



60 Bd Saint Michel
75272 PARIS CEDEX 06

Tél. : 01 43 29 34 77
Fax : 01 40 51 00 94

Centre Energétique et Procédés
Equipe «Energétique, Matériaux et
Procédés »

B. P. 207 - Rue Claude Daunesse
06904 SOPHIA ANTIPOLIS
Tél. : 04 93 95 75 99
Fax : 04 93 95 75 35

PROJET NANOSTRUCTURE

Action NANOMINES

CARNOT M.I.N.E.S.

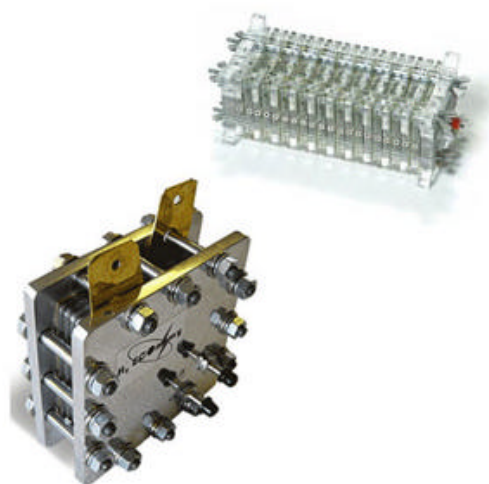
Hanane BOUAYAD
ARMINES/ENSMP
Centre Energétique et Procédés
SOPHIA ANTIPOLIS

Rapport final,
Mars 2008



Rapport d'activités

Élaboration de membranes composites à base de Nafion[®] pour piles à combustible PEM “faible humidité relative”.



Mars 2008

Hanane BOUAYAD

(Centre Énergétique & Procédés)

SOMMAIRE

| | | |
|----------------------|--|-----------|
| I. | Introduction..... | 3 |
| 1. | Contexte | 3 |
| 2. | Objectifs..... | 4 |
| II. | Résultats expérimentaux | 5 |
| 1. | Élaboration d'une membrane Nafion® <i>pure</i> | 5 |
| 1.1 | Mise au point du protocole..... | 5 |
| 1.2 | Influence de la nature du solvant..... | 6 |
| 1.3 | Réalisation de membranes de <i>taille réelle</i> | 7 |
| 2. | Élaboration de membranes composites..... | 8 |
| 2.1 | Stabilité des suspensions de sépiolite dans une solution de Nafion®..... | 8 |
| 2.2 | Réalisation de membranes composites..... | 8 |
| 3. | Caractérisations physico-chimiques..... | 12 |
| 4. | Obtention des données de référence pour l'évaluation des performances en pile PEM..... | 16 |
| III. | Conclusions & Perspectives..... | 18 |
| ANNEXES | | 19 |
| | PRESENTATION DU NAFION® | 20 |
| | PRESENTATION DE LA SEPIOLITE..... | 23 |
| | TRAITEMENT DES MEMBRANES..... | 25 |
| | ÉTUDE DE STABILITÉ CHIMIQUE DE LA SÉPIOLITE | 26 |
| | TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION | 29 |
| | MISE EN OEUVRE DES AME | 33 |
| | TESTS PILE A COMBUSTIBLE PEM SUR BANC MONOCELLULE | 34 |

Le projet s'inscrit dans l'action « Nanostructures » de l'institut Carnot M.I.N.E.S associant plusieurs centres de recherche de l'Ecole des Mines de Paris au sein du Groupe NANOMINES (CEMEF, CEP, CdM, CMM).

L'essentiel des travaux se déroule dans l'équipe Energétique, Matériaux et Procédés (EM&P) du Centre Energétique et Procédés (CEP) des Mines de Paris. Les travaux ont été encadrés par Christian BEAUGER et Arnaud RIGACCI. Par ailleurs, ce travail s'est appuyé sur les compétences complémentaires des partenaires du groupe NANOMINES, en particulier sur celles du Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF).

Ce travail se situe dans le cadre d'un stage post-doctoral de juillet 2007 à décembre 2007. Ce rapport résume l'essentiel des résultats obtenus jusqu'à maintenant.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier chaleureusement Christian BEAUGER et Arnaud RIGACCI pour m'avoir accueillie dans leur équipe. Leur confiance, leur expérience et leur soutien ont permis de mener à bien ce projet. Qu'ils trouvent ici les marques de ma reconnaissance et de mon respect.

Les travaux de caractérisation n'auraient pu être complet sans la collaboration du CEMEF. Pour ses précieux conseils et sa disponibilité je remercie donc tout particulièrement Alain BURR (CEMEF).

Merci également à Suzanne JACOMET (CEMEF), Michel-Yves PERRIN (CEMEF) et Olivier ODDES (CEMEF) pour leur collaboration dans ce travail.

I. Introduction

1. Contexte

Dans un contexte de raréfaction des ressources d'énergie fossile et de réchauffement climatique il devient urgent de mettre au point des systèmes de conversion d'énergie alternatifs au moteur à combustion interne, capables d'utiliser d'autres ressources énergétiques. L'hydrogène s'annonce déjà comme un vecteur énergétique d'avenir. Associé à l'utilisation de piles à combustible il devrait permettre de répondre en partie aux problèmes énergétiques que nous ne manquerons pas de rencontrer dans un avenir proche.

Le développement économique des piles à combustible nécessite entre autres une augmentation de leur durée de vie en conditions réelles de fonctionnement et une diminution de leur coût. Dans le cas des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), cela passe par une évolution des membranes elles-mêmes. Un des objectifs de la communauté scientifique est en effet d'augmenter la température de fonctionnement des PEMFC afin de limiter leur sensibilité au monoxyde de carbone, de faciliter la valorisation de l'énergie thermique et de permettre l'utilisation de catalyseurs alternatifs au platine.

Cette limitation en température (autour de 100 °C) est due à la stabilité thermique des polymères utilisés. Une alternative serait donc d'utiliser d'autres polymères, stables à plus haute température. La conductivité protonique de ces matériaux étant étroitement liée à l'humidité relative, l'introduction de particules inorganiques à caractère hydrophile permettrait de conserver une bonne conductivité à "haute température" tout en restant dans des domaines de pression raisonnable, c'est-à-dire en diminuant l'humidité relative des gaz alimentant la pile. Si ces particules ont en plus l'avantage d'être conducteur protonique alors on ne prévoit pas de perte de conductivité de la membrane.

2. Objectifs

L'objectif des travaux menés au CEP, durant cette étude post-doctorale de six mois, sera de valider avec du Nafion®^[1] l'approche qui vient d'être présentée. La démarche consiste à élaborer in fine des membranes composites à base de Nafion® chargées avec une argile fibreuse : la sépiolite. Les performances de ces membranes doivent être comparées à celles de membranes Nafion® pures (commerciale et préparée au laboratoire) afin d'évaluer l'impact de la charge minérale sur le comportement des piles PEM dans lesquelles elles seront insérées.

Les principales étapes de ce travail visent à :

1. élaborer des membranes Nafion® pures (surface 13x13 cm² - épaisseur 50 µm) à partir de solutions commerciales de Nafion®;
2. élaborer des membranes Nafion® composites, chargées en sépiolite à différents taux (5, 10 et 20 % en masse), ce qui passe par la réalisation de suspensions stables et homogènes de sépiolite dans la solution de Nafion®;
3. évaluer l'impact des charges argileuses sur les propriétés physico-chimiques des membranes et les performances des AME^[2] à faible humidité relative .

¹ Le Nafion® est le matériau constituant les membranes utilisées dans les piles à combustible de type PEMFC actuelles.

² Assemblage Membrane-Electrodes

II. Résultats expérimentaux

1. Élaboration d'une membrane Nafion® pure

Pour une présentation du Nafion®, cf annexe 1.

L'élaboration du film membranaire que nous avons adopté à l'échelle du laboratoire repose sur l'évaporation progressive du ou des solvants initialement présent dans la solution. Pour cette étude, les membranes ont été élaborées à partir de solutions commerciales de Nafion® à 20 % en masse (20 %m) dans un mélange d'alcools et d'eau fournies par ION POWER (ref. DE2021).

L'élimination des solvants par évaporation est délicate. La phase du séchage doit permettre d'extraire le ou les solvants présents et doit être conduite très lentement (augmentation progressive de la température en atmosphère confinée) de manière à ce que le réseau s'accommode peu à peu des contraintes mécaniques induites par les forces capillaires. Il en résulte des matériaux très faiblement poreux voire denses.

1.1 **Mise au point du protocole**

Le protocole a été mis au point sur de petits échantillons (12 cm²) avant d'être testé pour la réalisation de membranes "grandeur nature" (170 cm²).

La solution commerciale utilisée pour cette étude contient 20 %m de Nafion®, 34 %m d'eau et 46 %m de 1-propanol. Cette solution a été diluée avec différents solvants essentiellement des alcools (isopropanol, 1-propanol et éthanol) et de l'eau distillée à différentes teneurs massiques pour obtenir une solution à 5 %m en polymère.

Ces solutions diluées ont ensuite été utilisées pour établir un protocole d'élaboration des membranes basé sur une méthode d'évaporation. Pour ce faire, en fonction de la surface et de l'épaisseur visées pour la membrane, un volume déterminé de solution est coulée dans un "moule" puis chauffé à l'étuve^[3].

Le procédé d'élimination du solvant nécessite deux étapes^[4, 5]:

- ❑ Première étape : cycle d'évaporation lent des solvants à T₁
- ❑ Deuxième étape : traitement thermique où l'on finalise le séchage à T₂ (>T₁)

³ L'horizontalité de l'étuve doit être parfaite pour élaborer une membrane la plus homogène possible. Il faut veiller également à déposer la solution de Nafion® dans le moule le plus lentement possible pour éviter la formation de bulles d'air.

⁴ R.F. Silva, S. Passerini and A. Pozio, Solution-cast Nafion®/montmorillonite composite membrane with low methanol permeability Electrochim. Acta 50 (2005) 2639.

⁵ P.L. Antonucci, A.S. Aricò, P. Cretí, E. Ramunni and V. Antonucci, Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion®-silica electrolyte for high temperature operation, Solid State Ionics 125 (1999) 431.

Plusieurs protocoles expérimentaux ont été testés en faisant varier les températures T_2 et T_1 (de l'ambiante à 130 °C) et le temps de séchage (de 30 mn à 15 h). Les premières observations nous ont permis de retenir deux protocoles conduisant à l'obtention d'une membrane de qualité (photo 1-a) :

- **Protocole n°1 : $T_1=25$ °C pendant 15 h et recuit à $T_2=120$ °C pendant 1 h**
- **Protocole n°2 : $T_1=80$ °C pendant 2 h et recuit à $T_2=120$ °C pendant 1 h**

Les autres essais ont conduit à des membranes, soit insuffisamment sèches, soit d'aspect "fripé" ou encore fissurées (photo 1-b). En effet, l'évaporation doit se faire progressivement pour laisser au polymère le temps de se réarranger en fonction des contraintes induites par les forces capillaires.



(a)



(b)

photos 1 : a- membrane "réussie" ; b- membrane fissurée.

1.2 Influence de la nature du solvant

L'influence de la nature du solvant (eau, isopropanol, 1propanol, éthanol) sur l'élaboration d'un film membranaire de Nafion® pure a été étudiée.

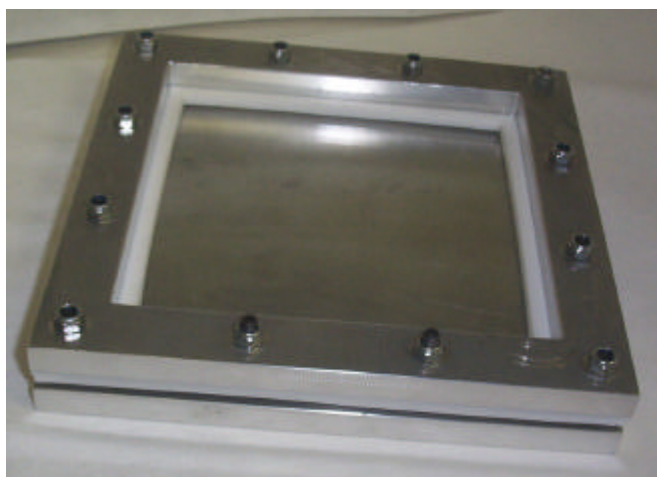
Cette étude a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- la présence d'isopropanol, quelle que soit sa teneur ou le protocole expérimental utilisé, empêche la formation de membrane. La présence de cet alcool entraîne une dégradation de la matrice polymérique;
- l'éthanol à des teneurs avoisinant les 45 %m ne permet pas non plus d'obtenir de film membranaire (il n'est d'ailleurs présent qu'à de faibles teneurs (< 4 %) dans les solutions commerciales).

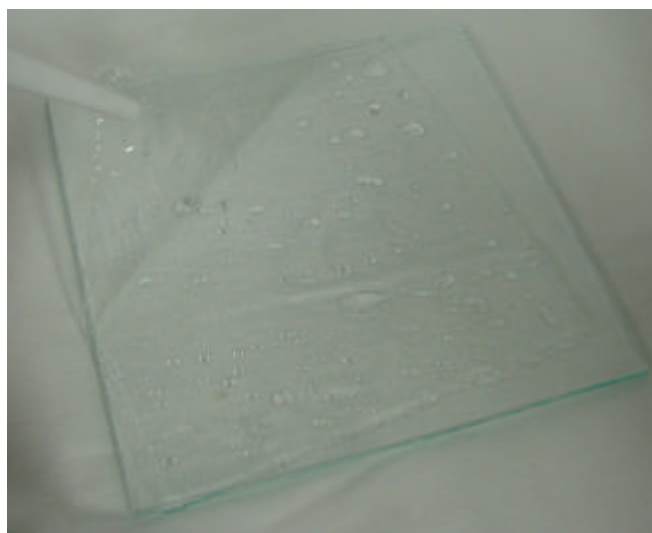
→ **Deux protocoles expérimentaux d'élaboration membranaire ont été mis au point.**

1.3 Réalisation de membranes de *taille réelle*

Une fois le protocole mis au point, des membranes de taille "réelle" (13x13 cm²), ie compatible avec les exigences géométriques du banc de test monocellule, ont pu être réalisées à l'aide du moule ci-dessous (photos 2):



(a)



(b)

photos 2: (a) moule réalisé pour la préparation des membranes ; (b) membrane Nafion® pure

2. Élaboration de membranes composites

Afin de réaliser des membranes composites, différentes quantités de sépiolite seront ajoutées à la solution de Nafion® avant qu'elle ne soit coulée dans le moule de préparation. Cette suspension sera homogénéisée sous ultrasons.

Pour une présentation de la sépiolite cf annexe 2.

2.1 Stabilité des suspensions de sépiolite dans une solution de Nafion®

Tout d'abord il apparaît judicieux avant de discuter de l'élaboration de la membrane composite d'étudier le comportement (essentiellement stabilité et optimisation de la dispersion) de la sépiolite en présence des différents solvants mentionnés précédemment. Le mélange sépiolite/solution de Nafion® doit être stable et homogène. La dispersion des particules de sépiolite sous ultrasons dans la solution de Nafion® doit être optimale c'est d'ailleurs pourquoi nous avons choisi une dispersion par sonication (le bain à ultrasons étant inefficace). Les résultats ont montré que la sépiolite dispersée dans des solutions contenant différentes teneurs massiques d'eau, de 1-propanol et d'éthanol sont homogènes et stables quelle que soit la puissance et le temps de sonication (l'isopropanol a déjà été écarté pour l'élaboration de membranes pures).

→ La sépiolite est correctement dispersée par sonication dans l'eau, le propanol ou l'éthanol.

Les membranes devant subir un traitement acide (HNO_3 , H_2SO_4), présenté en annexe 3, nous avons étudié la stabilité de la sépiolite dans les mêmes conditions. Il s'avère que sa structure est modifiée par le traitement sans que cela soit a priori préjudiciable à sa fonction dans les membranes composites. Cette étude est présentée en annexe 4.

2.2 Réalisation de membranes composites

Des solutions de Nafion® avec des taux massiques de sépiolite de 5, 10 et 20 % ont été préparées dans différents mélanges de solvants eau et alcools comme mentionné pour les membranes Nafion® pure.

Après avoir testé les deux protocoles expérimentaux mis au point précédemment, on constate que seul le deuxième permet d'obtenir un film membranaire (photo 3).

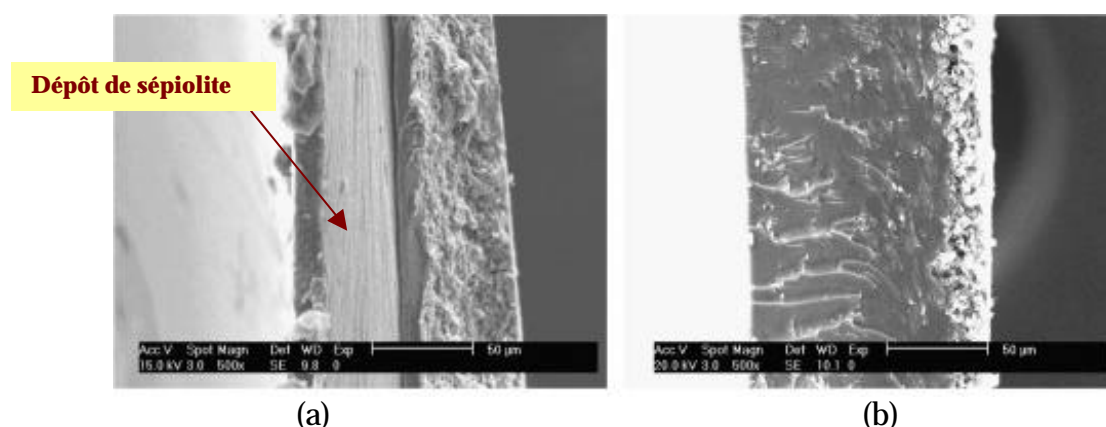


photo 3: membrane composite Nafion®/sépiolite 20 %m

Pour le premier protocole, on peut penser que le séchage, trop long, entraîne la décantation de la sépiolite, comme observé par F.J. FERNÁNDEZ-CARRETERO et coll.[⁶] (images 1).

Sur la première photo, (image 1-a) correspondant à un protocole de séchage lent, on distingue nettement un dépôt de sépiolite.

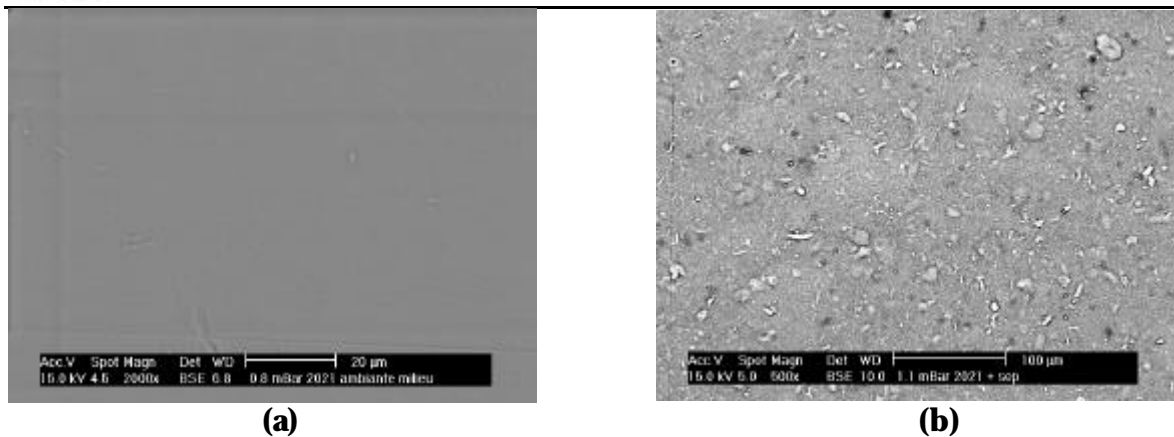
La deuxième membrane (image 1-b) étant sensiblement plus homogène, on peut considérer que la dispersion est meilleure.



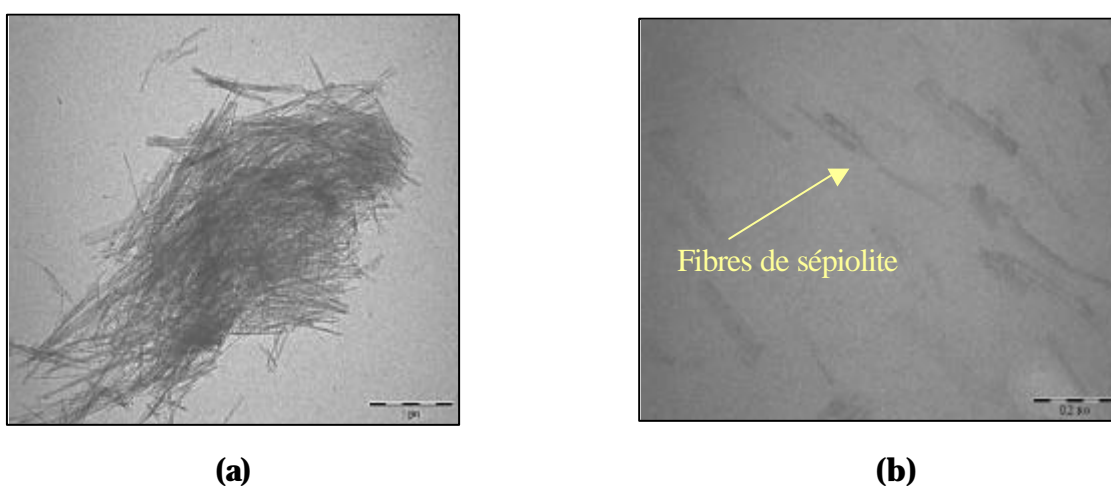
images 1: images MEB de membranes composites : a- séchage lent ; b-séchage rapide

L'état de dispersion de la sépiolite dans la matrice membranaire a été vérifié par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) en comparant membranes pures et composites (images2) ainsi que par Microscopie Électronique en Transmission (MET) (images3) où l'on distingue correctement les fibres de sépiolite.

⁶ F.J. Fernández-Carretero, V. Compañ and E. Riande, Hybrid ion-exchange membranes for fuel cells and separation processes Journal of Power Sources, 173, (2007,) 68-76



images 2. Images MEB de membranes pure et composite chargée à 20%_m de sépiolite



images 3. Images MET de fibres de sépiolite et d'une membrane composite contenant 20 %_m de sépiolite.

Le procédé d'élaboration que nous avons établi est simple et rapide de mise en oeuvre et ne nécessite que des équipements couramment utilisés en laboratoire.

→ **Protocoles retenus pour la préparation des membranes :**

MEMBRANE NON CHARGÉE

- Dilution d'une solution de Nafion® 20 %_m (DE2021) pour obtenir une solution 5 %_m.
- Évaporation du solvant à 80 °C pendant 2 h puis traitement à 120 °C pendant 1 h

MEMBRANE COMPOSITE *protocole identique avec une étape intermédiaire :*

- Ajout de la charge dans la solution de Nafion® diluée et stabilisation de la suspension sous ultrasons.

Toutes nos membranes seront comparées à une membrane Nafion® commerciale désignée sous le terme N112, où les deux premiers chiffres représentent la "masse équivalente"^[7] du polymère (ici 1100 g/mol) et le dernier l'épaisseur de la membrane exprimée en millième de pouce (ici environ 50 µm).

Par analogie avec cette nomenclature nous avons désigné nos membranes de la manière suivante:

H 112 : membrane Nafion® pure d'épaisseur 50 µm, préparée à partir d'une solution commerciale de Nafion® 1100.

H 112Sxx : membrane Nafion® composite d'épaisseur 50 µm, comprenant xx %m de sépiolite, préparée à partir d'une solution commerciale de Nafion® 1100.

| Membrane- Appellation | Caractéristiques |
|-----------------------|---|
| N112 | Membrane commerciale |
| H112 | Membrane Nafion pure élaborée au CEP |
| H112S05 | Membrane composite Nafion-5%m de sépiolite |
| H112S10 | Membrane composite Nafion-10%m de sépiolite |
| H112S20 | Membrane composite Nafion-20%m de sépiolite |

tableau 1 : Nomenclature utilisée pour décrire les membranes préparées

⁷ La capacité d'échange ionique (IEC) est directement liée la "masse équivalent" (EW) par la relation $IEC=1/EW$

3. Caractérisations physico-chimiques

Une première série de techniques de caractérisation a pour objet d'obtenir des informations relatives exclusivement au matériau membranaire. Les paramètres obtenus dépendent plus ou moins de la composition des milieux dans lesquels cette membrane se trouve immergée.

Parmi les propriétés importantes pour l'application nous avons caractérisé :

- L'épaisseur : e (μm)
- La capacité d'échange ionique : CEI (meq/g)
- La conductivité protonique : σ (mS/cm)
- La teneur en eau : t_E (%)
- Le comportement à la traction (mod. d'Young) : E (MPa)
- La température de transition vitreuse : T_g ($^{\circ}\text{C}$)

Les techniques de caractérisation sont détaillées en annexe 5.

Les résultats concernant les quatre premières propriétés sont reportés dans le tableau 2 :

| Membrane | Épaisseur (μm) | Capacité d'Échange Ionique (meq/g) | Conductivité protonique [HCl 0,5M] (mS/cm) | Teneur en eau (%) |
|----------|-----------------------------|------------------------------------|--|-------------------|
| N112 | 60 ± 0.1 | 0.88 ± 0.11 | 119 ± 17 | 25 |
| H112 | 73 ± 9 | 1.11 ± 0.11 | 146 ± 21 | 29 |
| H112S05 | 64 ± 6 | 1.06 ± 0.23 | 137 ± 18 | 35 |
| H112S10 | 68 ± 10 | 0.85 ± 0.05 | 125 ± 11 | 39 |
| H112S20 | 132 ± 6 | 0.71 ± 0.8 | 114 ± 9 | 46 |

tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques des différentes membranes (moyenne de trois essais)

- L'épaisseur des membranes est relativement proche de l'épaisseur visée (50 μ m) et est à peu près constante d'une membrane à l'autre. Seule la membrane composite chargée à 20 %m de sépiolite est beaucoup plus épaisse l'épaisseur étant alors de 100 μ m.
- La capacité d'échange ionique est plus élevée pour la membrane H112 élaborée au CEP en comparaison de la membrane commerciale N112.
- La CEI et la conductivité protonique diminuent lorsque la charge en sépiolite augmente (un composé non-conducteur a été dilué dans une matrice conductrice).
- La teneur en eau augmente significativement avec le taux de sépiolite, conformément à nos attentes.

Pour augmenter les propriétés conductrices des membranes composites, il pourrait être judicieux de fonctionnaliser la sépiolite en introduisant des groupements fonctionnels SO_3^- par exemple pour faciliter le transport protonique.

Les deux dernières propriétés ont été mesurées par Analyse Mécanique Dynamique^[8] (figures 1, 2 et 3) , ce qui permet de déterminer en particulier :

- le module complexe d'Young (noté E) en fonction principalement de la température et de la fréquence d'excitation;
- le facteur d'amortissement (ou facteur de perte, égal au rapport entre le module visqueux et le module élastique), tangente delta ($\tan\delta$), en fonction de la température et de la fréquence ;
- la température de transition vitreuse (Tg) qui dépend de la fréquence. Le viscoanalyseur est l'appareil le plus sensible pour la détermination de la Tg.

Ces mesures ont été effectuées à une fréquence de 1 Hz à une vitesse de 2 °C/mn entre 25 °C et 150 °C.

⁸ TRITEC 2000 en mode traction

Propriétés dynamiques en fonction de la température

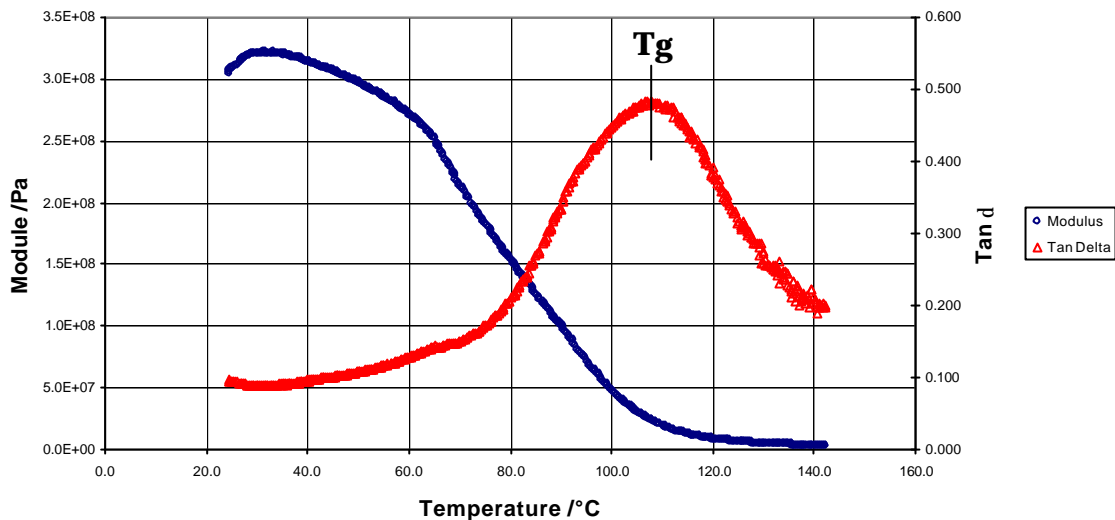


figure 1 : Évolution du module d'Young en fonction de la température et détermination de la température de transition vitreuse (pour $\tan\delta$ max) pour une membrane N112 commerciale.

Propriétés dynamiques en fonction de la température

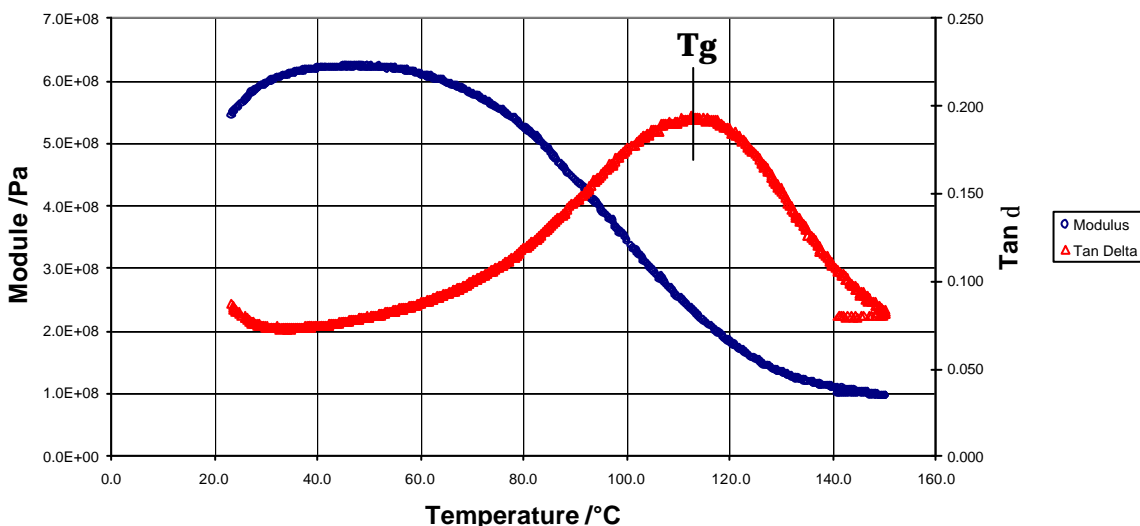


figure 2 : Évolution du module d'Young en fonction de la température et détermination de la température de transition vitreuse (pour $\tan\delta$ max) pour une membrane H112S20.

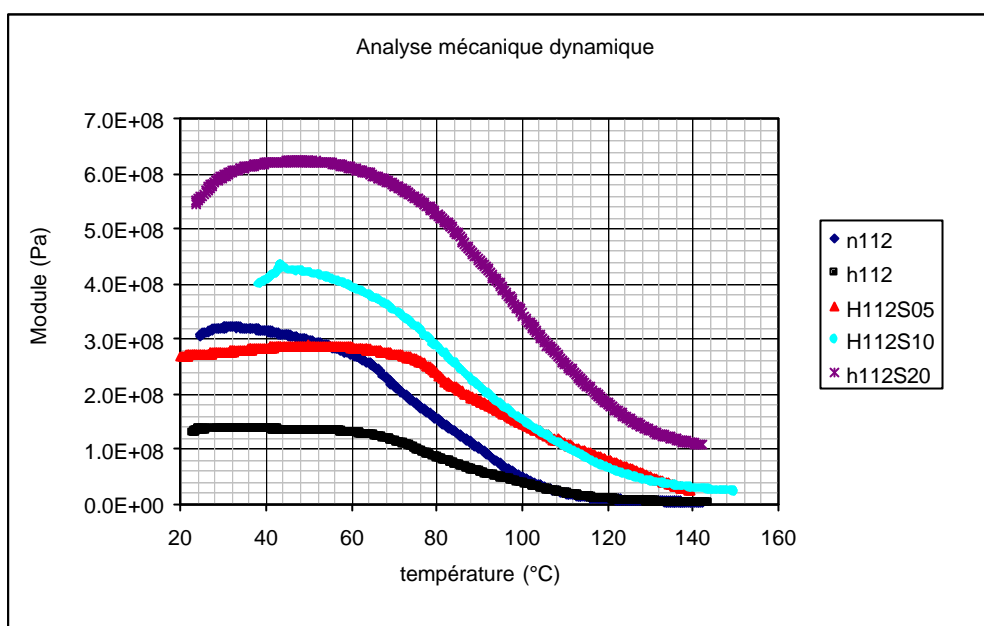


figure 3: Évolution du module d'Young en fonction de la température pour différentes membranes

Les résultats sont regroupés dans le tableau 3 :

| Membrane | E (MPa) | tan d_{max} | Tg (°C) |
|----------|---------|---------------|---------|
| N112 | 320 | 0.48 | 107 |
| H112 | 135 | 0.43 | 112 |
| H112S05 | 287 | 0.42 | 138 |
| H112S10 | 423 | 0.23 | 118 |
| H112S20 | 622 | 0.19 | 113 |

tableau 3: Caractéristiques mécaniques des différentes membranes

En accord avec les données issues de la littérature [9, 10], on observe une augmentation de la résistance à la traction (E) avec la quantité de charges introduites dans la matrice polymère. La température de transition vitreuse, elle, semble diminuer quand le taux de sépiolite augmente, bien qu'elle soit toujours supérieure à celle de la membrane non chargée.

⁹ Thèse M. MARECHAL Polyélectrolytes pour piles à combustible: outils et méthodes de caractérisation, Grenoble, France (2004)

¹⁰ Thèse Julie Tammy Uan-Zo-li The Effects of Structure, Humidity and Aging on the mechanical Properties of Polymeric Ionomers for Fuel Cell Applications, Virginie, USA (2004)

4. Obtention des données de référence pour l'évaluation des performances en pile PEM

Afin de pouvoir évaluer l'impact de l'introduction de sépiolite dans la membrane Nafion® sur les performances en pile, les membranes réalisées seront testées sur banc monocellule au sein d'assemblages Membrane-Electrodes (La réalisation des AME est détaillée en annexe 6). Les résultats seront comparés à ceux obtenus avec un AME réalisé à partir d'une membrane commerciale de Nafion® (N112), constituant une base de données de référence.

Tous les tests seront réalisés à deux températures (75 et 100 °C) et trois ou quatre valeurs d'humidité relative comprises entre 25 et 100 %.

La pression est fixée à 1.3 bars et les stœchiométries à 2 pour l'hydrogène et 2.5 pour l'air.

Ces tests permettront de déterminer (détails présentés en annexe 7):

- les caractéristiques électriques de la cellule (courbes U-i) (figures 4 et 5) ;
- la résistance de l'AME ;
- la perméabilité de la membrane à l'hydrogène.

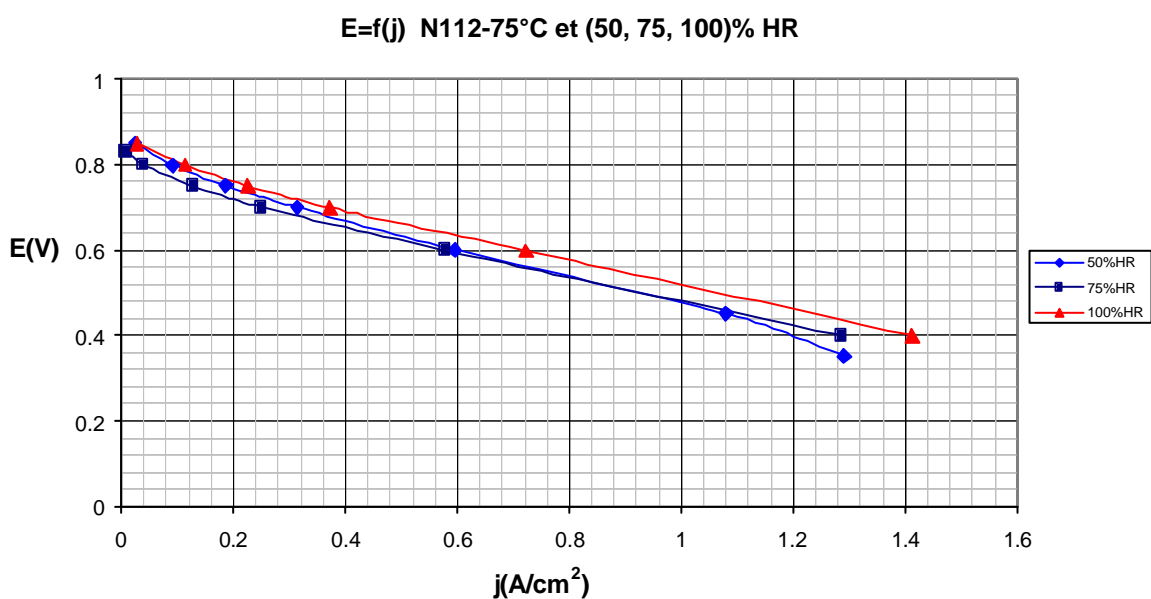


figure 4 : Courbes tension-courant à 75°C et différentes HR

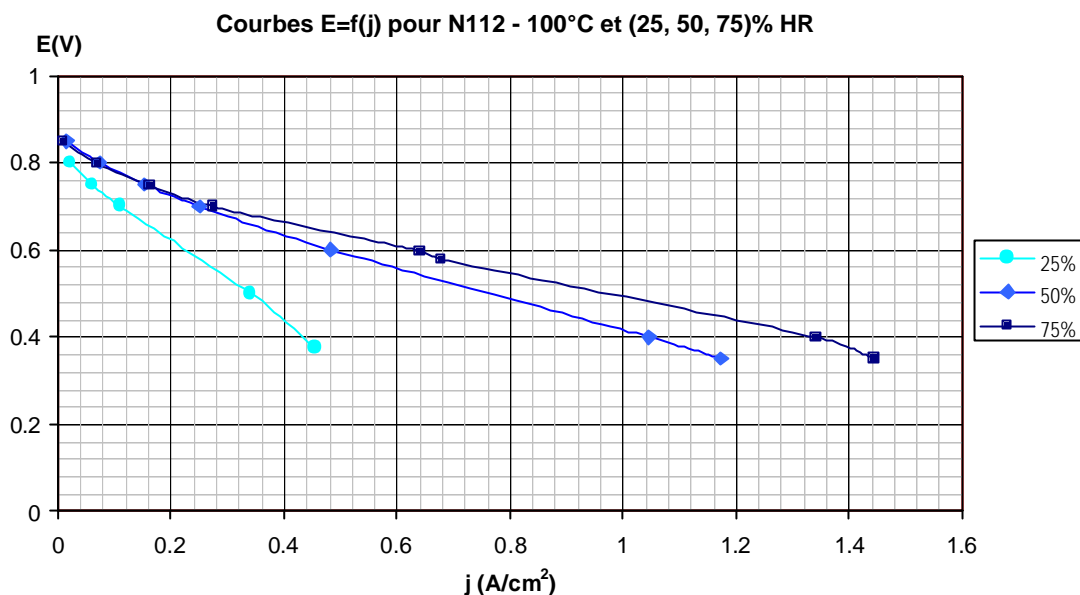


figure 5: Courbes tension-courant à 100°C et différentes HR

Les principaux résultats obtenus avec la membrane commerciale N112 sont répertoriés dans le tableau 4. Pour l'heure, seule cette membrane a été testée. Les membranes réalisées au laboratoire sont en cours de test.

| T(°C) | HR(%) | Densité de courant à 0.6V j(mA) | Puissance max. P _m (W/cm²) | Perméation d'hydrogène F _x H ₂ (NI/h) | Résistance de l'AME R(mΩ) |
|-------|-------|------------------------------------|--|--|------------------------------|
| 75 | 25 | x | x | x | x |
| | 50 | 0.58 | 0.48 | x | x |
| | 75 | 0.6 | 0.51 | x | 3.4 |
| | 100 | 0.76 | 0.56 | 0.2 | 2.78 |
| 100 | 25 | 0.21 | 0.18 | x | 12 |
| | 50 | 0.44 | 0.42 | x | 5 |
| | 75 | 0.62 | 0.54 | x | 3.6 |
| | 100 | x | x | x | x |

tableau 4: Résultats des test en pile obtenus avec la membrane N112

Conformément à nos attentes, les performances de l'AME augmentent avec la température et l'humidité relative. Cette dernière corrélation est significativement visible à 100 °C (figure 5).

III. Conclusions & Perspectives

A partir d'une solution de Nafion® ION POWER à 20 %m, nous avons élaboré avec succès :

- des membranes pures de Nafion® en utilisant plusieurs solvants différents ;
- différentes membranes composites dont le taux de sépiolite varie de 5 à 20%m.

Le protocole établi est valable pour les deux types de membranes et il est reproductible.

Grâce aux caractérisations physico-chimiques entreprises sur les différentes membranes nous avons pu constater les principaux points suivants :

- la présence de nanocharges de sépiolite non-fonctionnalisée entraîne une diminution de la conductivité protonique ainsi que de la capacité d'échange ionique membranaire ;
- l'augmentation du taux de sépiolite de 5 à 20 % en masse favorise l'hydratation ou encore la teneur en eau du matériau composite. Cette valeur passe de 29 % pour une membrane pure à 46 % pour une membrane chargée à 20 % en masse de sépiolite, soit une augmentation de 50%. On peut supposer que finalement la sépiolite conserverait les propriétés essentielles à son utilisation pour les PEMFC à savoir retenir les molécules d'eau ;
- la tenue mécanique du matériau composite est améliorée en fonction de la charge en argile. La présence de la sépiolite permet de renforcer le matériau. Ce résultat rejoint les études parues dans la littérature dans ce domaine où la sépiolite est utilisée pour augmenter la tenue mécanique du matériau polymérique.

Tous ces résultats devront être confirmés par une étude de reproductibilité et des mesures complémentaires (DSC notamment).

La suite du travail va maintenant consister à tester les membranes au sein d'assemblages membrane-électrodes afin de vérifier l'impact de la charge (sépiolite) sur leurs performances. On rappelle que l'objectif est d'améliorer les performances des membranes Nafion® pures à température élevée et faible humidité relative.

A plus long terme, on envisage de fonctionnaliser la sépiolite par des groupements sulfonates afin d'augmenter la conductivité protonique du composite.

On étudiera également plus avant l'influence du solvant sur l'élaboration et la tenue mécanique de la membrane composite et notamment la teneur en eau de la suspension.

ANNEXES

Annexe 1

PRESENTATION DU NAFION®

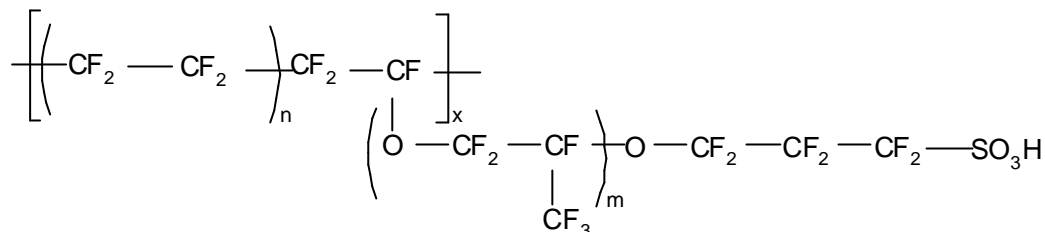


figure 1: Formule chimique du Nafion®^[11].

Le Nafion® est un polymère constitué d'un squelette principal de PTFE avec des groupes d'éthers perfluorovinyls terminés par un groupe fonctionnel sulfonate ou carboxylate. Les propriétés de ce type de matériaux sont essentiellement :

- La stabilité thermique et mécanique
- La résistance à l'hydrolyse
- La résistance à l'oxydation

La membrane étudiée est le Nafion®112 où les deux premiers chiffres indiquent la masse équivalente (1100 g.mol⁻¹) et le chiffre 2 l'épaisseur en millièmes de pouce soit environ 50 µm pour la membrane sèche. Les valeurs de x, n et m peuvent varier pour obtenir différentes capacités d'échange.

Il existe d'autres membranes échangeuses d'ions de type Nafion® (Nafion®324, 901, ...) renforcées par des trames en polypropylène ou en nylon leur conférant ainsi une résistance mécanique encore plus importante.

Plusieurs autres firmes internationales telles que Dow Chemical Company (USA), Asahi Chemical Company (Japon, membrane Aciplex®), Asahi Glass Company (Japon, membrane Flemion®) ont développé des fluoropolymères similaires.

Très étudiée et membrane témoin, la membrane Nafion® est aujourd'hui la membrane de référence dans le domaine des piles à combustible.

Structurellement, la membrane Nafion® est complexe. Bien que la structure exacte ne soit pas connue, plusieurs modèles ont été proposés depuis le début des années 1970, pour décrire la manière dont les groupes ioniques s'agrègent dans le polymère. Les plus connus sont : le modèle à trois phases de YEAGER^[12], et le modèle du réseau de clusters de GIERKE^[13]. Chacun de ces modèles doit prévoir un dispositif structural permettant d'expliquer les sélectivités ioniques et les phénomènes de transport de matière à travers les membranes perfluorées d'ionomères.

¹¹ C. HeitnerWirguin, Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications Journal of Membrane Science 120 (1996), p. 1

¹² Yeager, H. J.; Eisenberg, A. in: Perfluorinated Ionomer Membranes; eds. A. Eisenberg and H. L. Yeager, ACS Symp. Ser. No.180, (American Chemical Society: Washington, DC, 1982) pp. 1-6, 41-63

¹³ T.D. Gierke and W.S. Hsu In: A.E.A.H.L. Yeager, Editor, Perfluorinated Ionomer Membranes, ACS Symp. vol. 180, Amer. Chem. Soc, Washington, DC (1982)

Le modèle conventionnel de ségrégation par microphase dans les membranes Nafion® a été élaboré par GIERKE et coll. au début des années 1980 ; Il est représenté sur la figure 2. Basé sur les données de la diffraction des rayons X pour les petits et grands angles, GIERKE et coll. ont déterminé que l'eau et les contre-ions formaient des clusters. Selon ce modèle, les clusters possèdent une forme sphérique avec des sites fonctionnels disposés à leur périphérie ce qui assure le minimum d'énergie superficielle et exclut tout contact du polymère hydrophobe avec de l'eau.

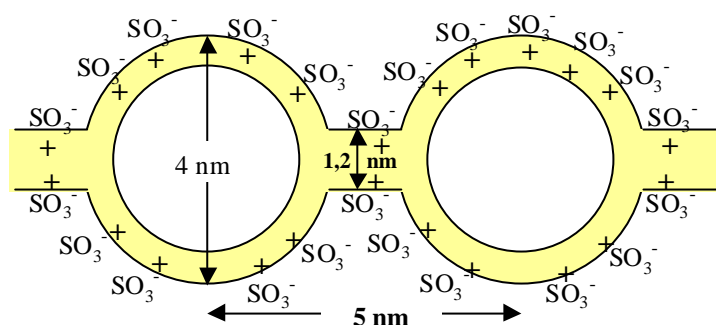


figure 2 : Représentation schématique du modèle clusters-canaux de GIERKE.

Les contre-ions mobiles neutralisent la charge des ions fixes en formant avec eux une double couche électrique. Le volume intérieur du cluster est rempli de la solution aqueuse. La taille ou le diamètre des clusters sont donc directement liés à la teneur en eau de la membrane. Il est alors facile d'estimer le diamètre du cluster à partir de la quantité d'eau adsorbée par la membrane.

Quand la concentration des ions fixes augmente ou quand la matrice devient moins hydrophobe, les clusters hydratés tendent à s'associer, ce qui conduit à une redistribution de l'eau entre les clusters et les canaux et à une structure moins régulière.

Un modèle d'ordre local, dit de RUBATAT^[14], plus récent, remettant en cause le modèle par ségrégation de phases de GIERKE et appliqué pour la première fois par Dreyfus, est utilisé pour modéliser la répartition spatiale des clusters sphériques à courte distance : les cavités sont arrangées dans une structure type diamant pour les premiers voisins alors qu'à plus longue distance la structure devient désordonnée. Ce modèle a été utilisé pour différentes études et testé sur des systèmes proches du Nafion. Gebel et al.^[15] ont appliqué le modèle d'ordre local des séries de polymères perfluorés sulfonés à des chaînes pendantes plus courtes que celles présentes dans le Nafion. Ces familles de polymères sont connues pour présenter une morphologie proche de celle du Nafion, avec des domaines ioniques et cristallins dont la taille varie avec la masse équivalente et la quantité d'eau.

Dans cette étude, l'idée que certains systèmes parmi ceux étudiés pouvaient être décrits de manière plus satisfaisante en prenant en compte un réseau connecté de bâtonnets de polymère (figure 4) a émergé. Cette idée avait déjà été formulée à partir

¹⁴ L. Rubatat, G. Gebel and O. Diat "Fibrillar structure of Nafion: Matching Fourier and real space studies of Nafion Films and Solutions", *Macromolecules*, 37 (2004) 7772-7783.

¹⁵ Gebel, G.; Moore, R. B. Small-Angle Scattering Study of Short Pendant Chain Perfluorosulfonated Ionomer Membranes *Macromolecules* 33 (2000), , 4850

d'études de solutions d'ionomères perfluorés. Les auteurs avaient alors montré que les spectres de diffusion aux petits angles sont ajustables par le facteur de structure de cylindres. Le concept de phases polymériques plongées dans un milieu ionique est le complémentaire de celui de micelles inverses, c'est-à-dire d'une phase ionique contrainte dans un milieu polymère. Si la présence d'objets allongés en solution est affirmée, un renversement de structure doit intervenir pour expliquer la transition entre structure « directe » (en solution) et structure « inverse » (sous forme membrane).

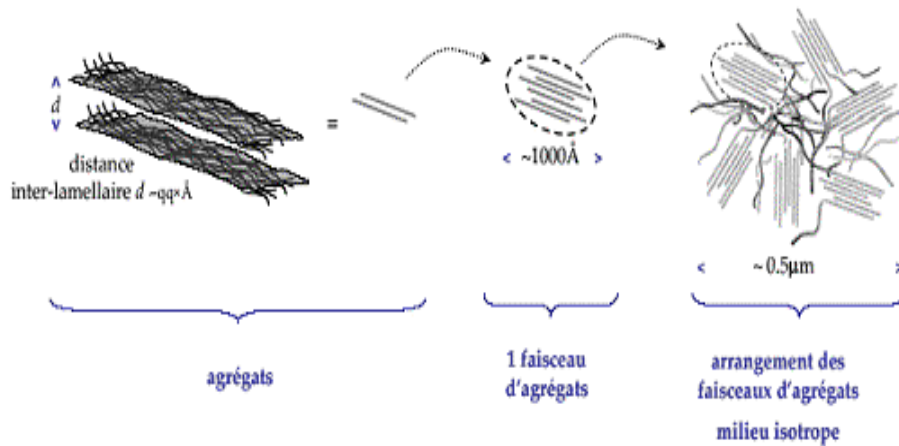


figure 3: Schématisation du modèle de RUBATAT

Annexe 2

PRESENTATION DE LA SEPIOLITE

L'argile utilisée dans ce projet est la sépiolite. La sépiolite est un minéral du groupe des argiles à structure fibreuse (figures 1) $\text{Si}_{12}\text{Mg}_9\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OHH}^+)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [16, 17]. La sépiolite est une argile du même type que la palygorskite ou encore l'attapulгите de formule : $\text{Si}_8(\text{Mg}, \text{Al})_5\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OHH}^+)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avec en fait des remplacements de Mg par Al (figure 5). Elles ont toutes les deux une structure fibreuse (la différence étant la taille des canaux). Le diamètre des canaux de la palygorskite mesure approximativement $3,7\text{\AA} \times 6,0\text{\AA}$ contre $5,6\text{\AA} \times 11,0\text{\AA}$ pour la sépiolite (figure 1). Chaque fibre est formée d'une multitude de tunnels (ou canalicules) d'environ 1 nm^2 régulièrement espacés. Cette configuration particulière en briques creuses allongées, propre à son arrangement cristallin, lui confère outre ses propriétés physiques (tableau 1) une surface spécifique très importante : $394\text{ m}^2/\text{g}$. C'est pourquoi la sépiolite est utilisée dans divers domaines :

- Absorbants domestiques (litière pour chat) et industriels : Fort degré d'absorption des liquides et des odeurs - Traitements des déchets : Absorption des substances toxiques dans les traitements de stabilisation ou de neutralisation (essence, chlore, hydrocarbures, les huiles...)
- Alimentation animale : Additif dans l'alimentation animale (porcs, ruminants) pour faciliter la digestion, stabiliser le mélange et la qualité de granulation.
- Polymères et élastomères: augmente la stabilité, la tenue mécanique et la résistance thermique.

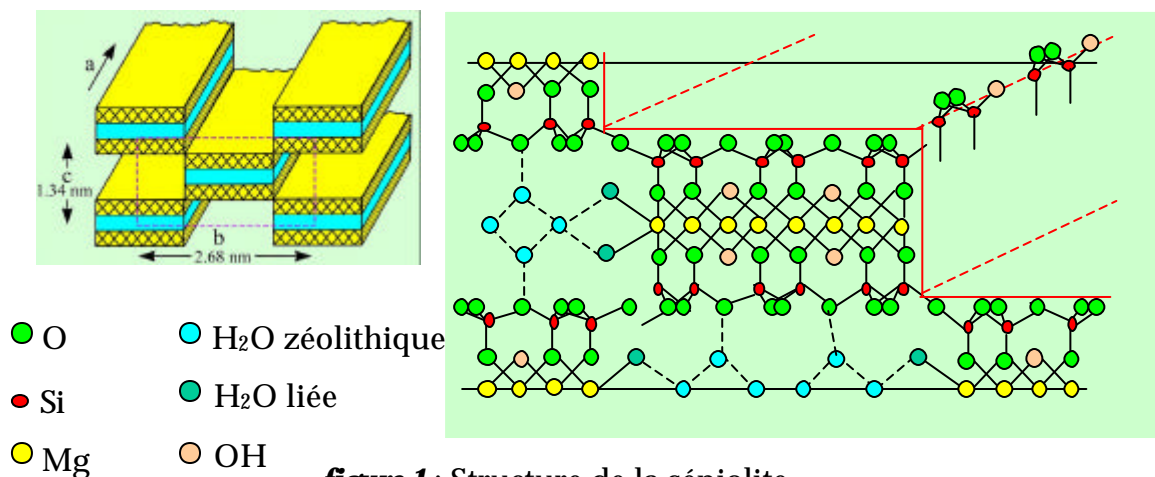


figure 1 : Structure de la sépiolite

La particularité intéressante de la sépiolite pour ce projet réside dans la nature des molécules d'eau présentes dans la structure et mis en évidence par analyse thermogravimétrique (figure 2) :

¹⁶ Diffractométrie-Minéralogie de la fraction argileuse par Philippe LARQUE

¹⁷ LES ARGILES – S. CAILLERE, S. HENIN, M. RAUTUREAU 1989 Ed. SEPTIMA

- il existe une eau dite « zéolithique » (figure 6): les espaces vides créés par la disposition alternée des rubans sont remplis d'eau zéolithique (éliminées à $T \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- et une eau « liée »: les molécules H_2O qui figurent au niveau de la couche octaédrique sont en fait OHH^+ , l'hydrogène venant compenser les déficits de charge créés à la limite du ruban

Ces dernières molécules d'eau se révèlent être particulièrement intéressantes du fait qu'elles restent fortement liées à la structure à forte température ce qui permettrait à une membrane composite Nafion®-sépiolite de rester humide pendant le fonctionnement de la pile.

Les particules d'argile lorsqu'elles sont incorporées dans des membranes à base de polymère organique conducteur se révèlent particulièrement intéressantes pour les raisons suivantes :

- Elles confèrent aux membranes d'excellentes propriétés de rétention d'eau
- Elles se révèlent particulièrement stables à haute température
- Elles présentent de bonnes propriétés de percolation pour des taux de charge faibles ($\sim 1\%$).

| Propriétés physiques | Densité (g/cm^3) | Echange cationique (meq/100g) | Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$) |
|----------------------|------------------------------------|-------------------------------|--|
| | | 2,0-2,3 | 10-15 |

tableau 1 : propriétés physiques de la sépiolite

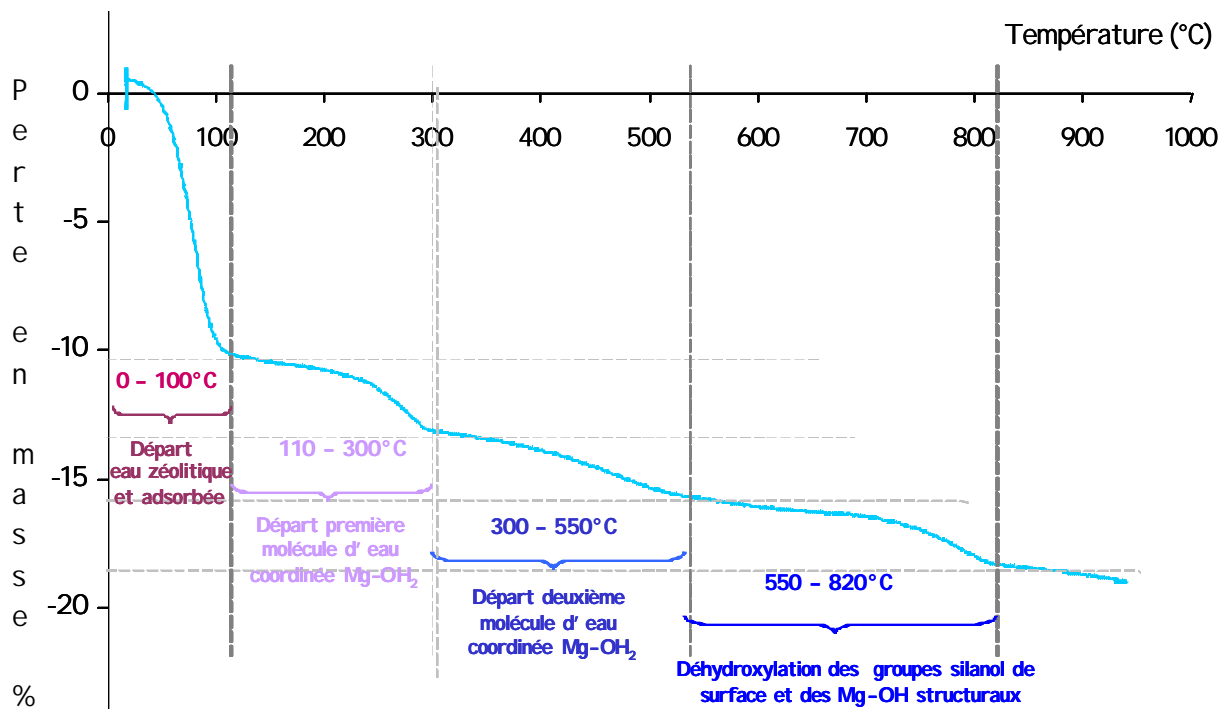


figure 2 : Analyse thermogravimétrique de la sépiolite

Annexe 3

TRAITEMENT DES MEMBRANES

Afin d'éviter toute pollution, les membranes sont nettoyées et stockées dans l'eau déionisée. Ce type de nettoyage est largement préconisé dans de nombreuses études afin d'obtenir de bonnes performances de la pile (PEMFC). Le protocole de nettoyage est le suivant avec un rinçage à l'eau ultrapure entre chaque étape :

- deux bains successifs d'une heure dans de l'acide nitrique à 0,5 M bouillant pour éliminer toute trace de métaux
- un bain d'une heure dans de l'eau oxygénée à 5 % bouillante pour détruire les impuretés formées lors de la synthèse , la mise en forme et le stockage.
- un bain d'une heure dans de l'acide sulfurique à 0,5 M bouillant pour protoner la membrane

Annexe 4

ÉTUDE DE STABILITÉ CHIMIQUE DE LA SÉPIOLITE

Il est connu que la sépiolite est sensible aux acides et notamment à des $\text{pH} < 4$. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons repris le protocole expérimental établi par Valentin et coll. [18]:

- une solution de 5 g de sépiolite dans 60 ml de H_2SO_4 1M est placée sous agitation puis chauffée jusqu'à ébullition pendant 60 mn ;
- pour étudier le processus de dégradation plusieurs fractions de 5 ml sont extraites à différents temps. Ces fractions sont ensuite filtrées et le solide est lavé avec 500 ml d'eau distillée. Le solide est ensuite séché à 70°C pendant 24h.

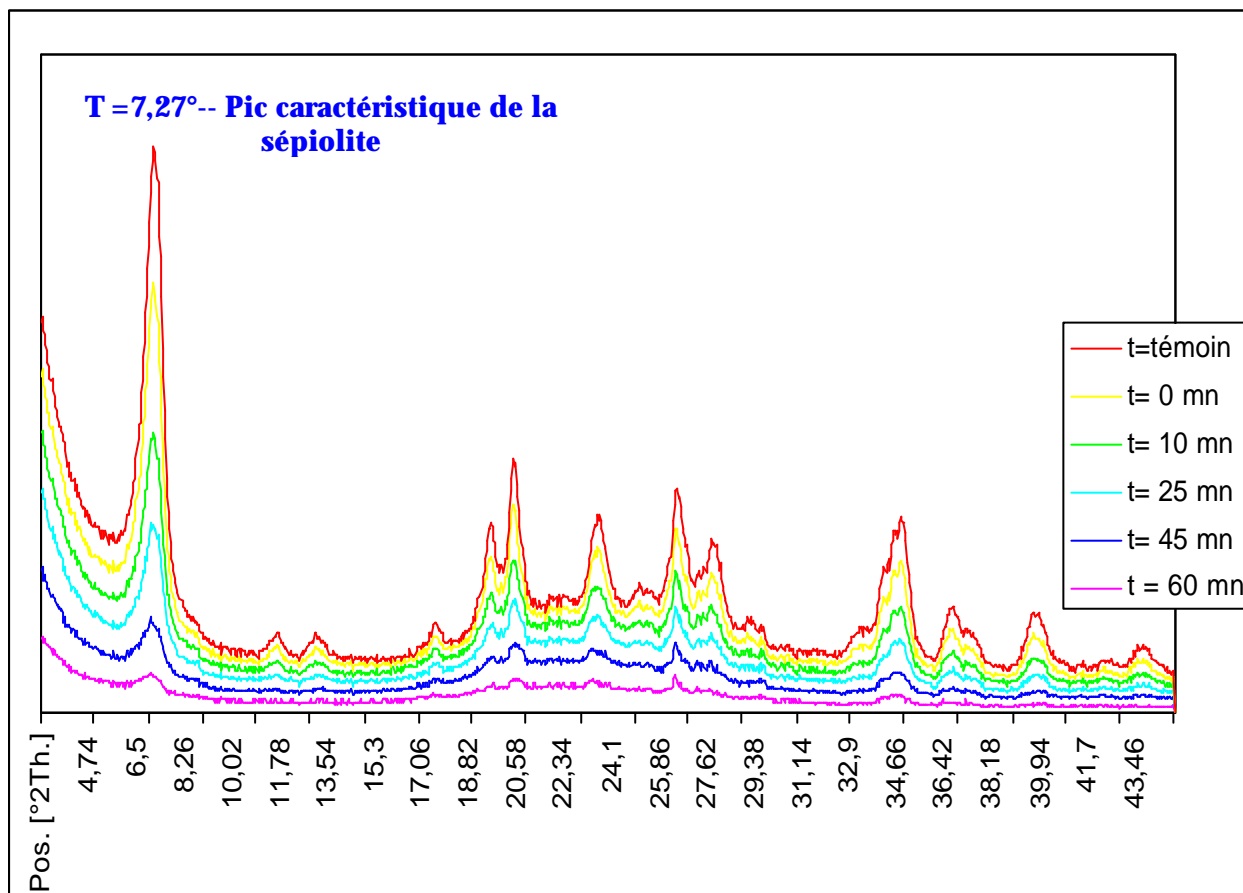
Le suivi cinétique est réalisé par Diffraction des RX. D'après les résultats, on constate que le pic caractéristique de la sépiolite à $2\theta = 7,27^\circ$ qui correspond au plan (110) diminue ce qui indique une modification progressive de la structure de la sépiolite (Cf figures 1).

Ces résultats rejoignent ceux de la littérature où il a été clairement établi que l'attaque acide sur la sépiolite entraînait des modifications des propriétés structurales et ce en fonction du temps de mise en contact et de la concentration en acide.

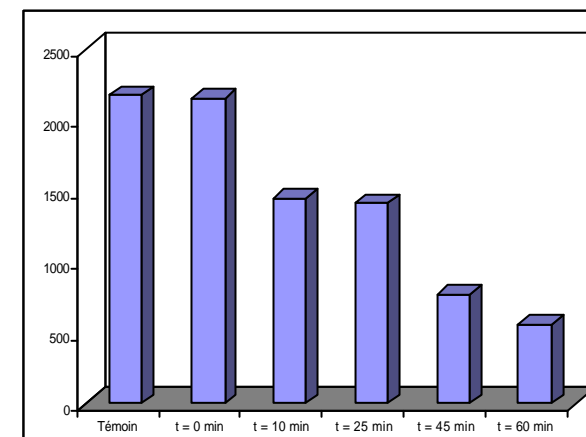
Plus la concentration en acide est élevée plus les modifications structurales de la sépiolite sont importantes. Ceci serait dû à la disparition progressive des réseaux octaédriques contenant Mg^{2+} et OH^- pour aboutir à la formation de silice amorphe. Une des explications proposées pour la structure est représentée sur la figure 2.

Ce que l'on peut dire sur la sépiolite c'est qu'a priori elle serait dégradée suite aux différents traitements acides mais qu'il en résulterait une structure de silice amorphe qui permettrait peut être de conserver les propriétés hydratantes recherchées.

¹⁸ Novel anhydrous unfolded structure by heating of acid pre-treated sepiolite, J.L. Valentin, M.A Lopez, A.Rodriguez, P. Posadas, L. Ibarra Applied Clay science 36 (2007) 245.



Diminution de l'intensité du pic caractéristique de la sépiolite en fonction du temps de contact avec l'acide sulfurique



figures 1 : Étude cinétique par DRX de la stabilité de la sépiolite dans un milieu H_2SO_4 1M bouillant.

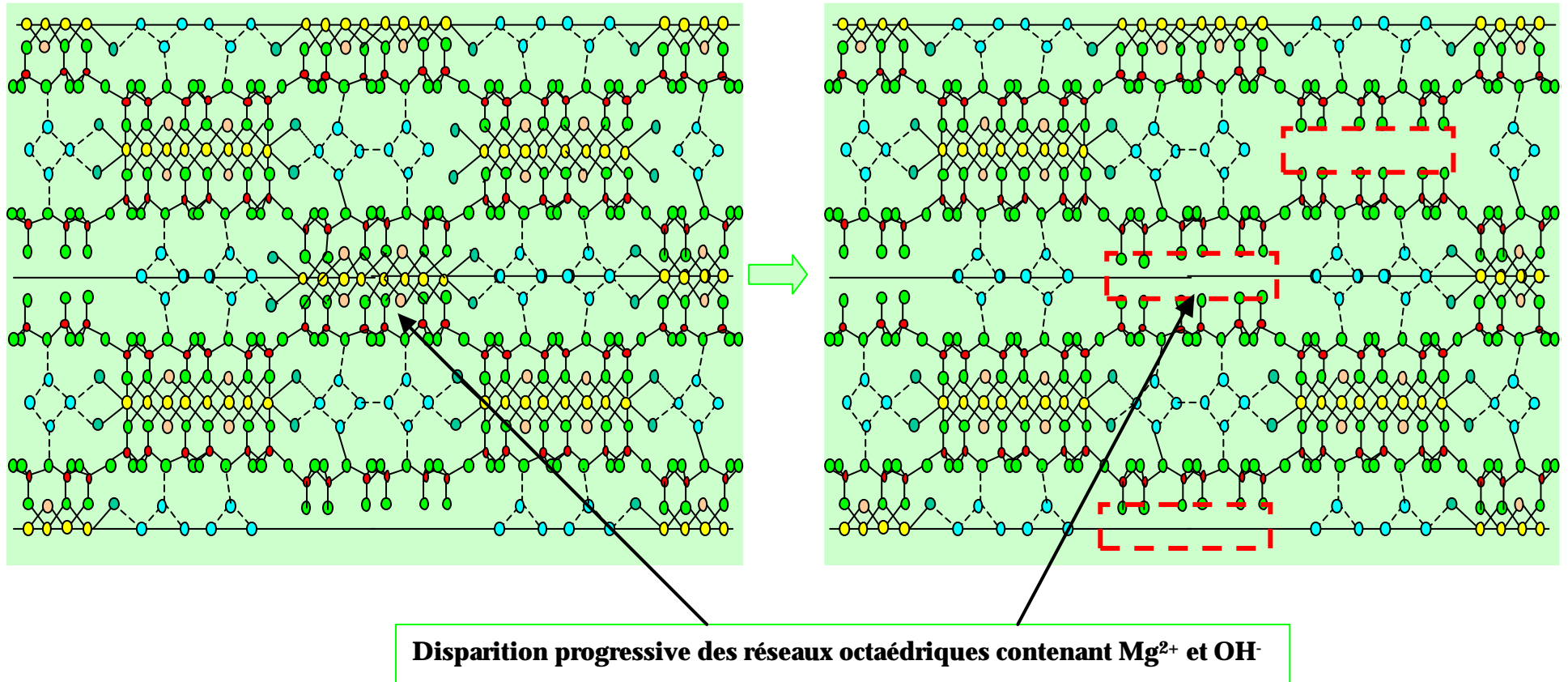


figure 2: Proposition de structure de la sépiolite après attaque par acide HCl 3M.

Annexe 5

TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

1. Épaisseur : e (µm)

L'épaisseur de chaque membrane est mesurée, à l'aide d'un "palmer" micrométrique à différents endroits sur la surface. L'épaisseur donnée est une moyenne de toutes ces mesures.

2. Capacité d'échange ionique : CEI (meq/g)

La réaction d'échange entre une solution et un échangeur d'ions est une réaction stœchiométrique. Pour une quantité suffisante d'électrolyte, la réaction est limitée par le nombre de groupements fonctionnels contenu dans l'échangeur. La capacité d'échange d'une membrane échangeuse d'ions est le nombre d'équivalents d'un ion donné échangeable par gramme de membrane sèche sous forme acide. Théoriquement cette valeur correspond au nombre de groupes fonctionnels de l'échangeur lié lui même au taux de greffage. Toutefois une partie de ceux-ci peut être inaccessible aux réactifs extérieurs. En particulier, la capacité d'échange diminue avec l'augmentation de la taille de l'ion compensateur. Cette diminution est d'autant plus importante que le taux de pontage est plus élevé.

Il s'agit d'un problème d'encombrement stérique. Si les ions compensateurs sont de petite taille, en particulier pour les ions monovalents, nous pouvons considérer que tous les sites réactionnels sont accessibles pour les membranes disponibles commercialement. Certains auteurs utilisent la capacité d'échange apparente. Celle-ci représente pour une quantité donnée d'échangeur placé dans un environnement physico-chimique déterminé, le nombre de contre-ions échangés. Par exemple, pour un échangeur à groupe carboxylique, la dissociation des sites fonctionnels dépend de la valeur interne du pH; c'est-à-dire qu'elle est fonction des grandeurs caractéristiques de la solution avec laquelle l'échangeur est en contact. La capacité d'échange apparente est une grandeur pratique, utile, mais non caractéristique de l'échangeur puisque dépendante des conditions expérimentales.

Pour cette raison, nous définissons la capacité d'échange maximale qui représente le nombre maximal d'équivalents ioniques échangés. Sa détermination pour un échangeur quelconque nécessite la réalisation de deux mesures sur le même échantillon :

- **La mesure du nombre d'ions monovalents susceptibles d'être échangés :**
Cette mesure est réalisée par un dosage en retour, en utilisant un ion compensateur de petite taille, H⁺, pour lequel nous supposons que tous les sites fonctionnels échangeables sont accessibles.

- **La mesure de la masse représentative de l'échantillon sec** : cette grandeur correspond, en général, à la masse à sec (m_s) de l'échangeur conditionné sous forme acide. La capacité d'échange maximale qui est représentée par C_E s'exprime en milliéquivalent par gramme d'échangeur sous forme acide et à sec (meq/g). Pour la déterminer nous effectuons la mesure de la masse à sec, ce qui entraîne une altération irréversible de la membrane : c'est une mesure destructive, donc qui devra être réalisée en fin d'étude ou par prélèvement d'un échantillon.

Les différentes étapes sont les suivantes :

- L'éprouvette (échantillon de membrane de surface connue) est placée dans 250 ml de HCl 1M (protonation de la membrane).
- L'éprouvette est ensuite rincée dans l'eau pendant 30 mn (minimum 3 volumes d'eau de 250 ml) jusqu'à ce que le pH soit compris entre 5,5 et 7,5 et ne varie pas de 0,5 en 15 minutes (élimination de l'acide en excès).
- L'éprouvette est plongée dans 20 ml de NaOH à 0,1M + 230 ml de NaCl 0,1M (échange ionique).
- 25 ml de la solution précédente sont dosés par une solution HCl 0,01M (mesure de la concentration résiduelle de NaOH et donc du nombre de H^+ échangés).

3. Conductivité membranaire : s (mS/cm)

La cellule de mesure de conductivité membranaire constitue une version améliorée de la pince de conductivité membranaire élaborée par la société Rhône-Poulenc. La cellule usinée en plexiglas se présente sous la forme de deux longs bras de formes symétriques pouvant pivoter autour d'un axe de rotation.

Chaque électrode de mesure est formée d'un disque de platine de 11,3 mm de diamètre.

Il est à signaler que les électrodes de mesures sont recouvertes d'une couche de noir de platine et avant tout montage dans les bras de la cellule. La qualité et la reproductibilité des mesures de conductivité dépendent en grande partie de l'état des électrodes et plus spécifiquement de l'état de la couche de platine.

Dans la pratique le dépôt est renouvelé dès qu'une variation de la conductivité en fonction du temps est constatée. La détermination de la résistance d'une membrane R_m nécessite deux mesures, l'une sans membrane R_1 et l'autre avec membrane R_2 , desquelles on déduit : $R_m = R_2 - R_1$.

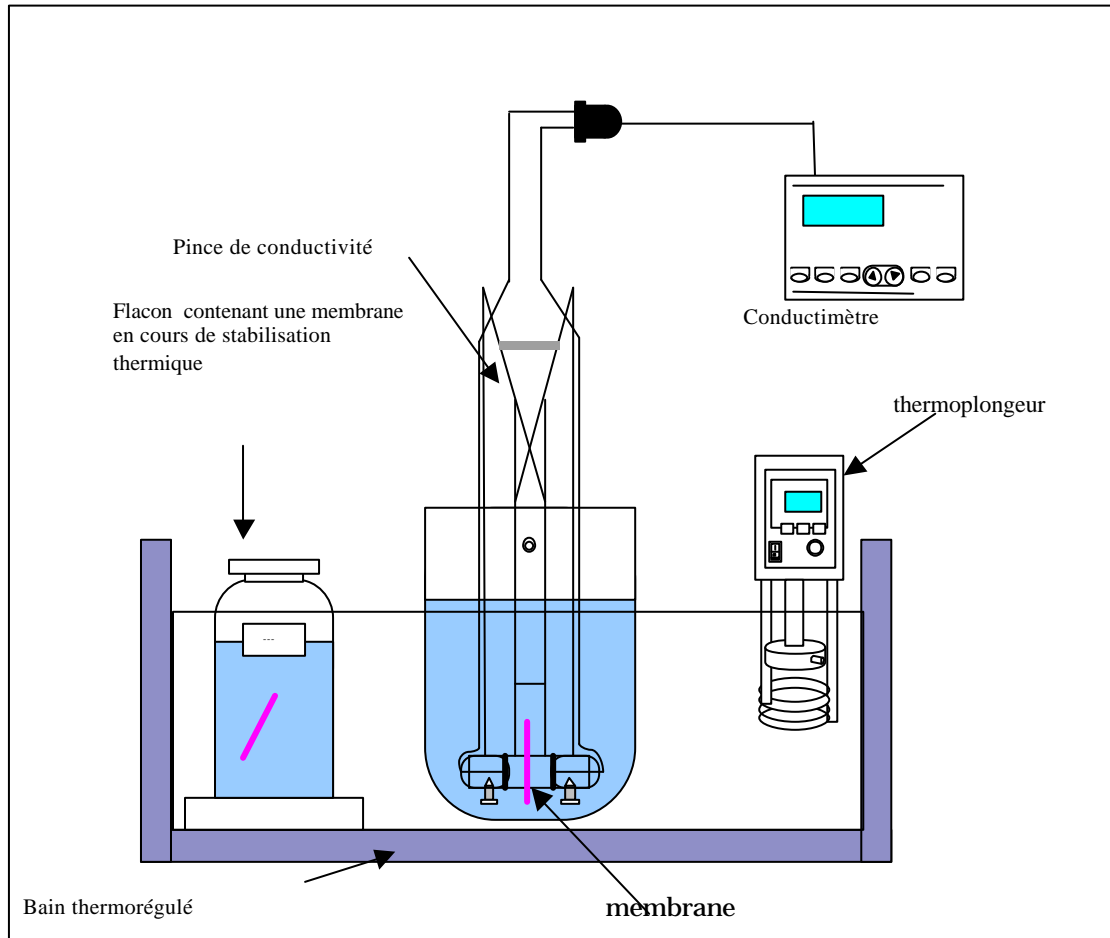


figure 1 : Montage expérimental pour la mesure de la conductivité.

La conductivité électrique membranaire en courant alternatif, est déterminée selon la norme Afnor NFX 45-200.

$$k_m = \frac{1}{R_m \cdot S} \cdot e = \frac{1}{(R_{e+m} - R_e)} \cdot e$$

K_m : Conductivité membranaire ; R_{e+m} : Résistance membrane+électrolyte ; R_m : Résistance de la membrane ; e : épaisseur de la membrane (cm) ; S : Surface des électrodes (1 cm²)

4. Teneur en eau : t_E (%)

C'est la masse maximale d'un solvant donné, absorbée par gramme de membrane sèche. Le matériau échangeur d'ions contient des espèces hydrophiles (sites échangeurs d'ions, contre-ions et co-ions). Lorsque celui-ci est en contact avec une phase aqueuse, le solvant (eau) peut y pénétrer et provoquer son gonflement. Ce

gonflement dépend de la nature et de la concentration de la solution d'électrolyte d'équilibrage, d'où la nécessité de choisir un milieu de référence commun pour tous les échangeurs d'un même type (anioniques, cationiques,...). Selon la norme française **NF X 45-200**, ce milieu doit être une solution d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour les échangeurs d'anions et une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour les échangeurs de cations.

La teneur en eau, t_E , d'un échangeur d'ions est définie par le pourcentage :

$$t_E = \frac{m_H - m_S}{m_S} \times 100$$

m_H masse humide en g ; m_S masse à sec en g

Annexe 6

MISE EN OEUVRE DES AME

Afin de pouvoir être testées en pile, les membranes doivent être insérées dans un assemblage Membrane-Electrodes. On utilise pour cela les électrodes commerciales, de 50 cm², fournies par la société Paxitech, chargées en Pt à 0.6 mg/cm².

La première étape de pressage consiste à assembler les électrodes, la membrane le tout entre deux feuilles de polyimide. On presse tout d'abord l'ensemble à 100 °C avec une pression de 2 tonnes (soit 40 kg/cm²) pendant 15 minutes pour éliminer l'eau en évitant les craquelures. Ensuite, on presse le tout à 10 tonnes (soit 200 kg/cm²) et on chauffe jusqu'à 120°C. Enfin, on arrête la chauffe et on laisse l'assemblage refroidir sous pression toute la nuit.

Le lendemain, on décolle les feuilles de polyimide et on positionne les joints d'étanchéité. L'ensemble est pressé à 70 °C avec une pression de 2 tonnes (soit environ 14 kg/cm²) pendant 15 à 30 minutes puis on laisse la presse refroidir sous pression.

On obtient ainsi un AME prêt à être installé et testé dans le banc mono-cellule (photo1).

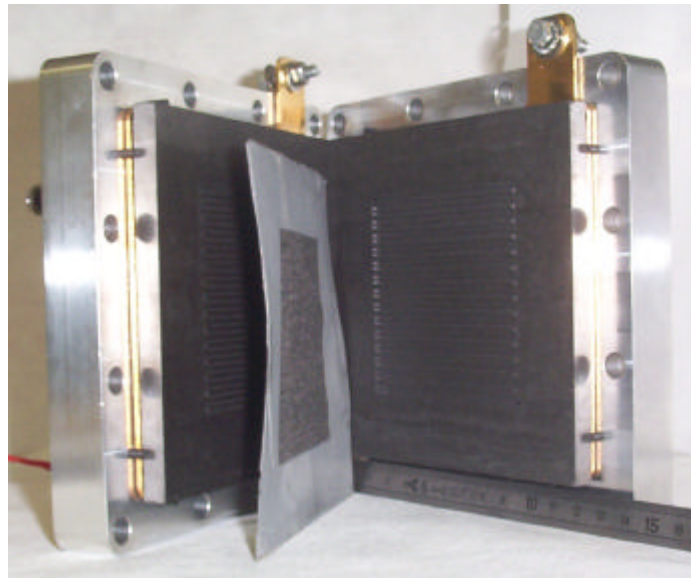


photo 1 : Monocellule utilisée pour le test des AME

La cellule est toujours serrée avec le même couple soit 2 N.m.

Annexe 7

TESTS PILE A COMBUSTIBLE PEM SUR BANC MONOCELLULE

Les AME sont testés sur un banc mono-cellule développé au laboratoire. Ce banc permet de tracer/mesurer :

- les caractéristiques électriques de la cellule (courbes U-i) ;
- la résistance de l'AME ;
- la perméabilité de la membrane à l'hydrogène.

1. Caractéristiques électriques :

Les courbes U-i permettent d'évaluer les performances des AME en conditions "réelles" de fonctionnement (type pile à combustible). Le traitement de ces courbes autorise, entre autre, l'évaluation des différentes pertes par polarisation (polarisation d'activation, chute ohmique et pertes par diffusion).

2. Résistance de l'AME

La résistance de l'AME peut être mesurée en fonctionnement (à température, humidité relative et potentiel déterminés) par spectroscopie d'impédance, grâce à l'utilisation du potentiostat de puissance (Bio-Logic, modèle HCP-803) installé sur le banc de test. La résistance correspond à la partie réelle de l'impédance lorsque la partie imaginaire est nulle (à haute fréquence).

3. Perméabilité à l'hydrogène

Les membranes n'étant pas complètement imperméables à l'hydrogène, il est important de pouvoir mesurer leur perméabilité afin de la prendre en compte lors de l'évaluation des performances des AME. Cela permet également de suivre le vieillissement des membranes.

Ces mesures s'effectuent en alimentant l'anode en hydrogène et la cathode en azote. L'application d'un potentiel suffisamment élevé à la cathode (0.5V) entraîne alors l'oxydation des molécules d'hydrogène traversant la membrane (de l'anode vers la cathode) et la création d'un courant électrique. La mesure de l'intensité, directement proportionnelle au débit d'hydrogène à travers la membrane, permet de déterminer la perméation d'hydrogène.