer que la contribution de H1 vis-à-vis de la conductivité globale compense la dilution du Nafion® dans la membrane.

En revanche l'augmentation du taux de H3 dans les membranes conduit à une amélioration significative des valeurs de conductivité. Par exemple à 80°C sous 95% HR, la membrane 5% H3 présente une conductivité de $14\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ alors que pour celle contenant 20%H3 une

conductivité de 34 mS.cm^{-1} est mesurée. Il faut noter que dans ce cas précis, les valeurs de conductivité sont concurrentielles à celle du Nafion® 117 (26 mS.cm^{-1}) [6].

La différence de comportement des membranes contenant H3 et celle incorporant H1 peut provenir de deux aspects. H3 ayant une meilleure affinité vis-à-vis de l'eau que H1, la quantité d'eau captée par les membranes à base de H3 est plus importante contribuant à une amélioration de la conductivité protonique. De plus, l'acidité de H3 est plus élevée que celle de H1, peut donc s'ajouter à celle du Nafion®, permettant d'améliorer la conductivité globale de la membrane. Ceci est en parfaite adéquation avec la meilleure conductivité protonique de H3 comparativement à H1 comme spécifié par Piffard et al [5].

Le mécanisme de conduction des membranes étudiées obéit à un processus véhiculaire. Ce résultat est en parfaite cohérence avec les travaux de Choi and al [2] qui a démontré que la quantité d'eau influe sur le mode de transport d'eau au sein de la membrane. A faible quantité d'eau c'est un transport du type Grotthuss qui est favorisé alors que dans le cas d'une présence d'une plus grande quantité d'eau au sein de la membrane c'est un transport du type véhiculaire qui est favorisé.

La figure 3 montre les conductivités des deux meilleures membranes à base de H3 et H1 (20%H3 et 10%H1).

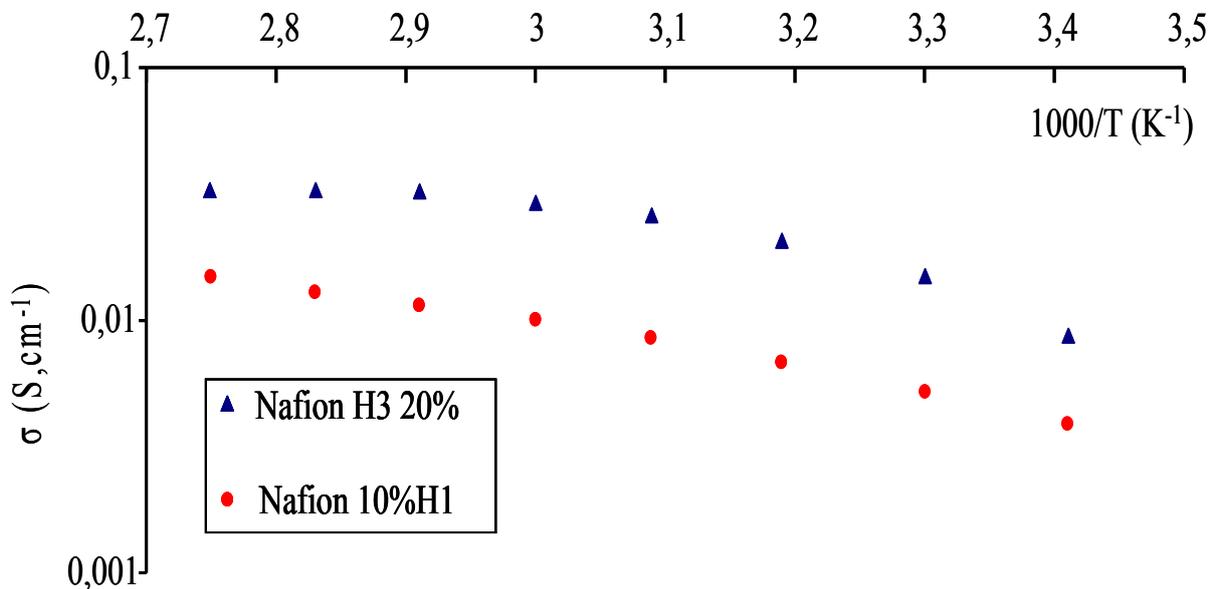


Figure 3 : Comparatif des conductivités en fonction de la température des membranes composite 20%H3 et 10%H1 à 95 %RH

IV. Tests en piles

Durant les tests en pile, différentes conditions de fonctionnement ont été étudiées.

L'hydratation des gaz, la température et le taux d'acide phosphatoantimonique sont les trois critères principaux qui ont été explorés.

Comme attendu, pour H3 et H1, il a été démontré que l'hydratation des gaz a un fort impact, les meilleurs résultats ayant été obtenus pour 100%HR du côté cathodique tandis que le dioxygène doit être au minimum à 70 %HR.

La résistance globale de l'assemblage membrane électrode (AME) devant être la plus faible possible pour une meilleure performance de la pile, ce résultat démontre que l'hydratation de la membrane doit être, comme déjà démontré pour le Nafion® 117 [7] la plus efficace possible.

Toutefois, l'incidence de l'ajout de H1 se distingue de celle de H3.

Pour H1, il a été démontré que les performances passent par une valeur optimale du taux de H1. De 5 à 10% H1, l'augmentation de ce taux permet une amélioration importante des performances de la pile. En effet, à 80°C avec des gaz à HR de 100%, la puissance mesurée pour 5% de H1 est de 0,5 W.cm⁻² alors qu'en présence de 10% de H1 elle augmente jusqu'à 0,63 W.cm⁻². En revanche l'augmentation du taux de H1 conduit à une diminution importante des puissances. Nous avons proposé que cette décroissance soit due à la dilution du Nafion® et au caractère desséchant du H1. L'apport de H1 vis-à-vis de la conductivité étant relativement faible, l'augmentation de son taux conduit à une diminution de la contribution du Nafion®. De plus, compte tenu de son affinité vis-à-vis de l'eau, H1 peut jouer le rôle globalement ou localement de piège à eau empêchant une bonne percolation des domaines ioniques dans toute l'épaisseur de la membrane.

Pour H3, à fort taux d'humidité des gaz, en présence de 5% de H3 à 0,4V à 80°C, une puissance de 0,58 W.cm⁻² a été déterminée, valeur supérieure à celle mesurée pour le Nafion® 117. Ce résultat est parfaitement cohérent avec l'impact positif de la présence de H3 vis-à-vis de la conductivité et de son aptitude à maintenir l'eau dans la membrane.

En augmentant le taux de H3 jusqu'à 20%, on observe également une diminution des performances. Toutefois cette diminution est moins importante que celle observée pour H1. Nous avons proposé que cette diminution puisse être due à deux phénomènes. Le premier prend en compte un facteur de dilution du Nafion® diminuant sa contribution vis-à-vis de la

conductivité. Toutefois cet aspect pourrait être négligé puisque la présence de H3 permet d'améliorer significativement la conductivité des membranes.

Le second aspect concerne le noyage des électrodes. Compte tenu des performances, la production d'eau à la cathode est très importante. La température (80-90°C) explorée et le flux de gaz ne permet probablement pas d'évacuer rapidement cette eau produite qui est alors principalement localisée à la périphérie de la cathode. Cette couche d'eau apporte une contribution ohmique importante conduisant à une diminution des performances de la pile. Le noyage a été clairement mis en évidence par le démontage de la pile après fonctionnement qui a montré que de grandes quantités d'eau étaient accumulées dans toutes les zones de la pile. De plus, après avoir fait fonctionner une pile en condition 100%HR pour les deux gaz, nous avons démontré qu'en opérant ensuite en présence de O₂ sec, les performances de la pile étaient maintenues. Ceci démontre que, pour les PEMFC à base de H3, une fois que l'hydratation de la membrane est optimisée, l'importante production d'eau à la cathode permet de maintenir, dans toute l'épaisseur de la membrane, l'eau requise pour une bonne conductivité. Ici l'impact de la grande affinité de H3 vis-à-vis de l'eau est clairement identifié puisque si on effectue la même opération avec le Nafion® 117, on observe une chute brutale des performances dès le début de l'utilisation de O₂ sec.

Concernant la comparaison des performances en puissance des membranes composites avec la membrane Nafion® 117, elle est faite à 80°C puisque la membrane Nafion® 117 ne permet pas d'avoir des performances durables au delà de cette température (Fig. 4).

La comparaison des performances des membranes à base de H1 et H3 avec le Nafion® 117 démontre clairement l'effet bénéfique de ces deux additifs. L'amélioration de la puissance à 0,4V pour est supérieur à 50% (Fig. 4).

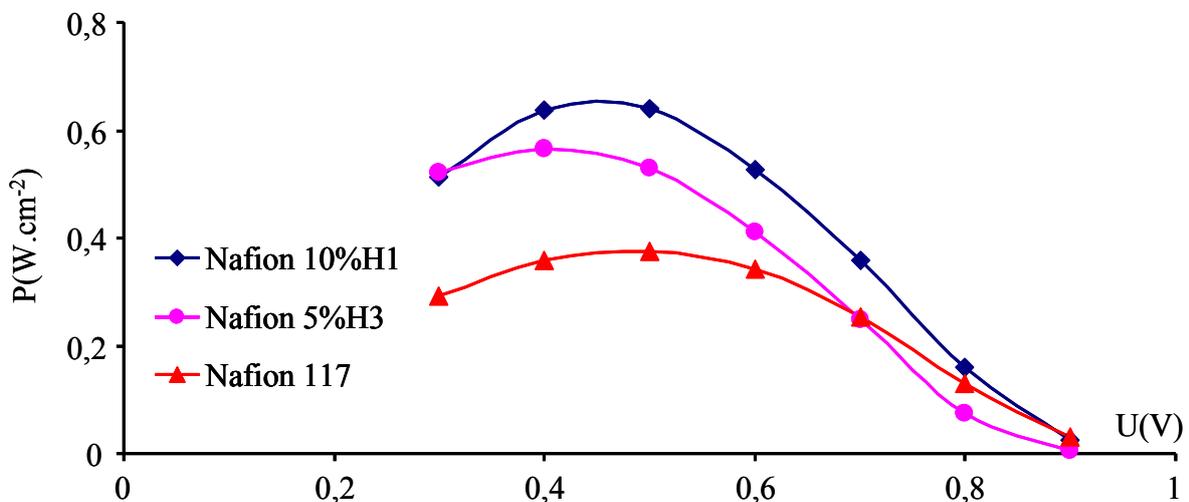


Figure 4 : Comparatif des courbes de puissances des membranes composites 5%H3 et 10%H1 et la membrane Nafion® 117 à 80°C en gaz humides.

Comme attendu compte tenu de son plus fort impact vis-à-vis de la conductivité, une grande amélioration est mesurée pour H3 et H1.

Enfin, il faut préciser que contrairement au Nafion® 117 pour lequel les performances chutent brutalement au-delà de 80°C suite à un assèchement de la membrane, il est possible dans certains cas de membranes composites d'opérer à 90°C sans que les performances ne soient drastiquement affectées.

Références Bibliographiques

- [1] J. Benziger, A. Bocarsly, M.J. Cheah, P. Majsztrik, B. Satterfield, and Q. Zhao, *Journal of Fuel Cells and Hydrogen Storage* 141 (2011) 85-113.
- [2] P. Choi, N.H. Jalani, and R. Datta, *Journal of the Electrochemical Society* 152 (2005) E123-E130.
- [3] T. Kyu, M. Hashiyama, and A. Eisenberg, *Canadian Journal of Chemistry* 61 (1983) 680-687.
- [4] V. Di Noto, E. Negro, J.Y. Sanchez, and C. Iojoiu, *Journal of American Chemical Society* 132 (2010) 2183-2139.
- [5] S. Deniard-Courant, Y. Piffard, P. Barboux , and J. Livage, *Solid State Ionics* 27 (1988) 189-194.
- [6] M. Maréchal, J.L. souquet, J. Guindet, and J.Y. Sanchez, *Electrochemical Communication* 9 (2007) 1023-1028.
- [7] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, Z. Xia, H. Li, H. Wang, and J. Zhang, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5315-5321.

Conclusion générale et perspectives

L'utilisation d'acides phosphoantimoniés H1 et H3 incorporés dans le Nafion® a permis d'améliorer significativement les propriétés des membranes comparativement au Nafion® 117 commercial.

La tenue mécanique des membranes composite est très supérieure à celle du Nafion® 117 grâce à des interactions par liaison hydrogène entre les acides inorganiques et les fonctions sulfonate du Nafion®. Comme l'objectif de ce travail est centré sur l'utilisation de membranes à haute température, il est important de noter que contrairement au Nafion® 117, la tenue mécanique des membranes est préservée pour des températures supérieures à 120° C. Concernant la conductivité, selon H1 ou H3 l'apport de ces composés vis-à-vis de la conductivité est différent. L'incorporation de H3 permet d'obtenir des conductivités concurrentielles à celles du Nafion® 117 alors que l'incidence de H1 sur la conduction protonique du Nafion® est faible. Cette différence de comportement est corrélée au caractère plus acide de H3 comparativement à H1.

Les tests en pile réalisées ont permis de déterminer les meilleures conditions opératoires pour atteindre des puissances les plus élevées. Pour H1, un taux de 10% a été déterminé tandis que pour H3 5% suffisent.

Comparativement au Nafion® 117, les membranes à base de H1 et H3 présentent des puissances plus de 50% supérieures, montrant sans ambiguïté l'intérêt de l'incorporation de ces deux additifs.

Bien qu'ayant des impacts sur les performances proches, H3 semble être plus efficace, puisque les puissances semblent pour beaucoup être limitées par un noyage de l'assemblage membrane/électrode. Par ailleurs, après un processus d'activation préliminaire, nous avons pu faire fonctionner une membrane contenant H3 sans utiliser le dioxygène fortement humidifié.

L'ensemble de ces résultats est prometteur et ouvre un champ de perspectives important.

Il est évident que pour les deux cas étudiés, compte tenu de la bonne tenue mécanique des membranes composite, une réduction de l'épaisseur des membranes devra être envisagée. Une diminution de cette épaisseur jusqu'à 20-30 nm tout en présentant un module de conservation suffisamment élevé devrait permettre de diminuer la contribution ohmique de la membrane et donc d'améliorer les performances des piles.

En parallèle, les membranes devront être testées à haute température (120° C). Dans ce contexte, les membranes à base de H3 seront privilégiées compte tenu de leur très bonne tenue mécanique jusqu'à 250° C. L'augmentation de la température devrait avoir plusieurs incidences positives. Une accélération des cinétiques des réactions redox aux électrodes devrait être observée associée à une meilleure tolérance du catalyseur vis-à-vis du CO éventuellement présent dans le dihydrogène. La gestion de l'eau devrait également être favorisée. Nous avons démontré que jusqu'à 90° C, la trop importante production d'eau à la cathode conduit au noyage de l'AME. En opérant à haute température, l'eau pourrait en partie s'évaporer tout au long du fonctionnement de la pile, évitant ou retardant le noyage. Ces opérations pourraient être conduites soit en augmentant la pression des arrivées des gaz et/ou en travaillant à plus faible humidité du côté anodique afin d'éviter le phénomène de noyage tout en gardant des performances optimales.

Enfin, apparemment les bonnes performances de H1 tendent à montrer que l'addition de cet acide permet une meilleure gestion de l'eau dans la membrane. Ainsi des membranes contenant conjointement H1 et H3 pourraient présenter les propriétés conjuguées de ces deux acides.

De plus, l'acide phosphoantimonique sous sa forme H3, au vue de son apport aussi bien au niveau de l'amélioration de la tenue mécanique qu'au niveau de sa participation dans les mécanismes de conduction au sein de la membrane, pourrait être additionné à des polymères ne présentant pas de fonction acide tels que le PVDF afin de tirer profit de son caractère superacide.

Enfin, des tests de durabilité seront effectués sur toutes les membranes composites en vue d'estimer l'impact de H1 et H3 sur ce facteur en s'appuyant sur des mesures spectroscopiques, qui permettront de déterminer le processus de vieillissement.

Protocoles Expérimentaux

Table des matières

I.	Elaboration des membranes composites H3 et H1	177
I.1.	Solubilisation du Nafion® 117.....	177
I.2.	Lyophilisation de la solution Nafion® 117	177
I.3.	Incorporation des charges.....	178
II.	Analyses spectroscopiques	179
II.1.	Analyse aux Rayons X	179
II.2.	Spectres Infrarouges	180
II.3.	Analyses microscopiques FEG.....	180
II.4.	Collage des membranes composites.....	180
II.4.1.	Préparation des AME	180
II.4.2.	Assemblage de la pile à combustible	181
III.	Tests en piles	182
IV.	Caractérisations thermiques	185
IV.1.	Analyse Mécanique Dynamique (DMA)	185
IV.2.	Analyse Thermique Gravimétrique (ATG)	187
IV.3.	Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)	187
V.	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.....	190
	<i>Références bibliographiques</i>	193

I. Elaboration des membranes composites H3 et H1

Les étapes de synthèse des membranes se résument comme suit :

I.1. Solubilisation du Nafion® 117

La solubilisation du Nafion® consiste à dissoudre la membrane Nafion® 117 dans un mélange de solvants ce qui permettra d'y incorporer des charges afin d'obtenir différentes membranes composites à différents pourcentages massiques en charge.

La solubilisation du Nafion se fait selon le protocole suivant :

Le Nafion® 117 est découpé en petits morceaux et trempé dans une solution de LiOH (2M) dans le but de neutraliser les fonctions acides. Ensuite, le Nafion® est lavé sous forme lithiée avec de l'eau désionisée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre.

Une fois le Nafion® sous forme lithiée lavé, il est placé dans un réacteur contenant un mélange eau / éthanol (50 / 50 vol/vol). Les tests préliminaires dans le laboratoire ont été effectués ont déterminé que 12g de Nafion® dans un volume de 120 ml de solution (eau/éthanol) permet d'obtenir une solution la plus adaptée pour élaborer une membrane homogène par coulée évaporation.

Le réacteur est fermé et associé à un manomètre afin de mesurer la pression qui doit être de l'ordre de 30 bars ainsi qu'à un thermocouple qui permet de mesurer la température qui doit être fixée à 250° C tout au long des 7 heures de solubilisation. Après refroidissement, on procède alors à une filtration sur filtres Whatman de 0,2 µm en PTFE qui permettent d'éliminer les impuretés provenant de la membrane ou du réacteur.

I.2. Lyophilisation de la solution Nafion® 117

Le filtrat est ensuite placé dans un ballon dans lequel le liquide est gelé avec de l'azote liquide puis placé sous vide dans le lyophilisateur à -115° C pendant 12 heures. Le Nafion® lithié est récupéré sous forme de poudre.

I.3. Incorporation des charges

Le Nafion® lithié en poudre obtenu est placé dans une solution d'acide nitrique (2M) afin de régénérer les liaisons SO_3^-H^+ . Après filtration, le solide est lavé à l'eau désionnisée jusqu'à pH neutre puis séché pendant 12 heures à 80° C. Le Nafion® sous forme acide est dissous dans le Diméthylacétamide (DMAc) sous agitation faible jusqu'à obtention d'une solution limpide.

A cette solution des quantités connues de H1 ou H3 sont additionnées. Le principe de coulée évaporation requiert une solution visqueuse relativement homogène et sans bulle.

Les acides phosphoantimoniés étant insolubles dans tous les solvants, nous effectuons une dispersion des particules de H1 et H3 par ultrasons. L'appareil utilisé est un sonificateur de type basse fréquences (20 Mhz) afin de diminuer le temps de traitement de l'opération. Dans ces conditions, la solution ainsi obtenue est déposée dans une boîte de pétri.

Après évaporation du solvant et passage à l'étuve, des membranes homogènes sont obtenues (Fig. 1).

Durant cette opération la membrane composite est recouverte d'un papier pour éviter tout dépôt de poussière. Ensuite la membrane est séchée à 150° C pendant une heure. Cette température a été fixée comme étant supérieure à la T_g du Nafion® afin de faciliter l'évaporation de l'eau et des solvants.

Par la suite la membrane est plongée dans une solution d'acide nitrique bouillante pour protoner les fonctions SO_3^-Li^+ du Nafion®.

Enfin l'excès d'acide nitrique est éliminé par des lavages dans des bains d'eau désionnisée pendant 48 heures avec un changement des bains toutes les heures pendant la journée. Cette procédure douce permet d'éviter une détérioration et un vieillissement prématuré de la membrane.



Figure 1: Membrane Nafion/Charge homogène et sans bulles d'air

II. Analyses spectroscopiques

II.1. Analyse aux Rayons X

Les analyses aux rayons X sont effectuées à l'aide d'un instrument du type PRO PAN Analytical (λ (Cu) K_{α} = 1.5418Å) pour déterminer la structure cristalline du H3 en poudre. L'angle 2θ varie entre 2° et 65° .

Cette analyse permet de vérifier la présence et la structure des particules d'acide phosphoantimonique. Dans un premier temps, les constituants de la membrane composite ont été analysés isolément (Fig. 2) démontrant le caractère amorphe du Nafion® et le caractère cristallin de l'acide phosphoantimonique.

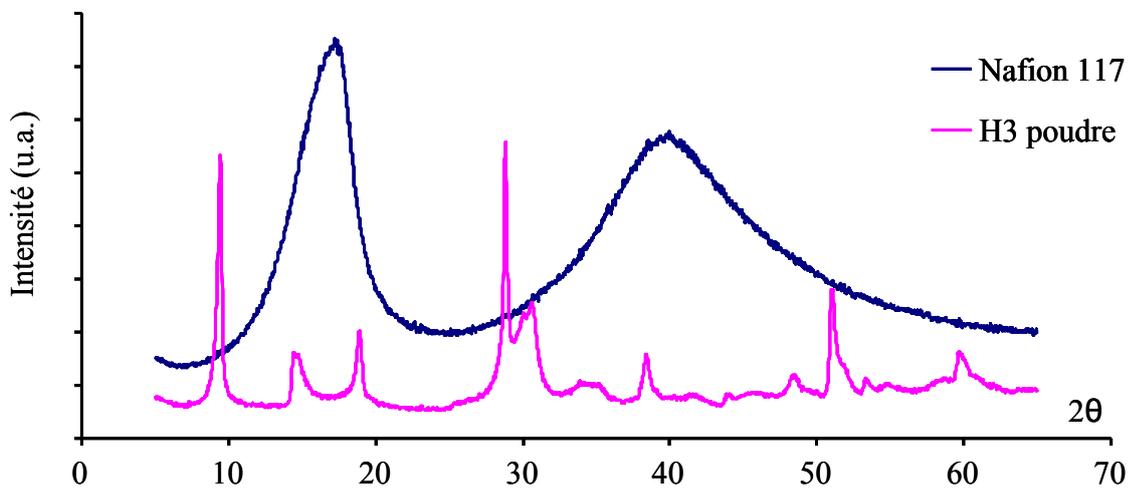


Figure 2 : Analyse en rayon X de membrane Nafion® 117 et de la poudre de l'Acide phosphoantimonique

Le spectre RX des membranes composites résulte globalement de la superposition des contributions des deux constituants comme le montre la Figure 3. Cette analyse démontre que la méthodologie employée lors de la synthèse des membranes composites ne change en rien la morphologie du Nafion®117 et de l'acide phosphoantimonique.

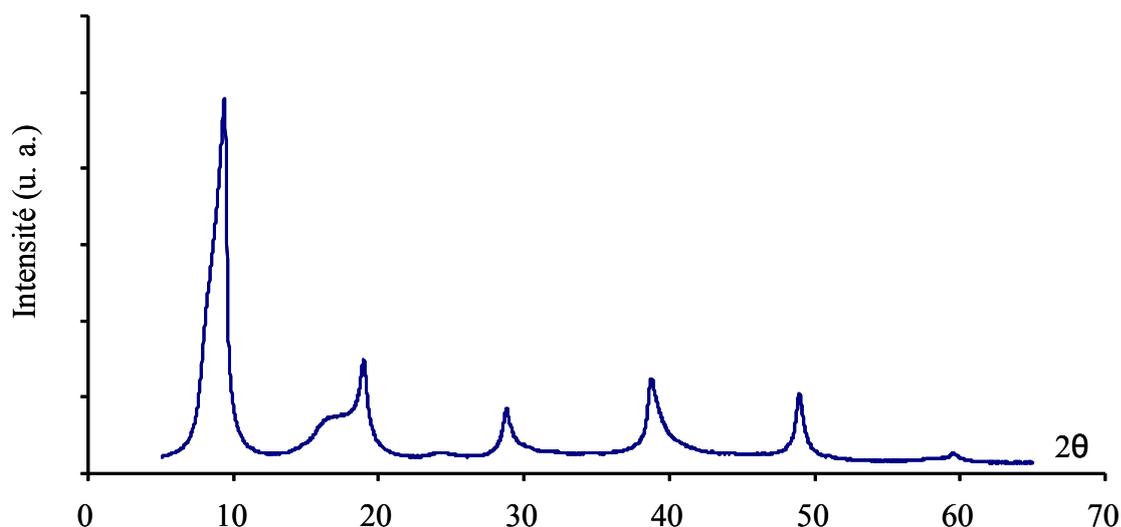


Figure 3 : Analyse en rayon X de membrane composite Nafion® 117/ Acide Phosphoantimonique

II.2. Spectres Infrarouges

Les analyses en rayons Infrarouges sont réalisées sur un appareil du type PERKIN ELMER Universal ATR Sampling Accessory et les deux faces des membranes composites sont analysées.

II.3. Analyses microscopiques FEG

Les analyses microscopiques ont été réalisées sur un microscope du type FEG LEO 440 et sur les deux faces des membranes.

II.4. Collage des membranes composites

II.4.1. Préparation des AME

Il faut accorder une grande importance à l'assemblage membrane / électrodes dit AME car il influera considérablement sur les performances ultérieures de la membrane lors des tests en pile.

La préparation des AME consiste principalement à coller les électrodes sur la membrane Nafion®/composite. Les électrodes sont fournies par la société PAXITECH et ont la même composition que ce soit du côté anodique ou du côté cathodique, la composition de l'encre constituant les électrodes restera confidentielle à la demande de la société PAXITECH. De

même pour les joints qui servent à assurer l'étanchéité dans l'assemblage membrane / électrodes (AME).

Pour ce qui est de l'assemblage, il se fait chez la société PAXITECH selon les conditions recueillies dans la littérature [1-5] il existe de nombreuses manières de préparer les AME notamment en ce qui concerne la température, la pression et la durée de pressage. En se basant sur des travaux réalisés au laboratoire et en collaboration avec la société PAXITECH, les paramètres optimaux pour le collage des électrodes sur des membranes à base de Nafion® sont une température de 140° C, une pression P égale à 30 bars et un temps de collage de 5 minutes.

Le protocole de collage est le suivant :

- Ajuster les plaques de serrage de la presse afin qu'elles soient bien planes
- Maintenir la température de ces plaques à 140° C
- Déposer une plaque de métal couverte d'un papier
- Poser la première électrode sur la plaque
- Déposer la membrane par-dessus l'électrode
- Placer la seconde électrode par-dessus la membrane de telle sorte que les 2 électrodes soient bien face à face
- Recouvrir le tout par la seconde plaque de métal recouverte de papier
- Placer l'ensemble entre les plaques de serrage de la presse
- Appliquer la pression voulue pendant le temps souhaité

II.4.2. Assemblage de la pile à combustible

Lorsque l'AME est préparé, cet ensemble est testé dans une monocellule par son insertion entre 2 plaques en graphite. Chacune de ces plaques est constituée de graphite dans lequel est creusé un canal dont la structure en serpentins permet une bonne répartition du gaz à la surface du diffuseur. Le tout est ensuite inséré entre 2 plaques collectrices de courant. Le serrage de cet ensemble est réalisé à l'aide de 8 boulons à une pression fixée à 7 N/m (Fig.4).

Concernant la pression de serrage de la pile, les tests effectués en laboratoire en collaboration avec la société BIOLOGIC fournisseur du banc de test, ont prouvé que la variation de la pression de serrage de 6 N/m à 8 N/m a une influence sur les performances de la membrane (détérioration mécanique, précipitation du vieillissement de la membrane et perte en performances).

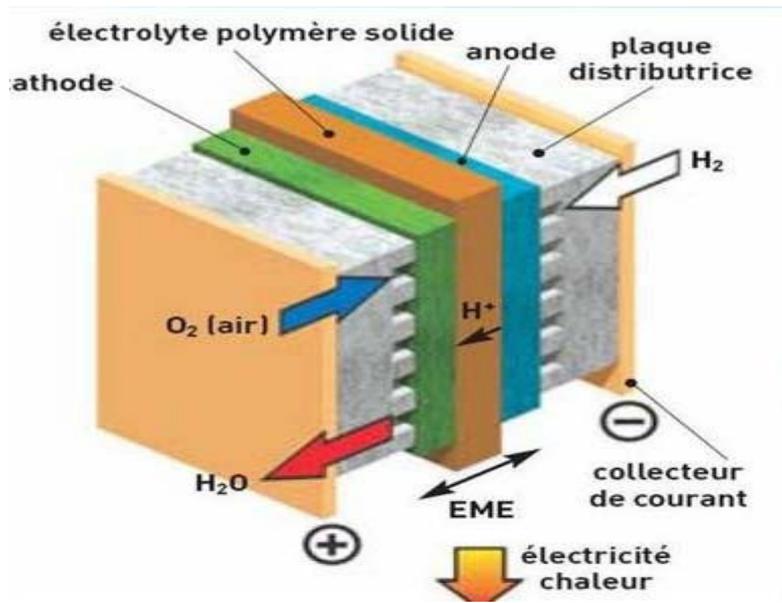


Figure 4 : Modèle représentatif de l'assemblage d'une PAC

III. Tests en piles

La caractérisation des membranes se fera à l'aide d'un montage expérimental dit Banc de Test FCT-50S de la marque BIOLOGIC couplé à un ordinateur. Il est constitué des éléments suivants :

Des débitmètres massiques pour imposer le débit désiré en gaz entrant, des humidificateurs qui permettent d'humidifier les gaz entrant dans la pile, des sondes Pt100 qui permettent d'indiquer la température pour chacun des humidificateurs (coté anodique et cathodique), un thermocouple pour imposer à la cellule la température de fonctionnement désirée par l'utilisateur, des collecteurs de courant, des manomètres pour régler la pression des gaz en entrée.

De plus, différents périphériques sont associés à ce banc de test (i) les bouteilles de gaz d'oxygène, hydrogène et Argon (ii) un logiciel Biologic (Schéma 1).

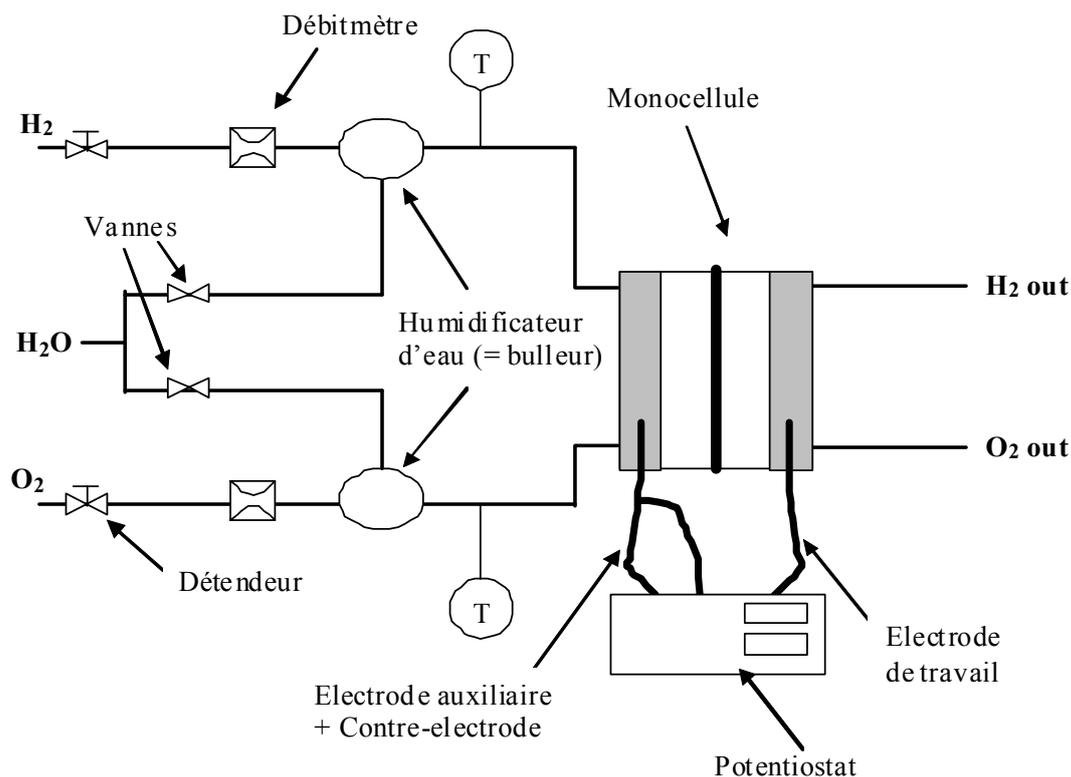


Schéma 1. Schéma représentatif des différents composants d'un banc de test

Après avoir monté l'AME dans la cellule de 25 cm², on procède à un assemblage de la cellule au banc de test FCT 50S.

Une fois la vérification de l'obtention d'un OCV (Open Circuit Voltage) correspondant à une tension à vide de la pile, ce qui prouve que la cellule ne présente pas de fuite et qu'elle est fonctionnelle, on fixe les conditions opératoires qui nous conviennent en fixant la température de fonctionnement, la nature des gaz, (O₂, H₂), le débit massique, la stœchiométrie des gaz, la température de l'humidificateur des gaz et la température des gaz en sortie de pile du côté anodique et du côté cathodique. On commence par porter la cellule et les humidificateurs des gaz aux températures de fonctionnement souhaitées et par la suite on augmente progressivement la pression des gaz.

Voici les conditions opératoires utilisées dans notre cas que nous avons choisies en partenariat avec le fournisseur de banc de test la société BIOLOGIC et le fournisseur d'électrodes PAXITECH.

Température de la cellule : Variable entre 30° C et 120° C

Débit massique du côté Hydrogène : 120ml/min

Débit massique du côté Oxygène : 300ml/min

Stœchiométrie du côté Hydrogène : 1.2

Stœchiométrie du côté Oxygène : 1.6

Température des humidificateurs des gaz : variable selon le taux d'humidité fixé

Température des sorties des gaz : Variable selon le taux d'humidité fixé

Pression des gaz cathodique et anodique : 1 bar en relatif

Une fois toutes les conditions fixées, on lance un programme de Voltage scan qui permet de faire varier, en aller/retour, la tension U de 0,9V à 0,3V tout en mesurant l'intensité produite par la pile pour chaque potentiel. Ce programme prévoit :

- Un temps d'équilibrage à 0,6V de 2 heures
- Un temps d'expérimentation de 15 minutes pour chaque tension appliquée

Ce programme est répété n fois jusqu'à obtention de 3 cycles reproductibles.

Théoriquement la tension à vide (OCV) de la pile est de 1,23 V mais dans la réalité, la valeur sera plus proche de 1V si on utilise de l'oxygène pur.

En général, des courbes $I=f(V)$ obtenues (Fig. 5), on distingue 3 domaines dans les courbes caractéristiques « tension – courant surfacique » :

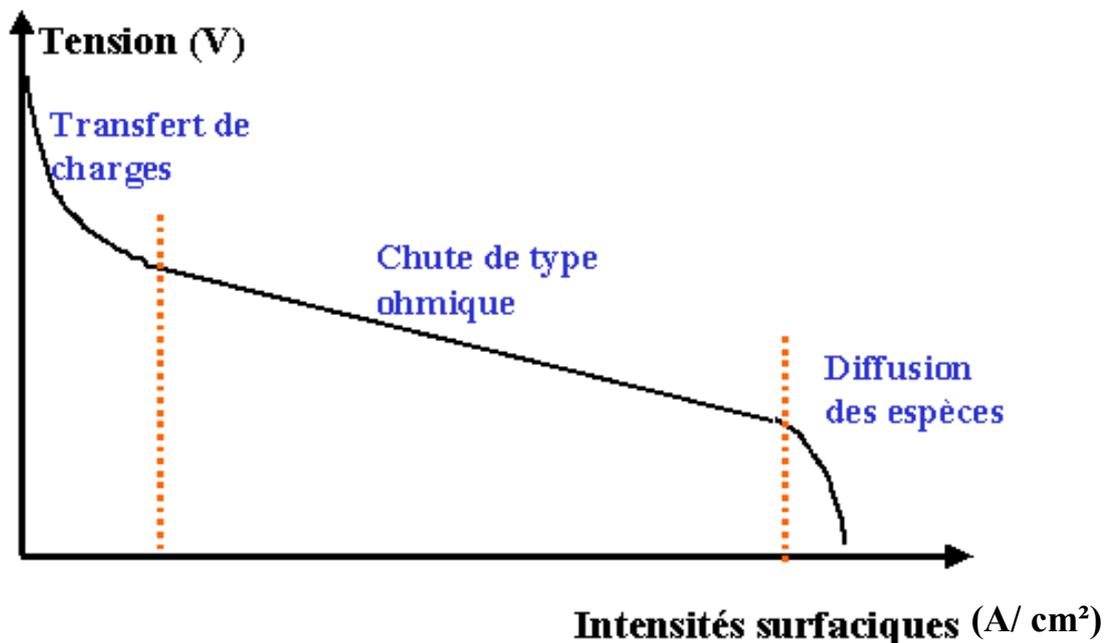


Figure 5 : Courbe de polarisation caractéristique pour une pile à combustible de type PEMFC

Pour les faibles intensités, la chute de potentiel est causée par le transfert de charge principalement à la cathode puisqu'à cette électrode la cinétique de réduction de l'oxygène est très « lente » : c'est l'activation catalytique et elle dépend du catalyseur, de sa surface et de sa nature.

Pour les intensités intermédiaires, ce sont les résistances des composés (en particulier la membrane), qui sont responsables de la chute de potentiel. Puisque la pile obéit à la loi d'Ohm dans cette partie c'est la résistance ionique et électrochimique qui conduit à une décroissance linéaire.

Pour les fortes intensités, ce sont les surtensions dues au transfert de matière par diffusion qui dominant, ce qui amène une brusque chute du potentiel de la pile. Le potentiel où est observé ce phénomène peut être modulé en jouant sur la composition de la couche de diffusion.

IV. Caractérisations thermiques

IV.1. Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique consiste en une mesure des propriétés viscoélastiques des matériaux. Le principe consiste à soumettre un échantillon à une déformation harmonique en traction tout en mesurant la réponse qu'il fournit. La déformation imposée ϵ^* est sinusoïdale en fonction du temps, de fréquence ω , de faible amplitude ϵ_0 .

Ces propriétés dépendent du degré d'humidité ambiante et de la température. Un électrolyte trop hydrophile voit sa tenue mécanique s'affaiblir en milieu humide.

$$\epsilon^* = \epsilon_0 \exp(i \omega t) \quad \text{Eq. 1}$$

Les polymères sont des matériaux avec un comportement qui n'est ni parfaitement élastique ni parfaitement visqueux. Alors, si l'on impose une déformation harmonique sinusoïdale, la réponse de l'échantillon à cette déformation sera déphasée d'un angle δ par rapport à la déformation.

$$\epsilon^* = \epsilon_0 \exp(i \omega t - \delta) \quad \text{Eq. 2}$$

On aura alors besoin de définir deux grandeurs :

E' : c'est le module de conservation qui est caractéristique de l'énergie stockée élastiquement

E'' : représente le module de perte qui est caractéristique de l'énergie dissipée sous forme de déformation plastique.

Dans un test de déformation, on introduit alors une grandeur complexe $E^*(\omega)$, qui est une fonction de la fréquence appelée module de rigidité complexe, et qui s'écrit :

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) \quad \text{Eq. 3}$$

Tan δ où l'angle de perte est défini par $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$: c'est la proportion d'énergie dissipée sous forme de chaleur dans un échantillon par rapport à l'énergie élastique mise en jeu au cours du cycle.

Les variations du module complexe $E^*(\omega)$ et de $\tan \delta$, en fonction de la température, font apparaître les relaxations des chaînes moléculaires. La chute brutale de $\tan \delta$ est la manifestation mécanique dynamique de la transition vitreuse du matériau (Fig. 6).

E' étant le Module de conservation, E^* étant le Module complexe, E'' Module de perte,

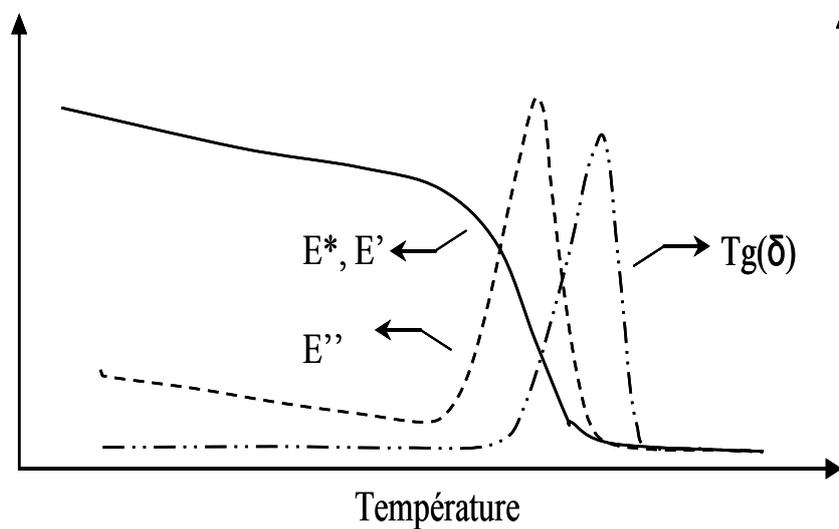


Figure 6: Exemples de courbes obtenues pour l'évolution des propriétés mécaniques d'un polymère amorphe en fonction de la température.

En pratique, l'échantillon est installé entre deux mors, l'un étant fixe, l'autre mobile. Le mors mobile impose la déformation par des sollicitations en traction. La force de traction F nécessaire pour appliquer la déformation fixée est mesurée par un capteur relié au mors fixe.

Le module dynamique $E^*(\omega)$ est calculé comme suit, S étant la section de l'échantillon:

$$E^*(\omega) = \frac{F}{S\varepsilon^*} \quad \text{Eq. 4}$$

Toutes les analyses par DMA réalisées sur des échantillons secs ont été menées sur un appareil DMA Q800 de chez TA INSTRUMENTS en utilisant les conditions suivantes :

Les échantillons sont découpés suivant des dimensions 15mm x 5mm (dimensions de l'échantillon entre les mors : 12mm x 5mm), la vitesse de chauffage est de 2°C/min avec une fréquence de sollicitation de 2 Hz, pour les mesures effectuées à une température en dessous de la température ambiante, le refroidissement est assuré par un flux d'azote liquide.

IV.2. Analyse Thermique Gravimétrique (ATG)

L'analyse Thermique Gravimétrique est une méthode grâce à laquelle il est possible de mesurer les variations en masse d'un échantillon au cours du temps et/ou de la température. Le principe est de peser en continu la masse d'un échantillon tout au long d'un intervalle de température.

Cette caractérisation permet de renseigner sur les aspects cinétiques des réactions chimiques et les phénomènes de dégradation. En effet, la perte en masse est reliée à l'évaporation ou à la cassure des liaisons chimiques provoquant des dégagements des produits volatils.

Les expériences ont été effectuées sur un STA 409 de Netzsch. Deux creusets en alumine sont installés sur des supports en forme de tige, qui sont reliés par une thermobalance. Un des creusets est vide (c'est la référence) et l'autre creuset contient l'échantillon. Les expériences sont menées sous balayage d'air. La température est stabilisée à 20° C pendant une minute puis la montée en température est de 10°C/min de l'ambiante jusqu'à 400° C.

IV.3. Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

La calorimétrie à balayage différentiel aussi dite D.S.C. (Differential Scanning Calorimetry), est une technique donnant la possibilité d'observer et de quantifier les changements d'enthalpies d'un matériau en fonction de la température ou du temps à travers un cycle thermique contrôlé. Elle permet aussi de déterminer les transitions thermiques d'un polymère

c'est-à-dire les changements des caractéristiques du matériau en fonction du changement de la température.

La figure 7 décrit le dispositif expérimental, il s'agit d'un four, dans lequel on installe deux creusets avec un contenant l'échantillon à étudier et l'autre servant de référence. Les deux creusets subissent le même cycle de température sous atmosphère contrôlée et l'on mesure l'énergie nécessaire pour que les températures des creusets soient les mêmes.

La différence de flux de chaleur, requise pour maintenir les températures de l'échantillon (T_E) et de la référence (T_R) identiques, est mesurée et elle est proportionnelle à la quantité de chaleur absorbée ou dégagée par unité de temps par l'échantillon.

Les données, une fois recueillies, représentent l'évolution du flux de chaleur intervenant dans la réaction (en mW/mg ou en mW) en fonction du temps (en min) ou de la température (en °C). Les tests sont réalisés sous atmosphère inerte (azote ou argon) ou réactive (oxygène).

La DSC permet de connaître les températures de transition, de fusion et de cristallisation, la chaleur spécifique et le taux de cristallinité des polymères.

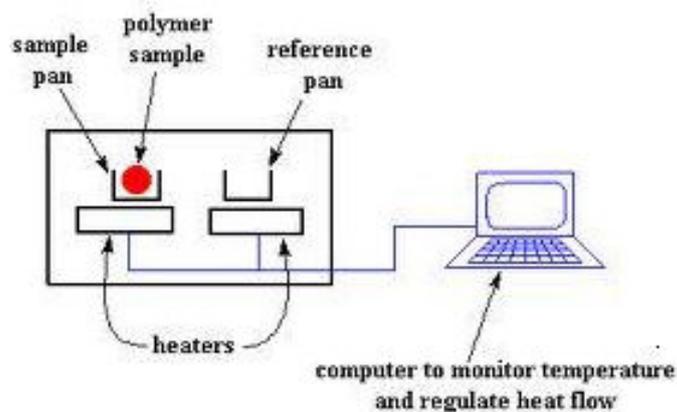


Figure 7 : Schéma simplifié d'un dispositif DSC

Chaque creuset contient un thermocouple relié à un ordinateur qui permet de quantifier la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence et de les transformer en flux de chaleur. La présence de l'échantillon aura pour conséquence de "prendre" plus de chaleur pour suivre la même montée en température que le récipient référence. Donc une expérience DSC nous permet de quantifier précisément la quantité de chaleur supplémentaire à fournir au-dessous du récipient échantillon. Cela conduit à une courbe reliant la température (en abscisses) à la différence de chaleur fournie entre les deux récipients ; référence et témoin pour une température donnée.

En augmentant la température, le flux de chaleur augmente et la capacité de chaleur de l'échantillon augmente. Ce qui permettra de déterminer une température de transition vitreuse (Fig. 8).

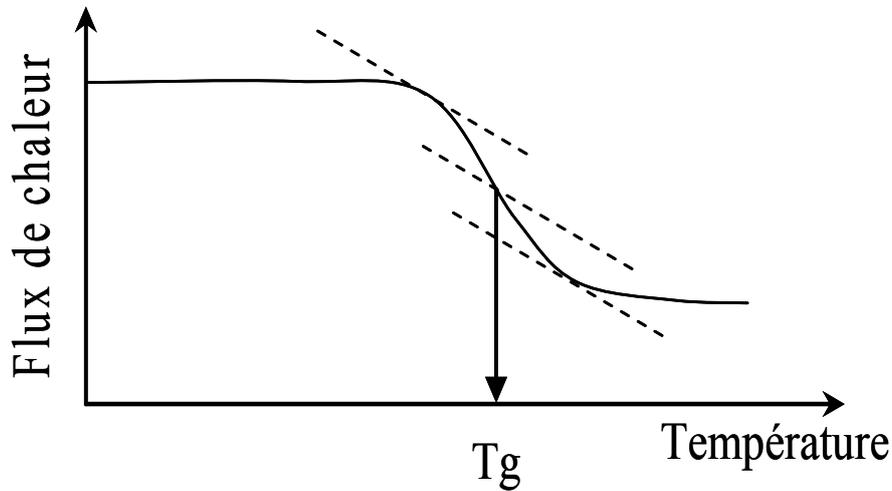


Figure 8 : Courbe modèle de Tg

Pour un matériau polymère semi cristallin, l'échantillon est préalablement fondu et trempé. Il subit une montée en température. L'exploitation de la figure 9 renseigne sur les différentes transitions thermiques qui ont eu lieu lors de cette expérience à savoir la transition vitreuse (T_g), la cristallisation et la fusion.

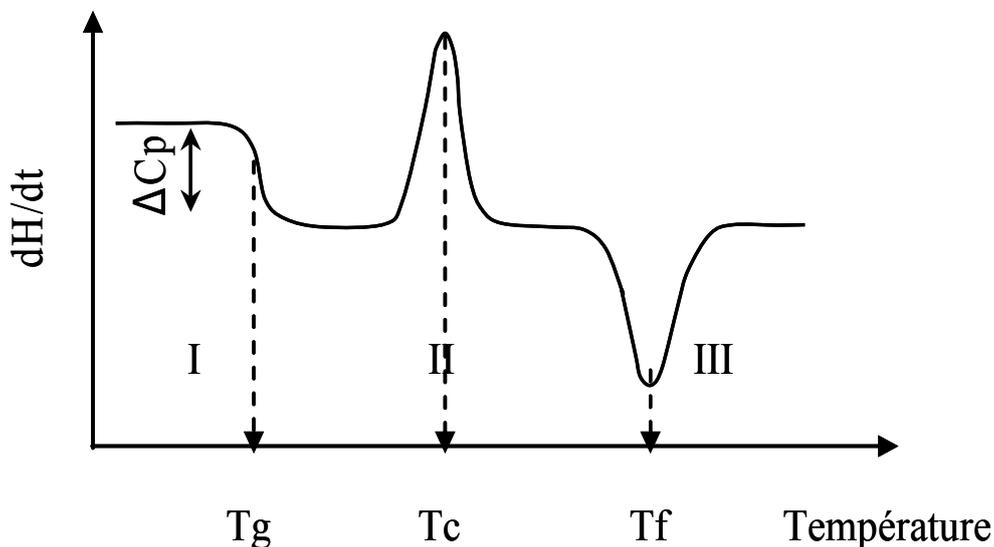


Figure 9 : Thermogramme caractéristique d'un polymère semi-cristallin.

A l'état amorphe vitreux (liquide figé). Les mouvements de reptation des chaînes polymères, dus aux mouvements rotationnels des atomes de la chaîne, deviennent possibles au-dessus de la T_g , l'état est alors dit viscoélastique. Cette augmentation du nombre de degrés de liberté du

système se traduit par un changement de ligne de base sur le Thermogramme c'est la zone I sur la figure 9.

Quand l'intensité des mouvements des chaînes est suffisante, celles-ci ont assez d'énergie pour recristalliser en partie. Cela se traduit par un pic exothermique sur le Thermogramme. Il ya à la fois des zones cristallines et amorphes viscoélastiques ce qui correspond à la zone II.

Lorsque l'on continue la montée en température, on atteint la température de fusion (transformation endothermique) des zones cristallines, le polymère peut alors être considéré comme un matériau viscoélastique (zone III).

L'appareil utilisé est une DSC Modulée 2920 CE de TA INSTRUMENTS. L'échantillon de 5 mg environ, est placé dans une capsule en aluminium sertie.

Les échantillons sont étudiés avec une vitesse de chauffe de $2^{\circ} \text{C}.\text{mn}^{-1}$.

V. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est une méthode servant à caractériser les phénomènes de relaxation dans les électrolytes et les interfaces électrode/électrolyte.

On a recours à des signaux de faibles amplitudes afin de minimiser les phénomènes de polarisation des électrodes qui surviennent en courant continu et afin de prévenir des réactions parasites susceptibles de modifier la composition du milieu. Les mesures d'impédance sont faites en imposant une tension sinusoïdale de faible amplitude à une cellule électrochimique, autour de sa tension d'équilibre ce qui permettra de rester dans un domaine de linéarité de la réponse. En effet, une excitation en tension avec une pulsation ω donne lieu à une réponse en courant à la même fréquence. L'amplitude en courant ainsi que son déphasage φ déterminent l'impédance de la cellule électrochimique. Les équations de la tension imposée et celle de la réponse mesurée en courant sont les suivantes.

$$U = U_0 \exp(i\omega t) \quad \text{Eq. 5}$$

$$I = I_0 \exp(i(\omega t + \varphi)) \quad \text{Eq. 6}$$

Avec U_0 et I_0 les amplitudes des signaux en tension et en courant. L'impédance peut alors s'écrire :

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{U_0}{I_0 \exp(-i\varphi)} \quad \text{Eq. 7}$$

On peut tracer l'impédance du système dans le plan de Nyquist avec la partie réelle de l'impédance en abscisse et l'opposée de la partie imaginaire en ordonnée.

Notre objectif est de déterminer dans ces conditions les conductivités des membranes correspondantes. Le choix du signal d'excitation est un compromis : sa fréquence doit être suffisamment grande pour limiter les phénomènes de polarisation et suffisamment faible pour limiter l'influence des capacités externes tel que le câblage.

Pour mesurer les conductivités des membranes élaborées, la cellule électrochimique est constituée de l'électrolyte polymère et de deux électrodes (de 10mm de diamètre). La constante de cellule e/S est déterminée avant et après les mesures de conductivités. Les analyses sont faites entre 20° C et 90° C avec une stabilisation en température de douze heures entre les mesures afin que la température de l'échantillon se stabilise avec un enregistrement des valeurs chaque quatre heures.

Si les espèces mobiles de l'électrolyte ne rentrent pas dans des réactions aux électrodes alors la cellule électrochimique peut-être représentée par un circuit électrique équivalent avec R_e la résistance de l'électrolyte, C_e étant la capacité attribuée à la relaxation des espèces présentes dans l'électrolyte et C_d la capacité associée aux électrodes et le circuit électrique sera équivalent au schéma 2 suivant

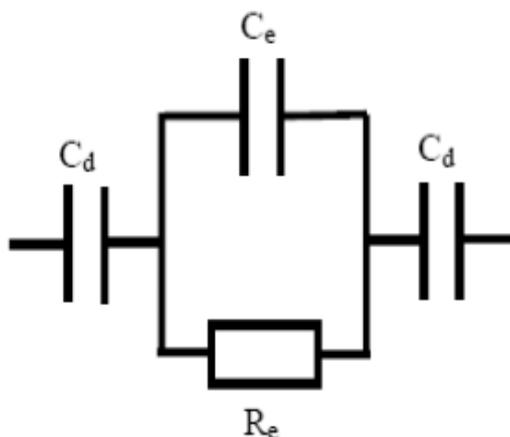


Schéma 2: Schéma du circuit électrique équivalent à la cellule de mesure

Suivant les valeurs de conductivité de notre cellule électrochimique, l'allure des courbes d'impédance dans le plan de Nyquist peut varier.

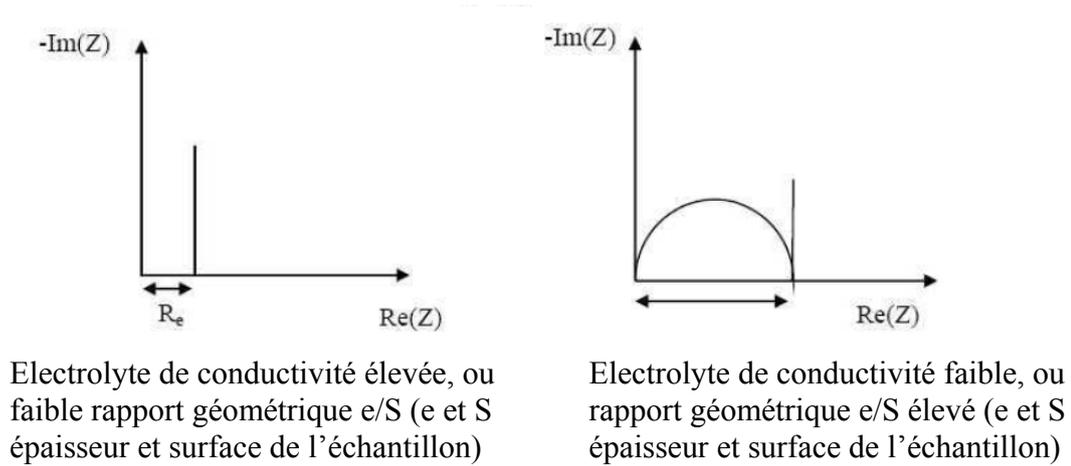


Figure 10 : Exemples de diagrammes associés aux mesures de conductivité d'un système idéal. Représentation dans le plan de Nyquist

Dans le cas idéal, le diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist est un demi-cercle centré sur l'axe des réels et une droite perpendiculaire à l'axe des abscisses. C'est dans le cas d'un électrolyte homogène avec un contact parfait entre électrodes et électrolyte (difficilement réalisable à cause de la rugosité des surfaces). Grâce à la valeur de R_e lue sur le diagramme ou déterminée par ajustement paramétrique, la conductivité de l'électrolyte peut être déterminée.

$$\sigma = \frac{e}{Re S} \quad \text{Eq. 8}$$

Avec :

e étant l'épaisseur de l'électrolyte, S étant la surface des électrodes de mesure, e/S est généralement appelé facteur géométrique.

Les mesures sont effectuées avec un impédancemètre VOTSH INDUSTRIETECHNIK GmbH VC4018, couplé à un ordinateur pour le traitement des données, dans la gamme de fréquence 5Hz-13MHz, l'amplitude du signal sinusoïdal est fixée à +/-10mV. Les mesures sont effectuées en montée en température et à humidité relative fixe de 95%HR ou 60%HR dans une étuve thermostatée.

Références bibliographiques

- [1] C.S. Kim, Y.G. Chun, D.H. Peck, and D.R. Shin, International Journal of Hydrogen Energy 23 (1998) 1045-1048.
- [2] M. Cappadonia, J. Wilhelm Erning, and S. M. Saberi Niaki, Solid State Ionics 77 (1995) 65-69.
- [3] S.J. Shin, J.K. Lee, H.Y. Ha, S.A. Hong, H.S. Chun, and I.H. Oh, Journal of Power Sources 106 (2002) 146-152.
- [4] T. Frey and M. Linardi, Electrochimica Acta 105 (2004) 50-99.
- [5] Y.G. Chun, C.S. Kim, D.H. Peck, and D.R. Shin, Journal of Power Sources 71 (1998) 174-178.

Résumé

Cette étude concerne l'élaboration et la caractérisation de membranes composites de piles à combustible PEMFC. Ces nouveaux composites associent un ionomère commercial le Nafion® à des charges acides minérales qui sont des acides phosphoantimoniques. Des charges mono et triacides, H1 et H3, ont été utilisées à des taux massiques compris entre 5 et 20%. Outre, leur contribution à la conduction protonique et à l'hydratation, les 2 charges améliorent sensiblement, même à faible taux, la tenue thermomécanique des membranes. Ce renforcement permet de diminuer l'épaisseur des membranes et donc la chute ohmique. Les tests en pile, réalisés dans une large gamme d'hydratation des gaz et de température, démontrent l'apport incontestable des charges, les membranes composites étant sensiblement plus performantes dès lors que la température de fonctionnement atteint ou dépasse 80°C.

Mots clés : Nafion®, Acide Phosphoantimonique, PEMFC, Propriétés Thermomécaniques, Membranes Composites.

Abstract

This study deals with the elaboration and characterization of composite membranes intended to be used in PEMFC. These new composites combine a commercial ionomer, Nafion®, with inorganic acidic fillers that are phosphoantimonic acids. Mono and triacid fillers, H1 and H3, have been used at 5 to 20wt% contents. Besides, their contribution to proton conduction and hydration, both fillers markedly improve, even at low content, the thermomechanical performances of the membranes. This reinforcement allows the thickness and, therefore, the ohmic drop to be decreased. The MEA tests, performed in a wide range of gas humidification and temperature, indisputably demonstrate the benefic effect of the fillers; Composite membranes performing significantly better as soon as the operating temperature reaches or exceed 80°C.

Keywords: Nafion®, Phosphoantimonic acid, PEMFC, Thermomechanical properties, Composite Membrane.