



# Etude de polymères pour l'utilisation en membranes de piles à combustible

Arthur Besson

► **To cite this version:**

Arthur Besson. Etude de polymères pour l'utilisation en membranes de piles à combustible. Autre. Université Grenoble Alpes, 2014. Français. <NNT : 2014GRENI070>. <tel-01153391>

**HAL Id: tel-01153391**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01153391>**

Submitted on 19 May 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 : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Arthur BESSON**

Thèse dirigée par **Jean-Yves SANCHEZ** et  
codirigée par **Cristina IOJOIU**

préparée au sein du **Laboratoire d'Électrochimie et de  
Physicochimie des Matériaux et des Interfaces**  
dans l'**École Doctorale Ingénierie – Matériaux, Mécanique,  
Énergétique, Environnement, Procédés, Production**

# Étude de polymères pour l'utilisation en membranes de piles à combustible

Thèse soutenue publiquement le **17 décembre 2014**,  
devant le jury composé de :

**Mr Jean-Yves SANCHEZ**

Professeur, Grenoble INP, Directeur de thèse

**Mme Cristina IOJOIU**

Chargée de recherches, CNRS, Co-directrice de thèse

**Mr Bruno AMÉDURI**

Directeur de recherches, Institut Charles Gerhardt, Président

**Mr Patrick JUDEINSTEIN**

Directeur de recherches, CNRS, Rapporteur

**Mme Belen LEVENFELD-LAREDO**

Profesor, Universidad Carlos III de Madrid, Rapporteuse



# Remerciements

Je remercie tout d'abord le Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et Interfaces (LEPMI) et son directeur Rocardo Nogueira pour m'avoir accueilli pour faire cette thèse.

Ensuite, je remercie très sincèrement mes directeurs de thèse Jean-Yves Sanchez et Cristina Iojoiu pour m'avoir accompagné et soutenu tout au long de cette thèse. Aussi pour m'avoir donné une chance lorsque j'en avais le plus besoin. Leurs conseils, directions et disponibilité, même si je n'en ai pas profité autant que j'aurais pu, ont rendu ces travaux possibles.

Je remercie l'ANR qui a financé ma thèse dans le cadre du projet EUBECCELL dans lequel elle s'inscrivait.

Sont aussi particulièrement remerciés Housseem Ben Attia et Awatef Laaroussi, collègues d'équipe. Nous avons travaillé sur les mêmes membranes et sans eux, tout un chapitre de cette thèse n'existerait pas.

Merci au Département de Pharmacochimie Moléculaire et Département de Chimie Moléculaire pour m'avoir donné accès à leurs appareils à RMN. Merci aussi au Consortium de Moyens Technologiques Communs pour m'avoir donné accès à leur équipement de Microscopie Électronique à Balayage. Les mesures de GPC ont été effectuées par Vincent Martin, qui est lui aussi remercié.

De même, je remercie chaleureusement tout mes collègues thésard-e-s, stagiaires de l'équipe ELSA avec qui j'ai travaillé au cours de ces années. Les collègues de bureau : Emmanuelle et Laureline, qui m'ont initié au savoir-vivre-sa-thèse; Thibault, Yannick et Romain... Merci à Laure pour tous les services rendus. Plutôt que d'essayer de nommer tout le monde et risquer d'en oublier, j'adresse à tous ceux et toutes celles de l'équipe ELSA un grand merci !

Je dédie cette thèse à Guillaume et Kévin, mes amis de l'ENSCM, thésards eux aussi et avant moi, qui m'ont soutenu tout au long de cette longue entreprise qu'ils connaissaient si bien.

Enfin, un grand merci du fond du cœur à ma famille, mon père, ma mère et mes deux frères essentiellement pour avoir été là, toujours là.

## Abréviations

**AFC** Alkaline Fuel Cell

**AME** Assemblage Membrane-Électrode

**BT** Basse Température

**CEI** Capacité d'Échange Ionique

**CLIP** Conducteur Liquide Ionique Protique

**DAFC** Direct Alcohol Fuel Cell

**DEFC** Direct Ethanol Fuel Cell

**DMFC** Direct Methanol Fuel Cell

**ECO** Ethanol CrossOver

**EW** Equivalent Weight

**FEP** Fluorinated Ethylene Propylene

**GDL** Gaz Diffusion Layer

**HR** Humidité Relative

**HT** Haute Température

**LI** Liquide Ionique

**MCFC** Molten Carbonate Fuel Cell

**MCO** Methanol CrossOver

**ORR** Oxygen Reduction Reaction

**PAFC** Phosphoric Acid Fuel Cell

**PBI** Polybenzimidazole

**PEEK** Poly Ether Ether Ketone

**PEK** Poly Ether Ketone

**PEKK** Poly Ether Ketone Ketone

**PEM** Proton Exchange Membrane

**PEMFC** Proton Exchange Membrane Fuel Cell ou Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

**PFSA** PerFluoroSulfonic Acid

**PI** Polyimide

**PSU** Poly ether Sulfone

**PTFE** Poly TétrafuoroÉthylène

**PVdF** PolyVinylidene diFluoride

**PVP** PolyVinylPyrrolidone

**SAFC** Solid Alkaline Fuel Cell

**SOFC** Solid Oxide Fuel Cell

**sPEEK** sulfonated Poly Ether Ether Ketone

**sPSU** sulfonated Poly Ether Sulfone

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>vii</b>
<b>1 État de l'art</b>	<b>1</b>
1.1 Généralités sur les piles à combustible . . . . .	3
1.1.1 Introduction . . . . .	3
1.1.2 Les différents types de piles à combustible . . . . .	4
Les piles à haute température . . . . .	5
Les piles à carbonate fondu. . . . .	5
Les piles à oxyde solide. . . . .	5
Les piles à moyenne et basse température . . . . .	6
Les piles alcalines. . . . .	7
Les piles à acide phosphorique. . . . .	8
1.2 Les PEMFC . . . . .	9
1.2.1 Éléments de la pile . . . . .	9
Plaques bipolaires . . . . .	9
Électrodes . . . . .	10
Catalyseurs . . . . .	12
1.2.2 Principe de fonctionnement . . . . .	12
Échange de proton . . . . .	12
Gestion de l'eau, des gaz et de la température . . . . .	13
1.2.3 BT-PEMFC . . . . .	14
Membranes perfluorées . . . . .	15
Membranes hautes performances sulfonées . . . . .	17
Les polysulfones sulfonées. . . . .	17
Les polyéthercétones sulfonées. . . . .	19
Les polyimides sulfonées. . . . .	20
Membranes composites . . . . .	20
1.2.4 HT-PEMFC . . . . .	21
Membranes PBI + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	22
Membranes polymères + CLIP . . . . .	23
Les CLIP. . . . .	23
Polymères + CLIP. . . . .	24
1.2.5 Mélanges de polymères . . . . .	25
1.3 Les DAFC . . . . .	26
1.3.1 Généralités . . . . .	26
1.3.2 Les DMFC . . . . .	28
Membranes perfluorées . . . . .	28

	Membranes polysulfones . . . . .	29
	Membranes polyéthercétones . . . . .	29
	Membranes PBI + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	29
	Membranes polyimides . . . . .	30
	Membranes composites . . . . .	30
1.3.3	Les DEFC . . . . .	31
1.4	Conclusion . . . . .	31
	Bibliographie . . . . .	32
<b>2</b>	<b>Nafion membranes with TFSA-Am PCIL</b>	<b>45</b>
2.1	Introduction . . . . .	46
2.2	Experimental . . . . .	47
2.2.1	Ionic liquid synthesis . . . . .	47
2.2.2	Membrane synthesis . . . . .	47
	Neutralized Nafion powder preparation . . . . .	47
	Membrane casting . . . . .	48
2.2.3	NMR . . . . .	48
2.2.4	TGA . . . . .	48
2.2.5	DSC . . . . .	48
2.2.6	DMA . . . . .	48
2.2.7	Conductivity . . . . .	49
2.2.8	Cell tests . . . . .	49
2.3	Results and discussion . . . . .	50
2.3.1	NMR . . . . .	50
2.3.2	TGA . . . . .	50
2.3.3	DSC . . . . .	53
2.3.4	Mechanical characterization : DMA . . . . .	54
	DMA of Nafion 117 and Nafion-Am . . . . .	54
	DMA of Nafion-Am + TFSA-Am . . . . .	55
2.3.5	Conductivity . . . . .	56
	Ionic liquid . . . . .	56
	Membranes . . . . .	57
2.3.6	Cell tests . . . . .	59
	Nafion-Am (reference) . . . . .	59
	Increasing the PCIL concentration . . . . .	59
	Nafion-Am + 40 % PCIL at different temperatures . . . . .	61
2.4	Conclusion . . . . .	62
	Bibliographie . . . . .	63
<b>3</b>	<b>Membranes Nafion + nouveaux CLIP</b>	<b>67</b>
3.1	Introduction . . . . .	68
3.2	Étude des CLIP . . . . .	69
3.2.1	Synthèse des CLIP . . . . .	69
	Synthèse de PeOFB-Am et TFSI-Am . . . . .	69
	Synthèse de PeFB-Am . . . . .	69
	Synthèse de PET-Am . . . . .	70
3.2.2	DSC des CLIP . . . . .	71

3.2.3	Masse volumique des CLIP . . . . .	72
3.2.4	Viscosité et conductivité des CLIP . . . . .	73
3.3	Étude des membranes Nafion + CLIP . . . . .	76
3.3.1	Synthèse des membranes . . . . .	76
3.3.2	Propriétés thermomécaniques . . . . .	76
	Influence de la nature du CLIP . . . . .	77
	Cristallisation des CLIP . . . . .	80
3.3.3	Conductivité des membranes . . . . .	80
3.4	Conclusion . . . . .	83
	Bibliographie . . . . .	83
<b>4</b>	<b>Membranes poreuses contenant des CLIP</b>	<b>85</b>
4.1	Introduction . . . . .	86
4.2	Préparation des membranes avec les CLIP . . . . .	87
4.3	DMA . . . . .	88
4.4	Conductivité . . . . .	91
4.5	Conclusion . . . . .	95
	Bibliographie . . . . .	96
<b>5</b>	<b>Sulfonation hétérogène de polysulfones extrudées</b>	<b>97</b>
5.1	Introduction . . . . .	98
5.2	Sulfonation . . . . .	99
5.2.1	Mesure de la capacité d'échange ionique . . . . .	99
5.2.2	Sulfonation dans des mélanges de solvant/non-solvant . . . . .	100
5.2.3	Sulfonation dans le nitrométhane ou le nitroéthane . . . . .	100
	Comparaison de gonflement . . . . .	100
5.2.4	Sulfonation par le chlorosulfonate de triméthylsilyle . . . . .	101
5.2.5	Sulfonation par l'acide chlorosulfonique . . . . .	102
5.3	Capacité d'échange ionique . . . . .	104
5.4	Microscopie électronique à balayage . . . . .	104
5.5	Conductivité . . . . .	106
5.6	Gonflement . . . . .	106
5.6.1	Gonflement dans l'eau . . . . .	106
5.6.2	Gonflement dans le mélange eau/éthanol . . . . .	108
5.7	Masses molaires et chaînes insolubles . . . . .	109
5.8	Conclusion . . . . .	110
	Bibliographie . . . . .	110
<b>6</b>	<b>Partie expérimentale</b>	<b>113</b>
6.1	Synthèses des liquides ioniques . . . . .	114
6.1.1	TFSA-Am . . . . .	114
6.1.2	PeFB-Am . . . . .	114
6.1.3	PeOFB-Am . . . . .	115
6.1.4	TFSI-Am . . . . .	115
6.1.5	PET-Am . . . . .	116
6.2	Synthèse des membranes Nafion + CLIP . . . . .	116
6.2.1	Obtention du Nafion en poudre . . . . .	116
6.2.2	Neutralisation du Nafion par l'amine . . . . .	117

6.2.3	Synthèse de la membrane . . . . .	117
6.3	Sulfonation des membranes Radel® extrudées . . . . .	117
6.3.1	Sulfonation . . . . .	117
6.3.2	Mesure de la CEI . . . . .	118
6.4	Synthèses des membranes poreuses + CLIP . . . . .	119
6.4.1	Mesure des masses volumiques des CLIP . . . . .	119
6.5	Techniques et appareils . . . . .	119
6.5.1	Dissolution du Nafion® film . . . . .	119
6.5.2	Résonance magnétique nucléaire . . . . .	119
6.5.3	Chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière	120
6.5.4	Analyse mécanique différentielle . . . . .	120
6.5.5	Calorimétrie différentielle à balayage . . . . .	120
6.5.6	Gonflement des membranes . . . . .	120
6.5.7	Densité des liquides ioniques . . . . .	121
6.5.8	Conductivité . . . . .	121
	Conductivité des membranes Radel extrudées sulfonées . . . . .	121
	Conductivité des membranes avec CLIP . . . . .	121
	Conductivité des CLIP . . . . .	121
6.5.9	Spectroscopie infrarouge . . . . .	122
6.5.10	Microscopie électronique à balayage . . . . .	122
6.5.11	Tests en pile . . . . .	122
	<b>Conclusion générale</b>	<b>123</b>



# Introduction

La diversification des sources d'énergie est un domaine dont l'importance ne cesse de croître. À cause de l'épuisement des ressources naturelles, de la pollution et de l'accessibilité à ces ressources, cette diversification s'impose de plus en plus. Les piles à combustible s'inscrivent dans cette recherche de diversité énergétique. Mon travail de thèse s'est déroulé dans le cadre du projet européen EUBECCELL (Efficient Use of Bio-Ethanol in fuel CELLS) dont l'objectif est l'amélioration de la technologie des piles à combustible, en particulier des DEFC. Ce projet rassemble des acteurs de la recherche (Institut Charles Gerhardt Montpellier, Institut Carnot Énergies du Futur et Fraunhofer ICT) et de l'industrie (Fumatech GmbH et Südzucker AG) dans le but de mettre au point un système DEFC pouvant alimenter un véhicule électrique qui soit viable du point de vue industriel. Dans ce projet, le Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) de Grenoble est chargé d'une partie du Work Package sur les membranes échangeuses de protons. C'est dans ce cadre que s'inscrit la présente thèse, supervisée par Jean-Yves SANCHEZ et Cristina IOJOIU. L'Agence Nationale de la Recherche en a assuré le financement.

L'objectif de cette thèse était de mettre au point des membranes conductrices de protons; ces membranes devaient fournir des performances suffisantes en HT-PEMFC et en DEFC. L'approche choisie pour répondre à cette problématique est l'utilisation de CLIP dans des polymères, basée sur des travaux antérieurs du LEPMI sur ce type de molécule. Les données sur les membranes discutées ici rendent compte de leurs performances dans les HT-PEMFC. Les membranes ont été testées en HT-PEMFC et en DEFC par le laboratoire CED2 (autre membre de l'Institut Carnot).

Le premier chapitre de cette thèse présente l'état de l'art de la technologie des piles à combustible. L'intérêt de cette technologie est présenté; les différents types de piles seront décrites. Les composants des piles sont abordés pour se concentrer ensuite sur les membranes polymères avec une description détaillée des différents types de membranes existants ainsi que leurs utilisation, performances et limitations. Une attention toute particulière est portée aux HT-PEMFC et aux DAFC.

Le deuxième chapitre traite d'un CLIP en particulier, le TFSA-Am. Ses propriétés en tant que molécule seule sont étudiées. Est abordée ensuite son incorporation dans des membranes de Nafion® dont les propriétés sont également étudiées. Dernière phase à ce stade, un examen détaillé de l'utilisation des membranes obtenues en PEMFC. Les membranes sont testées notamment de façon à vérifier si elles sont capables de conduire à l'état anhydre. Les recherches dont il est question dans ce chapitre ont été menées avec l'aide d'autres membres du LEPMI : Houssem BEN ATTIA et Awatef LAAROUSSI. Ce chapitre faisant l'objet d'une publication scientifique, il est présenté rédigé comme tel, en anglais.

Le troisième chapitre continue l'étude des CLIP et de leur interaction avec le Nafion®. De nouveaux CLIP, dérivés de celui qui a été étudié au premier chapitre, sont synthétisés. Leur propriétés sont tout d'abord testées, avant leur incorporation dans des membranes de Nafion®. Le but

est d'obtenir des CLIP tout aussi conducteurs, mais davantage hydrophobes, pour éviter leur lavage. Les effets induits sur le Nafion® par la nature et la quantité de chaque CLIP sont discutés.

Le quatrième chapitre concerne des membranes obtenues par incorporation des mêmes CLIP dans des matrices polymères poreuses. L'objectif est de conserver les propriétés mécaniques élevées des membranes polymères tout en leur apportant la conductivité des CLIP. Les matrices sont décrites, puis les effets de l'ajout des CLIP sur ces membranes étudiés.

Le cinquième et dernier chapitre traite de la sulfonation de membranes polysulfones via une nouvelle méthode de sulfonation hétérogène. L'objectif ici est de mettre au point des membranes polymères conductrices pouvant servir de matrice, à l'instar du Nafion, tout en offrant une meilleure résistance aux conditions d'utilisation en pile. Les effets de cette méthode sur les caractéristiques de ces membranes sont étudiées, puis leurs propres performances mesurées.

L'ensemble de ce travail vient renforcer l'intérêt des CLIP pour l'amélioration des électrolytes polymères pour piles à combustible.

# Chapitre 1

## État de l'art

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Généralités sur les piles à combustible . . . . .</b>	<b>3</b>
1.1.1	Introduction . . . . .	3
1.1.2	Les différents types de piles à combustible . . . . .	4
	Les piles à haute température . . . . .	5
	Les piles à moyenne et basse température . . . . .	6
<b>1.2</b>	<b>Les PEMFC . . . . .</b>	<b>9</b>
1.2.1	Éléments de la pile . . . . .	9
	Plaques bipolaires . . . . .	9
	Électrodes . . . . .	10
	Catalyseurs . . . . .	12
1.2.2	Principe de fonctionnement . . . . .	12
	Échange de proton . . . . .	12
	Gestion de l'eau, des gaz et de la température . . . . .	13
1.2.3	BT-PEMFC . . . . .	14
	Membranes perfluorées . . . . .	15
	Membranes hautes performances sulfonées . . . . .	17
	Membranes composites . . . . .	20
1.2.4	HT-PEMFC . . . . .	21
	Membranes PBI + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	22
	Membranes polymères + CLIP . . . . .	23
1.2.5	Mélanges de polymères . . . . .	25
<b>1.3</b>	<b>Les DAFC . . . . .</b>	<b>26</b>
1.3.1	Généralités . . . . .	26
1.3.2	Les DMFC . . . . .	28
	Membranes perfluorées . . . . .	28
	Membranes polysulfones . . . . .	29
	Membranes polyéthercétones . . . . .	29
	Membranes PBI + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	29
	Membranes polyimides . . . . .	30
	Membranes composites . . . . .	30
1.3.3	Les DEFC . . . . .	31

<b>1.4 Conclusion</b> . . . . .	<b>31</b>
<b>Bibliographie</b> . . . . .	<b>32</b>

---

## 1.1 Généralités sur les piles à combustible

### 1.1.1 Introduction

La diversification des sources d'énergie est une question dont l'importance ne cesse de croître. À cause de l'épuisement des ressources naturelles, de la pollution et de l'accessibilité à ces ressources, cette diversification apparaît comme nécessaire. Les piles à combustible s'inscrivent dans cette recherche de diversité énergétique. Mise au point en 1839, la pile à combustible a évolué à travers près de deux siècles avant de devenir le champ de recherche et d'applications qu'elle est aujourd'hui. Existant sous plusieurs formes, le principe reste le même : produire un courant électrique à partir d'une réaction chimique.

Les avantages de la pile à combustible sont nombreux :

**Versatilité** - Les différentes technologies de la pile à combustible la rendent utilisable pour de nombreuses applications : véhicule, électronique portable, habitation... ;

**Écologie** - La plupart des rejets des piles à combustible sont inoffensifs pour l'environnement (eau liquide, chaleur), ou très peu dangereux ( $\text{CO}_2$  en faible quantité comparé aux rejets du moteur thermique) ;

**Efficacité** - Les piles à combustible produisent de l'énergie de façon efficace, plus que le moteur thermique par exemple ;

**Silence** - En fonctionnement, le bruit produit est quasiment nul ;

**Durée de vie** - En fonctionnement, une pile à combustible peut durer plusieurs milliers (voire dizaines de milliers) d'heures avant d'arriver en fin de vie.

Toutes les technologies de piles à combustible fonctionnent sur le même principe. Le combustible est oxydé à l'anode, produisant des électrons formant le courant électrique. Ces électrons se retrouvent ensuite à la cathode où ils réduisent de l'oxygène, apporté soit pur soit par l'air. Lors du fonctionnement, une espèce dite porteuse de charge est échangée via l'électrolyte, vers l'anode ou la cathode selon sa charge. Ces technologies sont caractérisées par l'espèce échangée transportant la charge, l'électrolyte permettant la circulation de cette espèce, le combustible utilisé et la température d'utilisation. La Table 1.1 regroupe les différentes familles de piles à combustible.

Type de pile à combustible	Porteur de charge	Électrolyte	Combustible	Température (°C)
MCFC	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ fondu	$\text{H}_2$ , $\text{CO}$ , $\text{CH}_4$	650
SOFC	$\text{O}_2^-$ ou $\text{H}^+$	oxyde solide	$\text{H}_2$ , $\text{CO}$	1000
AFC	$\text{OH}^-$	KOH dans l'eau	$\text{H}_2$ pur	60-120
PAFC	$\text{H}^+$	Acide phosphorique	$\text{H}_2$	220
BT-PEMFC	$\text{H}^+$	Membrane polymère	$\text{H}_2$	50-100
HT-PEMFC	$\text{H}^+$	Membrane polymère	$\text{H}_2$	100-250
DAFC	$\text{H}^+$	Membrane polymère	MeOH EtOH	0-70

TABLE 1.1 – Les différentes technologies des piles à combustible

Le principe de fonctionnement de la PEMFC est représenté sur la Figure 1.1. En remplaçant l'électrolyte et les carburant, le schéma est représentatif du fonctionnement de toutes les piles.

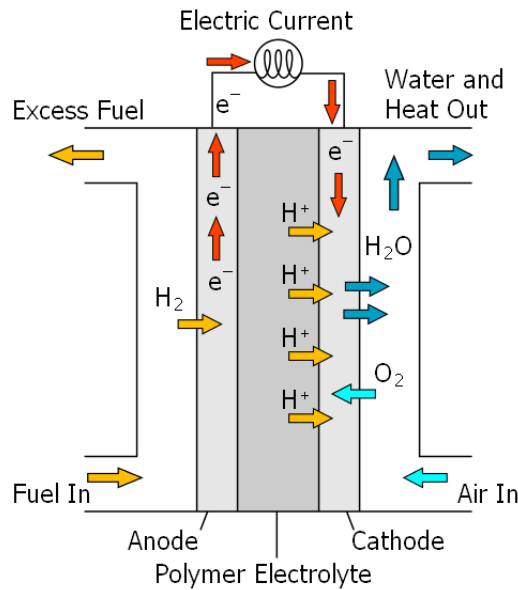


FIGURE 1.1 – Schéma d'une pile à combustible à membrane polymère échangeuse de protons

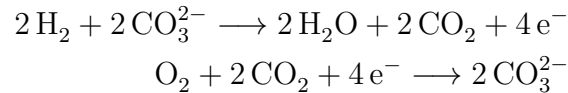
D'autres technologies sont actuellement développées, telles que les piles à combustible biochimiques, mais elles ne sont pas encore au même stade de développement que ces technologies les plus connues et ne seront donc pas traitées ici. Dans cette présentation de l'état de l'art je me concentrerai particulièrement sur les piles à combustible à membrane polymère échangeuse de proton (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells/Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC) et les piles à combustible à alcool direct (Direct Alcohol Fuel Cells, DAFC), après avoir évoqué plus succinctement les autres types de piles à combustible.

### 1.1.2 Les différents types de piles à combustible

Les piles à combustible sont tout d'abord séparées en deux grandes familles, en fonction de leur température de fonctionnement. La famille des hautes températures comprend les piles à oxyde solide (Solide Oxide Fuel Cells, SOFC) et les piles à carbonate fondu (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC), tandis que celle des basses températures comprend les piles alcalines (Alkaline Fuel Cells, AFC), les piles à l'acide phosphorique (Phosphoric Acide Fuel Cells, PAFC), les PEMFC et les DAFC. L'importance de cette distinction tient aux applications des différents types de piles, selon la température de fonctionnement. Les piles à haute température sont plus facilement utilisées pour des applications stationnaires et volumineuses, tandis que les piles à basse température sont plus envisagées dans des applications mobiles, portables ou pour des véhicules. Il existe toutefois des exemples de piles à basse température stationnaires et de piles à haute température mobiles.

## Les piles à haute température

**Les piles à carbonate fondu.** Les piles à carbonate fondu fonctionnent sur la base d'échange d'anions  $\text{CO}_3^{2-}$  selon les demi-réaction suivantes :



Conçue par Broers et Ketelaar, la pile utilise comme électrolyte des carbonates d'alcalins tels que  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Elle présente une faible durée de vie due à une dégradation rapide des matériaux utilisés pour sa construction [1]. Ses électrodes ont très vite été remplacés par des matériaux à base de nickel (métal pour l'anode et oxyde pour la cathode) [2]. Le mélange eutectique de carbonates de lithium et de potassium entraîne la dissolution de la cathode à cause d'une ségrégation des deux carbonates. Les performances de la pile s'en trouvent alors diminuées. Pour pallier cette diminution, d'autres mélanges de carbonates ont été testés, notamment avec du carbonate de sodium. Il a été démontré que le mélange de carbonates de sodium et de lithium est celui qui entraîne le moins de perte de performances. Pour l'améliorer, ce mélange est souvent complété par d'autres carbonates, avec du strontium, calcium ou baryum [3]. L'électrolyte est contenu dans une matrice d'aluminate de lithium  $\text{LiAlO}_2$ .

La pile en elle-même est le plus souvent plane, contenue dans une enceinte en acier supportant les températures de fonctionnement, aux alentours de 600-700°C. La matrice contenant l'électrolyte se dégrade au fil du temps. La taille de ses pores augmente et elle change de phase, passant d'une forme  $\alpha$  à une forme  $\gamma$ . Pour cette raison les matrices étaient pendant un temps directement préparées sous forme  $\gamma$ . Toutefois, plusieurs méthodes de préparation de matrice  $\alpha$  plus résistantes à la dégradation ont également été élaborées [4]. Afin de limiter le phénomène de solubilisation de la cathode dans l'électrolyte, plusieurs voies ont été explorées : augmentation de la basicité de l'électrolyte, ajout d'oxydes basiques au NiO, utilisation d'autres matériaux plus stables ( $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ), protection de la cathode par une couche d'oxyde active électrochimiquement mais moins soluble [5]. Aucune solution unique ne s'est encore imposée par rapport aux autres [6].

Actuellement, les MCFC sont le plus souvent utilisées pour alimenter en électricité de grandes installations telles qu'usines, stations d'épuration et hôpitaux.

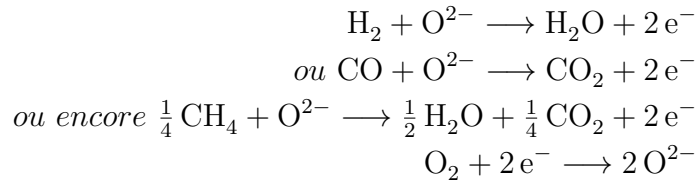
**Les piles à oxyde solide.** Les piles à oxyde solide sont apparues en même temps que les électrolytes solides grâce aux travaux de Nernst. Toutefois, il faut attendre 1937 et les travaux de Baur et Preis pour que la première SOFC fonctionnant à 1000°C voie le jour.

Les avantages des SOFC par rapport aux autres piles à combustible sont :

- une efficacité parmi les plus élevées (jusqu'à 70% plus 20% en comptant la récupération de chaleur) ;
- une forte génération de chaleur permettant de les intégrer dans des systèmes nécessitant ce genre d'apport ;
- l'absence de métaux nobles chers et aux réserves limitées dans leur construction ;
- aucune émission de  $\text{CO}_2$  ou presque.

Bien qu'il soit également envisagé de les utiliser dans le domaine des transports, elles semblent mieux adaptées aux applications stationnaires où le temps nécessaire pour atteindre la température de fonctionnement est sans importance [7]. Grâce au fait qu'elles sont entièrement

composés de matériaux solides, les SOFC ont moins de contraintes de mise en forme que les MCFC notamment, car la gestion d'un électrolyte solide est bien plus aisée que celle d'un électrolyte liquide. Les formes optimales et donc les plus utilisées sont le tube (où la paroi intérieure est la cathode, la paroi extérieure l'anode ; l'électrolyte se trouve entre les deux, l'oxygène circule à l'intérieur du tube et l'hydrogène à l'extérieur) et le plan (où les couches sont superposées). Ces piles fonctionnent selon les réactions suivantes :



Il est possible de reformer le gaz à l'intérieur même de la SOFC, et ainsi de générer le dihydrogène nécessaire à son fonctionnement sans avoir recours à un système externe. Il est même possible d'alimenter la pile par des hydrocarbures plus complexes (du méthane jusqu'au pentane). Choisir ces carburants permet de profiter d'une large infrastructure préexistante, facilitant leur transport et leur stockage. Ils présentent de plus une meilleure efficacité énergétique. Selon l'oxyde utilisé, l'espèce porteuse de charge peut être soit  $\text{O}_2^-$  soit  $\text{H}^+$ . La seule différence entre les deux systèmes est l'électrode où l'eau sera produite [8].

Les SOFC fonctionnant à haute température (HT-SOFC) sont plus adaptées pour des besoins en énergie de 100 kW à 1 MW, tandis que les SOFC fonctionnant à température intermédiaire (IT-SOFC) sont utilisées pour des applications de 1 à 10 kW. Les HT-SOFC demandent des matériaux pouvant résister aux contraintes de ces hautes températures, tandis que les IT-SOFC sont moins exigeantes. De ce fait, les HT-SOFC sont davantage utilisées dans des applications stationnaires (couplage avec des turbines à gaz pour une distribution énergétique à grande échelle). Les IT-SOFC, en revanche, sont utilisables pour des applications mobiles (véhicules) ; cependant c'est surtout en tant que système de génération d'énergie et de chaleur pour l'habitat qu'elles se révèlent les plus efficaces.

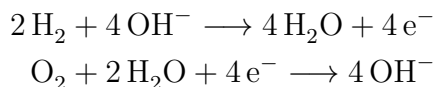
## Les piles à moyenne et basse température

Les piles qui fonctionnent en dessous des hautes températures (c'est-à-dire à moins de 200°C) peuvent être divisées en deux catégories, selon l'espèce porteuse de charge. D'un côté les piles échangeuses de  $\text{OH}^-$ , c'est-à-dire les AFC, de l'autre les piles échangeuses de  $\text{H}^+$ . Cette dernière catégorie comprend les PAFC, les DAFC et les PEMFC. Les PEMFC se divisent à leur tour en deux catégories : les PEMFC fonctionnant à basse température (< 100°C) (BT-PEMFC) et celles fonctionnant à moyenne température (100-200°C) (MT-PEMFC). Il est à noter que le terme MT-PEMFC s'applique à l'ensemble des piles à combustible, pour signifier la différence de température de fonctionnement de ces PEMFC et de celle, beaucoup plus élevée, des SOFC par exemple. Dans un contexte limité aux PEMFC, il est plus courant que les piles fonctionnant entre 100 et 200°C soient désignées par HT-PEMFC, car de toutes les PEMFC, ce sont elles qui fonctionnent aux plus hautes températures.

Après une brève présentation des AFC et PAFC, ce chapitre sera consacré aux PEMFC et DAFC, dont l'étude constitue le cœur du travail de cette thèse.



**Les piles alcalines.** Les AFC fonctionnent entre 60 et 90°C. L'électrolyte utilisé est le KOH, permettant ainsi l'échange de  $\text{OH}^-$  comme espèce porteuse de charge selon la réaction [9] :



L'avantage principal de ces piles est leur très faible coût de fabrication : l'électrolyte est un produit très courant et le catalyseur le plus utilisé, le nickel, bien moins cher que le platine des autres piles à combustible. De plus, les AFC produisent de l'eau pure ; voilà pourquoi la NASA les a incluses dans leur fusées pour fournir aux occupants à la fois électricité et boisson. Elles peuvent produire jusqu'à 20 kW d'énergie électrique ; leur efficacité avoisine les 70%. Leur principal désavantage est leur sensibilité au  $\text{CO}_2$  qui réagit avec l'électrolyte pour donner du  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Ces piles doivent donc être alimentées par des gaz très purs, ce qui augmente leur coût de fonctionnement. Elles ont aussi une durée de vie plus faible que d'autres piles due au caractère corrosif de l'électrolyte [10].

Afin de remédier à ces deux inconvénients, l'utilisation de polymères échangeurs d'ions hydroxydes comme électrolyte est souvent envisagé. Il s'agit alors de pile alcaline solide (Solid Alkaline Fuel Cell, SAFC). La première membrane échangeuse d'anions développée était constituée de polychloropropène et de divinylbenzène, fonctionalisée par des ions hydroxytriéthylammonium capables de l'échange anionique. Bien qu'il soit possible d'avoir recours à d'autres groupes fonctionnels, les ammoniums sont les plus étudiés. La principale difficulté est d'éviter que les ions ammonium ne se dégradent. En effet, à cause du pH élevé, les ammoniums peuvent réagir avec les hydroxydes si la température augmente. Deux types de réactions peuvent avoir lieu : une élimination (dont la nature et le mécanisme dépendent de la structure de l'amine [11]) ou une substitution nucléophile (deux voies possibles [12]). Ces réactions sont résumées dans la Figure 1.2.

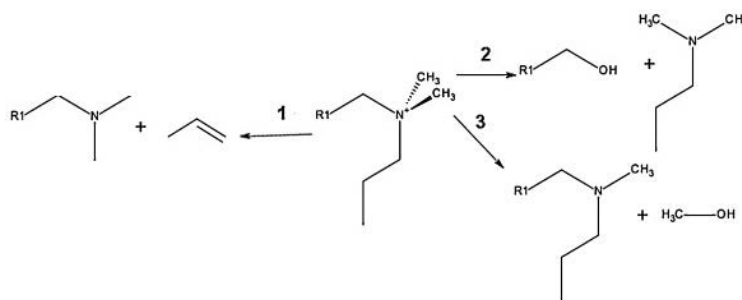


FIGURE 1.2 – Réactions de dégradation possibles d'un ammonium quaternaire (R1=H, chaîne alkyle ou chaîne polymère) 1) Élimination d'Hoffman 2) et 3) Substitutions nucléophiles (figure extraite de [13])

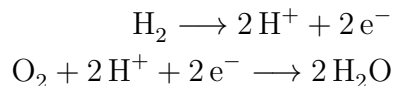
Le squelette polymère sur lequel ces ions doivent être greffés se doit d'être résistant en milieu basique, ce qui est le cas des polysulfones et polymères perfluorés [14, 15]. Pour rendre les polymères perfluorés utilisables en AFC, il est nécessaire de leur ajouter une fonction échangeuse d'ion hydroxide. Varco et Slade [16, 17, 18] ont opéré cette fonction en leur radiogreffant du chlorure de vinylbenzène, puis en modifiant la fonction chlorure en hydroxyde d'ammonium. Ce greffage était réalisé au départ sur du difluorure de polyvinylidène (PolyVinylidene diFluoride,

PVdF), mais le polymère résultant a été considéré trop peu résistant. Le radiogreffage d'un autre polymère, l'éthylène propylène fluoré (Fluorinated Ethylene Propylene, FEP) a donné des membranes plus adaptées à cette utilisation, avec des conductivités proches de  $10^{-2}$  S/cm. La stabilité du groupement ammonium quaternaire est particulièrement importante pour l'utilisation de ces polymères en AFC. Kreuer et Marino [19] ont récemment étudié un très large éventail de ces cations et ont déterminé que les plus stables étaient les ammonium quaternaires cycliques.

D'autres voies ne nécessitant pas l'utilisation d'ions ammonium sont aussi envisagées, telles que :

- Mélanges de matrice polymère et de sel d'hydroxyde (polybenzimidazole + KOH [20])
- Membranes composites polymères à charge solide ( $\text{TiO}_2$  dans un polyvinylalcool, alimenté par une solution KOH + alcool [21])
- Mélanges de polymères hydrophobe/conducteur à réseaux interpénétrés (polyepichlorhydrine fonctionnalisée par des ions ammonium et polyacrylonitrile [22])

**Les piles à acide phosphorique.** Les PAFC fonctionnent à une température comprise entre 175 et 200°C [23]. Cette fourchette existe car la conductivité protonique de l'acide phosphorique n'est exploitable dans ces piles qu'à partir de ces températures ; au-delà, la durée de vie de la pile chute fortement. Les PAFC peuvent être utilisées à la fois comme source d'électricité et de chaleur. Leur réaction de fonctionnement est celle de l'oxydation d'hydrogène en eau :



L'acide phosphorique sert donc au transport du proton. Comme l'électrolyte est liquide, la conductivité est plus élevée que celle d'électrolytes solides [24]. De plus, cet électrolyte est peu sensible aux impuretés, notamment au  $\text{CO}_2$ , ce qui permet de travailler facilement avec de l'air à la place d'oxygène pur. L'acide est contenu dans une matrice de SiC. Pour contrebalancer d'éventuelles pertes de liquide, il est possible de mettre l'acide en excès dans la pile, ou bien d'y ajouter une plaque réservoir servant à recharger la matrice. Les électrodes des PAFC sont faites d'un mélange Pt/C lié par du polytetrafluoroéthylène (PTFE), avec du graphite comme support. Aux débuts des PAFC, la charge de platine était de 9 mg/cm<sup>2</sup> ; l'évolution de la technologie a permis d'arriver à seulement 0,25 mg/cm<sup>2</sup> à l'anode et 0,5 mg/cm<sup>2</sup> à la cathode. Les PAFC ont une capacité énergétique de 200 kW pour les modèles commerciaux. Des modèles expérimentaux peuvent aller jusqu'à 11 MW. Actuellement, elles sont surtout utilisées dans des applications stationnaires : alimentation de bains publics en électricité et chaleur, approvisionnement en électricité de site industriel, hôpital, etc.

## 1.2 Les PEMFC

La dernière et plus grande famille de piles à combustible est celle où l'espèce porteuse de charge est le proton, échangé par une membrane polymère. Cette famille comprend les PEMFC et les PAFC. La principale différence entre ces deux types de pile est le carburant fournisseur de proton :  $H_2$  gazeux pour les PEMFC et alcool liquide pour les DAFC. Deux alcools, principalement, sont utilisés dans ces dernières piles, le méthanol (la pile devient alors une Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) et l'éthanol (Direct Ethano Fuel Cell, DEFC).

Par ailleurs, il existe une distinction entre deux types de PEMFC : celles qui fonctionnent à basse température (BT-PEMFC) et celles qui fonctionnent à haute température (HT-PEMFC). Il est possible de distinguer une catégorie fonctionnant à moyenne température (MT-PEMFC), mais comme les mêmes types de membranes s'y retrouvent, toutes les piles mentionnées dans ce travail seront considérées comme BT ou HT-PEMFC.

Cette section est consacrée aux différents éléments des types de piles à combustible cités au-dessus, en commençant par ceux qui sont communs à tous : plaques bipolaires, électrodes et catalyseurs. Ensuite, elle détaillera les différents types de membranes, qui sont les éléments les plus distinctifs entre ces piles à combustible.

### 1.2.1 Éléments de la pile

#### Plaques bipolaires

Les plaques bipolaires qui forment l'extérieur de la pile servent à collecter le courant généré par la réaction, à diffuser les gaz nécessaires à la réaction vers les électrodes, à assurer une structure solide à la pile et à évacuer la chaleur créée par la réaction [25]. Ces plaques doivent ainsi répondre à plusieurs critères : imperméabilité aux gaz, conductivité électronique, résistance à la corrosion, distribution uniforme des gaz ; enfin, elles doivent présenter un bon compromis de poids, taille, solidité et coût. Le plus souvent, elles sont composées de graphite [26], mais d'autres matériaux sont étudiés. Pour être utilisable en tant que plaque bipolaire, un matériau doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Résistance de la plaque  $< 0,01 \Omega/cm^2$  ;
- Conductivité thermique la plus haute possible ;
- Perméabilité aux gaz (à l'hydrogène en particulier)  $< 10^{-4} cm^3/cm^2$  ;
- Taux de corrosion  $< 0,016 mA/cm^2$  ;
- Compression  $> 1,55 kg/cm^2$  ;
- Densité  $< 5 g/cm^2$ .

Les nouveaux matériaux pour plaques bipolaires se rangent dans deux catégories : les métaux et les matériaux composites [27]. Les métaux utilisés sont l'aluminium, l'acier inoxydable, le titane ou le nickel. Pour éviter la corrosion par le milieu très acide de la pile, ces métaux sont souvent recouverts d'une couche d'un autre matériau protecteur (les possibilités sont nombreuses, allant de polymères au graphite en passant par différents oxydes). Les matériaux composites sont des mélanges de polymères et de graphite ou de métal, voire des trois à la fois. La présence de polymère donne une structure à l'ensemble et diminue le poids total, le graphite donne une conductivité et le métal une rigidité. Les avantages des différentes plaques bipolaires sont explicités dans la Table 1.2.

Entre les plaques bipolaires se trouve ce que l'on appelle l'AME de la pile (pour Assemblage Membrane Électrode).

Graphite	Métal	Composite
<i>Avantages</i>		
Stabilité	Conductivité thermique élevée	Faible résistance de contact
Faible densité spécifique	Recyclable	Forte résistance à la corrosion
Faible résistance de contact		
Forte résistance à la corrosion		
<i>Inconvénients</i>		
Chère à usiner	Couche protectrice nécessaire	Faible conductivité électrique totale
Friable	Peut empoisonner la membrane	
Épaisse	Formation d'une couche d'oxyde isolante	

TABLE 1.2 – Les avantages et inconvénients des différents types de plaques bipolaires

## Électrodes

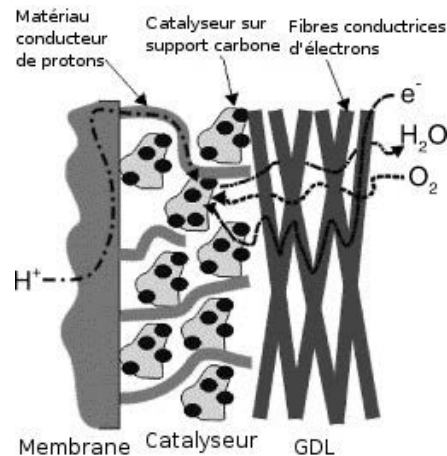


FIGURE 1.3 – Les différentes couches et composants d'une électrode

Les électrodes se trouvent à l'interface de tous les éléments centraux et doivent ainsi conduire toutes les espèces chimiques mises en jeu : les gaz jusqu'au catalyseur, les protons depuis les sites de réaction jusqu'à la membrane, les électrons jusqu'aux plaques bipolaires [28]. Une électrode se compose de deux couches, une couche de diffusion des gaz (Gas Diffusion Layer, GDL) et une couche de catalyseur. La GDL remplit d'autres rôles également : elle conduit les électrons produits par la décomposition de l'hydrogène vers les plaques bipolaires. De même, elle retient l'eau amenée par les gaz et celle produite par la réaction afin d'assurer que la membrane reste hydratée, permettant la diffusion des protons. Pour assurer cela, la GDL est souvent rendue hydrophobe par une couche de polytétrafluoroéthylène (PTFE), afin d'empêcher que ses pores

ne se bouchent par un trop plein d'eau. La GDL est le plus souvent composée de tissu de fibres de carbone, pour une épaisseur comprise entre 100 et 300  $\mu\text{m}$ . La structure de l'électrode est représentée dans la Figure 1.3 page suivante.

La composition et la préparation des électrodes ont évolué pour se simplifier, notamment en ce qui concerne la couche de catalyseur. Au départ, cette dernière était faite d'un mélange de PTFE, de Nafion® et de platine [29]. Le PTFE fournissait les propriétés mécaniques de la couche, le Nafion® assurait la conductivité protonique et le platine était l'élément catalyseur (la charge de platine nécessaire était de 0,4  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ). Un mélange de ces trois composants était réalisé, puis étalé sur la membrane.

Par la suite, la présence de PTFE a été rendue inutile par la méthode de préparation en couche mince : le Nafion® assurait alors seul la tenue mécanique de l'ensemble [30]. Deux voies d'élaboration de couche minces sont envisageables :

- Une méthode en solution, où un mélange catalyseur/Nafion/solvant (isopropanol) est réalisé, appliqué sur la membrane puis séché (puis la GDL est posée sur la couche formée) ;
- Une méthode sèche où un mélange de poudres de Nafion® et de catalyseur est préparé puis appliqué en spray via flux d'azote sur la GDL ou sur la membrane.

Dans les deux cas, la surface active du platine augmente avec cette méthode ; par rapport à l'ancienne, elle passe de 22 à 45 %. Il est à noter que la méthode sèche permet de réduire la charge de platine jusqu'à 0,08  $\text{mg}/\text{cm}^2$ .

Une amélioration de la méthode à couche mince en solution a également été développée : la méthode colloïdale [31]. Dans ce cas on change de solvant pour la solution de départ : l'acétate de butyle. La solution est colloïdale grâce à la plus faible constante diélectrique de ce solvant (5,1 contre 10,3 pour l'isopropanol). La couche de catalyseur ainsi formée est plus épaisse (0,04 mm) et les agglomérats de carbone et platine passent de 550 à 736 nm.

Certaines méthodes de préparation de couche de catalyseur utilisent uniquement du platine :

- Avec la pulvérisation cathodique [29], le catalyseur est vaporisé sous vide directement sur la membrane. La plus grande finesse de la couche (5-10 nm) et son contact amélioré avec la membrane ne nécessitent pas la présence de Nafion® . Toutefois la densité de puissance est inférieure à celle des assemblages membrane-électrodes (AME) classiques. Pour y remédier, il est possible d'alterner les couches minces et les couches vaporisées [32]. Ainsi pour 5 couches vaporisées de 5 nm d'épaisseur et un rapport 1/1 Nafion/carbone dans les couches minces, les performances de l'AME sont voisines de celles de la couche mince classique avec toutefois une charge en platine 10 fois moindre (0,043  $\text{mg}/\text{cm}^2$  contre 0,4  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ).
- L'électrodéposition [28] fait passer un courant entre le papier de carbone (support du catalyseur) et une contre-électrode de platine, plongées dans un bain d'acide chloroplatinique, et entraîne un dépôt de platine sur le papier pour obtenir une charge similaire à celle de la couche mince.

Une caractéristique essentielle des électrodes est leur porosité. En effet la porosité est le facteur limitant dans l'apport de l' $\text{O}_2$  au catalyseur. Ainsi, une plus grande porosité est intéressante pour faciliter le transport de l'oxygène dans le cas où il est apporté via l'air (dans le cas de l'oxygène pur, ce problème ne se pose pas [28]). Un moyen d'augmenter la porosité est d'ajouter au mélange initial de la couche de catalyseur un agent porogène, qui va prendre de la place lors de la mise en forme de la couche, puis être dégradé en augmentant la température [33].

## Catalyseurs

Le catalyseur est l'un des composants principaux de l'AME. Au-delà de la mise en forme de la couche active évoquée ci-dessus, la nature du catalyseur et de son support sont aussi importantes en termes de performances et de coût de la pile. J'ai déjà fait remarquer que le catalyseur le plus courant des PEMFC est le platine, avec un support en carbone graphite. Ce métal noble a été choisi pour sa haute activité catalytique et aussi parce qu'il résiste très bien au milieu acide de la pile à combustible en fonctionnement, ainsi qu'aux ions fluorures. Le platine est utilisé aussi bien à l'anode pour oxyder l'hydrogène qu'à la cathode pour réduire l'oxygène ; il est plus efficace pour la première réaction et est utilisé plutôt par défaut pour la seconde [34].

Le platine est un élément qui particulièrement coûteux et dont l'approvisionnement risque de devenir encore plus difficile. C'est pourquoi de nombreuses recherches sur les catalyseurs de piles à combustible sont menées actuellement. Leur but est de réduire la quantité de platine dans le catalyseur, voire de le remplacer totalement, tout en conservant les mêmes performances. Des alliages entre le platine et d'autres métaux moins coûteux sont également étudiés, tels que le nickel, le cobalt et le chrome [35, 34]. Ces alliages, étudiés dès le début des années 1990, correspondaient à une charge en platine de  $0,3 \text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2$  et avaient une activité spécifique deux fois supérieure à celle des catalyseurs au platine classiques. Par la suite, d'autres types d'alliages sont apparus tels que Pt/Fe et Pt/Mn [35], avec d'autres mises en forme. Pour des mélanges de 75/25 Pt/métal avec toujours  $0,3 \text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2$  l'activité spécifique par rapport aux catalyseurs classiques était de 1,2 à 5 fois supérieure. Plus tard sont apparus des catalyseurs Pt/Ti, avec des alliages 50/50 en Pt/M à 20% en masse d'alliage sur carbone Vulcan. L'activité spécifique était alors 4 fois celle des catalyseurs classiques.

En parallèle, de nombreuses études ont été menées sur des catalyseurs sans platine [36]. Plusieurs voies ont été explorées, toutes se basant sur un métal non-noble (le plus souvent Co, mais aussi Fe ou Ni) lié à une autre espèce chimique pour augmenter son activité catalytique :

- Catalyseurs à base de macrocycles : ce sont des composés dont la structure commune est le groupement  $MN_4$  au centre de la molécule, où M est un métal de transition chélaté par 4 atomes d'azote. Parmi ces macrocycles, on trouve des phtalocyanines [37], des tetraazaannulènes [38] ou des porphyrines [39] ;
- Catalyseurs à base de chalcogénides : basés sur la forte activité catalytique de Co–S sur l'ORR [36], ils ont ensuite évolués en Co–Se [40] puis en ternaires W–Co–Se [41] ;
- Catalyseurs à base de polymères conducteurs : le métal non-noble (Co) y est lié à un polymère tel que la polyaniline ou la polypyrrole [42] ;
- Catalyseurs à base de nitrures : ce sont des nitrures de métaux non-précieux sur support carbone, tels que  $Mo_2N/C$  ou  $W_2N/C$  [43].

Mais au final, l'activité catalytique de tous ces catalyseurs reste en-dessous de celle des catalyseurs à base de platine. Actuellement, en ce qui concerne les PEMFC, les catalyseurs à base de platine restent imbattables sur tous les plans.

### 1.2.2 Principe de fonctionnement

#### Échange de proton

Les piles à combustible sont basées sur le transport de proton de l'anode à la cathode, ce transport étant assuré par l'électrolyte. Dans le cadre des PEMFC, la membrane polymère est donc capable d'échanger des protons. Cet échange s'effectue selon deux mécanismes (illustrés

par la Figure 1.4) qui se déroulent en même temps dans la membrane. En premier lieu, le transport véhiculaire : **a)** les protons sont liés à des molécules d'eau qui circulent à travers la membrane et permettent ainsi aux protons de la traverser. L'eau sert donc de véhicule aux protons. Pour que ce phénomène ait lieu, il faut que les carburants (gaz ou liquides) de la pile soient humidifiés.

Ensuite, le transport dit de Grotthuss : **b)** les protons sont échangés de sites acides en sites acides, sautant de l'un à l'autre de proche en proche, jusqu'à traverser la membrane. Ce transport est facilité quand la capacité d'échange ionique (CEI) de la membrane est élevée. Les deux transports sont schématisés dans la Figure 1.4.



FIGURE 1.4 – Mécanismes de transport du proton. **a)** Véhiculaire **b)** De Grotthuss (Figure extraite de [44])

## Gestion de l'eau, des gaz et de la température

La présence d'eau dans la pile est indispensable à son fonctionnement, mais sa présence peut aussi comporter des inconvénients. Tout d'abord, c'est le fait que la présence d'eau liquide est nécessaire qui explique pourquoi la majorité des PEMFC ne peuvent être utilisées à une température supérieure à 100°C. Une autre limitation liée à la température concerne l'utilisation des PEMFC dans des véhicules : en cas d'utilisation en extérieur, une température qui tomberait en dessous de zéro entraînerait un changement de phase et donc de volume de l'eau dans la pile, entraînant la déformation de la couche active, ce qui risquerait de mettre tout le système en panne.

Comme la gestion de l'eau liquide est un phénomène complexe, il ne faut pas aggraver ce problème en y ajoutant la présence d'eau en phase gazeuse.

L'eau contenue dans la pile provient à la fois des gaz humides et de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène. Ainsi, plusieurs phénomènes de diffusion de l'eau sont mis en jeu. D'une part auto-diffusion. D'autre part diffusion de l'anode à la cathode par drain électro-osmotique, ce qui entraîne une déshydratation de l'anode et donc un gonflement hétérogène de la membrane ; ceci peut affecter l'interface membrane-électrode au point de rendre l'AME inutilisable et conduire à une hétérogénéité de la conductivité dans l'épaisseur de la membrane. Enfin, diffusion à cause du gradient de concentration en eau (plus d'eau à la cathode, moins à l'anode). Ces phénomènes doivent être équilibrés pour assurer le bon fonctionnement de la pile : trop d'eau limite le transport des gaz ; pas assez d'eau limite la conduction protonique.

Comme les PEMFC sont alimentées par des gaz, leur gestion est à considérer. Le gaz le plus contraignant est l'hydrogène, pour des raisons de stockage et de pureté. Pour l'utilisation dans

les véhicules, l'hydrogène doit être stocké sous pression. Or, à cause de la faible densité énergétique de l'hydrogène, un volume de gaz supérieur à la capacité des réservoirs actuels (pour carburant liquide) est nécessaire, ce qui rend le stockage complexe. Des solutions de reformage de l'hydrogène à base de gaz naturel ou d'alcools, directement à bord du véhicule sont actuellement étudiées. Se pose alors le problème d'obtenir un gaz suffisamment pur : les techniques de reformage (réaction de déplacement eau-gaz, oxydation préférentielle, oxydation du méthanol...) laissent des traces de CO dans le gaz formé, ce qui risque d'empoisonner le catalyseur. Les améliorations de catalyseurs citées plus haut peuvent combattre cet effet négatif. Une autre difficulté liée à l'utilisation des PEMFC est le fait qu'elles produisent de la chaleur. Cela peut être un avantage ou un inconvénient selon leur utilisation. Par exemple, pour une PEMFC stationnaire en habitation, la chaleur peut aisément être utilisée pour le chauffage, ou le système peut se trouver à l'extérieur et ainsi ne pas chauffer le lieu habité proprement dit. Pour une pile qui alimente un véhicule, en revanche, où l'espace alloué au système est une considération centrale, un système de refroidissement est indispensable pour absorber la chaleur produite. D'autre part, les performances des AME à base de polymères perfluorosulfoniques chutent quand la température dépasse les 80-90°C. Or il n'existe pas de radiateur pour automobile capable de maintenir la température en-dessous de 80°C. Pour remédier à cela, le meilleur moyen est d'augmenter la température de fonctionnement des PEMFC au delà de 100-110°C, voire jusqu'à 200°C. Au delà de la température limite de 100°C, le fonctionnement de la PEMFC change (eau liquide en faible quantité). Ceci explique l'importance de la distinction entre BT-PEMFC et HT-PEMFC ; ces deux types de PEMFC fonctionnent chacune avec des catégories bien spécifiques de membranes adaptées à leurs conditions de fonctionnement respectives.

### 1.2.3 BT-PEMFC

Les PEMFC sont des piles à combustible basées sur l'échange de protons, fonctionnant à basse température (maximum 100°C) et où l'électrolyte est une membrane polymère de type ionomère. L'espèce qui fournit les protons est de l'hydrogène gazeux. La première apparition de ces piles date des années 1960, grâce aux travaux de William Thomas Grubb et Léonard Nidrach, ingénieurs de General Electric. Les caractéristiques les plus idéales d'une membrane polymère échangeuse de protons (Proton Exchange Membrane, PEM) sont :

- Forte conductivité protonique à faible niveau d'hydratation ;
- Stabilité chimique, électrochimique, mécanique et oxydative ;
- Faible perméabilité aux gaz ;
- Faible coût.

La qualité de l'interface polymère/couche active est importante, je l'ai fait remarquer dans la section consacrée aux catalyseurs. Les premières membranes fabriquées pour PEMFC étaient à base de polystyrène sulfoné [45]. Toutefois il est rapidement apparu que leur durée de vie était trop courte et qu'elles n'étaient pas assez stables du fait de l'instabilité du proton benzylique. Le besoin de nouveaux polymères et les nombreuses contraintes auxquelles ils étaient soumis ont amené les chercheurs à examiner de nombreux polymères différents. De nombreux matériaux ont été sélectionnés sur la base de leur conductivité protonique [46] pour être testés en pile à combustible.



## Membranes perfluorées

Les membranes les plus utilisées actuellement en BT-PEMFC sont des membranes à squelette perfluoré à chaîne latérale se terminant par une fonction acide perfluorosulfonique comme groupe échangeur de proton. Ce sont les membranes de référence pour plusieurs raisons [47] :

- Le squelette perfluoré donne à la membrane une bonne stabilité thermique et chimique ;
- Le groupe perfluorosulfonique assure une très bonne conductivité protonique ;
- Le groupe perfluorosulfonique ne s'adsorbe pas sur la surface du catalyseur (d'où une bonne activité catalytique) ;
- L'hydrogène et l'oxygène ont une bonne solubilité dans ces polymères (d'où une cinétique de réaction élevée aux électrodes).

Le polymère perfluorosulfonique le plus utilisé actuellement en PEMFC est le Nafion® de DuPont (voir Figure 1.5). Comme ces ionomères sont actuellement les plus performants pour cette application, il existe de nombreuses variations sur la même structure, commercialisées par différentes entreprises. Ces membranes varient en fonction de la longueur de la chaîne

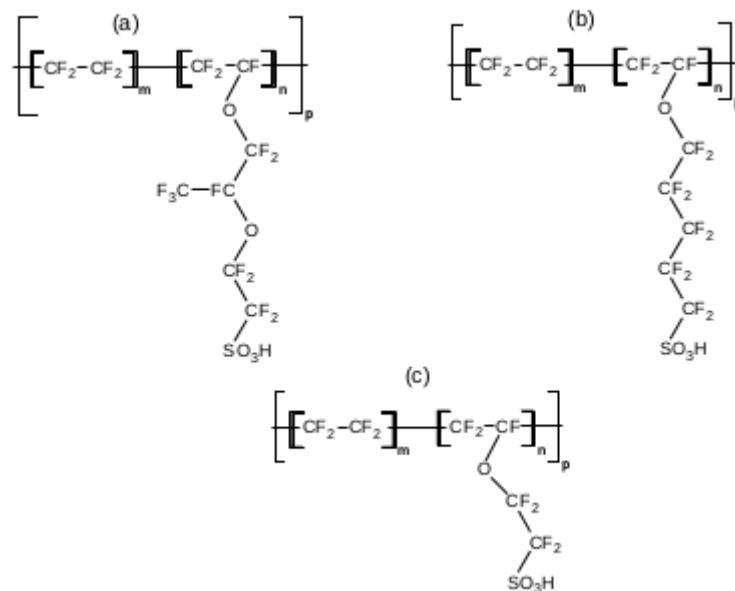


FIGURE 1.5 – Structures de différents ionomères perfluorés : a) Nafion® de DuPont b) ionomère de 3M c) Aquivion® de Solvay Specialty Polymers

latérale, poids équivalent (voir plus bas) ou capacité d'échange ionique (massique et volumique), épaisseur et méthode de fabrication. Les premières membranes perfluorosulfoniques, dont le Nafion®, étaient à chaîne latérale longue, mais des membranes à chaîne latérale plus courte, donc plus simples à synthétiser, ont été découvertes. À même CEI, la longueur des enchaînements PTFE augmente, ce qui se traduit par une augmentation de la cristallinité, de la  $T_f$  et de la tenue mécanique.

Le poids équivalent (Equivalent Weight, EW) correspond à la masse de polymère qui contient une mole de protons. La capacité d'échange ionique (CEI) correspond à la quantité de protons contenue dans un kilogramme de polymère. Ces deux grandeurs servent à exprimer la capacité

d'un polymère à échanger des protons ; elles sont reliées par la formule :

$$EW = \frac{1000}{CEI}$$

où EW est en g/mol et CEI en mol/kg. Plus la CEI d'un polymère est élevée, plus sa conductivité protonique est élevée [48]. Toutefois, un polymère à trop grande CEI est moins stable et possède une plus faible durabilité, car le grand nombre de groupes acides le fait absorber énormément d'eau et gonfler considérablement [49].

Le Nafion® étant la membrane de référence pour les BT-PEMFC, sa structure à été largement étudiée. Aucun modèle unique ne décrit parfaitement la structure du Nafion® : plusieurs modèles sont en concurrence. Le modèle historique et le plus largement accepté est le Polymer Ribbon Model. Proposé par Gebel et al. [50], ce modèle propose l'existence d'agrégats de polymère allongés, possédant des interfaces planes en forme de ruban, contenus dans un milieu ionique continu.

Des travaux plus récents de Schmidt et Rohr [51] suggèrent un Parallel Water Channel Model ; ils s'agirait de groupements sulfoniques qui s'auto-arrangent en tuyaux de 2,4 nm de diamètre dans lesquels les petits ions peuvent être transportés, tandis que les chaînes perfluorées s'organisent en cristallites allongés. Toutefois, les recherches ayant mené à ce modèle ont été vivement critiquées par Kreuer et al. [52], sa véracité est donc peu certaine.

Ces deux modèles sont schématiquement représentés dans la Figure 1.6.

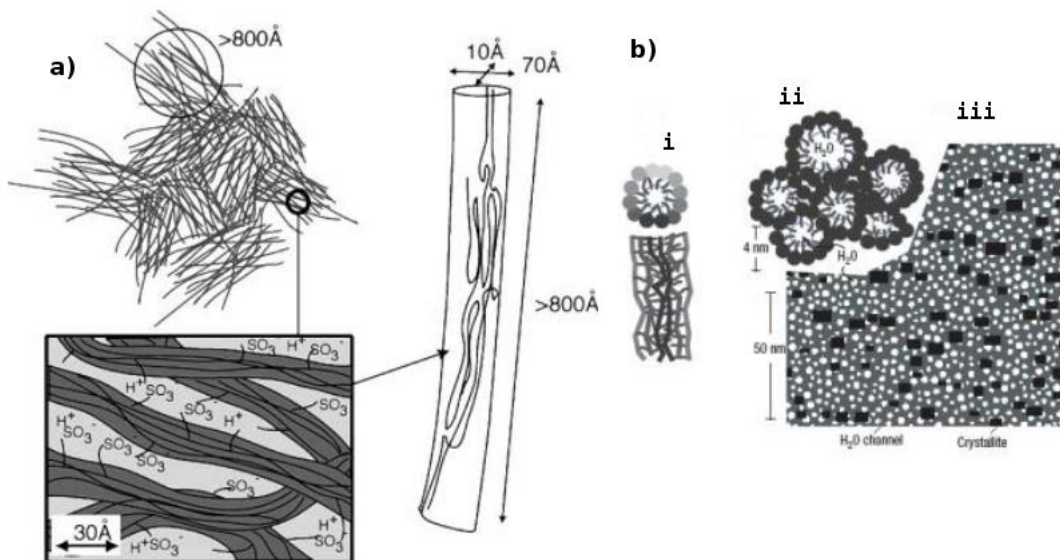


FIGURE 1.6 – Représentations schématiques des modèles de structure du Nafion®

**a) Polymer Ribbon Model**

**b) Parallel Water Channel Model** i) Vues en coupe et transversale d'un cylindre de micelles inversé avec les domaines hydrophobes à l'extérieur et les groupements hydrophiles à l'intérieur. Les teintes les plus sombres sont les plus proches du lecteur ii) Agrégation hexagonale des cylindres iii) Vue en coupe d'une simulation du système avec les passages pour l'eau (blanc), les cristallites de Nafion (noir) et la matrice amorphe (gris)

Il existe toutefois des consensus sur la structure du Nafion® :

- C'est un polymère à séparation de phase : phase hydrophobe (squelette perfluoré) et phase hydrophile (groupement ioniques) ;

- Le domaine hydrophile est interconnecté et est responsable de la conduction de  $H^+$  ;
- Le domaine hydrophobe est dense et fournit la stabilité morphologique de l'ensemble ;
- L'interface entre ces deux domaines joue un grand rôle dans les performances de la membrane.

Les membranes perfluorosulfoniques (PerFluoroSulfonic Acid, PFSA) présentent donc actuellement le meilleur compromis entre toutes les propriétés recherchées pour une membrane de PEMFC. Parmi les nombreuses études menées sur les membranes PFSA, le Nafion® est la membrane de référence. Toutefois, elle présente certains inconvénients [53] :

- Un coût élevé dû à la complexité de la synthèse d'une chaîne perfluorée ;
- Impossibilité de fonctionner au-delà de 80-90°C : perte de conductivité et de propriétés mécaniques ;
- Impossibilité de fonctionner en milieu anhydre : très faible conductivité, formation de fissures dans la membrane, perte de son imperméabilité aux gaz.

Pour ne plus subir ces désavantages, des polymères alternatifs aux PFSA ont été étudiés.

### Membranes hautes performances sulfonées

De nombreux types de polymères alternatifs au Nafion® ont été étudiés pour leur application en PEMFC, notamment les polymères aromatiques sulfonés. Ces polymères ont les avantages suivants :

- Faible coût ;
- Facile à produire et à modifier chimiquement ;
- Bonne résistance à l'oxydation ;
- Forte stabilité thermique et mécanique.

Dérivés d'hydrocarbures aromatiques, ils ne présentent pas de conductivité et doivent donc être modifiés chimiquement. Il existe plusieurs fonctions acides qui peuvent leur être greffés, le plus répandu étant le groupement acide sulfonique. Son acidité suffisante, sa bonne stabilité, les nombreux réactifs de sulfonation existants, la facilité de la sulfonation et sa bonne prise en eau lui confèrent son statut de référence [54]. Les polymères dont il est question dans la suite de cette section sont des polymères sulfonés.

**Les polysulfones sulfonés.** Les polysulfones (PSU) sont des dérivés de bisphénol associé la bisphénylsulfone. La Figure 1.7 montre leur structure.

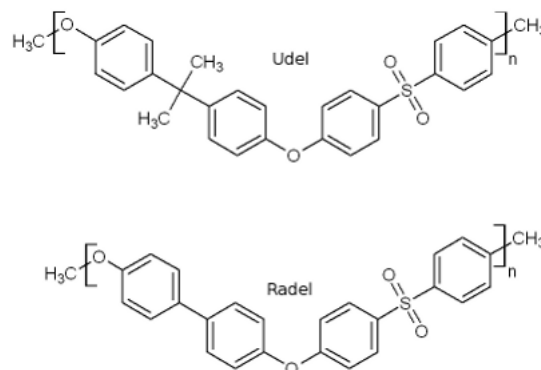


FIGURE 1.7 – Structures des polysulfones Udelsulfone® et Radelsulfone®

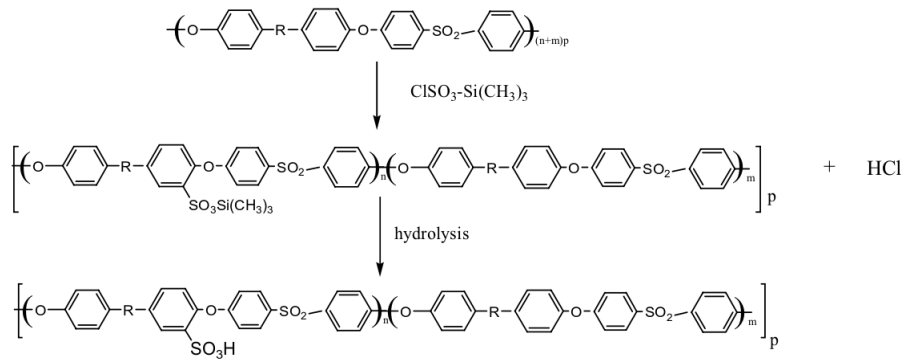


FIGURE 1.8 – Réaction de sulfonation des polysulfones par le chlorosulfonate de triméthylsilyle

Il existe plusieurs façons de sulfoner des polysulfones [55]. La première se réalise via une substitution électrophile. À cause des effets -I et -M du groupement  $-\text{SO}_2$ , la sulfonation ne peut s'effectuer sur le groupement phénylsulfone ; ce sont les positions ortho des liaisons éther du groupement phényléter qui sont substituées. Pour cette même réaction, plusieurs réactifs sont utilisables. Il est possible de sulfoner directement un polymère en utilisant de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorosulfonique [56, 57]. Toutefois, l'utilisation directe de ces acides entraîne la dégradation des chaînes du polymère [58]. Le polymère peut être dissous dans un solvant chloré, puis sulfoné avec l'acide chlorosulfonique, mais le polymère sulfoné précipite au fur et à mesure de la sulfonation, entraînant ainsi une sulfonation peu homogène du polymère. De surcroît, l'agent de sulfonation est un superacide qui donne lieu à des réactions secondaires, entraînant des coupures de chaînes [58]. Un autre agent de sulfonation plus doux, le chlorosulfonate de triméthylsilyle est utilisé afin d'éviter les réactions secondaires ; la réaction sur le polymère crée un ester triméthylsilyle sulfonique, ce qui lui permet de garder sa solubilité dans le solvant. Il suffit d'hydrolyser le polymère pour qu'il précipite. L'utilisation du chlorosulfonate permet de garder le milieu parfaitement homogène (pourvu qu'il reste anhydre), d'empêcher les réactions parasites et surtout d'éviter les dégradations de chaînes polymères [59]. Néanmoins, il faut également à éliminer par un flux de gaz inerte ( $\text{N}_2$  ou Ar)  $\text{HCl}$  qui provoque des coupures de chaîne. La réaction avec le chlorosulfonate de triméthylsilyle est présentée en Figure 1.8. La seconde façon de sulfoner se réalise via une substitution nucléophile qui s'effectue en trois étapes : métalation-sulfination-oxydation [60]. Cette approche permet d'obtenir le groupement sulfonique en ortho de la fonction sulfone. La réaction est représentée en Figure 1.9.

Bien que les polysulfones sulfonées (sulfonated PolySulfones, sPSU) obtenues par cette voie soient plus stables, elles présentent un inconvénient majeur : il est extrêmement difficile de réaliser cette synthèse à plus grande échelle que celle du laboratoire [55], du fait des conditions nécessaires :

- Milieu parfaitement anhydre ;
- Atmosphère inerte ;
- Faible température ;
- Utilisation de butyl lithium très concentré.

Le degré de sulfonation des polysulfones (pourcentage de sites sulfonables sulfonés), et par là même, leur CEI, dicte leurs propriétés (conductivité, prise en eau mais aussi tenue mécanique) [61]. Plus une polysulfone aura un haut degré de sulfonation, meilleure sera sa conductivité, mais ses propriétés mécaniques diminueront. Ainsi faut-il trouver un compromis entre la conductivité

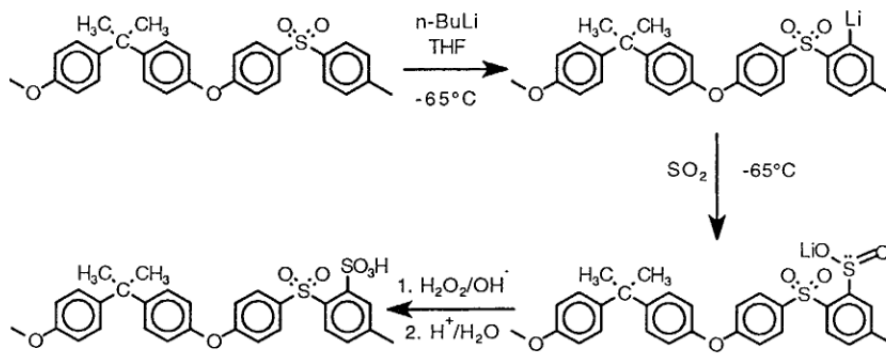


FIGURE 1.9 – Schéma réactionnel de la sulfonation de polysulfones par voie de métallation

et les propriétés mécaniques pour utiliser les polysulfones sulfonées en BT-PEMFC, ce qui explique pourquoi leurs performances sont inférieures à celle du Nafion® [62]. Pour remédier à cela, il est possible de réticuler les polysulfones [55], ce qui améliore grandement leur stabilité thermique et mécanique, ainsi que leur résistance à l'eau [63]. Kerres et al. ont travaillé sur des polysulfones qui étaient réticulés soit par des chaînes alkyles [64, 65], soit par des liaisons ioniques [64]. La réticulation par chaîne alkyle était obtenue par une métallation suivie d'une réaction avec le diiodobutane, permettant de relier les  $-SO_2$  entre eux. La réticulation ionique était obtenue en mélangeant un polymère acide (polysulfone sulfonée) et un polymère basique (polysulfone aminée, polybenzimidazole) : l'échange de protons entre les fonctions acide et basique des deux polymères créait la liaison. Encore une fois les performances en PEMFC de ces membranes ne sont pas à la hauteur du Nafion® [65].

**Les polyéthercétones sulfonées.** Les polyéthercétones (PolyEther(Ether)Ketone, PE(E)K) sont des polymères dérivés de la benzophénone et de bisphénol. La Figure 1.10 montre leur structure sulfonée. Globalement, les propriétés des polyéthercétones sont très proches de celles des polysulfones. La sulfonation de ces polymères s'effectue de la même façon [66, 67, 68, 69, 70]. Cependant, ces polymères étant bien plus cristallins, leur solubilité dans les solvants chlorés est bien plus faible. C'est pourquoi ils sont le plus souvent directement sulfonés avec du  $H_2SO_4$  concentré comme solvant et réactif [71]. Ces polymères ne seront pas traités plus en avant dans cet état de l'art.

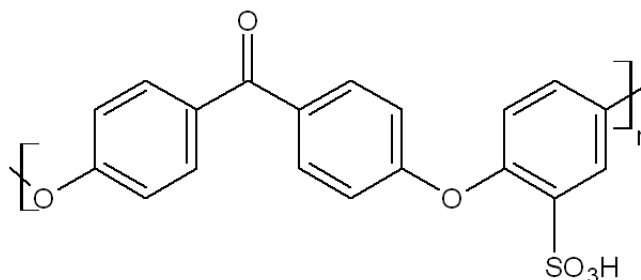


FIGURE 1.10 – Structure de la polyéthercétone sulfonée (sPEEK)

**Les polyimides sulfonés.** Les polyimides (PI) sont une famille de polymères aux nombreux éléments. Leur base commune est d'avoir une liaison imide, mais cela laisse une grande liberté de fabrication quant aux monomères correspondants. Dans les PEMFC, on utilise surtout des PI aromatiques car, comme pour les PSU et PEEK mentionnées précédemment, c'est la présence de cycles aromatiques dans le squelette du polymère qui lui confère ses propriétés mécaniques [72]. La Figure 1.11 montre la structure commune de ces PI aromatiques sulfonés.

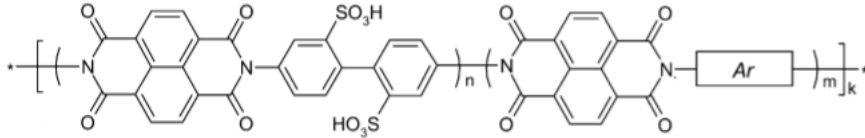


FIGURE 1.11 – Structure des sPI (Ar = cycle aromatique)

Les polyimides sulfonés (sulfonated PolyImides, sPI) pour PEMFC sont classiquement préparées à partir de dianhydride carboxylique, d'acide 2,2'-bendizine sulfonique et de monomères diamines non sulfonés [73, 74]. Le cycle imide de ces polymères est hydrolysable, plus ou moins facilement en fonction de la structure de la chaîne polymère. Or, la présence de groupements sulfoniques hydrophiles augmente la concentration en molécules d'eau près de cycles imides et augmentent également le risque d'hydrolyse. La CEI est donc limitée pour ne pas trop diminuer la stabilité face à l'eau des polymères, ce qui les empêche d'avoir une conductivité suffisante ( $< 10^{-2}$  S/cm à 100% d'humidité relative (HR)) [75]. Litt et al. [76] ont utilisé d'autres monomères permettant d'obtenir des polymères plus compacts et/ou avec une certaine orientation spatiale, ce qui a augmenté la conductivité jusqu'aux valeurs du Nafion®.

Dans l'optique de pallier aux faiblesses de ces polymères, plusieurs groupes de recherche ont synthétisé des sPI réticulées et/ou branchées. Okamoto et. al [77, 78] se sont penchés sur des PI à chaînes latérales sulfonées et ont réussi à obtenir des performances similaires à celles du Nafion® 117. Éloigner le groupement sulfonique de la chaîne polymère diminue le risque d'hydrolyse. Watanabe et al. [79] ont synthétisé des sPI avec des branchements à base de mélamine, ainsi que réticulées par irradiation électronique. Ces modifications ont amélioré les propriétés mécaniques et la résistance à l'oxydation des polymères tout en conservant leur bonne conductivité. Liu et al. [80] ont préparé des sPI réticulées via des ponts éther et/ou cétone via une copolymérisation, donnant des conductivités à 80°C semblables à celles du Nafion®. Sotzing et al. [81] ont préparé un polymère à base de 3,4-éthylènedioxythiophène et de acide polyamique sulfoné. Après traitement thermique à plus de 150°C, le polymère devient une sPI, ce qui multiplie sa conductivité par 10 et augmente considérablement sa stabilité thermique.

Il ressort de toutes ces études sur les sPI que la grande versatilité de cette classe de polymère en fait une très bonne concurrente des membranes perfluorées pour les BT-PEMFC. Leur point faible réside dans la tenue à l'hydrolyse de la fonction imide.

## Membranes composites

Les membranes composites sont des membranes polymères qui contiennent un solide dispersé dans leur structure. Le plus souvent c'est une espèce inorganique, dont la présence améliore certaines propriétés (résistance thermique, mécanique, rétention d'eau, conductivité) selon sa nature. Les membranes composites peuvent être constituées de n'importe quel polymère cité

dans les parties précédentes. Le plus souvent, la matrice polymère utilisée est un ionomère, ce qui permet, si l'on utilise le Nafion®, de pallier ses faiblesses à plus de 80°C et éventuellement d'augmenter sa conductivité [82, 83]. Si l'on utilise un polymère haute performance sulfoné, sa conductivité se trouvera à un niveau proche du Nafion® sans avoir besoin d'une trop forte CEI [84, 85], donc en limitant le gonflement. Dans un tel système hybride, les interactions entre la matrice et le solide peuvent aller des plus fortes (liaisons covalentes ou ioniques) aux plus faibles. Depuis les années 2000, de nombreux matériaux inorganiques ont été insérés dans des membranes et testés : oxydes métalliques, phosphates ou phosphonates de zirconium ou hétéropolyacides [86].

Il est aisé d'obtenir des hétéropolyacides par modification de particules de silice. Niepceyron et al. [87] ont réussi à fabriquer une pile avec une densité de puissance de  $1 \text{ W/cm}^2$  à 70°C sans humidification des gaz, en insérant dans une matrice PVDF-HFP des particules de silice poly(styrènesulfonate) à 30% en masse. Toutefois le lien entre silice et polystyrène sulfonique reste très sensible à l'hydrolyse et l'instabilité du polystyrène sulfonique demeure.

Un exemple d'ajout de matériau conducteur à une membrane conductrice est le mélange d'acide phosphatoantimonique H3 ( $\text{H}_n\text{Sb}_n\text{P}_2\text{O}_{3n+5}$ ,  $n = 3$ ) à une polysulfone sulfonée [59]. Le H3 est un acide solide fort à structure en couches [88]. Comme la sPSU ne peut atteindre une conductivité protonique comparable à celle du Nafion® qu'au détriment de sa résistance mécanique et thermochimique, l'ajout de H3 à une sPSU modérément sulfonée (1,5-1,6 mol  $\text{H}^+$ /kg) permet d'atteindre une bonne conductivité tout en conservant les propriétés de la polysulfone. Pour 8% en masse de H3, une conductivité proche de celle du Nafion® à 80°C a été obtenue, sans gonflement excessif de la membrane. L'ajout d'hétéropolyacides à des membranes de Nafion® peut également produire de bon résultats [89, 90]. Un autre hétéropolyacide donnant de bon résultats lorsqu'il est incorporé à une polysulfone est l'acide phosphotungstique  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$  [91]. La conductivité de cet acide seul est meilleure lorsque  $n = 29$ . Incorporé à une PSU, cet acide est extrait de la membrane dès que celle-ci rentre au contact de l'eau. En revanche, ajouté à une sPSU, il est beaucoup plus stable. Cela montre l'importance d'une adéquation entre la matrice polymère et la charge.

### 1.2.4 HT-PEMFC

Les trois principaux obstacles auxquels les BT-PEMFC font face, indépendamment de leurs performances, sont :

- La gestion de l'eau dans la pile (pas assez d'eau, la membrane ne conduit pas assez ; trop d'eau : risque de noyage de la cathode) ;
- La gestion de la chaleur produite par la pile (si elle n'est pas évacuée, elle fait augmenter la température et peut provoquer une chute des performances) ;
- L'empoisonnement du platine du catalyseur par CO (provenant de  $\text{H}_2$  mal purifié).

Leur importance diminue très fortement si la pile fonctionne à plus haute température (aux environs de 130°C) [83], mais les membranes employées pour les BT-PEMFC ne sont pas utilisables à ces températures. On a donc recours à d'autres types de membranes plus adaptées et à une classe différente de piles à combustible : les HT-PEMFC. Les avantages de travailler à plus haute température sont multiples :

- Accélération de la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène (Oxygen Reduction Reaction, ORR) (et donc diminution de la quantité de catalyseur nécessaire) [92] ;
- Gestion thermique facilitée ;
- Augmentation de la vitesse de transport de  $\text{O}_2$  (plus grande dans la vapeur d'eau) [93]

- Plus forte tolérance du platine au CO (à 80°C : 20 ppm ; à 130°C : 1000 ppm) [47] ;
- Augmentation de la surface exposée du catalyseur et augmentation de la diffusion des gaz, grâce à la présence d'eau uniquement sous forme vapeur [94].

Il existe néanmoins quelques inconvénients à travailler à haute température.

- Accélération de la dégradation (structurale et chimique) de la membrane [95] ;
- Accélération de la corrosion du carbone support du catalyseur [96] ;
- Agglomération des particules de platine (et donc diminution de la surface électroactive) ou leur dissolution dans le milieu acide.

Malgré ces inconvénients, les HT-PEMFC restent une technologie extrêmement intéressante sur laquelle beaucoup d'efforts sont concentrés, notamment pour l'amélioration des membranes. Différents types de membranes sont étudiées pour l'utilisation en HT-PEMFC [97]. Les membranes les plus utilisées seront décrites dans les sections suivantes : membranes polybenzimidazoles (PBI) contenant de l'acide phosphorique et membranes polymères contenant des conducteurs liquides ioniques protiques (CLIP). Ces membranes sont faites pour conduire à faible humidité relative ou à l'état anhydre, l'espèce contenue par la membrane ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  ou CLIP) servant à la remplacer.

### Membranes PBI + $\text{H}_3\text{PO}_4$

Les PBI sont des polymères à hautes performances, comme ceux décrits dans la section consacrée aux BT-PEMFC : elles possèdent une forte résistance thermo-chimique et de très bonnes propriétés mécaniques [98, 99], coûtent moins cher que le Nafion® et sont moins perméables à l'hydrogène que lui [100]. Il est possible de fonctionnaliser les PBI pour leur conférer

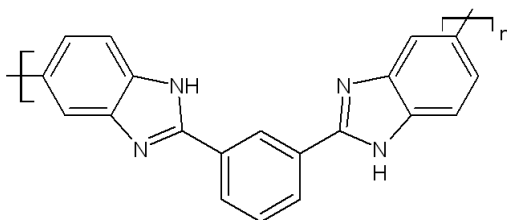


FIGURE 1.12 – Structure du polybenzimidazole

une conductivité [101, 102], mais il est plus intéressant d'y insérer des acides liquides. Ces derniers sont piégés par la membrane grâce à son caractère légèrement basique ( $\text{p}K_a=5,5$ ). L'acide le plus fréquemment utilisé est l'acide phosphorique [103, 104, 105]. Lorsqu'il est contenu par la membrane, il ne protone pas les sites basiques du polymère (ce sont des bases trop faibles). Un complexe se forme entre les deux espèces, grâce à des liaisons hydrogènes via le -OH de l'acide ainsi que le -NH du groupement imidazole [106]. Cela se vérifie en comparant les spectres infrarouge des mélanges PBI/acide fort : la bande caractéristique de  $\text{NH}^+$  n'apparaît pas pour le mélange PBI/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  (cf Figure 1.13 page suivante). La conductivité protonique de ce complexe est entièrement assurée par une action conjointe du polymère et de l'acide, par un mécanisme de Grotthuss [107] : les protons sont échangés entre l'acide phosphorique et les sites basiques du polymère. De ce fait, la membrane n'a pas besoin d'humidification et est donc adaptée à l'utilisation à haute température [108]. La conductivité de la membrane dépend de son niveau de dopage (pourcentage molaire d'acide par unité de polymère) : à 450% de dopage et 165°C, la conductivité de la membrane est de  $4,6 \times 10^{-2}$  S/cm, tandis qu'à 1600%, elle atteint 0,13



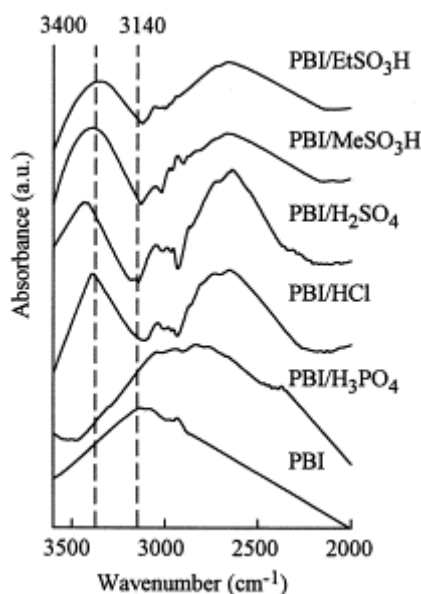


FIGURE 1.13 – Spectres d'absorption infrarouge pour plusieurs mélanges PBI/acide fort

S/cm [108].

Les AME à base de membranes PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> présentent aussi l'avantage d'être moins sensibles à la présence de CO. Grâce au fonctionnement à haute température, ces AME tolèrent la présence de 3% de CO dans l'hydrogène à 200°C [109] (moins de 10 mV de perte pour des densités de courant de 0,8 à 1,3 mA/cm<sup>2</sup>). Cela permet de les alimenter avec de l'hydrogène non-purifié ou de l'hydrogène directement obtenu par reformage de méthanol.

Il reste encore des améliorations à apporter à ces membranes. Leurs principaux défauts sont :

- Les faibles masses molaires des PBI ;
- Le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> qui suinte hors de la membrane (le PBI est ici une éponge à H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ;
- L'adsorption d'ions phosphates à la surface du catalyseur, diminuant son activité [110] ;
- L'oligomérisation en acide polyphosphorique de l'acide à basse HR et haute température [111].

### Membranes polymères + CLIP

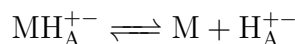
**Les CLIP.** Les CLIP sont une catégorie spécifique de Liquides Ioniques (LI), qui sont eux-mêmes une catégorie spécifique de sels. Ce sont des sels dont la  $T_f$  à la pression atmosphérique est inférieure à 100°C. Nombre d'entre eux sont même liquides à la température ambiante, avec une  $T_f$  négative. Les LI présentent des propriétés très intéressantes [112] :

- Haute conductivité ionique ;
- Pression de vapeur saturante infinitésimale ;
- Nombreux cations et anions possibles ;
- Hautes stabilités thermique et électrochimique.

Les CLIP sont des LI constitués d'une base et d'un acide de Brønsted [113]. L'échange de proton entre ces deux espèces confère au CLIP sa conductivité protonique. Ils peuvent donc être ajoutés à une membrane polymère (voire ionomère) pour améliorer leur conductivité. Les CLIP conduisent sans présence d'eau, ce qui est très intéressant pour les HT-PEMFC, qui doivent dans l'idéal fonctionner en condition anhydre. À la différence des LI à base d'ammonium

quaternaire utilisés en batteries, qui ne sont que des solvants ioniques, les CLIP participent via leur proton échangeable aux réactions d'électrode.

De la force de l'acide utilisé pour synthétiser le CLIP dépendent la stabilité thermique du CLIP, ainsi que la dissociation de la paire d'ions. Un acide faible comme l'acide acétique conduira à des CLIP en équilibre avec l'acide et la base :



Par contre, pour les CLIP constitués à partir de superacides comme l'acide trifluorométhanesulfonique, l'équilibre sera entièrement déplacé vers la gauche et la dégradation thermique n'interviendra qu'à haute température. La dissymétrie de l'anion et du cation ammonium diminue cristallinité et point de fusion.

La  $T_f$  des CLIP est plus faible pour des ions de petite taille. La viscosité et la conductivité des CLIP dépendent de leur température de transition vitreuse  $T_g$ , qui elle-même dépend de l'énergie de cohésion du CLIP qui est déterminée par les interactions anion/cation [114]. Plus ces interactions sont fortes, plus la viscosité des CLIP est élevée. La conductivité est proportionnelle à la concentration des ions dans les CLIP et à leur mobilité, la concentration dépendant elle-même de la masse molaire, de la dissociation, de la densité et de la taille de ces ions [115, 116]. Une bonne manière d'augmenter la conductivité des CLIP est d'utiliser des anions de superacides, notamment perfluorés. Cependant, leur coût élevé ainsi que la complexité de la chimie du fluor rend leur utilisation contraignante [117].

La façon dont les ions des CLIP s'arrangent dépend également de leur structure. Les CLIP s'arrangent entre eux grâce à des liaisons hydrogène et/ou des interactions dipôle-dipôle, dont la force et la forme dépendent de la nature des ions. Par exemple, les CLIP à base de cations alkylammonium simples forment des agrégats dont la taille ne dépend pas de la taille de leur chaîne alkyle. Par contre, ceux à base de cations ammonium secondaires ou tertiaires s'agrègent plus difficilement pour des raisons d'encombrement stérique et de diminution de la concentration en protons pour former des liaisons hydrogène. Les agrégats de CLIP sont en forme de lamelles ou de micelles [112].

**Polymères + CLIP.** Pour obtenir une membrane mélange polymère/CLIP, il existe plusieurs possibilités. Soit du CLIP est absorbé par une membrane, soit un mélange polymère/CLIP dissous dans un solvant est coulé puis le solvant évaporé. Une autre stratégie consiste à remplir la porosité d'un polymère haute performance poreux par du CLIP [118]. Dans tous les cas, la stabilité de la membrane résultante dépend des interactions entre le CLIP et la matrice polymère. L'ajout de CLIP à des membranes de Nafion® est un procédé utilisé pour fabriquer des membranes HT-PEMFC, car la présence de CLIP permet de pallier le problème de perte de conductivité du Nafion® à haute température. Dans l'idéal, le CLIP remplace l'eau comme espèce porteuse de protons, il devient possible de faire fonctionner le Nafion® dans le domaine de température 100-200°C [119], tout en conservant la même conductivité, voire en l'améliorant. L'effet du CLIP sur la structure du Nafion® et ses propriétés peut être très variable. Par exemple, pour deux CLIP à base de cation triéthylammonium, l'un avec l'anion trifluorométhanesulfonate (TF-TEA) et l'autre avec l'anion perfluorobutanesulfonate (PFB-TEA), les interactions avec le Nafion® ne sont pas les mêmes. Les deux CLIP forment des agrégats situés dans les chaînes hydrophiles du Nafion®, mais les interactions entre ces chaînes et le TF-TEA sont plus fortes que celles avec PFB-TEA, créant ainsi de plus petits agrégats et augmentant la microcristallinité de la matrice de Nafion® [120, 121]. Ainsi la membrane a-t-elle une meilleure conductivité et de meilleures propriétés mécaniques avec le TF-TEA que le PFB-TEA.

De nombreuses membranes pour HT-PEMFC contenant des CLIP sont actuellement étudiées. Van de Ven et al. [122] ont préparé des membranes poreuses de PBI par inversion de phase de façon à obtenir une porosité adaptée au CLIP utilisé (65,6 % en volume). La membrane gagne alors une conductivité à l'état anhydre, mais ne dépasse pas les performances du Nafion®.

Les membranes HT-PEMFC sont un domaine de recherche en pleine expansion ; de nouveaux types de membranes apparaissent régulièrement. Kiatkittikul et al. [123] ont préparé des membranes polymère/CLIP en mélangeant directement le monomère et le CLIP puis en faisant une polymérisation radicalaire. Les membranes obtenues présentaient des conductivités de 8,7 et 81,9 mS/cm<sup>2</sup> à 120 et 220°C respectivement, ainsi qu'une résistance thermique jusqu'à 250°C. Il reste à éliminer le monomère résiduel, car la conversion n'est pas quantitative. Eguizabal et al. [124] ont préparé un liquide ionique à base d'imidazolium et de sulfonimide qu'ils ont fait absorber dans des particules de zéolithe avec lesquelles ils ont préparé une membrane PBI composite par coulée-évaporation pour ensuite lui faire absorber du H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Les membranes obtenues ont une conductivité de 32 mS/cm à 150°C même au bout de 200 h de fonctionnement.

### 1.2.5 Mélanges de polymères

Il est possible d'obtenir des membranes utilisables en HT-PEMFC en mélangeant différents polymères. Frutsaert et al. [125] ont préparé des membranes mélangeant un copolymère poly(Imi-alt-CTFE) de leur fabrication à du sPEEK pour obtenir une membrane utilisable en PEMFC. À une concentration suffisante en poly(Imi-alt-CTFE), ces membranes ont une conductivité comprise entre 4 et 10 mS/cm à faible humidité relative (30 %), une propriété recherchée pour l'utilisation en PEMFC. Ces performances sont obtenues grâce à la structure du copolymère, qui forme des agrégats de la même façon que le Nafion® en forme.

Poursuivant ces recherches, Campagne et al. [126]. ont synthétisé des membranes mélangeant du sPEEK et des copolymères à chaîne latérale se terminant par différentes fonctions azole (cf. Figure 1.14) La conductivité protonique de la membrane mélange dépend de la fonction azole

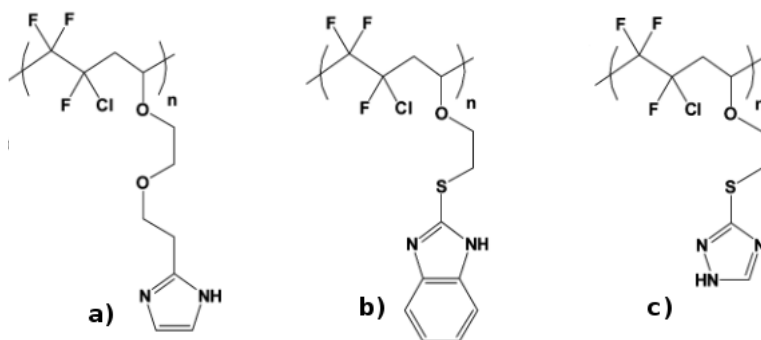


FIGURE 1.14 – Copolymères utilisés pour la synthèse des membranes de [126] **a)** poly(CTFE-*alt*-IEVE)-*g*-4(5)hydroxyethylimidazole **b)** poly(CTFE-*alt*-IEVE)-*g*-2-mercaptobenzimidazole **c)** poly(CTFE-*alt*-IEVE)-*g*-1H-1,2,4-triazole-3-thiol

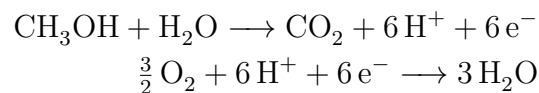
utilisée et du rapport fonctions NH du copolymère/fonctions SO<sub>3</sub>H du sPEEK. Les membranes avec 1,2,4-triazole et imidazole présentent les meilleures conductivités, avec 7 et 8 mS/cm respectivement dans des conditions de HT-PEMFC (140°C et 25 % HR).

## 1.3 Les DAFC

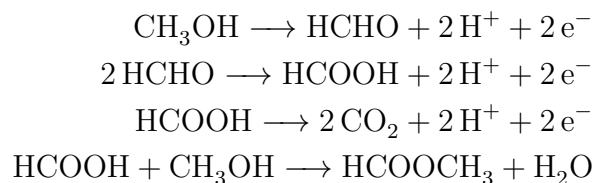
### 1.3.1 Généralités

Comme nous l'avons vu, les DAFC sont des piles à combustible qui exploitent l'échange de protons mais où ces derniers sont apportés par un alcool au lieu d'hydrogène gazeux. L'intérêt de cette technologie est particulièrement important pour l'industrie automobile [127]. Comme les alcools sont liquides, l'emploi de ces carburants est compatible avec l'infrastructure des carburants pétroliers actuellement utilisés. Les systèmes DAFC sont à la fois plus simples et plus légers que ceux des PEMFC, ce qui implique une consommation de carburant moindre pour un véhicule. Enfin, la densité de puissance des DAFC est supérieure à celle des PEMFC. Si les DAFC se développent à partir de membranes alternatives au Nafion®, leur coût sera fortement réduit (exemple : le sPEEK ne coûte que 375 \$/m<sup>2</sup> comparé à 600-1000 \$/m<sup>2</sup> en fonction de l'épaisseur du Nafion®) [128]. De surcroît, le Nafion® a une durée de vie trop faible en fonctionnement dans une DAFC. L'idéal serait une membrane avec une durée de vie de l'ordre de 4000 h.

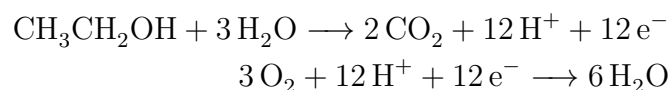
Les alcools les plus couramment envisagés pour l'utilisation en DAFC sont le méthanol et l'éthanol (les piles sont nommées respectivement de DMFC et de DEFC) ; certains chercheurs se sont penchés sur l'utilisation d'isopropanol [129]. Les réactions qui ont lieu au sein des DMFC sont les suivantes :



Des traces de produits d'oxydation incomplète du méthanol sont parfois observées, notamment lorsque le catalyseur n'est pas assez efficace [130] : du formaldéhyde, qui est ensuite oxydé en acide formique, qui à son tour peut former du formiate de méthyle [131].



Les réactions au sein de la DEFC sont :



Il peut arriver que l'éthanol ne soit que partiellement oxydé en cas de faibles performances du catalyseur [132]. On trouve alors de l'acétaldéhyde et de l'acide acétique. L'ensemble des produits et des réactions est résumé dans la Figure 1.15.

Des deux carburants alcools principaux, le plus intéressant est le méthanol, pour plusieurs raisons :

- Une forte solubilité dans les électrolytes aqueux ;
- Une disponibilité sous forme liquide en grandes quantités ;
- Une facilité de transport, stockage et manipulation ;
- Une haute densité énergétique théorique (6 kWh/kg, cf. essence, 10-11 kWh/kg) ;
- Il peut être issu de la biomasse.

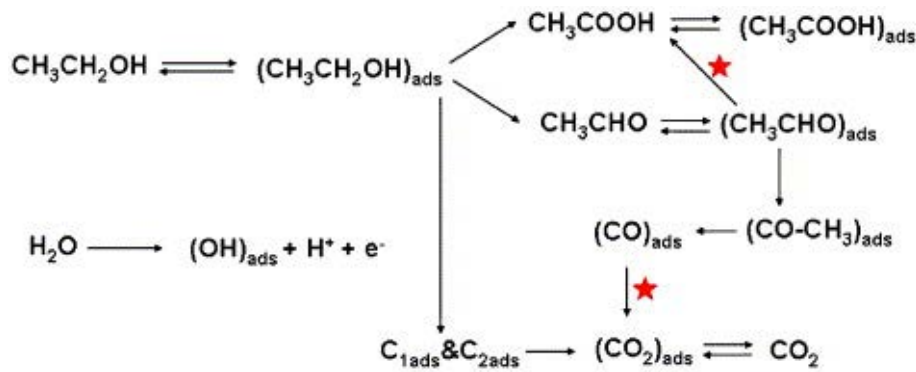


FIGURE 1.15 – Mécanisme de l'oxydation de l'éthanol en DEFC (image extraite de [132])

Le méthanol présente néanmoins certains inconvénients :

- Sa toxicité ;
- Une faible  $T_{\text{ébullition}}$  ;
- Le fait qu'il soit non-renouvelable ;
- Le Methanol Crossover.

Le Methanol Crossover (MCO) se définit par la présence de méthanol à la cathode et est dû à la perméabilité de la membrane au méthanol. Il inhibe fortement l'ORR et diminue les performances de la pile. De plus, tout le carburant n'est pas utilisé, d'où un gaspillage. Comme ce phénomène est directement lié à la membrane polymère, les membranes pour DMFC sont spécifiquement étudiées pour y remédier. Le MCO a deux origines [133] : premièrement, le méthanol étant totalement soluble dans l'eau, il peut traverser une membrane suffisamment humidifiée. Ensuite, à cause du transport électroosmotique du proton lié au méthanol à travers la membrane. Dans l'idéal, pour un bon fonctionnement de la pile, le MCO ne devrait pas dépasser les  $10^{-6} \text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [128]. Il a été démontré que le MCO dépend de la concentration en méthanol [134]. Il est donc possible de diminuer le MCO en travaillant à concentration moindre, avec l'inconvénient de voir les performances diminuer. La température est une autre grandeur qui influence le MCO. Quand elle augmente, ce dernier augmente aussi, mais la cinétique des réactions de la pile s'améliore en même temps, ce qui contrebalance l'effet négatif [135]. Le Nafion® en particulier est totalement perméable au méthanol. Augmenter l'épaisseur de la membrane diminue le MCO [136], mais le coût de la membrane augmente alors fortement. L'idéal reste de trouver une alternative au Nafion®.

L'éthanol, en tant que carburant pour pile à combustible, présente certains avantages [132] :

- Il n'est pas toxique, ce qui facilite sa manipulation ;
- Il est renouvelable et issu de la biomasse ;
- Sa haute densité énergétique est plus élevée ;
- L'Ethanol Crossover (ECO) existe mais est moins important que le MCO.

L'ECO est semblable au MCO [137] en ce sens que ses conséquences sont les mêmes (inhibition de l'ORR) et dépend des mêmes conditions (température et concentration), mais il est moins pénalisant pour le système car l'éthanol a un taux de perméation inférieur à celui du méthanol en raison de sa taille plus importante et surtout de sa cinétique d'oxydation à la cathode moindre, ce qui inhibe moins l'ORR. Toutefois, si l'on compare les résultats réellement obtenus avec les PEMFC et DAFC actuelles, en terme de voltages maximum et de densité de puissance, le  $\text{H}_2$  est un meilleur carburant que le méthanol, qui est lui-même meilleur que l'éthanol, à cause

d'une cinétique de réaction de l'éthanol plus lente. C'est pourquoi les DMFC sont actuellement plus développées que leurs homologues DEFC.

Les différentes membranes utilisables en DMFC et DEFC vont être abordées dans les sections suivantes. La majorité des membranes employées en PEMFC se retrouvent en DAFC. Il est à noter cependant qu'à l'heure actuelle, aucun mélange membrane + CLIP n'a été testé en DAFC.

### 1.3.2 Les DMFC

Les DMFC, bien que semblables aux PEMFC, doivent être adaptées à l'utilisation de méthanol comme carburant. Cela signifie tout d'abord d'utiliser un catalyseur adapté. En effet, lors de l'oxydation du méthanol, du CO se trouve adsorbé à la surface du catalyseur [131]. Or, si le catalyseur est du platine et la température de la pile trop basse (ce qui peut être le cas pour un véhicule qui vient juste de démarrer), le CO peut rester adsorbé, empoisonnant le catalyseur. Ainsi, des recherches sont faites pour trouver une alternative au Pt comme catalyseur pour les DMFC [138]. Des groupes de recherche ont étudié des catalyseurs à base de carbure de tungstène [139], éventuellement couplés avec des métaux de transition tels que Mo et Co [140]. Ces matériaux ont l'avantage d'être très peu sensibles au CO. Wang et al. [141] ont étudié des catalyseurs à base de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  servant de support à du Ru. Ils ont obtenu des résultats prometteurs, grâce à l'importante surface spécifique interne et externe des nanotubes. Une autre approche explorée par Li et al. [142] consiste à changer le support du catalyseur ; en utilisant des nanotubes de carbone au lieu de graphites, ils ont réussi à diminuer le MCO au sein de la pile, ainsi qu'à réduire la charge de Pt nécessaire.

Les DMFC doivent utiliser des membranes adaptées, car c'est de la nature de la membrane que dépend le MCO. Certains polymères utilisés pour les membranes de PEMFC le sont également dans les DMFC mais les problèmes ne sont pas les mêmes.

#### Membranes perfluorées

Malgré les défauts du Nafion® présentés ci-dessus, les membranes perfluorées restent les plus employées actuellement en DMFC, faute d'alternative viable. Le type de Nafion® le plus utilisé est le Nafion® 117, car son épaisseur permet de réduire le MCO [128]. D'autres membranes perfluorosulfoniques peuvent être utilisées en DMFC, avec certains avantages par rapport au Nafion®. Le F-14100 de Fumatech, qui possède une structure très proche de celle du Nafion®, présente une perméabilité au méthanol plus faible que ce dernier ( $9,6 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$  contre  $3,4 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ ) [143], absorbe moins d'eau (14% en masse à température ambiante contre 18-25%) ainsi que moins de méthanol (17% m contre 67% m) mais avec une conductivité plus faible (30 mS/cm contre 100 mS/cm) et une densité de puissance plus faible (4 à 13  $\text{mW}/\text{cm}^2$  contre 26  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) [143].

Le Nafion® reste souvent préféré pour la couche de catalyseur comme liant [127], là où il est utilisé en faible quantité et où son coût aura donc moins d'impact. Toutefois, l'emploi de Nafion® dans la couche de catalyseur e présence d'un autre polymère pour la membrane n'est pas toujours possible. En cas d'incompatibilité des deux matériaux, la couche de catalyseur peut ne pas adhérer à la membrane [128].

D'autres membranes perfluorées existent, telles que la XUS de Dow Chemical, 3P, Flemion et Aciplex d'Asahi, mais elles n'ont pas été testées en DAFC [128].

## Membranes polysulfones

Les sPSU sont utilisées dans les DMFC pour les mêmes avantages qu'elles présentent par rapport au Nafion® en PEMFC : stabilité thermique et propriétés mécaniques. De plus, elles sont bien moins sensibles au MCO [128]. Ces membranes offrent des performances comparables à celles du Nafion® 115 pour des sPSU sulfonées à 50-70%. Cela étant, à haute concentration en méthanol (2 M) et haute densité de courant, le Nafion® redevient meilleur, car la faible conductivité des sPSU ne compense plus le faible MCO. Ainsi, même si les sPSU ne permettent pas encore au DAFC de fournir autant d'énergie qu'avec le Nafion®, elles restent prometteuses de par leur résistance aux conditions d'utilisation [144, 145, 146]. Même sulfonées à 70% (CEI de 1,2 mol H<sup>+</sup>/kg), elles restent insolubles dans l'eau et gonflent très peu dans le méthanol [147]. Pour améliorer encore ces résistances et les performances, il est possible de réticuler les sPSU [148].

Pour éviter la dissolution du Nafion® des électrodes dans le méthanol [144], il est possible de le remplacer par des sPSU [149]. L'AME peut alors être utilisé jusqu'à 130°C et ne nécessite pas de solvant toxique pour être préparé. Toutefois cela n'a été testé que pour des AME de type électrodes-sPSU/membrane-Nafion.

Les polysulfones sont aussi particulièrement intéressantes à utiliser dans les mélanges de polymères. Employées non-fonctionnalisées, elles apportent leurs propriétés et résistances et l'autre polymère apporte la conductivité. Cela se retrouve notamment avec les polyéthercétone [150]. Dans ce cas-là, le bon ratio PSU/sPEEK permet de diviser par cent le MCO.

## Membranes polyéthercétone

Pour l'utilisation en DMFC, les sPEKK (sulfonated PolyEtherKetoneKetone (voir Figure 1.16 pour le polymère non sulfoné) semblent mieux convenir que les sPEEK [69], qui sont déjà elles-mêmes préférable au Nafion® [151, 68]. Sous certaines conditions, il est possible d'obtenir avec ces membranes des performances similaires à celles du Nafion® avec bien moins de MCO. Les similitudes entre les polyéthercétone et les polysulfones ont amené certaines

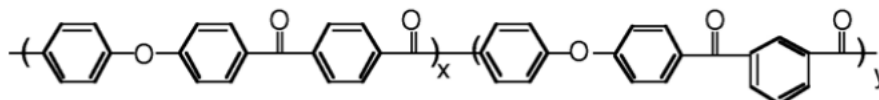


FIGURE 1.16 – Formule des poly (éther cétone cétone)s PEKK

équipes de recherche à tester des mélanges de ces deux polymères, notamment en DMFC pour profiter de leur faible perméabilité au méthanol. Pour lier les deux polymères, il est possible de procéder, après mélange à une réticulation ionique ou ionique-covalent [152]. Les sPEEK sont aussi mélangées à d'autres polymères conducteurs tels que des polyvinylpyrrolidones (PVP) ou PBI [153, 154].

## Membranes PBI + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Les PBI dopées avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sont également utilisées en DMFC. Leurs principaux inconvénients sont :

- Elles aussi souffrent du MCO, même si moins que le Nafion® (perméabilité de  $1,5 \times 10^{-15} m^3_{(STP)m} \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ ) [103];

- L'acide phosphorique et le méthanol forment des esters de méthyle qui diffusent hors de la membrane. Cela limite les performances et dégrade la membrane.

Toutefois, les PBI + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> présentent de nombreux avantages qui les rendent prometteuses pour les DMFC. Leur coefficient électro-osmotique par rapport au méthanol est quasi-nul, tout comme leur perméabilité au méthanol gazeux [155]. Wang et al. [156] ont révélé que le MCO augmente avec la densité de courant mais diminue quand la température augmente. Enfin, les performances supérieures des PBI + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> par rapport au Nafion®, déjà remarquées en HT-PEMFC, sont toujours présentes en DMFC [136]. C'est ce qui rend ces membranes aussi intéressantes.

## Membranes polyimides

Les sPI sont plus intéressantes que le Nafion® en utilisation en DMFC [157]. Il convient néanmoins de faire attention lors de leur utilisation, car à partir d'un certain pourcentage de sulfonation (entre 30 et 35 %), la conductivité et la perméabilité au méthanol font un bond [158]. Un moyen de les rendre encore plus efficaces est de les réticuler, ce qui fait diminuer le MCO [159, 160]. Il est également possible et apparemment facile de préparer des mélanges de sPI avec d'autres polymères, comme le poly-vinyl alcool-co poly acétate. Là encore, le MCO est réduit et les performances deviennent meilleures que celles du Nafion® lorsque l'on travaille à forte concentration en méthanol (6 M) [161]. Mais le polyacétate est susceptible d'hydrolyse en milieu acide.

Comme les sPI ont une très forte tenue mécanique, il est aussi possible de les utiliser comme matrice pour contenir un autre polymère. En incorporant un copolymère ionique statistique poly(styrène sulfoné-co-éthylène) dans les pores d'une PI, on obtient une membrane dont le gonflement est fortement réduit et qui ainsi est moins perméable au méthanol [162].

## Membranes composites

Une manière assez simple de réduire la perméabilité d'une membrane au méthanol est d'y incorporer des oxydes solides tels que SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>. La présence de particules d'oxydes dans la membrane rend l'ensemble plus dense et limite le passage des molécules de méthanol. Par ailleurs, le caractère hydrophile des oxydes augmente la rétention d'eau de la membrane. L'oxyde peut soit être contenu dans la matrice polymère, soit greffé à cette dernière. Avec cet ajout, le MCO peut être réduit jusqu'à un facteur de 60 [163, 84, 164]. Une autre approche, qui était déjà valable pour les PEMFC, est l'ajout d'hétéropolyacide; la conductivité de la membrane s'en trouve améliorée. Toutefois, cela n'améliore pas la perméabilité au méthanol et l'acide solide peut être élué quand la pile est en fonctionnement. Pour remédier à cela, il est possible de combiner les deux méthodes et d'insérer l'hétéropolyacide dans une matrice oxyde solide qui sera elle-même contenue dans le polymère. Ainsi la membrane bénéficiera de la réduction de MCO de l'oxyde et de l'augmentation de conductivité de l'acide [165, 166, 85]. La matrice polymère est choisie en fonction de sa non-perméabilité au méthanol et parfois pour sa conductivité. Elle peut être à base de PSU, sPSU, sPEEK, polyimide... Les DMFC restent la référence en matière de DAFC. Ce sont dans ces systèmes que sont d'abord testés les membranes développées pour les systèmes alimentés par de l'alcool.



### 1.3.3 Les DEFC

Les DEFC se servent des mêmes membranes que les DMFC, car comme je l'ai déjà fait remarquer, l'ECO est toujours inférieur au MCO. La membrane la plus utilisée en DEFC reste le Nafion®, même si ce dernier absorbe plus l'éthanol que le méthanol [137].

Les DEFC se distinguent des DMFC par leurs catalyseurs, le but étant de disposer de catalyseurs plus adaptés à l'oxydation de l'éthanol, différente de celle du méthanol. Les catalyseurs sont principalement à base de Pt ou de Pd [167]. Song et al. [132] ont obtenu de bons résultats avec du Pt avec 10-20% en masse de Sn, avec pour support des nanotubes de carbone. Toutefois, les meilleures performances obtenues en DEFC avec un catalyseur à base de Pt ont été obtenues par Li et al. [168] : le groupe a obtenu une densité de courant spécifique de 15,4 mA/ $\mu\text{g}_{\text{Pt}}$ . Les meilleures performances pour un catalyseur à base de Pd ont été obtenues par Chen et al. [169], où grâce à un support à base de nanotubes de carbones l'activité du Pd était de 0,7 mA/ $\mu\text{g}_{\text{Pd}}$ . La modification du support du catalyseur est un bon moyen d'augmenter l'activité catalytique et donc d'utiliser moins de Pt. Jiang et al. [170] ont eux remplacé le support par des hybrides de graphène et de PEDOT. Les catalyseurs obtenus ont gardé une activité catalytique proche des équivalents commerciaux pendant une plus longue période d'utilisation.

Au final, les DEFC sont moins développées que les DMFC, mais ont quand même un rôle à jouer dans le développement des piles à combustible, notamment en ce qui concerne l'utilisation en véhicule.

## 1.4 Conclusion

Les piles à combustible se déclinent en un large éventail de technologies. Les plus développées dans le cadre de l'utilisation pour la propulsion automobile sont celles qui utilisent des membranes polymères, les PEMFC. Plusieurs composants des PEMFC font l'objet de recherches dans le but de les améliorer : les catalyseurs, les supports des catalyseurs et la membrane polymère, notamment.

Les membranes polymères pour PEMFC constituent un champ de recherche particulièrement vaste. Tout d'abord parce que les PEMFC peuvent être séparées en différentes catégories selon leurs conditions d'utilisation : température (basse ou haute), carburant (hydrogène gazeux ou alcool liquide). Ensuite, parce que ces PEMFC de différentes catégories peuvent elle-mêmes fonctionner avec une large gamme de membranes polymères.

Malgré ce grand éventail de technologies, aucune membrane pile à combustible à électrolyte polymère n'est suffisamment avancée pour être considéré comme objectivement supérieure aux autres. Le Nafion® reste le "standard" en termes de polymère pour membranes, mais son utilisation comporte encore de sérieux inconvénients, y compris le fait qu'il est très peu adapté pour certains types de piles, telles que les HT-PEMFC et les DAFC. C'est pourquoi de nombreux autres polymères et/ou des voies pour améliorer le Nafion® sont étudiées.

Une approche extrêmement prometteuse est l'incorporation des CLIP dans les membranes. En effet, l'ajout de CLIP améliore les performances des membranes de façon significative. Le très grand nombre d'espèces d'anions et de cations utilisables pour la synthèse des CLIP permet de concevoir des molécules avec des propriétés parfaitement adaptées à cette utilisation en PEMFC, même si elles restent encore à découvrir.

Comme le Nafion® est peu compatible avec les conditions de fonctionnement des HT-PEMFC, le développement de membranes plus résistantes est nécessaire. De nombreuses alternatives sont étudiées, notamment les polysulfones sulfonées, polymères aux hautes performances.

## Bibliographie

- [1] E. Antolini. The stability of molten carbonate fuel cell electrodes : A review of recent improvements. *Applied Energy*, 88(12) :4274–4293, 2011.
- [2] C. Belhomme, J. Devynck, and M. Cassir. New insight in the cyclic voltammetric behaviour of nickel in molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$  at  $650^\circ\text{C}$ . *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 545 :7–17, March 2003.
- [3] K. Sundmacher, A. Kienle, H. J. Pesch, J. F. Berndt, and G. Huppmann. *Molten Carbonate Fuel Cells*. John Wiley & Sons, September 2007.
- [4] A. L. Dicks. Molten carbonate fuel cells. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8(5) :379–383, October 2004.
- [5] K. Tanimoto, Y. Miyazaki, M. Yanagida, S. Tanase, T. Kojima, N. Ohtori, H. Okuyama, and T. Kodama. Cell performance of molten carbonate fuel cell with alkali and alkaline-earth carbonate mixtures. *Journal of Power Sources*, 39(3) :285–297, 1992.
- [6] S. Scaccia. Investigation on NiO solubility in binary and ternary molten alkali metal carbonates containing additives. *Journal of Molecular Liquids*, 116(2) :67–71, January 2005.
- [7] A. Stambouli and E. Traversa. Solid oxide fuel cells (SOFCs) : a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(5) :433–455, October 2002.
- [8] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Horita, and K. Yamaji. Recent developments in solid oxide fuel cell materials. *Fuel Cells*, 1(2) :117–131, 2001.
- [9] A. Kirubakaran, S. Jain, and R. Nema. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9) :2430–2440, 2009.
- [10] S. Mekhilef, R. Saidur, and A. Safari. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1) :981–989, January 2012.
- [11] A. C. Cope and A. S. Mehta. Mechanism of the hofmann elimination reaction : An ylide intermediate in the pyrolysis of a highly branched quaternary hydroxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 85(13) :1949–1952, July 1963.
- [12] J. Varcoe, S. Poynton, and R. Slade. Alkaline anion-exchange membranes for low-temperature fuel cell application. In *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, volume 5. 322 - 333, John Wiley & Sons Ltd. edition, 2009.
- [13] G. Couture, A. Alaaeddine, F. Boschet, and B. Ameduri. Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. *Progress in Polymer Science*, 36(11) :1521–1557, November 2011.
- [14] P. Zschocke and D. Quellmalz. Novel ion exchange membranes based on an aromatic polyethersulfone. *Journal of Membrane Science*, 22(2–3) :325–332, February 1985.
- [15] K. Matsui, E. Tobita, K. Sugimoto, K. Kondo, T. Seita, and A. Akimoto. Novel anion exchange membranes having fluorocarbon backbone : Preparation and stability. *Journal of Applied Polymer Science*, 32(3) :4137–4143, 1986.
- [16] J. R. Varcoe, R. C. T. Slade, E. Lam How Yee, S. D. Poynton, D. J. Driscoll, and D. C. Apperley. Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene)-derived radiation-grafted anion-exchange membrane with properties specifically tailored for application in metal-cation-free alkaline polymer electrolyte fuel cells. *Chem. Mater.*, 19(10) :2686–2693, 2007.

- [17] T. N. Danks, R. C. T. Slade, and J. R. Varcoe. Comparison of PVDF- and FEP-based radiation-grafted alkaline anion-exchange membranes for use in low temperature portable DMFCs. *J. Mater. Chem.*, 12(12) :3371–3373, November 2002.
- [18] H. Herman, R. C. T. Slade, and J. R. Varcoe. The radiation-grafting of vinylbenzyl chloride onto poly(hexafluoropropylene-co-tetrafluoroethylene) films with subsequent conversion to alkaline anion-exchange membranes : optimisation of the experimental conditions and characterisation. *Journal of Membrane Science*, 218(1–2) :147–163, July 2003.
- [19] M. G. Marino and K. D. Kreuer. Alkaline stability of quaternary ammonium cations for alkaline fuel cell membranes and ionic liquids. *ChemSusChem*, pages n/a–n/a, 2014.
- [20] B. Xing and O. Savadogo. Hydrogen/oxygen polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) based on alkaline-doped polybenzimidazole (PBI). *Electrochemistry Communications*, 2(10) :697–702, October 2000.
- [21] C.-C. Yang, S.-J. Chiu, K.-T. Lee, W.-C. Chien, C.-T. Lin, and C.-A. Huang. Study of poly(vinyl alcohol)/titanium oxide composite polymer membranes and their application on alkaline direct alcohol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 184(1) :44–51, September 2008.
- [22] P. Altmeier. Strongly alkaline anion exchange membranes and process for producing the same, May 1998.
- [23] E. . G. T. Services. *Fuel Cell Handbook, sixth edition*. US Department of Energy, 2002.
- [24] N. Sammes, R. Bove, and K. Stahl. Phosphoric acid fuel cells : Fundamentals and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8(5) :372–378, October 2004.
- [25] A. Hermann, T. Chaudhuri, and P. Spagnol. Bipolar plates for PEM fuel cells : A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(12) :1297–1302, September 2005.
- [26] R. L. Borup and N. E. Vanderborgh. Design and testing criteria for bipolar plate materials for pem fuel cell applications. *MRS Online Proceedings Library*, 393 :null–null, 1995.
- [27] V. Mehta and J. S. Cooper. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *Journal of Power Sources*, 114(1) :32–53, 2003.
- [28] S. Litster and G. McLean. Pem fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, 130(1–2) :61–76, 2004.
- [29] E. Gülzow, M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, R. Reissner, G. Steinhilber, and A. Schneider. Dry layer preparation and characterisation of polymer electrolyte fuel cell components. *Journal of Power Sources*, 86(1–2) :352–362, march 2000.
- [30] S. Gamburgzev and J. Appleby. Recent progress in performance improvement of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). *Journal of Power Sources*, 107(1) :5–12, 2002.
- [31] S.-J. Shin, J.-K. Lee, H.-Y. Ha, S.-A. Hong, H.-S. Chun, and I.-H. Oh. Effect of the catalytic ink preparation method on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 106(1–2) :146–152, 2002.
- [32] S. Y. Cha and W. M. Lee. Performance of proton exchange membrane fuel cell electrodes prepared by direct deposition of ultrathin platinum on the membrane surface. *J. Electrochem. Soc.*, 146(11) :4055–4060, November 1999.
- [33] A. Fischer, J. Jindra, and H. Wendt. Porosity and catalyst utilization of thin layer cathodes in air operated PEM-fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28(3) :277–282, March 1998.

- [34] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, and F. T. Wagner. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B : Environmental*, 56(1–2) :9–35, March 2005.
- [35] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, and J. McBreen. Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction an in situ XANES and EXAFS investigation. *J. Electrochem. Soc.*, 142(5) :1409–1422, January 1995.
- [36] R. Othman, A. L. Dicks, and Z. Zhu. Non precious metal catalysts for the PEM fuel cell cathode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(1) :357–372, January 2012.
- [37] R. Baker, D. P. Wilkinson, and J. Zhang. Electrocatalytic activity and stability of substituted iron phthalocyanines towards oxygen reduction evaluated at different temperatures. *Electrochimica Acta*, 53(23) :6906–6919, October 2008.
- [38] O. Contamin, C. Debiemme-Chouvy, M. Savy, and G. Scarbeck. Oxygen electroreduction catalysis : effect of sulfur addition on cobalt tetraazaannulene precursors. *Electrochimica Acta*, 45(4–5) :721–729, November 1999.
- [39] S. Pylypenko, S. Mukherjee, T. S. Olson, and P. Atanassov. Non-platinum oxygen reduction electrocatalysts based on pyrolyzed transition metal macrocycles. *Electrochimica Acta*, 53(27) :7875–7883, November 2008.
- [40] D. Susac, A. Sode, L. Zhu, P. C. Wong, M. Teo, D. Bizzotto, K. A. R. Mitchell, R. R. Parsons, and S. A. Campbell. A methodology for investigating new nonprecious metal catalysts for PEM fuel cells. *J. Phys. Chem. B*, 110(22) :10762–10770, June 2006.
- [41] K. Lee, L. Zhang, and J. Zhang. Ternary non-noble metal chalcogenide (W–Co–Se) as electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Electrochemistry Communications*, 9(7) :1704–1708, July 2007.
- [42] W. Martínez Millán, T. Toledano Thompson, L. G. Arriaga, and M. A. Smit. Characterization of composite materials of electroconductive polymer and cobalt as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(2) :694–702, January 2009.
- [43] H. Zhong, H. Zhang, G. Liu, Y. Liang, J. Hu, and B. Yi. A novel non-noble electrocatalyst for PEM fuel cell based on molybdenum nitride. *Electrochemistry Communications*, 8(5) :707–712, May 2006.
- [44] K. Kreuer. Fuel cells. *Cambridge University Press*, pages 474–476, 1992.
- [45] J. Grubb and T. Willard. Fuel cell, November 1959.
- [46] K.-D. Kreuer. Proton conductivity : materials and applications. *Chem. Mater.*, 8(3) :610–641, 1996.
- [47] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 °C. *Chemistry of Materials*, 15(26) :4896–4915, December 2003.
- [48] N. H. Jalani and R. Datta. The effect of equivalent weight, temperature, cationic forms, sorbates, and nanoinorganic additives on the sorption behavior of nafion®. *Journal of Membrane Science*, 264(1-2) :167–175, November 2005.
- [49] N. L. Garland and J. P. Kopasz. The united states department of energy’s high temperature, low relative humidity membrane program. *Journal of Power Sources*, 172(1) :94–99, October 2007.

- [50] G. Gebel and O. Diat. Neutron and x-ray scattering : Suitable tools for studying ionomer membranes. *Fuel Cells*, 5(2) :261–276, 2005.
- [51] K. Schmidt-Rohr and Q. Chen. Parallel cylindrical water nanochannels in nafion fuel-cell membranes. *Nat Mater*, 7(1) :75–83, January 2008.
- [52] K.-D. Kreuer and G. Portale. A critical revision of the nano-morphology of proton conducting ionomers and polyelectrolytes for fuel cell applications. *Adv. Funct. Mater.*, 23(43) :5390–5397, 2013.
- [53] M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and J. E. McGrath. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs). *Chem. Rev.*, 104(10) :4587–4612, October 2004.
- [54] C. Iojoiu and R. Sood. Polysulfone-based ionomers. In V. Mittal, editor, *High Performance Polymers and Engineering Plastics*, pages 81–110. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, September 2011.
- [55] C. Iojoiu, M. Maréchal, F. Chabert, and J.-Y. Sanchez. Mastering sulfonation of aromatic polysulfones : Crucial for membranes for fuel cell application. *Fuel Cells*, 5(3) :344–354, 2005.
- [56] L. Jia, X. Xu, H. Zhang, and J. Xu. Sulfonation of polyetheretherketone and its effects on permeation behavior to nitrogen and water vapor. *Journal of Applied Polymer Science*, 60(8) :1231–1237, 1996.
- [57] F. Trotta, E. Drioli, G. Moraglio, and E. B. Poma. Sulfonation of polyetheretherketone by chlorosulfuric acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 70(3) :477–482, 1998.
- [58] J. F. Blanco, Q. T. Nguyen, and P. Schaetzel. Sulfonation of polysulfones : Suitability of the sulfonated materials for asymmetric membrane preparation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 84(13) :2461–2473, 2002.
- [59] P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinsignon, and J. Sanchez. Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) : sulfonated polysulfone associated with phosphatoantimonic acid. *Journal of Membrane Science*, 185(1) :59–71, April 2001.
- [60] J. Kerres, W. Cui, and S. Reichle. New sulfonated engineering polymers via the metalation route. i. sulfonated poly(ethersulfone) PSU udel® via metalation-sulfination-oxidation. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 34(12) :2421–2438, 1996.
- [61] A. Noshay and L. M. Robeson. Sulfonated polysulfone. *Journal of Applied Polymer Science*, 20(7) :1885–1903, 1976.
- [62] F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, and E. Passalacqua. Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Applied Polymer Science*, 77(6) :1250–1256, 2000.
- [63] M. Di Vona, E. Sgreccia, M. Tamilvanan, M. Khadhraoui, C. Chassigneux, and P. Knauth. High ionic exchange capacity polyphenylsulfone (SPPSU) and polyethersulfone (SPES) cross-linked by annealing treatment : Thermal stability, hydration level and mechanical properties. *Journal of Membrane Science*, 354(1–2) :134–141, May 2010.
- [64] J. Kerres, W. Zhang, and W. Cui. New sulfonated engineering polymers via the metalation route. II. sulfinated/sulfonated poly(ether sulfone) PSU udel and its crosslinking. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 36(9) :1441–1448, July 1998.

- [65] J. A. Kerres. Development of ionomer membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 185(1) :3–27, April 2001.
- [66] R. Y. M. Huang, P. Shao, C. M. Burns, and X. Feng. Sulfonation of poly(ether ether ketone)(PEEK) : kinetic study and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(11) :2651–2660, 2001.
- [67] P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, K. Wang, and S. Kaliaguine. Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 229(1-2) :95–106, February 2004.
- [68] B. Yang and A. Manthiram. Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cells. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6(11) :A229–A231, January 2003.
- [69] S. Vetter, B. Ruffmann, I. Buder, and S. P. Nunes. Proton conductive membranes of sulfonated poly(ether ketone ketone). *Journal of Membrane Science*, 260(1–2) :181–186, September 2005.
- [70] M. Gil, X. Ji, X. Li, H. Na, J. Eric Hampsey, and Y. Lu. Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 234(1-2) :75–81, May 2004.
- [71] B. Bauer, D. Jones, J. Rozière, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, A. Peraino, S. Besse, and E. Ramunni. Electrochemical characterization of sulfonated polyetherketone membranes. *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 3(2) :93–98, 2000.
- [72] P. Jannasch. Recent developments in high-temperature proton conducting polymer electrolyte membranes. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 8(1) :96–102, March 2003.
- [73] C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel, and M. Pineri. Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes. *Polymer*, 42(2) :359–373, January 2001.
- [74] F.-S. Du, M.-Q. Zhu, H.-Q. Guo, Z.-C. Li, F.-M. Li, M. Kamachi, and A. Kajiwara. An ESR study of reversible Addition-Fragmentation chain transfer copolymerization of styrene and maleic anhydride. *Macromolecules*, 35(17) :6739–6741, August 2002.
- [75] D.-J. Liaw, K.-L. Wang, Y.-C. Huang, K.-R. Lee, J.-Y. Lai, and C.-S. Ha. Advanced polyimide materials : Syntheses, physical properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 37(7) :907–974, July 2012.
- [76] H.-J. Kim, M. H. Litt, S. Y. Nam, and E.-M. Shin. Synthesis and characterization of sulfonated polyimide polymer electrolyte membranes. *Macromol. Res.*, 11(6) :458–466, December 2003.
- [77] Y. Yin, J. Fang, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita, and K.-i. Okamoto. Synthesis and properties of highly sulfonated proton conducting polyimides from bis(3-sulfopropoxy)benzidine diamines. *J. Mater. Chem.*, 14(6) :1062–1070, March 2004.
- [78] Z. Hu, Y. Yin, S. Chen, O. Yamada, K. Tanaka, H. Kita, and K.-I. Okamoto. Synthesis and properties of novel sulfonated (co)polyimides bearing sulfonated aromatic pendant groups for PEFC applications. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 44(9) :2862–2872, 2006.
- [79] K. Miyatake, H. Zhou, and M. Watanabe. Proton conductive polyimide electrolytes containing fluorenyl groups : synthesis, properties, and branching effect. *Macromolecules*, 37(13) :4956–4960, June 2004.

- [80] C. Liu, L. Li, Z. Liu, M. Guo, L. Jing, B. Liu, Z. Jiang, T. Matsumoto, and M. D. Guiver. Sulfonated naphthalenic polyimides containing ether and ketone linkages as polymer electrolyte membranes. *Journal of Membrane Science*, 366(1–2) :73–81, January 2011.
- [81] B. Somboonsub, M. A. Invernale, S. Thongyai, P. Praserttham, D. A. Scola, and G. A. Sotzing. Preparation of the thermally stable conducting polymer PEDOT – sulfonated poly(imide). *Polymer*, 51(6) :1231–1236, March 2010.
- [82] K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly. Silicon oxide nafion composite membranes for proton-exchange membrane fuel cell operation at 80–140°C. *J. Electrochem. Soc.*, 149(3) :A256–A261, January 2002.
- [83] C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly. Approaches and technical challenges to high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 103(1) :1–9, December 2001.
- [84] I. Colicchio, D. E. Demco, M. Baias, H. Keul, and M. Moeller. Influence of the silica content in SPEEK–silica membranes prepared from the sol–gel process of polyethoxysiloxane : Morphology and proton mobility. *Journal of Membrane Science*, 337(1–2) :125–135, July 2009.
- [85] I. Colicchio, F. Wen, H. Keul, U. Simon, and M. Moeller. Sulfonated poly(ether ether ketone)–silica membranes doped with phosphotungstic acid. morphology and proton conductivity. *Journal of Membrane Science*, 326(1) :45–57, January 2009.
- [86] G. Alberti and M. Casciola. Composite membranes for medium-temperature pem fuel cells. *Annual Review of Materials Research*, 33(1) :129–154, 2003.
- [87] F. Niepceron, B. Lafitte, H. Galiano, J. Bigarré, E. Nicol, and J.-F. Tassin. Composite fuel cell membranes based on an inert polymer matrix and proton-conducting hybrid silica particles. *Journal of Membrane Science*, 338(1-2) :100–110, August 2009.
- [88] Y. Piffard, A. Verbaere, A. Lachgar, S. Deniard-Courant, and M. Tournoux. The layered phosphoantimonic acid H<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>14</sub>, H<sub>2</sub>O. *Revue de chimie minérale*, 23(6) :766–775, 1986.
- [89] H. B. Attia, C. Iojoiu, J. C. Leprêtre, J. Guindet, N. Bellakhal, and J. Y. Sanchez. Elaboration and characterizations of nafion composite membranes based on phosphoantimonic acid. *Energy Procedia*, 14 :1717–1722, 2012.
- [90] V. Ramani, H. R. Kunz, and J. M. Fenton. Investigation of Nafion®/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation. *Journal of Membrane Science*, 232(1–2) :31–44, March 2004.
- [91] B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan. Proton conducting composite membranes from polysulfone and heteropolyacid for fuel cell applications. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 43(12) :1538–1547, 2005.
- [92] A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A. J. Appleby, and C. R. Martin. Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the Platinum/Nafion® Interface—A microelectrode investigation. *J. Electrochem. Soc.*, 139(9) :2530–2537, January 1992.
- [93] A.-C. Dupuis. Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures : Materials and experimental techniques. *Progress in Materials Science*, 56(3) :289–327, March 2011.

- [94] W. J. Hogarth, J. Diniz da Costa, and G. Lu. Solid acid membranes for high temperature ( $>140^{\circ}\text{C}$ ) proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 142(1-2) :223–237, March 2005.
- [95] S. D. Knights, K. M. Colbow, J. St-Pierre, and D. P. Wilkinson. Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC. *Journal of Power Sources*, 127(1-2) :127–134, March 2004.
- [96] D. Stevens and J. Dahn. Thermal degradation of the support in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells. *Carbon*, 43(1) :179–188, January 2005.
- [97] M. Schuster, T. Rager, A. Noda, K. D. Kreuer, and J. Maier. About the choice of the protogenic group in PEM separator materials for intermediate temperature, low humidity operation : A critical comparison of sulfonic acid, phosphonic acid and imidazole functionalized model compounds. *Fuel Cells*, 5(3) :355–365, 2005.
- [98] D. N. Gray, G. P. Shulman, and R. T. Conley. The mechanism of polybenzimidazole formation by condensation of aromatic tetramines and esters and the structure of the resulting polycondensates. *Journal of Macromolecular Science : Part A - Chemistry*, 1(3) :395–411, 1967.
- [99] X. Glipa, M. El Haddad, D. J. Jones, and J. Rozière. Synthesis and characterisation of sulfonated polybenzimidazole : a highly conducting proton exchange polymer. *Solid State Ionics*, 97(1-4) :323–331, May 1997.
- [100] O. Savadogo. Emerging membranes for electrochemical systems : (i) solid polymer electrolyte membranes for fuel cell systems. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 1(1) :47–66, 1998.
- [101] D. J. Jones and J. Rozière. Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 185(1) :41–58, April 2001.
- [102] J. Peron, E. Ruiz, D. J. Jones, and J. Rozière. Solution sulfonation of a novel polybenzimidazole : A proton electrolyte for fuel cell application. *Journal of Membrane Science*, 314(1–2) :247–256, April 2008.
- [103] J. S. Wainright, J.-T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell, and M. Litt. AcidDoped polybenzimidazoles : A new polymer electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 142(7) :L121–L123, January 1995.
- [104] S. R. Samms, S. Wasmus, and R. F. Savinell. Thermal stability of proton conducting acid doped polybenzimidazole in simulated fuel cell environments. *J. Electrochem. Soc.*, 143(4) :1225–1232, January 1996.
- [105] X. Glipa, B. Bonnet, B. Mula, D. J. Jones, and J. Rozière. Investigation of the conduction properties of phosphoric and sulfuric acid doped polybenzimidazole. *Journal of Materials Chemistry*, 9(12) :3045–3049, 1999.
- [106] M. Kawahara, J. Morita, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata. Synthesis and proton conductivity of thermally stable polymer electrolyte : poly(benzimidazole) complexes with strong acid molecules. *Electrochimica Acta*, 45(8–9) :1395–1398, January 2000.
- [107] R. Bouchet and E. Siebert. Proton conduction in acid doped polybenzimidazole. *Solid State Ionics*, 118(3–4) :287–299, March 1999.
- [108] L. Qingfeng, H. A. Hjuler, and N. J. Bjerrum. Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes : Physicochemical characterization and fuel cell applications. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31(7) :773–779, July 2001.



- [109] Q. Li, R. He, J.-A. Gao, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum. The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200°C. *J. Electrochem. Soc.*, 150(12) :A1599–A1605, January 2003.
- [110] M. Mamlouk and K. Scott. The effect of electrode parameters on performance of a phosphoric acid-doped PBI membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(2) :784–793, January 2010.
- [111] Y.-L. Ma, J. S. Wainright, M. H. Litt, and R. F. Savinell. Conductivity of PBI membranes for high-temperature polymer electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 151(1) :A8–A16, January 2004.
- [112] T. L. Greaves and C. J. Drummond. Protic ionic liquids : properties and applications. *Chemical Reviews*, 108(1) :206–237, January 2008.
- [113] J.-P. B. C. A. Angell, N. Byrne. title. *Accounts of Chemical Research*, 2007.
- [114] W. Xu, E. I. Cooper, and C. A. Angell. Ionic liquids : ion mobilities, glass temperatures, and fragilities. *J. Phys. Chem. B*, 107(25) :6170–6178, June 2003.
- [115] Z.-B. Zhou, H. Matsumoto, and K. Tatsumi. Low-melting, low-viscous, hydrophobic ionic liquids : Aliphatic quaternary ammonium salts with perfluoroalkyltrifluoroborates. *Chemistry – A European Journal*, 11(2) :752–766, 2005.
- [116] M. A. B. H. Susan, A. Noda, S. Mitsushima, and M. Watanabe. Brønsted acid–base ionic liquids and their use as new materials for anhydrous proton conductors. *Chemical Communications*, 8 :938, 2003.
- [117] S. Z. E. A. F. Endres. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8 :2101–2116, 2006.
- [118] D. Langevin, Q. T. Nguyen, S. Marais, S. Karademir, J.-Y. Sanchez, C. Iojoiu, M. Martinez, R. Mercier, P. Judeinstein, and C. Chappéy. High-temperature ionic-conducting material : Advanced structure and improved performance. *J. Phys. Chem. C*, 117(30) :15552–15561, 2013.
- [119] M. Doyle, S. K. Choi, and G. Proulx. High Temperature proton conducting membranes based on perfluorinated ionomer MembraneIonic liquid composites. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(1) :34–37, January 2000.
- [120] V. Di Noto, E. Negro, J.-Y. Sanchez, and C. Iojoiu. Structure-relaxation interplay of a new nanostructured membrane based on tetraethylammonium trifluoromethanesulfonate ionic liquid and neutralized nafion 117 for high-temperature fuel cells. *Journal of the American Chemical Society*, 132(7) :2183–2195, February 2010.
- [121] V. Di Noto, M. Piga, G. A. Giffin, S. Lavina, E. S. Smotkin, J.-Y. Sanchez, and C. Iojoiu. Influence of anions on proton-conducting membranes based on neutralized nafion 117, triethylammonium methanesulfonate, and triethylammonium perfluorobutanesulfonate. 2. electrical properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(1) :1370–1379, January 2012.
- [122] E. van de Ven, A. Chairuna, G. Merle, S. P. Benito, Z. Borneman, and K. Nijmeijer. Ionic liquid doped polybenzimidazole membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 222 :202–209, January 2013.
- [123] P. Kiatkittikul, T. Nohira, and R. Hagiwara. Nonhumidified fuel cell using n-ethyl-n-methylpyrrolidinium fluorohydrogenate ionic liquid–polymer composite membranes. *Journal of Power Sources*, 220(0) :10–14, December 2012.

- [124] A. Eguizábal, J. Lemus, and M. P. Pina. On the incorporation of protic ionic liquids imbibed in large pore zeolites to polybenzimidazole membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 222 :483–492, January 2013.
- [125] G. Frutsaert, L. Delon, G. David, B. Améduri, D. J. Jones, X. Glipa, and J. Rozière. Synthesis and properties of new fluorinated polymers bearing pendant imidazole groups for fuel cell membranes operating over a broad relative humidity range. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 48(1) :223–231, 2010.
- [126] B. Campagne, G. David, B. Améduri, D. J. Jones, J. Rozière, and I. Roche. Novel blend membranes of partially fluorinated copolymers bearing azole functions with sulfonated PEEK for PEMFC operating at low relative humidity : Influence of the nature of the n-heterocycle. *Macromolecules*, 46(8) :3046–3057, 2013.
- [127] S. Song, V. Maragou, and P. Tsiakaras. How far are direct alcohol fuel cells from our energy future? *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 4(2) :203, 2007.
- [128] V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, and J. Zhang. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 169(2) :221–238, 2007.
- [129] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, and J.-M. Léger. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *Journal of Power Sources*, 105(2) :283–296, March 2002.
- [130] A. S. Arico, S. Srinivasan, and V. Antonucci. Dmfcs from fundamental aspects to technology development. *Fuel Cells*, 1(2) :133–161, 2001.
- [131] T. Iwasita. Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochimica Acta*, 47(22–23) :3663–3674, August 2002.
- [132] S. Song and P. Tsiakaras. Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs). *Applied Catalysis B : Environmental*, 63(3–4) :187–193, March 2006.
- [133] R. Dillon, S. Srinivasan, A. Aricò, and V. Antonucci. International activities in DMFC R&D : status of technologies and potential applications. *Journal of Power Sources*, 127(1–2) :112–126, March 2004.
- [134] M. K. Ravikumar and A. K. Shukla. Effect of methanol crossover in a LiquidFeed PolymerElectrolyte direct methanol fuel cell. *J. Electrochem. Soc.*, 143(8) :2601–2606, January 1996.
- [135] S. Surampudi, S. R. Narayanan, E. Vamos, H. Frank, G. Halpert, A. LaConti, J. Kosek, G. K. S. Prakash, and G. A. Olah. Advances in direct oxidation methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 47(3) :377–385, January 1994.
- [136] A. Heinzl and V. M. Barragán. A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 84(1) :70–74, November 1999.
- [137] S. Song, W. Zhou, Z. Liang, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, and P. Tsiakaras. The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs. *Applied Catalysis B : Environmental*, 55(1) :65–72, January 2005.
- [138] A. Serov and C. Kwak. Review of non-platinum anode catalysts for DMFC and PEMFC application. *Applied Catalysis B : Environmental*, 90(3–4) :313–320, August 2009.

- [139] M. B. Zellner and J. G. Chen. Surface science and electrochemical studies of WC and W<sub>2</sub>C PVD films as potential electrocatalysts. *Catalysis Today*, 99(3–4) :299–307, January 2005.
- [140] D. R. McIntyre, G. T. Burstein, and A. Vossen. Effect of carbon monoxide on the electrooxidation of hydrogen by tungsten carbide. *Journal of Power Sources*, 107(1) :67–73, April 2002.
- [141] M. Wang, D.-j. Guo, and H.-l. Li. High activity of novel Pd/TiO<sub>2</sub> nanotube catalysts for methanol electro-oxidation. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(6) :1996–2000, June 2005.
- [142] W. Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, Zhou, G. Sun, and Q. Xin. Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells. *J. Phys. Chem. B*, 107(26) :6292–6299, July 2003.
- [143] I. M. Krivobokov, E. N. Gribov, and A. G. Okunev. Proton conducting hydrocarbon membranes : Performance evaluation for room temperature direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, 56(5) :2420–2427, February 2011.
- [144] Y.-Z. Fu and A. Manthiram. Synthesis and characterization of sulfonated polysulfone membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 157(1) :222–225, June 2006.
- [145] T. Vernersson, B. Lafitte, G. Lindbergh, and P. Jannasch. A sulfophenylated polysulfone as the DMFC electrolyte membrane – an evaluation of methanol permeability and cell performance. *Fuel Cells*, 6(5) :340–346, 2006.
- [146] N. N. Krishnan, H.-J. Kim, J. H. Jang, E. Cho, S.-Y. Lee, T.-H. Lim, and S. A. Hong. Fuel cell performance of polymer electrolyte membrane based on hexafluorinated sulfonated poly(ether sulfone). *Polym. Bull.*, 62(4) :457–468, April 2009.
- [147] L. Li and Y. Wang. Sulfonated polyethersulfone cardo membranes for direct methanol fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 246(2) :167–172, January 2005.
- [148] H.-n. Ko, D. M. Yu, J.-H. Choi, H.-J. Kim, and Y. T. Hong. Synthesis and characterization of intermolecular ionic cross-linked sulfonated poly(arylene ether sulfone)s for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 390–391(0) :226–234, February 2012.
- [149] N. Gao, F. Zhang, S. Zhang, and J. Liu. Novel cardo poly(arylene ether sulfone)s with pendant sulfonated aliphatic side chains for proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 372(1–2) :49–56, April 2011.
- [150] C. Manea and M. Mulder. Characterization of polymer blends of polyethersulfone/sulfonated polysulfone and polyethersulfone/sulfonated polyetheretherketone for direct methanol fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 206(1–2) :443–453, August 2002.
- [151] L. Li, J. Zhang, and Y. Wang. Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 226(1–2) :159–167, December 2003.
- [152] J. Kerres, W. Zhang, L. Jorissen, and V. Gogel. Application of different types of polyarylblend-membranes in DMFC. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 5(2) :97–107, April 2002.
- [153] L. Jorissen, V. Gogel, J. Kerres, and J. Garche. New membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 105(2) :267–273, March 2002.

- [154] S. Pasupathi, S. Ji, B. Jan Bladergroen, and V. Linkov. High DMFC performance output using modified acid–base polymer blend. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(12) :3132–3136, June 2008.
- [155] D. Weng, J. S. Wainright, U. Landau, and R. F. Savinell. Electroosmotic drag coefficient of water and methanol in polymer electrolytes at elevated temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, 143(4) :1260–1263, January 1996.
- [156] J.-T. Wang, J. S. Wainright, R. F. Savinell, and M. Litt. A direct methanol fuel cell using acid-doped polybenzimidazole as polymer electrolyte. *J Appl Electrochem*, 26(7) :751–756, July 1996.
- [157] J. M. Song, K. Miyatake, H. Uchida, and M. Watanabe. Investigation of direct methanol fuel cell performance of sulfonated polyimide membrane. *Electrochimica Acta*, 51(21) :4497–4504, June 2006.
- [158] Y. Woo, S. Y. Oh, Y. S. Kang, and B. Jung. Synthesis and characterization of sulfonated polyimide membranes for direct methanol fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 220(1–2) :31–45, August 2003.
- [159] E. Higuchi, N. Asano, K. Miyatake, H. Uchida, and M. Watanabe. Distribution profile of water and suppression of methanol crossover in sulfonated polyimide electrolyte membrane for direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, 52(16) :5272–5280, April 2007.
- [160] H. B. Park, C. H. Lee, J. Y. Sohn, Y. M. Lee, B. D. Freeman, and H. J. Kim. Effect of crosslinked chain length in sulfonated polyimide membranes on water sorption, proton conduction, and methanol permeation properties. *Journal of Membrane Science*, 285(1–2) :432–443, November 2006.
- [161] C.-C. Lin, K.-S. Ho, C.-F. Chou, W.-F. Lien, and Y.-Z. Wang. A facile approach toward preparing low methanol permeable sulfonated polyimide composites : The sulfonated polyimide blended with poly (vinyl alcohol-co-vinyl acetate). *Solid State Ionics*, 244 :40–47, August 2013.
- [162] T. H. Nguyen, C. Wang, and X. Wang. Pore-filling membrane for direct methanol fuel cells based on sulfonated poly(styrene-ran-ethylene) and porous polyimide matrix. *Journal of Membrane Science*, 342(1–2) :208–214, October 2009.
- [163] S. P. Nunes, B. Ruffmann, E. Rikowski, S. Vetter, and K. Richau. Inorganic modification of proton conductive polymer membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 203(1–2) :215–225, June 2002.
- [164] C. H. Lee, C. H. Park, S. Y. Lee, B. O. Jung, and Y. M. Lee. Passive DMFC system using a proton conductive hydrocarbon membrane. *Desalination*, 233(1–3) :210–217, December 2008.
- [165] M. L. Ponce, L. Prado, B. Ruffmann, K. Richau, R. Mohr, and S. P. Nunes. Reduction of methanol permeability in polyetherketone–heteropolyacid membranes. *Journal of Membrane Science*, 217(1–2) :5–15, June 2003.
- [166] A. F. Ismail, N. H. Othman, and A. Mustafa. Sulfonated polyether ether ketone composite membrane using tungstosilicic acid supported on silica–aluminium oxide for direct methanol fuel cell (DMFC). *Journal of Membrane Science*, 329(1–2) :18–29, March 2009.
- [167] A. Brouzgou, A. Podias, and P. Tsiakaras. PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol : a current status comparative review. *J Appl Electrochem*, 43(2) :119–136, February 2013.

- [168] H. Li, D. Kang, H. Wang, and R. Wang. Carbon-supported pt-RuCo nanoparticles with low-noble-metal content and superior catalysis for ethanol oxidization. *International Journal of Electrochemical Science*, 6 :1058–1065, 2011.
- [169] X.-m. Chen, Z.-j. Lin, T.-t. Jia, Z.-m. Cai, X.-l. Huang, Y.-q. Jiang, X. Chen, and G.-n. Chen. A facile synthesis of palladium nanoparticles supported on functional carbon nanotubes and its novel catalysis for ethanol electrooxidation. *Analytica Chimica Acta*, 650(1) :54–58, September 2009.
- [170] F. Jiang, Z. Yao, R. Yue, Y. Du, J. Xu, P. Yang, and C. Wang. Electrochemical fabrication of long-term stable pt-loaded PEDOT/graphene composites for ethanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(19) :14085–14093, October 2012.



# Chapitre 2

## Nafion membranes with TFSA-Am PCIL

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>46</b>
<b>2.2</b>	<b>Experimental</b>	<b>47</b>
2.2.1	Ionic liquid synthesis	47
2.2.2	Membrane synthesis	47
	Neutralized Nafion powder preparation	47
	Membrane casting	48
2.2.3	NMR	48
2.2.4	TGA	48
2.2.5	DSC	48
2.2.6	DMA	48
2.2.7	Conductivity	49
2.2.8	Cell tests	49
<b>2.3</b>	<b>Results and discussion</b>	<b>50</b>
2.3.1	NMR	50
2.3.2	TGA	50
2.3.3	DSC	53
2.3.4	Mechanical characterization : DMA	54
	DMA of Nafion 117 and Nafion-Am	54
	DMA of Nafion-Am + TFSA-Am	55
2.3.5	Conductivity	56
	Ionic liquid	56
	Membranes	57
2.3.6	Cell tests	59
	Nafion-Am (reference)	59
	Increasing the PCIL concentration	59
	Nafion-Am + 40 % PCIL at different temperatures	61
<b>2.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>62</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>63</b>

---

## 2.1 Introduction

Academic research as well as R & D activities are currently focused on advanced batteries for automotive applications in order to increase specific energy and power while decreasing recharge time. Although electrochemical energy conversion sources i.e. fuel cells seem to be neglected, they still present several assets with regard to batteries in terms of safety and recharge time in particular. In addition fuel cells are not restricted to electric vehicles as they can be used in stationary applications from electricity supply to heat-electricity cogeneration.

Cogeneration allows the global yield of fuel cells to be markedly increased and the SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) is among the best type of fuel cells for this application. PEMFC (Proton Exchange Membrane fuel cells), well-adapted to automotive applications, are also due to their modularity, suitable for cogeneration. For both automotive and cogeneration applications, an increase in the operating temperature of PEMFC is needed. Indeed, due to an electric yield close to 50%, the heat management of current PEMFC operating below 80°C, is very difficult, in medium size electric vehicles. Increasing the operating temperature from 80°C to 110-120°C would solve the problem. Furthermore the tolerance of platinum based electrocatalysts to carbon monoxide (CO) poisoning is considerably increased by shifting the operating temperature from 80 to at least 130°C [1]. For both applications, increase in PEMFC operating temperature therefore results in a double advantage.

Shifting this temperature above 80, however, implies that the polymer membrane used has intrinsic proton-conductivity at in anhydrous conditions. Polysiloxane-based proton-conducting polymers [2] exceed 10 mS/cm in such conditions but, due to their poor thermomechanical performances, they were unsuited for use in PEMFCs.

Blends of Polybenzimidazole (PBI) and phosphoric acid (PA) have up to now been the reference membrane for High Temperature PEMFCs [3, 4, 5]. In such membranes, the imidazole heterocycle interacts with PA, and PA is used in a large excess with regard to the concentration of benzimidazole repeat unit, PBI behaving as a sponge with regard to PA. As a result, PBI's thermomechanical performances are lowered.

The use of ionic liquid based membranes, as alternative to PBI/PA membranes, has been investigated since the beginning of the 21<sup>st</sup> century. The pioneering works of M. Watanabe and A. Angell on proton-conducting ionic liquids (PCIL) [6, 7] led them to be considered as valuable electrolytes. We have already emphasized in previous studies that whatever the PCIL performances, attention should focus on the "host functional polymer + PCIL" set [8]. This set is similar to the PBI/PA membrane, PBI being replaced by an ionomer [9, 10] or a macroporous polymer [11], and PA by PCIL. Extensive literature exists on the subject of ionic liquids as additives for fuel cell membranes and shows a promising future for them [12, 13, 14, 15, 16].

Ionic liquids (IL) are liquid salts whose melting temperature is inferior to 100°C [17]. There is a large variety of possible anion/cation combinations [18]; cations are usually voluminous and have low symmetry [19]; classic cations are organic ammoniums or phosphoniums. Due to their (i) amorphous nature (ii) low  $T_g$  and (iii) high conductivities at ambient and sub-ambient temperatures, imidazolium based ionic liquids were probably the ones most reported [20]. However their electrochemical stability in fuel cells is an issue, because they can poison platinum catalysts.

As for the anions, they must be selected among the conjugated bases of strong acids or superacids [19, 21]. While well-adapted to lithium-ion batteries, inorganic anions such as tetrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ) and hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ), which are extremely hygroscopic and unstable in the presence of water [22], must not be used in PEMFC membranes.



This paper reports research work testing PCIL membranes in MEAs operating at temperatures  $\geq 100^\circ\text{C}$ . Our approach to PCIL-based PEMFCs is to operate them at temperatures exceeding  $100^\circ\text{C}$  to prevent PCIL removal by liquid water; the PEMFC starts and stops at  $T \geq 100^\circ\text{C}$ . Such high temperature PEMFCs should be hybridized, for instance with a battery, for a "hot start".

In current MEAs, where the acidic functions are bonded to the macromolecular backbone, their "leaching" occurs only if the polymer chain is water-soluble, but PCIL can be easily removed by the liquid water produced by the PEMFC if they are water-soluble. Once the problem of PCIL leaching solved, another major issue is the electrochemical grade purity (battery, supercapacitor, fuel cell) required in the ionic liquids. The difficulty lies in the purification process, since a good IL (i) can neither be distilled nor sublimated and (ii), owing to its liquid state at low temperature, cannot be easily recrystallized; this makes up-scaling complicated. A PCIL that is solid at ambient temperature was selected in order to easily purify it by recrystallization. This molecule results from the neutralization of 2-aminopentane  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$  by triflic acid  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  and is abbreviated here as TFSA-Am, with TFSA referring to the triflate anion ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) and Am to the ammonium ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3^+$ ).

Ammonium salts have sufficient thermal stability and charge carrier concentration [23] and PCIL made from triflate anions have moderate viscosity and high conductivity [19, 24]. Additionally, triflate has excellent chemical stability.

This contribution deals with the characterization of this PCIL and its blends with ammonium modified Nafion (Nafion-Am). This modification was made to avoid any exchange between the acidic proton of Nafion and the ammonium cations of the PCIL; such an exchange would release triflic acid, an aggressive superacid. After thorough characterization of the materials the paper reports on the performances of MEAs made from these membranes.

## 2.2 Experimental

### 2.2.1 Ionic liquid synthesis

The synthesis is carried out in a 100 mL three-necked round-bottom flask containing a magnetic stirrer, mounted by a water-cooling system and under an argon flux. With a syringe, 2 mL of 2-aminopentane (16.9 mmol meaning 1.1 eq,  $M = 87.16 \text{ g/mol}$ ,  $\rho = 0.736 \text{ g/mL}$ ) is inserted in the flask. Then it is put in a liquid nitrogen bath. With another syringe, 1.3 mL of triflic acid (14.7 mmol meaning 1 eq,  $M = 150.077 \text{ g/mol}$ ,  $\rho = 1.71 \text{ g/mol}$ ) is added drop by drop. The reaction is exothermic, fumes appear in the flask. The reaction is allowed to go on and the system warms up to ambient temperature for 12 h. The resulting product has the aspect of a brown solid. The product is then recrystallized in a 5/1 in volume mixture of hexane and dichloromethane. The pure product is a white powder at room temperature. It is dried in a vacuum at  $80^\circ\text{C}$  and kept in a glove box.

### 2.2.2 Membrane synthesis

#### Neutralized Nafion powder preparation

First, the Nafion is made into an acidic powder, using the same method and material described in [25]. Then it is neutralized with a 2-aminopentane/water 1 M solution: the solution is added while stirring until dissolution is complete. Then, the solution is freeze-dried again.

The resulting neutralized Nafion is a white powder. In the rest of the paper it will be referred as Nafion-Am.

### Membrane casting

Nafion-Am powder and TFSA-Am are added in relevant quantities (1.5 g of 20% TFSA-Am membrane : 1.2 g Nafion and 0.3 g TFSA-Am) in freshly distilled DMAc, then heated and stirred at 70°C for 30 min. The mixture is filtered on a 2  $\mu$ m filter, then de-gased with argon for 10 min. The mixture is cast in a 10 cm diameter Petri dish before being put it in an air oven at 60°C for at least 24 h, until complete evaporation of the solvent. Then the membrane is heated at 150°C for 2 h and finally, dried under vacuum at 100°C.

### 2.2.3 NMR

NMR experiments were performed using a Bruker Avance 300 spectrometer operating at frequencies of 250 MHz for the protons and 230 MHz for  $^{19}\text{F}$ . The IL samples were dissolved in  $\text{CDCl}_3$ . The peak assignment of TFSA-Am was made by reference to the starting amine and acid. The peak assignement of  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR showed a pure product. This was confirmed by elemental analysis.

$^1\text{H}$  NMR [acetone- $d_6$ ,  $\delta$ /ppm relative to tetramethylsilane (TMS) : 6.72 (s, 2H), 3.25 (m, 1H), 1.5 (2m, 2H), 1.31 (d, 2H), 1.24 (d, 3H), 0.86 (t, 3H)]

$^{19}\text{F}$  NMR [ $\delta$ /ppm : -78.6 (s, 6F)]

### 2.2.4 TGA

Thermogravimetric measurements (TGA) were carried out using a Netzsch STA409 thermal analyser. Around 50 mg of the sample was heated from room temperature up to 400°C at 10°C/min in an air flow. The degradation temperature,  $T_d$ , corresponds to a 5% weight loss.

### 2.2.5 DSC

Glass transition temperature,  $T_g$ , and melting temperatures,  $T_m$ , were measured in nitrogen flow using a TA Instruments DSC 2920 modulated DSC. Around 10 mg of the sample was placed in a DSC aluminium crucible in a glove box. In a typical procedure, the samples were cooled rapidly to -100°C and then heated at a rate of 5°C/min up to 200°C. The oscillation period was 60 s and its amplitude was  $\pm 0.6^\circ\text{C}$ .  $T_g$  and  $T_m$  were taken as the inflection points of the increment of calorific capacity at respectively the glass-rubber transition and the onset of the melting peak.

### 2.2.6 DMA

Measurements were carried out using a DMA Q 800 spectrometer from TA instrument working in the tensile mode, the strain amplitude was fixed at 0.05% well below the limit of the linear viscoelastic regime. Measurement of the tensile storage modulus  $E'$  was performed in isochronal condition (1Hz) and the temperature was varied between -100°C and 150°C using a temperature ramp of 2°C/min.

### 2.2.7 Conductivity

The ionic liquid conductivity was measured by putting it in a Radiometer analytical 2-pole conductivity cell XE100 (with platinum electrodes). The electrode's cell constant was measured before each experiment using a standard KCl aqueous solution. The measurements were carried from 40°C to 150°C, equilibrating the temperature for 2 h before each measurement.

The membranes conductivity was measured by putting them between two 9 mm diameter stainless steel electrodes in a Swagelok cell. Measurements were performed inside a Vötsch Industrietechnik VTM 4004 thermostated heat oven, with a HP 4192A Impedance Analyzer, connected to a Multiplexer Agilent 343970A, controlled by CondMulti. Membrane thickness was determined with a Digimatic MDG-25SB micrometer by placing the membrane between two discs. The experiments were conducted in the frequency range of 5 Hz to 13 MHz, from 40°C to 150°C. Each temperature step was equilibrated for 12 h. The data was treated with ZView.

### 2.2.8 Cell tests

For these tests, we used a cell Paxitech of  $5 \times 5$  cm coupled to a Bio-Logic FCT-50S. The MEA tests were performed under the following conditions : gas stoichiometry  $H_2$  (1.2),  $O_2$  (1.6) and gas flows :  $O_2$  (300 ml/min),  $H_2$  (120 ml/min) ; Relative pressures : 1 bar both for  $O_2$  and  $H_2$ . The equilibration time of the membrane was 2 hours, and the time between 2 measurements was 15 min.

## 2.3 Results and discussion

### 2.3.1 NMR

There is no change in the TFSA-Am's proton NMR spectrum compared to the 2-aminopentane's one. The  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum shows an unique peak characteristic of the  $-\text{CF}_3$  group, both NMR spectra validating the PCIL's purity.

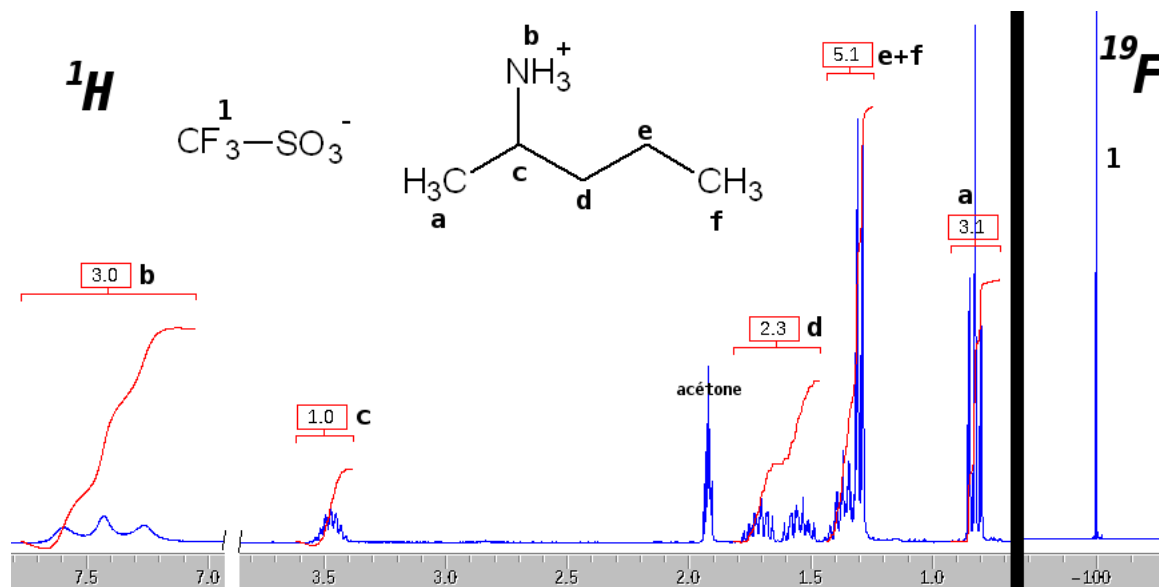


FIGURE 2.1 – NMR spectra of TFSA-Am in acetone- $d_6$  :  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$

### 2.3.2 TGA

The objective being the use of the PCIL in fuel cells, its degradation temperature must exceed the targeted functioning temperature. Two sources of thermal instability can be pointed out. The first one deals with the equilibrium between the ammonium ion-pair and the reverse reaction leading both to the amine and acid. In that case a progressive evaporation of the PCIL's components is observed [26, 23]. Another degradation of PCIL is related to the limited thermal stability of the ammonium where the nitrogen atom is substituted by 2 alkyl groups, while a much better stability can be expected from the perfluorinated anion. In literature, TGA is often performed under inert atmosphere ( $\text{N}_2$ , Ar, He). Such data are useful as they allow weight losses resulting from thermodynamic e.g. ceiling temperatures for polymers or reverse reaction in PCIL, to be detected. Performing TGA under inert gas rather than in air do not however allow detecting oxidative degradations induced by oxygen. As shown in Figure 2.2, the onset of degradation, in air, of TFSA-Am, starts from 250°C, although no significant degradation can be noticed, up to 280°C (5 wt% loss). This means that the chemical degradation starts before the reverse reaction, which generates the starting reactants i.e. amine and triflic acid, whose boiling points are 90.5°C and 162°C respectively. As it neither evaporates nor yields volatiles and flammable products until 250°C, TFSA-Am can therefore be used in a high temperature PEM fuel cell (HT-PEMFC). The onset of degradation i.e. weight loss of TFSA-Am is much lower than that – 400°C – reported for TFSI based PCIL's [27]. But TGA data depend on

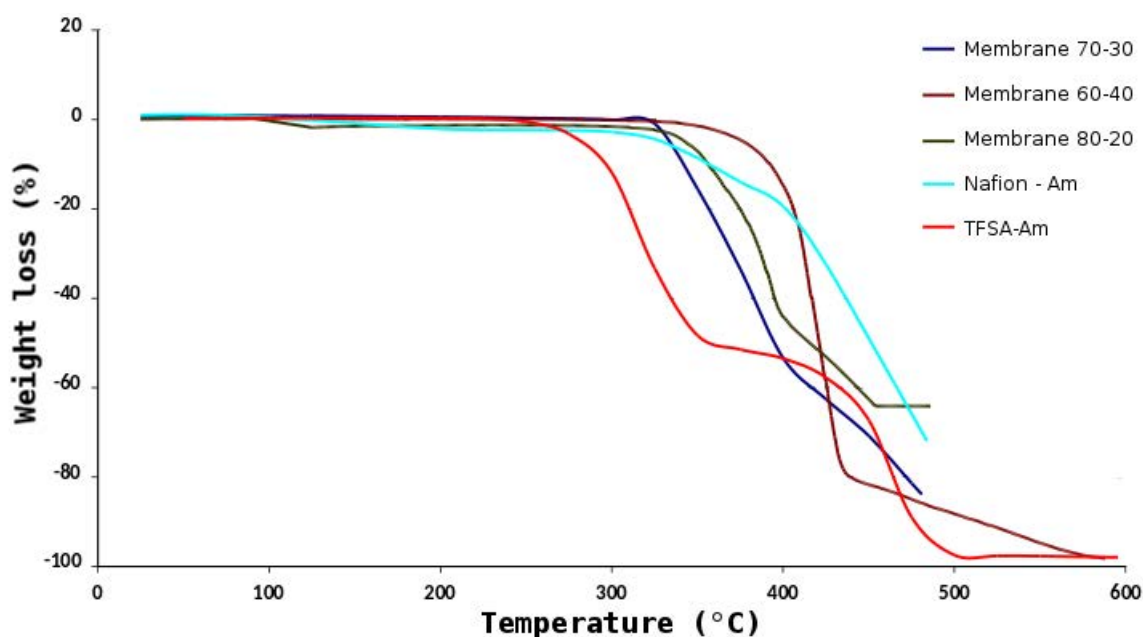


FIGURE 2.2 – Thermal degradation of TFSA-Am, Nafion-Am and Nafion + TFSA-Am membranes under air

the atmosphere used (air or inert gases) and degradation often start at temperatures below the weight loss onset. Shifting from sulfonimide anion to triflate one cannot explain the gap in degradation temperatures, which must be ascribed to TGA performed in air rather than in He. The fact that chemical degradation precedes reverse equilibrium is in agreement with the general knowledge on acid-base equilibrium and our previous paper as well as that of Angell, the thermal decomposition of PCIL depending on the starting amines' and acids' pKa [20]. So the stronger the acid, which means the lesser its pKa, or more precisely its  $H_0$  (Hammett acidity function), the higher its degradation temperature by reverse reaction. The superacidity of triflic acid explains the high temperature of PCIL reverse reaction.

TGA was also performed on membranes made from Nafion neutralized by 2-aminopentane Nafion-Am blended with various amounts of PCIL. Once again, it was selected to perform TGA in air, more aggressive, in order to be closer to the actual operating conditions in a HT PEMFC. It is known [28] that Nafion first loses its ionic functions (desulfonation) and then, at a higher temperature, undergoes a degradation of its polymer chains. As for neutralized Nafion, Nafion-Am membrane, the weight loss in the first step is higher than for the acidic Nafion DuPont (50 % instead of 30 %), which is related to the mass of the cationic function ammonium vs proton. The Figure 2.2 shows that the membranes' degradation occurs at temperatures significantly higher than that of the pure PCIL, none of them losing more than 5 % weight before 360°C. However a 5 % weight loss can change drastically the performances of a membrane. Why does PCIL exhibit an increased thermal stability when it is blended to Nafion-Am? Indeed due to the neutralization of acidic Nafion by the same amine that the one used to synthesize the PCIL we cannot expect a specific interaction between the ionic functions of Nafion and those of PCIL that would delay its degradation. It can be assumed that PCIL degradation in the membrane starts roughly at the same temperature as that of the pure PCIL but that the degradation products are more retained in the membrane delaying their evaporation. In some records a negligible weight loss, observed at around 100°C, can be ascribed to water evaporation

absorbed during the sample handling.

This thermal stability study shows that the bi-component membranes Nafion-Am + TFSA-Am do not undergo, in air, weight losses up to 300°C. Of course, such TGA measurements performed, as usual, in scanning temperature conditions (5°C/min) do not reflect the actual thermal stability of the membranes in isothermal conditions for thousands of hours. It can however be assumed that, in absence of any chemical attacks e.g. by peroxides, these membranes should sustain operating temperatures of 120-130°C.

### 2.3.3 DSC

Sample	$T_g$	$T_m$	$\Delta H$
<b>TFSA-Am</b>	-37	110	49.67
<b>Membrane Nafion-Am + TFSA-Am (60/40)</b>	76	108	8.45
<b>Membrane Nafion-Am + TFSA-Am (70/30)</b>	68.25	102	7.44
<b>Membrane Nafion-Am + TFSA-Am (80/20)</b>	67.25	-	-
<b>Membrane Nafion-Am + TFSA-Am (90/10)</b>	57.7	-	-

TABLE 2.1 – DSC results of the tested samples (wt %)

The thermal transitions of a PCIL gives us its amorphous/crystalline composition. We selected a crystalline PCIL with a high melting point on purpose, in order to make easier its purification e.g. by recrystallization, in prospect of upscaling its synthesis. Obviously the PCIL's crystallinity is detrimental, below the melting point, to obtaining high conductivities [29] but the target was to operate the membrane and MEA above the PCIL melting point. As for the glass transition temperature,  $T_g$ , which more or less reflects the PCIL microviscosity, it should be low and the furthest possible from the operating temperature. DSC analyses performed from -100 to 200°C at a scanning rate of 2/min allowed accessing to  $T_g$  and  $T_m$ . As usual, in semi-crystalline materials, the amorphous phase constrained by the crystalline one has a higher  $T_g$  than the unconstrained one i.e. after melting of the crystalline phase. This value is no more a good indicator of the microviscosity above the melting point. In order to get a better indicator of the fully amorphous PCIL's i.e. more representative of the ionic mobility in the salt's solid state temperature range, we successively (i) melted the PCIL (ii), quenched it (liquid nitrogen) and recorded another temperature scan. The quenching is expected to inhibit any fast recrystallization of the PCIL, maintaining it in an amorphous state, which should lead to a more important and visible relaxation at  $T_g$ . The DSC trace, which does not provide any evidence of an endothermic peak related to the crystallization of the amorphous PCIL, shows unambiguously that the quenching was insufficient to prevent crystallization. The  $T_g$  of the fully amorphous PCIL should be lower than that of the measured one but we have no way to determine it accurately.

According to our measurements, PCIL melts at 110°C, which puts it just outside the definition of an ionic liquid, nonetheless we still rank it among ILs.  $T_m$  depends on the structure and symmetry of the cation : the more symmetric it is, the higher the  $T_m$ . Moreover,  $T_m$  increases with the strength of the acid used for the PCIL synthesis [20]. Table 2.1 gathers the characteristic temperatures of pure PCIL and the membranes incorporating various amounts of PCIL. Surprisingly, membranes whose PCIL content is lower than 30 wt% did not melt, while from 30 wt% a  $T_m$  slightly lower than that of PCIL is observed. From these data it can be inferred that, at PCIL content lower than 30 wt%, PCIL strongly interacts with the ionomer's ionic moieties, disrupting the PCIL crystalline organization and leading to only one observable  $T_g$  and no  $T_m$  for the membrane. At 30 wt% of PCIL, the observed  $T_m$  should correspond to PCIL which poorly interacts with the host ionomer. Lower than that of the sole PCIL, it might be ascribed to a nanophase separation resulting in the formation of aggregates, whose size is lower than in pure PCIL. At 40 %  $T_m$  slightly increases in relation with an increased nanophase separation

leading to more extended, thus more organized, PCIL domains. The ratio

$$\frac{\Delta H_{\text{membrane}}}{\%IL * \Delta H_{\text{pureIL}}}$$

allows the degree of crystallinity of the PCIL inserted in the membrane to be estimated. From the  $\Delta H$  related to the PCIL content in the membranes, the crystallinity rate can be calculated. Thus, for the 70/30 membrane, the crystallinity rate was found equal to about 25 % while 75 % of PCIL remains amorphous.

These DSC data testify of the high compatibility of the ionomer, namely Nafion-Am, even at high PCIL content. Indeed even at 40 wt% PCIL, the crystallinity content remains low. Owing to these data and despite a melting temperature exceeding 100°C, we have ranked this ammonium triflate among the ionic liquids.

### 2.3.4 Mechanical characterization : DMA

#### DMA of Nafion 117 and Nafion-Am

PEMFC membranes have multiple functions in the cell. First, as a separator, they must exhibit sufficient mechanical resistance in the temperature range of HT-PEMFC operation, to prevent a direct contact between electrodes. Second, as an ionomer, they must supply additional ionic functions to the PCIL. Third they must uptake enough ionic liquid and lastly they have to favor the membrane-electrodes compatibility. Nafion  $T_g$ 's is about 110°C, the ionomer suffering, beyond, a loss in mechanical resistance. DMA was performed in the temperature range -100°C to 150°C. Figure 2.3 represents the storage modulus,  $E'$ , evolution with the temperature for a pristine Nafion 117 membrane and a Nafion-Am one. Nafion-Am keeps good mechanical

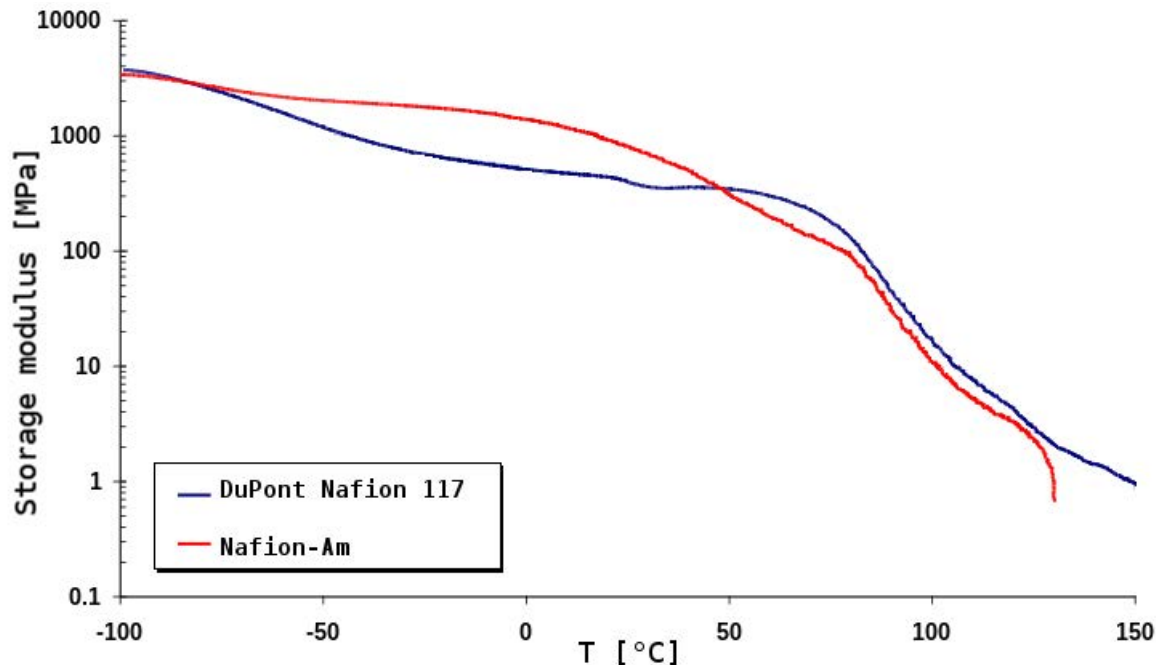


FIGURE 2.3 – Storage modulus of Nafion 117 and Nafion-Am

properties up to 55°C, but then  $E'$ , which decreases from 1.05 GPa at 0°C down to only 10



MPa at 100°C, is slightly lower than that of the acidic Nafion. Indeed two antagonist effects probably overlap : (i) an internal plasticization induced by the ammonium pentyl group and (ii) an increase of the ionicity resulting from the replacing of the acidic proton by the ammonium.

#### DMA of Nafion-Am + TFSA-Am

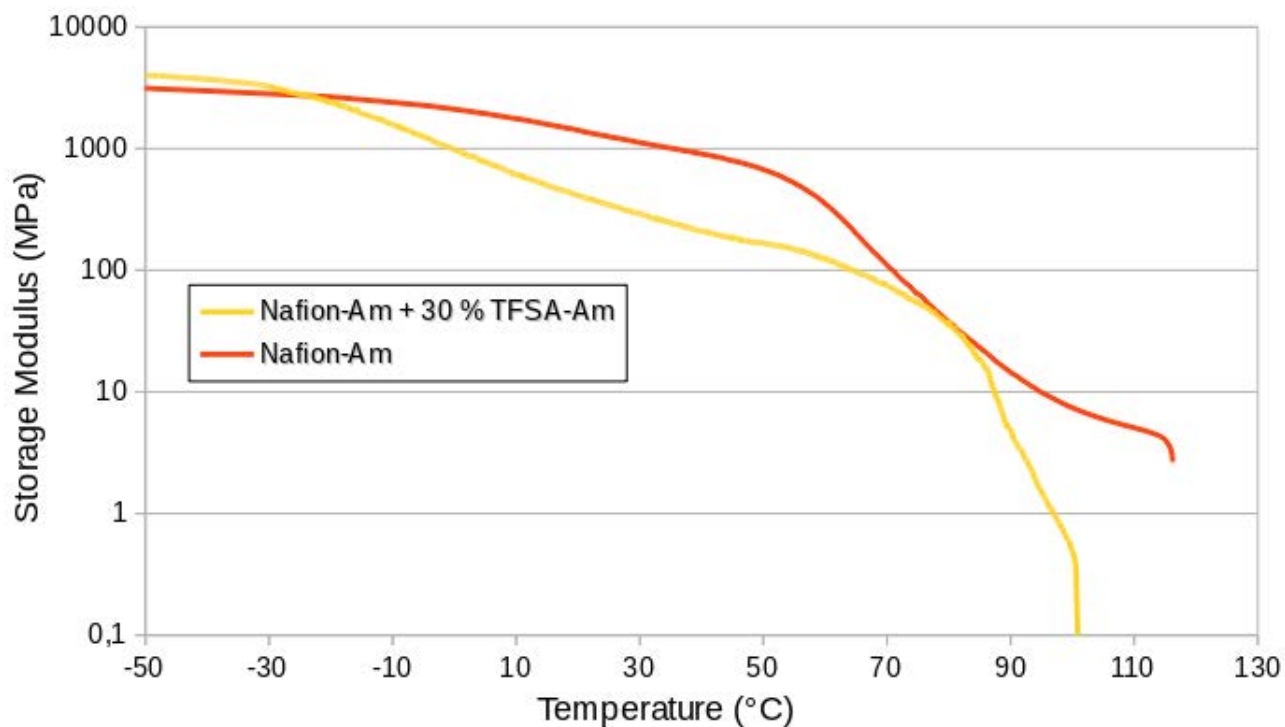


FIGURE 2.4 – Comparison of storage modulus of different Nafion-Am + TFSA-Am membranes with various PCIL/Nafion-Am ratios

The ionic liquid being a permanent component, used in high proportion, its impact on the thermomechanical performances of the membranes must be investigated. As expected, the PCIL uptake by the film of Nafion-Am increased the stiffness at temperatures lower than the TFSA-Am's  $T_m$ . At higher temperatures and up to 0°C,  $E'$  decreased with the PCIL content. Thus,  $E'$  of the membrane swelled by 30 wt% of PCIL dropped from 1000 MPa at 0°C to 20 MPa at 90°C. If this plasticization might be inferred from the thermal data of Nafion-Am/PCIL 20 wt%, whose DSC shown the fully amorphous nature, it was less obvious for the higher – 30 and 40 % – PCIL contents. Indeed, both membranes exhibited a crystalline phase melting above 100°C. The progressive decrease of  $E'$  with the PCIL content can be explained by emphasizing that the crystallinity of the membrane is very low, the ionomer being mainly swelled by a liquid PCIL of low  $T_g$ .

### 2.3.5 Conductivity

#### Ionic liquid

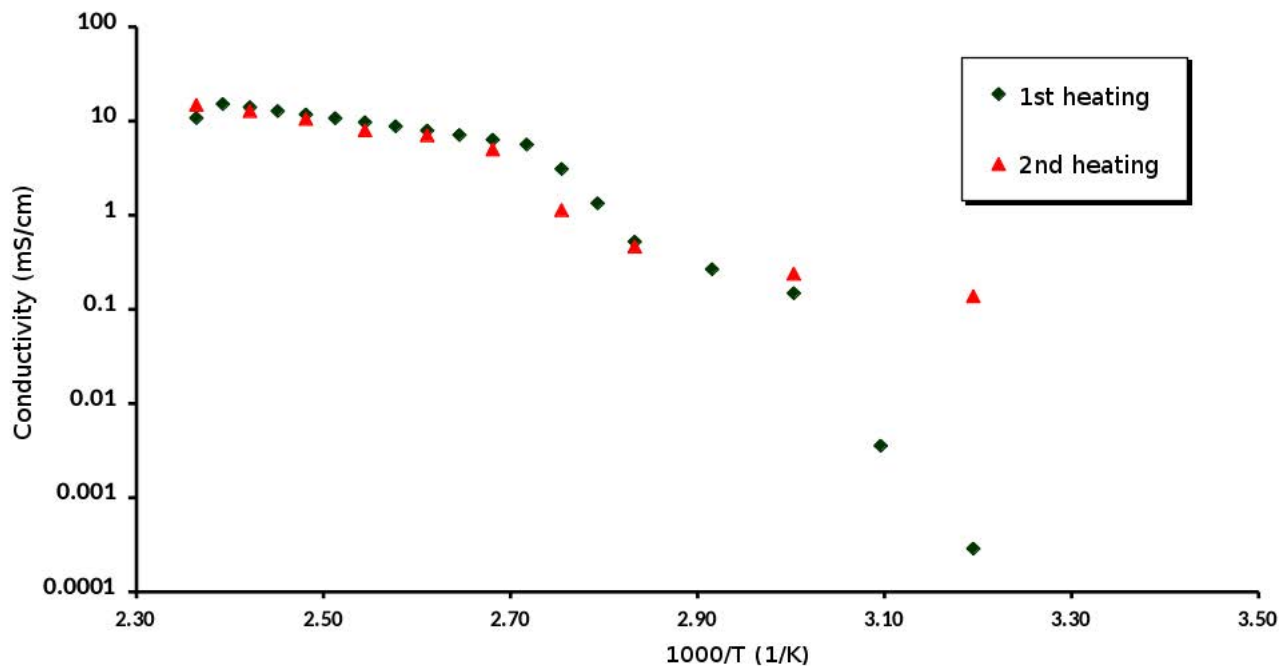


FIGURE 2.5 – Conductivity of TFSA-Am versus temperature, 2 consecutive heatings

Besides good mechanical properties, membranes must supply sufficient conductivities in the functioning temperature range of HT-PEMFC. Conductivities of TFSA-Am and composite membranes are measured from 40 to 150°C and by doing multiple heating-cooling scans to assess their reproducibility. At low temperature, the solid ionic liquid has low conductivities, in the range of few  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , cf Figure 2.5. They are thermally activated and markedly increase from the PCIL melting to reach 16 mS/cm at 150°C. Until TFSA-Am's  $T_m$ , the conductivity is mainly provided by the amorphous phase and it is only after melting that the whole quantity of PCIL contributes to the conductivity. The conductivity is directly related to the ionic species' mobility and their concentration. An increase in temperature yields an increase in conductivity because the viscosity decreases (and the ions' mobility increases). It could also be because of an increase in the ion pairs' dissociation, meaning an increase in the ions' concentration in free ions. In a previous report, we assessed by comparison between (i) the conductivities calculated, from NMR diffusion coefficients, and (ii) the experimental ones, obtained by Electrochemical Impedance Spectroscopy, the dissociation degree of a wide variety of ammonium based ionic liquids. In average, the dissociation degree was found close to 35 %. Such an increase might, at least partly, result from an increase in the ion pairs dissociation, which increases the concentration in charge carriers. Our previous studies [13] did not show evidence of a thermal activation of the dissociation. The most plausible explanation is therefore that, due to a viscosity decrease and thus an ionic mobility increase, the conductivity is thermally activated. The conductivity differences between conductivities measured at increasing and decreasing temperatures are, excepted below 50°C, very low, when they were, owing to the PCIL crystallinity, expected to be much higher. Even at temperatures exceeding 100°C, the conductivities were higher during the

first heating. As the PCIL does not undergo any degradation before 300 °C, these results might be ascribed to the presence of a low amount of water in the PCIL. One must however be careful, as the conductivity gap remains in the limit of uncertainties. Surprisingly, below the TFSA-Am's  $T_m$  conductivities were found exploitable, in the second heating, even if, theoretically, the ionic liquid in its solid state should be a poor proton-conductor. It is because the second heating was measured right after the first one, after letting TFSA-Am cool. This abnormally high conductivity is due to a delayed crystallization of the ionic liquid, also called supercooling [30].

## Membranes

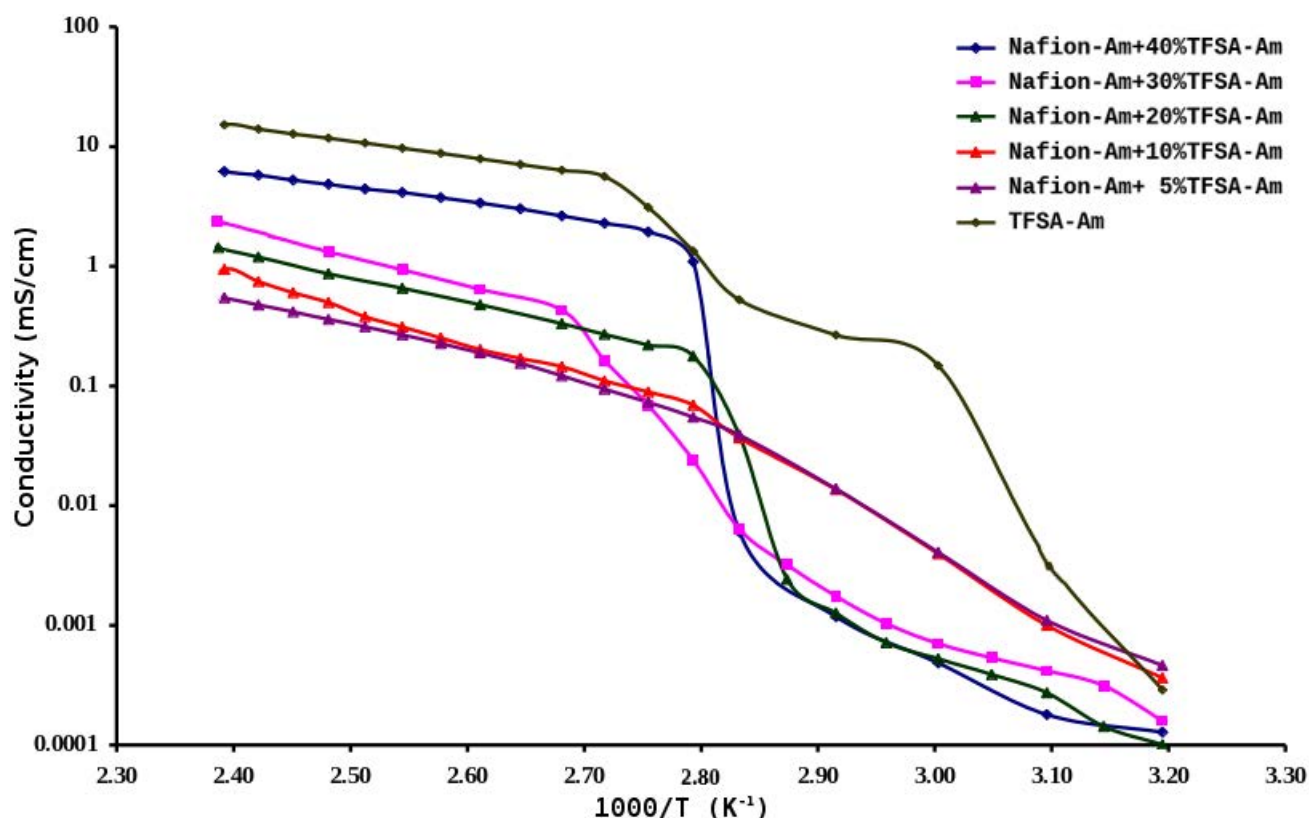


FIGURE 2.6 – Conductivity of Nafion-Am + TFSA-Am membranes with temperature

Similarly to the ionic liquid measurements, the reproducibility was checked by performing multiple cycles of heating-cooling. Conversely to the pure ionic liquid, the conductivity was always, for a given sample at a given temperature, better during the second heating. This may be ascribed to an improved membrane-electrodes contact. Due to a better percolation of the ionic liquid domains the conductivities increased with the amount of PCIL. Several membranes were found more conductive at 40°C than the pure PCIL. This is due to the decrease, and even the vanishing, of the crystallinity of PCIL, induced by its blending with the ionomer. Both crystallinity and  $T_m$  lowering of the membranes vs PCIL can be explained by the PCIL ion-pair organization. PCIL ion-pairs self-organized differently in the membranes with, due to their interactions with the Nafion's ionic functions, the formation of smaller crystals which melt at lower temperatures. If at moderate temperatures, TFSA-Am had a limited impact on the

membrane's conductivity, beyond about 85°C, a higher conductivity gap was observed between the most and the less conductive membranes. After thickness measurements, we noticed that all the membranes undergo a limited creeping (less than 10 % loss) that cannot explain the conductivity gap. These membranes are very similar to the gelled dense polymer electrolytes and by their mechanical function are not so far from the set liquid electrolyte + macroporous separators, both materials being used in lithium batteries and supercapacitors. In order to assess the conductivity loss induced by the polymeric separator, the McMullin number  $N_M$  is frequently used in batteries. It is defined as :

$$N_m = \frac{\sigma_{PCIL}}{\sigma_{electrolyte}}$$

where  $\sigma$  is the conductivity and the electrolyte is the Nafion-Am + PCIL membrane. These  $N_M$  range between around 3.6 for the best macroporous separators [31] and 10 and even more for the worst.  $N_M$  were calculated at 3 characteristic temperatures (see table 2.2). From this comparison, Nafion-Am appears as an excellent separator except at temperatures below TFSA-Am  $T_m$ , because of the latency of membrane's PCIL melting resulting from of its links with the polymer.

Temperature (°C)	40	60	80	100
$N_M$	2.22	250	2.22	2.38

TABLE 2.2 – McMullin number for Nafion-Am + 40% TFSA-Am at different temperatures

### 2.3.6 Cell tests

To assess the impact of ionic liquid on MEA performances, we performed MEA tests starting first at 100°C and varying both the PCIL content and the gas humidification. Then the best membrane, i.e. the best compromise between conductivity and PCIL content, was selected to operate the related MEA up to 120°C. To avoid a repetitive and boring presentation of the polarization curves of all of the data is gathered in a single figure (Fig. 2.8).

#### Nafion-Am (reference)

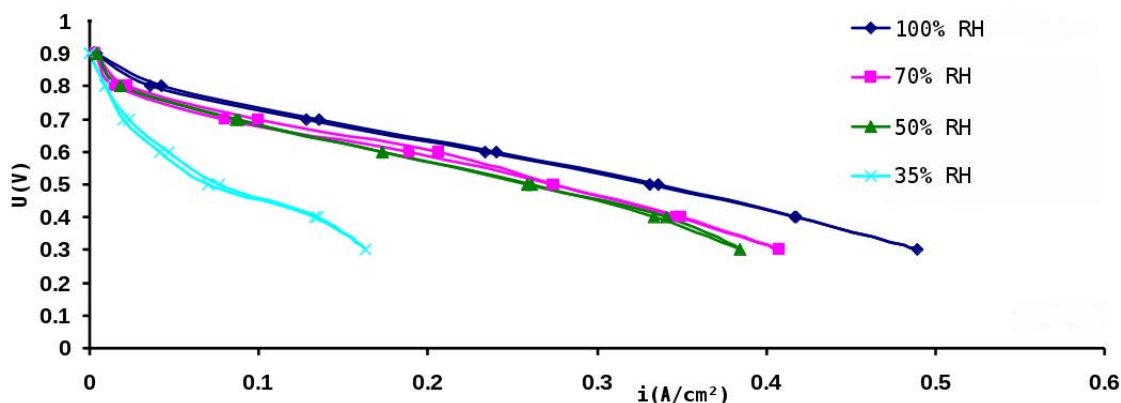


FIGURE 2.7 – Polarization curves of the reference Nafion-Am at 100°C and 100 % RH at the anode

The objective was to operate the MEAs at 100°C using dry gases. This temperature was selected to avoid or at least to limit the leaching of the PCIL by the liquid water produced at the cathode. The tests were started with these conditions and then, progressively, the humidification of the gases was increased. Working with dry gases, no current flowing through the cell was observed and the cell's open circuit voltage (OCV) was nil.

So the anode side's humidity was fixed at 100 % RH and the cathode side's was increased from 35 % to 50 % then 70 % and up to 100 %. The cell's performances increased with the relative humidity. For each humidity the potential was repeated several times until we obtained reproducible measurements.

According to Figure 2.7, the best performances in terms of current density were obtained at 100 % RH. Performances were more or less the same at 50 and 70 % RH, but dropped at 35 % RH with  $i$  values about 0.05 A/cm<sup>2</sup> at 0.6 V. Although far from the objectives, these results show that the ammonium form of the ionomer can contribute to the performances of membranes swelled by the PCIL.

#### Increasing the PCIL concentration

For a better visualization of the effect of increasing the quantity of PCIL in the membranes, the polarization curves of Nafion-Am blended with 20, 30, 40 and 50 % TFSA-Am are collected in Figure 2.8. MEA tests were performed at 100°C using 100 % RH at the anode side and varying the RH at the cathode one. Whatever the RH at the cathode side, the membrane performance increases with its PCIL content. This is related (i) to the conductivity increase induced by the

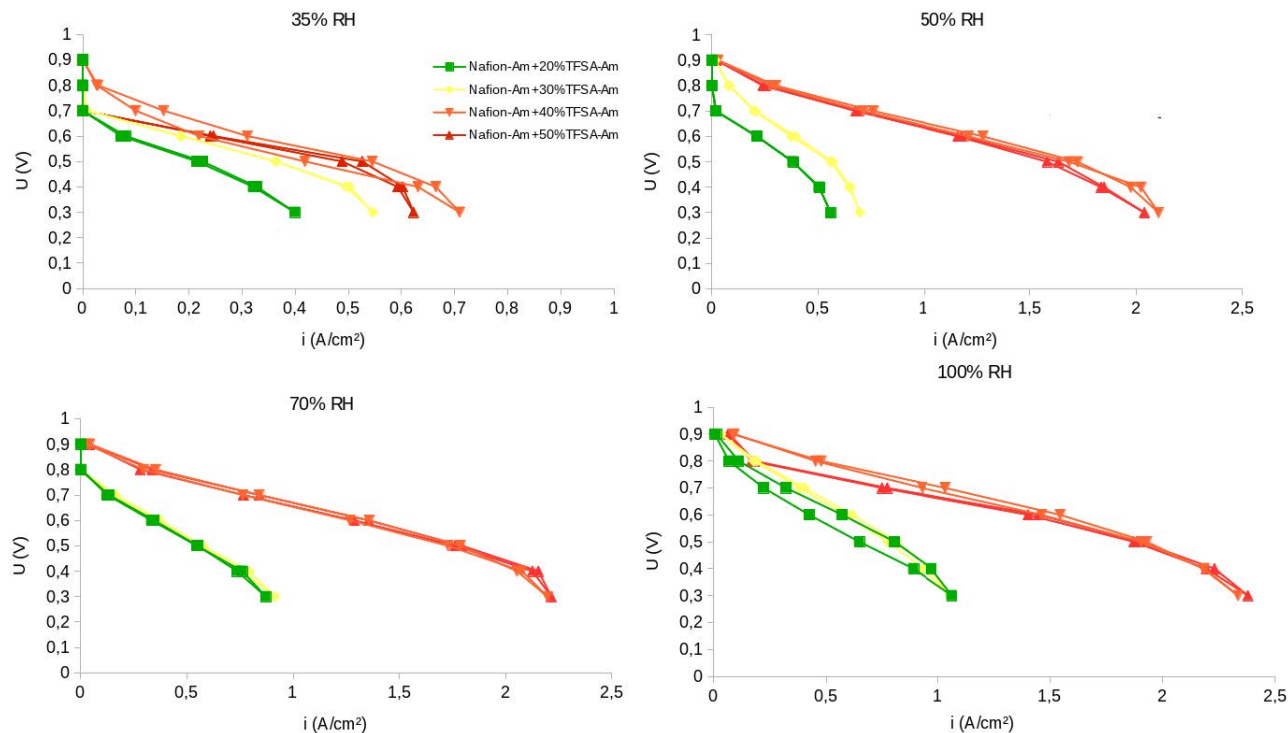


FIGURE 2.8 – Polarization curves of Nafion-Am + 20, 30, 40 and 50 % TFSA-Am at 100°C, 100 % RH at the anode and at various cathode RH

PCIL which lowers the ohmic drop in the membrane and (ii) to the higher concentration in protonic species. It must be emphasized that the performances obtained with 50 % of PCIL are, regardless of RH, slightly lower than those obtained with 40 % of PCIL. Although the power densities are insufficient at 35 % RH, they become interesting from 50 % RH, provided PCIL content exceeds 30 %. Water improves the membrane conductivity as exhibited by the shape of the polarization curves which show an indisputable decrease of the MEA impedance with the RH increase. Indeed water first decreases the viscosity of PCIL ionic clusters [12]. Then water allows, thank to its high dielectric constant, increasing the ion-pair dissociation, while its high Donor Number (DN) and Acceptor Number (AN), improve ammonium and triflate solvation respectively. Last, water can allow for a reorganization of the membrane, increasing the percolation of the ionic domains. It must be emphasized that the reproducibility of the measurements was checked : the tests on all the membranes were repeated and led to very close values. Moreover the effect of humidification-drying on the membranes was assessed and demonstrated a fully reversible process.

Table 2.3 gathers the calculated power densities, at voltages ranging between 0.6 and 0.9 V, of PCIL membranes as compared to our reference (Nafion-Am). Even if they do not reach 1  $W/cm^2$ , they are promising with regard to an operating temperature of 100°C. According to this table, the optimal PCIL content in terms of MEA performances is close to 40 %. Moreover, comparing power densities of Nafion-Am + PCIL membranes with those reported for a Nafion-membrane [32], the gain is unambiguous.

% PCIL	0 (standard)	20	30	40	50
Power density at 0.6 V $mW/cm^2$	140	255	350	878	842
Power density at 0.7 V $mW/cm^2$	89.9	156	268	650	524
Power density at 0.8 V $mW/cm^2$	28.8	54.4	143	363	135
Power density at 0.9 V $mW/cm^2$	2.52	4.32	26	81.7	58

TABLE 2.3 – Comparison of power densities between Nafion-Am + TFSA-Am membranes at 100% RH and standard Nafion-membrane PEMFC performance

### Nafion-Am + 40 % PCIL at different temperatures

The goal of adding TFSA-Am to Nafion membranes is to allow for the highest temperature functioning possible. Given that the best intensities were obtained with 40 % PCIL content, we tested also this membrane at 110 and 120°C (maximum temperature reachable by our test bench). Figure 2.9 shows that for 100 % RH we obtain the best performances at 100°C. These

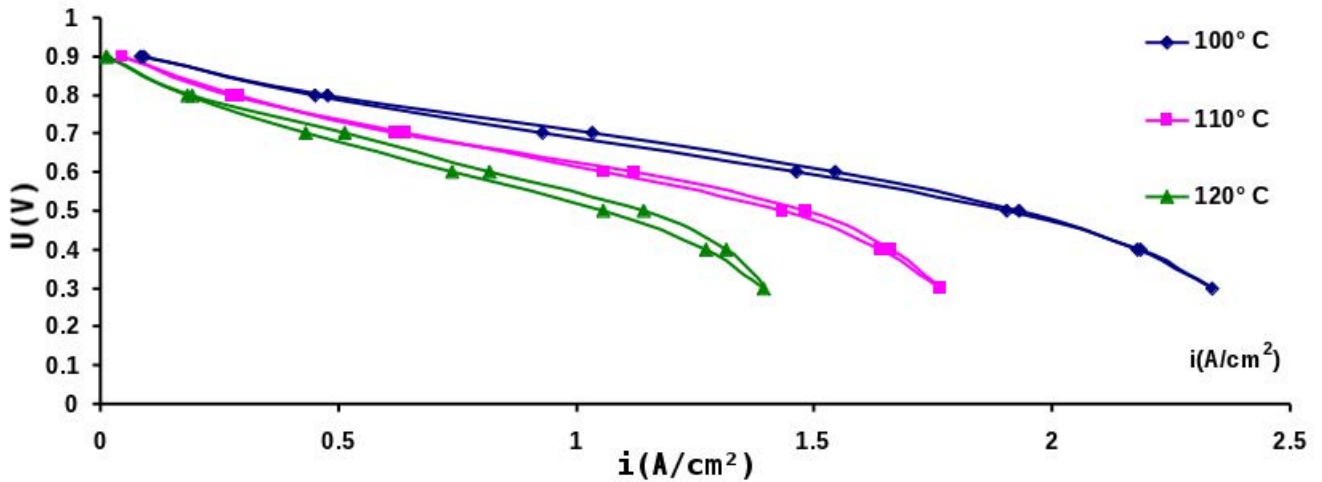


FIGURE 2.9 – Polarization curves of Nafion-Am + 40 % TFSA-Am at 100 % RH and different temperatures

results highlight the deciding role of water in the MEA performances; the shape of the U-i curves showing the increase in MEA internal resistance when the temperature increases. Water starts to evaporate from 100°C, evaporation being obviously accelerated when the temperature is shifted from 100 to 120°C. Even if the bench indicates 100 % RH there is no way to know the actual value of RH. So, by increasing the temperature we may infer from the internal resistance increase that the content in liquid water in the membrane decreases, leading to conductivity losses. The MEA's functioning at high temperature and 100 % RH is conform with literature reports [33], which states that Nafion membranes does not work at high temperature without humidification. Even if current and power densities decrease from 100 to 120°C, the performances obtained are very promising as current densities, at 0.6 V, reach 1.06 and 0.75 A/cm<sup>2</sup>, at 110 and 120°C respectively.

## 2.4 Conclusion

Proton-conducting ionic liquids had initially attracted a great attention for a possible use as PEM fuel cell membranes. Despite their high conductivities in dry and poorly humidified atmospheres, they have however suffered distrust regarding their use in MEAs. This study shows that ionic liquid based membranes, are able to deliver, at temperatures ranging from 100 to 120°C, significant current and power density, much higher than those of PFSA and PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> membranes. Obviously, it should be better to get the obtained performances with lower humidification of both gases to solve the water management issue. Obviously, it should be better to obtain these performances at lower PCIL content. Obviously, ionic liquid based membranes should be markedly reinforced with regard to those of this contribution. Indeed, this contribution is a proof of concept of ionic liquid based membranes for PEMFC operating from 100°C, paving the way for an utilization in mobile applications as electric cars as well as in stationary applications such as heat-electricity cogeneration. It shows that this topic deserve to be sustained by a greater research effort, so that the current performances may be even more improved.

## Acknowledgements

The authors would like to thank the ANR that granted Arthur Besson's PhD thesis in the European project EUBECELL.



## Bibliographie

- [1] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 °C. *Chemistry of Materials*, 15(26) :4896–4915, December 2003.
- [2] J.-Y. Sanchez, A. Denoyelle, and C. Poinsignon. Poly(benzylsulfonic acid) siloxane as proton-conducting electrolyte. *Polymers for Advanced Technologies*, 4(2-3) :99–105, 1993.
- [3] L. Qingfeng, H. A. Hjuler, and N. J. Bjerrum. Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes : Physiochemical characterization and fuel cell applications. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31(7) :773–779, July 2001.
- [4] J. T. Wang, R. F. Savinell, J. Wainright, M. Litt, and H. Yu. A H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fuel cell using acid doped polybenzimidazole as polymer electrolyte. *Electrochimica Acta*, 41(2) :193–197, February 1996.
- [5] Q. Li, R. He, J. Jensen, and N. Bjerrum. PBI-Based polymer membranes for high temperature fuel cells – preparation, characterization and fuel cell demonstration. *Fuel Cells*, 4(3) :147–159, 2004.
- [6] A. Noda, M. A. B. H. Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, and M. Watanabe. Brønsted acidbase ionic liquids as proton-conducting nonaqueous electrolytes. *J. Phys. Chem. B*, 107(17) :4024–4033, May 2003.
- [7] W. Xu, E. I. Cooper, and C. A. Angell. Ionic liquids : ion mobilities, glass temperatures, and fragilities. *J. Phys. Chem. B*, 107(25) :6170–6178, June 2003.
- [8] C. Iojoiu, M. Martinez, M. Hanna, Y. Molmeret, L. Cointeaux, J.-C. Leprêtre, N. E. Kissi, J. Guindet, P. Judeinstein, and J.-Y. Sanchez. PILs-based nafion membranes : a route to high-temperature PEFMCs dedicated to electric and hybrid vehicles. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(10) :1406–1414, October 2008.
- [9] M. A. B. H. Susan, A. Noda, S. Mitsushima, and M. Watanabe. Brønsted acid–base ionic liquids and their use as new materials for anhydrous proton conductors. *Chemical Communications*, 8 :938, 2003.
- [10] C. Iojoiu, M. Hana, Y. Molmeret, M. Martinez, L. Cointeaux, N. El Kissi, J. Teles, J.-C. Leprêtre, P. Judeinstein, and J.-Y. Sanchez. Ionic liquids and their hosting by polymers for HT-PEMFC membranes. *Fuel Cells*, 10(5) :778–789, 2010.
- [11] V. Di Noto, M. Piga, G. A. Giffin, S. Lavina, E. S. Smotkin, J.-Y. Sanchez, and C. Iojoiu. Influence of anions on proton-conducting membranes based on neutralized nafion 117, triethylammonium methanesulfonate, and triethylammonium perfluorobutanesulfonate. 2. electrical properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(1) :1370–1379, January 2012.
- [12] M. Martinez, Y. Molmeret, L. Cointeaux, C. Iojoiu, J.-C. Leprêtre, N. El Kissi, P. Judeinstein, and J.-Y. Sanchez. Proton-conducting ionic liquid-based proton exchange membrane fuel cell membranes : The key role of ionomer–ionic liquid interaction. *Journal of Power Sources*, 195(18) :5829–5839, September 2010.
- [13] C. Iojoiu, P. Judeinstein, and J.-Y. Sanchez. Ion transport in CLIP : investigation through conductivity and NMR measurements. *Electrochimica Acta*, 53(4) :1395–1403, December 2007.

- [14] A. Fernicola, S. Panero, B. Scrosati, M. Tamada, and H. Ohno. New types of brönsted Acid–Base ionic liquids-based membranes for applications in PEMFCs. *ChemPhysChem*, 8(7) :1103–1107, 2007.
- [15] H. Ye, J. Huang, J. J. Xu, N. K. A. C. Kodiweera, J. R. P. Jayakody, and S. G. Greenbaum. New membranes based on ionic liquids for PEM fuel cells at elevated temperatures. *Journal of Power Sources*, 178(2) :651–660, April 2008.
- [16] M. Doyle, S. K. Choi, and G. Proulx. HighTemperature proton conducting membranes based on perfluorinated ionomer MembraneIonic liquid composites. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(1) :34–37, January 2000.
- [17] M. Yoshizawa, W. Xu, and C. A. Angell. Ionic liquids by proton transfer, vapor pressure, conductivity, and the relevance of pka from aqueous solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 125(50) :15411–15419, December 2003.
- [18] H. Olivier-Bourbigou and C. Vallée. State-of-the-art. In e. B. Cornils, e. c. m. W. A. Herrmann, e. I. T. Horváth, e. W. Leitner, e. S. Mecking, e. H. Olivier-Bourbigou, and e. D. Vogt, editors, *Multiphase Homogeneous Catalysis*, page 413–546. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008.
- [19] C. Chiappe and D. Pieraccini. Ionic liquids : solvent properties and organic reactivity. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 18(4) :275–297, 2005.
- [20] J.-P. Belieres and C. A. Angell. Protic ionic liquids - preparation, characterization, and proton free energy level representation. *J. Phys. Chem. B*, 111(18) :4926–4937, 2007.
- [21] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, and M. Watanabe. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. variation of anionic species. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(42) :16593–16600, October 2004.
- [22] W. Lu, A. G. Fadeev, B. Qi, and B. R. Mattes. Fabricating conducting polymer electrochromic devices using ionic liquids. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(2) :H33–H39, January 2004.
- [23] C. A. Angell, N. Byrne, and J.-P. Belieres. Parallel developments in aprotic and protic ionic liquids : Physical chemistry and applications. *Accounts of Chemical Research*, 40(11) :1228–1236, November 2007.
- [24] C. Iojoiu, F. Chabert, M. Maréchal, N. Kissi, J. Guindet, and J.-Y. Sanchez. From polymer chemistry to membrane elaboration : A global approach of fuel cell polymeric electrolytes. *Journal of Power Sources*, 153(2) :198–209, February 2006.
- [25] H. B. Attia, C. Iojoiu, J. C. Leprêtre, J. Guindet, N. Bellakhal, and J. Y. Sanchez. Elaboration and characterizations of nafion composite membranes based on phosphatoantimonic acid. *Energy Procedia*, 14 :1717–1722, 2012.
- [26] P. Judeinstein, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, and B. Ancian. Proton conducting ionic liquid organization as probed by NMR : self-diffusion coefficients and heteronuclear correlations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(12) :3680–3683, March 2008.
- [27] H. Tokuda, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, and M. Watanabe. Physicochemical properties and structures of room-temperature ionic liquids. 3. variation of cationic structures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(6) :2833–2839, February 2006.
- [28] V. Di Noto, E. Negro, J.-Y. Sanchez, and C. Iojoiu. Structure-relaxation interplay of a new nanostructured membrane based on tetraethylammonium trifluoromethanesulfonate ionic

- liquid and neutralized nafion 117 for high-temperature fuel cells. *Journal of the American Chemical Society*, 132(7) :2183–2195, February 2010.
- [29] M. Hirao, H. Sugimoto, and H. Ohno. Preparation of novel room-temperature molten salts by neutralization of amines. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(11) :4168–4172, January 2000.
- [30] S.-Y. Lee, A. Ogawa, M. Kanno, H. Nakamoto, T. Yasuda, and M. Watanabe. Nonhumidified intermediate temperature fuel cells using protic ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 132(28) :9764–9773, July 2010.
- [31] J. Saunier, W. Gorecki, F. Alloin, and J. Y. Sanchez. NMR study of cation, anion, and solvent mobilities in macroporous poly(vinylidene fluoride). *J. Phys. Chem. B*, 109(7) :2487–2492, February 2005.
- [32] P. Costamagna and S. Srinivasan. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 : Part i. fundamental scientific aspects. *Journal of Power Sources*, 102(1–2) :242–252, December 2001.
- [33] J. O. Jensen, Q. Li, C. Pan, A. P. Vestbø, K. Mortensen, H. Nybo Petersen, C. Lau Sørensen, T. Nedergaard Clausen, J. Schramm, and N. J. Bjerrum. High temperature PEMFC and the possible utilization of the excess heat for fuel processing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(10–11) :1567–1571, July 2007.



# Chapitre 3

## Membranes Nafion + nouveaux CLIP

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>68</b>
<b>3.2</b>	<b>Étude des CLIP</b>	<b>69</b>
3.2.1	Synthèse des CLIP	69
	Synthèse de PeOFB-Am et TFSI-Am	69
	Synthèse de PeFB-Am	69
	Synthèse de PET-Am	70
3.2.2	DSC des CLIP	71
3.2.3	Masse volumique des CLIP	72
3.2.4	Viscosité et conductivité des CLIP	73
<b>3.3</b>	<b>Étude des membranes Nafion + CLIP</b>	<b>76</b>
3.3.1	Synthèse des membranes	76
3.3.2	Propriétés thermomécaniques	76
	Influence de la nature du CLIP	77
	Cristallisation des CLIP	80
3.3.3	Conductivité des membranes	80
<b>3.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>83</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>83</b>

---

### 3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, les résultats obtenus avec des membranes de Nafion incorporant le CLIP TFSA-Am sont bons : des performances en piles meilleures que celles du Nafion à 80°C et 100% de HR ont été obtenues. Mais plusieurs questions se posent. Tout d'abord, la présence de CLIP sur la GDL après avoir utilisé la membrane dans une pile montre qu'une partie du CLIP s'en échappe lors du fonctionnement. Il est possible que le CLIP soit élué par l'eau contenue dans la pile, que ce soit celle de l'humidification des gaz où celle produite à la cathode. Le CLIP hydrophile est entraîné par l'eau qui traverse la pile. Il est aussi envisageable que les interactions entre le CLIP et le Nafion ne soient pas suffisamment fortes, la charge de la membrane diminuant au fil du temps. Cependant, des membranes ont été conservées à température ambiante plusieurs mois sans jamais observer d'exsudation du CLIP qu'elles contiennent. Dans ce contexte, nous nous sommes orientés vers la synthèse de CLIP plus hydrophobes. Le but est donc d'obtenir des CLIP qui ne soient pas lavés de la membrane lors du fonctionnement de la pile. Pour la structure de ces CLIP, nous avons choisi de conserver le même cation et de jouer sur l'anion. Les anions perfluorés sont connus pour leur hydrophobie [1], nous avons donc sélectionné des acides à longue chaîne perfluorée (voir 3.1). De plus, il est connu que la stabilité thermique des CLIP dépend du  $\Delta pK_a$  de l'acide et de la base associés à l'anion et au cation [2]. L'utilisation d'acides perfluorosulfoniques ( $pK_a \sim -12$ ) et d'une amine ( $pK_a \sim 10$ ) assure un  $\Delta pK_a \geq 20$  donc donnera des CLIP très stable. Le premier acide est ainsi un acide sulfonique avec une longue chaîne perfluorée en  $C_4F_9$ . Le second acide est semblable au premier, avec un atome d'oxygène en plus au milieu de la chaîne. La présence de l'oxygène augmente la flexibilité de la chaîne et devrait ainsi diminuer la viscosité du CLIP.

Nous avons aussi utilisé des sulfonimidures comme nouveaux anions. Il est connu que la charge négative d'une sulfonimidure est plus délocalisée que celle d'un anion sulfonique [3]. Ainsi, un CLIP à base d'anion sulfonimide perfluoré est plus dissocié que son homologue perfluorosulfonique [4]. De plus, l'anion TFSI est connu pour être plus hydrophobe. Afin d'étudier l'impact de l'anion, nous avons synthétisé deux CLIP à anion sulfonimide. Le premier est à chaîne perfluorée  $CF_3$  pour être comparable au TFSA-Am du premier chapitre. Le second est à chaîne perfluorée plus longue, la même que celle de l'un des anions perfluorosulfoniques, afin de pouvoir les comparer.

Les CLIP sélectionnés sont représentés sur la Figure 3.1.

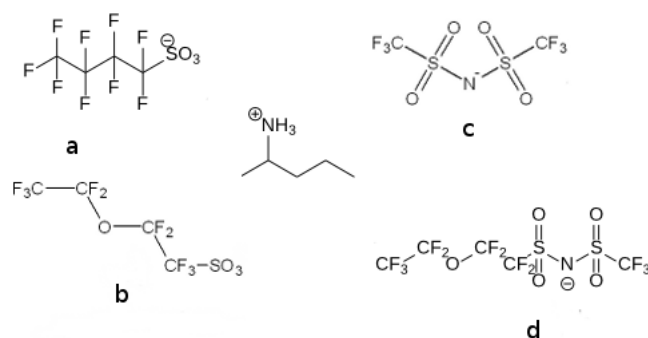


FIGURE 3.1 – Liquides ioniques a)PeFB-Am b)PeOFB-Am c)TFSI-Am d)PET-Am

Pour les nommer, nous avons conservé la convention du TFSA-Am : le "Am" symbolise le 2-ammonium pentane et les autres sigles signifient :

- PeFB : Acide **Per**Fluoro**B**utane sulfonique ;
- PeOFB : Acide **Per**Fluoro(2-éth**O**xyéthane) sulfonique ;
- TFSI : bis(**Tri**Fluorométhane)**S**ulfon**I**mide ;
- PET : nom du produit donné par le fournisseur.

## 3.2 Étude des CLIP

### 3.2.1 Synthèse des CLIP

Les CLIP sont les résultats d'un transfert de proton entre un acide une base de Brönsted. Ainsi, autant que possible, leur synthèse est réalisée par la réaction directe de l'acide et de la base correspondant au cation et à l'anion [5].

#### Synthèse de PeOFB-Am et TFSI-Am

Les produits de départ de ces deux CLIP sont commerciaux. Nous les avons synthétisés par neutralisation acide-base dans l'eau. Le PeOFB-Am est récupéré par lyophilisation, le CLIP résultant étant complètement soluble. Le TFSI-Am est insoluble dans l'eau : au fur et à mesure de la réaction, une séparation de phase a lieu. Les RMN du proton et du fluor montrent que cette phase contient bien le CLIP pur (cf Figure 3.2). Ainsi le TFSI-Am est plus hydrophobe que PeOFB-Am, malgré sa courte chaîne perfluorée.

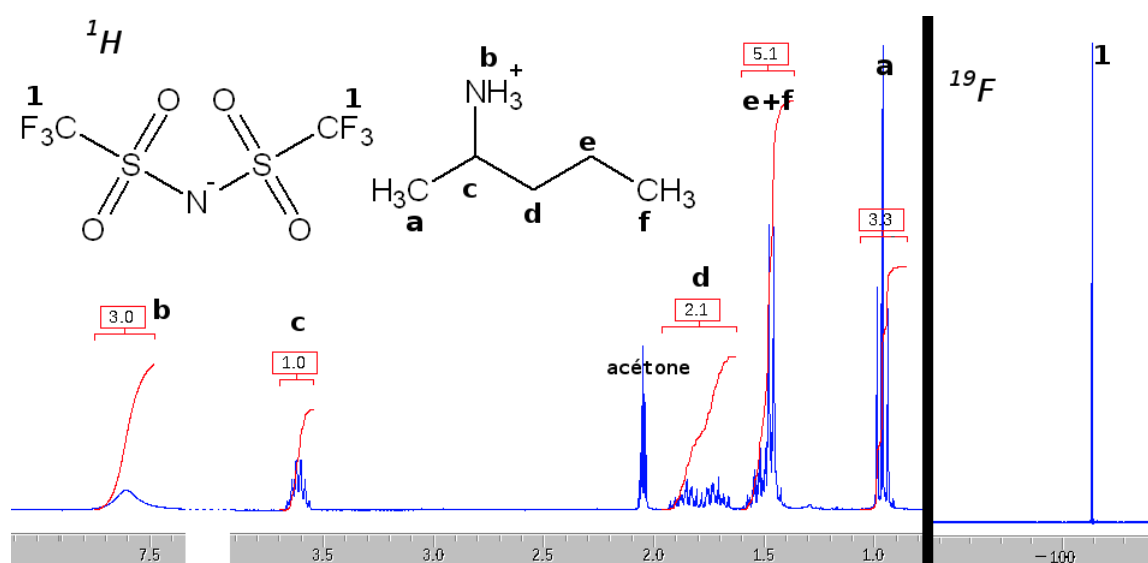


FIGURE 3.2 – Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  de TFSI-Am dans l'acétone  $\text{d}_6$

#### Synthèse de PeFB-Am

Pour synthétiser le PeFB-Am, nous sommes partis du fluorure de perfluorobutane sulfonyle que nous avons hydrolysé en présence de LiOH. Le but est d'avoir une hydrolyse rapide (quelques heures), ainsi que d'éviter la formation de HF dans le milieu. L'acide a ensuite été obtenu en échangeant le lithium par un proton sur une colonne de résine Amberlyst. L'acide a été ensuite neutralisé par l'amine dans l'eau.

La transformation du  $\text{SO}_2\text{F}$  en  $\text{SO}_3\text{Li}$  est mise en évidence par RMN du fluor : le singulet du  $\text{SO}_2\text{F}$  à -50 ppm disparaît après hydrolyse.

### Synthèse de PET-Am

Pour synthétiser le PET-Am, nous sommes partis de la forme lithiée de la sulfonimide (produit fabriqué par la PME ERAS Labo). Le CLIP a été synthétisé par métathèse, en mélangeant le sel de lithium à du chlorure de 2-ammonium pentane. Au cours de la réaction une séparation de phase est observée. Les spectre RMN du proton et du fluor du produit montrent que la phase organique ne contient que du CLIP pur (cf Figure 3.3). L'attribution des pics du fluor se fait par référence aux spectres  $^{19}\text{F}$  du Nafion et du TFSI. Le PET-Am est donc un CLIP hydrophobe.

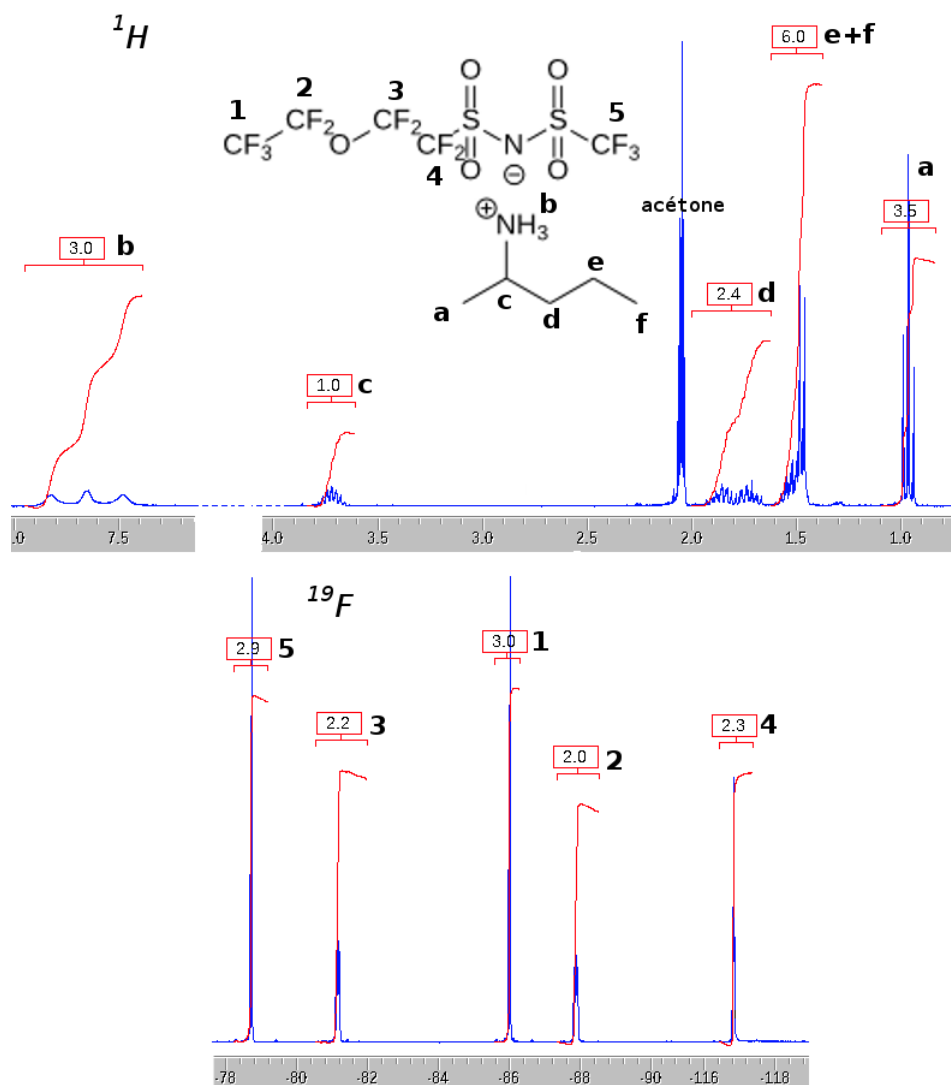


FIGURE 3.3 – Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  de PET-Am dans l'acétone  $\text{d}_6$



### 3.2.2 DSC des CLIP

Comme pour le TFSA-Am, il est important de savoir si les CLIP que nous avons synthétisés peuvent être utilisés dans les température de fonctionnement des HT-PEMFC. Les propriétés thermiques des CLIP ont donc été étudiées par DSC. Les mesures ont été réalisées entre -20 et 200°C. La Figure 3.4 présente le thermogramme obtenu.

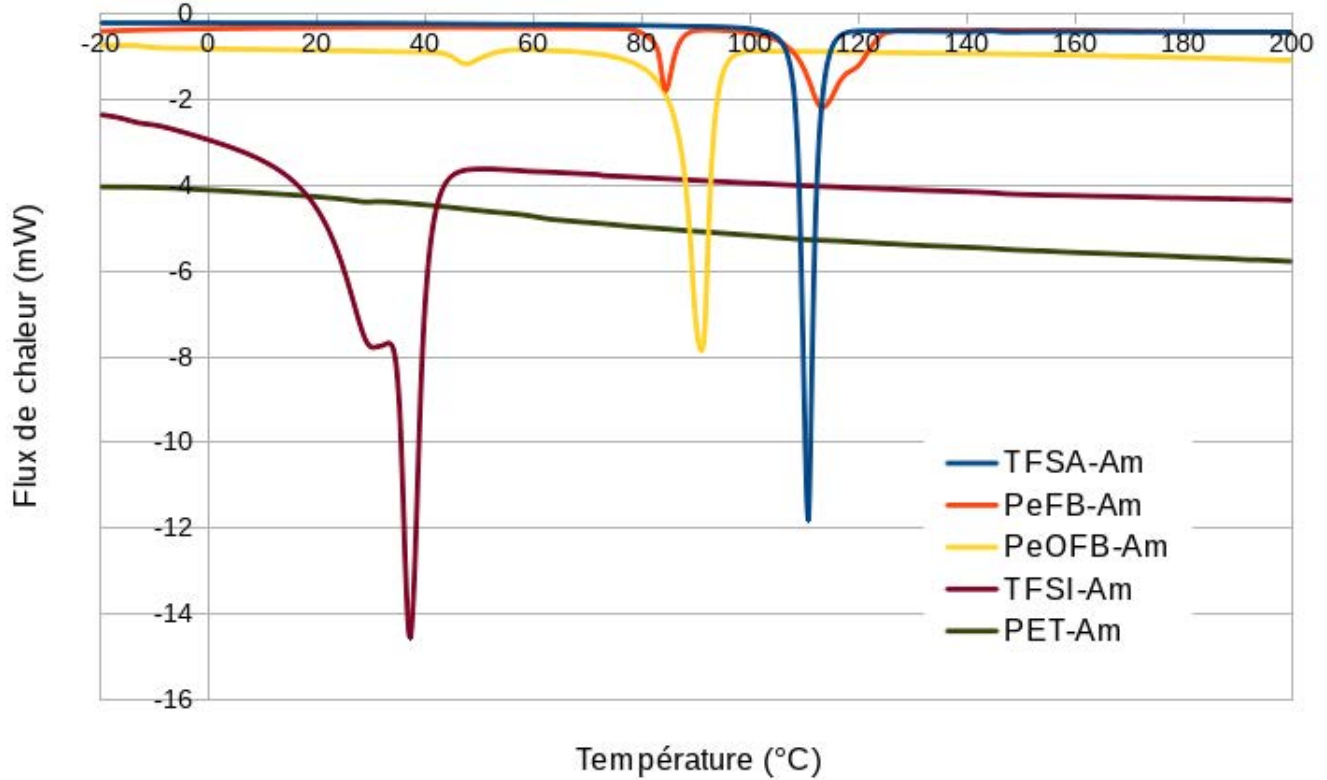


FIGURE 3.4 – Thermogramme DSC des CLIP,  $v_{chauffe}=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Aucune température de transition vitreuse  $T_g$  n'a été observée sur cette plage de température, quel que soit le CLIP. S'ils en ont une, elle est inférieure à  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Les CLIP PeFB-Am, PeOFB-Am et TFSI-Am présentent deux pics. Le pic à plus haute température est celui de leur  $T_f$ , tandis que celui à plus basse température est probablement celui d'une transition d'une phase solide à une autre phase solide où les molécules sont arrangées différemment, possiblement lié à un changement de configuration des liaisons hydrogène entre les CLIP [6].

Les températures de fusion extraites des courbes sont regroupées dans la table 3.1.

La température de fusion de PET-Am n'a pas pu être mesurée : elle est inférieure à  $-50^{\circ}\text{C}$ .

	TFSA-Am	PeFB-Am	PeOFB-Am	TFSI-Am	PET-Am
$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	110	120	91	37	<-20

TABLE 3.1 – Températures de fusion des CLIP

PeFB-Am a une  $T_f$  plus élevée que TFSA-Am : une chaîne perfluorée plus longue augmente la

$T_f$ , les cristaux formés doivent être plus stables. Cependant, le  $\Delta H$  semble être plus faible par rapport aux autres CLIP. En comparaison, PeOFB-Am a une  $T_f$  plus faible que PeFB-Am, la souplesse donnée par la liaison éther rend le passage à la forme liquide du CLIP plus aisé.

TFSI-Am a une  $T_f$  plus élevée que PET-Am, liée à la différence de taille de ces CLIP.

Les CLIP à base d'ions sulfonimides (TFSI-Am et PET-Am) ont des  $T_f$  plus basses que celles des CLIP à base de sulfonates (TFSA-Am, PeFB-Am, PeOFB-Am). Le volume plus important des anions sulfonimides rend leur organisation plus difficile. La dissymétrie de l'anion PET rend le CLIP encore plus amorphe, d'où sa  $T_f$  très basse.

Au final, seul le PeFB-Am est solide à partir de 100°C, la température de fonctionnement minimum des HT-PEMFC. Les mesures de conductivité détermineront s'il peut être utilisé dès cette température.

### 3.2.3 Masse volumique des CLIP

La masse volumique des CLIP est une caractéristique importante car elle est liée à leur conductivité. A priori, plus un CLIP a une masse volumique importante, plus sa concentration volumique en porteurs de charge est importante. Ce lien est pondéré par la masse molaire, car une masse molaire plus élevée diminue la concentration en porteurs de charge.

Les masses volumiques des CLIP ont été mesurées à des températures différentes selon le CLIP. Celles des CLIP liquides à température ambiante ont été mesurées à l'ambiante tandis que celles des CLIP à  $T_f$  plus élevée ont été mesurées entre 110 et 130 °C. Les masses volumiques sont regroupées dans la table 3.2 Pour les CLIP, cette valeur varie peu avec la température : environ

CLIP	TFSA-Am	PeFB-Am	PeOFB-Am	TFSI-Am	PET-Am
$\rho$ (g/mL)	1,34	1,54	1,38	1,62	1,92

TABLE 3.2 – Masses volumiques des liquides ioniques calculées à 20°C

$7,1 \times 10^{-4} g.mL^{-1}.K^{-1}$  [7]. Les masses volumiques du tableau 3.2 sont donc toutes ramenées à 20°C (seules celle de PET-Am a pu être mesurée à cette température).

Les masses volumiques des CLIP à base de sulfonimides sont plus élevées que celles de ceux à base de sulfonates. Cela peut s'expliquer par leur masse molaire plus élevée : l'anion sulfonimide est plus lourd et ces CLIP ont deux chaînes perfluorées. Cela implique que les CLIP sulfonimides s'organisent aussi de façon plus compacte, dû probablement aux interactions ioniques plus fortes. De plus, la structure  $R_F-SO_3^-$  des anions sulfoniques se compose d'une chaîne hydrophobe (la chaîne perfluorée) et d'une tête hydrophile (le groupement sulfonate). Cette structure semblable à celle des tensioactifs leur permet de s'auto-organiser en micelles [8], leur diminuant ainsi leurs masses volumiques.

Pour les deux catégories de CLIP, la masse volumique augmente avec la longueur de la chaîne perfluorée et avec la dissymétrie de l'anion. Toutefois, celle du PeOFB-Am est inférieure à celle du PeFB-Am. La présence de la liaison éther, avec une rotation autour de la liaison C-O-C, modifie l'organisation du PeOFB-Am par rapport à celle du PeFB-Am : il est probablement moins compact, d'où une masse volumique plus faible.

### 3.2.4 Viscosité et conductivité des CLIP

La conductivité d'un CLIP est proportionnelle à sa concentration et à la mobilité de ses ions, qui dépend elle de sa viscosité. Plus la viscosité d'un CLIP est élevée, plus la mobilité de ses espèces ioniques est faible. La conductivité des CLIP est une donnée essentielle pour l'utilisation en PEMFC, puisque l'objectif de l'ajout des CLIP à des membranes polymères est, entre autres, d'améliorer la conductivité de l'ensemble.

La plupart des CLIP ont une  $T_f > 90^\circ\text{C}$ , pour cela les viscosités ont été étudiées sur une plage de température de 90 à  $130^\circ\text{C}$ . La Figure 3.5 montre les viscosités des CLIP en fonction de la température. La viscosité de tous les CLIP diminue avec la température. On remarque

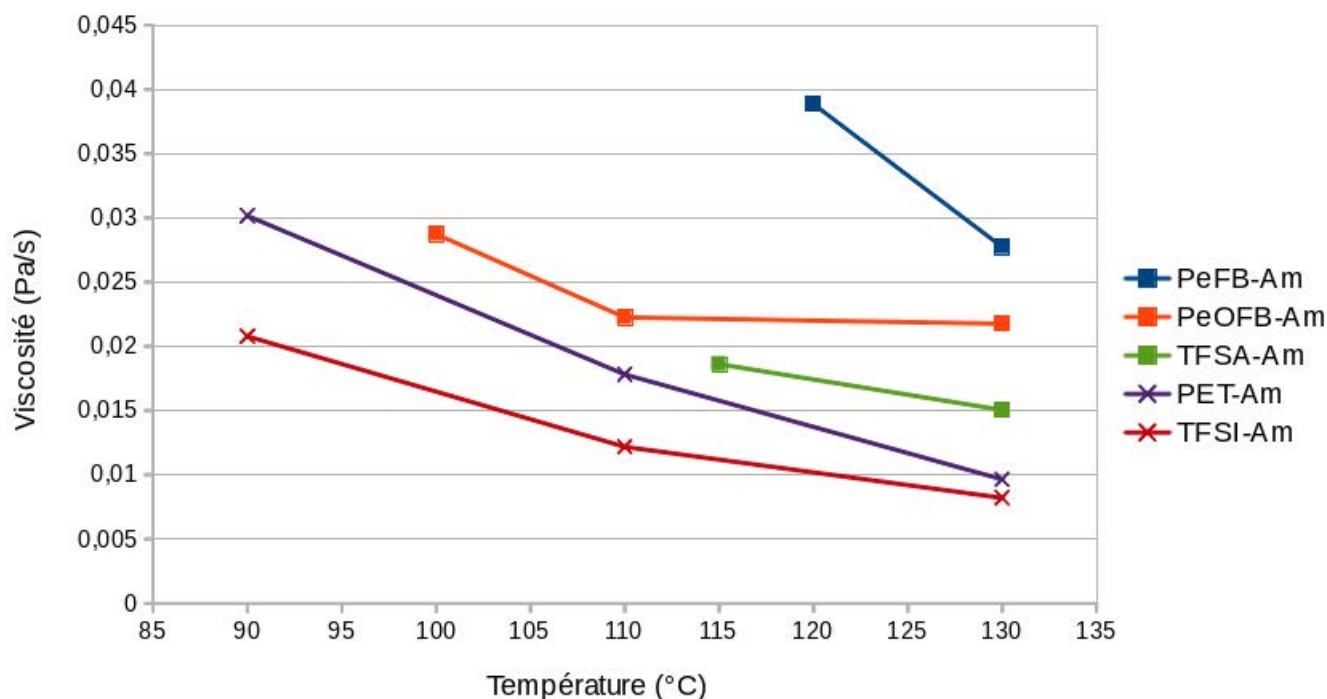


FIGURE 3.5 – Viscosité des liquides ioniques en fonction de la température

que lorsque la température augmente, la viscosité de PeOFB-Am devient moins sensible à la température. On remarque aussi qu'a priori, la chute de viscosité avec l'augmentation de température est la plus forte chez PeFB-Am.

La viscosité de TFSA-Am est inférieure à celle de PeFB-Am et celle de TFSI-Am est inférieure à celle de PET-Am. L'augmentation de la longueur de la chaîne perfluorée de l'anion augmente la viscosité : l'encombrement causé par une longue chaîne perfluorée gêne le déplacement des ions au sein du CLIP. On remarque tout de même qu'à  $130^\circ\text{C}$ , les viscosités de TFSI-Am et PET-Am deviennent très proches, la température gommant les différences de structure des CLIP.

Malgré une masse molaire légèrement supérieure PeOFB-Am a une viscosité inférieure à celle de PeFB-Am. La liaison éther supplémentaire de PeFB-Am donne une plus grande flexibilité à la chaîne perfluorée, augmentant ainsi le volume libre du liquide et donc diminuant sa viscosité. PET-Am et TFSI-Am, dont les viscosités sont proches, sont les deux CLIP les moins visqueux et ayant les plus faibles  $T_f$ . La nette différence de viscosité entre sulfonimides et sulfonates i.e. PET-Am et TFSA-Am est imputable, d'une part, à l'asymétrie de l'anion de PET-Am

et, d'autre part, à la flexibilité du segment éther. Une forte asymétrie de l'anion augmente le volume libre du liquide et diminue sa viscosité. Le TFSI-Am est lui aussi asymétrique dans le sens où il existe plusieurs orientations spatiales possibles de son groupement  $\text{CF}_3$  [9]. Ces différentes formes coexistent et le même effet d'augmentation du volume libre est observé. D'après ces résultats sur la viscosité, les CLIP les moins visqueux, c'est-à-dire ceux à base de sulfonimidures, TFSI-Am et PET-Am devraient avoir les plus hautes conductivités. La Figure 3.6 montre les conductivités des différents CLIP. Sur la majeure partie de la plage de

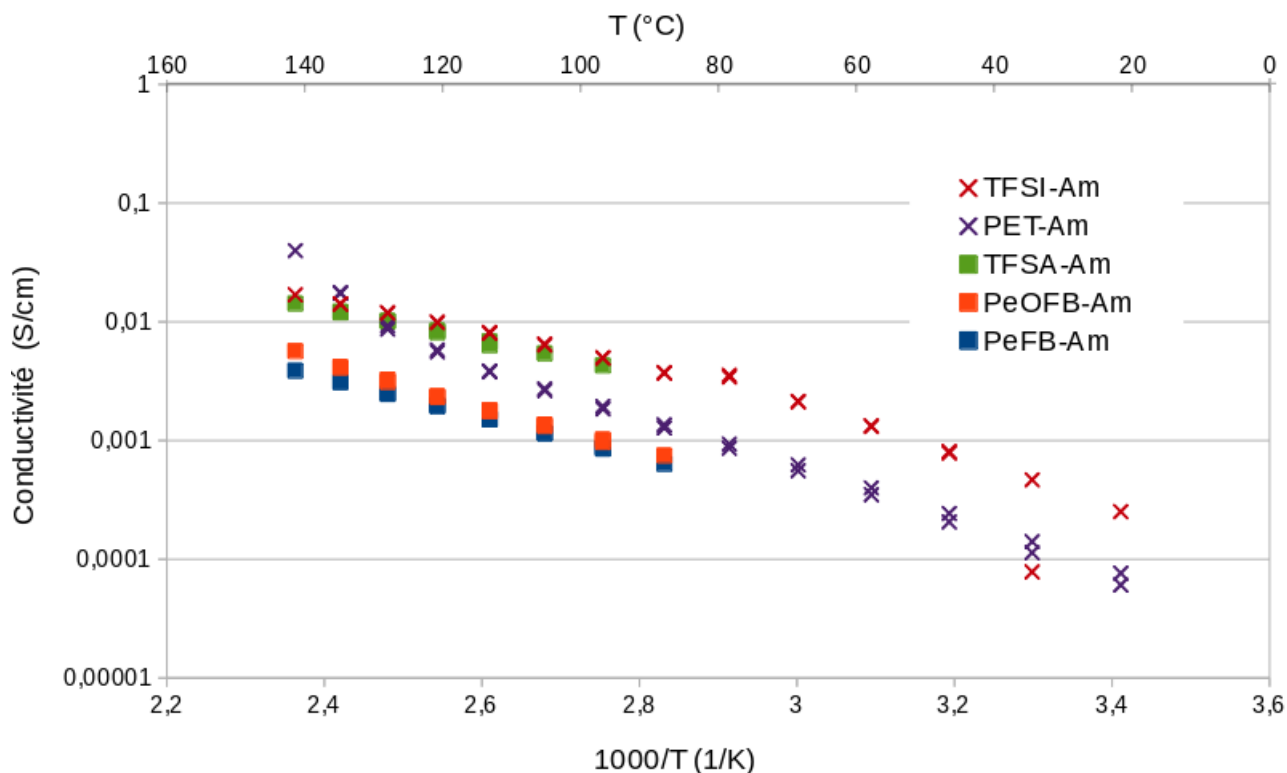


FIGURE 3.6 – Conductivité des CLIP en fonction de la température, en montée et en descente

température, les valeurs de conductivité sont rangées dans l'ordre inverse des viscosités :

- Les CLIP à anion sulfonimidure sont plus conducteurs que ceux à anion sulfonate ;
- L'augmentation de la longueur de chaîne perfluorée diminue la conductivité (TFSA-Am > PeFB-Am et TFSI-Am > PET-Am) ;
- La présence de la liaison éther augmente la conductivité (PeOFB-Am > PeFB-Am).

Moins le CLIP est visqueux plus il est conducteur : ces deux grandeurs sont donc bien liées par le déplacement des ions au sein du CLIP.

Un comportement surprenant est observé pour le PET-Am : à partir de 120°C, sa conductivité croît encore de façon plus rapide que pour les autres températures. Les mesures ont été répétées plusieurs fois et ce phénomène est reproductible. Il est de plus parfaitement réversible. Une des hypothèses serait un changement d'organisation du CLIP, par exemple une inversion des micelles.

On observe un phénomène de surfusion pour le TFSI-Am : sa conductivité à 30°C et 20°C à la descente en température est supérieure à celle à la montée. Ce phénomène n'est pas observé chez les CLIP sulfoniques. Les mesures en conductivité se faisant par paliers de température de 3 heures, on en conclut que les CLIP sulfoniques cristallisent plus rapidement que les CLIP

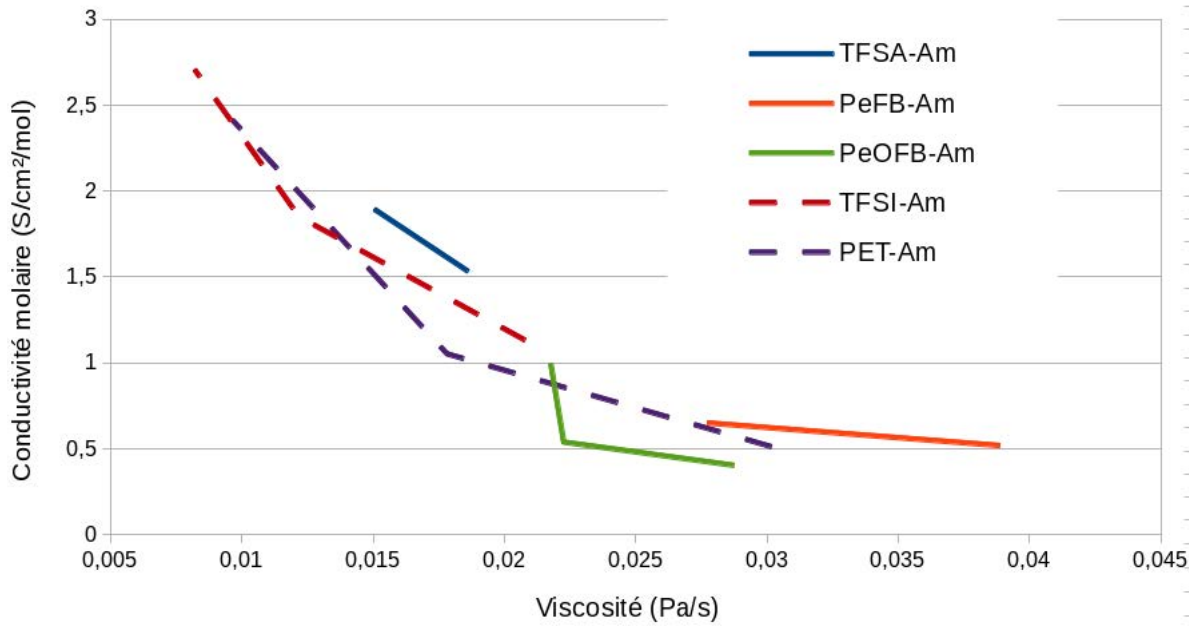


FIGURE 3.7 – Conductivité des CLIP en fonction de leur viscosité

sulfonimidures, pour une même longueur de chaîne perfluorée. La Figure 3.7 présente les conductivités molaires des CLIP en fonction de leur viscosité. La conductivité molaire  $\Lambda_m$  est calculée d'après la formule :

$$\Lambda_m = \sigma \cdot \frac{M}{\rho}$$

Où  $\sigma$  est la conductivité mesurée en S/cm,  $M$  est la masse molaire en g/mol et  $\rho$  la masse volumique en g/cm<sup>3</sup>. La masse volumique utilisée est celle mesurée dans la table 3.2 à la page 72, en supposant que sa variation avec la température est négligeable.

À faible viscosité, les CLIP à base de sulfonimidures sont ceux qui conduisent le mieux. Toutefois, à viscosité plus élevée, le TFSA-Am conduit mieux que ces CLIP. Il est probablement avantagé par la plus petite taille de son anion. À même viscosité, le PeFB-Am conduit plus que le PeOFB-Am, ce qui est l'inverse de ce que l'on observe en température. La plus petite taille de l'anion doit là aussi jouer en la faveur du PeFB-Am.

Les CLIP à base d'anions sulfonimidure semblent donc à privilégier pour augmenter la conductivité des membranes de Nafion. Le PeOFB-Am a lui aussi une conductivité élevée, très proche de celle du TFSI-Am, mais il conduit sur une plus faible plage de température. Toutefois, ce défaut n'est pas rédhibitoire pour une utilisation en HT-PEMFC.

### 3.3 Étude des membranes Nafion + CLIP

Le but de la synthèse et de l'étude de ces CLIP est de les ajouter à du Nafion pour obtenir des membranes utilisables en HT-PEMFC. Les performances d'une membrane polymère imprégnée de CLIP sont dépendantes des interactions entre le CLIP et la structure de la matrice polymère [10, 11]. Nous cherchons donc à remonter à ces interactions en étudiant les propriétés thermomécaniques et les conductivités de membranes contenant les CLIP que nous avons synthétisés. Comme pour le TFSA-Am au deuxième chapitre, les CLIP ont été incorporés à des membranes de Nafion neutralisé.

#### 3.3.1 Synthèse des membranes

Avant l'élaboration des membranes à proprement parler, le Nafion est neutralisé par le 2-aminopentane, comme dans le chapitre 2. Le Nafion neutralisé ainsi obtenu est noté Nafion-Am. L'intérêt d'utiliser du Nafion-Am plutôt que le Nafion acide est que tout d'abord l'échange entre le proton du Nafion acide et l'ammonium du CLIP libère un superacide moléculaire beaucoup plus volatile et agressif que le CLIP. D'autre part le Nafion-Am résiste mieux aux hautes températures et améliore les interactions entre la matrice ionomère et le CLIP.

Les membranes de Nafion-Am + CLIP ont été préparées par coulée-évaporation, c'est-à-dire que les CLIP et le polymère ont été mélangés et dissouts dans un solvant commun, coulés dans une boîte de Pétri avant d'évaporer le solvant. L'autre méthode possible était celle du gonflement, où le Nafion est déjà sous forme de membrane et est immergé dans le CLIP liquide. Des résultats obtenus précédemment nous ont conduit à choisir la méthode de coulée-évaporation plutôt que le gonflement [12] :

- Elle permet de mieux contrôler la quantité de CLIP contenue dans la membrane ;
- Les chaînes perfluorées de la matrice Nafion-Am semblent être plus organisées ;
- La membrane a de meilleures propriétés thermomécaniques à  $T > 150^{\circ}\text{C}$  ;
- La diffusion de l'eau est plus lente ;
- La perméabilité aux gaz est plus faible ;
- Et surtout la conductivité est la même.

Les membranes sont caractérisées par la nature et la quantité de CLIP qu'elles contiennent. Le pourcentage de CLIP est exprimé ainsi :

$$\%_{CLIP} = \frac{m_{CLIP}}{m_{CLIP} + m_{Nafion-Am}}$$

Puisque le CLIP et le Nafion-Am mélangés au départ sont les seuls composants de la membrane.

#### 3.3.2 Propriétés thermomécaniques

L'étude des propriétés thermomécaniques des membranes permet de prévoir leur comportement dans les conditions d'utilisation en HT-PEMFC. Pour interpréter les résultats, il est connu que le Nafion est une membrane nanostructurée à nanoséparation de phase. Ses chaînes latérales hydrophiles ioniques sont séparées des chaînes PTFE hydrophobes du squelette. Des relaxations spécifiques aux chaînes du polymère sont observées [13, 14] :

- Relaxation  $\gamma$  (à  $-100^{\circ}\text{C}$ ) correspondant aux vibrations et rotations des groupements  $\text{CF}_2$  des chaînes
- Relaxation  $\beta$  (à  $-20^{\circ}\text{C}$ ) correspondant au mouvement des chaînes du squelette polymère et des chaînes éther latérales

-Relaxation  $\alpha$  (à 100°C) correspondant aux interactions entre les groupements ioniques

### Influence de la nature du CLIP

Les propriétés thermomécaniques des Nafion + CLIP ont été déterminées par DMA. On s'intéresse tout d'abord aux effets de la structure du CLIP sur le Nafion-Am. Les figures 3.8 a et b représentent le module de conservation et la  $\tan\delta$  des membranes Nafion-Am + CLIP sulfoniques respectivement.

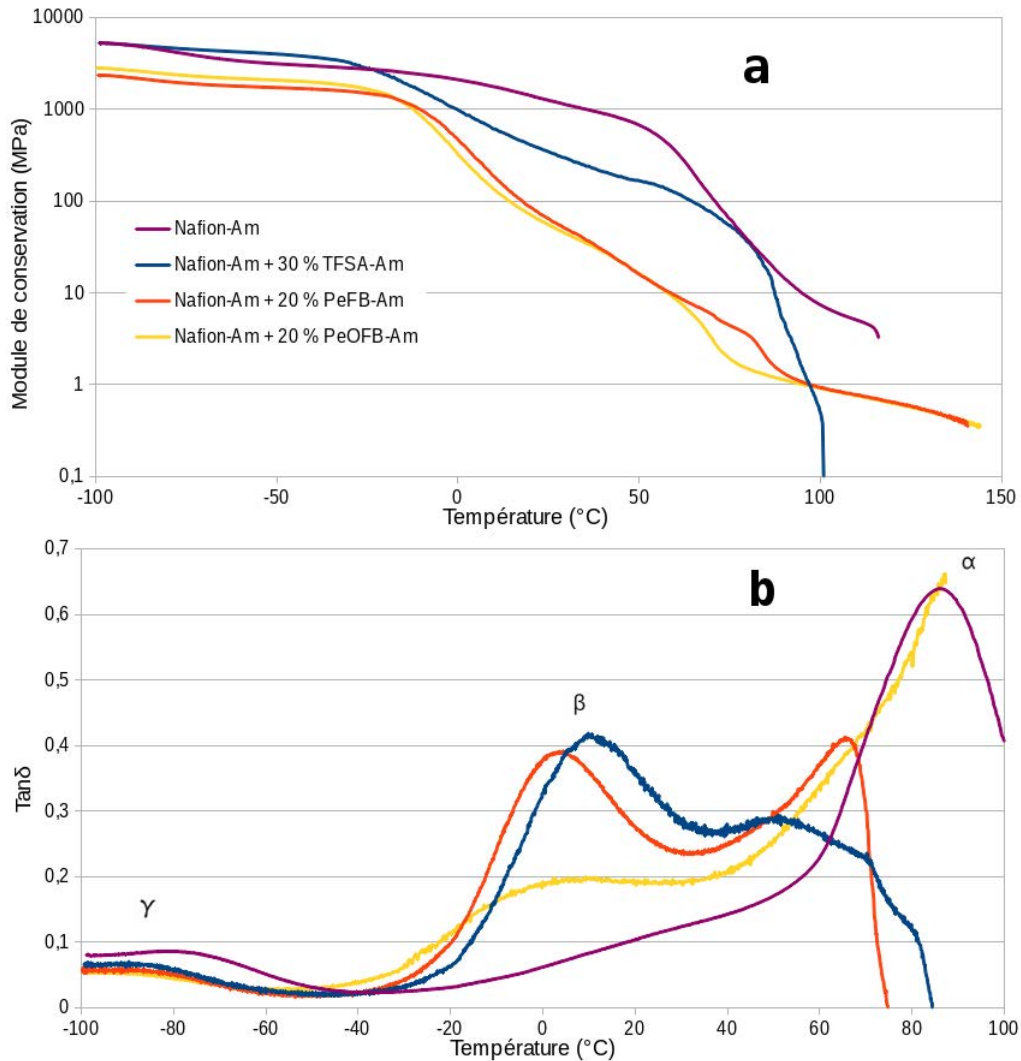


FIGURE 3.8 – a) Module de conservation et b)  $\tan\delta$  des membranes Nafion-Am + CLIP sulfoniques en fonction de la température et de la nature du liquide ionique

Pour les membranes Nafion-Am + CLIP, l'effet plastifiant apparaît à partir de -100°C, mais il est beaucoup plus prononcé à partir de -20°C. Cela correspond à la relaxation  $\beta$  du Nafion. La relaxation  $\beta$  concerne les chaînes perfluorées du squelette polymère et les chaînes latérales. Il a été démontré [12] que les CLIP sulfoniques à courte chaîne perfluorée s'organisent plutôt dans les domaines ioniques du Nafion neutralisé, tandis que ceux à chaîne plus longue s'organisent dans les domaines hydrophobes du Nafion neutralisé, perpendiculairement au squelette

polymère et parallèlement aux chaînes latérales. Cette organisation fait qu'en dessous de  $T_\beta$  le Nafion-Am + CLIP est plus rigide, tandis qu'au delà les chaînes perfluorées sont fortement plastifiées. Dans le cas particulier du TFSA-Am, celui-ci renforce dans un premier temps la membrane, puis le module  $E'$  s'effondre vers 100°C. Ceci est dû à la cristallinité du CLIP et ne se retrouve pas chez les autres CLIP à base d'anion sulfonates (les membranes supportent une température plus élevée).

Sur l'ensemble de la courbe du module de stockage, on observe deux chutes du module pour tous les Nafion-Am + CLIP mais différentes en fonction de la nature du CLIP. Pour toutes les membranes Nafion-Am + CLIP, il y a une chute proche de -20°C, probablement due à un changement d'organisation des CLIP dans le polymère à partir de cette température.

Sur la Figure 3.8b, la relaxation  $\gamma$  des membranes Nafion-Am + CLIP est différente de celle du Nafion neutralisé. La  $T_\gamma$  des Nafion-Am + CLIP est inférieure d'environ 10°C, montrant la plastification des membranes même à basse température. En ce qui concerne les relaxation  $\beta$ , les pics sont différents pour toutes les membranes. Le pic de la membrane Nafion-Am est large et peu intense, alors que pour les membranes Nafion-Am + CLIP, les pics sont plus fins, plus intenses et situés à des températures plus basses. Les pics de Nafion-Am + PeFB-Am et PeOFB-Am sont les plus étroits et intenses des trois. Les CLIP du type de TFSA-Am s'organisent dans la zone ionique du Nafion-Am [12]. Leur présence a donc un faible impact sur la chaîne PTFE. Toutefois, lorsque la chaîne perfluorée du CLIP s'allonge, il s'insère dans la structure hélicoïdale du Nafion entre deux chaînes latérales. Cela explique une relaxation des chaînes PTFE à plus basse température. De plus l'intensité plus forte du pic témoigne d'une population plus importante à relaxer dans ce domaine de température. La  $T_\beta$  est plus élevée pour PeFB-Am par rapport PeOFB-Am montre que la relaxation demande plus d'énergie lorsque la chaîne ne contient pas de liaison éther.

La température de relaxation  $\alpha$  diminue lorsque la longueur de la chaîne perfluorée du CLIP augmente. Au final, les résultats sont en accord avec ceux déjà observés pour d'autres CLIP sulfoniques insérés dans une matrice de Nafion neutralisé.



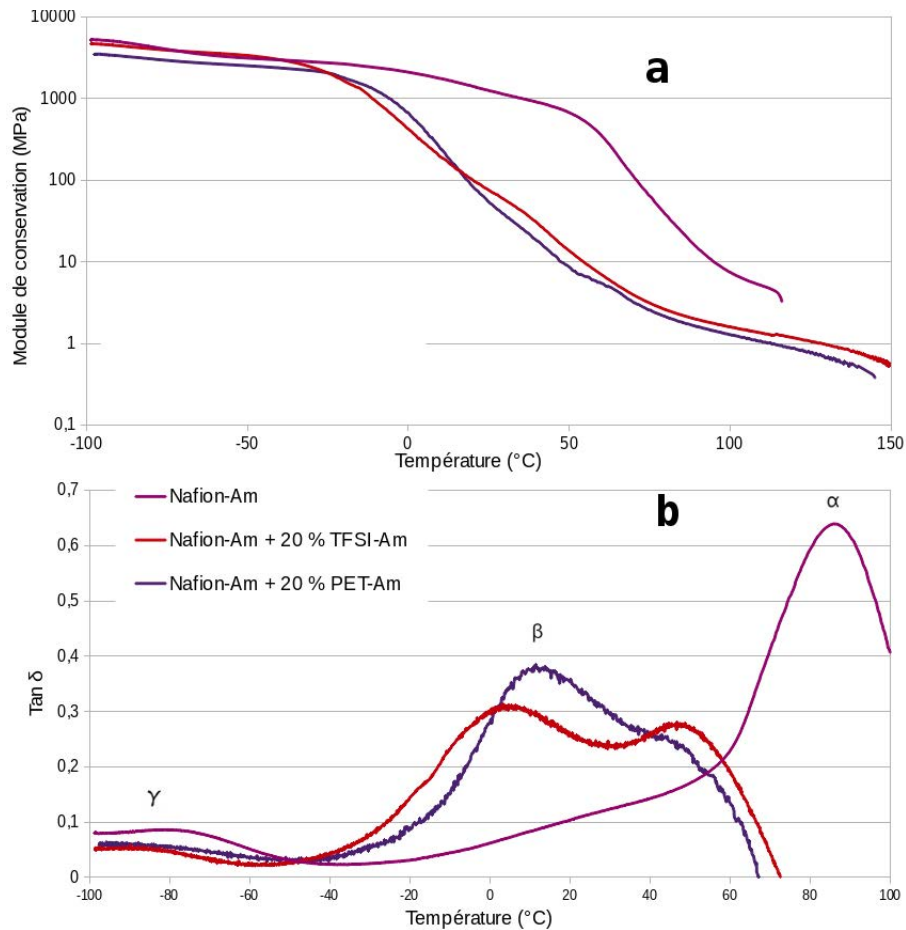


FIGURE 3.9 – a) Module de conservation et b)  $\tan \delta$  des membranes Nafion-Am + CLIP sulfonimides en fonction de la température et de la nature du liquide ionique

La Figure 3.9 représente les courbes de module de conservation  $E'$  et de  $\tan \delta$  des membranes Nafion-Am + CLIP sulfonimides.

Comme pour les CLIP sulfoniques on remarque une chute du module de conservation à partir de  $-20^\circ\text{C}$ . De façon surprenante, les modules de conservation des membranes + CLIP sont très proches sur toute la plage de température, malgré la différence de longueur de chaîne perfluorée des deux molécules.

Sur la courbe de  $\tan \delta$ , on observe tout d'abord que la relaxation  $\gamma$  est modifiée par la présence des CLIP sulfonimides de façon semblable à celle des CLIP sulfoniques. La température de relaxation est légèrement plus faible, montrant la plastification de la membrane même à basse température.

La relaxation  $\beta$  est elle aussi affectée par la présence des CLIP sulfonimides comme avec les CLIP sulfoniques. Le pic de la relaxation devient moins large et plus intense, avec une  $T_\beta$  plus élevée pour une chaîne perfluorée plus longue.

De même, la relaxation  $\alpha$  diminue avec la présence de CLIP sulfonimides. La différence de  $T_\alpha$  est faible (de l'ordre de quelques  $^\circ\text{C}$ ) entre les deux CLIP mais elle montre l'influence de la longueur de chaîne perfluorée.

Au final, les CLIP sulfonimidures semblent avoir la même influence sur le Nafion-Am que les CLIP sulfoniques. Malgré des faibles modules de conservation au-delà de  $100^\circ\text{C}$ , ces membranes peuvent être utilisées en HT-PEMFC.

### Cristallisation des CLIP

Les courbes de DSC permettent de visualiser le comportement du CLIP au sein de la membrane en fonction de la température. La Figure 3.10 montre les courbes de DSC de membranes préparées avec différents pourcentages massique de PeFB-Am. Les courbes de DSC ont une

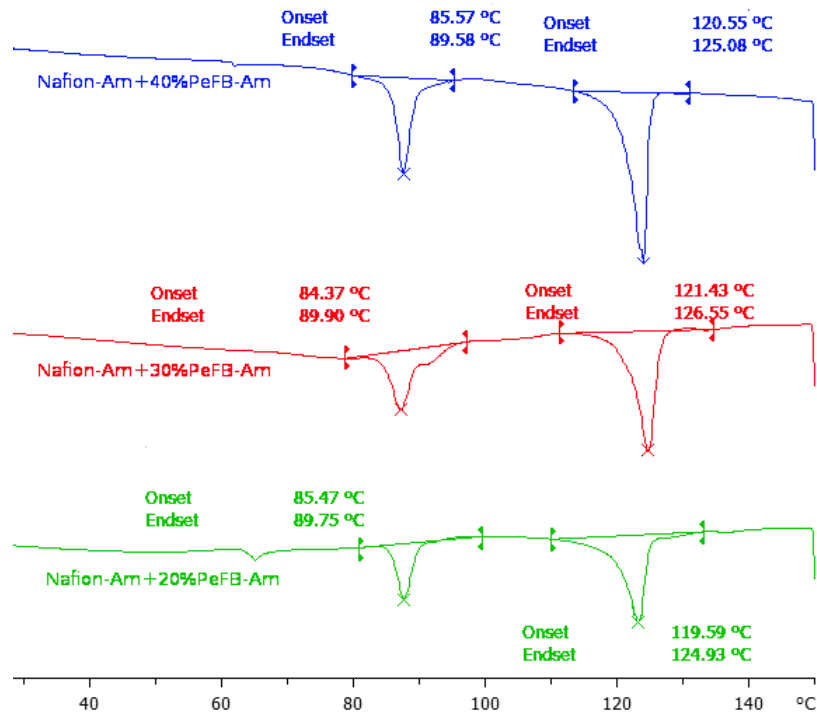


FIGURE 3.10 – Thermogrammes DSC de membranes Nafion-Am + PeFB-Am de 7 mois. Les pourcentages indiqués sont ceux des membranes initiales

allure semblable à celle du CLIP pur, avec un pic vers 90°C et un autre vers 120°C. Le changement de phase du CLIP avant sa  $T_f$  a toujours lieu, malgré le fait qu'il soit confiné dans la matrice de Nafion-Am. Comme pour le TFSA-Am, le PeFB-Am est présent dans la membrane dans deux phases, l'une amorphe et l'autre cristalline.

### 3.3.3 Conductivité des membranes

La conductivité des CLIP et des électrolytes polymères dépend de leur capacité d'échange ionique (CEI), qui est la quantité de protons en moles par kilogramme d'électrolyte sec. Puisque les membranes sont faites de Nafion-Am et de CLIP, la CEI totale est calculée à partir des CEI des deux éléments selon la formule :

$$CEI_{membrane} = X_{CLIP}.CEI_{CLIP} + (1 - X_{CLIP}).CEI_{Nafion}$$

Où  $X_{CLIP}$  est la fraction massique de CLIP dans la membrane.

Le Nafion 117 a une masse équivalente (equivalent weight EW) de 1100 g.méq<sup>-1</sup>. En y ajoutant la masse molaire du 2-aminopentane (87 g.mol<sup>-1</sup>), la masse équivalente du Nafion-Am est de

1187 g.méq<sup>-1</sup>. Pour rappel, le lien entre EW et CEI est le suivant :

$$CEI = \frac{1000}{EW}$$

Ce qui donne une CEI d'environ 0,84 mol H<sup>+</sup>/kg pour le Nafion-Am. À partir de cette valeur, il est possible de calculer  $\lambda$ , le nombre de molécules de CLIP dans la membrane par groupement sulfonique.

Les CEI des CLIP et des différentes membranes ainsi que leur  $\lambda$  sont rassemblées dans la table 3.3.

<i>Espèce</i>	<i>CEI (mol H<sup>+</sup>/kg)</i>	$\lambda$
<b>TFSA-Am</b>	4,22	/
Nafion-Am+30%TFSA-Am	1,86	2,15
<b>PeFB-Am</b>	2,58	/
Nafion-Am+20%PeFB-Am	1,19	0,77
Nafion-Am+30%PeFB-Am	1,36	1,31
Nafion-Am+40%PeFB-Am	1,54	2,04
<b>PeOFB-Am</b>	2,48	/
Nafion-Am+20%PeOFB-Am	1,17	0,74
<b>TFSI-Am</b>	2,72	/
Nafion-Am+20%TFSI-Am	1,22	0,81
<b>PET-Am</b>	1,87	/
Nafion-Am+20%PET-Am	1,05	0,56

TABLE 3.3 – CEI des CLIP et CEI et  $\lambda$  des membranes Nafion-Am + CLIP

Les conductivités des CLIP et des membranes Nafion-Am + CLIP sont représentées sur la Figure 3.11.

L'ensemble des conductivités des CLIP est supérieur à celles de l'ensemble des membranes, ce qui signifie que la conductivité des CLIP est drastiquement réduite par l'incorporation au sein de la structure de Nafion-Am. Cela peut s'expliquer par la dilution du CLIP dans la matrice ionomère du Nafion et par son confinement dans le ionomère. L'ordre des conductivités pour les membranes Nafion-Am + CLIP est cohérent avec celui des  $\lambda$ . La membrane avec le  $\lambda$  le plus élevé est celle de Nafion-Am + 30% TFSA-Am, puis vient celui du Nafion-Am + 20% TFSI-Am. Les autres membranes présentent des conductivités semblables, liées à leurs CEI proches. Il est toutefois surprenant que la conductivité du Nafion-Am + 20% PeOFB-Am soit inférieure à la plus haute température à celles de 20% PET-Am alors que son  $\lambda$  est supérieur.

La Figure 3.12 montre les conductivités des différentes membranes à base de Nafion-Am + PeFB-Am. On remarque que conformément aux résultats obtenus précédemment [12], la conductivité de la membrane à 40% en CLIP augmente peu par rapport à celle à 30%. À partir de 30%, les agrégats de CLIP cristallins, ayant déjà rempli la zone ionique du Nafion, se mettent dans la phase amorphe du Nafion sous forme de micelles inverses. Ces micelles ne contribuent pas à la conductivité, d'où les valeurs proches pour les deux membranes. De même, la faible conductivité de la membrane à 40% en CLIP s'explique par la présence de ces agrégats. À basse températures ils gênent la diffusion des espèces chargées. À plus haute température, ils fondent et permettent la percolation du CLIP, ramenant la conductivité aux valeurs observées à 30%.

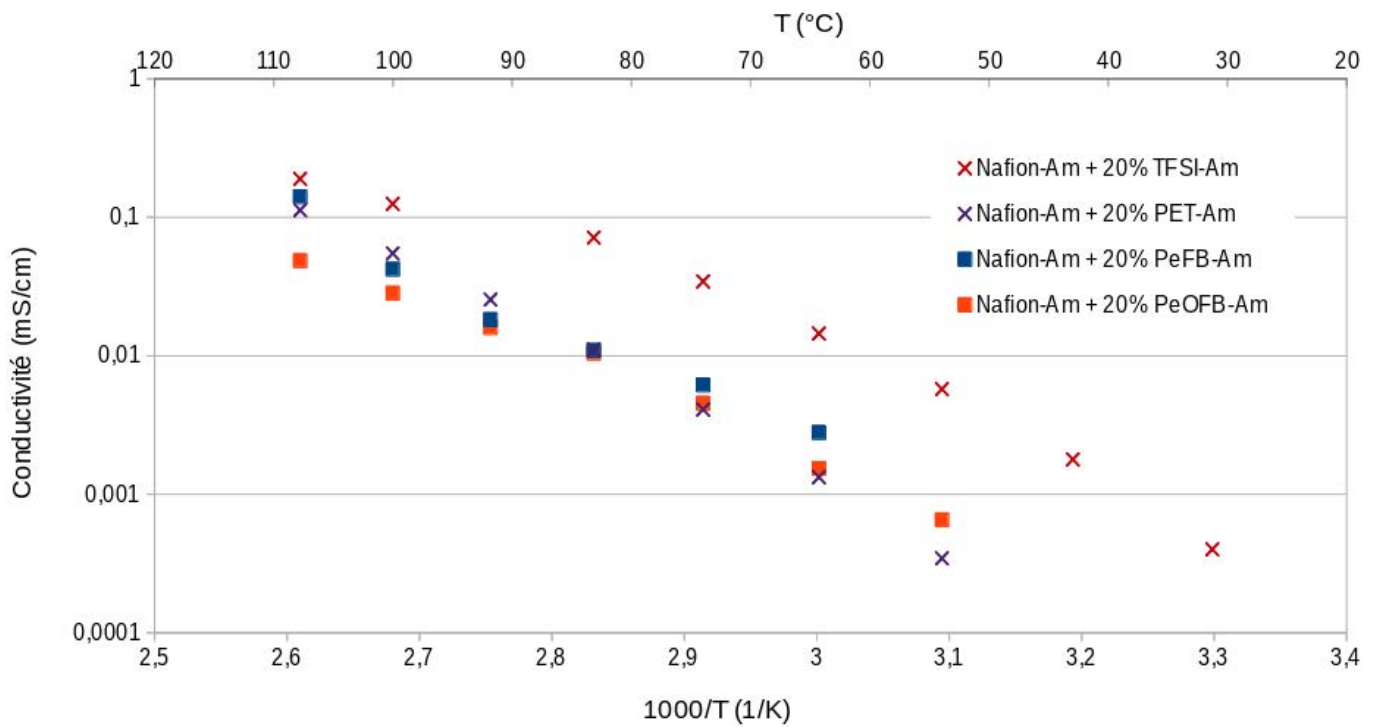


FIGURE 3.11 – Conductivités des CLIP et des membranes Nafion-Am + CLIP

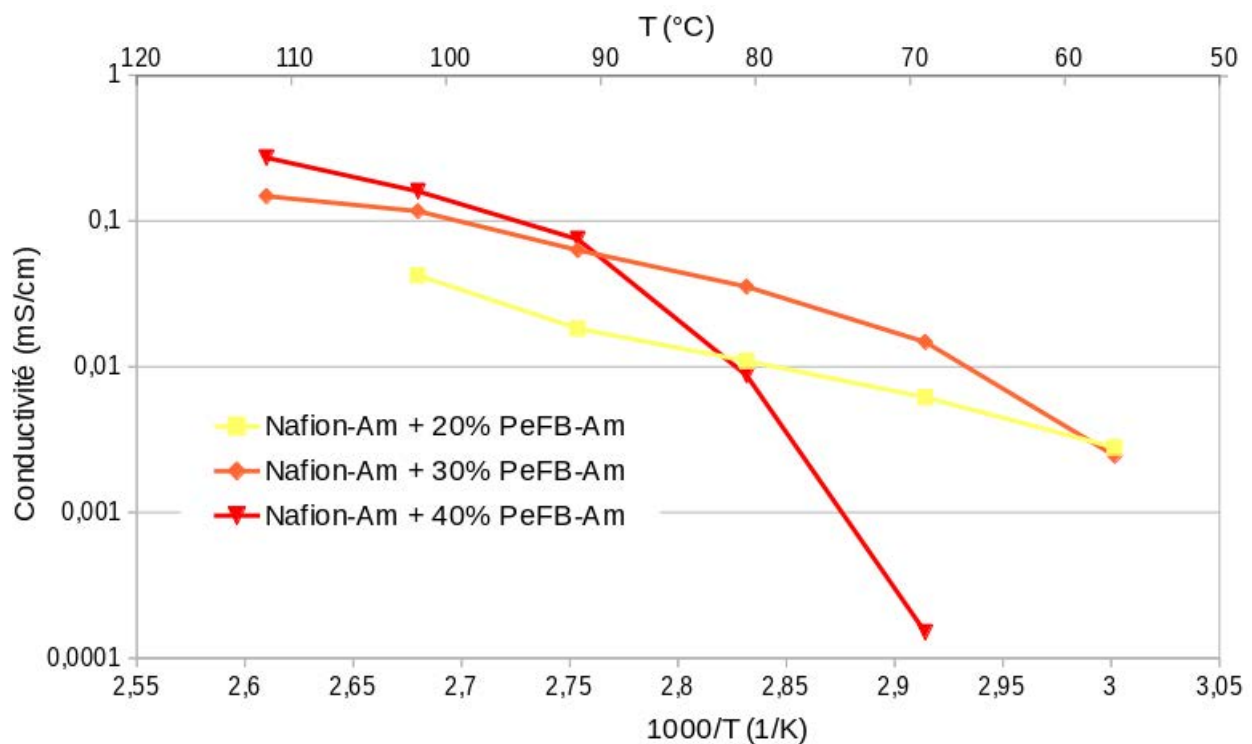


FIGURE 3.12 – Conductivités des membranes Nafion-Am + PeFB-Am à différentes concentrations en CLIP

## 3.4 Conclusion

Les objectifs visés par la synthèse de ces CLIP dérivés du TFSA-Am ont été atteints. Les synthèses des CLIP ont confirmé leur hydrophobie, et ce particulièrement pour les CLIP à anion sulfonimide. Ces derniers ont aussi montré des points de fusion particulièrement bas. La conductivité des nouveaux CLIP à l'état pur (sans mélange avec des polymères) est comparable, voire supérieure dans le cas des sels de sulfonimides, à celle du TFSA-Am.

La synthèse par coulée-évaporation de membranes de Nafion neutralisées contenant ces CLIP à été réalisée. Les propriétés mécaniques de ces membranes semblent montrer que les CLIP s'organisent au sein de la matrice de Nafion conformément aux résultats obtenus précédemment sur les membranes de Nafion neutralisé contenant des CLIP à anion triflate. La nature de l'anion, sulfonique ou sulfonimide, n'influe pas sur cette organisation.

Les mesures de conductivité ont montré l'existence d'agrégats cristallins au sein de la membrane pour au moins un CLIP, avec pour conséquence l'existence d'un optimum de concentration de CLIP au sein de la membrane vis-à-vis des conductivités. Cet optimum se trouve probablement aux environs de 30% en masse de CLIP. Reste que les conductivités des membranes contenant les nouveaux CLIP sont inférieures à celle du Nafion-Am + TFSA-Am (inférieures à 0,1 mS/cm à la plus haute température). Ces résultats sont surprenants compte tenu des conductivités plus élevées que le TFSA-Am des nouveaux CLIP à l'état pur. Ces résultats ayant été obtenus en fin de thèse, ils n'ont pu être vérifiés mais ils le seront dans de futurs travaux pour assurer l'intérêt de ces CLIP.

## Bibliographie

- [1] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorg. Chem.*, 35(5) :1168–1178, 1996.
- [2] V. Di Noto, M. Piga, G. A. Giffin, S. Lavina, E. S. Smotkin, J.-Y. Sanchez, and C. Iojoiu. Influence of anions on proton-conducting membranes based on neutralized nafion 117, triethylammonium methanesulfonate, and triethylammonium perfluorobutanesulfonate. 2. electrical properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(1) :1370–1379, January 2012.
- [3] R. Arnaud, D. Benrabah, and J.-Y. Sanchez. Theoretical study of  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ , and  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CHLi}$  ion pairs. *J. Phys. Chem.*, 100(26) :10882–10891, January 1996.
- [4] P. Judeinstein, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, and B. Ancian. Proton conducting ionic liquid organization as probed by NMR : self-diffusion coefficients and heteronuclear correlations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(12) :3680–3683, March 2008.
- [5] J.-P. Belieres and C. A. Angell. Protic ionic liquids - preparation, characterization, and proton free energy level representation. *J. Phys. Chem. B*, 111(18) :4926–4937, 2007.
- [6] T. L. Greaves, A. Weerawardena, C. Fong, I. Krodkiewska, and C. J. Drummond. Protic ionic liquids solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties. *J. Phys. Chem. B*, 110(45) :22479–22487, November 2006.
- [7] M. Martinez. *Nouvelles membranes conductrices protoniques à l'état anhydre*. PhD thesis, Grenoble INP, 2009.

- [8] Z. G. Asadov, G. A. Akhmedova, A. D. Aga-Zadeh, S. M. Nasibova, I. A. Zarbalieva, A. M. Bagirova, and R. A. Ragimov. Ionic liquid surfactants. *Russ J Gen Chem*, 82(12) :1916–1927, December 2012.
- [9] O. Borodin, W. Gorecki, G. D. Smith, and M. Armand. Molecular dynamics simulation and pulsed-field gradient NMR studies of bis(fluorosulfonyl)imide (FSI) and bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide (TFSI)-based ionic liquids. *J. Phys. Chem. B*, 114(20) :6786–6798, 2010.
- [10] T. Ueki and M. Watanabe. Macromolecules in ionic liquids : Progress, challenges, and opportunities. *Macromolecules*, 41(11) :3739–3749, June 2008.
- [11] M. Martinez, Y. Molmeret, L. Cointeaux, C. Iojoiu, J.-C. Leprêtre, N. El Kissi, P. Judeinstein, and J.-Y. Sanchez. Proton-conducting ionic liquid-based proton exchange membrane fuel cell membranes : The key role of ionomer–ionic liquid interaction. *Journal of Power Sources*, 195(18) :5829–5839, September 2010.
- [12] R. Sood. *Electrolytes polymère nano-structurés à base de liquides ioniques pour les piles à combustible hautes températures*. PhD thesis, Université de Grenoble, December 2012.
- [13] I. M. Hodge and A. Eisenberg. Dielectric and mechanical relaxations in a nafion precursor. *Macromolecules*, 11(2) :289–293, March 1978.
- [14] V. Di Noto, E. Negro, J.-Y. Sanchez, and C. Iojoiu. Structure-relaxation interplay of a new nanostructured membrane based on tetraethylammonium trifluoromethanesulfonate ionic liquid and neutralized nafion 117 for high-temperature fuel cells. *Journal of the American Chemical Society*, 132(7) :2183–2195, February 2010.

# Chapitre 4

## Membranes poreuses contenant des CLIP

### Sommaire

---

4.1	Introduction . . . . .	86
4.2	Préparation des membranes avec les CLIP . . . . .	87
4.3	DMA . . . . .	88
4.4	Conductivité . . . . .	91
4.5	Conclusion . . . . .	95
	Bibliographie . . . . .	96

---

## 4.1 Introduction

Dans les chapitres précédents, il est apparu que l'ajout de conducteurs liquides ioniques protiques au Nafion-Am permet d'obtenir des membranes conductrices ioniques utilisables en HT-PEMFC, avec de bonnes performances. Toutefois la tenue mécanique des membranes Nafion-Am + CLIP est faible à cause du caractère plastifiant des CLIP. Pour éviter ce problème, il faudrait utiliser une matrice polymère avec des propriétés mécaniques déjà très élevées lorsqu'elle ne contient pas de CLIP. Nous nous tournons dans ce chapitre vers les membranes macroporeuses à base de polymères Hautes Performances (HP), pour remplir leur porosité avec nos CLIP. Le but est d'obtenir un système où la conductivité protonique sera fournie par le CLIP inséré dans les pores, tandis que la matrice polymère assurera la tenue mécanique. Pour que le CLIP remplisse au maximum la porosité, il est souhaitable d'avoir une bonne mouillabilité des pores. En même temps, il faut éviter d'avoir une trop forte affinité entre le CLIP et le polymère, sinon le CLIP gonfle la matrice polymère, ce qui fait chuter les propriétés mécaniques. Si l'affinité est suffisamment importante, cela peut aller jusqu'à la dissolution du polymère. Trois types de membranes sont sélectionnés : le polyfluorure de vinylidène (PVdF) qui n'est pas réellement un polymère HP, une matrimide (MAT) et une polysulfone fluorée (PIF). Leurs structures sont représentées dans la Figure 4.1.

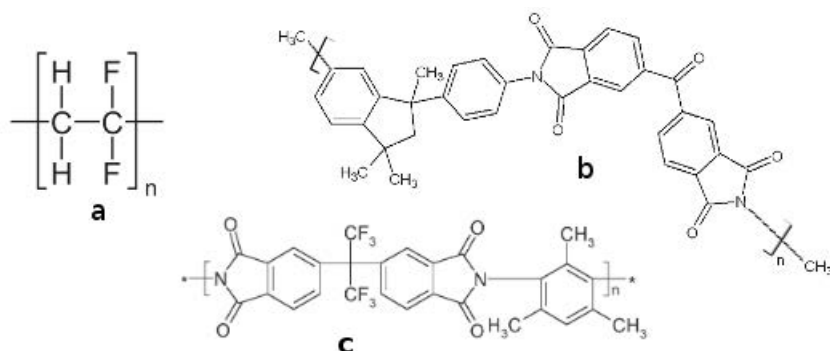


FIGURE 4.1 – Polymères utilisés pour synthétiser les membranes poreuses a) PVdF b) MAT c) PIF

Les membranes MAT et PIF ont été préparées au laboratoire PBS de l'université de Rouen [1]. Le polymère est dissout dans la N-méthyl pyrrolidone avec de la polyvinyl pyrrolidone (PVP) comme agent porogène. La solution est coulée puis exposée à un flux d'azote à une humidité contrôlée, faisant précipiter le polymère. L'agent porogène est ensuite enlevé par lavage avec une solution eau/éthanol. Les membranes sont enfin séchées et conservées en boîte à gant. Les membranes PVdF ont été élaborées au LEPMI [2]. Le polymère est dissout dans de la diméthylformamide, puis coulé. Il est ensuite précipité en immergeant la solution dans un bain de non-solvant, ici de l'éthanol ou du propanol. L'utilisation de tels non-solvants plutôt que de l'eau permet de diminuer la formation de peau à la surface de la membrane, phénomène lié au fait que la membrane est coulée sur un support [3]. L'épaisseur de la membrane aussi joue un rôle sur sa porosité.

Le taux de porosité des membranes est calculé à partir de la densité des films poreux et des films denses, d'après la formule :

$$\epsilon = 1 - \frac{d_{poreux}}{d_{dense}}$$



Les densités sont calculées avec un kit de flottation. En mesurant

$m_1$  la masse du kit contenant un volume de liquide ;

$m_2$  la masse du kit contenant un échantillon du polymère ;

$m_3$  la masse du kit contenant un échantillon du polymère et rempli jusqu'au même volume de liquide.

Et connaissant la masse volumique du liquide, on obtient celle du polymère par la formule :

$$\rho_{polymère} = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \times \rho_{liquide}$$

Les caractéristiques des membranes sont présentées dans la table 4.1.

	<b>MAT</b>	<b>PIF</b>	<b>PVdF</b>
<i>Épaisseur (<math>\mu m</math>)</i>	100	90	100
<i>Densité membrane dense (<math>g/cm^3</math>)</i>	1,79	1,43	1,07
<i>Densité membrane poreuse (<math>g/cm^3</math>)</i>	0,43	0,40	0,30
<i>Porosité (%)</i>	76	72	72

TABLE 4.1 – Caractéristiques des membranes poreuses

## 4.2 Préparation des membranes avec les CLIP

Les électrolytes sont préparées en immergeant des échantillons de membranes poreuses dans les CLIP. Pour que le CLIP remplisse bien la membrane, il est essentiel que les pores soient ouverts en surface, traversants et continus. Les échantillons de membranes ont tous été trempés dans les CLIP à 120°C pendant 24 heures (à cette température, tous sont liquides). Les échantillons sont pesés avant et après immersion pour déterminer la prise en CLIP. Cette prise peut être exprimée en masse ou en volume ; ce rapport est exprimé en pourcentage et est calculé selon la formule suivante :

$$\%V_{CLIP} = 100 \times \frac{V_{CLIP}}{V_{membrane} + V_{CLIP}}$$

CLIP	<b>TFSA-Am</b>		<b>PeFB-Am</b>		<b>PeOFB-Am</b>		<b>TFSI-Am</b>		<b>PET-Am</b>	
	$\%_m$	$\%_V$	$\%_m$	$\%_V$	$\%_m$	$\%_V$	$\%_m$	$\%_V$	$\%_m$	$\%_V$
<i>PVdF + CLIP</i>	80,4	58	81,2	55,3	81,0	57,8	73,3	41,8	76,0	41,1
<i>MAT + CLIP</i>	63,4	29,2	72,4	34,7	63,3	28,2	D	D	63,7	21,5
<i>PIF + CLIP</i>	D	D	D	D	78,4	47,6	D	D	76,1	60,1

TABLE 4.2 – Pourcentages massique et volumique de la membrane occupée par les CLIP, après 24h d'immersion à 120°C. "D" indique que le CLIP dissout le polymère

Les valeurs de  $\%V_{CLIP}$  pour les différents mélanges membranes + CLIP sont répertoriés dans la table 4.2. Plus  $\%V_{CLIP}$  est proche de la porosité de la membrane, plus la porosité est remplie par le CLIP. Pour certains mélanges membranes + CLIP, il n'est pas possible de calculer la

prise en CLIP car la membrane se dissout, révélant une affinité trop forte du CLIP pour le polymère. De ce point de vue, le PIF est le CLIP le plus fragile car il est dissout par trois des cinq CLIP. En ce qui concerne les couples où le CLIP ne dissout pas la membrane, quel que soit le couple membrane + CLIP considéré, aucune prise en CLIP n'est proche de la porosité. Cela n'empêche pas de les envisager pour l'utilisation en pile à combustible. Dans l'ensemble des CLIP, c'est pour la MAT qu'ils présentent le moins d'affinité, avec les valeurs  $\%V_{CLIP}$  les plus faibles toutes membranes confondues. Cela étant, les CLIP rentrent dans la porosité de la membrane, les mélanges obtenus peuvent donc être testés par la suite.

Les rapports massiques pour les différents mélanges membrane + CLIP sont tous élevés ( $> 60\%$ ) à cause de l'affinité des CLIP pour les membranes et de la plus grande densité des CLIP par rapport aux membranes. La quantité de CLIP qui rentre dans la porosité d'une membrane est liée à sa viscosité : moins le CLIP est visqueux, plus il lui est facile de remplir la porosité. Pour mémoire, la table 4.3 recense les viscosités des CLIP à  $120^\circ\text{C}$ .

	<i>TFSA-Am</i>	<i>PeFB-Am</i>	<i>PeOFB-Am</i>	<i>TFSI-Am</i>	<i>PET-Am</i>
Viscosité ( $Pa.s^{-1}$ )	0.018	0.039	0.022	0.010	0.014

TABLE 4.3 – Viscosité des CLIP à  $120^\circ\text{C}$

On remarque que dans la MAT, le CLIP présent en plus grande quantité est le PeFB-Am. Pourtant, étant le CLIP le plus visqueux à  $120^\circ\text{C}$ , on s'attendait à ce qu'il s'insère difficilement dans les pores et donc qu'il présente un faible  $\%V_{CLIP}$ . De même, le PET-Am, à la viscosité faible, est le moins absorbé. En revanche, dans le PVdF, le plus visqueux de deux CLIP est bien celui qui est le moins absorbé par la membrane. Cela traduit une affinité pour les CLIP très différente entre PVdF et MAT. Le PET-Am, un CLIP que le PIF peut absorber sans être dissout, y est contenu en quantité élevée, par comparaison avec les autres membranes poreuses. Cela montre l'affinité élevée du PIF pour les CLIP, même quand ces derniers ne le solubilisent pas.

Dans les membranes MAT et PVdF + CLIP, les CLIP à anion sulfonimidure sont contenus en moins grande quantité que ceux à anion perfluorosulfonate. Cela s'explique par de plus faibles interactions entre les polymères, PVdF et MAT, et ces CLIP, ou par une plus faible mouillabilité des pores. On remarque également que, dans le cas où les deux CLIP peuvent être contenus dans la membrane, le moins visqueux (le TFSI-Am) est présent en plus grand volume.

### 4.3 DMA

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, la présence de CLIP dans une membrane affecte ses propriétés mécaniques. La tenue mécanique des membranes poreuses MAT contenant les CLIP a été étudiée par DMA. Le module de conservation et la  $\tan\delta$  des membranes sont présentées dans la Figure 4.2. Les résultats sont comparés à ceux de la matrice sans CLIP, ce qui permet d'évaluer l'effet plastifiant de ces derniers. Il est intéressant d'observer que pour toutes les membranes MAT + CLIP, le module de conservation est supérieur à celui de la membrane seule jusqu'à une certaine température. Pour MAT + TFSA-Am, PeFB-Am et PeOFB-Am, la température à laquelle  $E'$  chute pour devenir inférieur à celui de la MAT pure correspond à la  $T_f$  du CLIP. Ainsi, la température de cette même chute pour le PET-Am serait aussi sa  $T_f$  :  $-60^\circ\text{C}$ , ce qui est cohérent avec les résultats obtenus en DSC (où la  $T_f$  n'a pas

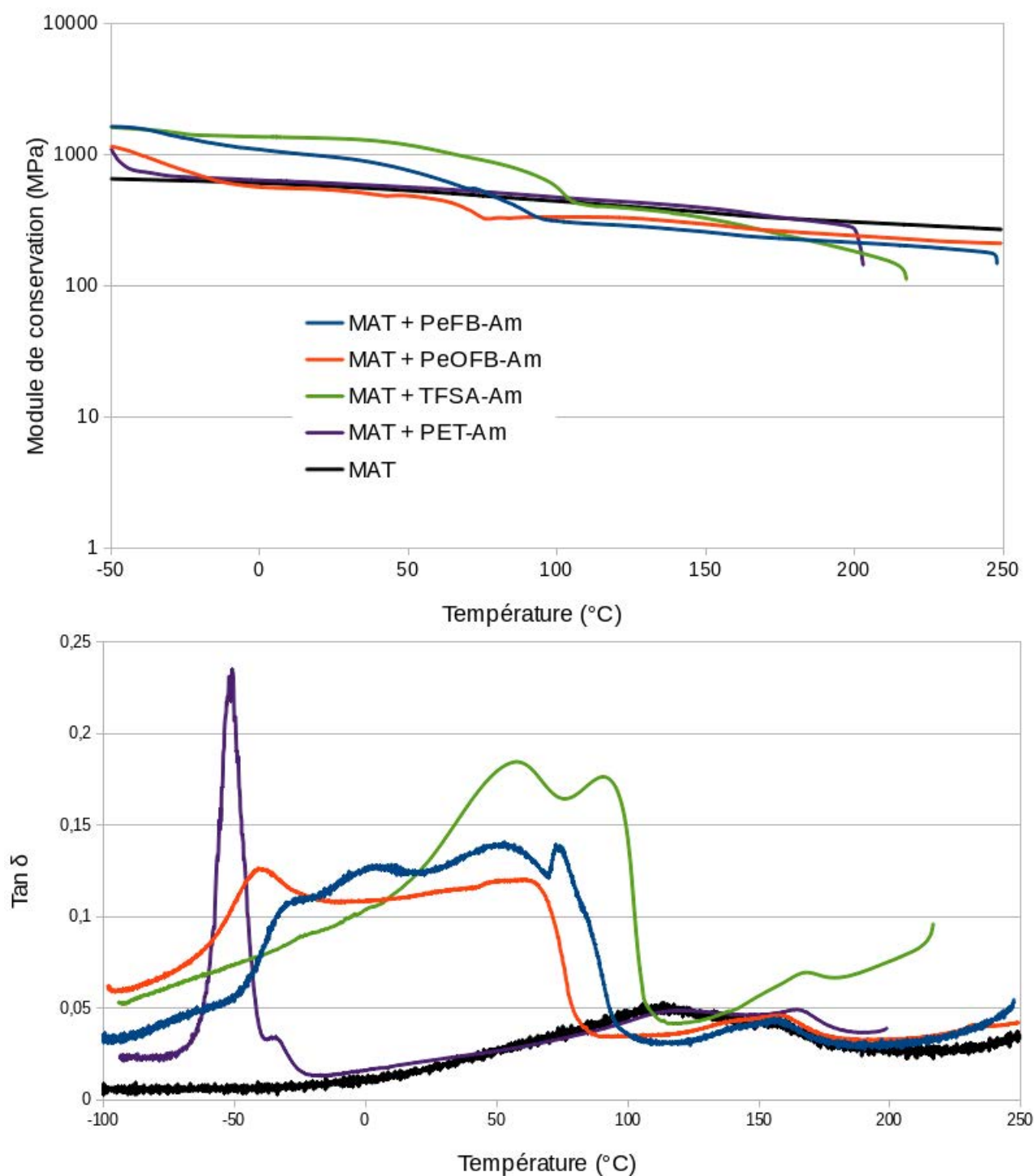


FIGURE 4.2 – DMA des membranes MAT avec et sans liquide ionique a) Module de conservation b)  $\tan \delta$

été observée au-dessus de  $-20^{\circ}\text{C}$ ). Ainsi lorsque les CLIP sont solides, ils contribuent au module de conservation. Mais une fois liquide leur effet est contraire, ils la plastifient. Sauf pour le PET-Am : après la fusion du CLIP, le  $E'$  de MAT + PET-Am devient identique à celui de la MAT pure. Ainsi voit-on que le PET-Am ne plastifie pas la MAT. Ce comportement, qui démontre une faible affinité MAT-CLIP, peut également expliquer la plus faible prise du CLIP par la membrane.

TFSA-Am, PeFB-Am et PeOFB-Am ont un effet plastifiant sur la MAT une fois leur  $T_f$  atteinte, c'est-à-dire une fois le CLIP sous forme liquide dans les pores de la membrane. L'effet plastifiant de ces CLIP augmente avec la température, plus rapidement pour le TFSA-Am que pour PeFB-Am et PeOFB-Am. Des deux, le PeFB-Am est le plus plastifiant : il a davantage d'interactions avec la matrice MAT, ce qui pourrait être lié au fait qu'il est contenu en plus grande quantité dans la membrane.

Avant la fusion des CLIP qui fait passer le module de conservation en-dessous de celui de la MAT pure, MAT + TFSA-Am, PeFB-Am et PeOFB-Am présentent une chute du module plus faible à plus basse température. Il est probable que ces chutes soient liées aux  $T_g$  des CLIP.

Sur le graphe de la  $\tan\delta$  sur la Figure 4.2, on observe un pic qui est probablement lié à la fusion du PET-Am vers  $-60^{\circ}\text{C}$ . Par la suite la courbe se confond avec celle de la MAT pure, montrant l'absence d'interaction PET-Am/MAT. Les autres membranes MAT + CLIP, en revanche présentent des pics entre  $-50$  et  $100^{\circ}\text{C}$ . Ces pics sont moins bien définis que ceux des Nafion®-Am + CLIP du chapitre 3 (voir pages 77 et 79) et étalés sur une large gamme de températures, montrant la complexité des relaxations des membranes MAT + CLIP. Les courbes s'approchent ensuite de celles de la MAT pure. En ajoutant les CLIP aux membranes poreuses, on obtient des mélanges polymère-CLIP pour lesquels un renforcement mécanique est attendu car le CLIP est incompressible. La tenue mécanique de MAT est telle qu'en-dessous de la  $T_g$  du polymère, l'effet du remplissage est négligeable et ne devrait se manifester qu'au-dessus de cette température. Évidemment, en-dessous de la  $T_f$  des CLIP, ces derniers renforcent la membrane poreuse de façon limitée. Si le CLIP a une forte affinité pour le polymère, le remplissage devrait être meilleur, mais le CLIP peut être partiellement dissous dans la partie polymère du séparateur, le plastifier et donc dégrader sa tenue mécanique.

Au final, le fait que les membranes conservent d'aussi bonnes propriétés mécaniques les rend particulièrement intéressantes pour l'utilisation en HT-PEMFC.

## 4.4 Conductivité

Comme les CLIP sont confinés dans les membranes macroporeuses qui ne contribuent pas à la conductivité, la conductivité maximum que pourrait présenter une membrane macroporeuse + CLIP est égale à  $\epsilon \times \sigma_{CLIP}$ , où  $\epsilon$  est la porosité de la membrane. Cependant, le fait que le CLIP soit confiné et que les pores soient tortueux a une influence sur la conductivité. Le CLIP est contenu dans les pores, mais le diamètre de ces derniers peut être variable; ainsi, en fonction de la mouillabilité des pores, le CLIP peut ne pas totalement les remplir, diminuant la percolation du CLIP et donc la conductivité de l'ensemble.

Observons d'abord individuellement chaque type de membrane, pour voir les effets de chaque CLIP. Les conductivités des membranes MAT contenant les CLIP sont présentées dans la Figure 4.3; l'évolution du nombre de MacMullin ( $N_M = \sigma_{CLIP}/\sigma_{membrane+CLIP}$ ) en fonction de la température permet de mieux visualiser l'effet du confinement sur la conductivité. Les membranes ont toutes une conductivité à des températures basses (inférieures à la  $T_f$  des CLIP purs) où les CLIP purs ne conduisent pas. Ceci est la conséquence du confinement des CLIP dans la porosité du MAT; confinement qui réduit leur taux de cristallinité, leur point de fusion et leur confère donc une conductivité. Lorsque la température augmente et atteint la  $T_f$  des CLIP, la conductivité fait un saut, dû au changement de phase des CLIP dans la membrane.

Le CLIP pour lequel le  $N_M$  est le plus faible est le PeFB-Am, quand la température est supérieure à 100°C. C'est également le CLIP qui remplit le plus la porosité de la membrane et qui la plastifie le plus. Ainsi, il est probable que les interactions entre ce CLIP et le polymère procurent à l'ensemble une conductivité aussi élevée que possible. De la même manière, le CLIP dont la conductivité est la plus faible est le PET-Am. Ce CLIP n'a pas une bonne affinité pour le polymère : les pores de plus petite taille restent non remplies, ce qui se traduit par une faible conductivité.

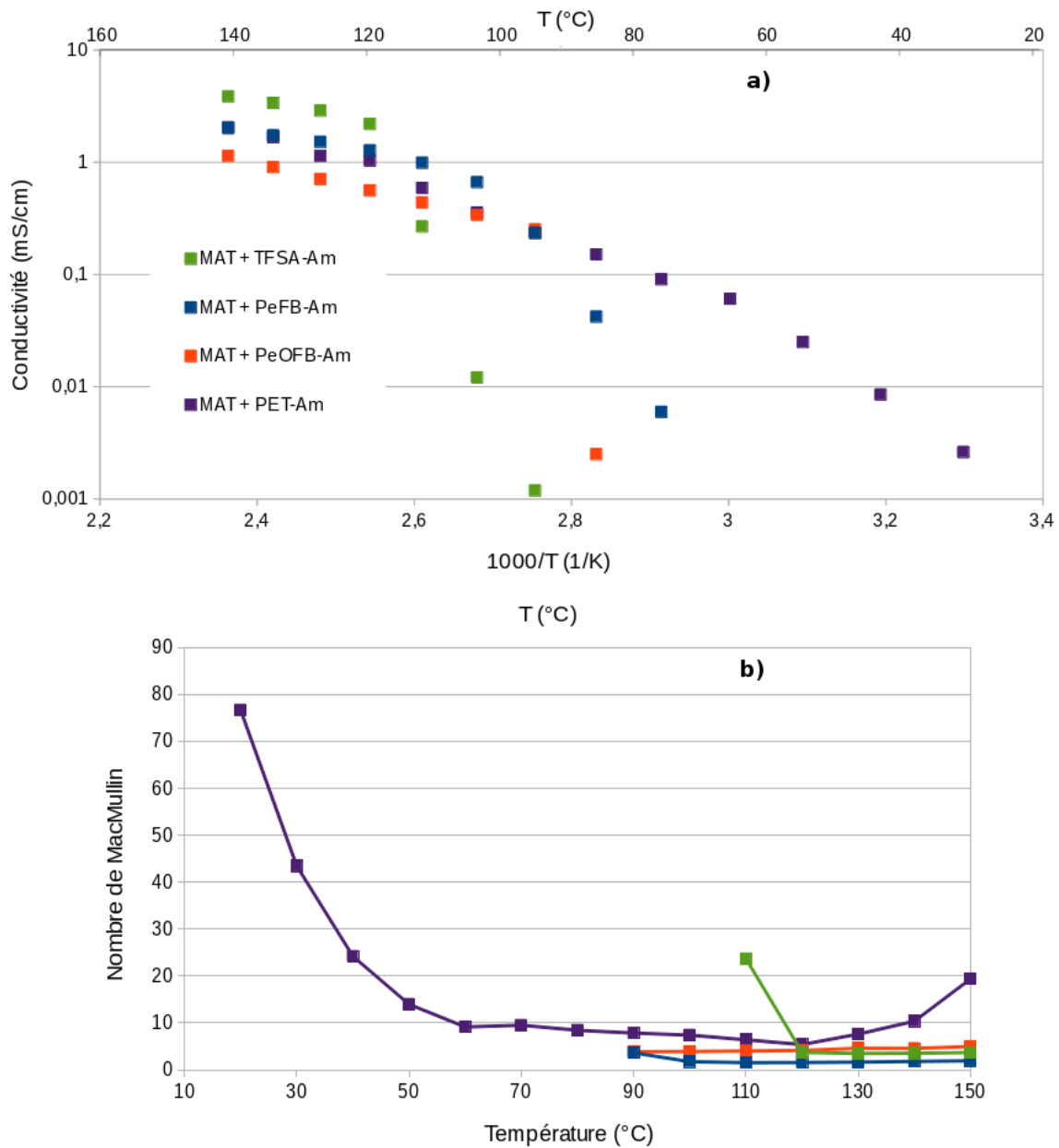


FIGURE 4.3 – a) Conductivité des membranes MAT contenant les CLIP  
b) Nombre de MacMullin en fonction de la température pour les membranes MAT + CLIP

Pour le PET-Am et le PeFB-Am, un minimum de  $N_M$  est observé à une certaine température (respectivement 120°C et 110°C). Pour le PeFB-Am, cette diminution de  $N_M$  entre 90 et 110°C est probablement due au fait qu'il est encore partiellement cristallin à ces températures. L'augmentation de  $N_M$  signifie qu'à ces températures, la conductivité du CLIP augmente mais pas celle du système membrane + CLIP ; cela indique que la percolation du CLIP dans la membrane est maximale avant l'augmentation de  $N_M$ . Quand la température augmente, la conductivité du CLIP seul augmente, non pas celle de la membrane + CLIP, puisque ce dernier ne peut pas remplir plus de pores, d'où l'augmentation de  $N_M$ .

Les valeurs de  $N_M$  sont toutes supérieures à 1 pour ces mélanges MAT + CLIP. Les conductivités des CLIP sont donc limitées par le fait qu'ils se trouvent dans la membrane. En couplant

cela avec le faible remplissage des pores de la membranes par les CLIP vus plus haut, cela signifie que la porosité des MAT est probablement fermée, empêchant le CLIP d'accéder à certains pores, ou tortueuses, ce qui rend son remplissage difficile. Il est possible aussi que sa forme entraîne un confinement du CLIP, inhibant sa conductivité.

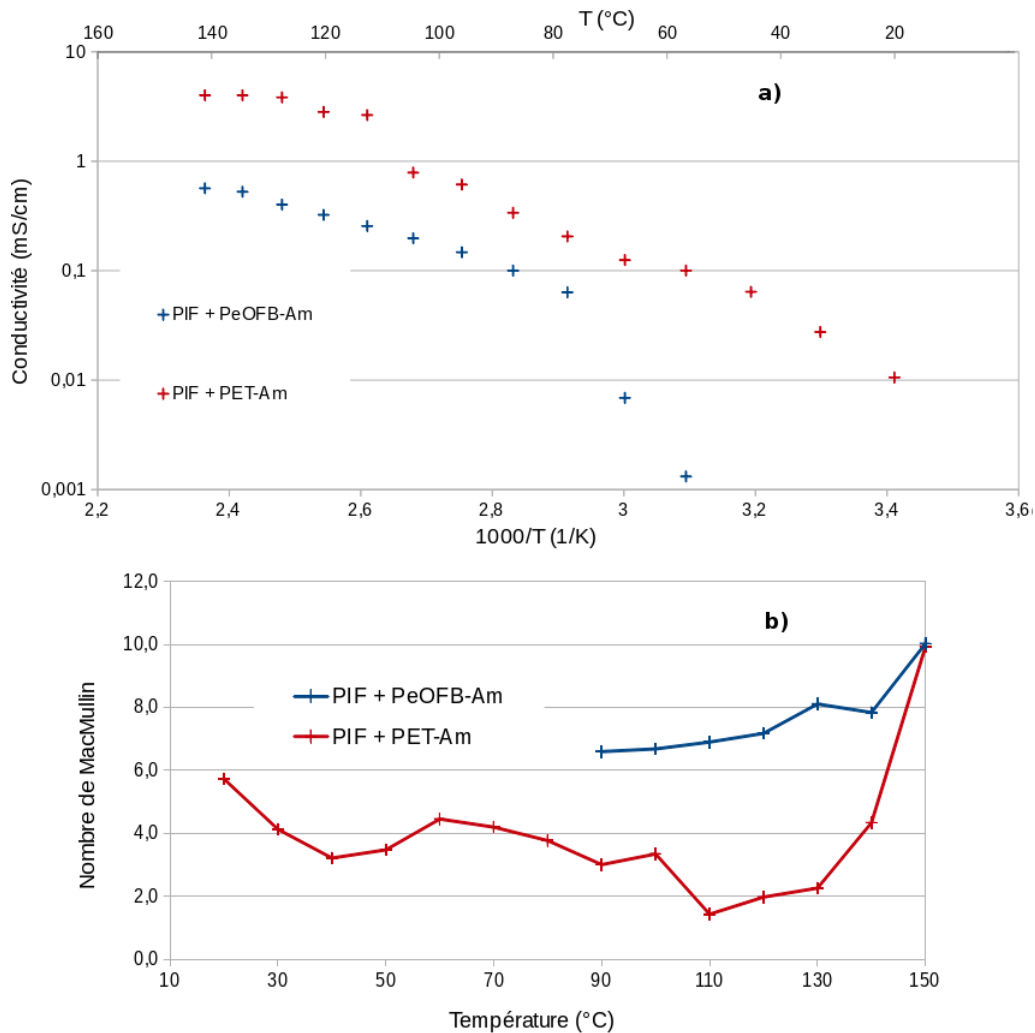


FIGURE 4.4 – a) Conductivité des membranes PIF contenant les CLIP  
b) Nombre de MacMullin en fonction de la température pour les membranes PIF + CLIP

La Figure 4.4 montre les conductivités des membranes PIF + CLIP et les nombres de MacMullin associés. La membrane PIF + PeOFB-Am conduit sur une plus grande plage de température que le CLIP pur : le confinement diminue en effet la cristallinité du CLIP. Le  $N_M$  de PIF + PeOFB-Am augmente avec la température, c'est-à-dire au dessus de la  $T_f$  du CLIP, le confinement du CLIP dans les pores de la membrane causant cette plus faible conductivité du PIF + CLIP. Le  $N_M$  de PIF + PET-Am, lui, diminue globalement avec la température, jusqu'à un certain point où l'on observe un changement de pente. Ce phénomène est à mettre en relation avec le changement de pente de la conductivité du PET-Am pur, observable sur la Figure 4.4. À partir de 110°C environ, la conductivité du PET-Am pur augmente plus rapidement, mais pas celle de PIF + PET-Am, ce qui explique que  $N_M$  augmente aussi. Le fait que

la conductivité de la membrane + CLIP n'augmente pas peut s'expliquer par un changement dans les interactions polymère/CLIP. Le PET-Am se modifie et il est possible qu'il coule hors de la membrane, ou que son affinité pour le polymère augmente jusqu'à causer un effondrement de la porosité.

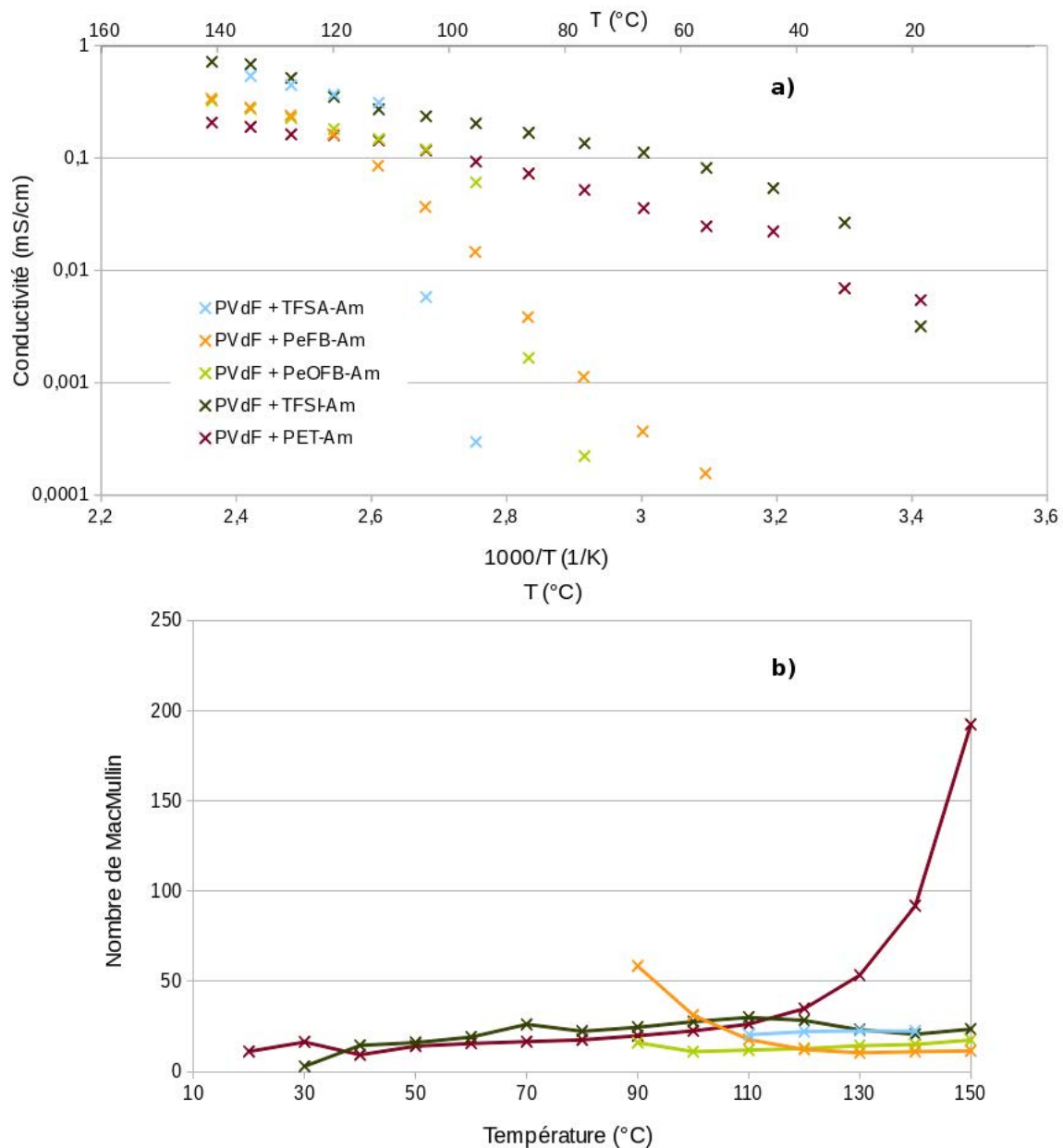


FIGURE 4.5 – a) Conductivité des membranes PVdF contenant les CLIP

b) Nombre de MacMullin en fonction de la température pour les membranes PVdF + CLIP

La Figure 4.5 montre les conductivités des membranes PVdF + CLIP. Les mêmes observations que précédemment se retrouvent :

- Les membranes PVdF + CLIP à anion perfluorosulfonique conduisent sur une plus large gamme de température que les CLIP purs, avec une augmentation plus nette à une  $T$  proche de la  $T_f$  des CLIP ;



- La conductivité de PVdF + TFSA-Am est inférieure à celle de PVdF + PeFB-Am/PeOFB-Am en-dessous de 110°C, mais devient supérieure au-delà de cette température, retrouvant l'ordre de conductivité des CLIP purs ;
- De même, la conductivité de PVdF + TFSI-Am est supérieure à celle de PVdF + PET-Am.

Les valeurs de  $N_M$  pour toutes les membranes PVdF + CLIP sont les plus élevées observées pour toutes les membranes étudiées dans ce chapitre. C'est à mettre en relation avec le remplissage partiel de la porosité de membranes PVdF par les CLIP. Leur affinité pour ce polymère n'est pas très bonne.

On remarque encore un changement du pente dans l'évolution de  $N_M$  à partir de 110°C pour la membrane contenant du PET-Am.

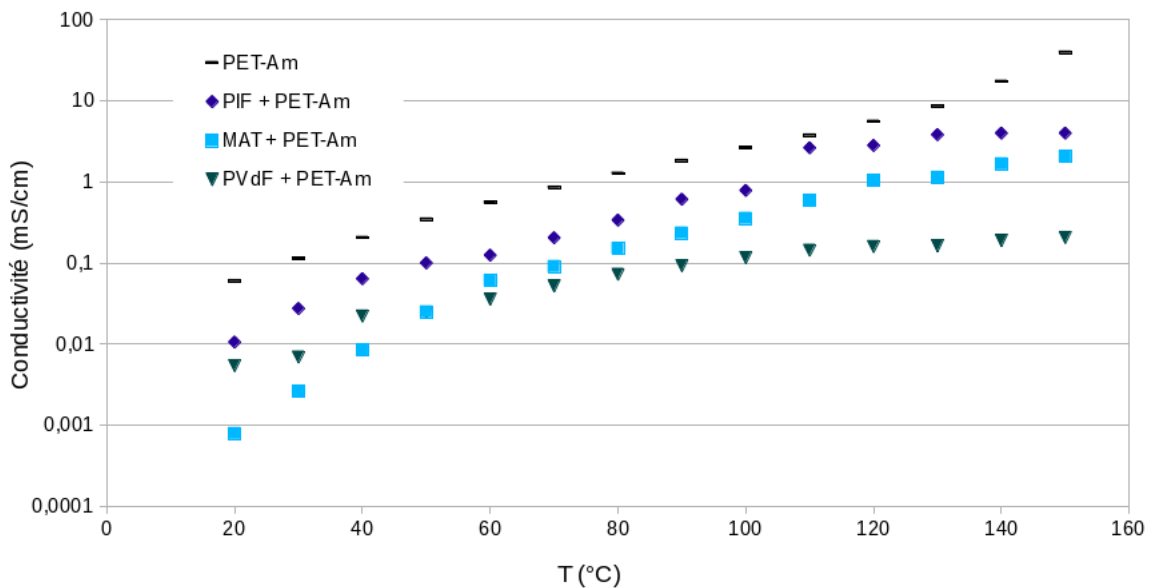


FIGURE 4.6 – Conductivité des membranes poreuses contenant du PET-Am

La Figure 4.6 compare la conductivité des membranes + PET-Am. La conductivité du PVdF + PET-Am est plus faible que celles des autres membranes dès que la température dépasse les 60°C, alors qu'il y a, en proportion, plus de volume de CLIP dans le PIF et moins dans la MAT. C'est probablement un effet de la faible affinité du CLIP pour le PVdF, qui inhibe sa conductivité. Si l'on compare le mélange MAT + PET-Am et le PIF + PET-Am en matière de conductivité, c'est la membrane qui contient le plus de CLIP qui conduit le mieux sur toute la plage de températures et ce, malgré le fait d'être gonflée (rapport volumique > 100). Les interactions entre le PIF et ce CLIP ne sont pas de nature à inhiber sa conductivité.

## 4.5 Conclusion

La première conclusion à tirer de cette étude des membranes macroporeuses contenant des CLIP est celle-ci : certains CLIP ne conviennent pas à cet usage : le TFSI-Am notamment, CLIP vraisemblablement très polaire, qui dissout toutes les membranes sauf le PVdF. Le PIF,

quant à lui, est dissous par trois CLIP sur cinq. Les CLIP semblent avoir beaucoup d'affinité pour le PIF, moins pour le PVdF et encore moins pour la MAT.

La mesure des propriétés mécaniques des membranes MAT contenant les CLIP semble confirmer la faible affinité des CLIP pour ce polymère : les propriétés mécaniques du polymère sont peu affectées par la présence de CLIP. De plus, les membranes MAT + CLIP résistent jusqu'à une température égale ou supérieure à 200°C. L'incorporation de CLIP permettrait donc d'utiliser ces membranes dans les conditions de fonctionnement de HT-PEMFC.

La conductivité des membranes + CLIP est plus faible que celle des CLIP purs. Les membranes PIF + CLIP présentent les conductivités les plus élevées.

Lorsqu'ils sont insérés dans les pores des membranes, les CLIP gagnent une structure moins cristalline, ce qui expliquerait que les CLIP à base d'anions sulfoniques conduisent dès la température ambiante. Toutefois, le comportement de ces mélanges vis-à-vis de la température reste semblable à celui qu'ils ont purs : à partir d'une certaine température la conductivité de la membrane + CLIP sulfonique change de pente.

Les avantages des membranes macroporeuses imprégnées de CLIP tiennent :

- d'une part à la déconnexion tenue mécanique/conductivité, permettant d'obtenir à haute température des modules de stockage environ 100 fois supérieurs aux membranes denses à base de CLIP ;
- d'autre part à la diminution du coût, s'agissant des matrices PIF et MAT, par rapport aux membranes à base d'ionomères perfluorosulfoniques.

Toutefois, les avantages de PIF sont tempérés par la trop forte affinité de ce polymère pour les CLIP. Le MAT, bien que les membranes MAT + CLIP soient moins conductrices, ne présente pas ces inconvénients. Ces membranes restent les plus intéressantes parmi celles étudiées dans ce chapitre pour l'utilisation en HT-PEMFC. Il faudrait néanmoins, en variant les conditions de remplissage, optimiser le taux de CLIP dans ces membranes.

## Bibliographie

- [1] D. Langevin, Q. T. Nguyen, S. Marais, S. Karademir, J.-Y. Sanchez, C. Iojoiu, M. Martinez, R. Mercier, P. Judeinstein, and C. Chappéy. High-temperature ionic-conducting material : Advanced structure and improved performance. *J. Phys. Chem. C*, 117(30) :15552–15561, 2013.
- [2] M. Bolloli. *Thèse de doctorat de Marco Bolloli, LEPMI*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2014.
- [3] E. Quartarone, P. Mustarelli, and A. Magistris. Transport properties of porous PVDF membranes. *J. Phys. Chem. B*, 106(42) :10828–10833, October 2002.

# Chapitre 5

## Sulfonation hétérogène de polysulfones extrudées

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>98</b>
<b>5.2</b>	<b>Sulfonation</b>	<b>99</b>
5.2.1	Mesure de la capacité d'échange ionique	99
5.2.2	Sulfonation dans des mélanges de solvant/non-solvant	100
5.2.3	Sulfonation dans le nitrométhane ou le nitroéthane	100
5.2.4	Sulfonation par le chlorosulfonate de triméthylsilyle	101
5.2.5	Sulfonation par l'acide chlorosulfonique	102
<b>5.3</b>	<b>Capacité d'échange ionique</b>	<b>104</b>
<b>5.4</b>	<b>Microscopie électronique à balayage</b>	<b>104</b>
<b>5.5</b>	<b>Conductivité</b>	<b>106</b>
<b>5.6</b>	<b>Gonflement</b>	<b>106</b>
5.6.1	Gonflement dans l'eau	106
5.6.2	Gonflement dans le mélange eau/éthanol	108
<b>5.7</b>	<b>Masses molaires et chaînes insolubles</b>	<b>109</b>
<b>5.8</b>	<b>Conclusion</b>	<b>110</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>110</b>

---

## 5.1 Introduction

Dans les chapitre précédents, nous avons synthétisé et étudiés des membranes contenant des CLIPs pour l'utilisation en HT-PEMFC. Dans ce même objectif, nous avons voulu trouver une alternative au Nafion en tant que matrice, sans ajout de CLIP dans un premier temps. Pour cela, nous nous sommes penchés sur une catégorie de polymères à la tenue mécanique particulièrement élevée : les polysulfones. Ce sont des chaînes polyaromatiques comprenant des liaisons sulfone et éther (voir la Figure 5.1) qui leur donnent une bonne résistance mécanique et une bonne solubilité dans les solvants organiques [1]. De plus, ces membranes peuvent être étirées, ce qui renforce ces propriétés mécaniques.

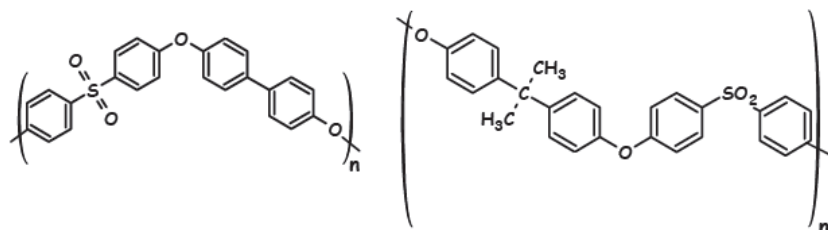


FIGURE 5.1 – Polysulfones Radel® (gauche) et Udel® (droite)

Toutefois, l'absence de fonction échangeuse de proton sur ces polymère oblige de les modifier chimiquement pour pouvoir les utiliser en piles à combustible. La méthode la plus courante pour y parvenir est la sulfonation, où une fonction acide sulfonique ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) est greffée à la chaîne. Les polysulfones sulfonées ont été et restent un sujet d'étude largement exploré pour l'application en piles à combustible [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. Le principal inconvénient des polysulfones sulfonées est que même si elles semblent être une bonne alternative au Nafion, le traitement chimique entraîne une perte de résistance mécanique [13]. D'habitude, lorsque des polysulfones (non sulfonées) avec une tenue mécanique encore meilleure sont nécessaires, les films sont préparés par extrusion, un procédé qui leur donne une structure étirée, ce qui les renforce. Les membranes peuvent être obtenues par coulée-évaporation, ou par extrusion [14, 15]. L'avantage de l'extrusion est qu'elle est plus écologique. Malheureusement, la méthode d'extrusion que nous avons développée nécessite un traitement chimique qui la rend incompatible avec les polysulfones sulfonées [15] bien qu'elles aient été extrudées en présence de plastifiants hydro-solubles. Ainsi, pour conserver l'apport en tenue mécanique de l'extrusion pour les polysulfones sulfonées, il nous fallait trouver un moyen de sulfoner un film déjà extrudé. Ce chapitre rend compte de notre travail sur la sulfonation de films de Radel® extrudés (le Radel® a été choisi pour sa facilité de sulfonation) et sur les mesures de leurs performances en tant que membranes pour piles à combustible. Nous avons tout d'abord développé une méthode de sulfonation d'un film extrudé de façon à garder sa structure la plus intacte possible, puis nous avons étudié les performances des films obtenus.

## 5.2 Sulfonation

### 5.2.1 Mesure de la capacité d'échange ionique

La capacité d'échange ionique (CEI) d'un polymère sulfoné est directement liée au nombre de fonctions sulfoniques qui lui ont été greffées. C'est donc une donnée essentielle à connaître pour les films que l'on sulfone. Nous avons choisi de la mesurer par RMN du proton. Le spectre du Radel® sulfoné est représenté sur la Figure 5.2. À partir de ce spectre, il est possible de

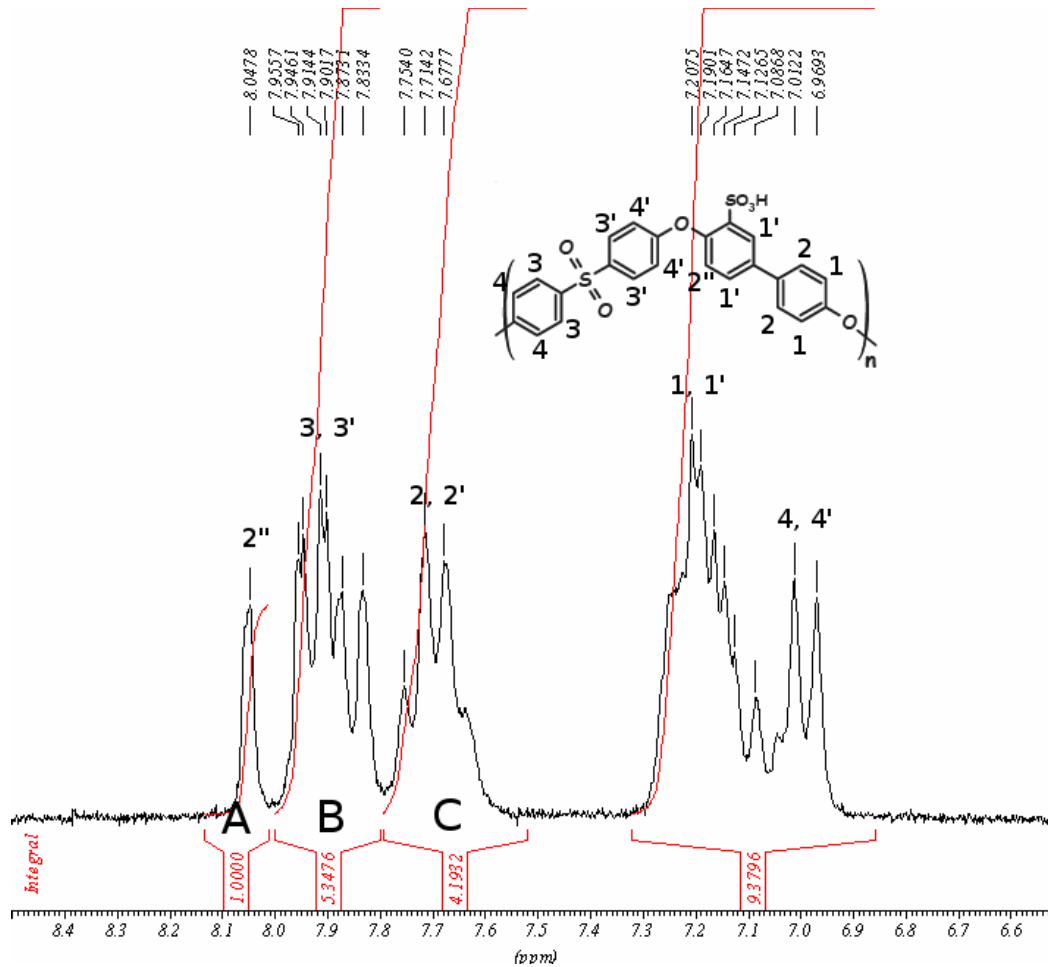


FIGURE 5.2 – Spectre RMN  $^1H$  du Radel® sulfoné dans le DMSO- $d_6$

calculer la CEI du polymère. A, B et C étant les intégrales des pics respectifs, on calcule  $f$ , la CEI en mol  $H^+$ /mol unité structurale du polymère :

$$f = \frac{f_1 + f_2}{2}; f_1 = \frac{4B}{A}; f_2 = \frac{4B}{B + C}$$

Que l'on transforme en CEI en mol  $H^+$ /kg de polymère :

$$CEI = 1000 \frac{f}{400 + 80f}$$

400 g/mol étant la masse molaire de l'unité structurale du Radel® .

Le polymère étant dissout pour être analysé par RMN, on remarque que parfois, la surface de

l'échantillon se dissout plus facilement que l'intérieur. Lorsque cela arrive, cela signifie que la sulfonation n'est pas homogène. Deux échantillons sont alors préparés pour être analysés en RMN, un à partir de la surface, l'autre à partir de l'intérieur et la CEI des deux échantillons est calculée.

### 5.2.2 Sulfonation dans des mélanges de solvant/non-solvant

Il est possible de sulfoner des films de Radel® dans des mélanges de solvant/non-solvant tels que DCE/cyclohexane ou chloroforme/cyclohexane [16]. Notre première approche de sulfonation hétérogène fut de poursuivre cette voie en essayant d'optimiser le procédé. Nous avons fait varier les solvants, en remplaçant le cyclohexane par l'éther de pétrole, afin d'avoir des températures d'ébullition encore plus distinctes. Cela nous aurait permis de récupérer les solvants après réaction par simple distillation fractionnée (et ainsi réduire le coût du produit final). Toutefois un problème s'est très vite présenté : les résultats n'étaient pas reproductibles. Le tableau 5.1 montre les résultats de telles expériences de sulfonation. À cause de cela, nous avons décidé de ne pas utiliser cette méthode.

Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	mol acide/mol unité structurale polym.	Temps de réaction (h)	CEI <sub>s</sub> (H <sup>+</sup> /kg)	CEI <sub>i</sub> (H <sup>+</sup> /kg)
30	20	14	0,48	0,48
65	20	28	0,88	0,7
85	20	15	0,25	0,25
85	60	24	1,18	1,1
65	100	15	2,15	2,1
85	100	20	0,94	0,92
85	100	20	0,78	0,7

TABLE 5.1 – Quelques résultats de sulfonation de films de Radel® dans un mélange DCE/éther de pétrole à température ambiante, avec l'acide chlorosulfonique comme agent de sulfonation (CEI<sub>s</sub> : CEI de surface de l'échantillon, CEI<sub>i</sub> : CEI de l'intérieur de l'échantillon)

### 5.2.3 Sulfonation dans le nitrométhane ou le nitroéthane

Pour éviter le problème de non-reproductibilité, nous avons décidé d'effectuer les sulfonations dans un seul solvant. Cela permet aussi d'éviter un problème lié à l'utilisation d'un mélange de solvant : si l'un d'entre eux s'évapore, cela peut modifier la capacité de la membrane à gonfler. Le solvant doit gonfler la membrane sans la dissoudre pour permettre la sulfonation hétérogène. Après plusieurs tests, nous avons sélectionné le nitrométhane (NM) et le nitroéthane (NE).

**Comparaison de gonflement** Le gonflement a été mesuré à la température ambiante en pesant la membrane avant et après immersion pendant une durée déterminée. Le gonflement est calculé par la formule :

$$\text{Gonflement} = 100 \times \frac{m - m_0}{m}$$

Où  $m$  est la masse de la membrane gonflée et  $m_0$  celle de la membrane de départ.

Avant d'avoir arrêté le choix du polymère sur lequel nous allons concentrer nos efforts, nous

avons fait gonfler des membranes Radel® , Udel® et PEEK. La Figure 5.3 montre pourquoi nous avons choisi le Radel® . La polysulfone Udel se désintègre lorsqu'elle est immergée dans

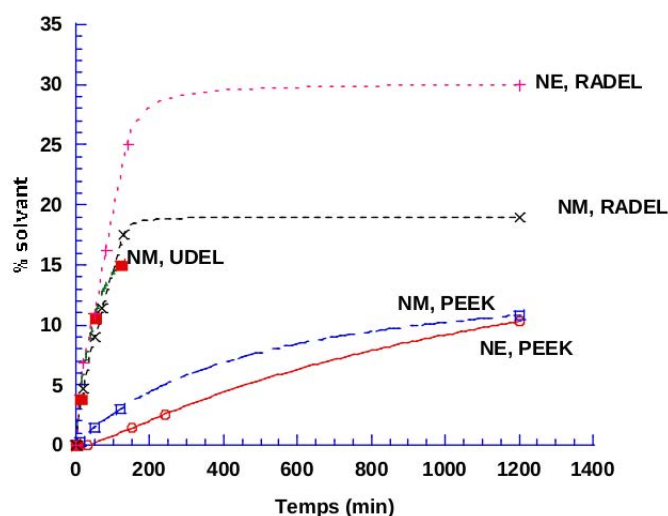


FIGURE 5.3 – Gonflement de films de Radel®, Udel® et PEEK dans NM et NE

le NM. De plus, en présence d'agent de sulfonation, elle se dissout complètement. Le PEEK gonfle bien dans le NM et le NE, mais moins et moins vite que le Radel® . De plus, toutes les réactions de sulfonation sur ce polymère ont échoué. C'est pourquoi par la suite, le seul polymère étudié est le Radel® . Ce dernier gonfle rapidement dans les deux solvants, avec un taux de gonflement final plus important dans le cas du NE (30 % contre 18 % dans le NM). Ce solvant semble donc plus approprié pour la sulfonation.

#### 5.2.4 Sulfonation par le chlorosulfonate de triméthylsilyle

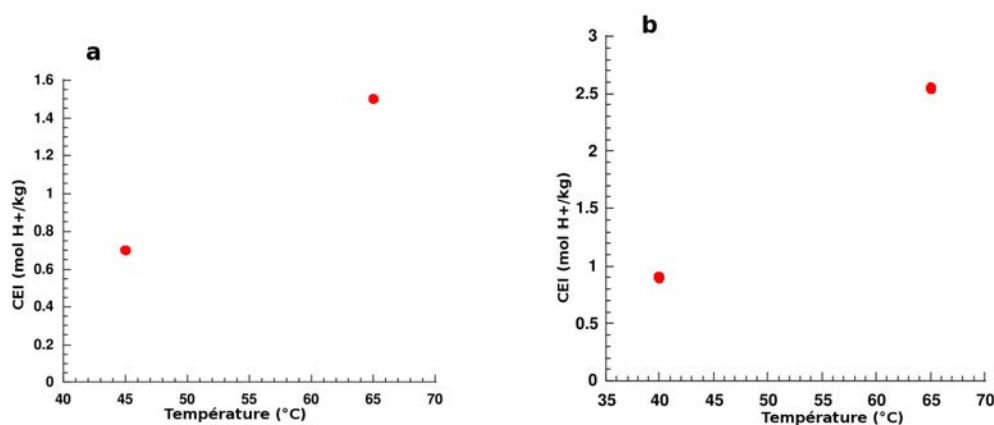


FIGURE 5.4 – Sulfonation de films Radel® à différentes températures a) Solvant : NE, temps de réaction : 3 h, 3% d'acide chlorosulfonique b) Solvant : NM, temps de réaction : 17 h, 7.5% d'acide chlorosulfonique

Nous avons commencé par sulfoner des films de Radel® en utilisant du chlorosulfonate de triméthylsilyle comme agent de sulfonation, qui est un agent de sulfonation doux. C'est-à-dire

que nous avons écarté le  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , un agent de sulfonation classique, à cause des coupures de chaînes polymères qu'il peut entraîner [17]. La Figure 5.4 montre que pour les deux solvants, la température de réaction modifie grandement la CEI finale. Par exemple, la CEI à  $65^\circ\text{C}$  dans NM est 2,5 fois supérieure à celle à  $40^\circ\text{C}$ . De plus, en utilisant NE, la CEI à la surface et à l'intérieur de la membrane est la même quelle que soit la température. Par contre, en utilisant NM, ces valeurs sont très différentes si la température est inférieure à  $40^\circ\text{C}$ . Cela nous a conduit à utiliser NE pour toutes les sulfonations subséquentes.

Inversement, l'excès de réactif n'a pas d'influence sur la CEI finale, comme on peut le voir sur la Figure 5.5. Il est nécessaire d'avoir un excès de réactif pour assurer la présence d'une certaine concentration en réactif dans le milieu et ainsi une surface d'échange réactif/polymère suffisante. Mais au final, il y a peu de différence lorsque l'on utilise 3 ou 8 % de réactif dans le mélange (la quantité de réactif est exprimée en pourcentage de volume d'acide chlorosulfonique ajouté au mélange acide/solvant/silane). Toutefois, il reste que le temps de réaction nécessaire

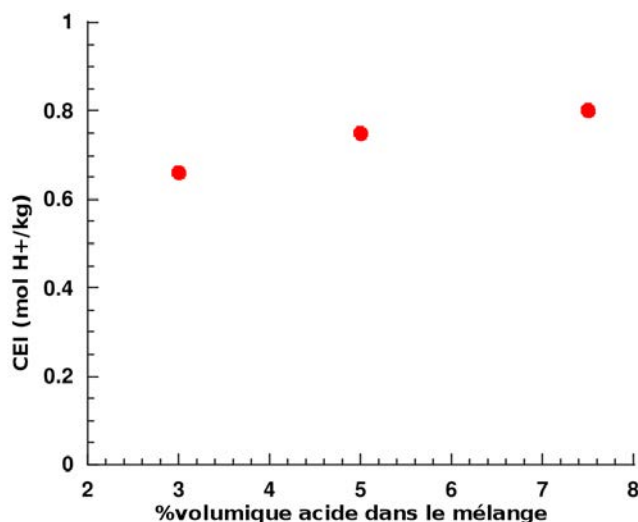


FIGURE 5.5 – Sulfonation de films Radel® à différents pourcentages de réactif. Température :  $40^\circ\text{C}$ , temps de réaction : 3 h

pour obtenir une CEI élevée est trop long (plusieurs heures). Dans une perspective de procédé industriel, il est nécessaire de réduire ce temps. C'est pourquoi on s'intéresse à un autre agent de sulfonation.

### 5.2.5 Sulfonation par l'acide chlorosulfonique

Température ( $^\circ\text{C}$ )	% acide	$t_{\text{gonflement}}$ (min)	$t_{\text{réaction}}$ (min)	$\text{CEI}_s$ ( $\text{H}^+/\text{kg}$ )	$\text{CEI}_i$ ( $\text{H}^+/\text{kg}$ )
35	8	0	180	2,37	2,27
25	8	0	120	1,65	0,7
55	8	0	160	3,2	3,0

TABLE 5.2 – Sulfonation de films de Radel® dans NM par l'acide chlorosulfonique, à différentes températures et temps de réaction



L'acide chlorosulfonique est un meilleur électrophile que le chlorosulfonate de triméthylsilyle, c'est pourquoi nous avons étudié son potentiel en tant qu'agent de sulfonation. Comme précédemment, nous avons fait varier la température, le temps de réaction, la concentration en acide et le temps de gonflement dans la réaction. Le tableau 5.2 montre que la réaction est plus rapide avec l'acide chlorosulfonique, comparée au chlorosulfonate de triméthylsilyle, ainsi que la CEI finale dépend beaucoup de la température de réaction.

Le tableau 5.3 montre que la sulfonation n'est homogène qu'à partir d'un temps de gonflement d'au moins 10 minutes. Il montre aussi la nécessité d'un temps de sulfonation supérieur à 5 minutes pour obtenir une sulfonation homogène : le réactif a besoin de temps pour pénétrer à l'intérieur de la membrane.

T (°C)	% acide	$t_{\text{gonflement}}$ (min)	$t_{\text{réaction}}$ (min)	CEI <sub>s</sub> (H <sup>+</sup> /kg)	CEI <sub>i</sub> (H <sup>+</sup> /kg)
45	8	15	15	2,1	2,0
45	8	10	10	2,0	1,96
45	8	10	5	1,5	1,05

TABLE 5.3 – Sulfonation de films de Radel® par l'acide chlorosulfonique dans NE, à différents temps de gonflement et de réaction

Enfin, nous avons mesuré l'influence de la concentration de l'acide sur la réaction. Le tableau 5.4 montre qu'en diminuant la concentration en acide, nous avons obtenu des membranes plus homogènes, même à des CEI inférieures à 1,5 mol H<sup>+</sup>/kg. De plus, à l'inverse de la sulfonation par le chlorosulfonate de triméthylsilyle, la vitesse de réaction dépend de la concentration en réactif.

T (°C)	% acide	$t_{\text{gonflement}}$ (min)	$t_{\text{réaction}}$ (min)	CEI <sub>s</sub> (H <sup>+</sup> /kg)	CEI <sub>i</sub> (H <sup>+</sup> /kg)
25	3,2	35	100	0,6	-
40	3,2	15	35	1,45	1,35
40	3,2	15	40	1,4	1,3
45	3,2	15	15	0,9	0,9
45	3,2	15	25	1,45	1,5
45	1,6	15	40	0,95	0,9
45	8	10	15	1,5	1,05

TABLE 5.4 – Sulfonation de films de Radel® par l'acide chlorosulfonique dans NE, à différentes concentrations en acide

Au final, tous ces résultats nous ont permis de déterminer les conditions optimales pour la sulfonation de nos films de Radel® extrudé de 85  $\mu\text{m}$  d'épaisseur :

- Solvant : Nitroéthane
- Température : 45°C
- Temps de gonflement : 10 min
- Agent de sulfonation : acide chlorosulfonique
- Concentration en acide : 4 % en volume (au lieu de 3,2 pour des raisons de facilité de manipulation)

Nous avons utilisé ces conditions dans toutes les expériences subséquentes. Tous les résultats décrits ci-après ont été obtenus avec des membranes préparées dans ces conditions.

### 5.3 Capacité d'échange ionique

Comme vu précédemment, dans les conditions choisies, les CEI de surface et intérieure sont proches. Par la suite, la CEI des membranes est donc exprimée sous la forme d'une CEI moyenne entre celle de surface et l'intérieure. Les CEI moyennes des membranes sulfonées en fonction du temps de réaction sont représentées sur la Figure 5.6.

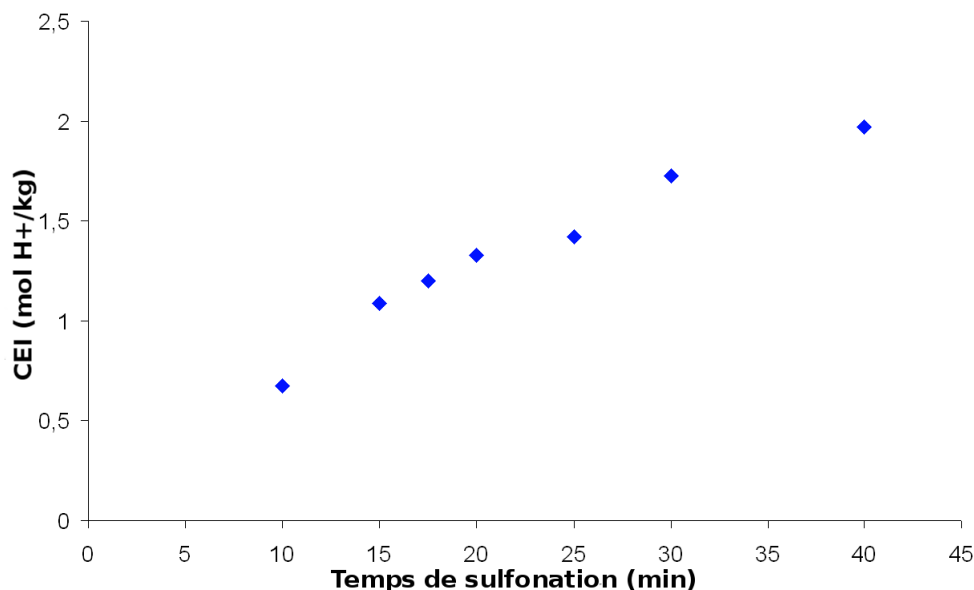


FIGURE 5.6 – CEI moyenne des films de Radel® 85  $\mu\text{m}$  sulfonés en fonction du temps de réaction

L'augmentation du temps de réaction entraîne une augmentation de la CEI. On voit aussi que la CEI n'augmente pas de façon linéaire avec le temps de réaction. Les membranes possèdent une CEI maximale théorique, liée au nombre d'unités répétées de monomère qu'elles comportent. Ainsi, plus la sulfonation s'approche de son maximum, plus il est difficile de sulfoner le reste de la membrane, ce qui demande plus de temps de réaction.

### 5.4 Microscopie électronique à balayage

L'aspect visuel des membranes polysulfones extrudées sulfonées a été étudié par MEB, pour comparer les membranes entre elles selon leur CEI, ainsi qu'avec des membranes similaires (polysulfones sulfonées et polysulfones extrudées). Il n'y a pas de différence visuelle entre les membranes extrudées sulfonées en fonction de leur CEI, elles présentent toutes les mêmes caractéristiques. Comme on peut le voir sur la Figure 5.7b, les membranes présentent des pores en leur centre. Elles sont formées lorsque du solvant resté à l'intérieur de la membrane se dilue dans l'eau dans laquelle la membrane est conservée.

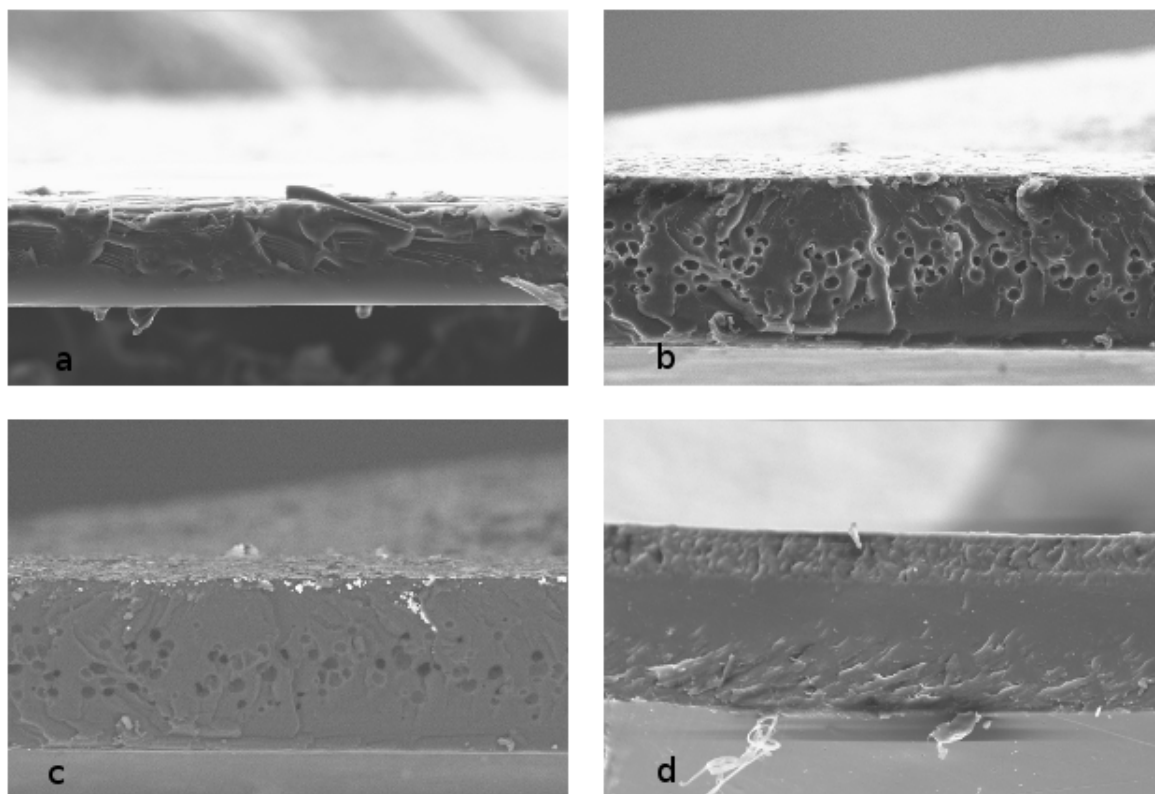


FIGURE 5.7 – Images MEB des films polysulfones **a)** Radel® extrudé **b)** Radel® extrudé sulfoné de CEI = 1,29 mol H<sup>+</sup>/kg **c)** Même échantillon mais vu en BSE **d)** Radel® sulfoné obtenu par coulée-évaporation

On observe une différence d'aspect entre l'intérieur de la membrane extrudée et sulfonée et sa surface. Cela est dû à l'attaque de l'acide. Les membranes sulfonées préparées par coulée-évaporation ne présentent pas les pores des membranes extrudées sulfonées (voir Figure 5.7d), mais la différence d'aspect surface/intérieur est plus prononcée. Cela est dû à la méthode de préparation : la coulée implique qu'une face de la membrane se retrouve collée au support, ce qui applique une contrainte lorsque l'échantillon est décollé qui déforme légèrement la surface. Une image de membrane extrudée sulfonée par électrons rétrodiffusés (BSE) est visible dans la Figure 5.7c. Elle montre que la composition de la membrane est homogène, comme l'est la sulfonation. Au final les membranes extrudées puis sulfonées ne semblent pas dégradées par la sulfonation.

## 5.5 Conductivité

La conductivité d'une membrane est sa capacité à faire circuler un proton d'une de ses surfaces à l'autre, elle est donc directement liée à la CEI. Comme on peut le voir sur la Figure 5.8, plus la CEI est élevée, plus la conductivité est élevée aussi. Même à la plus faible des températures de mesure, la membrane à la CEI la plus élevée a une conductivité supérieure à la membrane à la plus faible CEI.

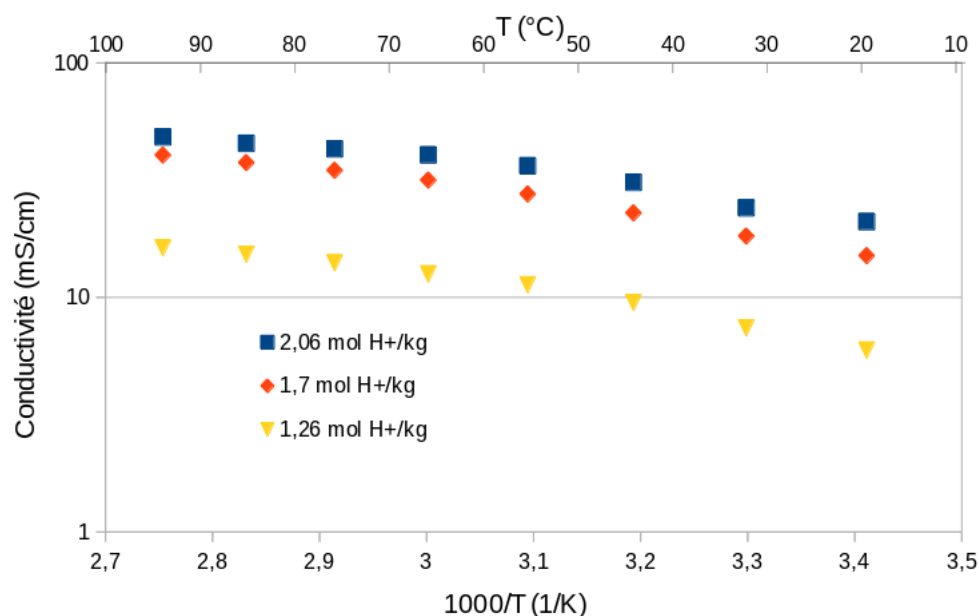


FIGURE 5.8 – Conductivité de différentes membranes Radel® extrudées sulfonées à 95 % HR

## 5.6 Gonflement

### 5.6.1 Gonflement dans l'eau

La figure 5.9 représente le gonflement des membranes Radel® extrudé sulfoné dans l'eau à 100°C.

Le gonflement de la membrane (en pourcentage massique) est calculé avec la même formule utilisée lors des tests de gonflement dans NM et NE.

Les membranes ont tendance à plus absorber d'eau lorsqu'elles ont une CEI plus élevée, car les membranes sulfonées absorbent l'eau en liant les molécules d'eau à leurs fonctions acide sulfonique. D'ailleurs, les membranes de Radel® sulfonées préparées par évaporation sont solubles dans l'eau si leur CEI dépasse 1,5 mol H<sup>+</sup>/kg. Or aucune des membranes Radel® extrudé sulfoné préparées ne sont solubles dans l'eau, même à 100°C. Une explication possible est la réticulation des chaînes polymères lors de la sulfonation : au lieu de produire des fonctions sulfoniques, l'acide chlorosulfonique peut réagir avec les chaînes pour donner des fonctions chlorosulfonyles. Ces fonctions peuvent ensuite réagir avec des chaînes non modifiées pour créer des liaisons sulfonyles. Ce mécanisme est illustré sur la Figure 5.10, comme il a été suggéré

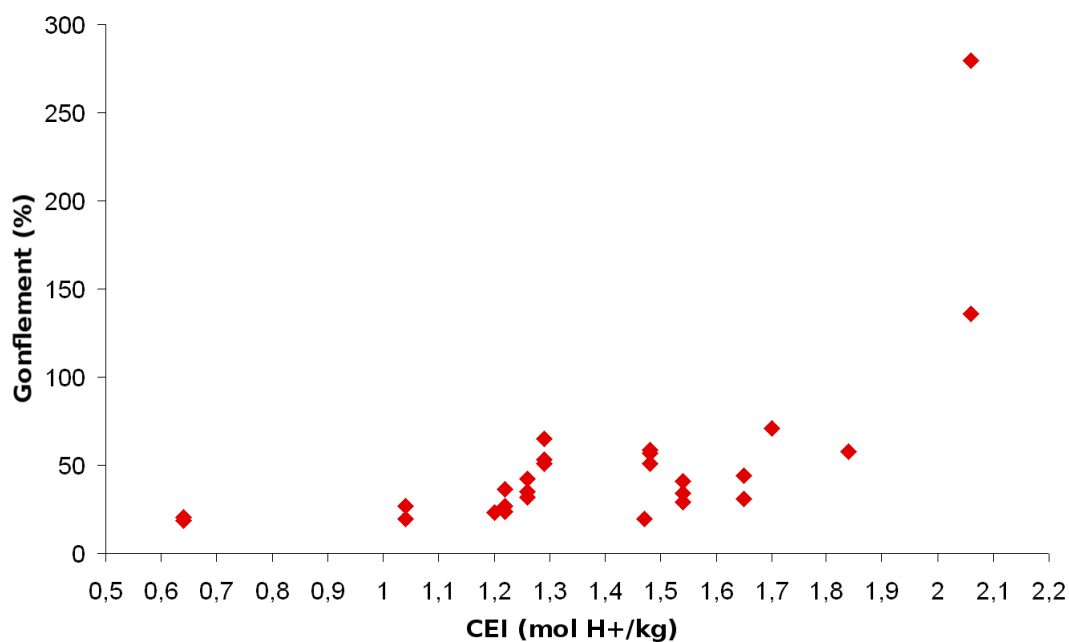


FIGURE 5.9 – Gonflement des membranes Radel® extrudé sulfoné dans l'eau à 100°C

par Hou et al. [18]. D'autre part, même lorsque la réticulation n'est que partielle, ces réactions inter-chaînes créent des branchements longs qui augmentent sensiblement les longueurs de chaîne et, partant, le taux d'enchevêtrement.

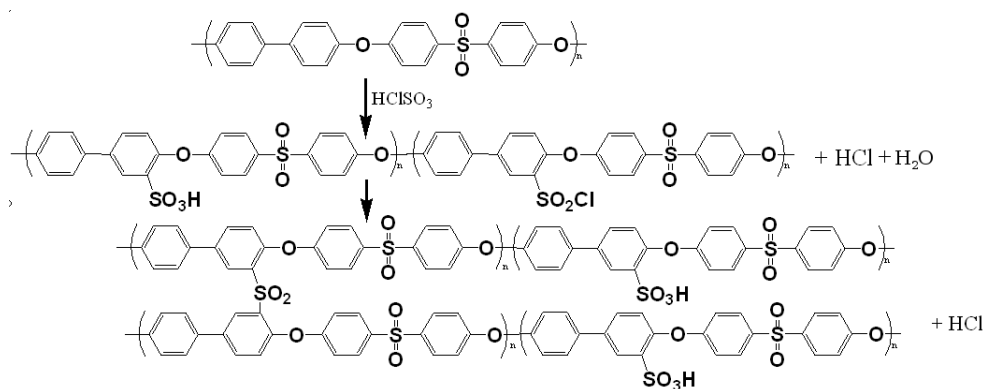


FIGURE 5.10 – Diagramme du procédé de réticulation pouvant avoir lieu lors de la sulfonation par acide chlorosulfonique

Ces chaînes réticulées et/ou branchées empêchent le gonflement excessif et la dissolution des membranes. Comme la réticulation des chaînes a moins de probabilité de se faire que la sulfonation, nous avons obtenu des membranes avec la même CEI mais avec des taux de réticulation différents, donc avec des taux de gonflement différents. La réticulation a plus de probabilité de se faire lorsque la réaction dure plus longtemps, ce qui explique la disparité des taux de gonflement à partir des CEI supérieures ou égales à 1 mol H<sup>+</sup>/kg.

En ce qui concerne les taux de gonflement eux-mêmes, il semble préférable d'utiliser une mem-

brane modérément sulfonée (environ 1,9 mol H<sup>+</sup>/kg), car les membranes de CEI plus élevées gonflent trop, ce qui risquerait d'endommager l'AME si utilisée en pile à combustible. De plus, un tel gonflement s'accompagne d'une perte totale des propriétés mécaniques de la membrane : elle devient molle, se déchire très facilement et devient ainsi très difficile à manipuler. Toutefois, les membranes ne semblent pas solubles dans l'eau. Il faut aussi mentionner que dans une pile à combustible, la membrane est scellée entre les couches actives, ce qui l'empêche de se déchirer d'elle-même. Il reste donc possible d'utiliser ces membranes en PEMFC.

### 5.6.2 Gonflement dans le mélange eau/éthanol

En plus de l'eau chaude, nous avons étudié l'effet de l'éthanol sur les membranes extrudées et sulfonées. Pour cela nous avons utilisé un mélange eau/éthanol 5/1 en volume, qui se rapproche des conditions d'utilisation en DEFC. Comme nous nous attendions à un effet de dégradation de l'éthanol sur les membranes, nous avons tout d'abord mesuré le gonflement sans chauffer le milieu.

À la température ambiante (voir Figure 5.11a) les membranes ont un comportement similaire à celui qu'elles présentent dans l'eau chaude. Le taux de gonflement augmente avec la CEI, avec un irrégularité due à la réticulation des membranes.

En parallèle, nous avons observé le comportement de ces membranes lorsque l'on chauffe le mélange eau/éthanol. La Figure 5.11b montre les résultats obtenus. Le mélange est bien plus agressif vis-à-vis des membranes que l'eau seule, ce qui fait qu'aucune membrane ne supporte une température supérieure à 40°C. Les membranes avec les CEI les plus élevées commencent même à se déliter dès 30°C. Mais là encore, il faut tenir compte du fait que les membranes en DEFC sont scellées entre les couches actives, ce qui diminue les effets négatifs d'un tel gonflement.

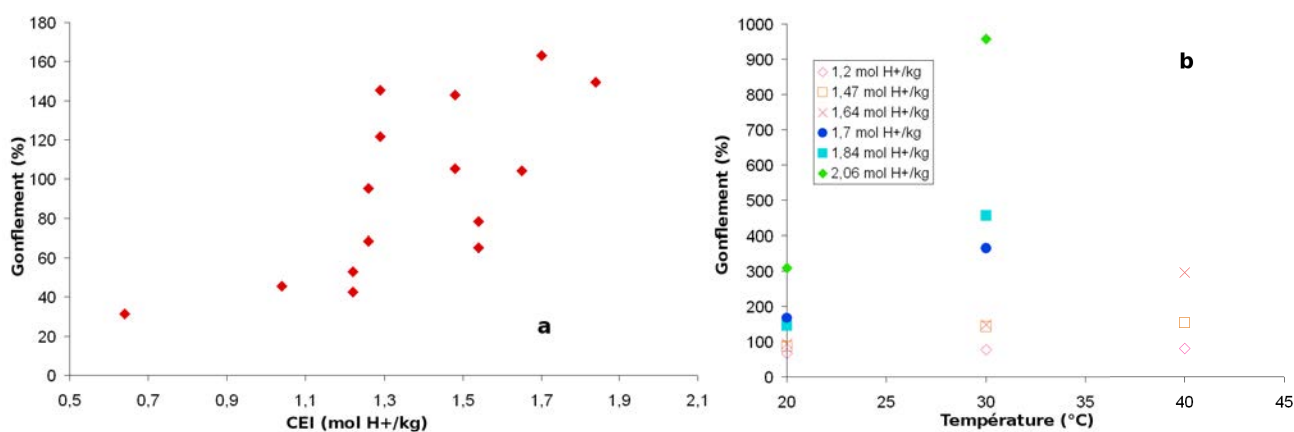


FIGURE 5.11 – Gonflement des membranes RES dans un mélange eau/éthanol 5/1 en volume a) à température ambiante b) en augmentant la température

## 5.7 Masses molaires et chaînes insolubles

Avant même la mesure des masses molaires en elles-mêmes par chromatographie d'exclusion stérique, la réticulation des membranes a été démontrée : lors de la préparation des échantillons, des fragments de membrane insolubles ont été récupérés. Ce sont les parties réticulées, qui ont dû être filtrées avant mesure.

Les parties réticulées mais non branchées des membranes Radel® extrudé sulfoné ont des

<b>CEI (mol H<sup>+</sup>/kg)</b>	Non-sulfoné	0,71	1,19	1,20	1,26	1,29
$M_n$ (g/mol)	22870	25900	33500	30700	47800	51500
<b>CEI (mol H<sup>+</sup>/kg)</b>	1,47	1,48	1,54	1,64	1,7	2,27
$M_n$ (g/mol)	31300	30400	24700	33000	46500	63300

TABLE 5.5 – Masses molaires des différents films Radel®

masses molaires élevées. Comme on peut le voir dans le tableau 5.5, leurs masses sont beaucoup plus élevées que celles des polysulfones Radel® non sulfonées. Les polymères de départ étant produits par polycondensation il serait impossible d'atteindre les masses molaires de ces ionomères par sulfonation en solution. Nous voulions aussi voir s'il existe un lien entre la CEI

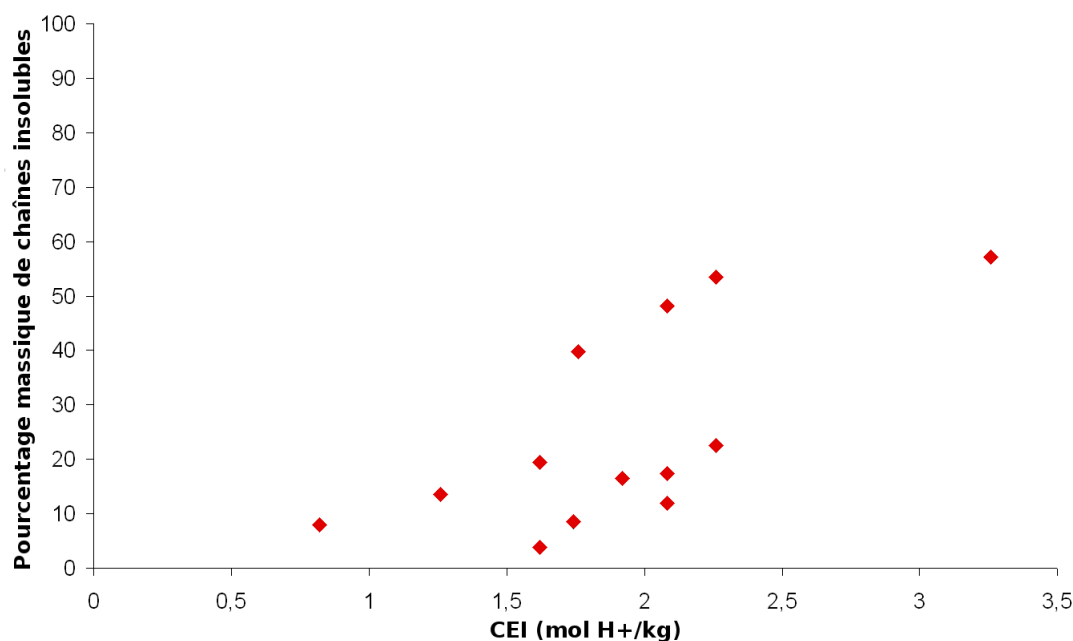


FIGURE 5.12 – Pourcentage d'insolubles dans les films RES

et la proportion d'insolubles dans la membrane. La Figure 5.12 montre les pourcentages massiques d'insolubles dans les différentes membranes. Les résultats sont semblables à ceux obtenus lors des mesures des masses molaires. On observe une tendance à l'augmentation du pourcentage d'insolubles avec la CEI mais en même temps, pour des CEI identiques ou similaires, il peut y avoir différents pourcentages d'insolubles en fonction de l'échantillon. Le phénomène de réticulation ne se produit pas toujours de la même façon dans les mêmes conditions.

## 5.8 Conclusion

Des membranes de polysulfones Radel® extrudées ont été sulfonées puis caractérisées. Le meilleur protocole de sulfonation a été déterminé grâce à diverses expériences, isolant les meilleurs solvant, agent de sulfonation, température de sulfonation et temps de gonflement. Différentes CEI ont été obtenues, permettant de comparer et de classer les membranes selon ce critère. La propriété la plus intéressante de ces membranes tient à leurs masses molaires élevées, plus élevées que celles des polysulfones non sulfonées. La mesure de ces masses et l'étude de la non-solubilité des membranes a montré que cette augmentation de masse est due à un phénomène de formation de pont  $\text{SO}_2$  entre chaînes polymères durant la sulfonation. Le pontage par  $\text{SO}_2$  peut ensuite donner lieu à l'allongement des chaînes (branchement long) ou à une réticulation. La réticulation partielle aboutit de facto à la création de réseaux semi-interpénétrés. Les différentes CEI obtenues ont donné lieu à différentes valeurs de conductivité et gonflement. Une membrane à haute CEI conduit mieux mais gonfle aussi plus. Un compromis doit être fait lors du choix de la CEI à donner à ces membranes.

Même si ces membranes n'ont pu être totalement caractérisées faute de temps (des tests en pile auraient permis de déterminer comment elles se comportent réellement en utilisation en PEMFC), ces membranes ont une masse molaire élevée, une conductivité acceptable et résistent plutôt bien au gonflement. Et même si leurs performances ne sont pas au niveau du Nafion®, le fait qu'elles gagnent en masse molaire et en conductivité en fait de bonnes candidates pour l'utilisation en HT-PEMFC. Tout comme le Nafion®, elles peuvent servir de base à l'élaboration d'autres membranes, par exemple en y incorporant des CLIPs, ce qui augmenterait leur conductivité et donnerait de meilleures performances, plus proches des AME basées sur le Nafion.

## Bibliographie

- [1] R. N. Johnson. Polysulfones. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 11 :447–463, 1969.
- [2] P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinsignon, and J. Sanchez. Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) : sulfonated polysulfone associated with phosphoantimonic acid. *Journal of Membrane Science*, 185(1) :59–71, April 2001.
- [3] R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer, and R. Mülhaupt. Partially sulfonated poly(arylene ether sulfone) - a versatile proton conducting membrane material for modern energy conversion technologies. *Journal of Membrane Science*, 83(2) :211–220, August 1993.
- [4] A. Noshay and L. M. Robeson. Sulfonated polysulfone. *Journal of Applied Polymer Science*, 20(7) :1885–1903, 1976.
- [5] M. Ueda, H. Toyota, T. Ouchi, J.-I. Sugiyama, K. Yonetake, T. Masuko, and T. Teramoto. Synthesis and characterization of aromatic poly(ether sulfone)s containing pendant sodium sulfonate groups. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 31(4) :853–858, 1993.
- [6] Y.-S. Oh, H.-J. Lee, M. Yoo, H.-J. Kim, J. Han, and T.-H. Kim. Synthesis of novel crosslinked sulfonated poly(ether sulfone)s using bisazide and their properties for fuel cell application. *Journal of Membrane Science*, 323(2) :309–315, October 2008.



- [7] B. C. Johnson, I. Yilgör, C. Tran, M. Iqbal, J. P. Wightman, D. R. Lloyd, and J. E. McGrath. Synthesis and characterization of sulfonated poly(acrylene ether sulfones). *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 22(3) :721–737, March 1984.
- [8] F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, and E. Passalacqua. Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Applied Polymer Science*, 77(6) :1250–1256, 2000.
- [9] F. Mack, V. Gogel, L. Jörissen, and J. Kerres. Novel anode based on sulfonated polysulfone for medium temperature direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 239 :651–658, October 2013.
- [10] G. Maier and J. Meier-Haack. Sulfonated aromatic polymers for fuel cell membranes. In G. G. Scherer, editor, *Fuel Cells II*, number 216 in Advances in Polymer Science, pages 1–62. Springer Berlin Heidelberg, January 2008.
- [11] P. Jannasch. Fuel cell membrane materials by chemical grafting of aromatic main-chain polymers. *Fuel Cells*, 5(2) :248–260, 2005.
- [12] W. L. Harrison, M. A. Hickner, Y. S. Kim, and J. E. McGrath. Poly(arylene ether sulfone) copolymers and related systems from disulfonated monomer building blocks : Synthesis, characterization, and performance – a topical review. *Fuel Cells*, 5(2) :201–212, 2005.
- [13] M. Maréchal. *Polyélectrolytes pour piles à combustible : outils et méthodes de caractérisation*. PhD thesis, Grenoble INP, 2004.
- [14] J.-Y. Sanchez, C. Iojoiu, R. Mercier, M. Marechal, K. El, H. Galiano, and F. Chabert. Membrane preparation method comprising the extrusion of a thermoplastic polymer bearing alkaline ionic groupings, September 2006. CIB : B01D67/00 ; B01D71/52 ; B01D71/68 ; B01D71/82 ; H01M8/10.
- [15] J.-Y. Sanchez, F. Chabert, C. Iojoiu, J. Salomon, N. El Kissi, Y. Piffard, M. Marechal, H. Galiano, and R. Mercier. Extrusion : An environmentally friendly process for PEMFC membrane elaboration. *Electrochimica Acta*, 53(4) :1584–1595, December 2007.
- [16] F. Chabert. *Development of membranes for polymer electrolyte membrane fuel cell by extrusion*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, December 2004.
- [17] J. F. Blanco, Q. T. Nguyen, and P. Schaetzel. Sulfonation of polysulfones : Suitability of the sulfonated materials for asymmetric membrane preparation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 84(13) :2461–2473, 2002.
- [18] H. Hou, M. L. Di Vona, and P. Knauth. Building bridges : Crosslinking of sulfonated aromatic polymers – a review. *Journal of Membrane Science*, Accepted manuscript, August 2012.



# Chapitre 6

## Partie expérimentale

### Sommaire

---

<b>6.1 Synthèses des liquides ioniques . . . . .</b>	<b>114</b>
6.1.1 TFSA-Am . . . . .	114
6.1.2 PeFB-Am . . . . .	114
6.1.3 PeOFB-Am . . . . .	115
6.1.4 TFSI-Am . . . . .	115
6.1.5 PET-Am . . . . .	116
<b>6.2 Synthèse des membranes Nafion + CLIP . . . . .</b>	<b>116</b>
6.2.1 Obtention du Nafion en poudre . . . . .	116
6.2.2 Neutralisation du Nafion par l'amine . . . . .	117
6.2.3 Synthèse de la membrane . . . . .	117
<b>6.3 Sulfonation des membranes Radel® extrudées . . . . .</b>	<b>117</b>
6.3.1 Sulfonation . . . . .	117
6.3.2 Mesure de la CEI . . . . .	118
<b>6.4 Synthèses des membranes poreuses + CLIP . . . . .</b>	<b>119</b>
6.4.1 Mesure des masses volumiques des CLIP . . . . .	119
<b>6.5 Techniques et appareils . . . . .</b>	<b>119</b>
6.5.1 Dissolution du Nafion® film . . . . .	119
6.5.2 Résonance magnétique nucléaire . . . . .	119
6.5.3 Chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière	120
6.5.4 Analyse mécanique différentielle . . . . .	120
6.5.5 Calorimétrie différentielle à balayage . . . . .	120
6.5.6 Gonflement des membranes . . . . .	120
6.5.7 Densité des liquides ioniques . . . . .	121
6.5.8 Conductivité . . . . .	121
Conductivité des membranes Radel extrudées sulfonées . . . . .	121
Conductivité des membranes avec CLIP . . . . .	121
Conductivité des CLIP . . . . .	121
6.5.9 Spectroscopie infrarouge . . . . .	122
6.5.10 Microscopie électronique à balayage . . . . .	122
6.5.11 Tests en pile . . . . .	122

---

## 6.1 Synthèses des liquides ioniques

Tous les liquides ioniques étant synthétisés en utilisant la même amine pour obtenir l'ion ammonium, le 2-aminopentane, le Am dans les noms des liquides ionique désigne toujours l'anion correspondant.

### 6.1.1 TFSA-Am

À l'aide d'une seringue, 2 mL de 2-aminopentane ( $M = 87,16 \text{ g/mol}$ ;  $\rho = 0,736 \text{ g/mL}$  donc 16,9 mmol soit 1,1 eq) sont introduits dans un tricol de 100 mL contenant un barreau aimanté. Le tout est placé sous agitation, surmonté d'un réfrigérant à eau et mis sous flux d'argon. Le ballon est ensuite plongé dans un bain d'azote liquide car la réaction est exothermique. Toujours à l'aide d'une seringue, 1,3 mL d'acide trifluorométhanesulfonique ( $M = 150,077 \text{ g/mol}$ ;  $d = 1,71$  donc 14,7 mmol soit 1 eq) sont ajoutés goutte à goutte à l'amine, puis l'ensemble est laissé sous agitation pendant 12h.

La quantité de réactifs utilisés peu varier tant que l'on conserve un excès d'au moins 10% en mol d'amine. Un solide blanc est obtenu. Le produit est recristallisé dans un mélange dichlorométhane/n-hexane 1/5 en volume. Le produit prend alors l'aspect d'un solide blanc presque transparent sous forme de paillettes.

Le produit est ensuite séché sous vide à  $120^\circ\text{C}$  pendant 24 h puis conservé en boîte à gants. Le rendement final est d'environ 98%.

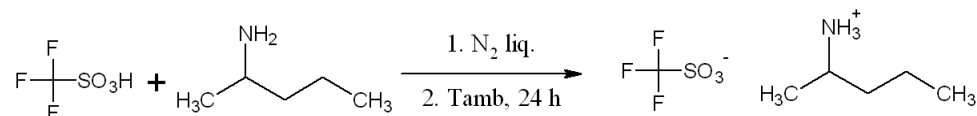


FIGURE 6.1 – Synthèse du TFSA-Am

### 6.1.2 PeFB-Am

3 mL de fluorure de perfluorobutane sulfonyle ( $M = 302,9 \text{ g/mol}$ ;  $d = 1,682$  soit 16,7 mmol, 1 eq) sont prélevés puis placés dans un ballon de 50 mL contenant 20 mL d'éther diéthylique. 1,2 g d'hydroxyde de lithium ( $M = 23,9 \text{ g/mol}$  soit 50,1 mmol, 3 eq) sont ajoutés au mélange et mis sous agitation pendant 24 h. Pendant ce temps, un volume humide de 26,4 mL de résine Amberlite IRN 77 (1,90 eq/L soit 50,1 mmol, 3 eq) est pesé puis versée dans 50 mL d'acide chlorhydrique 0,1 M et laissé sous agitation pendant 24 h.

La résine est placée dans une colonne puis rincée deux fois : d'abord à l'eau distillée jusqu'à pH neutre, puis à l'éthanol absolu jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'eau.

Le contenu du ballon est filtré puis passé au rotavapor pour éliminer l'éther diéthylique. Le liquide restant (le perfluorobutane sulfonate de lithium) est dilué dans l'éthanol absolu.

Le perfluorobutane sulfonate de lithium est passé sur la colonne, goutte à goutte, en utilisant l'éthanol absolu comme éluant. L'élution est poursuivie jusqu'à ce que le pH en sortie de colonne soit neutre.

L'éthanol est évaporé pour récupérer l'acide perfluorobutane sulfonique, qui est dilué dans de l'eau distillée. Une solution de 2-aminopentane 1 M dans l'eau distillée ( $M = 87,16 \text{ g/mol}$ ,  $d = 0,736$  soit 2,4 mL pour 20 mL de solution) est préparée pour être ajoutée à l'acide tout en

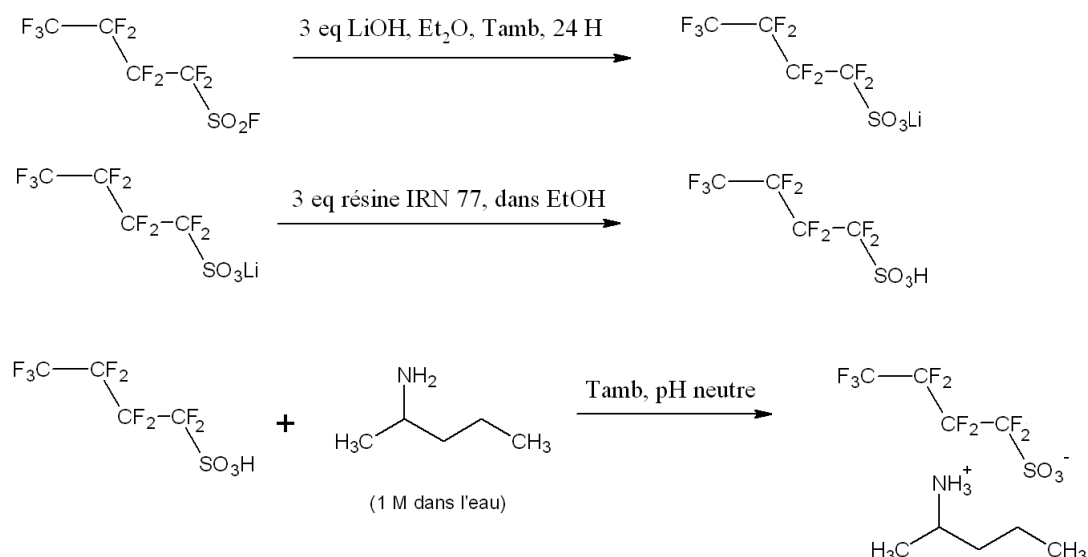


FIGURE 6.2 – Synthèse du PeFB-Am

agitant, jusqu'à pH neutre.

Le mélange est lyophilisé. Le liquide ionique est solide à la température ambiante et a l'aspect d'une poudre blanche. Le produit est séché sous vide et à 120°C et conservé en boîte à gants. Le rendement final est d'environ 90%.

### 6.1.3 PeOFB-Am

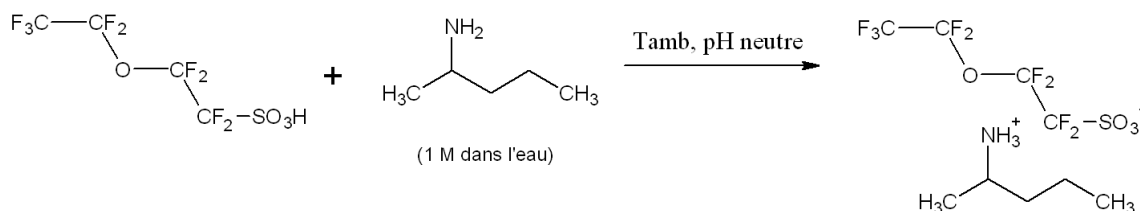


FIGURE 6.3 – Synthèse du PeOFB-Am

Une certaine quantité d'acide perfluoro(2-éthoxyéthane) sulfonique ( $M = 316,6$  g/mol) est prélevé. Une solution de 2-aminopentane 1 M dans l'eau distillée ( $M = 87,16$  g/mol,  $d = 0,736$  soit 2,4 mL pour 20 mL de solution) est préparée, pour être ajoutée à l'acide, sous agitation, jusqu'à pH neutre.

Le mélange est lyophilisé. Le liquide ionique est solide à la température ambiante et a l'aspect d'une poudre blanche. Le produit est séché sous vide et à 120°C et conservé en boîte à gants. Le rendement final est d'environ 97%.

### 6.1.4 TFSI-Am

Une certaine quantité de trifluorométhanesulfonimide ( $M = 281,15$  g/mol) est pesée puis diluée dans l'eau distillée. Une solution de 2-aminopentane 1 M dans l'eau distillée ( $M = 87,16$

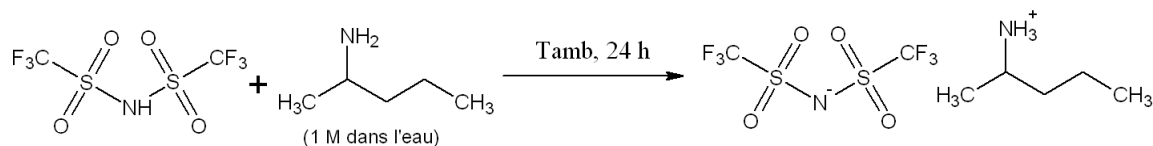


FIGURE 6.4 – Synthèse du TFSI-Am

g/mol,  $d = 0,736$  soit 2,4 mL pour 20 mL de solution) est préparée pour être ajoutée à la sulfonamide, sous agitation, jusqu'à pH neutre. L'agitation est maintenue pendant 24 h. Le milieu réactionnel se sépare en deux phases. Elles sont prélevées à l'aide d'une ampoule à décanter. Le LI est la phase organique. Il a l'aspect d'un liquide visqueux jaune pâle. Le produit est séché sous vide et à  $120^\circ\text{C}$  et conservé en boîte à gants. Le rendement final est d'environ 99%.

### 6.1.5 PET-Am

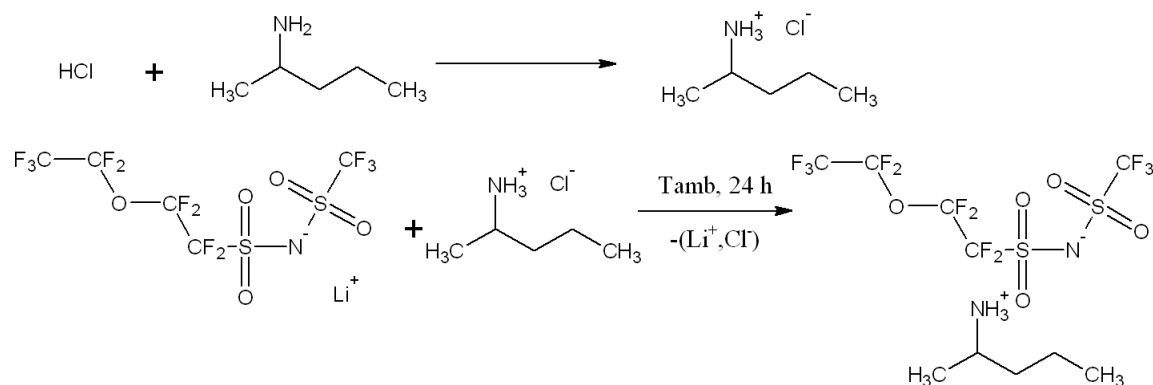


FIGURE 6.5 – Synthèse du PET-Am

5 g de (2-pentafluoroéthoxy-tetrafluoroéthanesulfonyl)(trifluorométhanesulfonyl)amidure de lithium ( $M = 452,9$  g/mol donc 11 mmol, 1 eq) sont pesés. En parallèle, 0,92 mL d'acide chlorhydrique (12 mol/L soit 11 mmol, 1 eq) et 1,3 mL de 2-aminopentane ( $M = 87,16$  g/mol,  $d = 0,736$  soit 11 mmol, 1 eq) sont mélangés dans un ballon contenant 20 mL d'eau. Le sel de lithium est ajouté au mélange, puis l'ensemble est maintenu sous agitation pendant 24 h. Le milieu réactionnel se sépare en deux phases. Elles sont prélevées à l'aide d'une ampoule à décanter. Le LI est la phase organique. Il a l'aspect d'un liquide visqueux jaune-orange. Le produit est séché sous vide et à  $120^\circ\text{C}$  et conservé en boîte à gants. Le rendement final est d'environ 99%.

## 6.2 Synthèse des membranes Nafion + CLIP

### 6.2.1 Obtention du Nafion en poudre

Ce protocole est le même pour tous les CLIP issus du 2-aminopentane. Le Nafion® étant vendu sous forme de film, il est d'abord transformé en poudre pour pouvoir réaliser

les mélanges polymères/CLIP.

12 g de Nafion 117 sont pesés, puis découpés en petits morceaux (environ 1 cm<sup>2</sup>). Le tout est immergé dans une solution de LiOH 1 M dans l'eau et agité pendant 24 h. À la fin du traitement le polymère est lavé à l'eau déionisée jusqu'à pH neutre. Le Nafion est placé dans 100 mL d'un mélange eau/éthanol 1/1 en volume. Le Nafion est ensuite dissout dans ce mélange eau/éthanol. Pour cela un réacteur de fabrication maison est utilisé. Le mélange est monté à 250°C et 3 bar, puis maintenu pendant 7 h, sous agitation. La solution est laissée revenir à température ambiante avant d'être lyophilisée. La poudre obtenue est immergée dans de l'acide chlorhydrique 6 M dans l'eau sous agitation pendant 24 h. Le polymère est récupéré par filtration, rincé le polymère à l'eau jusqu'à pH neutre, éventuellement séché mais pour le reste de la synthèse des membranes ce n'est pas nécessaire. Le Nafion est alors sous forme de poudre acide, ce qui est vérifié par RMN du proton.

### 6.2.2 Neutralisation du Nafion par l'amine

100 mL de solution de 2-aminopentane 1 M dans l'eau ( $M = 87,16$  g/mol,  $\rho = 0,736$  g/mL donc 11,8 mL d'amine dans 88,2 mL d'eau déionisée) sont préparés. La poudre de Nafion acide est ajoutée à cette solution, puis le mélange agité jusqu'à ce que le polymère soit entièrement dissout. La solution est lyophilisée. La poudre obtenue est alors du Nafion neutralisé (qui est moins dense que celle de Nafion acide), ce qui est vérifié par RMN du proton.

### 6.2.3 Synthèse de la membrane

De la poudre de Nafion neutralisé par le 2-aminopentane et du LI sont pesés de façon à avoir 1,5 g de produits au total, dans les proportions recherchées (exemple : pour une membrane de Nafion + 40 % en masse de LI, 0,9 g de Nafion neutralisé et 0,6 g de LI sont pesés). Le tout est placé dans un ballon de 50 mL et dissout dans 10 mL de DMAc distillé. Le mélange est porté à 70°C sous agitation pendant 30 min, puis filtré sur filtre Whatman 0,2  $\mu\text{m}$  et dégazé à l'argon pendant 10 minutes. Le mélange final est coulé dans une boîte de Pétri de 9,6 cm de diamètre, puis placé dans une étuve ventilée à 60°C pendant 24 h puis à 150°C pendant 2 h. La membrane obtenue est décollée de la boîte manuellement. Selon la quantité de CLIP dans la membrane, son épaisseur varie entre 90 et 120  $\mu\text{m}$ .

## 6.3 Sulfonation des membranes Radel® extrudées

### 6.3.1 Sulfonation

La verrerie utilisée pour cette réaction est parfaitement séchée avant utilisation pour éviter toute interaction avec l'eau. Pour la même raison, le nitroéthane utilisé est fraîchement distillé. Un échantillon de membrane d'épaisseur 85  $\mu\text{m}$  de 30 mm x 30 mm est découpé et placé dans un ballon tricol de 100 mL, contenant un petit barreau aimanté. Deux adaptateurs casquette à robinet sont posés sur le ballon, puis l'ensemble est relié à un circuit d'argon. Le vide est fait dans le ballon pendant 10 min, puis il est rempli d'argon. Le vide est refait pendant 10 min, puis le ballon est de nouveau rempli d'argon. Ce processus est répété une dernière fois puis le ballon est maintenu sous flux d'argon.

25 mL de solvant sont introduits dans le ballon. L'ensemble est porté à 45°C. Une fois la température atteinte, l'échantillon de Radel extrudé est introduit dans le ballon. La membrane

est laissée gonfler 10 minutes, pendant qu'une faible agitation est maintenue. Ensuite, 1,04 mL de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  sont introduits dans le milieu réactionnel, en prenant bien garde de ne pas le laisser trop réagir avec l'air (le milieu est ainsi à 4 % en volume d'acide). L'agitation est stoppée. L'homogénéité du milieu est maintenue en agitant légèrement et manuellement le ballon régulièrement. Laisser la réaction se poursuivre pendant un temps déterminé en fonction de la CEI de la membrane recherchée (ex : pour une CEI de 1,5 mol  $\text{H}^+$ /kg, laisser 30 min). À la fin du temps de réaction choisi, la réaction est arrêtée en extrayant la membrane du milieu et en la plongeant dans du nitroéthane. Elle est alors de couleur verte, très malléable et collante. La membrane ne doit pas être repliée sur elle-même à ce moment là, au risque d'avoir les faces en contact fusionner. La membrane est laissée à tremper jusqu'à ce qu'elle perde sa couleur verte, puis nettoyée avec du papier absorbant pour enlever le solvant. Elle est conservée dans l'eau.

### 6.3.2 Mesure de la CEI

La CEI est mesurée par RMN du proton. Un échantillon de 30 mg environ de membrane est dissout dans du DMSO deutéré. Les intégrales des différents protons permettent de calculer la CEI. En considérant les intégrales de A, B et C, la CEI se calcule ainsi :

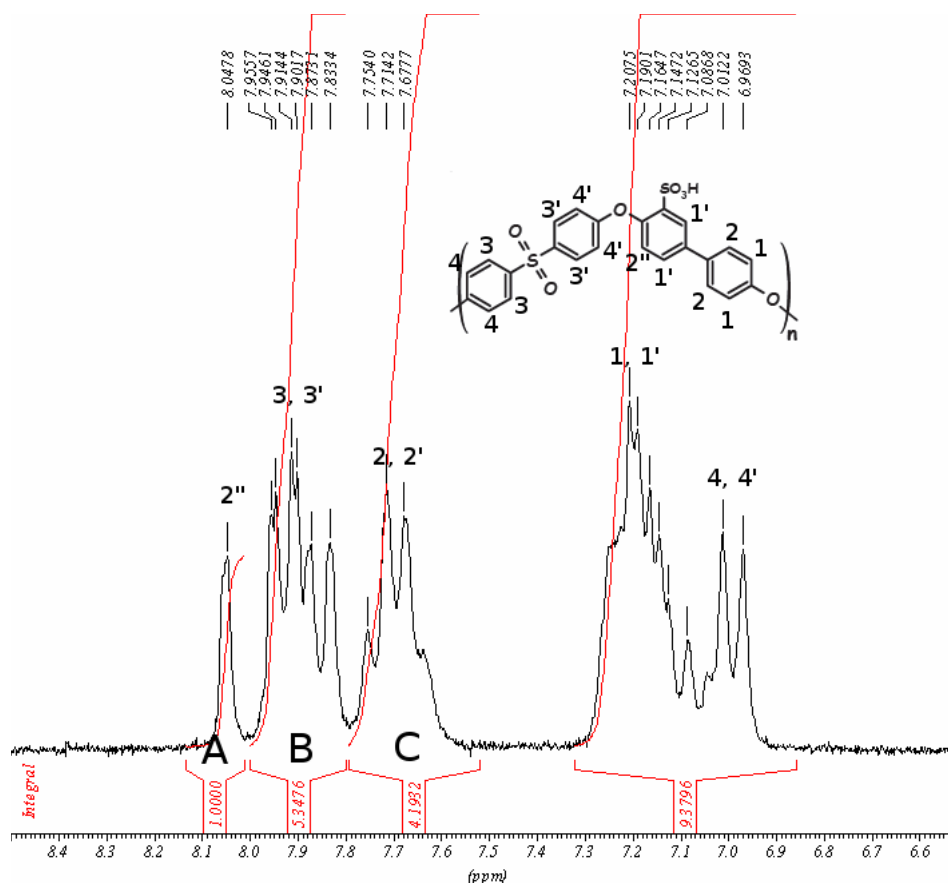


FIGURE 6.6 – Spectre RMN  $^1\text{H}$  du Radel® sulfoné dans le  $\text{DMSO-}d_6$

$$f_1 = \frac{4I_A}{I_B}$$



et

$$f_2 = \frac{8I_A}{1 + I_B + I_C}$$

La moyenne des deux,  $f$ , est le nombre de moles de proton par mole d'unité structurale du polymère. On peut remonter à la CEI en moles de proton par kilogramme de polymère par la formule

$$CEI = \frac{f}{M_0 + 80f} * 1000$$

où  $M_0$  est la masse molaire de l'unité structurale de polymère, soit 400 g/mol pour Radel.

## 6.4 Synthèses des membranes poreuses + CLIP

Les membranes et liquides ioniques sont séchés sous vide à 120°C puis introduits en boîte à gant. Les membranes sont pesées, mises dans des piluliers puis les CLIP sont rajoutés en quantité suffisante (c'est-à-dire, pour un CLIP liquide à température ambiante : jusqu'à recouvrir complètement la membrane ; pour un CLIP solide à température ambiante, assez pour qu'une fois fondu, la membrane soit complètement recouverte). Si besoin, les piluliers sont chauffés jusqu'à 10°C au-dessus de la  $T_f$  du CLIP. Les membranes sont laissées absorber les LI pendant 24 h. Les membranes sont ensuite sorties des CLIP, le CLIP resté en surface essuyé avec du papier absorbant Kimwipe, puis les membranes sont pesées. Si la masse est inférieure à celle de la membrane avant trempage dans le CLIP, ou qu'il y a clairement des morceaux de membrane en suspension dans le CLIP, c'est qu'elle s'est dissoute dans le CLIP et ne peut être utilisée. Les membranes + CLIP sont conservées en boîte à gants.

### 6.4.1 Mesure des masses volumiques des CLIP

Toutes les manipulations se font en boîte à gants. Les CLIP sont chauffés dans des piluliers sur plaque chauffante. On utilise une micropipette automatique à embout de verre dont la masse des embouts est connue (peser chaque embout avant utilisation). Quand les CLIP sont à température, un petit volume (45  $\mu$ L) est prélevé. Une fois le CLIP refroidi, l'embout de verre est détaché de la micropipette et pesé. La différence de masse donne la masse de CLIP prélevée. Cette opération est répétée trois fois pour chaque CLIP.

## 6.5 Techniques et appareils

### 6.5.1 Dissolution du Nafion® film

Le réacteur utilisé est un appareil fait sur mesure pour contenir un bécher de quartz de 250 mL tout en le chauffant en milieu hermétique. Il est relié à un thermomètre électronique pour contrôler que la température ne dépasse pas un seuil de sécurité et il est posé sur un agitateur magnétique pour pouvoir agiter la solution dans le bécher avec un barreau aimanté.

### 6.5.2 Résonance magnétique nucléaire

Les RMN sont obtenues avec un Bruker Avance 300, contrôlé par Bruker Topspin. Les données ont été analysées avec MestRec 2.3.

### 6.5.3 Chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière

Le matériel utilisé pour ces expériences consiste en : une pompe Waters 515 HPLC, dix colonnes Agilent 2xPLgel-Mixed-D couplées à 70°C, un réfractomètre Sopares RI2000 à 35°C et un détecteur de diffusion de la lumière Wyatt Dawn EOS à 690 nm. Le solvant utilisé est du DMF Alfa Aesar, de qualité HPLC pur à 99.7 %, filtré au préalable sur des filtres polypropylène de 0.2  $\mu\text{m}$  de pores. Les échantillons sont faits à 1 % en masse et passés dans des préfiltres de PTFE de 0.45  $\mu\text{m}$  de pores avant injection. Les échantillons sont de 50  $\mu\text{L}$  et le flux d'injection est de 1 ml/min. Les données sont récoltées et analysées via Astra 6.

Les masses sont calculées par différentes méthodes de routine. On fait l'hypothèse que tout l'échantillon sort des colonnes, puisque toutes les parties insolubles sont éliminées avant l'injection, ce qui permet de considérer un  $dn/dc$  de 100 %.

### 6.5.4 Analyse mécanique différentielle

Les mesures sont opérées avec un TA Instruments DMA Q800, contrôlé par QSeries. Les données sont traitées avec TA Universal Analysis. Dans l'air, utiliser le mors de tension de film, avec comme séquence une rampe en température de 25°C à 300°C à 3°C/min.

### 6.5.5 Calorimétrie différentielle à balayage

Les mesures sur les membranes sont effectuées avec un TA Instruments DSC 2920 Modulated DSC, contrôlé par QSeries. Les données sont traitées avec TA Universal Analysis. L'échantillon est placé dans une capsule à pression. Le gaz employé est de l'azote à 40 mL/min. La plage de température des mesures est de 30 à 150°C, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min, sur un cycle.

Les mesures sur les CLIP sont réalisées sur un Mettler Toledo 823e, contrôlé par ordinateur via le logiciel STARE Software. La plage de température des mesures est de -20 à 200°C, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min, sur un cycle.

### 6.5.6 Gonflement des membranes

Les échantillons utilisés sont de petits fragments de membrane de 30 mg environ. Les mesures se font en plaçant l'échantillon dans le milieu voulu (eau ou eau/éthanol) à la température de départ (température ambiante ou 100 °C). On suppose que la membrane atteint son maximum d'absorption à cette température en une minute. Pour peser la membrane, la sortir délicatement du milieu, la sécher en surface avec du papier absorbant sans appuyer pour ne pas faire sortir de l'eau de la membrane. Ce passage difficilement contrôlable fait que cette méthode donne lieu à des mesures approximatives, mais cela donne une idée de ce que peut être le gonflement. Peser l'échantillon puis le replacer dans le milieu, augmenter la température du milieu et recommencer. Il n'est pas nécessaire d'attendre une minute avant de sortir la membrane du milieu si l'on fait monter la température tandis que la membrane est immergée. La mesure s'arrête soit lorsque la membrane se désagrège lorsque l'on essaie de la sortir du milieu (tenue mécanique nulle) soit lorsque la pesée indique que la membrane a perdu en masse (dissolution dans le milieu à cette température).

### 6.5.7 Densité des liquides ioniques

Les mesures ont lieu en boîte à gants sur des CLIP secs. Les CLIP sont chauffés sur une plaque chauffante jusqu'à la température nécessaire. Le CLIP liquide est prélevé à l'aide d'une micropipette Transferpetteur modèle 10-50  $\mu\text{L}$ , dont l'embout est au préalable taré, puis chauffé sur la plaque. 30  $\mu\text{L}$  de CLIP sont prélevés, l'embout de la micropipette est ensuite retiré puis pesé.

### 6.5.8 Conductivité

#### Conductivité des membranes Radel extrudées sulfonées

La conductivité des membranes est mesurée en les plaçant dans des cellules de conductivité faites maison, dans une enceinte thermostatée et humidifiée Vötsch Industrietechnik V4018. Les cellules sont reliées à un impédancemètre Material Mates 7260 via un multiplexeur par des câbles faits maison. Le système est contrôlé par un ordinateur avec Material Mates ZedScope et MMultiscanner. Les données sont traitées avec ZView. Les tests sont faits à 95 % d'humidité relative. La température part de 30°C puis augmente de 10°C en 10°C par paliers de 12 h jusqu'à 90°C. Une mesure de conductivité est effectuée toutes les 3 h.

Les spectres d'impédance sont analysés pour mesurer la résistance interne des membranes. La conductivité est ensuite calculée via la formule :

$$\sigma = \frac{e}{RS}$$

où  $\sigma$  représente la conductivité en  $mS.cm^{-1}$ ,  $e$  l'épaisseur de la membrane en cm,  $S$  la surface de l'électrode (ici toujours 1  $cm^2$ ) et  $R$  la résistance de la membrane en  $\Omega$ . Différentes résistances internes donnent lieu à différents types de spectres.

#### Conductivité des membranes avec CLIP

Les membranes sont placées dans des cellules hermétiques Swagelok, dans une enceinte thermostatée Vötsch Industrietechnik V4004. Les cellules sont reliées à un impédancemètre HP 4192A via un multiplexeur Agilent 34970A par des câbles faits maison. Le système est contrôlé par ordinateur via CondMulti. Les données sont traitées avec ZView. Les mesures sont réalisées à sec. La température part de 20°C, va jusqu'à 140°C puis redescend à 20°C par paliers de 10°C toutes les 45 min. Une mesure de conductivité est effectuée toutes les 15 min.

Les spectres d'impédances sont traités de la même manière que pour les autres membranes. une enceinte thermostatée Vötsch Industrietechnik V4400. Les cellules sont reliées à un impédancemètre HP 4192A via un multiplexeur Agilent 34970A par des câbles faits maison. Le système est contrôlé par ordinateur via CondMulti. Les données sont traitées avec ZView.

#### Conductivité des CLIP

Avant toute mesure sur les CLIP les constantes de cellule des cellules utilisées sont mesurées. Pour cela les cellules, des cellules à deux pôles Radiometer Analytical XE100 sont remplies avec une solution étalon de KCl. Placées une enceinte thermostatée Vötsch Industrietechnik V4004 elles sont équilibrées à 20°C pendant 15 min puis l'impédance mesurée par chaque cellule relevée. La résistance mesurée en est extraite puis avec la formule

$$\sigma = \frac{K}{R}$$

où  $\sigma$  est la conductivité en S,  $K$  la constante de cellule et  $R$  la résistance de la solution en  $\Omega$ ,  $K$  est calculée car la conductivité de la solution est connue à la température fixée.

Les liquides ioniques sont placés dans les cellules préparées en boîte à gants et scellées par du scotch isolant pour les rendre hermétique. Elles sont placées dans une enceinte thermostatée et hermétique. Les cellules sont reliées à un impédancemètre par des câbles faits maison. Le système est contrôlé par ordinateur via CondMulti. Les données sont traitées avec ZView. Les mesures sont opérées à sec. La température part de 20°C, va jusqu'à 150°C puis redescend à 20°C par paliers de 10°C toutes les 3 h. Une mesure de conductivité est effectuée toutes les heures.

Les conductivités sont calculées avec la formule citée au-dessus.

### 6.5.9 Spectroscopie infrarouge

Les mesures sont effectuées avec un spectromètre Perkin Elmer Spectrum One, en ATR. L'appareil est contrôlé via Spectrum. La transmittance est mesurée, sur une plage de  $t$  de 600 à 3600  $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.5.10 Microscopie électronique à balayage

Les images sont prises à une résolution de 300 X avec un LEO Stereoscan 440 contrôlé via l'interface LEO32.

### 6.5.11 Tests en pile

La pile utilisée est une pile Paxitech, reliée à un banc de test BioLogic VMP300 contrôlé par ordinateur via FC-Lab. Les électrodes utilisées sont des modèles commerciaux de Paxitech. La stœchiométrie des gaz est de 1,2  $\text{H}_2$  et 1,6  $\text{O}_2$ , à des flux de 120 mL/min pour  $\text{H}_2$  et 300 mL/min pour  $\text{O}_2$ , à des pression relatives de 1 bar pour les deux gaz. Les membranes ont été testées à 100, 110 et 120°C.

# Conclusion générale

L'objectif de la thèse était la mise au point de nouvelles membranes de piles à combustible ; elle s'inscrit dans l'objectif encore plus ambitieux du projet EUBECCELL, qui est de mettre au point un système DEFC viable à base d'éthanol bio-sourcé pour la traction électrique. Avant de sélectionner les membranes pour DEFC, il fallait d'assurer qu'elles puissent fournir des performances en HT-PEMFC.

Après un état de l'art de la technologie des piles à combustible dans le chapitre un, le chapitre deux aborde le CLIP TFSA-Am seul, puis incorporé à des membranes de Nafion®elles aussi étudiées par la suite. Le TFSA-Am est à la limite de la définition des CLIP avec sa  $T_f$  de 110°C, mais il ne se décompose qu'à très haute température et est donc parfaitement adapté à une utilisation en HT-PEMFC. Les membranes de Nafion + TFSA-Am ne se dégradent qu'à très haute température, ce qui confirme qu'elles sont bien utilisables en HT-PEMFC. Lors des tests en piles, ces membranes ont fonctionné jusqu'à une température de 120°C, ce qui est supérieur à la température de fonctionnement maximale du Nafion®seul (80°C). Les performances de ces membranes sont supérieures à celles du Nafion®seul dans les mêmes conditions, en particulier, il existe un optimum de concentration de TFSA-Am dans les membranes de Nafion®, au-delà duquel les propriétés ne s'améliorent plus, voire diminuent. Cet optimum se trouve aux alentours de 30 % en pourcentage massique de CLIP.

Le chapitre trois examine de nouveaux CLIP. Ces CLIP sont tous synthétisés à partir de la même amine de départ que le TFSA-Am, à savoir le 2-aminopentane, mais avec différents anions perfluorés. Certains de ces CLIP présentent une conductivité largement supérieure à celle du TFSA-Am à basse température et une conductivité qui lui est proche à haute température. Ces CLIP sont tous plus hydrophobes que le TFSA-Am ; cette propriété est recherchée pour éviter la perte de charge en fonctionnement de la pile. Ces CLIP sont caractérisés par des anions dérivés d'acides sulfoniques ou des anions dérivés de sulfonimides. Les CLIP à base de sulfonimides présentent les propriétés les plus intéressantes pour l'usage recherché : meilleure conductivité, plus faible  $T_f$ . Tous les CLIP ont ensuite été incorporés à des membranes de Nafion®. Il a été observé que les propriétés mécaniques des membranes sont moins affectées par ces nouveaux CLIP que par le TFSA-Am. Pour ces CLIP il existe un optimum de concentration dans la membrane de Nafion vis-à-vis de la conductivité. Toutefois la présence de ces CLIP n'améliore pas la conductivité comme ce que l'on pourrait attendre, ces résultats sont à vérifier.

Le quatrième chapitre aborde toujours ces mêmes CLIP, TFSA-Am et ses dérivés, cette fois-ci incorporés à des matrices polymères macroporeuses. Sur les trois membranes macroporeuses étudiées, deux d'entre elles présentent une affinité particulièrement élevée avec les CLIP : le PVdF et le PIF. Ce dernier est dissous par trois des CLIP. Le PVdF, quant à lui, se voit gonflé par tous les CLIP. La porosité de la MAT en revanche, n'est que partiellement remplie. La conductivité des membranes + CLIP est affectée par ce remplissage : le PVdF gonflé conduit le moins bien du groupe. Le confinement des CLIP à l'intérieur des pores de ces membranes les rend moins cristallins, permettant aux membranes d'être conductrices à plus faible température

que les CLIP purs. Les membranes MAT + CLIP présentent l'avantage de conduire et de garder des bonnes propriétés mécaniques, ce même à haute température. Les membranes supportent jusqu'à une température de 200°C, voire plus.

Le cinquième chapitre concerne la sulfonation hétérogène de films de polysulfone extrudés par une nouvelle méthode. L'efficacité de cette méthode est démontrée et il est possible de prévoir la CEI de la membrane sulfonée en fonction du temps de sulfonation. Cette méthode hétérogène entraîne de plus une réticulation des chaînes sulfone, ce qui rend les membranes insolubles dans l'eau à haute température même à CEI élevée.

D'un point de vue scientifique, nous sommes, après ce travail, mieux informés sur les effets de l'ajout de CLIP à différentes membranes : au Nafion® et à des séparateurs macroporeux. Nous avons aussi exploré les différences entre les CLIP à anion sulfonique et à anion sulfonimide. Enfin, nous avons validé et exploré une nouvelle méthode de sulfonation hétérogène de films polysulfone.

Du point de vue de l'application, nous avons amélioré les performances de membranes Nafion® en les rendant utilisables en HT-PEMFC par l'ajout de TFSA-Am. Le comportement de ces membranes soumises à de telles contraintes leur permet également d'être utilisées en DEFC, rejoignant l'objectif du projet dans lequel s'inscrivent ces travaux.

La suite de ces travaux comporterait les tests en piles des différentes membranes pour confirmer leur possibilité d'utilisation et pour quantifier ce qu'elles apportent en termes de performances. Ces tests seraient effectués en HT-PEMFC et en DEFC. Pour aller plus loin dans la caractérisation et l'utilisation de nouveaux CLIP, il serait intéressant de synthétiser de nouveaux CLIP à anion sulfonimide, puisque ceux de cette catégorie qui ont été étudiés ici présentaient les meilleures performances. Pour une application industrielle, on combinerait ces anions avec des cations plus courant tel que le triéthylammonium.

En ce qui concerne les polysulfones extrudées sulfonées que nous avons préparées, leur conductivité trop faible ne leur permettent pas d'être une alternative au Nafion. Toutefois, il est possible de se servir de ces films comme matrices pour contenir des CLIP ou d'autres charges. Cela permettrait de combiner la conductivité des CLIP à celle des films extrudés sulfonés tout en bénéficiant de leurs propriétés mécaniques.

Au final, ces travaux montrent l'intérêt des CLIP pour la conception d'électrolyte pour piles à combustible à haute température. Les performances élevées obtenues et les résultats encourageant prouvent que les CLIP sont un apport bénéfique à cette technologie. J'espère que ma contribution à ce domaine de recherche permettra aux CLIP de gagner une place toujours plus importante dans le développement des membranes pour piles à combustible.

## RÉSUMÉ DE LA THÈSE :

Les piles à combustible sont une technologie en pleine expansion dans le domaine du transport automobile. Les membranes polymères les plus utilisées actuellement dans ces systèmes sont celles à base de Nafion. Leur principal point faible se trouve dans leurs performances limitées au-delà de 80°C, où la membrane devient défaillante et l'eau ne peut plus assurer la conduction protonique. Le projet EUBECCELL se propose de résoudre ce problème en mettant au point un système de pile à combustible fonctionnant à l'éthanol et à plus de 120°C. Cette thèse s'inscrit dans ce projet et se concentre sur l'élaboration de nouvelles membranes polymères conductrices de protons. Deux voies sont envisagées : l'amélioration des propriétés du Nafion à haute température et le remplacement du Nafion par un polymère haute performance auquel on donne une conductivité.

L'amélioration du Nafion se fait par l'ajout de conducteurs liquides ioniques protiques (CLIPs), produits ayant donc une conductivité protonique venant s'ajouter à celle du Nafion. Un premier CLIP est synthétisé, caractérisé puis ajouté au Nafion et les performances des membranes obtenues mesurées. Les résultats encourageants obtenus incitent à synthétiser d'autres CLIPs à partir de la même amine et en variant le contre-ion. D'autres mélanges Nafion-CLIPs sont ainsi synthétisés et caractérisés.

Les polymères hautes performances étudiés ici pour remplacer le Nafion sont dans un premier temps des polysulfones sulfonées. Les polysulfones étant des polymères qui résistent aux températures élevées et la sulfonation leur donnant une conductivité. Pour conserver de meilleures propriétés après sulfonation, nous procédons à une extrusion du film polymère suivi d'une sulfonation. Nous mettons donc au point un protocole de sulfonation hétérogène. Les membranes obtenues sont ensuite caractérisées et leurs performances mesurées. Dans un deuxième temps nous travaillons sur des membranes macroporeuses, à forte tenue mécanique, que nous remplissons avec les CLIPs utilisés auparavant. Les membranes sont alors aussi caractérisées et leurs performances mesurées.

## MOTS-CLÉS :

piles à combustible ; membranes polymères ; Nafion® ; CLIP ; polysulfones sulfonées ; extrusion ; sulfonation hétérogène ; membranes macroporeuses ; EUBECCELL

---

## THESIS SUMMARY:

Fuel cells are an ever-expanding technology in the field of automotive transport. The polymer membranes that are currently the most widely used are Nafion-based membranes. Their weakest point is their drastic loss of performances beyond the threshold of 80°C, where the membranes fails and water cannot ensure proton conduction anymore. The EUBECCELL project sets to achieve making a fuel cell system functioning above 120°C and using ethanol as a fuel. This thesis is part of the project and focus on elaborating new proton-conducting polymer membranes. Two main ways are explored: improving the performances of Nafion at high temperature and replacing Nafion with conductivity-added high-performance polymers.

Improving Nafion's performances is achieved by adding proton conducting ionic liquids (PCILs), products that have a proton conductivity that adds to Nafion's own. A first PCIL is synthesized, characterized and then added to Nafion, the resulting membranes' performances then measured. The encouraging results that we obtain makes us synthesize more PCILs, from the same amine than the first, varying the counter-ion. Other Nafion-PCIL mixes are made and then characterized.

The high-performance polymer investigated for replacing Nafion are, first, sulfonated polysulfones. Polysulfones are high-temperature resistant polymers and sulfonation gives them conductivity. To keep better properties after the sulfonation, we proceed to extrude the films before sulfonating them. We elaborate an heterogeneous sulfonation protocol for them. The resulting membranes are then characterized and their performances measured. Second, we work on macroporous membranes, with high mechanical strength, which we fill with the PCILs that we previously used. The membranes are then also characterized and their performances measured.

## KEYWORDS:

fuel cells ; polymer membranes ; Nafion® ; PCIL ; sulfonated polysulfone ; extrusion ; heterogeneous sulfonation ; macroporous membranes ; EUBECCELL