



HAL
open science

Étude du colmatage chimique sur la diffusion de l'eau dans le Nafion®

Nadia Benkaddour

► **To cite this version:**

Nadia Benkaddour. Étude du colmatage chimique sur la diffusion de l'eau dans le Nafion®. Génie des procédés. 2013. hal-01860450

HAL Id: hal-01860450

<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-01860450>

Submitted on 23 Aug 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-memoires-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Rapport de stage pour le Master 2 MEPP
“Mécanique, Energétique, Procédés et Produits”
spécialité “Mécanique et Energétique”

Etude du colmatage chimique sur la diffusion de l'eau dans le Nafion®

Nadia BENKADDOUR

06/09/2013

Lieu du stage : **LEMTA** (Laboratoire d'Energétique et de Mécanique
Théorique et Appliquée)
Période du stage : du **18/02/13** au **15/08/13**
Encadrant : **Dr Feina XU**

SOMMAIRE

INTRODUCTION	3
I) GENERALITES	4
I.1) LA PILE A COMBUSTIBLE	4
I.2) LA MEMBRANE NAFION®	5
I.2.1) <i>Présentation du Nafion</i>	5
a. Structure chimique	5
b. Modèle de Gierke	6
I.2.2) <i>Caractéristique</i>	7
I.3) ETUDE DE LA SORPTION.....	8
I.4) LE COEFFICIENT DE DIFFUSION	10
II) ETUDE EXPERIMENTALE	11
II.1) LE PRETRAITEMENT ET LE CONDITIONNEMENT DES MEMBRANES	11
II.1.1) <i>Le prétraitement</i>	11
II.1.2) <i>Le conditionnement</i>	12
II.2) PRESENTATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL	13
II.3) MISE EN PLACE DU PROTOCOLE DE MESURE	16
II.3.1) <i>Comparaison des méthodes CHART et SEQUENCE</i>	16
II.3.2) <i>Choix du débit du gaz porteur</i>	18
III) RESULTATS	21
III.1) LES ISOTHERMES DE SORPTION	21
III.1.1) <i>Etude de sorption du Nafion 117 sous forme acide</i>	21
a. Isothermes à 30°C	21
b. Fiabilité et répétabilité des mesures	24
c. Effet de la température sur les courbes de sorption	25
d. Effet de la température sur l'épaisseur de la membrane	26
III.1.2) <i>Etude de l'impact des cations</i>	28
a. Influence de la température	28
b. Impact des cations sur la sorption du Nafion.....	31
c. Solutions mixtes protons/cations	35
III.2) LE COEFFICIENT DE DIFFUSION	37
III.2.1) <i>Influence de la température</i>	38
III.2.2) <i>Influence des contres-cations et de la température</i>	40
III.2.3) <i>Influence des contres-cations et de la température</i>	44
CONCLUSION	47
ANNEXES	47
BIBLIOGRAPHIE	74
RESUME/ABSTRACT	76

INTRODUCTION

Depuis quelques années, la demande énergétique mondiale ne cesse d'augmenter, tandis que les ressources fossiles diminuent de manière inquiétante, entraînant ainsi une forte augmentation des prix de l'énergie. Face à ce constat et à son implication avérée sur le réchauffement climatique, la nécessité de consommer moins mais plus efficacement est devenue une réalité quotidienne.

Pour pallier à ce manque, le développement des énergies renouvelables est devenu un véritable enjeu. Parmi les nouvelles technologies propres, la pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) constitue l'une des alternatives de l'énergie fossile. En effet, la pile à combustible est une cellule électrochimique qui permet de produire de l'énergie électrique en convertissant l'hydrogène et l'oxygène en eau et en chaleur. Néanmoins le développement de la pile à combustible est freiné par des problèmes liés aux coûts et aux performances, notamment de l'électrolyte polymère.

Actuellement, le Nafion est l'électrolyte polymère de référence en pile à combustible (PEMFC), car il possède une très bonne tenue mécanique et chimique. Cependant, les performances et la durée de vie de la pile sont fortement dépendantes de la répartition de l'eau dans les AME. En effet, la capacité de cette dernière à transporter les protons n'est valable que si la membrane est bien hydratée. Mais présente en trop grande quantité, cette eau est la cause d'une chute de tension aux bornes de la pile. L'eau joue donc un rôle primordial dans la performance du Nafion.

De plus, la membrane employée en pile à combustible est sous forme acide ($-\text{SO}_3\text{-H}$) et subit différentes sortes de dégradations dont la dégradation chimique. Cette dernière va provoquer l'apparition de cations autres que des protons au sein du matériau. Les cations vont pouvoir se fixer sur les sites échangeurs d'ions (SO_3^-), et ne seront plus disponibles pour transporter les protons à travers la membrane. Il y a donc un colmatage irréversible des sites sulfoniques qui va influencer sur la diffusion de l'eau dans la membrane et sur son niveau d'hydratation. L'objectif de ce stage est d'étudier l'influence du colmatage chimique sur la diffusion de l'eau dans la membrane Nafion.

Pour effectuer cette étude, nous avons entrepris de partager ce mémoire en trois parties. Tout d'abord, nous allons introduire quelques généralités concernant la pile à combustible, le rôle de la membrane Nafion dans ce procédé et enfin l'étude de la sorption. Ensuite, nous allons nous intéresser à l'étude expérimentale avec le conditionnement des membranes, la présentation du dispositif et les expériences préliminaires qui ont été accomplies. Enfin, le dernier tiers de ce mémoire sera consacré à la partie "résultats" qui regroupera toutes les courbes obtenues sous l'influence de la température, des cations ou des diverses proportions mais également un des critères importants: le coefficient de diffusion qui nous permet d'étudier la cinétique de sorption.

I) Généralités

I.1) La pile à combustible

Une pile à combustible est un convertisseur continu et direct de l'énergie chimique du combustible en énergie électrique, en utilisant un procédé électrochimique contrôlé. Il existe différents types de piles à combustibles [1] (PEMFC, SOFC, AFC, DMFC, PAFC, MCFC) qui se différencient en particulier par la nature de leur membrane électrolyte, par leur température d'utilisation ainsi que par la nature de leur comburant et oxydant (Annexe 1).

Nous nous intéressons uniquement à la pile à combustible à membrane échangeuse de protons type PEMFC. La pile est constituée d'un empilement de monocellules. Cette dernière, schématisée sur la figure 1, est composée de :

- plaques monopolaires distributrice de gaz et collectrice de courant
- couches de diffusion (GDL : Gaz Diffusion Layer) assurant la répartition uniforme des réactifs vers les électrodes et facilitant la gestion de l'eau au sein de la pile
- un assemblage membrane-électrodes (AME) constitué :
 - d'électrodes en platine. En réalité, ces électrodes sont constituées de matériaux spéciaux permettant à la fois de diffuser les gaz et de les catalyser grâce à la présence de nanoparticules de platine.
 - d'une membrane échangeuse de protons, cœur de la pile, qui joue non seulement le rôle de séparateur de gaz mais également celui de transport de protons de l'anode vers la cathode.

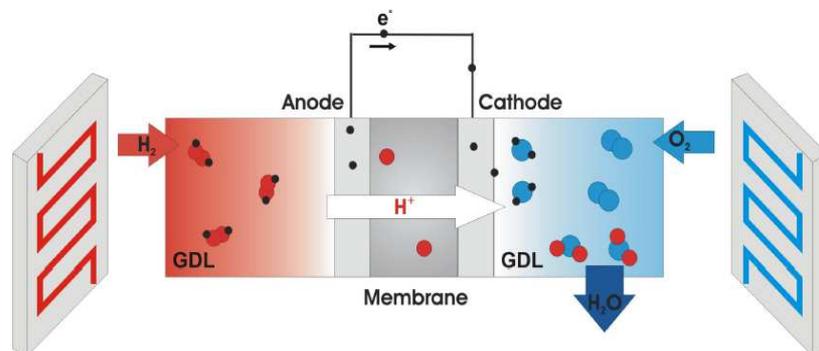
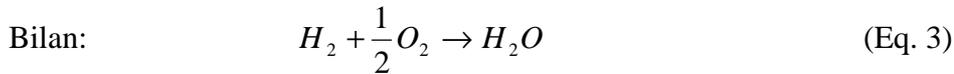
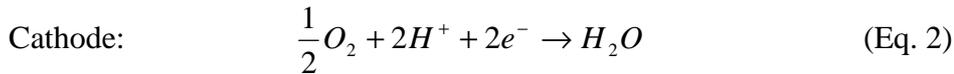
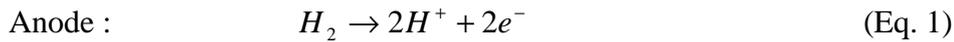


Figure 1 : Principe de la pile à combustible

Les molécules de dihydrogène entrant dans le compartiment anodique sont oxydées en H^+ grâce au platine contenu dans l'électrode côté anodique. Les ions H^+ diffusent alors dans la membrane, de l'anode à la cathode, du fait d'une différence de concentration en H^+ , tandis que les électrons, bloqués par la membrane, sont contraints de circuler dans un circuit externe. C'est ainsi qu'un courant électrique continu est créé. A la cathode, les électrons, les ions H^+ et l'oxygène se combinent pour former de l'eau. La réaction produite est donc celle de la synthèse de l'eau (Eq. 1-3) qui produit simultanément de la chaleur et de l'eau. Ainsi, la pile à combustible continue de fonctionner tant qu'elle est approvisionnée en réactifs.

¹ P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, Piles à combustible, Techniques de l'ingénieur, (2000), vol. D5, 340, dossier D3340



A l'heure actuelle, l'électrolyte polymère le plus employé dans une PEMFC est le Nafion, car sa composition chimique lui permet de résister aux conditions drastiques du procédé.

I.2) La membrane Nafion®

I.2.1) Présentation du Nafion

a. Structure chimique

Les premières membranes échangeuses d'ions perfluorées sulfoniques ont été développées à la fin des années 1960 au sein de la compagnie Du Pont de Nemours. Ces membranes connues sous le nom de Nafion, sont actuellement les plus utilisées sur le marché de la pile à combustible type PEMFC, car elles possèdent des propriétés physiques et chimiques exceptionnelles de par leur bonne stabilité chimique, mécanique et thermique. En effet, dans une PEMFC, la membrane doit résister aux acides forts, à l'oxydation de l'hydrogène, à la réduction de l'oxygène et à l'hydrolyse de l'eau et être compatible avec les autres composants de la pile, c'est-à-dire être inerte mais aussi assurer une bonne structure au cœur de la pile.

Ses bonnes propriétés physico-chimiques proviennent de sa matrice polymère, qui est composée d'une chaîne principale de polytétrafluoroéthylène (PTFE) avec un groupement pendant d'éthers perfluorovinyls terminés par un groupe fonctionnel sulfonate (SO_3^-). Ce dernier lui confère des propriétés échangeuses de cations car elle est toujours liée avec un cation (contre-cation) pour assurer l'électroneutralité de la membrane (Figure 2). Cette membrane peut être sous forme acide, c'est-à-dire avoir un H^+ comme contre-cation – comme présentée sur la figure 2, ou être sous une autre forme cationique comme Na^+ (cation monovalent) ou Cu^{2+} (cation bivalent).

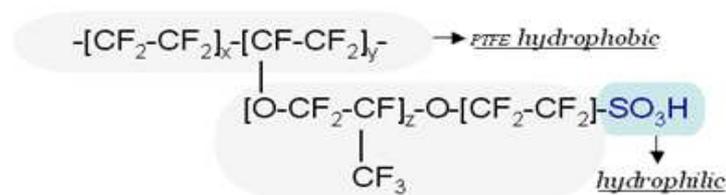


Figure 2 : Formule chimique du Nafion exprimée sous sa forme acide

Ainsi, le Nafion est composé d'une chaîne principale de nature hydrophobe, alors que sa chaîne pendante terminée par un site ionique (SO_3H) est de nature hydrophile. De plus, le Nafion n'est pas une membrane réticulée, c'est-à-dire que le polymère n'est pas contenu dans

une matrice rigide ou qu'il ne possède pas de groupements chimiques permettant de lier les chaînes entre-elles formant ainsi un réseau rigide. C'est pourquoi, le Nafion a la particularité de gonfler en fonction de la quantité d'eau absorbée.

Du fait de la dualité des chaînes hydrophiles et hydrophobes de ce matériau, le Nafion est toujours à l'étude, en particulier sa structure. Nous allons nous intéresser dans la partie suivante au modèle de structure le plus connu : le modèle de Gierke.

b. Modèle de Gierke

De nombreuses études ont été menées sur la caractérisation du Nafion par différentes techniques, afin de comprendre son comportement dans divers milieux. Structuellement, la membrane Nafion est complexe. Bien que sa 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.

Le plus connu est le modèle du réseau de clusters de Gierke et al. élaboré au début des années 1980 [2]. Basé sur les données de la diffraction des rayons X pour les petits et grands angles, Gierke et al. ont déterminé que l'eau et les contre-ions formaient des clusters.

Selon ce modèle, les clusters ioniques possèdent une forme quasi-sphérique de 4 nm de diamètre (Figure 3 et 4) et ont une structure de micelles inverses, c'est-à-dire que les têtes polaires sont à l'intérieur de la micelle. Les sites fonctionnels disposés à la périphérie des clusters assurent le minimum d'énergie superficielle et excluent tout contact du polymère hydrophobe avec l'eau. La distance entre deux clusters est de 5 nm et les clusters sont interconnectés entre eux par des canaux étroits de 1 nm de distance.

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 s'agit en réalité d'une combinaison entre l'expansion de la taille des clusters et la redistribution des sites sulfonates, qui a eu lieu lorsque le Nafion est très hydraté. Ceci conduit à une réduction du nombre des clusters

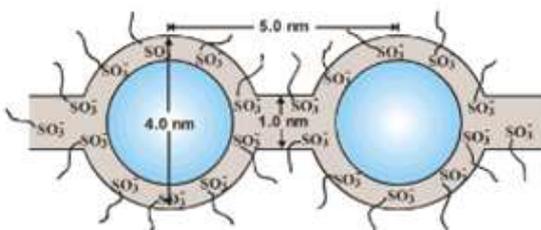


Figure 3 : *Modèle de clusters ionique de Gierke et al.*

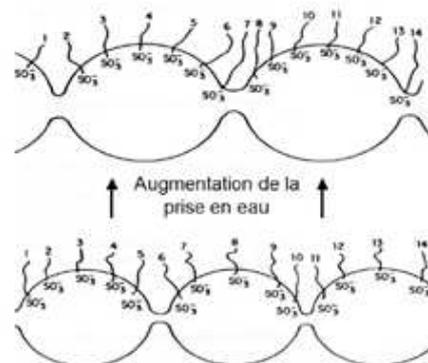


Figure 4 : *Modèle structurale de Gierke*

² T.D. Gierke, G.E. Munn, F.C. Wilson (1981). "The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies." *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **19**(11): 1687-1704.

C'est un modèle très utilisé et ayant servi de base pour de nombreuses études de morphologie du Nafion, bien qu'il ait été souvent remis en cause depuis son apparition.

I.2.2) Caractéristique

La nomenclature des membranes Nafion est représentée par un nombre à 3 chiffres. La membrane standard est le Nafion[®] 117 où les deux premiers chiffres indiquent la masse équivalente ($EW = 1100 \text{ g.mol}^{-1}$ de SO_3^-) et le chiffre 7 représente l'épaisseur de la membrane en 7/1000 de pouce soit $178 \mu\text{m}$ pour la membrane sèche.

Bien que le Nafion ait permis des avancées considérables dans la technologie des piles à combustible, sa performance dépend encore essentiellement de sa teneur en eau. En effet, sa capacité à transporter les protons ou sa conductivité protonique dépend de la quantité d'eau contenue dans le matériau. Comme présentée sur la figure 5, la conductivité protonique du Nafion croît de façon exponentielle en fonction de la teneur en eau.

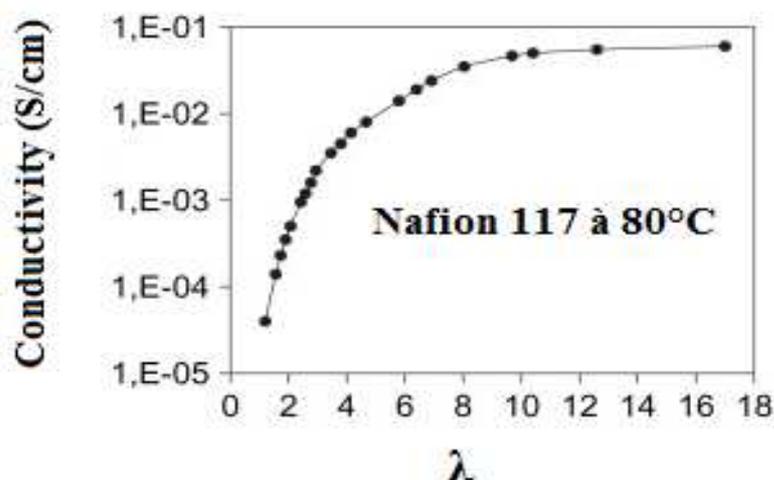


Figure 5 : Conductivité protonique du Nafion type 117 à 80°C [3]

La teneur en eau exprime la quantité d'eau absorbée par la membrane. Elle est définie comme une différence de masse entre l'état humide et sec de la membrane. En pile à combustible, la teneur en eau du Nafion est exprimée par le paramètre λ , qui est défini comme le nombre de molécules d'eau par site sulfonate. Ainsi, plus λ est important, plus le Nafion est hydraté ou les sites échangeurs d'ions sont hydratés.

$$\lambda = \frac{EW \times m_{\text{eau}}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \times m_{\text{sec}}} \quad (\text{Eq.4})$$

Avec EW : Masse équivalente du Nafion = 1100 g.mol^{-1}

M_{eau} : Masse d'eau absorbée par l'échantillon en g.

m_{sec} : Masse à sec de l'échantillon en g.

³ Y. sone, P. Ekdunge, D. Simonsson (1996). "Proton conductivity of Nafion 117 as measured by a four-electrode AC impedance method." *Journal of Electrochemistry Society* **143**(4): 1254-1259.

$M_{\text{H}_2\text{O}}$: Masse molaire de l'eau = 18 g.mol⁻¹.

Cette teneur en eau est l'un des paramètres important permettant de connaître l'impact du colmatage chimique sur la performance du Nafion. En effet, dans une pile à combustible plusieurs types de dégradation sont possibles dont la dégradation mécanique et chimique. Cette dernière pourrait être causée par le colmatage irréversible de ses sites échangeurs d'ions (SO_3^-), c'est-à-dire qu'une partie des sites sulfonates n'assure plus le transport des protons, car ils sont liés à d'autres cations provenant de la dégradation des composants (plaques monopolaires métalliques, le platine contenu dans les électrodes...) de la pile à combustible. Ainsi, lorsque la membrane est colmatée, une partie des sites échangeurs d'ions ne sont plus accessibles pour le transport des protons d'où une diminution de la conductivité protonique. Ceci implique que la présence des ions polluants affecte la teneur en eau du Nafion. Une façon d'évaluer l'impact des cations est d'étudier les propriétés de sorption du Nafion

Nous allons donc dans la partie suivante nous intéresser à quelques généralités concernant la sorption.

I.3) Etude de la sorption

La sorption, d'après IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), est le processus par lequel une substance est adsorbée ou absorbée sur ou dans une autre substance (adsorbant). Elle résulte de l'action de molécules de gaz ou de liquide mis en contact avec un matériau solide. Nous appelons adsorption lorsque la substance (soluté) adhère sur la surface du matériau solide. Parallèlement, nous appelons absorption le fait que la substance est incorporée totalement dans le volume du matériau solide. La désorption est l'inverse de la sorption, c'est-à-dire que les molécules ab/adsorbées se détachent du matériau solide.

Lorsqu'un matériau est soumis à un gaz hydraté, il absorbe une quantité d'eau qui est fonction du degré d'hydratation du gaz. Cette propriété est décrite par une isotherme de sorption, qui correspond à l'évolution de la teneur en eau de la membrane en fonction de l'humidité relative du gaz.

BRUNAUER [4] a classé les isothermes d'adsorption en cinq types généraux (Figure 6)

- Type 1 : c'est le type de LANGMUIR. La forme est hyperbolique et la courbe $m = f(p/p_0)$ approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique. Remarque : p, pression partielle ; p_0 , tension de vapeur du soluté ; p/p_0 , activité du soluté.
- Type 2 : c'est le type appelé sigmoïde. La courbe $m = f(p/p_0)$ admet un maximum pour $p/p_0 = 1$. C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T.), la première partie de la courbe correspond à une adsorption monomoléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie.

⁴ www.inp-toulouse.fr/_resources/.../01Extrait_adsorption_sechage.PDF

- Type 3 : la concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées. La quantité de soluté adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que p/p_0 tende vers 1. une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant
- Type 4 : les isothermes de ce type sont semblables à celles de type 2 mais la quantité adsorbée atteint une valeur finie pour $p/p_0 = 1$. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités.
- Type 5 : les isothermes de ce type sont semblables à celles de type 3 pour les valeurs les plus faibles de p/p_0 . Pour des valeurs plus élevées, il y a une ressemblance avec les isothermes de type 4. Il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie.

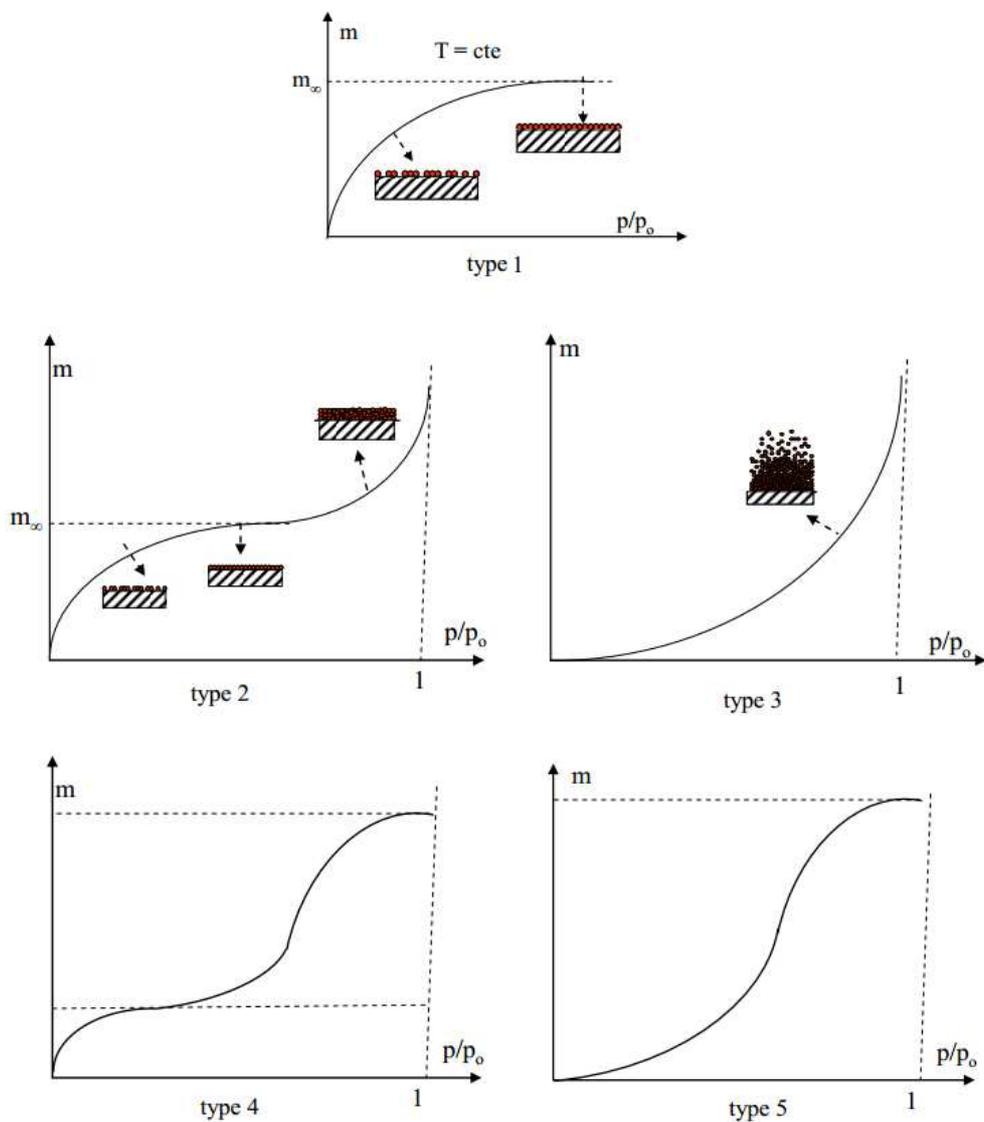


Figure 6 : Les différents types d'isothermes [4]

Il existe donc différents types d'isothermes. A partir de ces courbes, nous pouvons extraire le coefficient de diffusion de l'eau dans le Nafion en suivant la cinétique de sorption, c'est-à-dire la prise en masse de la membrane en fonction du temps d'expérience pour une humidité relative donnée. Nous allons nous intéresser à ce coefficient de diffusion dans le paragraphe suivant.

I.4) Le coefficient de diffusion

Les mesures de courbes de sorption permettent d'extraire le coefficient de diffusion de l'eau dans le Nafion en suivant la cinétique de sorption, c'est-à-dire la prise en masse de la membrane en fonction du temps d'expérience pour une humidité relative donnée. Dans ce cas, la diffusion obéit généralement à la loi de Fick. C'est le modèle le plus simple et le plus largement utilisé.

Modèle de Fick :

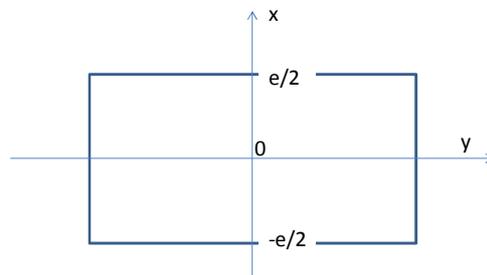


Schéma 1 : Description de la zone de membrane à modéliser

Soit C_0 la concentration en eau du polymère à l'équilibre à la pression partielle d'eau p_0 et C_∞ la concentration en eau du polymère à l'équilibre à la pression partielle d'eau p_∞ . Si on considère que le soluté ne modifie pas le polymère, que sa diffusion se fait dans la direction de l'épaisseur du film de polymère (selon l'axe x sur le schéma 1) et que le coefficient de diffusion D de l'eau est indépendant de la concentration en eau entre C_0 et C_∞ , on peut modéliser la diffusion à partir de la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta C}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. 5})$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

- a) A $t=0$, $C(t=0,x) = C_0$
- b) A $x=e/2$, $C(t,x=e/2) = C_\infty$
- c) A $x=0$, le flux est nul : $-D \frac{\partial C}{\partial x} = 0$,

Le détail de la solution de cette équation sont données en annexe (Annexe 2). L'intégration de la seconde loi de Fick (Eq. 5) nous donne :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{[(2n+1)\pi]^2} \exp\left[-D \times \frac{(2n+1)^2 \pi^2 (t-t_0)}{e^2}\right] \quad (\text{Eq.6})$$

Ainsi on peut calculer un coefficient de diffusion pour chaque humidité. En outre, il est à noter que l'application de ce modèle simplifié, qui sous-entend que la surface de l'échantillon ne varie pas au cours de l'expérience, permet seulement d'accéder à un coefficient de diffusion relatif. En effet, nous supposons que le système membrane/eau est un milieu pseudo-homogène où la diffusion de l'eau est seulement limitée à son épaisseur. L'hypothèse que la diffusion de l'eau est unidirectionnelle, dans le sens de l'épaisseur, provient du fait que la vapeur d'eau est distribuée de façon uniforme sur toute la surface de l'échantillon, l'épaisseur de la membrane étant petite devant la longueur ou la largeur de celle-ci.

II) Etude expérimentale

Durant ce stage, nous nous sommes intéressés uniquement aux propriétés de sorption de la membrane Nafion 117. Celle-ci se présente sous la forme d'un feuillet d'environ 178 μm d'épaisseur (à l'état déshydraté). Pour pouvoir caractériser cette membrane, nous avons choisi de découper des échantillons dans une membrane sèche à l'aide d'un emporte pièce rond d'un centimètre de diamètre. Les disques de membrane ainsi obtenus sont ensuite prétraités et conditionnés afin de s'assurer de leur forme cationique. En effet, l'électro-neutralité du polymère Nafion est assurée par les contre-cations qui compensent la charge des sites échangeurs d'ions SO_3^- . Bien que la membrane Nafion 117 soit vendue sous la forme acide, il existe certaines impuretés contenues dans le polymère provenant de son processus de fabrication, d'où la nécessité d'un prétraitement.

II.1) Le prétraitement et le conditionnement des membranes

II.1.1) Le prétraitement

Les étapes du prétraitement du Nafion sont décrites selon le schéma 1. La première étape consiste à enlever les impuretés organiques issues du procédé de fabrication du Nafion par de l'eau oxygénée à 3%. Ensuite, les traces de l'eau oxygénée ainsi que les résidus organiques sont dilués dans l'étape à l'eau déminéralisée à 100°C. Pour s'assurer que les échantillons soient sous forme acide, nous les avons immergés dans de l'acide concentré à 2M. Cette étape est suivie par une étape de nettoyage dans de l'eau déminéralisée pour extraire l'excès d'acide dans la membrane. Pour confirmer la forme acide des échantillons, nous effectuons un échange d'acide fort pour forcer la membrane à changer d'électrolyte à l'intérieure de ses sites hydrophiles. Le nettoyage des échantillons est terminé une fois que nous les avons lavés dans de l'eau déminéralisée chaude à deux reprises.

Les échantillons après le prétraitement sont désormais sous forme acide. Il est à constater que toutes les étapes du nettoyage sont effectuées à température élevée (80-100°C) pour s'assurer du gonflement du polymère, car le but étant de faire pénétrer le plus d'électrolyte et de solvant voulu. D'autre part, il est à préciser que les échantillons sont rincés au moins trois fois dans de l'eau déminéralisée froide avant d'être immergés dans la solution de l'étape suivante.

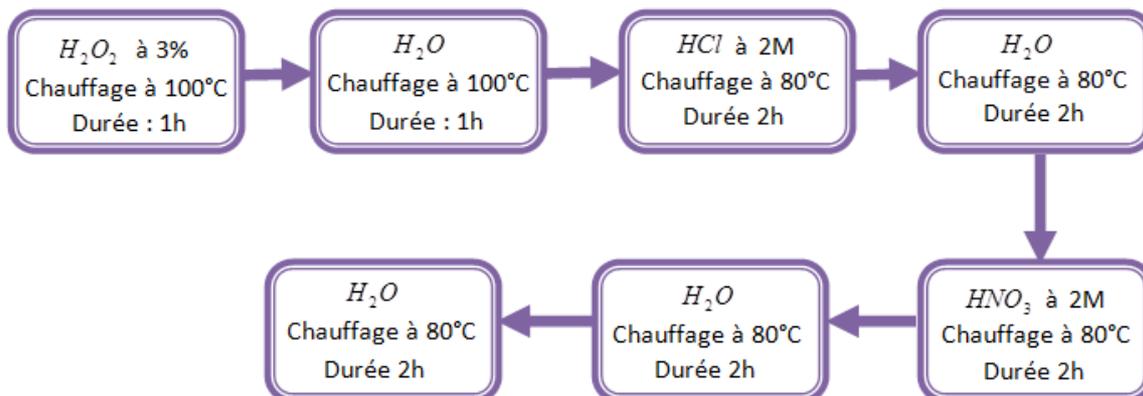


Schéma 2 : Etape de prétraitement du Nafion 117

II.1.2) Le conditionnement

Afin d'étudier le colmatage du Nafion 117 à savoir les effets des cations sur les propriétés de sorption de la membrane, il est nécessaire de conditionner les échantillons sous d'autre forme cationique. Pour cela, nous avons décidé d'étudier la série partielle des cations monovalents du groupe 1 du tableau périodique [5] (Annexe 3), à commencer par H^+ , Na^+ , K^+ et Cs^+ . L'effet des cations monovalents de masse molaire différents sont ensuite comparés aux cations bivalents et trivalents. Pour cette étude, nous avons choisi d'étudier trois cations bivalents (Mg^{2+} , Ba^{2+} et Cu^{2+}) et un seul cation trivalent Al^{3+} . En fait, Mg^{2+} , Ba^{2+} se trouvent dans le groupe 2 du tableau de Mendeleïev et nous voulons comparer l'impact de ces cations avec ceux du groupe 1 à savoir Na^+ et Cs^+ respectivement. Quant aux cations cuivres et aluminium, ils ont été détecté dans la membrane Nafion post-mortem (après utilisation en pile à combustible type PEMFC) [6], bien que l'origine de ces cations soit discuté par ces auteurs. Nous pensons que ces deux cations pourraient présenter un intérêt dans l'étude.

Les sels suivants de puretés $> 98\%$ sont employés pour préparer les solutions d'électrolyte : $NaCl$, K_2SO_4 , $CsCl$, $MgCl_2$, $CuSO_4$, $BaCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$. A chaque fois, nous partons d'une solution mère de 0,5 N que nous diluons au fur et à mesure de nos besoins. Les détails concernant la préparation des électrolytes utilisés dans ce travail est rapporté en annexe (Annexe 4)

Le protocole de conditionnement est le suivant. Nous avons introduit dans un dispositif en téflon 3 échantillons prétraités de membrane dans un bécher de 500 mL contenant une solution d'électrolyte à 0,1 N ($eq.L^{-1}$). Un barreau aimanté est placé en dessous du dispositif en téflon contenant les échantillons pour homogénéiser la solution en tout point de la surface des échantillons. Durant l'étape de conditionnement, les contre-cations H^+ initialement présents dans la membrane sont échangés au cours du temps par le cation présent

⁵ <http://www.periodni.com/fr/download.html>

⁶ E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Bertholomé, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, E. Claude (2007) "Membrane and Active layer degradation upon PEMFC steady-state operation I. Platinum dissolution and redistribution within the MEA" Journal of the Electrochemical Society **154** (11) B1106-B1114

dans l'électrolyte solution. Par exemple, lorsque nous employons l'électrolyte NaCl, les H^+ sont échangés avec les Na^+ présents dans la solution. Pour que l'échange soit totale, nous renouvelons la procédure au moins 4 fois et ceci tous les 24h. Par ailleurs, il est à préciser qu'il est plus facile d'échanger les ions protons contenus dans la membrane avec d'autre type de cation présent en solution car le proton est très labile et par conséquent s'échange très rapidement avec d'autre cation. De cette façon, nous pouvons faire l'hypothèse que les échantillons ainsi préparés soient tous à la forme cationique voulue.

En général, le colmatage chimique des membranes n'est pas la conséquence d'un seul cation polluant. Il peut être l'effet d'un groupe de polluants. Afin d'évaluer la compétition des cations avec les ions protons contenus dans le Nafion, nous avons préparé des solutions à 0,1 N (total) avec un mélange de H^+/C^+ (C^+ =cation) de proportion défini en cation : 0, 25, 50, 75 et 100%. Nous rappelons que nous raisonnons uniquement en $eq.L^{-1}$ et pour une solution de mélange H^+/C^+ de 0,1 N par exemple de proportion 75/25%, nous avons 0.075 N de H^+ et 0.025 N de C^+ . Dans cette étude, nous avons comparé le mélange H^+/Na^+ et H^+/Mg^{2+} . Il est à rappeler que ces deux cations sont voisins dans le tableau périodique et que la masse molaire de ces deux cations ne diffèrent que de $1g.mol^{-1}$.

Après l'étape du conditionnement, les membranes sont nettoyées deux fois dans de l'eau déminéralisée à $80^{\circ}C$ pendant 2h. A chaque fois, les échantillons sont rincés plusieurs fois dans de l'eau déminéralisée. Une fois que les échantillons sont conditionnés et nettoyés, ils sont conservés dans un flacon d'eau déminéralisée dans lequel nous avons ajouté quelques gouttes d'électrolyte pour un cation donné. En fait, l'eau déminéralisée est un peu acide. Pour éviter tout risque d'échange ionique, nous préférons basifier l'eau de conservation pour un type de cation donné ou pour un mélange donné.

II.2) Présentation du dispositif expérimental

Afin de mesurer les propriétés de sorption du Nafion en mode dynamique, le laboratoire LEMTA a fait l'acquisition récente d'une microbalance électronique (Figure 7), issue de la gamme IGASORP de la société Hiden Isochema Ltd., Warrington, UK. Cet appareil permet de suivre la variation de la masse de l'échantillon en fonction du temps, de la température et de l'humidité relative (HR) du milieu.



Figure 7 : Présentation de l'appareil de mesure employé au cours de cette étude

Principe de la mesure gravimétrique :

La mesure de sorption de l'eau dans un polymère est réalisée par mesure gravimétrique. Cette méthode consiste à placer un échantillon du produit dans une enceinte maintenue à une température T et à une humidité relative HR donnée d'un gaz. La masse de l'échantillon est mesurée régulièrement jusqu'à ce que celle-ci atteigne l'équilibre, c'est-à-dire qu'elle ne varie plus. Connaissant sa masse humide, il suffit alors de déterminer sa masse sèche pour en déduire sa teneur en eau. Cette mesure de prise de masse d'eau dans le polymère en fonction de l'humidité relative donne accès aux isothermes de sorption de l'eau.

La composition du dispositif de mesure est illustrée sur la figure 8. Cet équipement se compose essentiellement d'une microbalance, d'une chambre de mesure, d'une sonde d'humidité et d'un réservoir d'eau.

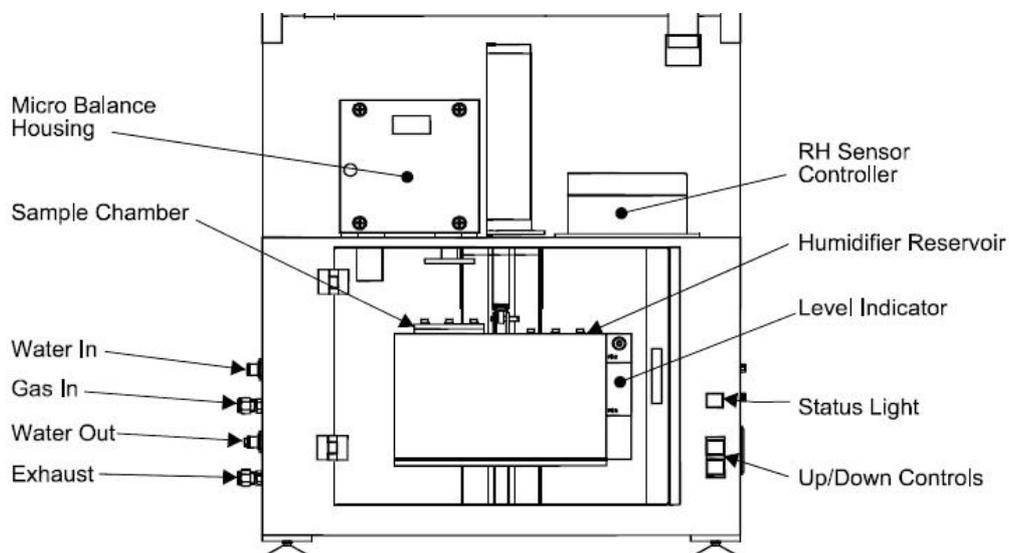


Figure 8: Schéma de la configuration interne de la micro-balance

L'appareil de mesure IGASORP possède au cœur de son système une microbalance ultrasensible, capable de détecter des variations de masse de 0,2 μg pour une gamme de 200 mg. La précision de cet appareil permet donc de mesurer de très faibles variations de masse. L'échantillon est contenu dans la chambre de mesure maintenue à température constante à l'aide d'un bain thermostaté. La température de travail maximal est de 80°C. Celle-ci est mesurée à l'aide d'une sonde Pt100 avec une précision de $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

L'humidité est mesurée à l'aide d'une sonde d'humidité placée dans la chambre proche de l'échantillon. La gamme d'humidité de cette sonde va de 0 à 95% avec une précision de $\pm 1\%$ pour les valeurs comprises entre 5-90% et $\pm 2\%$ pour les valeurs comprises entre 0-5% et 90-95%. La régulation de l'humidité relative est de $\pm 0,1\%$. Le constructeur assure que l'humidité ne condense pas dans la plage 20-80% HR pour une température de travail de 5 à 40°C. L'étalonnage en humidité est réalisé grâce à des sels générant une hygrométrie constante dans le système, à la température considérée.

L'humidité relative du milieu est générée par un mélange de gaz porteur sec et humide à 100% obtenu en passant dans un réservoir d'eau, de contenance 200 mL, à une température donnée (Figure 9). Le gaz porteur que nous avons utilisé durant notre étude est de l'azote de pureté 5.0. Le débit minimum et maximum du gaz porteur est de 100 mL.min⁻¹ et 500 mL.min⁻¹ respectivement.

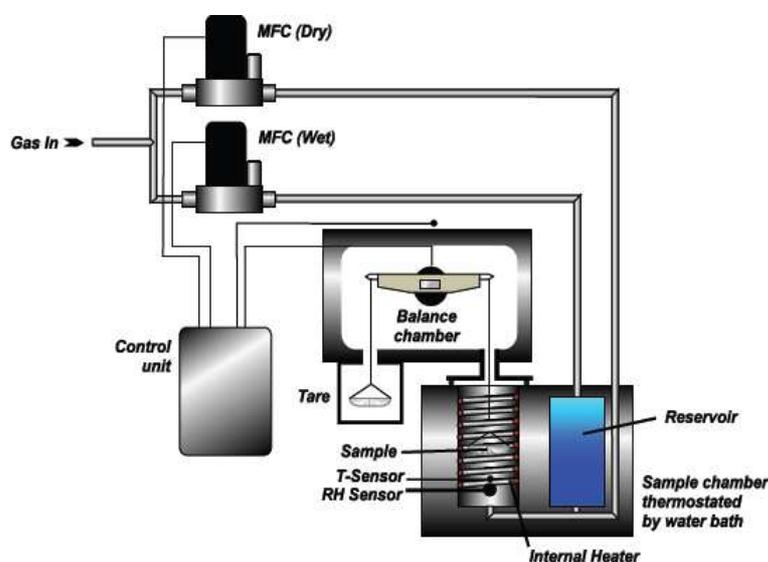


Figure 9 : Fonctionnement du système IGA Sorp

Le logiciel de l'appareil permet de suivre l'évolution de tous les paramètres de mesure, tels que la température du compartiment à échantillon, l'humidité relative (HR%)... Bien que les détails de l'utilisation du logiciel soient donnés en annexe (Annexe 5), nous avons voulu spécifier les deux modes de travail proposé par le logiciel à savoir les modes CHART et SEQUENCE.

La méthode CHART permet de changer manuellement les paramètres de mesure à tout instant d'une expérience en cours. Elle est utile pour estimer par exemple le temps que met le

système pour effectuer une rampe d'humidité ou pour évaluer le temps que met l'échantillon pour atteindre l'équilibre. Cependant cette méthode est contraignante dans la mesure où notre présence est requise, d'où l'utilité de la méthode SEQUENCE. Cette dernière permet de programmer une série de mesure avec par exemple des sauts d'humidité relative pour une ou plusieurs températures de travail. Cette méthode a l'avantage d'effectuer des courbes d'isotherme de sorption (masse de l'échantillon à l'équilibre en fonction de l'humidité relative dans la plage 0-95% HR pour une ou des températures données) en mode automatique du moment que la programmation est correctement effectuée.

Il est à souligner qu'au cours d'une expérience de sorption en mode SEQUENCE, le changement d'humidité relative s'effectue lorsque la masse de l'échantillon a atteint les 99% de la masse d'équilibre estimée par le logiciel. Nous avons choisi d'appliquer ce critère proposé par le constructeur du fait que le polymère Nafion est un matériau qui ne cesse de gonfler dans un environnement à humidité constante. En conséquence, il est difficile d'évaluer à l'œil nu la masse de l'échantillon à l'équilibre pour une humidité donnée, notamment lorsque nous optons pour la méthode CHART, car il dépend de la sensibilité de l'opérateur. Bien qu'en mode SEQUENCE nous nous limitons qu'à 99% de la masse finale de l'échantillon pour chaque saut de HR, cette méthode nous paraît plus reproductible que celui du mode CHART.

II.3) Mise en place du protocole de mesure

Etant donné que l'appareil a été acquis peu de temps avant le début du stage, il fallait dans un premier temps mettre en place le protocole de mesure pour nos échantillons.

II.3.1) Comparaison des méthodes CHART et SEQUENCE

Nous avons présenté précédemment les avantages et les inconvénients des deux méthodes de travail. Afin d'évaluer les données obtenues par ces deux méthodes, nous avons comparé une courbe de sorption obtenue à 25°C pour une plage HR de 0-95%. Le débit total du gaz porteur est fixé à 250 mL.min⁻¹. Nous avons testé un échantillon Nafion 117 sous forme acide. Avant de commencer tous tests de sorption, nous avons fait subir à l'échantillon une étape de séchage à 60°C durant 1h avec de l'azote sec afin de connaître la masse sèche de l'échantillon. Nous verrons plus tard que cette étape est importante pour évaluer la teneur en eau de l'échantillon. Ensuite, la température est abaissée à la température de travail voulue, c'est-à-dire 25°C. Une fois la température de travail stabilisée, nous pouvons réaliser les courbes de sorption.

En mode CHART, toutes les étapes énoncées ci-dessus sont effectuées manuellement. Une fois que la température de travail est stabilisée avec de l'azote sec, nous augmentons graduellement et manuellement l'humidité relative de l'enceinte de travail. Le logiciel se charge de mélanger la quantité de gaz sec et humide afin d'atteindre les 5% HR, par exemple. Pour ce test, nous avons commencé par effectuer un changement d'humidité à chaque début et fin de journée, ce qui amène à réaliser des mesures sur une durée d'au moins 8h à 15h pour une HR donnée, jusqu'à HR=65%. A partir de 75% HR, nous avons attendu au moins 24h avant de changer la consigne. Globalement, ce test a duré environ 160h, soit environ 7 jours.

En mode SEQUENCE, nous avons inclus l'étape de séchage dans la programmation. En outre, nous avons fixé à 1h le temps minimum pour chaque expérience de sorption (c'est-à-dire pour une HR donnée), ce qui signifie que pour le logiciel, bien qu'il ait atteint les 99% de la masse prédite pour une humidité donnée, il ne peut pas passer à une humidité suivante sans avoir écoulé une heure d'expérience. Nous avons fixé à 3h le temps maximum d'expérience pour une expérience de sorption. Ce temps d'expérience signifie que si le logiciel n'arrive pas à prédire l'asymptote de la masse à l'équilibre de l'échantillon, nous forçons le logiciel à passer à la prochaine humidité relative. Si ce cas arrive durant l'expérience, le logiciel fera apparaître sur la courbe de sorption deux symboles : (i) soit le temps maximal n'est pas suffisant pour prédire l'asymptote, dans ce cas le point d'expérience pour une humidité donnée sera entouré d'un rond et (ii) soit le temps maximal n'est pas suffisant mais le logiciel a malgré tout prédit l'asymptote, dans ce cas le point d'expérience sera entouré d'un carré. Ici, nous considérons que le point d'expérience est bon lorsqu'il est entouré d'un carré.

Par ailleurs, avec les temps imposés dans la programmation, il a fallu seulement 24h pour effectuer une courbe d'isotherme de sorption complète (c'est-à-dire balayer sur toute la plage d'humidité entre 0 et 95% HR). Ainsi l'établissement d'une isotherme de sorption est beaucoup plus rapide en mode SEQUENCE qu'en mode CHART. Il est à noter qu'une courbe d'isotherme de sorption résulte d'une série de courbes de cinétique de sorption représentant la variation de la masse de l'échantillon en fonction d'un changement d'humidité relative, comme illustrée sur la figure 10 pour une température donnée. La masse de l'échantillon à la fin de chaque cinétique de sorption pour une humidité donnée sert à construire une courbe d'isotherme, comme représentée sur la figure 11 par exemple. Il est à souligner qu'une isotherme de sorption peut être décrite soit par $\lambda=f(\text{HR})$ comme sur la figure 11, soit par $T_g=f(\text{HR})$, T_g étant le taux de gonflement du matériau étudié.

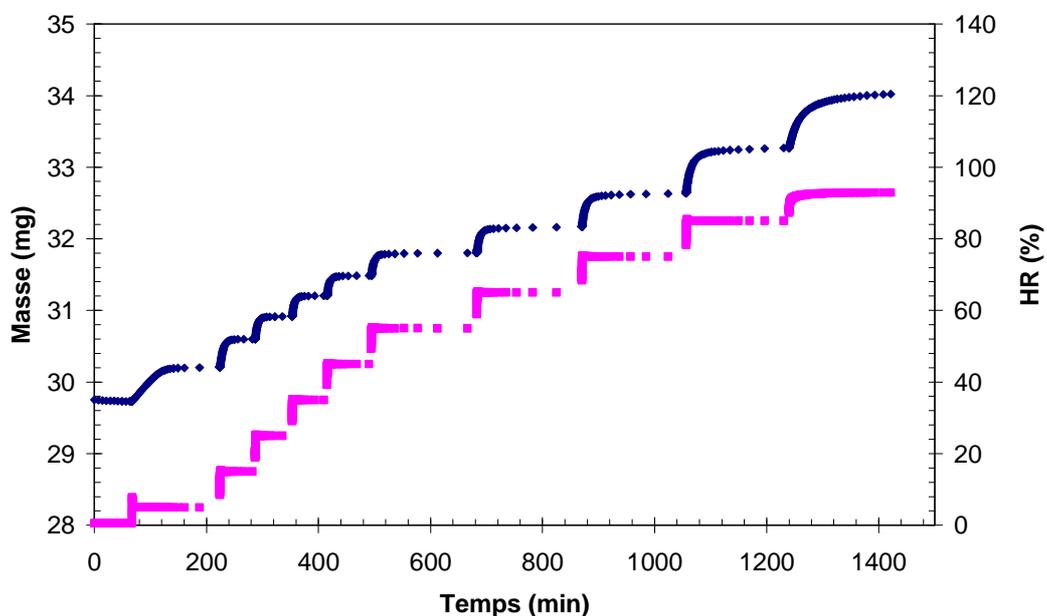


Figure 10 : Courbe de cinétique de sorption du Nafion 117 sous forme acide à 25°C

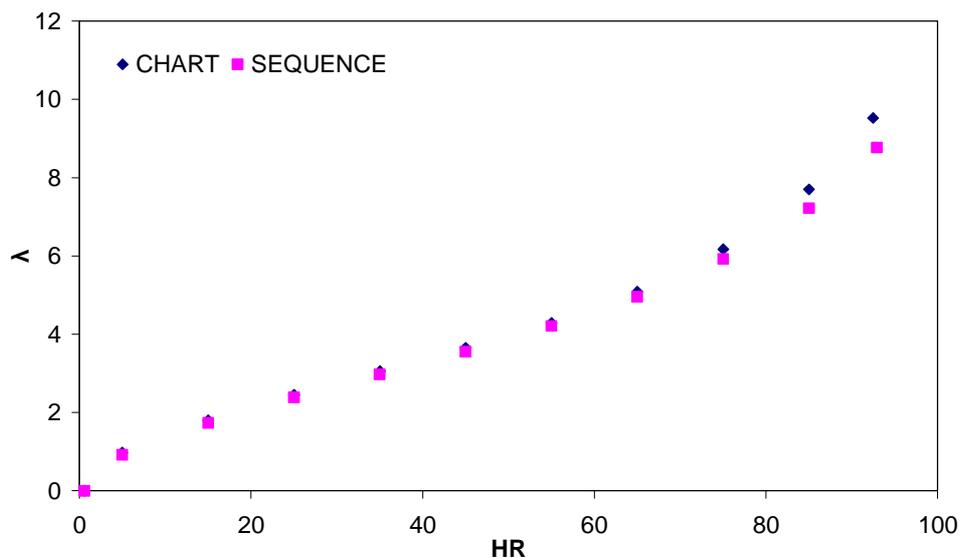


Figure 11 : Comparaison des courbes de sorption à 25°C obtenues par la méthode CHART et SEQUENCE

Nous pouvons constater, sur les courbes de sorption illustrées sur la figure 11, que les deux méthodes sont quasi-similaires jusqu'à 75% HR. A partir de cette humidité, le gonflement de la membrane commence à prendre de l'ampleur. A 93% HR, la différence entre les deux modes est de 0,7 en terme de λ . Cette différence peut s'expliquer par la durée de l'expérience mais aussi par le mode d'acquisition du logiciel. En effet, le passage d'une humidité à une autre s'effectue automatiquement (en mode SEQUENCE) lorsque le logiciel a calculé l'asymptote de la masse à 99% de sa prévision. A faible humidité, la teneur en eau est en faible quantité (λ petit), ce qui implique que la différence de masse est négligeable entre 99 et 100% de la masse à l'équilibre. Ici, nous considérons que la masse à l'équilibre est atteinte pour chaque HR avec la méthode CHART. A partir de 55% HR, notre procédure n'étant pas optimisée, le logiciel n'a pas pu prédire l'asymptote de la masse à 99%. De ce fait, le retard de masse accumulée tout le long affecte la courbe de sorption de la figure 11

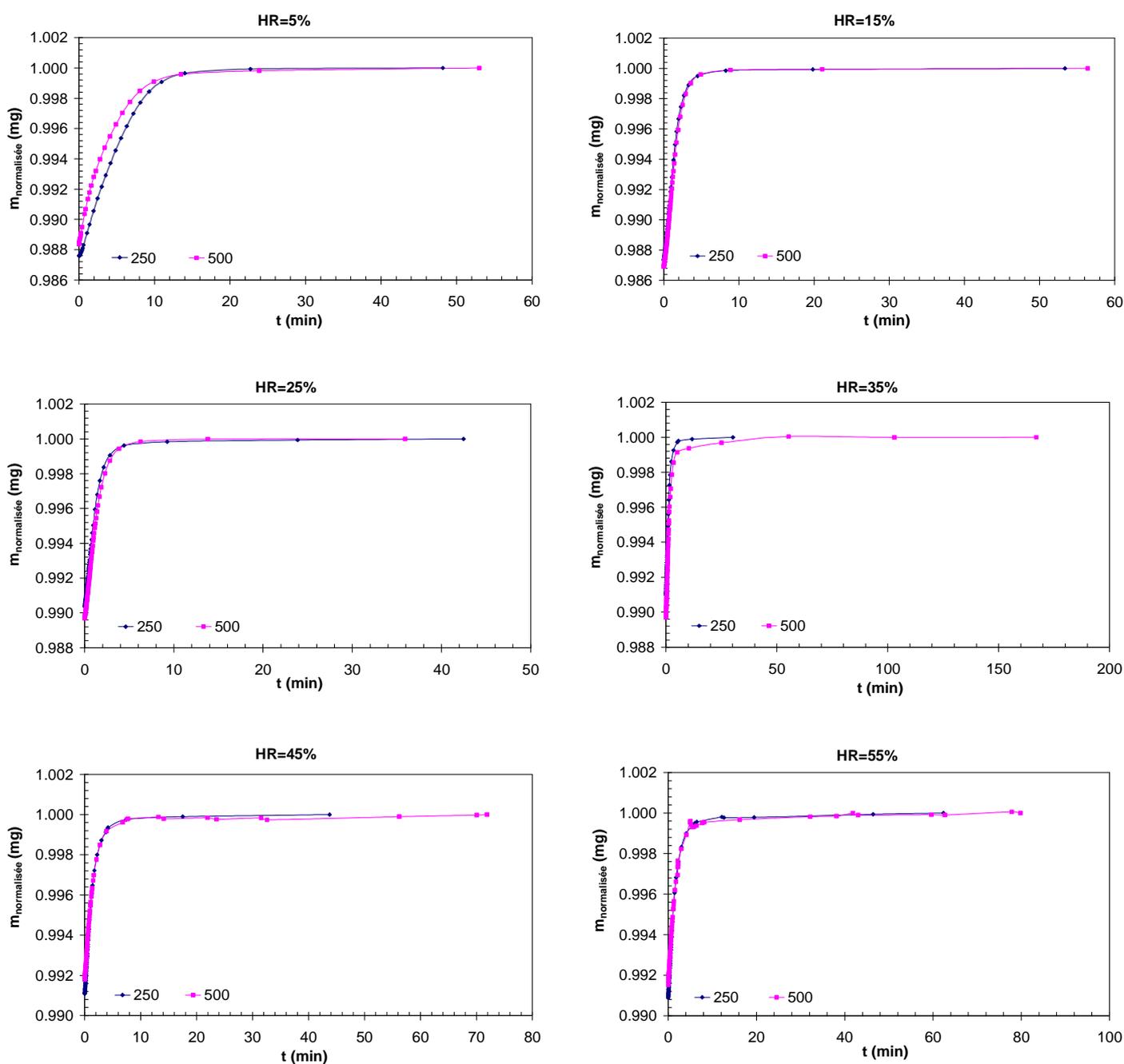
Ainsi la comparaison des deux modes d'acquisition nous suggère qu'il est préférable d'appliquer la méthode SEQUENCE (si elle est bien programmée) pour effectuer nos isothermes de sorption. Même dans les conditions non optimisées, cette méthode nous permet de réduire par six le temps d'expérience et par conséquent de pouvoir comparer une quantité plus importante d'échantillons. L'objectif de notre étude porte sur l'impact des cations sur les propriétés de sorption du Nafion. De notre point de vu, il n'est pas nécessaire d'atteindre le gonflement maximal à forte HR du moment que nous avons une méthode répétable et reproductible.

II.3.2) Choix du débit du gaz porteur

L'appareil permet de travailler avec un débit de gaz porteur allant de 100 à 500 mL.min⁻¹. Pour des raisons pratiques, la microbalance est alimentée par des bouteilles de gaz type B20, c'est-à-dire de contenance 20L sous 200 bars de pression et à 288K. Si l'appareil fonctionne en continue avec un débit de 500 mL.min⁻¹, il faudrait changer la bouteille tous les cinq jours (Annexe 6), ce qui en pratique n'est pas concevable. Par conséquent, nous devons diminuer le débit du gaz porteur, d'où cette étude préliminaire.

Pour cela, nous avons réalisé une courbe d'isotherme de sorption à 70°C en fonction des deux débits de gaz : 250 et 500 mL.min⁻¹. Sur la figure 12, nous avons présenté la variation de la masse normalisée en fonction du temps, du débit et du saut de l'humidité relative. En ce qui concerne ce dernier, nous avons commencé par un saut HR de 0 à 5% HR, puis nous avons programmé le logiciel pour effectuer des sauts tous les 10% jusqu'à atteindre 95% HR.

En comparant les résultats illustrés sur la figure 12, nous constatons que toutes les cinétiques de sorption sont similaires pour les deux débits appliqués, excepté peut-être le saut à 5% HR pour des raisons techniques. Ainsi, il nous semble possible de travailler avec un débit de 250 mL.min⁻¹.



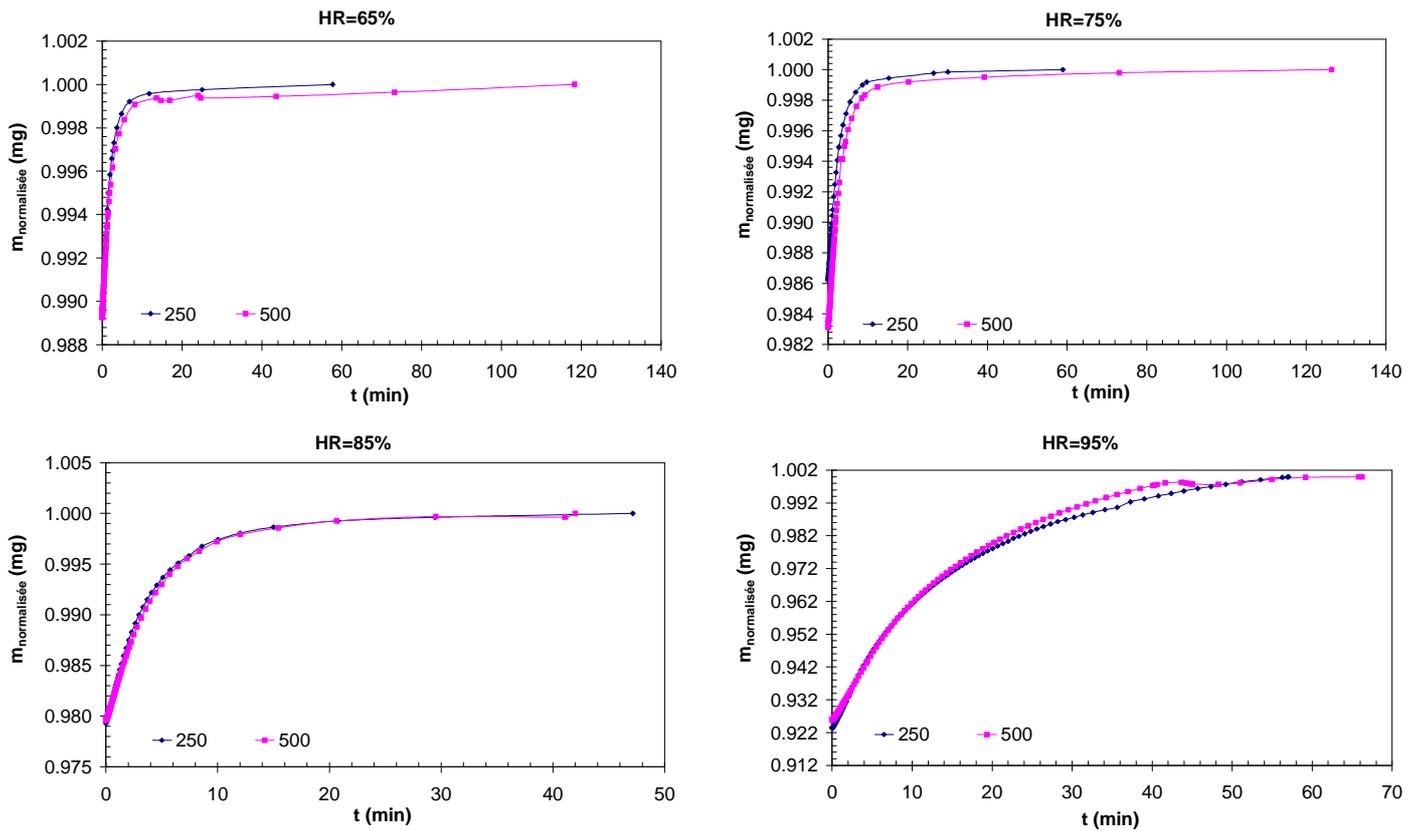


Figure 12 : *Evolution de la masse normalisée de l'échantillon sous forme acide à 70°C en fonction du temps, du débit et du saut de l'humidité relative*

Maintenant, en comparant les courbes de sorption obtenues dans ces conditions (Figure 13), nous observons qu'elles sont quasi-identiques, mis à part le point à 93% HR. A ce taux d'humidité, le risque de condensation est probable surtout à température élevée. De ce fait, nous pensons que cette différence pourrait en être la conséquence, surtout à fort débit.

Suite à cette étude préliminaire, nous choisissons de travailler avec un débit de 250 mL.min⁻¹ pour la suite de notre étude.

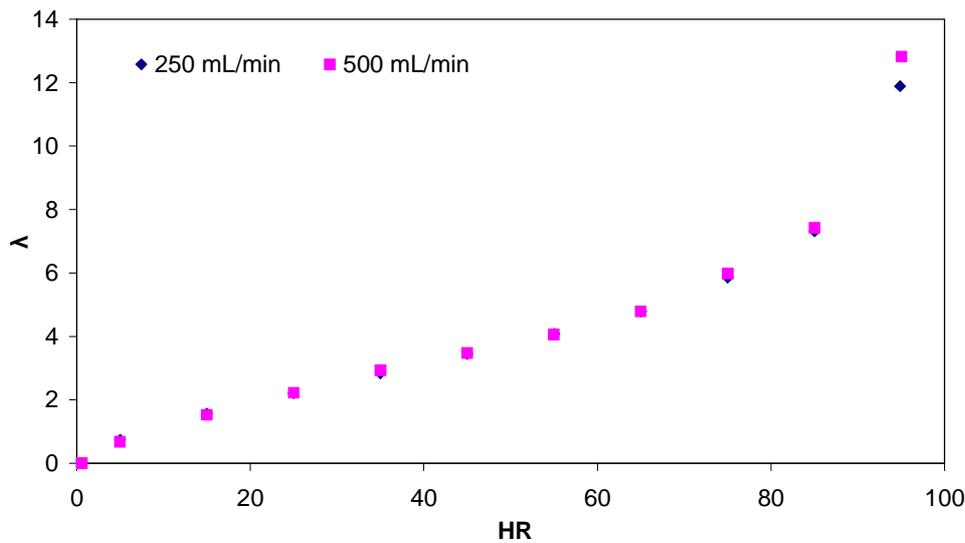


Figure 13 : *Courbes de sorption obtenu à 70°C avec le Nafion 117 sous forme acide en fonction des deux débits de gaz porteur : 250 et 500 mL/min*

III) Résultats

Dans cette partie, nous allons premièrement aborder et analyser tous les résultats concernant les courbes de sorption. Ensuite nous allons présenter les résultats concernant le coefficient de diffusion.

Par ailleurs, nous précisons que la masse sèche de tous nos échantillons est obtenue pour une température de 60°C y compris pour nos expériences à 80°C.

III.1) Les isothermes de sorption

III.1.1) Etude de sorption du Nafion 117 sous forme acide

a. Isothermes à 30°C

Nous avons réalisé un cycle : sorption, désorption à 30°C. Ces courbes ont été obtenues en mode SEQUENCE avec pour consignes :

- Temps min : 10 min
- Temps max : 100 min
- 2 scans : adsorption, puis désorption

Les courbes de sorption et de désorption du Nafion 117 sous forme acide sont présentées sur la figure 14. Nous constatons que les deux courbes sont quasi-identiques. L'écart maximal entre ces deux courbes est de 0,2 molécules d'eau par site sulfonate (λ), ce qui est négligeable. De par l'allure de ces courbes de sorption et de désorption, nous pouvons négliger ici le phénomène de l'hystérésis.

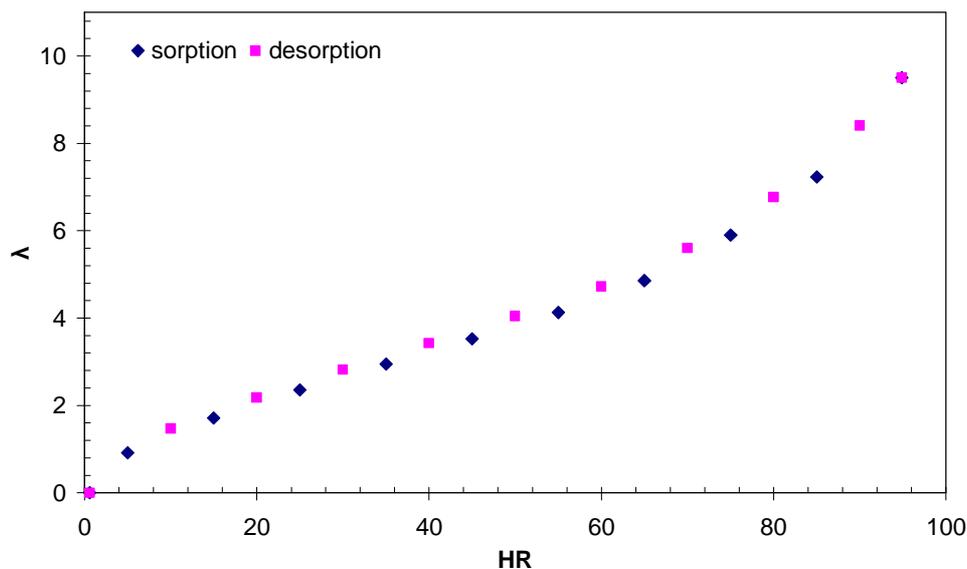


Figure 14 : *Courbes de sorption et de désorption du Nafion 117 à 30°C*

Nous observons également que l'isotherme pour le cation H^+ a une forme sigmoïdale. Cette forme révèle trois mécanismes de sorption d'eau dans le Nafion : une forte hydratation est constatée lorsque $HR < 15\%$ avec une augmentation rapide de λ . Ensuite, entre $15\% < HR < 75\%$, λ semble varier linéairement mais cette progression est nettement plus faible que dans la zone $HR < 15\%$. Enfin à forte HR (75% à 100%), λ croît très rapidement.

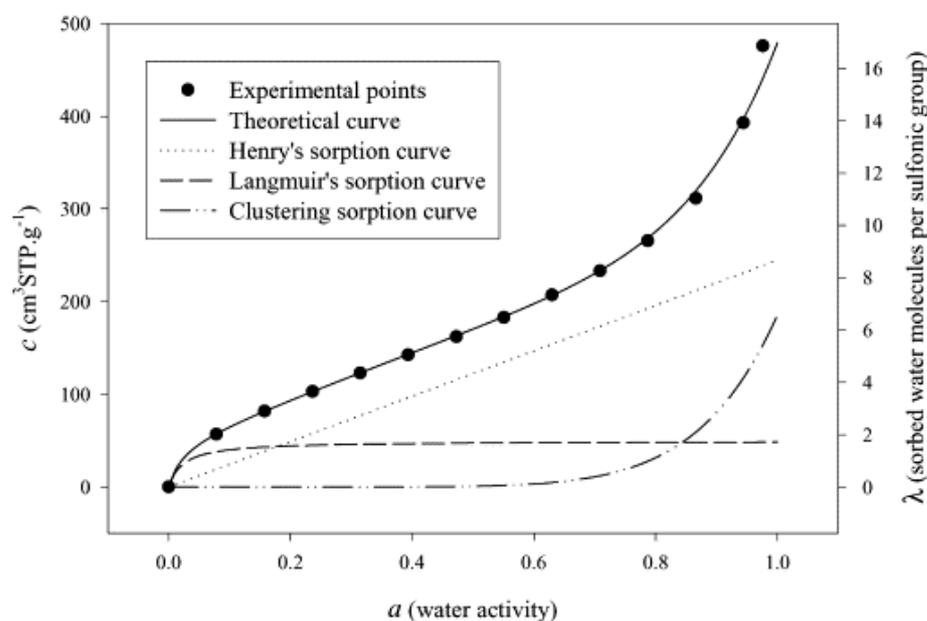


Figure 15: *Isotherme de sorption d'une membrane polyimide sulfoné à 25°C, d'après Detallante et al. [7]*

Dans la littérature, plusieurs modèles ont été proposés pour décrire la forme sigmoïdale de la courbe de sorption. Cette forme se retrouve pour la sorption des polyimides sulfonés. Detallante et al. ont décrit la courbe de sorption d'une membrane polyimide sulfoné. (Figure 15).

⁷ V. Detallante, D. Langevin, C. Chappey, M. Métayer, R. Mercier, and M. Pinéri. Kinetics of water vapor sorption in sulfonated polyimide membranes. Desalination, 148: 333-339, 2002.

La description de la courbe de sorption de la membrane polyimide peut être transposée à celle du Nafion. La première partie (courbure négative) de l'isotherme de sorption correspond au piégeage des premières molécules d'eau par les groupes ioniques acide sulfonique : c'est la contribution de Langmuir. Ensuite, la partie linéaire de l'isotherme correspond à un mécanisme de sorption classique type Henry : la prise de masse d'eau est proportionnelle à l'activité de l'eau. Enfin, la courbure positive de l'isotherme montre l'agrégation des molécules d'eau.

Précisons que l'activité de l'eau ($a = p/p_0$) représente le rapport de la pression partielle de l'eau imposée (p) et de la pression de vapeur saturante (p_0). Ainsi, une mesure effectuée à l'activité 0,1 équivaut à une mesure réalisée à 10% d'humidité relative.

En ce qui concerne nos résultats obtenus par la méthode SEQUENCE, ils sont comparables avec ceux de la littérature, obtenus soit dans des conditions expérimentales similaires, en utilisant une microbalance (Rivin [8], Morris [9]), soit avec d'autres techniques (Pushpa [10], Zawodzinski [11], Choi[12]). En effet, notre courbe de sorption obtenue à 25°C (Figure 16) est contenue dans la plage de donnée limitée par les auteurs Rivin pour la limite basse et Morris pour la limite haute.

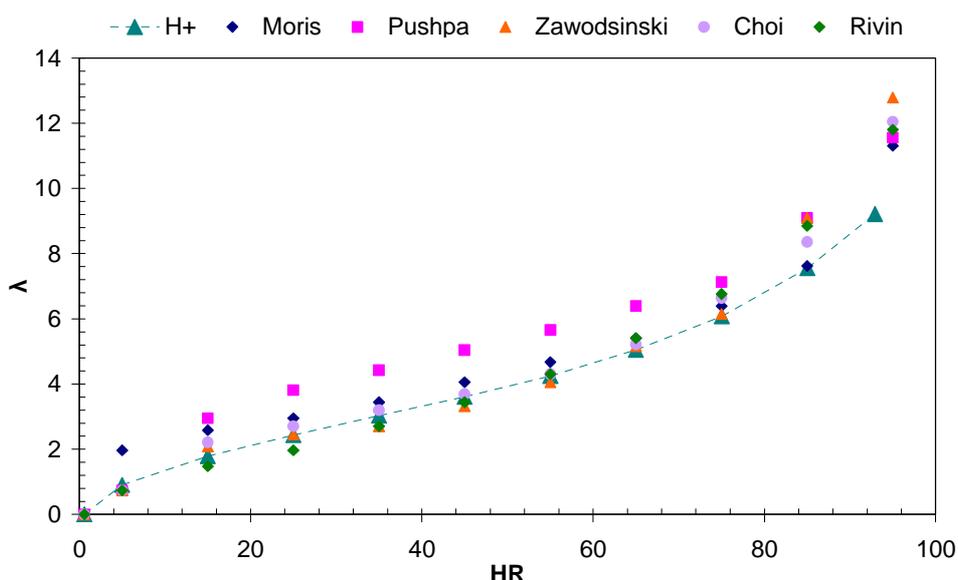


Figure 16 : Comparaison de notre courbe d'isotherme obtenue avec la méthode SEQUENCE avec celles provenant de la littérature à 25°C [8-12]

⁸ D. Rivin, C.E. Kendrick, P.W. Gibson, N.S. Schneider (2001). "Solubility and transport behavior of water and alcohols in Nafion." *Polymer* **42**:623-635.

⁹ D.R. Morris and X. Sun (1993): "Water-sorption and transport properties of Nafion 117 H." *Journal of Applied Polymer Science*, **50**: 1445-1452.

¹⁰ K.K. Pushpa, D. Nandan, R.M. Iyer (1988). "Thermodynamics of water sorption by perfluorosulphonate (Nafion-117) and polystyrene-divinylbenzene sulfonate (Dowex 50W) ion-exchange resins at 298±1 K." *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 1* **84**(6): 2047-2056.

¹¹ T.A. Zawodzinski, M. Neeman, L.O. Sillerud, S. Gottesfeld (1991). "Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulphonate ionomeric membranes." *The Journal of Physical Chemistry* **95**(15): 6040-6044.

¹² P. Choi, N.H. Jalani, and R. Datta (2005). "Thermodynamics and proton transport in Nafion I. Membrane swelling, sorption, and ion-exchange equilibrium". *Journal of the Electrochemical Society* **152**(3): E84-E89.

Lorsque nous comparons notre courbe de sorption obtenue à 25°C avec celle de Legras et al.[13], dont les travaux ont été réalisés avec une microbalance IGA-002 provenant du même fournisseur, nous constatons que les isothermes sont similaires (Figure 17). Il est à noter que ces auteurs ont exprimé la teneur en eau en fonction de la concentration d'eau par gramme de membrane sèche, c'est pourquoi nous n'avons pas pu comparer leur résultat avec ceux de la littérature précédente qui l'ont exprimé en λ .

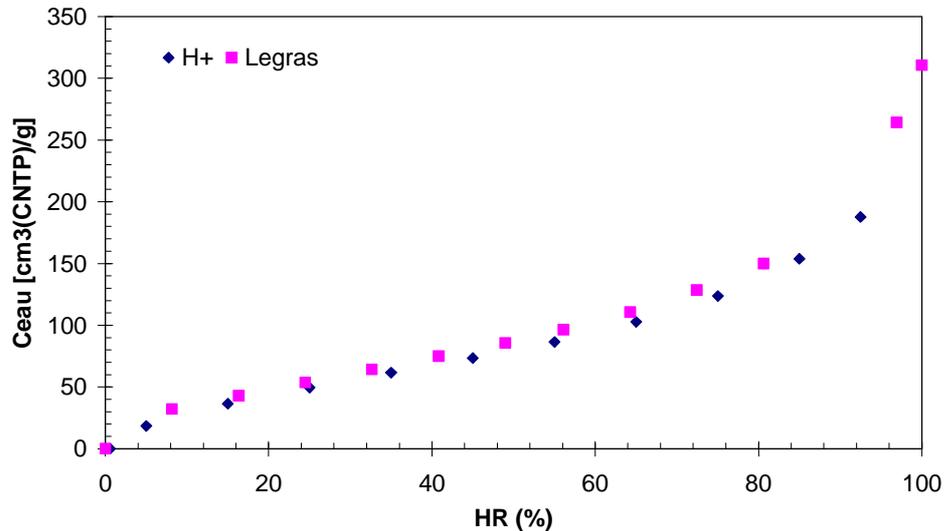


Figure 17 : *Courbe de sorption à 25°C obtenue en mode SEQUENCE comparée avec celle de Legras [13], dont la teneur en eau est exprimée en cm³ d'eau par gramme de membrane sèche*

Ainsi, nos courbes de sorption obtenues par la méthode SEQUENCE sont comparables à ceux de la littérature. Cette similitude nous conforte dans la poursuite de nos investigations. Dans la suite, nous allons tester la fiabilité (reproductibilité et répétabilité) de nos mesures de sorption, ensuite nous allons étudier l'effet de la température (i) sur les propriétés de sorption du Nafion 117 et (ii) sur l'épaisseur des échantillons.

b. Fiabilité et répétabilité des mesures

Pour évaluer la répétabilité et la reproductibilité de nos mesures, nous avons effectué un test de cyclage, qui consiste à balayer un échantillon sur toute une plage d'humidité, en sens croissant, puis en sens décroissant et ceci plusieurs fois de suite. D'autre part, cette expérience permet d'évaluer la réversibilité du gonflement du Nafion 117.

La programmation du test en mode SEQUENCE est le suivant :

- Temps min : 10 min
- Temps max : 100 min
- 10 scans
- T_{enceinte de mesure} = 50°C
- T_{séchage} = 60°C

¹³ M. Legras, Y. Hiratab, Q. T. Nguyen, D. Langevin, M. Métayer (2002). "Sorption and diffusion behaviors of water in Nafion 117 membranes with different counter ions." *Desalination* 147: 351-357.

La figure 18 présente les cinq courbes de sorption obtenues au cours des cinq montées en humidité. Les points des cinq courbes se superposent parfaitement, mis à part le point à 95% HR des deux premières sorption. Mais ceci reste tout de même faible, de l'ordre de 0,2 en λ . Par conséquent, nous pouvons suggérer que le gonflement du Nafion sous forme acide est réversible et reproductible dans l'expérience que nous avons menée. Cependant, nous ne sommes pas en mesure aujourd'hui d'affirmer la réversibilité du gonflement du Nafion lorsqu'il est soumis à un plus grand nombre de cyclage (> 100, par exemple). Il se pourrait que les propriétés de sorption du Nafion soient altérées mécaniquement et/ou hygrothermiquement dans le temps avec un grand nombre de cyclage.

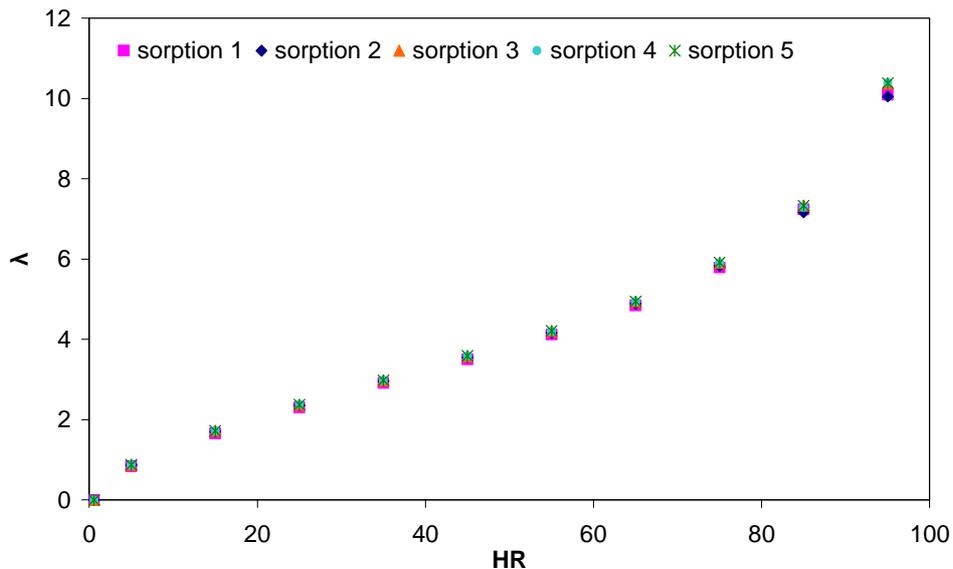


Figure 18 : *Courbes de sorption à 50°C des cinq montées en humidité*

Cela étant, cette expérience nous montre qu'il n'est pas nécessaire de répéter les mesures et qu'un seul aller/retour suffit pour caractériser les propriétés de sorption d'un échantillon de membrane Nafion 117.

c. Effet de la température sur les courbes de sorption

Afin d'étudier l'effet de la température sur la sorption du Nafion, nous avons comparé quatre températures de fonctionnement : 30, 50, 70 et 80°C. Les courbes de sorption illustrées sur la figure 19 montrent que la température influe peu sur les propriétés de sorption du Nafion. En effet, l'écart du taux de gonflement pour une différence de 50°C n'est que de 0,5% ($\lambda = 0,3$) sur une plage d'humidité allant de 5% jusqu'à 85%. Au-delà des 85% HR, il semble que la température favorise un peu la prise en eau des échantillons. Cependant, cette constatation peut être expliquée par une possible condensation locale dans la chambre de mesure en raisonnant sur les données du fabricant. Comme il a été mentionné précédemment, le fabricant assure que l'humidité dans la chambre de mesure ne condense pas jusqu'à 40°C et pour une plage HR comprise entre 20 à 80%.

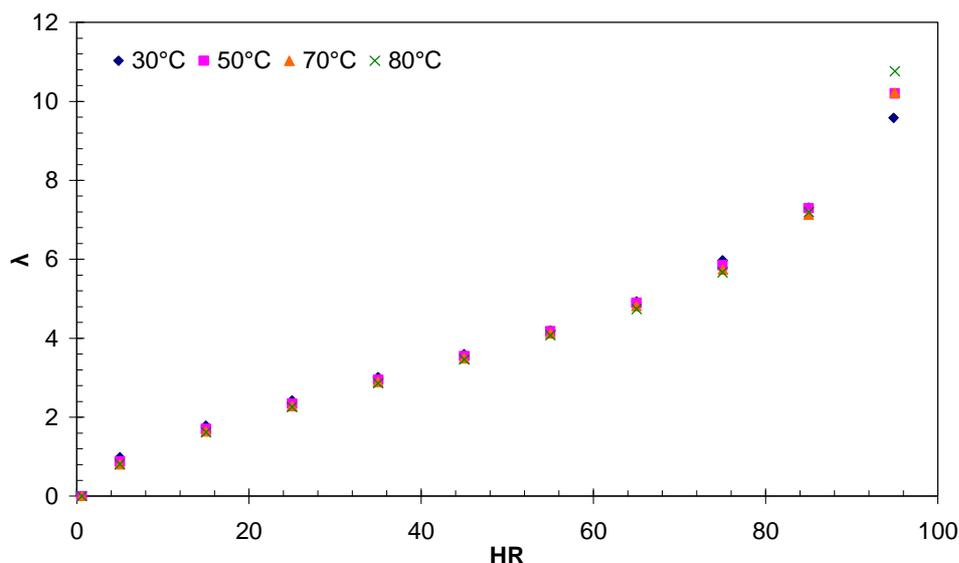


Figure 19 : Comparaison des courbes de sorption obtenues à 30, 50, 70 et 80°C avec des échantillons de Nafion sous forme acide

Bien que la température ait peu d'impact sur les courbes de sorption, elle joue sur le temps d'expérience ou sur le coefficient de diffusion comme nous le verrons plus tard. La durée pour effectuer une courbe de sorption complète est d'environ 22h à 30°C contre 8h à 80°C. Il est donc plus intéressant de travailler à 80°C si nous voulons caractériser le plus d'échantillons possible et de plus, plus économique en terme de consommation de gaz. Par ailleurs, la température influence l'épaisseur du Nafion en fonction du taux de l'humidité, même si ce paramètre n'est pas visible sur les courbes de sorption.

d. Effet de la température sur l'épaisseur de la membrane

Nous avons voulu connaître l'évolution de l'épaisseur de la membrane en fonction de l'humidité. Pour cela, nous avons effectué des manipulations à différentes températures (30°C, 50°C, 70°C et 80°C) avec un débit de gaz de 250mL.min⁻¹.

L'épaisseur de la membrane a été déterminée avec le micromètre digital de Mitutoyo Corporation (Figure 20) avec une précision de ±1µm. Cet appareil peut être ajusté par rapport à la pression appliquée, ainsi la calibration doit être effectuée le plus souvent possible. Si on applique une forte pression, la membrane Nafion est tout simplement écrasée et une valeur inférieure à l'épaisseur réelle est alors obtenue.



Figure 20 : Micromètre digital de Mitutoyo Corporation

En appliquant la méthode CHART, nous avons mis en place une procédure de mesure pour évaluer l'épaisseur du Nafion en fonction du taux d'humidité et de la température.

Tout d'abord, nous avons séché un échantillon de Nafion dans la microbalance à 60°C pendant environ 1h. Ensuite, la température de la chambre de mesure a été imposée à la température désirée. Une fois qu'elle s'est stabilisée dans le temps, nous avons commencé à augmenter graduellement l'humidité relative dans l'enceinte. Lorsque l'équilibre nous semble atteint, c'est-à-dire que la masse ne varie quasiment plus, nous sortons l'échantillon et nous mesurons son épaisseur à l'aide d'un micromètre. Nous replaçons ensuite l'échantillon dans l'enceinte, nous laissons stabiliser quelques minutes et nous changeons d'humidité. Nous supposons ici que le risque de condensation est faible à chaque ouverture/fermeture de la microbalance et que la teneur en eau des échantillons ne varie pas durant la mesure.

Plusieurs mesures de l'épaisseur ont été effectuées à différents endroits de la membrane afin d'obtenir la valeur la plus précise possible. Pour obtenir l'épaisseur de la membrane humide, elle est hydratée dans la solution de conditionnement à température ambiante puis séchée légèrement avec un papier absorbant.

La procédure de mesure n'est pas parfaite et l'erreur expérimentale peut-être non négligeable. Comme nous voulons une estimation de la variation de l'épaisseur en fonction de l'humidité et de la température et non une valeur absolue, la procédure de mesure décrite peut-être une première solution. Cet état d'hydratation de la membrane est présenté sur la figure 21 à 100% HR

La variation de l'épaisseur en fonction de la température est illustrée sur la figure 21. Il s'avère qu'aux faibles taux de HR (<45%), la valeur de l'épaisseur du Nafion est comparable pour les 4 températures étudiée. L'écart entre chaque taux d'humidité et pour chaque température est de 1 μm et il peut être lié aux erreurs de mesure ($\pm 1\mu\text{m}$). A partir de 45% HR, la variation de l'épaisseur devient plus importante et nous ne pouvons plus l'attribuer qu'aux erreurs de mesure. La tendance observée montre que la température favorise le gonflement de l'épaisseur ; à 85% HR, l'épaisseur mesurée est de 185, 190 et 196 μm à 30, 50 et 70-80°C respectivement.

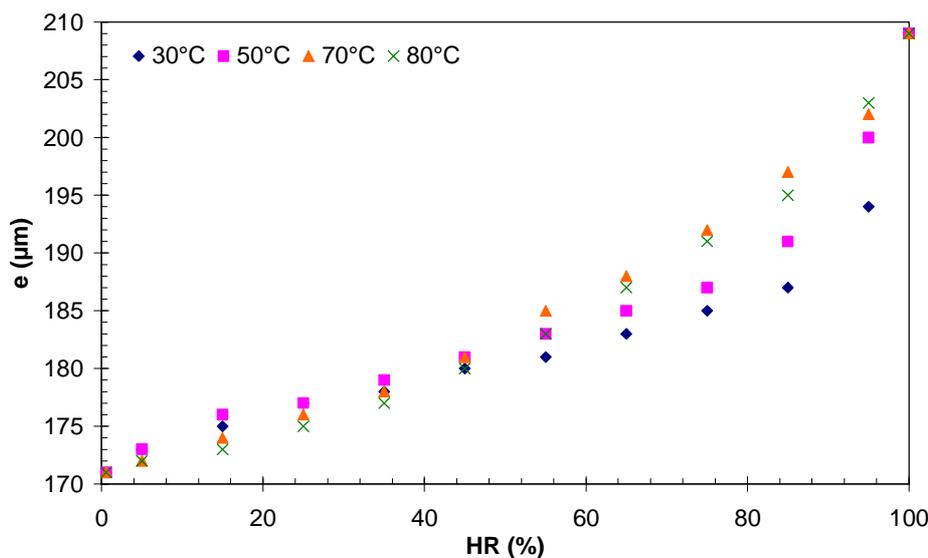


Figure 21 : Evolution de l'épaisseur en fonction de l'humidité relative et de la température

Conclusion partielle:

L'étude de la sorption du Nafion sous forme acide nous a permis de constater que (i) le phénomène d'hystérésis est quasi-négligeable sur nos courbes de sorption et de désorption, (ii) notre méthode de mesure est assez fiable et nos résultats sont comparables à ceux de la littérature, (iii) la température influe peu sur les courbes de sorption mais, (iv) son influence est mesurable en ce qui concerne l'épaisseur de la membrane à partir de 45% HR.

III.1.2) Etude de l'impact des cations

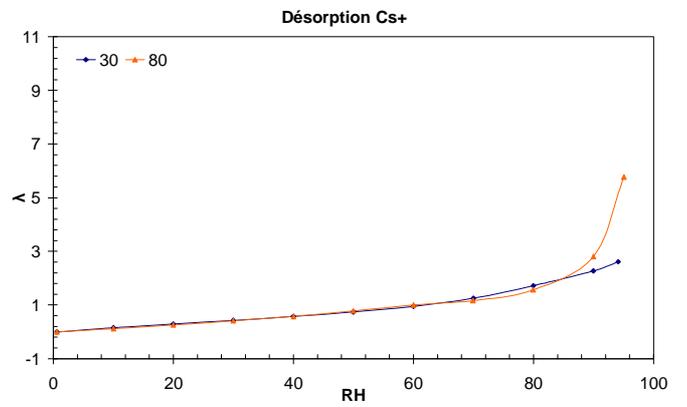
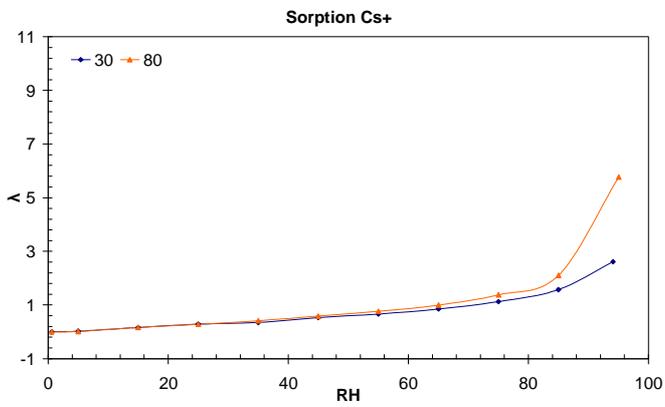
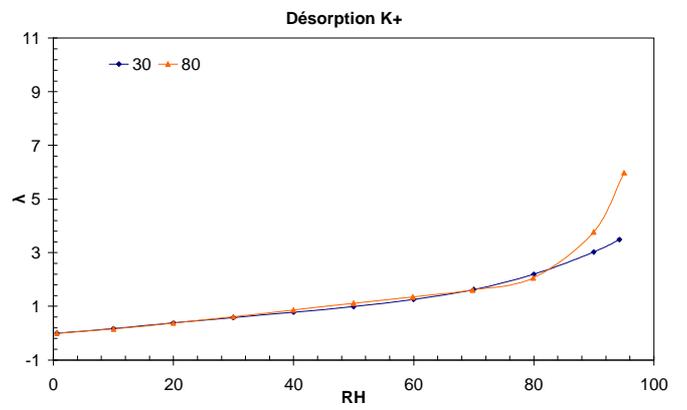
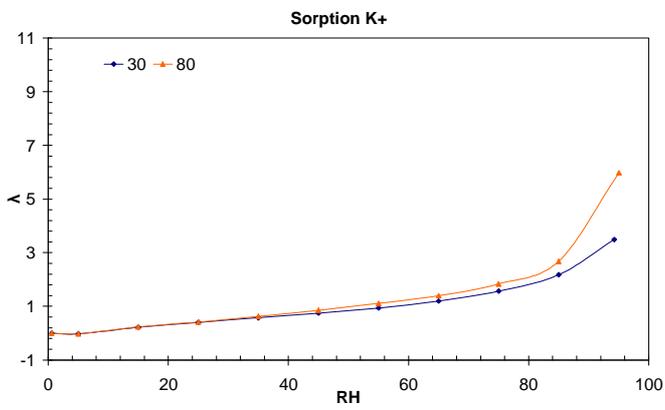
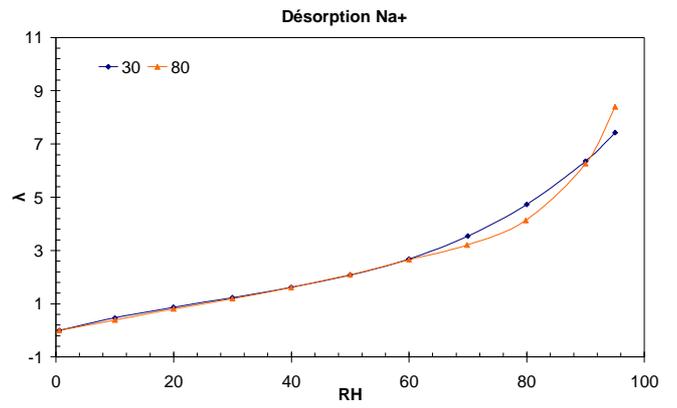
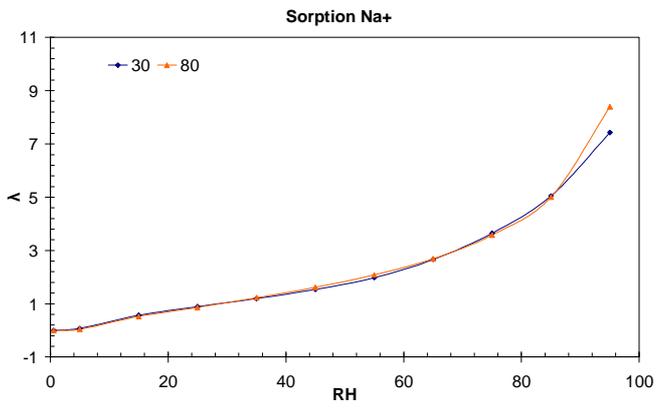
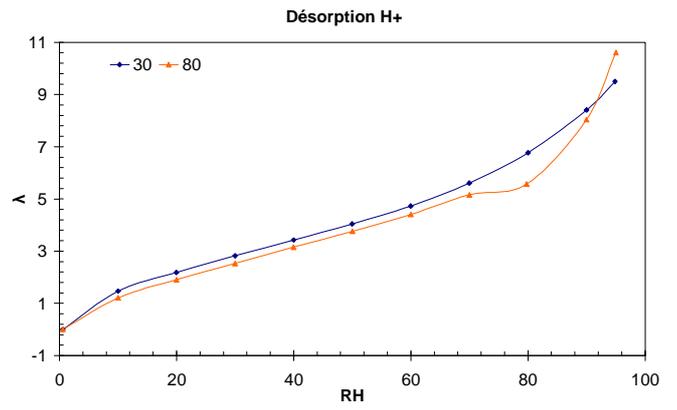
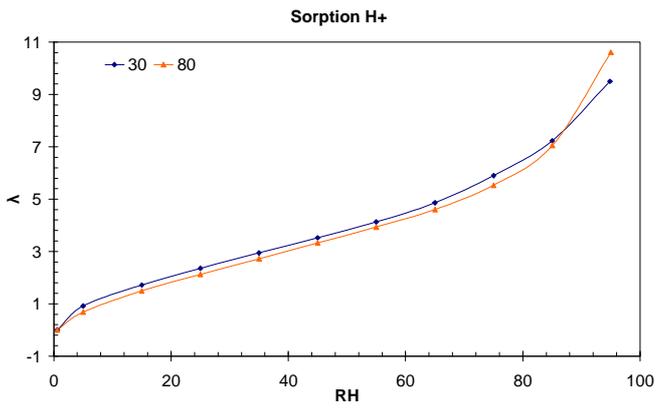
La liste des cations que nous avons étudié au cours de ce stage sont (i) les monovalents : H^+ , Na^+ , K^+ et Cs^+ , (ii) les bivalents : Mg^{2+} , Ba^{2+} et Cu^{2+} et (iii) le trivalent : Al^{3+} .

En annexe, nous avons répertorié le temps min et max pour la programmation de la méthode SEQUENCE. Il est à souligner que ces temps diffèrent d'un cation à un autre. D'autre part, la durée de l'expérience est fonction du cation. Mais il semble que cette durée croît en fonction de la taille du cation ou de sa masse molaire (Annexe 7).

a. Influence de la température

Nous avons voulu vérifier l'influence de la température sur les échantillons conditionnés sous diverses formes cationiques autre que le proton.

La comparaison a été effectuée avec deux températures : 30°C et 80°C et elle est illustrée sur la figure 22. Nous avons ajouté les courbes de sorption du Nafion sous forme acide pour comparaison.



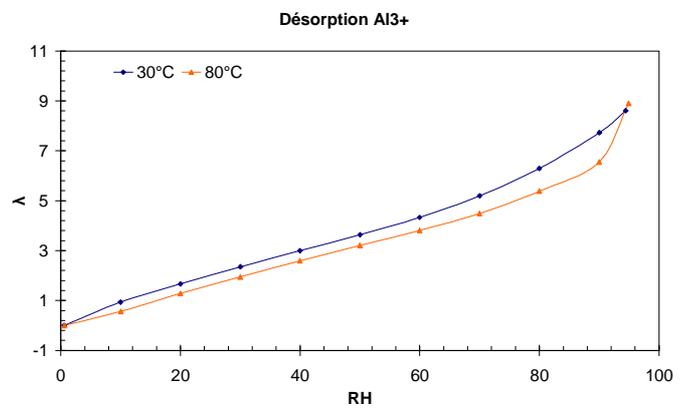
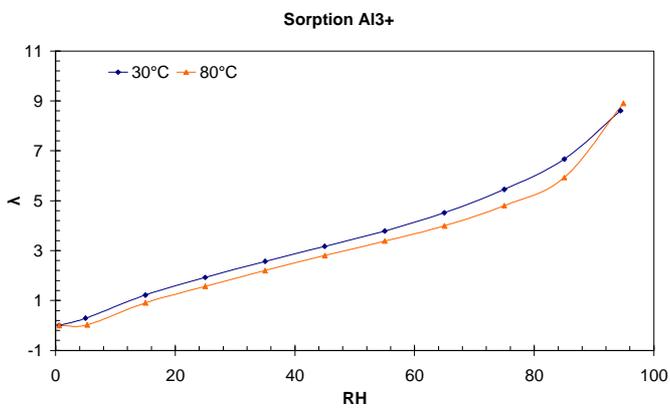
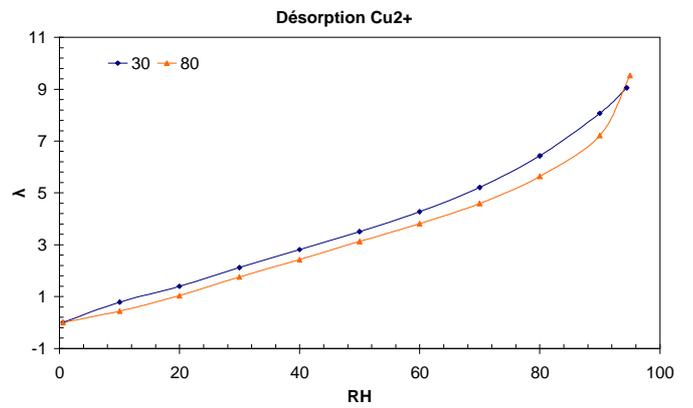
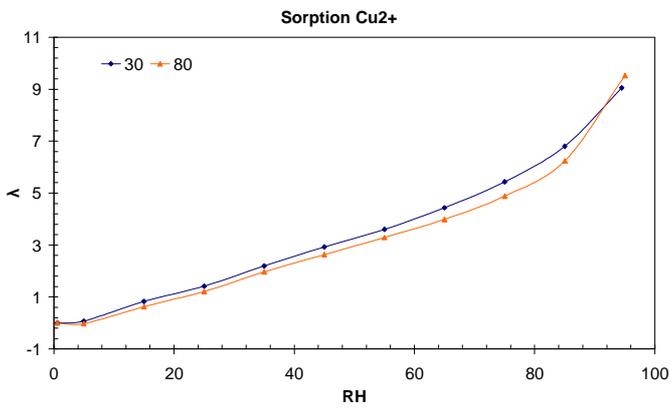
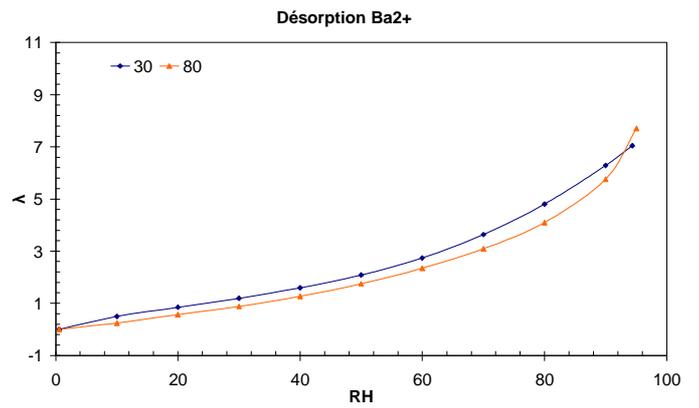
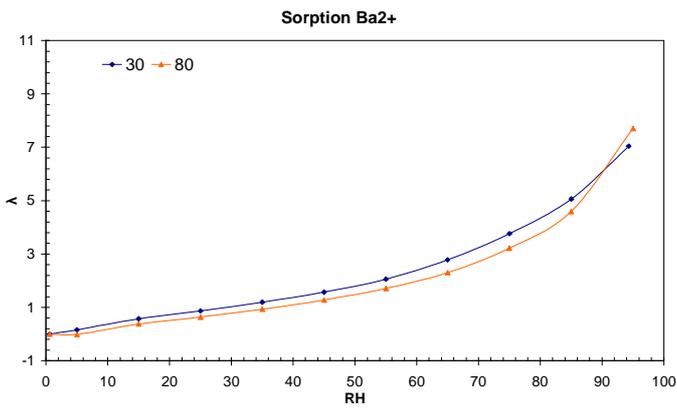
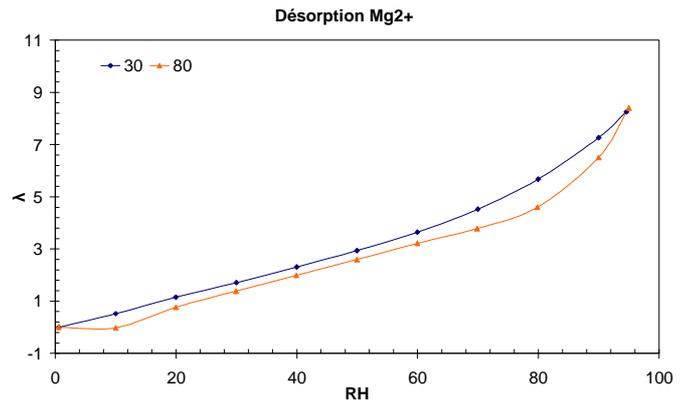
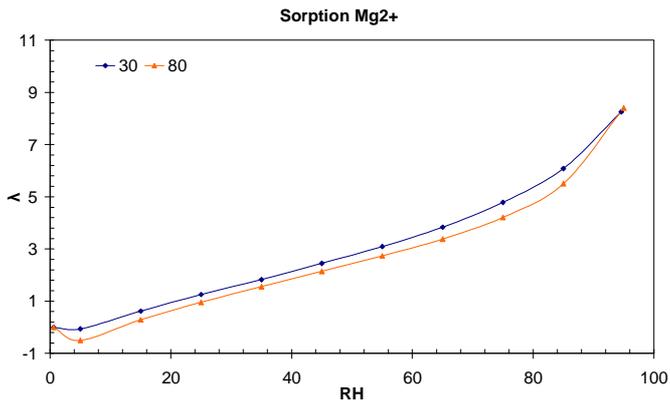


Figure 22 : Courbes de sorption et de désorption en fonction du cation et de la température

En ce qui concerne les échantillons conditionnés avec les cations monovalents Na^+ , K^+ et Cs^+ , nous constatons que les courbes de sorption et de désorption en fonction de la température suivent la même tendance que celles du Nafion sous forme acide. En effet, que ce soit en sorption ou en désorption, la teneur en eau en fonction de HR est quasi-identique pour les cations monovalents étudiés jusqu'à environ 75% HR. Ensuite, la courbe de sorption ou de désorption à 80°C dépasse celle à 30°C. Pour expliquer le comportement des courbes de sorption du Nafion sous forme acide, nous avons émis l'hypothèse d'une possible condensation à 80°C surtout aux fortes teneurs en humidité.

Quant aux échantillons conditionnés avec des cations bivalents et trivalents, il s'avère que l'augmentation de la température semble diminuer leur capacité d'adsorption sur toute la plage d'humidité étudiée. Bien que l'écart soit faible entre les deux températures, environ 0,6-0,8 en λ , ce phénomène est reproductible. Ce résultat semble suggérer que l'énergie d'hydratation des cations bivalents et trivalents est une fonction croissante de la température. Ceci a pour conséquence une diminution de leur propriété à adsorber les molécules d'eau. En d'autre terme, le nombre de solvatation de ces cations diminue en fonction de la température, contrairement aux cations monovalents.

A 95% HR, nous observons toujours un saut de la teneur en eau exprimée par λ , quelque soit la température ou le type de cation. Si la condensation en est la cause, alors le gonflement de la membrane peut favoriser une prise en eau plus importante. En effet, le gonflement de la membrane augmente la distance entre les sites hydrophiles et ceci permet d'insérer plus de molécules d'eau.

Par ailleurs, nous remarquons que le phénomène d'hystérésis est plus important à 30°C qu'à 80°C pour tous les cations étudiés (Annexe 8). Bien que nous l'ayons négligé pour la membrane sous forme acide, ici, nous sommes dubitatifs concernant ce point. Du fait de l'écart faible en λ entre ces deux modes de sorption, nous pensons qu'il est préférable de ne pas tenir en compte dans un premier temps.

Comme la température affecte peu la sorption du Nafion sous différentes formes cationiques, nous allons nous limiter à l'étude des cations à 80°C. Nous mettons en annexe les données concernant la sorption à 30°C (Annexe 9)

b. Impact des cations sur la sorption du Nafion

Nous avons reporté sur la figure 23 les courbes de sorption des échantillons conditionnés sous diverses formes cationiques à 30°C. Nous observons que les courbes de sorption diffèrent en intensité de teneur en eau (λ). Cette observation confirme que les propriétés de sorption du Nafion sont bien en fonction de la nature des cations contenus dans le matériau.

De plus, nous observons également que la forme de la courbe H^+ n'est pas la même par rapport aux autres cations. En effet, la courbe H^+ a une forme sigmoïdale alors que pour les autres cations la forme de la courbe est linéaire puis croît rapidement aux fortes humidités. Cependant, on remarque que pour la courbe Mg^{2+} on a une valeur négative pour une humidité de 5%, c'est-à-dire que lorsque l'on humidifie légèrement la membrane celle-ci n'absorbe pas l'eau mais en désorbe. Ceci peut s'expliquer par le temps de séchage de la membrane à 60°C. En effet, il se peut que ce temps (environ 1h) soit trop court et que la membrane ne soit pas à

l'équilibre lorsque l'humidité relative passe à 5%, ce qui implique que la membrane continue à désorber à 5% HR.

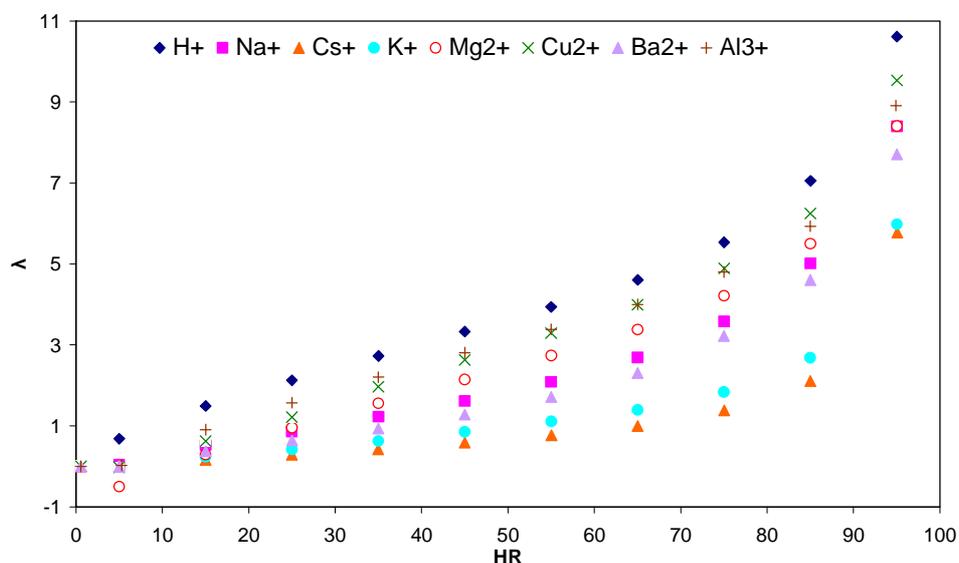


Figure 23 : Courbes de sorption du Nafion à 80°C sous diverses formes cationiques

Parmi toutes les formes cationiques étudiées, la membrane conditionnée sous forme acide possède la meilleure capacité de sorption de la vapeur d'eau. Pour un taux d'humidité fixe, nous pouvons classer les cations selon un ordre décroissant de λ . Par exemple à 85% HR, le classement des cations est le suivant : $H^+ > Cu^{2+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Na^+ > Ba^{2+} > K^+ > Cs^+$. La différence de λ est environ de 5 entre H^+ et Cs^+ à 85% HR. Par ailleurs, il est à souligner que les courbes de sorption des échantillons conditionnés sous forme Cu^{2+} et Al^{3+} sont très proches. L'ordre établi à 85% HR pour ces deux cations peut être inversé pour un autre HR, comme à 35% par exemple.

Dans la littérature, Jalani et al.[14] ont étudié la sorption du Nafion lorsqu'il est conditionné avec divers contre-cations monovalents tels que H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ et Cs^+ . L'ordre de courbe de sorption du Nafion est la suivante en fonction des contre-cations : $H^+ > Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$.

Une autre étude a été reportée par Legras et al. [13] sur la sorption de l'eau à 25°C pour des membranes de Nafion 117 protonée (H^+), lithiée (Li^+) et césiée (Cs^+) (figure 24).

¹⁴ N.H. Jalani, R. Datta (2005). "The effect of equivalent weight, temperature, cationic forms, sorbates, and nanoinorganic additives on the sorption behavior of Nafion" *Journal of membrane Science* **264**: 167-175.

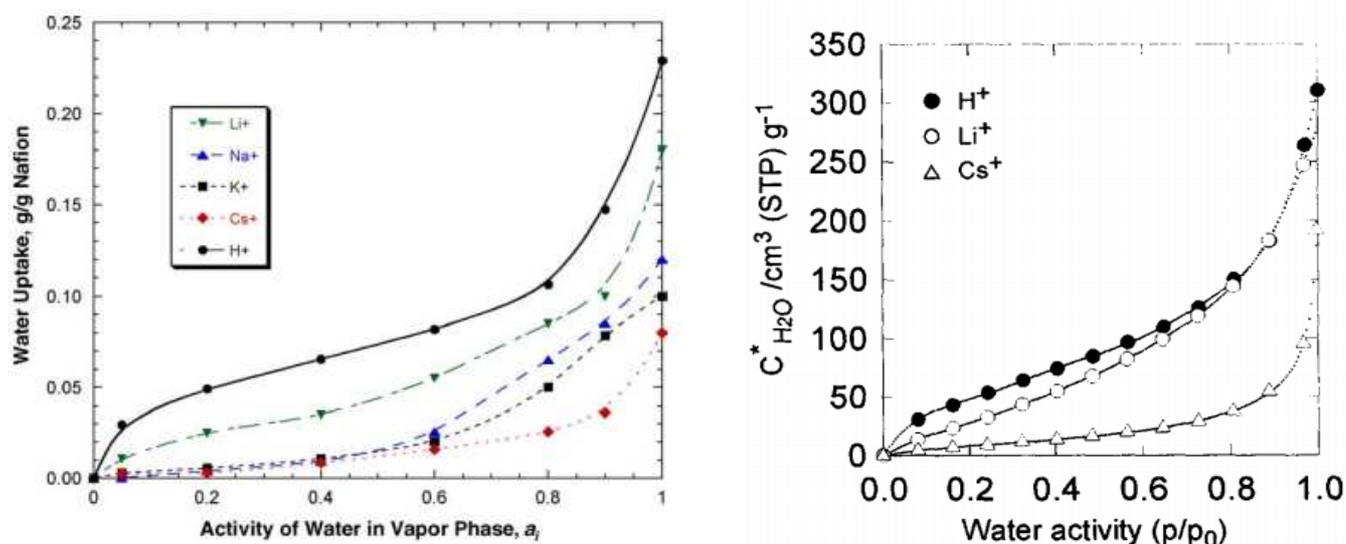


Figure 24: Isothermes de sorption du Nafion équilibré avec différents contre-cations (à gauche les résultats obtenus par Jalani et al.; à droite ceux obtenus par Legras et al.)

Ces deux auteurs montrent que le Nafion sous forme protonnée possède les capacités d'absorption les plus élevées largement devant le Nafion sous forme césiée. On retrouve bien le même ordre lors de nos expériences.

En décomposant notre classement obtenu précédemment en fonction de la valence des cations, nous obtenons l'ordre suivant pour les cations monovalents : $H^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$, et pour les bivalents et le trivalent : $Cu^{2+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Ba^{2+}$. En outre, cette constatation suit parfaitement le classement du nombre de solvation des cations monovalents. Le nombre de solvation d'un cation est défini comme un nombre de molécule d'eau entourant le cation lorsqu'il est solvato par l'eau. D'après les données du tableau 1 provenant de l'article de Jalani et al. [14], plus le cation monovalent est imposant, plus son nombre de solvation est faible, comme le cas du cation césium.

Cationic type	Water hydration number	Hydration energy (kJ/mol)	Cationic radius (nm)
H^+	5 ± 1	-1087.84	0.143
Li^+	5 ± 1	-542.67	0.060
Na^+	4 ± 1	-428.02	0.095
K^+	3 ± 2	-348.53	0.133
Cs^+	~ 0	-298.74	0.169

Tableau 1 : Données physico-chimiques sur les cations monovalents [14]

En ce qui concerne les cations bivalents et trivalents, la littérature est peu abondante. Nous avons trouvé que le nombre de solvation pour le Mg^{2+} est de 6 selon plusieurs sources de la littérature et obtenus avec des techniques différentes [15,16,17] et il en est de même

¹⁵ <http://fr.wikipedia.org/wiki/Solvation>

¹⁶ M. Pavlov, Per E.M. Siegbahn, M. Sandstrom (1998), Hydration of beryllium, magnesium, calcium and zinc ions using density functional theory, Journal of Physical Chemistry A, **102**, 219-228.

¹⁷ A. Fratiello, R. E. Lee, V. M. Nishida, R. E. Schuster (1968), Proton magnetic resonance coordination number study of Al(III), Be(II), Ga(III), In(III) and Mg(II) in water and aqueous solvent mixtures, Journal of Chemical Physics, **48**, 3705-3711.

pour le cation aluminium [17]. Pour les cations Cu^{2+} et Ba^{2+} , nous n'avons pas pour l'instant trouvé leur nombre de solvation. Par conséquent, nous ne pouvons que supposer leur valeur en fonction du classement des cations que nous avons effectué auparavant. Comme la courbe de sorption de Ba^{2+} est proche de celle du Na^+ , nous pouvons suggérer que le nombre de solvation de Ba^{2+} est proche de celui du Na^+ , c'est-à-dire voisinant les 4. Concernant celui du Cu^{2+} , il est proche de celui de Al^{3+} , donc autour de 6.

En tenant compte uniquement du nombre de solvation comme paramètre pour comprendre l'ordre d'apparition des courbes de sorption, nous devrions avoir la courbe de sorption du H^+ proche de celle des cations Al^{3+} , Cu^{2+} et Mg^{2+} , qui affichent un nombre de solvation proche de 6. Or dans la pratique, ce n'est pas le cas. Il se peut que d'autres phénomènes participent à la sorption de la membrane.

Nous nous intéressons désormais à la variation de l'épaisseur (e) entre l'état sec et hydraté des échantillons, en fonction du cation de conditionnement et de la température (tableau 3), nous constatons que l'épaisseur de l'échantillon conditionné sous forme acide présente la plus grande variation, quelque soit la température de mesure (30°C et 80°C). La variation de l'épaisseur étant similaire pour les deux températures, par conséquent nous commenterons uniquement les résultats obtenus à 80°C .

Généralement, nous effectuons un cycle de sorption/désorption pour chaque expérience. A la fin de celle-ci (en mode désorption), nous sortons l'échantillon de la microbalance et nous mesurons l'épaisseur de la membrane à l'aide du micromètre. Cette épaisseur est présentée comme étant l'état sec de la membrane pour chaque température étudiée. En ce qui concerne l'état humide, il représente l'échantillon étudié à une température donnée mais humidifié dans son flacon de conditionnement à température ambiante après la mesure de l'épaisseur "sèche" (décrite au dessus)

	Epaisseur μm	H^+	Na^+	K^+	Cs^+	Mg^{2+}	Ba^{2+}	Cu^{2+}	Al^{3+}
30°C	Sec	171	193	190	184	192	196	196	194
	Humide	209	215	199	201	202	205	210	201
	Différence	38	22	9	15	10	9	14	7
80°C	Sec	171	181	186	189	186	192	200	198
	Humide	209	196	196	194	205	202	212	206
	Différence	38	15	15	5	9	10	12	8

Tableau 2 : comparaison de l'épaisseur des échantillons conditionnés sous diverses formes cationiques mesurée à l'état sec et hydraté dans l'eau

Par ailleurs, le tableau 2 montre que le Nafion sous forme acide présente la plus faible des épaisseurs à l'état sec. En effet, nous avons mesuré une épaisseur de $171 \mu\text{m}$ contre environ $190 \mu\text{m}$ pour les échantillons conditionnés sous d'autre forme cationique. Ce résultat peut être expliqué par une différence de taille des cations. En effet, si la taille du cation est

volumineuse, son insertion dans le Nafion, lors de l'échange cationique est alors exprimée par une augmentation de l'épaisseur. Pour la série des cations monovalents, nous observons bien une augmentation de l'épaisseur du Nafion en descendant dans le tableau périodique (c'est-à-dire avec une augmentation croissante de la masse molaire) : 171, 181, 186 et 189 μm respectivement pour les cations H^+ , Na^+ , K^+ et Cs^+ . En ce qui concerne les cations bivalents de l'autre groupe périodique, Mg^{2+} et Ba^{2+} , nous trouvons bien une logique avec $e(\text{Na}^+) < e(\text{Mg}^{2+})$, ainsi que $e(\text{K}^+) < e(\text{Ba}^{2+})$.

En analysant les cations ayant un nombre de solvatation similaire, comme Al^{3+} , Cu^{2+} et Mg^{2+} , nous observons que la variation de l'épaisseur de ces échantillons est similaire, autour de 10 μm . Par contre, cette variation est multipliée par un facteur 4 avec le proton comme contre-cation. Pour expliquer la différence observée dans la variation de l'épaisseur, il faut noter que l'épaisseur moyenne des échantillons hydratés sous forme Al^{3+} , Cu^{2+} et Mg^{2+} est similaire à celle de la membrane conditionnée sous forme acide (207 contre 209 μm respectivement). Cette constatation suggère que le gonflement maximal de l'épaisseur du Nafion est autour de 208 μm . Il est simple dans ce cas de comprendre que si le volume de la membrane à l'état sec est déjà important, alors il est difficile d'insérer plus de molécules d'eau que la membrane est capable d'en contenir. C'est la raison pour laquelle la membrane sous forme acide possède la meilleure capacité à adsorber l'eau.

Ainsi, la prise en eau importante du Nafion sous forme acide est favorisée d'une part par la taille négligeable du proton, qui peut former beaucoup de complexes avec les molécules d'eau, et d'autre part par le gonflement important du matériau. Il est à noter que jusqu'ici, nous ne sommes intéressés qu'à la variation de l'épaisseur en fonction de la température et de l'humidité relative. Mais il faut savoir que le gonflement de la membrane n'est pas uniquement dans le sens de l'épaisseur, elle est aussi en surface. A titre d'indication, la surface de la membrane conditionnée sous forme acide varie de 20% entre l'état sec et hydraté (dans l'eau liquide) à température ambiante.

Après avoir étudié l'influence de la nature des cations sur les propriétés de sorption du Nafion, nous allons caractériser l'impact d'un mélange de cation (système H^+/C^+ ($\text{C}^+=\text{cation}$)).

c. Solutions mixtes protons/cations

Dans la pile à combustible, la membrane se trouve sous sa forme acide. S'il y a colmatage chimique, le Nafion n'est plus totalement acide mais avec un mélange de cations de proportions différentes.

Ici, nous avons donc étudié deux types de mélange de cations dans le Nafion, l'un composé de deux cations monovalents H^+/Na^+ et l'autre composé d'un cation monovalent et d'un bivalent $\text{H}^+/\text{Mg}^{2+}$, dans des proportions fixes : 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 et 100/0%.

Les courbes de sorption ont été réalisées à 80°C et sont illustrées sur les figures 25 concernant le mélange H^+/Na^+ et 26 pour $\text{H}^+/\text{Mg}^{2+}$. Pour la programmation en mode SEQUENCE, nous avons fixé les temps min et max à respectivement 60 et 360 minutes.

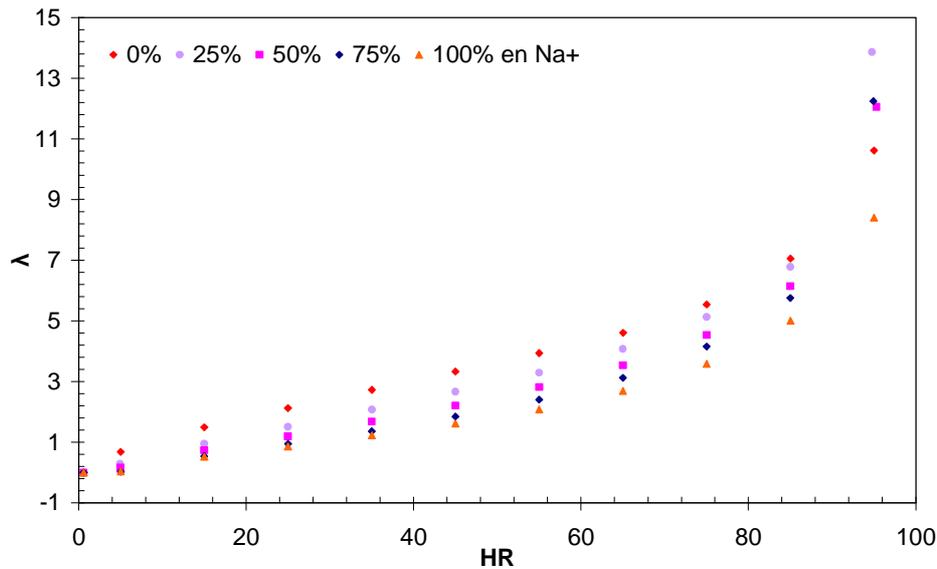


Figure 25 : *Courbes de sorption du Nafion contenant un mélange de cations monovalents H^+/Na^+ en proportion 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 et 100/0%.*

Note : Le point à 95% HR des courbes de sorption 25/75, 50/50 et 75/25% est faussé par un problème de condensation survenu lors de l'expérience.

A première vue, nous constatons sur la figure 25 que les propriétés de sorption du Nafion semblent varier de façon linéaire en fonction du taux de proportion de cations monovalents contenus dans la membrane. En effet, à 75% HR, nous mesurons un λ de 5,5 ; 5.1 ; 4,5 ; 4.1 et 3,6 lorsque nous diminuons la proportion des cations H^+ . Ce résultat semble indiquer que la membrane Nafion n'a pas de préférence vis-à-vis d'un cation en particulier. De ce fait, les cations monovalents H^+ et Na^+ exercent leur pouvoir de solvation mutuellement dans la membrane. Ainsi, plus la membrane est chargée en Na^+ et plus sa capacité de sorption tend vers celle à 100% Na^+ .

Cependant, si nous analysons en détail le comportement des cinq courbes illustrées sur la figure 26, nous constatons que nous avons une évolution de λ différent aux faibles taux d'humidité, jusqu'à 55%HR où nous avons une portion linéaire pour les cinq courbes de sorption. En effet, à 55% HR, le λ mesuré décroît de 3,9 ; 3,3 ; 2,8 ; 2,4 ; 2.1 en fonction de la diminution croissante de H^+ dans les cinq solutions de conditionnement que nous avons préparé. Ainsi, en dessous de 55% HR, le pouvoir de solvation des cations sodium influence la teneur en eau des courbes de sorption réalisées avec des solutions mixtes H^+/Na^+ : 25/75, 50/50 et 75/25%. Au delà de ce taux d'humidité, il semble que le gonflement de la membrane masque l'influence du sodium sur les courbes de sorption.

Ainsi, la compétition entre les deux cations monovalents n'est visible qu'aux faibles taux d'humidité, car le gonflement du Nafion masque le pouvoir de solvation du sodium. Afin de vérifier ces résultats, il serait judicieux de quantifier la quantité de chaque cation contenu dans le Nafion lorsque nous l'équilibrons dans des solutions mixtes en variant la proportion des cations. De cette façon, nous pourrions peut-être extraire la constante d'affinité de la membrane Nafion 117 en fonction des cations. En outre, il serait profitable d'étudier la sorption du Nafion équilibré avec des solutions mixtes H^+/Cs^+ , du fait qu'ils ont un nombre de solvation très différent.

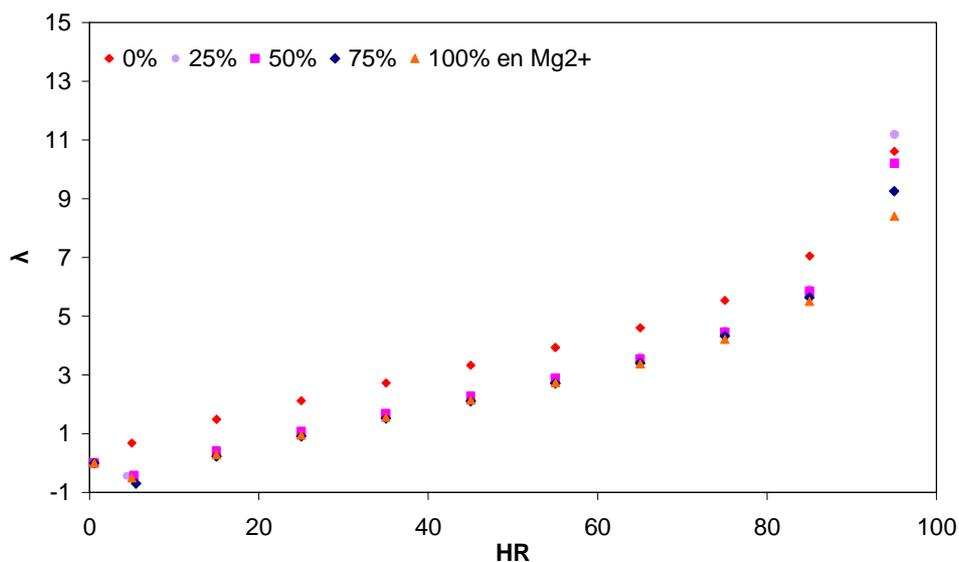


Figure 26 : *Courbes de sorption du Nafion contenant un mélange de cations monovalent et bivalent H^+/Mg^{2+} en proportion 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 et 100/0%.*

Concernant maintenant le mélange H^+/Mg^{2+} , nous observons sur la figure 26 que les courbes de sorption contenant les cations magnésium sont quasi-similaires quelque soit la teneur en magnésium contenue dans les solutions de conditionnement. Il est à rappeler que nous comparons les courbes de sorption que sur une plage d'humidité allant de 0 à 85% HR à cause des problèmes de condensations survenus à 95% HR. Etant donné de la ressemblance des courbes de sorption, il est évident que le Nafion a une affinité plus particulière pour le cation magnésium que pour le proton. Par conséquent, le pouvoir de solvation du cation Mg^{2+} prédomine sur les propriétés de sorption du Nafion.

Conclusion partielle :

Les cations contenus dans le Nafion influencent ses propriétés de sorption, du fait d'une différence de (i) nombre de solvation et (ii) de leur taille qui limite la pénétration des molécules d'eau au sein du matériau. D'autre part, l'affinité du Nafion pour un cation donné suit l'ordre inverse du classement du nombre de solvation et il croît en fonction de la valence du cation. Ainsi, il met en compétition le pouvoir de solvation des cations contenus dans le Nafion.

III.2) Le coefficient de diffusion

Jusqu'à présent, nous avons porté notre attention sur les paramètres influençant l'allure générale des courbes d'isotherme de sorption comme la température ou la nature des contre-cations. Nous allons désormais nous intéresser à la cinétique de sorption en fonction des paramètres d'étude. Durant les expériences que nous avons menées, nous avons remarqué que le temps total pour tracer une courbe d'isotherme de sorption dépend de la température imposée. Cette observation suggère que la cinétique de sorption varie en fonction de la température, et par conséquent le coefficient de diffusion de l'eau également. En effet, le coefficient de diffusion est calculé à partir d'une courbe de cinétique de sorption, comme elle est présentée sur la figure 27. Elle donne pour une rampe d'humidité donnée la variation de la masse en fonction du temps.

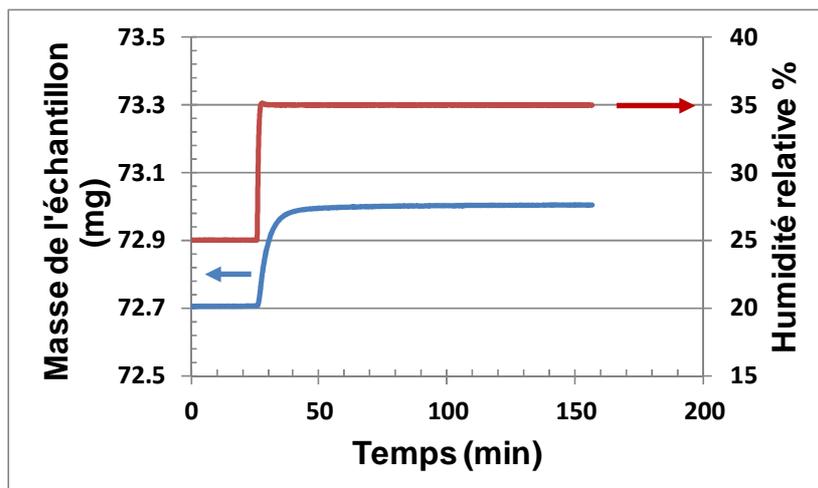


Figure 27 : Exemple d'une cinétique de sorption

Le calcul du coefficient de diffusion à partir de données expérimentales a été réalisé à l'aide du logiciel fourni avec la microbalance. Ce calcul est basé sur la seconde loi de Fick. Les étapes du traitement des données sont indiquées en annexe (Annexe 10). Il est à spécifier que les valeurs de D proposés ici sont des valeurs effectives, au vu des hypothèses du modèle.

III.2.1) Influence de la température

La figure 28 présente les coefficients de diffusion (D) des isothermes de sorption et de désorption, obtenus avec le Nafion sous forme acide en fonction des deux températures de mesure : 30°C et 80°C. Les coefficients de diffusion des autres cations sont donnés en annexe (Annexe 11). En outre, nous avons reporté la variation de l'épaisseur en fonction de l'humidité relative et de la température sur la même figure. Les barres d'erreur affichées sur chaque point de ces graphes représentent la variation de D lorsqu'il est calculé à partir de la valeur de l'épaisseur à l'état sec ou à l'état hydraté, au vu de la variation importante de l'épaisseur. Les valeurs de D présentées ici, sauf exception, sont calculées à partir de l'épaisseur moyenne obtenue en fonction de la valeur à l'état sec et hydraté.

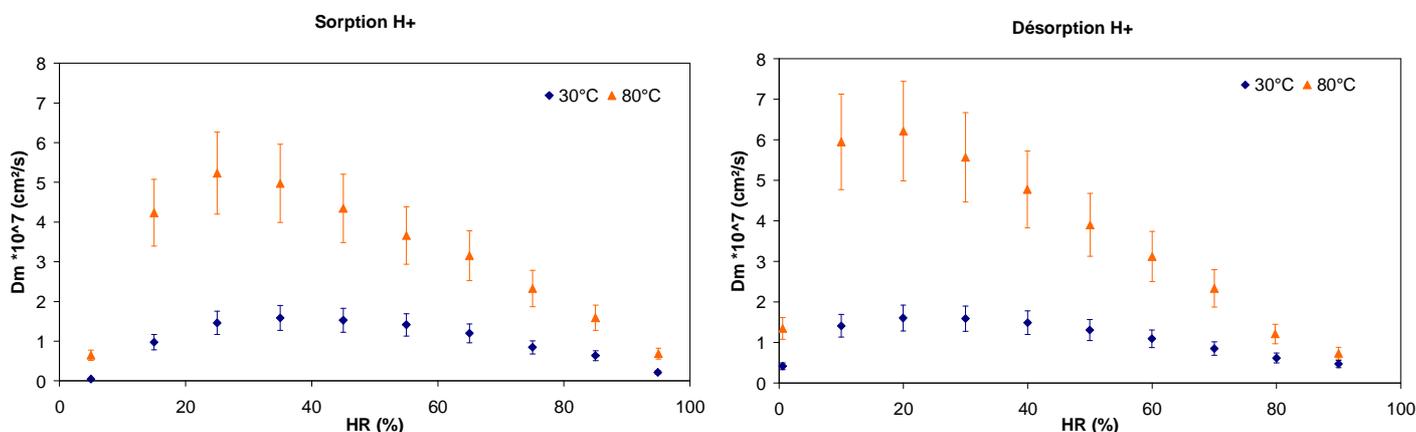


Figure 28 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la température et de l'humidité relative (%) pour un échantillon conditionné sous forme acide

A première vue, nous constatons que le coefficient de diffusion calculé à partir du modèle de Fick n'est pas constant sur toute la gamme d'humidité relative étudiée. D'autre part, il s'avère que le mode de sorption choisi (adsorption ou désorption) influence aussi la valeur du coefficient de diffusion. Quelque soit la température dans l'enceinte de mesure, la variation de D en fonction de HR a la forme d'une parabole inversée, passant par un maximum. Ce dernier varie avec la température, le mode de sorption et le type de cation, comme nous allons voir par la suite. Concernant les échantillons sous forme acide, nous observons qu'en sorption le coefficient de diffusion maximal (D_{\max}) est entre 25-55% HR à 30°C, alors qu'à 80°C il est maximal autour de 25-35% HR. En ce qui concerne les valeurs, nous avons calculé une variation de D_{\max} d'un facteur 3 entre les deux températures en sorption et d'un facteur 4 en désorption. Cette comparaison indique que la température joue visiblement un grand rôle sur la cinétique de sorption du Nafion et par conséquent sur le coefficient de diffusion. Le fait que D_{\max} soit un peu plus élevé en désorption qu'en sorption peut s'expliquer par le phénomène de l'hystérésis que nous avons négligé dans les courbes d'isotherme. Il est à noter que ce phénomène d'hystérésis se traduit par une variation irréversible du matériau. Ainsi, nous pouvons penser que le chemin d'hydratation emprunté par le Nafion diffère de celui de la déshydratation. Cela est sans doute dû au gonflement/dégonflement physique du polymère, qui est peut-être un processus non-réversible à l'échelle du temps.

La même forme illustrant la variation de $D=f(\text{HR})$ a été reporté par Morris et Sun [9] en appliquant un modèle similaire. En exprimant $D=f(\lambda)$, ces auteurs ont calculé un coefficient de diffusion maximal (D_{\max}) de $2.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ autour de $\lambda=3-4$ à 25°C. Ici, à 30°C, nous avons un D_{\max} expérimental autour de $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour un HR compris entre 25-45% HR, ce qui représente un λ autour de 3,4-4,6 en prenant en compte le $\lambda_0=1,2$. Nous constatons que nous sommes dans le même ordre de grandeur que Morris et al. [9], bien que nous ne connaissons pas la valeur de l'épaisseur que ces auteurs ont utilisé dans leur calcul. Par ailleurs, il faut savoir que ces auteurs ont corrigé le coefficient de diffusion en fonction de la fraction volumique de l'eau contenu dans le Nafion. En prenant en compte ce paramètre, le coefficient de diffusion corrigé est de $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Afin d'éviter le problème de gonflement du Nafion, ces auteurs ont limité l'étude du coefficient de diffusion pour des faibles valeurs en λ , compris entre 1 et 6.

En outre, nous avons comparé la variation de $D=f(\text{HR})$ avec ceux proposé par Legras et al. [13], illustrée sur la figure 29. Il est à souligner que nous avons employé la même technique et la même instrumentation que ces auteurs. La seule différence réside dans le choix de la valeur de l'épaisseur à imposer dans le modèle. Ici, nous avons pris la moyenne entre l'épaisseur humide et sèche, à savoir 190 μm . C'est la raison pour laquelle les valeurs de D (Figure 29) ne collent pas parfaitement avec les leurs. Cela étant, la variation de D en fonction du taux d'humidité est du même ordre de grandeur que ceux proposés par ces auteurs. De plus, nous trouvons bien la forme d'une parabole inversée dans les résultats de ces auteurs.

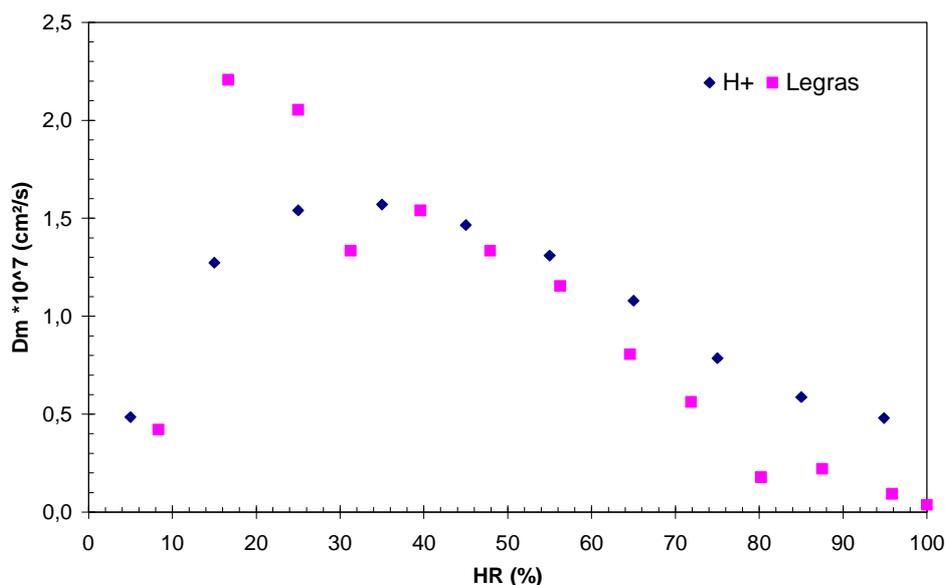


Figure 29 : Comparaison de nos résultats expérimentaux avec ceux de Legras et al.[13]

En ce qui concerne maintenant la diminution du coefficient de diffusion lorsque le taux d'humidité augmente, elle est directement en rapport avec le choix du modèle. En effet, l'augmentation de la concentration de l'eau affecte la diffusion Fickien de l'eau au sein d'un matériau.

III.2.2) Influence des contre-cations et de la température

Nous rappelons ici la liste des contre-cations que nous avons étudiés : (i) les monovalents : H^+ , Na^+ , K^+ et Cs^+ , (ii) les bivalents : Mg^{2+} , Ba^{2+} et Cu^{2+} et (iii) le trivalent : Al^{3+} .

Sur la figure 30, nous avons présenté l'évolution du coefficient de diffusion du Nafion sous diverses formes cationiques en fonction de la température et de l'humidité relative (%). Nous remarquons sans surprise que le coefficient de diffusion du Nafion conditionné sous forme acide est le plus élevé parmi toutes les formes cationiques du Nafion étudiées ici et quelque soit le mode de sorption et la température de fonctionnement. De plus, toutes les courbes de $D=f(HR)$ ont la même forme de parabole inversée mais diffèrent seulement en intensité selon le cation présent dans le Nafion.

En analysant uniquement la sorption à 30°C (Figure 30) nous observons que la variation du coefficient de diffusion D suit le même classement que celui du nombre de solvation établi précédemment lors du classement de l'ordre d'apparition des isothermes de sorption à 80°C. Il en est de même pour le D_{max} . En effet, les courbes du coefficient de diffusion décroît selon l'ordre de contre-cation contenu dans le Nafion 117 : $H^+ > Al^{3+} > Cu^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > Ba^{2+} > K^+ > Cs^+$. Par ailleurs, nous apercevons que D_{max} varie quasi-linéairement en fonction de HR selon le nombre de solvation des cations. Cette variation est représentée par la droite grise sur la figure 30. La variation du coefficient de diffusion ainsi que de D_{max} nous montrent que plus un cation a un nombre de solvation important (par conséquent une affinité plus importante avec l'eau), plus la membrane va avoir tendance à adsorber dès la première apparition de la vapeur d'eau, d'où un D_{max} observé aux faibles humidités relatives, comme par exemple à 35% HR pour le Nafion sous forme acide.

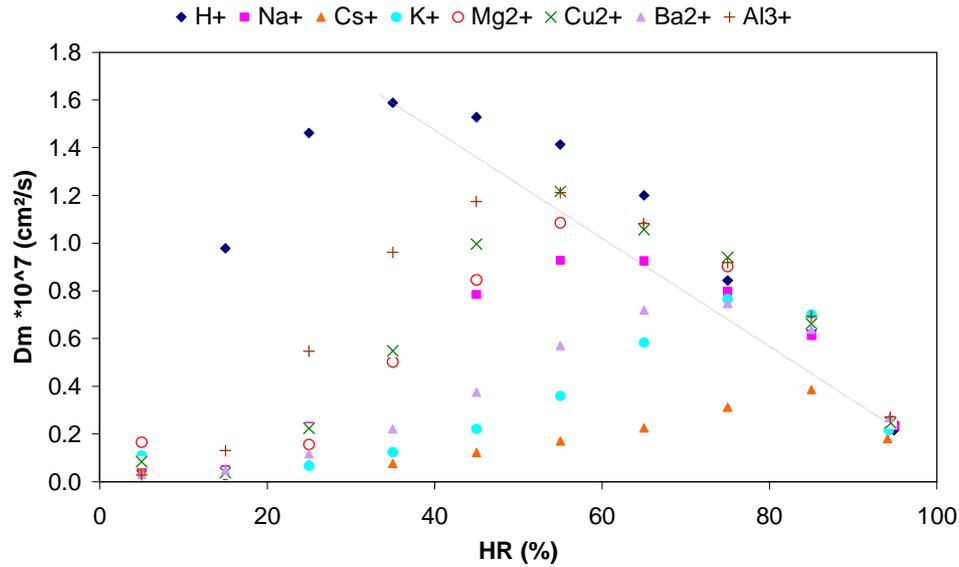


Figure 30: *Coefficients de diffusion des isothermes de sorption du Nafion 117 de tous les cations étudiés à 30°C*

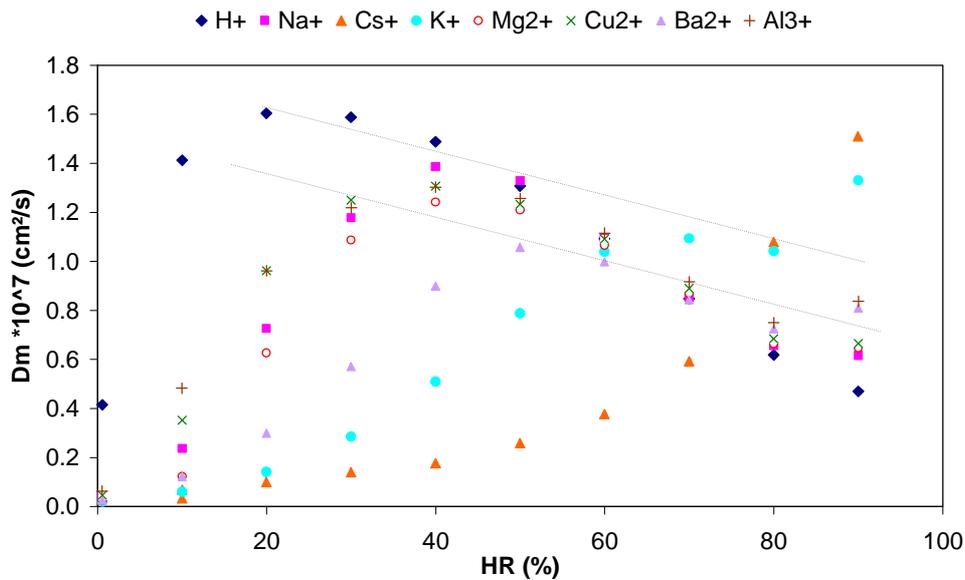


Figure 31: *Coefficients de diffusion des isothermes de désorption du Nafion 117 de tous les cations étudiés à 30°C*

En raisonnant ainsi, nous comprenons bien que tous les cations ayant peu d'affinité avec l'eau auront tendance à vouloir rejeter les molécules d'eau dès qu'ils le peuvent. Ainsi en mode désorption (Figure 31), nous constatons bien que le césium ayant le plus petit nombre de solvation est le premier à se délester de ses molécules d'eau et ce dès 90% HR. En comparant le D_{max} obtenu avec les deux modes de sorption à 30°C (tableau 3), nous constatons une différence d'un facteur 5 pour Cs^+ contre un facteur de 1 pour H^+ . Cette différence peut être expliquée par une différence de mobilité des molécules d'eau dans la membrane, du fait d'une différence de nombre de solvation ou d'affinité. En effet, si les molécules d'eau contenue dans la membrane ne sont pas fortement liées aux cations présents dans celle-ci, alors ces molécules d'eau peuvent facilement être libérées lors du séchage du polymère, d'où la raison de l'augmentation du coefficient de diffusion en désorption. En

d'autre terme, un cation ayant peu d'affinité avec l'eau aura tendance à bloquer la pénétration des molécules d'eau dans la membrane, ralentissant ainsi la cinétique de sorption mais accélérant la cinétique de désorption. En revanche, un cation ayant une affinité forte avec l'eau, comme le proton, aura tendance à garder le plus longtemps possible ses molécules d'eau. Par conséquent, le coefficient de diffusion à travers la valeur de D_{max} variera peu en fonction des deux modes de sorption (tableau 3).

	30°C			80°C			30/80°C	30/80°C
	Adsorption	Désorption	$F_{différence}$	Adsorption	Désorption	$F_{différence}$	R_{ads}	$R_{dés}$
H ⁺	1,5 (HR=25-45%)	1,5 (HR=20-40%)	1,0 -	5,1 (HR=25%)	6,2 (HR=20%)	1,2 -	3,4 -	4,1 -
Na ⁺	0,9 (HR=55-65%)	1,3 (HR=40-55%)	1,4 -	3,2 (HR=45%)	4,3 (HR=30-40%)	1,3 -	3,6 -	3,3 -
K ⁺	0,7 (HR=75%)	1,0 (HR=70%)	1,4 -	3,2 (HR=65%)	4,2 (HR=50-60%)	1,3 -	4,6 -	4,2 -
Cs ⁺	0,3 (HR=85%)	1,5 (HR=90%)	5,0 -	2,2 (HR=65%)	2,9 (HR=60%)	1,3 -	7,3 -	2,0 -
Mg ²⁺	1,1 (HR=55-65%)	1,2 (HR=40-50%)	1,1 -	2,9 (HR=45-65%)	3,6 (HR=30-40%)	1,2 -	2,6 -	3,0 -
Ba ²⁺	0,8 (HR=75%)	1,0 (HR=50%)	1,3 -	2,2 (HR=55%)	3,0 (HR=50%)	1,4 -	2,9 -	3,0 -
Cu ²⁺	1,2 (HR=55%)	1,2 (HR=40%)	1,0 -	4,0 (HR=55%)	4,5 (HR=30%)	1,1 -	3,3 -	3,4 -
Al ³⁺	1,3 (HR=45-55%)	1,3 (HR=30-50%)	1,0 -	3,8 (HR=45%)	4,2 (HR=20-30%)	1,1 -	3,0 -	3,4 -

Tableau 3 : Evolution de D_{max} en fonction du mode de sorption et de la température

Note : $F_{différence} = D_{max}(ads)/D_{max}(dés)$
 $R_{ads} = D_{max}(ads)_{80°C}/D_{max}(ads)_{30°C}$
 $R_{dés} = D_{max}(dés)_{80°C}/D_{max}(dés)_{30°C}$

Concernant les résultats à 80°C, nous savons déjà que l'augmentation de la température favorise la cinétique de sorption, et par conséquent entraîne une hausse de la valeur du coefficient de diffusion. En effet, le rapport de D_{max} à 30°C et 80°C exprimé par R_{ads} (tableau 3) montre une augmentation d'un facteur > à 3 pour le proton, par exemple. Par contre, il s'avère que l'augmentation de la température favorise l'adsorption de l'eau par les échantillons conditionnés avec des cations ayant peu d'affinité avec l'eau. Ainsi pour la série des cations monovalents, nous observons dans le tableau 3 que le R_{ads} augmente en fonction de la taille des cations : il varie de 3,4 à 7,3 entre le H⁺ et Cs⁺. Nous savons que la température favorise la mobilité des chaînes du polymère. En conséquence, les molécules d'eau peuvent

pénétrer plus facilement dans le Nafion. Ainsi, la cinétique de diffusion pourra être accélérer. Ceci peut être une explication pour expliquer l'augmentation du R_{ads} .

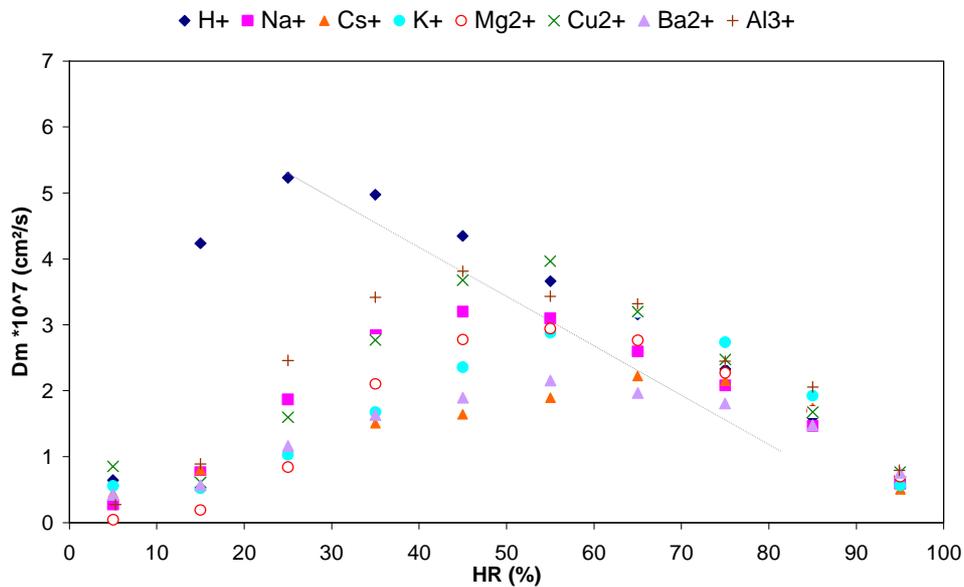


Figure 33: *Coefficients de diffusion des isothermes de sorption du Nafion 117 de tous les cations étudiés à 80°C*

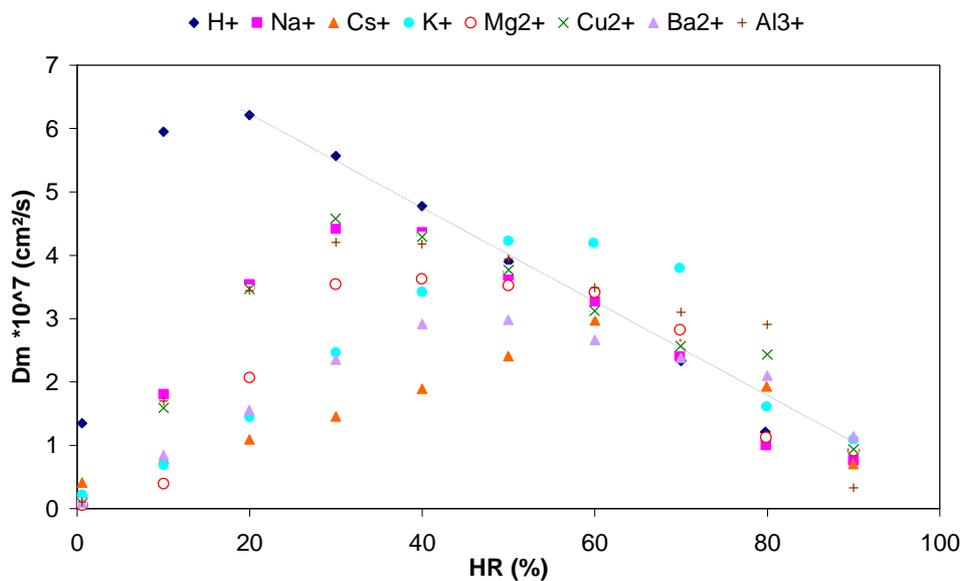


Figure 34: *Coefficients de diffusion des isothermes de désorption du Nafion 117 de tous les cations étudiés à 80°C*

Outre l'augmentation des valeurs du coefficient de diffusion à 80°C (Figure 33 et 34), il s'avère que l'ordre d'apparition des courbes de D en fonction des cations est quasi-identique à celui à 30°C excepté la position des cations bivalents du 2^{ème} groupe du tableau périodique.

En effet, ils se retrouvent derrière celui du sodium et du potassium respectivement : $H^+ > Al^{3+} > Cu^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > K^+ > Ba^{2+} > Cs^+$. Comme nous l'avons souligné dans la partie concernant l'influence de la température sur les courbes de sorption, il semble que le nombre

de solvation des cations bivalents et trivalents soit un peu affecté par l'augmentation de la température. Cette constatation semble être désormais vérifiée par les valeurs de D_{\max} . Ainsi, l'homogénéité des courbes de $D=f(\text{HR})$ en fonction des cations à 80°C peut être expliquée entre autre par la variation du nombre de solvation des cations bivalents et trivalents entre 30°C et 80°C.

L'action mutuelle de ces deux conséquences de la température, à savoir d'une part l'augmentation de la mobilité des chaînes polymériques favorisant la diffusion de l'eau dans des membranes conditionnées avec des cations peu hydrophiles et, d'autre part le faible changement du nombre de solvation des cations bivalents et trivalents, explique l'homogénéité des courbes de $D=f(\text{HR})$ en fonction des cations en mode sorption ou désorption à 80°C. C'est pourquoi nous trouvons à 80°C une variation de D_{\max} entre les deux modes comprise entre 1,1 et 1,4 en fonction des cations contenus dans le Nafion ($F_{\text{différence}}$ du tableau 3) en comparaison à celle à 30°C, qui est comprise entre 1,0 et 5,0. Bien que le nombre de solvation des cations bivalents et trivalents varie légèrement en fonction de la température, l'ordre de désorption des cations dépend toujours de l'affinité des cations et par conséquent ne change pas en fonction de la température. Cependant, nous remarquons un décalage dans la plage d'humidité. Par exemple pour le cation césium, nous avons constaté qu'à 30°C, il s'est délesté de ses molécules d'eau dès 90% HR, qui correspond à la position de son D_{\max} . Ici, à 80°C, le D_{\max} s'est déplacé à 60% HR. Ce déplacement du D_{\max} observé du moins pour les cations monovalents suggère que l'eau contenue dans les membranes est plus dans le cœur de la structure qu'en surface comme c'était le cas à 30°C. En effet, la température augmente la mobilité des chaînes du polymère, cela permet ainsi aux molécules d'eau de pénétrer plus facilement en profondeur, dans l'épaisseur de la membrane. Il est bien évident que ce phénomène n'est pas possible à faible température. Par conséquent, le D_{\max} en mode désorption s'est déplacé aux faibles valeurs d'humidité, car il est plus difficile d'atteindre les molécules d'eau en profondeur qu'en surface.

Cette explication permet de comprendre maintenant les valeurs de $R_{\text{dés}}$ trouvées dans le tableau 3. En effet, nous avons remarqué que la température affecte peu la désorption du cation césium contrairement à 30°C : $R_{\text{dés}} = 2,0$. En ne prenant en compte que les cations monovalents, nous constatons que $R_{\text{dés}}$ diminue en fonction de la taille des cations à l'inverse de R_{ads} . En revanche, en ce qui concerne les cations bivalents et trivalents, R_{ads} est comparable à $R_{\text{dés}}$. Ceci suggère que la mobilité de l'eau dans les échantillons conditionnés avec les cations bivalents et trivalents est comparable en sorption ou en désorption et que la température ne fait qu'augmenter la cinétique de diffusion de ces molécules d'eau.

III.2.3) Influence des contres-cations et de la température

Nous avons également tracé le coefficient de diffusion pour les solutions mixtes (Figure 35 et 36)

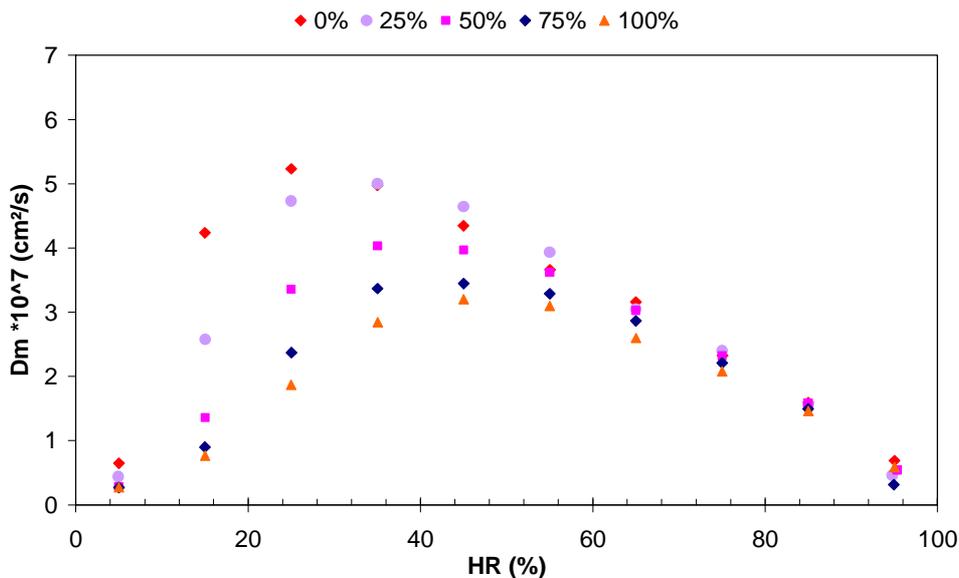


Figure 35: Coefficients de diffusion des isothermes de sorption du Nafion 117 contenant un mélange de cations monovalent et bivalent H^+/Na^+ en proportion 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 et 100/0%.

En ce qui concerne le mélange proton/sodium, nous pouvons constater qu'aux faibles humidités les coefficients de diffusions des différentes proportions (25%, 50%, 75%) sont compris entre les courbes du proton et du sodium. Nous notons comme précédemment pour les isothermes, une influence des mélanges pour les faibles humidités. Cependant, nous constatons que les points à 25% de sodium se rapprochent rapidement de ceux à 0% de sodium et les dépassent même à 45 et 55% HR. Nous remarquons également qu'à partir de 75% HR les points sont similaires.

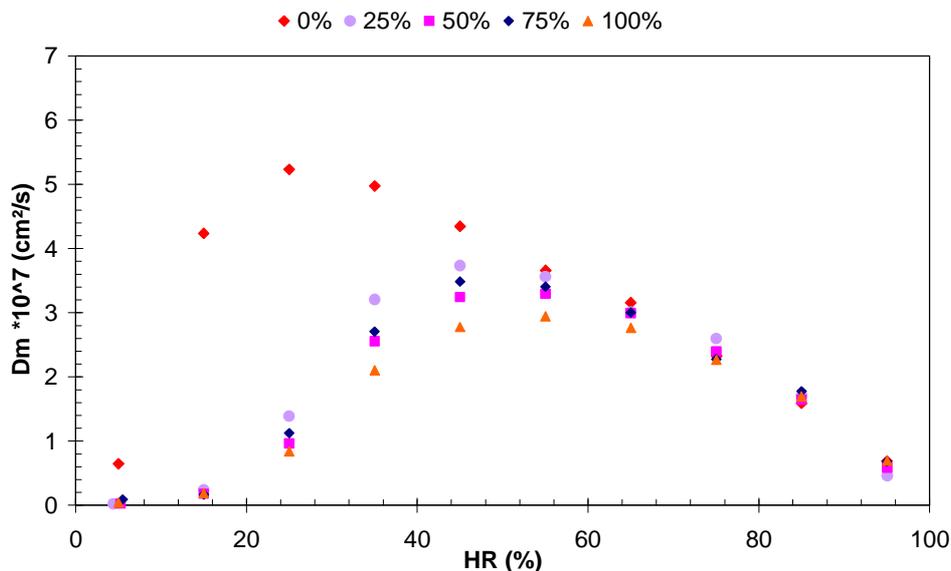


Figure 36: Coefficients de diffusion des isothermes de sorption du Nafion 117 contenant un mélange de cations monovalent et bivalent H^+/Mg^{2+} en proportion 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 et 100/0

En ce qui concerne le mélange proton/magnésium, nous pouvons constater qu'aux faibles humidités (<15% HR) et aux fortes humidités (>85% HR) les coefficients de

diffusions des différentes proportions (25%, 50%, 75%) ainsi que ceux du magnésium à 100% sont quasiment confondus. Cependant, par rapport aux isothermes de sorption, on remarque qu'entre 35 et 75% HR, ces différentes proportions affectent la cinétique de sorption mais n'ont pas le même comportement que le magnésium à 100%. Nous observons également que les coefficients de diffusion pour le mélange 50/50% de H^+/Mg^{2+} est inférieure à ceux du mélange 25/75% de H^+/Mg^{2+} .

Tout ceci montre l'affinité de la membrane pour un cation donné. En effet, la membrane a une affinité avec les cations qui lui permettent de moins gonfler et aussi avec les cations à forte valence. Ici, tous les coefficients de diffusion des échantillons pollués par le magnésium subissent la signature du cation. En revanche, en ce qui concerne la compétition H^+/Na^+ la signature du sodium est moins marquante par rapport au magnésium, néanmoins il s'exprime à faible HR.

Ainsi une membrane colmatée est beaucoup moins performante pour transporter l'eau qu'une membrane totalement acide. L'effet du colmatage est beaucoup plus sévère avec des cations à forte valence qu'avec des cations monovalents. En effet, le coefficient de diffusion diminue de plus de 70% à 25% HR avec le magnésium comme contre-cation.

Conclusion partielle :

L'étude du coefficient de diffusion nous a permis de constater que la température influence la cinétique de diffusion des molécules d'eau au sein du Nafion sous diverses formes cationiques. Comme pour les courbes d'isotherme de sorption, les coefficients de diffusion de l'échantillon sous forme acide sont toujours plus importants qu'avec les autres contre-cations. Ceci peut être expliqué par le nombre de solvation des cations. En effet, nous avons montré que plus un cation a un nombre de solvation élevé, plus il aura de l'affinité avec l'eau et donc plus il va vouloir adsorber dès l'augmentation de l'humidité relative dans l'enceinte de mesure. Cette explication est aussi valable dans l'autre sens. De plus, l'augmentation de la température favorise la cinétique de diffusion des échantillons contenant des cations hydrophobes d'une part et diminue le nombre de solvation des cations bivalents et trivalents d'autre part.

CONCLUSION

L'objectif de ce stage est d'étudier l'influence du colmatage chimique sur la diffusion de l'eau dans la membrane. Pour cela, nous avons entrepris d'évaluer la sorption du Nafion sous différentes formes cationiques à l'aide d'une micro-balance de sorption. Par ce biais, nous avons pu remonter au coefficient de diffusion en appliquant la loi de Fick, programmé dans le logiciel de l'appareil. L'exploitation des données nous ont permis de dégager les points suivants :

- 1) L'étude préliminaire menée sur le Nafion sous forme acide a confirmé la tendance sigmoïdale de la courbe de sorption de ce matériau. Ce résultat confirme bien les données de la littérature. Par ailleurs, nous avons observé que les tests sont répétables et reproductibles.
- 2) En ce qui concerne la température, nous avons pu observer à travers les résultats de ce rapport que la température influe peu sur les isothermes de sorption, contrairement à certains auteurs de la littérature. Cependant, la température joue sur l'épaisseur du matériau. Bien que ce paramètre n'apparaisse pas sur les isothermes de sorption, il est important pour le calcul du coefficient de diffusion.
- 3) En comparant la diffusion de l'eau dans le Nafion en présence de différents contre-cations, les résultats montrent que chaque type de cation affecte la sorption du Nafion du fait que chaque cation possède son propre nombre de solvation et par conséquent son propre volume d'hydratation. En outre, nous avons constaté que l'affinité du Nafion pour un cation donnée suit l'ordre inverse du classement du nombre de solvation et il croît en fonction de la valence du cation.
- 4) L'ordre du coefficient de diffusion en fonction des cations suit le même ordre que celui des courbes de sorption : $H^+ > Al^{3+} > Cu^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > Ba^{2+} > K^+ > Cs^+$. De ce fait, le coefficient de diffusion de l'échantillon sous forme acide est toujours plus important qu'avec les autres contre-cations.
- 5) Lorsque nous mettons en compétition les cations contenus dans le Nafion (H^+/Na^+ ou H^+/Mg^{2+}), nous avons observé que le cation (Na^+ ou Mg^{2+}) contenu dans la membrane va imposer sa signature dans la sorption du matériau et par conséquent dans les coefficients de diffusion. Le marquage sera d'autant plus fort que la valence du cation est grande.

Ces résultats nous montrent que le colmatage chimique affecte bien la diffusion de l'eau dans le Nafion. L'exemple montré avec le système H^+/Mg^{2+} montre qu'il faut peu de cations bivalents pour affecter les propriétés de sorption du Nafion et par conséquent sa teneur en eau. Cette conséquence va ainsi se répercuter sur la performance du Nafion en PAC.

En perspective, il sera intéressant de quantifier la proportion des cations contenus dans le Nafion lorsqu'il est conditionné avec des solutions mixtes pour mieux comprendre l'affinité du matériau envers un cation donné. D'autre part, il faudra compléter l'étude avec d'autres types de solutions mixtes comme H^+/Cs^+ . Par ailleurs, il serait aussi intéressant de comparer nos résultats avec d'autres techniques de mesure, notamment avec la RMN, pour valider nos résultats.

ANNEXES

<u>Annexe 1</u> : Les différents types de piles	49
<u>Annexe 2</u> : Détails des équations (Loi de Fick)	50
<u>Annexe 3</u> : Tableau périodique	56
<u>Annexe 4</u> : Conditionnement	57
<u>Annexe 5</u> : Mettre en route une manipulation	59
<u>Annexe 6</u> : Tableau des durées de manipulations	63
<u>Annexe 7</u> : Tableau des durées de manipulations	65
<u>Annexe 8</u> : Isothermes sorption/désorption des cations étudiés à 30 et 80°C	66
<u>Annexe 9</u> : Isothermes de sorption des cations à 30°C	69
<u>Annexe 10</u> : Coefficient de diffusion avec le logiciel	70
<u>Annexe 11</u> : Coefficients de diffusion des cations	72

Annexe 1 : Les différents types de piles

Caractéristiques des différentes piles à combustibles

Sigle	Appellation	Électrolyte	Carburant	Comburant	Produits	Température de fonctionnement	Applications
SOFC	Pile à combustible à oxyde solide (<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>)	Céramique en dioxyde de zirconium	Hydrogène et monoxyde de carbone	Oxygène	H ₂ O et CO ₂	800 à 1000°C	Application stationnaire (eau chaude, chauffage) et transport
MCFC	Pile à combustible à carbonate fondu (<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>)	Li ₂ CO ₃ / K ₂ CO ₃	Hydrogène, méthanol, gaz naturel ou gaz de synthèse	Air et dioxyde de carbone	H ₂ O, CO ₂	600 à 700°C	Application stationnaire
PAFC	Pile à combustible à acide phosphorique (<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>)	Acide phosphorique concentré	Hydrogène, dioxyde de carbone et monoxyde de carbone	Oxygène ou air	H ₂ , CO ₂ , CO	180 à 210°C	Application stationnaire
PEMFC	Pile à combustible à membrane (<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>)	Polymère conducteur protonique	Hydrogène	Oxygène ou air	H ₂ O	60 à 90°C	Transport, application stationnaire et portable
DMFC	Piles à combustible au méthanol direct (<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>)	Polymère conducteur protonique	Méthanol	Oxygène	H ₂ O, CO ₂	60 à 70°C	Application stationnaire, portable et automobile
AFC	Pile à combustible alcaline (<i>Alkaline Fuel Cell</i>)	Hydroxyde de potassium	Hydrogène	Oxygène	H ₂ O	80 à 90°C	Transport, application portable et aérospatial
PCFC	Pile à combustible à céramique protonique (<i>Proton Ceramic Fuel Cell</i>)	Céramique protonique	Hydrogène	Oxygène	H ₂ O	400 à 600°C	Application stationnaire

Annexe 2 : Détails des équations (Loi de Fick)

Hypothèse : Le transfert de l'eau est uniforme dans la membrane. Il ne se fait que dans une seule direction 1D (selon l'axe Ox). On est en régime transitoire.

Le problème est symétrique donc on ne travaille que sur la moitié du problème (e/2)

A t=0, C(t=0,x) = C₀ Concentration uniforme

A t = ∞, C(t,x=e/2) = C₁ C₁ est la concentration à l'interface membrane/milieu

- Conservation de la matière qui diffuse dans le milieu :

$$2^{\text{ème}} \text{ loi de Fick : } \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \text{ dérivée seconde}$$

Condition limite :

X=0, au milieu de la membrane, le flux est nul. D'où $-D \frac{\partial C}{\partial x} = 0$, car point de symétrie.

Mathématiquement parlant, l'équation n'est pas homogène, car on a deux concentrations. Il faut dans ce cas opérer un changement de fonction.

$$\Delta C(t, x) = C(t, x) - C_1$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \Rightarrow \frac{\partial \Delta C(t, x)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta C(t, x)}{\partial x^2}$$

Les conditions aux limites deviennent :

- x=0, flux nul et point de symétrie $-D \frac{\partial \Delta C(t, x)}{\partial x} = 0$
- x=e/2, $\Delta C(t, x = e/2) = C_1 - C_1 = 0$
- t=0, $\Delta C(t = 0, x) = C_0 - C_1$

$$\Delta C(t, x) = C(t, x) - C_1$$

On a désormais un problème homogène. On utilise la méthode de séparation des variables.

On pose : $\Delta C(t, x) = F(t) \times G(x)$ Fonction du temps et de l'espace.

$$2^{\text{ème}} \text{ loi de Fick : } \frac{\partial \Delta C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta C}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial t} = G(x) \times \frac{dF(t)}{dt}$$

$\frac{\partial^2 \Delta C}{\partial x^2}$ est une dérivée seconde

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial x} = F(t) \times \frac{dG(x)}{dx} \quad \text{et}$$

$$\frac{\partial^2 \Delta C}{\partial x^2} = F(t) \times \frac{d^2 G(x)}{dx^2}$$

$$G(x) \times \frac{dF(t)}{dt} = D \times F(t) \times \frac{d^2 G(x)}{dx^2}$$

On divise par $[F(t) \times G(x)]$, on obtient : $\frac{1}{D} \times \frac{1}{F(t)} \times \frac{dF(t)}{dt} = \frac{1}{G(x)} \times \frac{d^2 G(x)}{dx^2} = cste = -\alpha^2$

Où α est une constante inférieure à 0

$$(1) \frac{1}{D} \times \frac{1}{F(t)} \times \frac{dF(t)}{dt} = -\alpha^2$$

$$\Rightarrow \frac{dF(t)}{dt} = -\alpha^2 \times D \times F(t) \Leftrightarrow \frac{dF(t)}{F(t)} = -\alpha^2 \times D \times dt$$

Donc $F(t) = \exp(-\alpha^2 \times D \times t)$

$$(2) \frac{1}{G(x)} \times \frac{d^2 G(x)}{dx^2} = -\alpha^2$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 G(x)}{dx^2} = -\alpha^2 \times G(x)$$

Donc $G(x) = A \times \cos(\alpha \cdot x) + B \times \sin(\alpha \cdot x)$

$$\frac{dG(x)}{dx} = A \times \alpha \times (-\sin(\alpha \cdot x)) + B \times \alpha \times \cos(\alpha \cdot x)$$

$$\frac{d^2 G(x)}{dx^2} = -A \times \alpha^2 \times \cos(\alpha \cdot x) - B \times \alpha^2 \times \sin(\alpha \cdot x)$$

Afin de connaître A, B et α , il faut se servir des conditions limites :

- $x=0, -D \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \Rightarrow \frac{dC}{dx} = 0 \Rightarrow \frac{dG(x)}{dx} = 0$

$$\frac{dG(0)}{dx} = -A \times \alpha \times \sin(\alpha \times 0) + B \times \alpha \times \cos(\alpha \times 0) = B \times \alpha$$

Ainsi $B \times \alpha = 0$ d'où $B = 0$

L'expression devient alors $G(x) = A \times \cos(\alpha \cdot x)$

- $x=e/2, \Delta C(t, x = e/2) = C_1 - C_1 = 0$

$$\Rightarrow G(x = \frac{e}{2}) = 0 = A \times \cos(\alpha \times \frac{e}{2})$$

La constante A ne peut pas être nulle donc c'est $\cos(\alpha \times \frac{e}{2}) = 0$

On sait que : $\alpha_n \times \frac{e}{2} = (2n+1) \frac{\pi}{2}$ avec n un entier positif

Avec cette solution on a pour chaque n, un α différent :

- $n=1, \alpha_1 \times \frac{e}{2} = \frac{3\pi}{2}$

- $n=2, \alpha_2 \times \frac{e}{2} = \frac{5\pi}{2}$

- $n, \alpha_n \times \frac{e}{2} = (2n+1) \frac{\pi}{2}$

D'où $\alpha_n \times e = (2n+1)\pi$

Condition limite pour trouver A :

On sait que : $\Delta C(t, x) = C(t, x) - C_1$

$$\Delta C(t, x) = F(t) \times G(x)$$

Donc $\Delta C(t, x) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\alpha_n^2 \times D \times t) \times A_n \times \cos(\alpha_n \cdot x)$

- A t=0, $\Delta C(t = 0, x) = C_0 - C_1$

Pour t=0, $\exp(-\alpha_n^2 \times D \times 0) = 1$

Ce qui conduit à $\Delta C(t = 0, x) = C_0 - C_1 = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \times \cos(\alpha_n \cdot x)$

Ici, il faut savoir que $A_n \times \cos(\alpha_n \cdot x)$ est une base orthonormée, dont le produit =0 sauf pour n=m

$$(C_0 - C_1) \int_0^{e/2} \cos(\alpha_m \cdot x) \times dx = A_m \int_0^{e/2} \cos^2(\alpha_m \cdot x) \times dx$$

$$1) \quad \int_0^{e/2} \cos(\alpha_m \cdot x) dx = \left[\frac{1}{\alpha_m} \times \sin(\alpha_m \cdot x) \right]_0^{e/2} = \frac{1}{\alpha_m} \times \sin\left(\alpha_m \times \frac{e}{2}\right)$$

$$\text{On sait que : } \alpha_m \times \frac{e}{2} = (2m+1) \frac{\pi}{2}, \quad \text{donc } \sin\left(\alpha_m \times \frac{e}{2}\right) = \sin\left((2m+1) \frac{\pi}{2}\right)$$

$$\text{Or } \sin\left(m\pi + \frac{\pi}{2}\right) = (-1)^m$$

Ce qui nous donne :

$$C_0 - C_1 \int_0^{e/2} \cos(\alpha_m \cdot x) \times dx = (C_0 - C_1) \times \frac{(-1)^m}{\alpha_m}$$

Il nous reste à déterminer $\int_0^{e/2} \cos^2(\alpha_m \cdot x) \times dx$ pour obtenir A_m

$$2) \quad \int_0^{e/2} \cos^2(\alpha_m \cdot x) \times dx = \int_0^{e/2} \underbrace{\cos(\alpha_m \cdot x)}_{u'(x)} \times \underbrace{\cos(\alpha_m \cdot x)}_{v(x)} \times dx$$

Expression sous la forme $u(x).v(x)$

$$u(x).v(x) = \frac{1}{\alpha_m} \times \sin(\alpha_m \cdot x) \times \cos(\alpha_m \cdot x)$$

$$\int_0^{e/2} \cos^2(\alpha_m \cdot x) \times dx = \left[\frac{1}{\alpha_m} \times \sin(\alpha_m \cdot x) \times \cos(\alpha_m \cdot x) \right]_0^{e/2} - \int_0^{e/2} \frac{1}{\alpha_m} \times \sin(\alpha_m \cdot x) \times \alpha_m \times (-\sin(\alpha_m \cdot x)) \times dx$$

$$\Leftrightarrow \int_0^{e/2} \cos^2(\alpha_m \cdot x) \times dx = \left[\frac{1}{\alpha_m} \times \sin(\alpha_m \cdot x) \times \cos(\alpha_m \cdot x) \right]_0^{e/2} + \int_0^{e/2} \sin^2(\alpha_m \cdot x) \times dx$$

$$\text{Or } \cos^2(x) + \sin^2(x) = 1,$$

$$\text{d'où } \int_0^{e/2} \sin^2(\alpha_m \cdot x) \times dx = \int_0^{e/2} (1 - \cos^2(\alpha_m \cdot x)) \times dx = [x]_0^{e/2} - \int_0^{e/2} \cos^2(\alpha_m \cdot x) \times dx$$

$$\int_0^{e/2} \cos^2(\alpha_m \cdot x) \times dx = \left[\frac{1}{\alpha_m} \times \sin(\alpha_m \cdot x) \times \cos(\alpha_m \cdot x) \right]_0^{e/2} + [x]_0^{e/2} - \int_0^{e/2} \cos^2(\alpha_m \cdot x) \times dx$$

$$\Leftrightarrow 2 \int_0^{e/2} \cos^2(\alpha_m \cdot x) \times dx = \left[\frac{1}{\alpha_m} \times \sin(\alpha_m \cdot x) \times \cos(\alpha_m \cdot x) \right]_0^{e/2} + [x]_0^{e/2}$$

$$\text{Or } \sin(\alpha_m \cdot x) \times \cos(\alpha_m \cdot x) = \frac{1}{2} (\sin(2\alpha_m \cdot x))$$

$$\text{Donc } 2 \int_0^{e/2} \cos^2(\alpha_m \cdot x) \times dx = \left[\frac{1}{2\alpha_m} \times \sin(2\alpha_m \cdot x) \right]_0^{e/2} + [x]_0^{e/2}$$

$$\Leftrightarrow 2 \int_0^{e/2} \cos^2(\alpha_m \cdot x) \times dx = \frac{1}{2\alpha_m} \times \sin(2\alpha_m \times \frac{e}{2}) + \frac{e}{2}$$

$$\Leftrightarrow 2 \int_0^{e/2} \cos^2(\alpha_m \cdot x) \times dx = \frac{1}{2\alpha_m} \times \underbrace{\sin((2m+1)\pi)}_{=0} + \frac{e}{2}$$

$$\Leftrightarrow 2 \int_0^{e/2} \cos^2(\alpha_m \cdot x) \times dx = \frac{e}{2} \Leftrightarrow \boxed{\int_0^{e/2} \cos^2(\alpha_m \cdot x) \times dx = \frac{e}{4}}$$

On rappelle

$$\boxed{(C_0 - C_1) \int_0^{e/2} \cos(\alpha_m \cdot x) \times dx = A_m \int_0^{e/2} \cos^2(\alpha_m \cdot x) \times dx}$$

$$\Leftrightarrow (C_0 - C_1) \times \frac{(-1)^m}{\alpha_m} = A_m \times \frac{e}{4}$$

$$A_m = (C_0 - C_1) \times \frac{(-1)^m}{\alpha_m} \times \frac{4}{e}$$

Maintenant, ce qu'on mesure c'est la concentration moyenne sur toute l'épaisseur de la membrane. Donc il faut encore intégrer ΔC sur la moitié de l'épaisseur.

$$\text{Donc } \overline{\Delta C}(t, x) = \frac{1}{e/2} \int_0^{e/2} \Delta C(t, x) \times dx$$

On a écrit que $\Delta C(t, x) = F(t) \times G(x)$

$$\boxed{\Delta C(t, x) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\alpha_n^2 \times D \times t) \times A_n \times \cos(\alpha_n \cdot x)}$$

$$\int_0^{e/2} \Delta C(t, x) = \int_0^{e/2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\alpha_n^2 \times D \times t) \times A_n \times \cos(\alpha_n \cdot x) \times dx$$

$$\int_0^{e/2} \Delta C(t, x) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\alpha_n^2 \times D \times t) \times A_n \times \left[\frac{1}{\alpha_n} \times \sin(\alpha_n \cdot x) \right]_0^{e/2}$$

On a donc $\int_0^{e/2} \Delta C(t, x) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\alpha_n^2 \times D \times t) \times A_n \times \frac{(-1)^n}{\alpha_n}$ avec $A_n = (C_0 - C_1) \times \frac{(-1)^n}{\alpha_n} \times \frac{4}{e}$

- $A_n \times \frac{(-1)^n}{\alpha_n} = (C_0 - C_1) \times \frac{(-1)^n}{\alpha_n} \times \frac{4}{e} \times \frac{(-1)^n}{\alpha_n} = (C_0 - C_1) \times \frac{4}{e} \times \frac{(-1)^{2n}}{\alpha_n^2} = (C_0 - C_1) \times \frac{4}{e} \times \frac{1}{\alpha_n^2}$

Or $\alpha_n = (2n+1) \frac{\pi}{e}$, donc $A_n \times \frac{(-1)^n}{\alpha_n} = (C_0 - C_1) \times \frac{4}{e} \times \frac{e^2}{(2n+1)^2 \pi^2} = (C_0 - C_1) \times \frac{4e}{(2n+1)^2 \pi^2}$

De ce fait, on a $\int_0^{e/2} \Delta C(t, x) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\alpha_n^2 \times D \times t) \times \frac{4e \times (C_0 - C_1)}{(2n+1)^2 \pi^2}$

$$\overline{\Delta C}(t, x) = \frac{2}{e} \int_0^{e/2} \Delta C(t, x) \times dx = \frac{2}{e} \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\alpha_n^2 \times D \times t) \times \frac{4e \times (C_0 - C_1)}{(2n+1)^2 \pi^2}$$

$$\overline{\Delta C}(t, x) = 8 \times (C_0 - C_1) \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\alpha_n^2 \times D \times t) \times \frac{1}{(2n+1)^2 \pi^2}$$

$$\overline{\Delta C}(t, x) = (C_0 - C_1) \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-D \times \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{e^2} \times t) \times \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2}$$

$$\frac{\overline{\Delta C}(t, x)}{(C_0 - C_1)} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-D \times \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{e^2} \times t) \times \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2}$$

TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS



<http://www.periodni.com>

1	2											18	19	20			
1 1.0079 H HYDROGENE																	2 4.0026 He HELIUM
3	4											13	14	15	16	17	18
3 6.941 Li LITHIUM	4 9.0122 Be BERYLLIUM											5 10.811 B BORE	6 12.011 C CARBONE	7 14.007 N AZOTE	8 15.999 O OXYGENE	9 18.998 F FLUOR	10 20.180 Ne NEON
11	12											13	14	15	16	17	18
11 22.990 Na SODIUM	12 24.305 Mg MAGNESIUM											13 26.982 Al ALUMINIUM	14 28.086 Si SILICIUM	15 30.974 P PHOSPHORE	16 32.065 S SOUFRE	17 35.453 Cl CHLORE	18 39.948 Ar ARGON
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
19 39.098 K POTASSIUM	20 40.078 Ca CALCIUM	21 44.956 Sc SCANDIUM	22 47.867 Ti TITANE	23 50.942 V VANADIUM	24 51.996 Cr CHROME	25 54.938 Mn MANGANÈSE	26 55.845 Fe FER	27 58.933 Co COBALT	28 58.693 Ni NICKEL	29 63.546 Cu CUIVRE	30 65.38 Zn ZINC	31 69.723 Ga GALLIUM	32 72.64 Ge GERMANIUM	33 74.922 As ARSENIC	34 78.96 Se SÉLÉNIUM	35 79.904 Br BROME	36 83.798 Kr KRYPTON
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
37 85.468 Rb RUBIDIUM	38 87.62 Sr STRONTIUM	39 88.906 Y YTTRIUM	40 91.224 Zr ZIRCONIUM	41 92.906 Nb NIOBIUM	42 95.94 Mo MOLYBDÈNE	43 (98) Tc TECHNÉTIUM	44 101.07 Ru RUTHÉNIUM	45 102.91 Rh RHODIUM	46 106.42 Pd PALLADIUM	47 107.87 Ag ARGENT	48 112.41 Cd CADMIUM	49 114.82 In INDIUM	50 118.71 Sn ETAIN	51 121.76 Sb ANTIMOINE	52 127.60 Te TELLURE	53 126.90 I IODE	54 131.29 Xe XÉNON
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
55 132.91 Cs CÉSIUM	56 137.33 Ba BARYUM	57-71 La-Lu Lanthanides	72 178.49 Hf HAFNIUM	73 180.95 Ta TANTALE	74 183.84 W TUNGSTÈNE	75 186.21 Re RHÉNIUM	76 190.23 Os OSMIUM	77 192.22 Ir IRIDIUM	78 195.08 Pt PLATINE	79 196.97 Au OR	80 200.59 Hg MERCURE	81 204.38 Tl THALLIUM	82 207.2 Pb PLOMB	83 208.98 Bi BISMUTH	84 (209) Po POLONIUM	85 (210) At ASTATE	86 (222) Rn RADON
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112						
87 (223) Fr FRANCIUM	88 (226) Ra RADIUM	89-103 Ac-Lr Actinides	104 (267) Rf RUTHERFORDIUM	105 (268) Db DUBNIUM	106 (271) Sg SEABORGIUM	107 (272) Bh BOHRIUM	108 (277) Hs HASSIUM	109 (276) Mt MEITNERIUM	110 (281) Ds DARMSTADTIUM	111 (280) Rg ROENTGENIUM	112 (285) Cn COPERNICIUM						

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
57 138.91 La LANTHANE	58 140.12 Ce CÉRIUM	59 140.91 Pr PRASÉODYME	60 144.24 Nd NÉODYME	61 (145) Pm PROMÉTHIUM	62 150.36 Sm SAMARIUM	63 151.96 Eu EUROPIUM	64 157.25 Gd GADOLINIUM	65 158.93 Tb TERBIUM	66 162.50 Dy DYSPROSIUM	67 164.93 Ho HOLMIUM	68 167.26 Er ERBIUM	69 168.93 Tm THULIUM	70 173.05 Yb YTTERBIUM	71 174.97 Lu LUTÉTIUM
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
89 (227) Ac ACTINIUM	90 232.04 Th THORIUM	91 231.04 Pa PROTACTINIUM	92 238.03 U URANIUM	93 (237) Np NEPTUNIUM	94 (244) Pu PLUTONIUM	95 (243) Am AMÉRICIUM	96 (247) Cm CURIUM	97 (247) Bk BERKÉLIUM	98 (251) Cf CALIFORNIUM	99 (252) Es EINSTEINIUM	100 (257) Fm FERMIUM	101 (258) Md MENDELÉVIUM	102 (259) No NOBÉLIUM	103 (262) Lr LAWRENCIUM

Annexe 4 : Conditionnement

- Préparation de la solution H_2O_2 :

Pour obtenir une solution d' H_2O_2 à 3%, on verse 43ml d' H_2O_2 dans une fiole de 500ml. Puis on complète avec de l'eau distillée.

- Préparation de la solution HCl :

.Pour obtenir une solution d' HCl à 2M, on verse 83ml d' HCl dans une fiole de 500ml. Puis on complète avec de l'eau distillée.

- Préparation de la solution HNO_3 :

Pour obtenir une solution d' HNO_3 à 2M, on verse 64ml d' HNO_3 dans une fiole de 500ml. Puis on complète avec de l'eau distillée.

- solution de chlorure de sodium $NaCl$



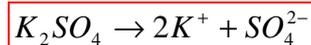
$$m_{NaCl} = C \times V \times M_{NaCl} \quad \text{Avec : } C \text{ la concentration en mol/L}$$

V le volume en L
M la masse molaire en g/mol

Application Numérique :

$$m_{NaCl} = 0.5 \times 0.5 \times 58.44 = 14.61g$$

- solution de sulfate de potassium K_2SO_4



$$n = C \times V = 0.5 \times 0.5 = 0.25mol$$

$$\text{D'après l'équation bilan } n(K_2SO_4) = \frac{n(K^+)}{2} = \frac{0.25}{2} = 0.125mol$$

$$\text{D'où } m_{K_2SO_4} = n_{K_2SO_4} \times M_{K_2SO_4} = 0.125 \times 174.27 = 21.78g$$

- solution de chlorure de césium $CsCl$



$$m_{CsCl} = 0.5 \times 0.5 \times 168.36 = 42.09g$$

- solution de chlorure de magnésium $MgCl_2$



$$\text{Pour les cations bivalents } Z=2 \text{ donc } [concentration] = \frac{0.5}{2} = 0.25M$$

$$m_{MgCl_2} = 0.25 \times 0.5 \times 95.21 = 11.9g$$

- solution de sulfate de cuivre $CuSO_4$



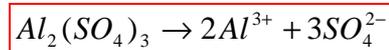
$$m_{CuSO_4} = 0.25 \times 0.5 \times 159.6 = 19.95g$$

- solution de chlorure de baryum $BaCl_2$



$$m_{BaCl_2} = 0.25 \times 0.5 \times 244.28 = 30.53g$$

- solution de sulfate d'aluminium Al_2SO_4

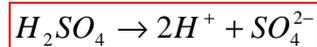


$$Z=3 \text{ donc } [concentration] = \frac{0.5}{3} \cong 0.17M$$

$$\text{D'après l'équation bilan } n(Al_2SO_4) = \frac{n(Al^{3+})}{2} = \frac{0.17 \times 0.5}{2} \cong 0.042mol$$

$$\text{D'où } m_{Al_2SO_4} = n_{Al_2SO_4} \times M_{Al_2SO_4} = 0.042 \times 342.15 = 14.26g$$

- solution d'acide sulfurique H_2SO_4



$$\text{D'après l'équation bilan } n(H_2SO_4) = \frac{n(H^+)}{2} = \frac{0.25}{2} = 0.125mol$$

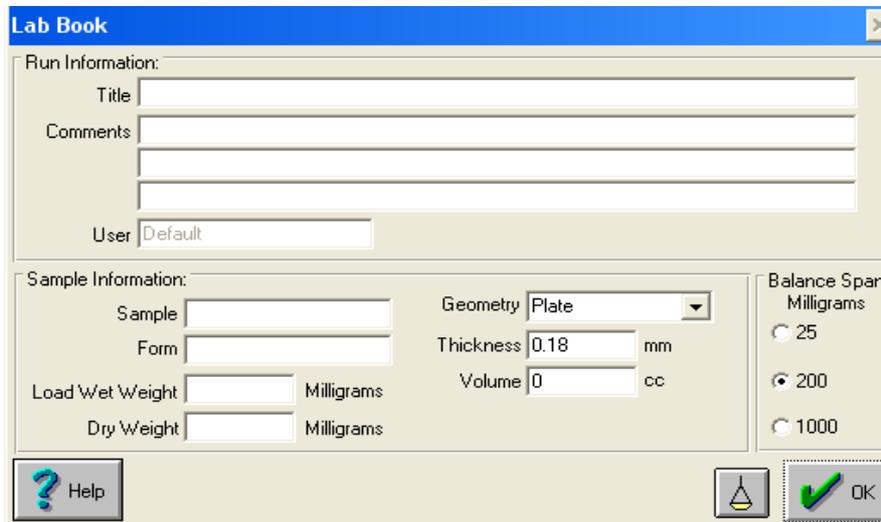
On a un produit à 95% de pureté et avec une densité de $1.84g/cm^3$
La concentration massique est donc $C_m = 1840 \times 0.95 = 1748g/L$

$M_{H_2SO_4} = 98g/mol$, ce qui donne $C = 1748/98 = 17.84mol/L$

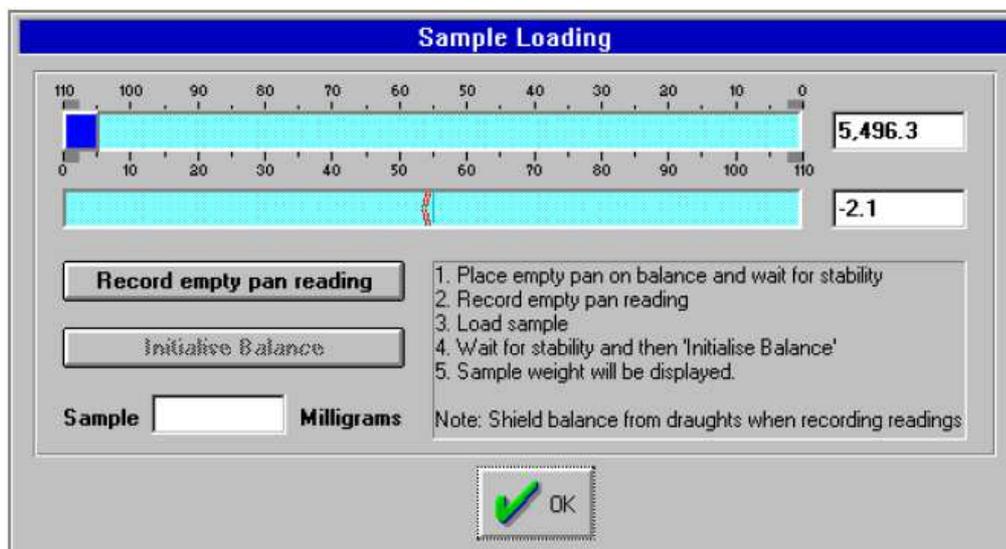
$$C = \frac{n}{V} \Rightarrow V = \frac{n}{C} = \frac{0.125}{17.84} = 7.01mL$$

Annexe 5 : Mettre en route une manipulation

- 1) Cliquer sur File puis New Run



- 2) Cliquer sur  pour pouvoir introduire l'échantillon
 - a) Descendre le bloc
 - b) Mettre le couvercle de protection
 - c) Mettre le panier vide
 - d) Enlever le couvercle
 - e) Remonter le bloc
 - f) Attendre que le poids se stabilise puis cliquer sur Record empty pan



- g) Répéter a, b, c, d et e pour insérer l'échantillon puis cliquer sur initialise Balance
- h) Cliquer sur Finish puis ok

Une fois le nouveau fichier créé :

- 1) Cliquer sur Run, puis Isothermes

IGAsorp Isothermal Mapper Initialisation

This is the 1st SCAN of the current run and the 1st TEMPERATURE record

Enter a title for the isotherm:

Initial Conditions:

begin with Adsorption scan

begin with Desorption scan

Dry during T-Set

End Status:

End Humidity Control

Continue Humidity Control

Dry Sample

AutoRun

Run Current Sequence BEFORE Isothermal Mapper

Run Current Sequence AFTER Isothermal Mapper

First Humidity 5 No. of Records 10

Flowrate 250 ml/min No. of Scans 1

Temperature 25.01 °C Password

Setup ... Abort Continue...

- 3) Cliquer sur Setup, on rentre toutes les données nécessaires (température, débit, temps d'acquisition, palier d'humidité)

Experimental Setup - N117-12062013-iso80a1

Adsorption:

	%RH	Max T	Min T
1	5.0		
2	15.0		
3	25.0		
4	35.0		
5	45.0		
6	55.0		
7	65.0		
8	75.0		
9	85.0		
10	95.0		

Generate:

From %

To %

Step %

Generate

Copy Paste Clear

Desorption:

	%RH	Max T	Min T
1	90.0		
2	80.0		
3	70.0		
4	60.0		
5	50.0		
6	40.0		
7	30.0		
8	20.0		
9	10.0		
10	Dry		

Generate:

From %

To %

Step %

Generate

Copy Paste Clear

Sequence of Isotherms at Different Temperatures

Single Sequence

Save Load Cancel OK

Parameters:

Sample Temperature 25.006 °C

Temperature Stability 0.1 °C/min

Flow Rate 250 ml/min

Scans 1

Real-Time Processor:

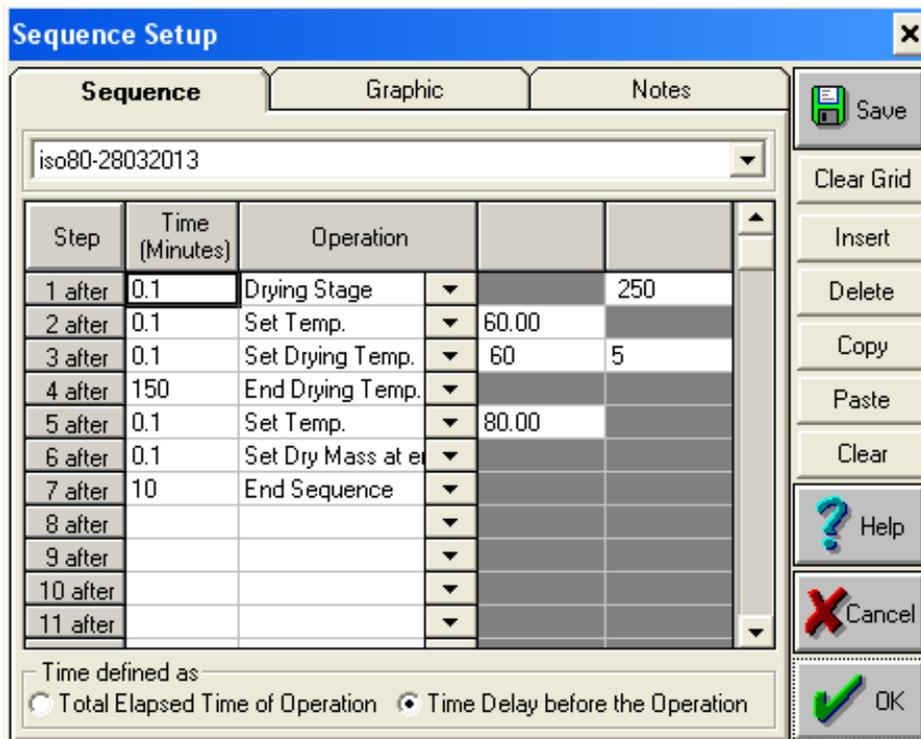
Mode F1

Min Time 60 Minutes

Timeout 360 Minutes

Wait Until 99 %

- 4) Cliquer sur Save pour enregistrer puis ok
- 5) On programme ensuite la séquence de séchage en cliquant sur Setup



On a utilisé ici la méthode automatique, pour la méthode manuelle :

- 1) Cliquer sur Run puis Chart ou 
- 2) Cliquer sur  pour sécher
- 3) Cliquer sur  pour entrer la température de séchage.
- 4) Cliquer sur  pour choisir l'humidité

On peut suivre sur l'écran les conditions opératoires :

c:\igasorp

Device Status:

Total Weight	-44.7583	Milligrams
%RH	0.58	%
Sample Temp	24.93	°C
RH probe temp	24.12	°C
Chamber Temp	23.88	°C
Heater Power	0.00	%
Bath Temp	23.79	°C
RH Digital	-	Micrograms

Control Fit Status

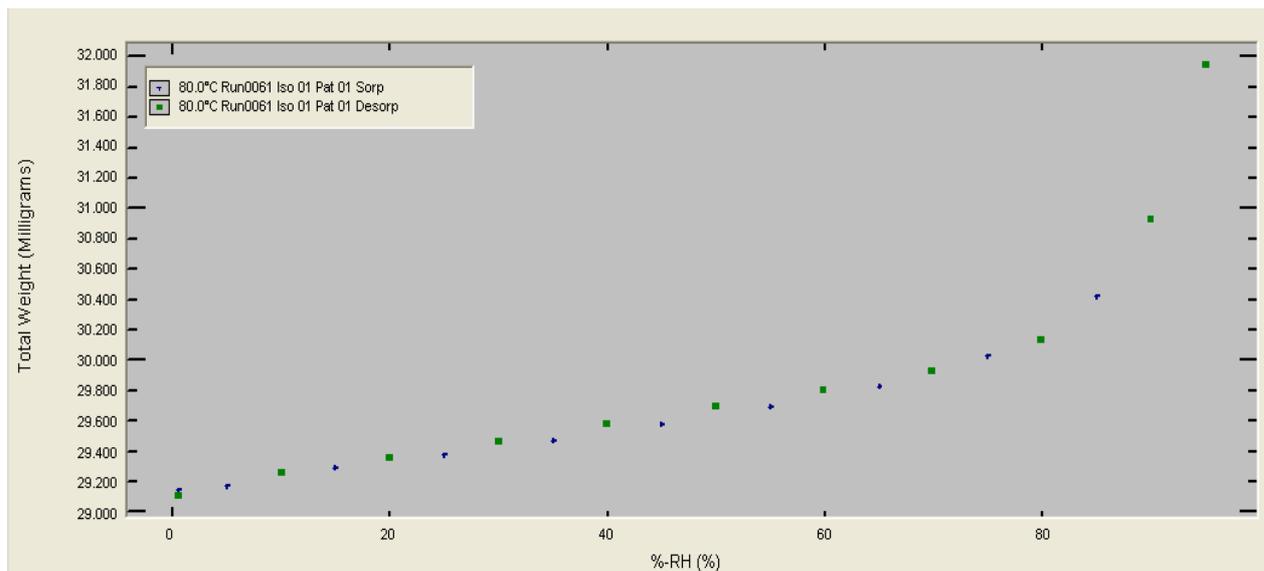
Humidity:

Status	Drying	
Set-Point	0.00	%
Flow Rate	252.67	ml/Min
Dry Stream	100.00	%
Wet Stream	Off	%

Temperature:

Bath Status	T-Set	
Set Point	25.006	°C
Stability	0.1779	°C/min
Heater Status	Inactive	
Set Point		°C

Si l'on souhaite tracer l'isotherme que l'on vient de créer on clique sur Replay puis Select et Isotherm :



Annexe 6 : Calcul de la pression et de la masse d'eau

Avant de commencer une manipulation, nous souhaitons connaître la quantité de gaz que nous allons consommer. Nous disposons d'une bouteille B20 d'azote qui contient 200 bars. On utilise un débit de 250mL/min :

$$250\text{mL}/\text{min} \rightarrow 360\text{L}/\text{jour} \text{ et } V_m = 22.4\text{L}/\text{mol} \quad \text{d'où } n = \frac{360}{22.4} = 16.07\text{mol}/\text{jour}$$

Loi des gaz parfaits :
$$P \times V = n \times R \times T$$

Dans une bouteille B20 on a 20L :
$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{200 \cdot 10^5 \times 20 \cdot 10^{-3}}{8.314 \times 288} = 167.05\text{mol}$$

Avec une bouteille, on a assez de gaz pour environ 10 jours de consommation non stop.

Nous souhaitons également connaître la masse d'eau nécessaire pour établir une isotherme (absorption/désorption) sachant que le bulleur a une capacité de 200 mL.

Loi de Clapeyron :

$$\ln\left(\frac{P_s}{P_0}\right) = \frac{M \times L_v}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$$

Avec : P_s : la pression de vapeur saturante

$$P_0 = 1.01325\text{bar}$$

$$T_0 = 373\text{K}$$

M : la masse molaire de l'eau ($M = 18\text{g}/\text{mol}$)

L_v : la chaleur latente de vaporisation de l'eau ($L_v = 2260\text{J}/\text{g}$)

R : la constante des gaz parfaits ($R = 8.314\text{J}/\text{mol.K}$)

T : température de travail (exemple $T = 353\text{K}$)

On cherche P_s pour une température de 80°C :

$$P_s = \exp\left(\frac{M \times L_v}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) + \ln(P_0)\right)$$

Application Numérique :
$$P_s = \exp\left(\frac{18 \times 2260}{8.314} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{353}\right) + \ln(1.01325)\right) = 0.48\text{bar}$$

La pression de vapeur d'eau est calculée à partir de l'humidité relative :

$$RH = \frac{P_v}{P_s} \Leftrightarrow P_v = RH \times P_s$$

Pour une isotherme d'absorption à 80°C, on souhaite obtenir des points à partir de 5% jusqu'à 95% avec un palier de 10%. Par exemple, pour $RH = 55\%$, $P_v = 0.55 \times 0.482 = 0.26\text{bar}$

Pour un même volume de mélange gazeux, nous pouvons exprimer :

$$\frac{P_g}{P_v} = \frac{n_g}{n_v} = \frac{d(\text{gaz})}{d(\text{eau})} = \alpha$$

Loi de Dalton :
$$P_T = P_g + P_v$$

Donc
$$\alpha = \frac{P_T - P_v}{P_v} = \frac{P_T}{P_v} - 1, \quad \text{A.N. : } \alpha = \frac{1}{0.265} - 1 = 2.77$$

Le débit des gaz est exprimé en normaux L/h, c'est-à-dire un débit volumique en CNTP (flux \times volume molaire (22,4 L/mol)). Pour obtenir un débit de vapeur d'eau en NL/h, il suffit de diviser le débit de gaz par α . Nous avons un débit de 250mL/min soit 15L/h

$$d(\text{eau}) = \frac{d(\text{gaz})}{\alpha} \quad \text{A.N. : } d(\text{eau}) = \frac{15}{2.773} = 5.41 \text{NL/h}$$

Ensuite pour avoir la masse d'eau, il suffit de multiplier par la masse molaire de l'eau et de diviser par le volume molaire (CNTP) :

$$m(\text{eau}) = d(\text{eau}) \times \frac{18}{22.4} \quad \text{A.N. : } m(\text{eau}) = 5.41 \times \frac{18}{22.4} = 4.35 \text{g/h}$$

Nous connaissons ainsi la masse d'eau nécessaire pour une humidité de 55% et une température de 80°C. En faisant de même pour toute les humidités nous pouvons savoir si le réservoir de 200mL soit 200 mg est suffisant.

Nous soulignons que la Loi de Clapeyron – très simple d'utilisation - n'est pas la plus précise pour calculer une pression de vapeur saturante, car cette loi néglige la variation du volume des gaz en fonction de la température. Nous avons supposé que cette variation est négligeable dans nos conditions opératoires (pression atmosphérique et température comprise entre 25 à 80°C).

Annexe 7 : Tableau des durées de manipulations

Dans ce tableau est répertorié les différents temps (min time ; max time) que nous avons imposé pour le tracé des isothermes :

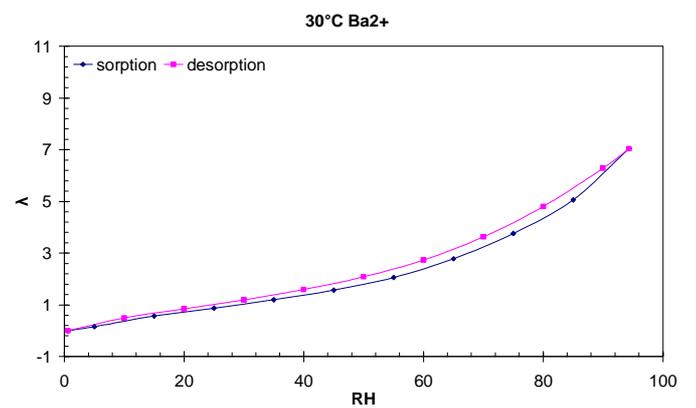
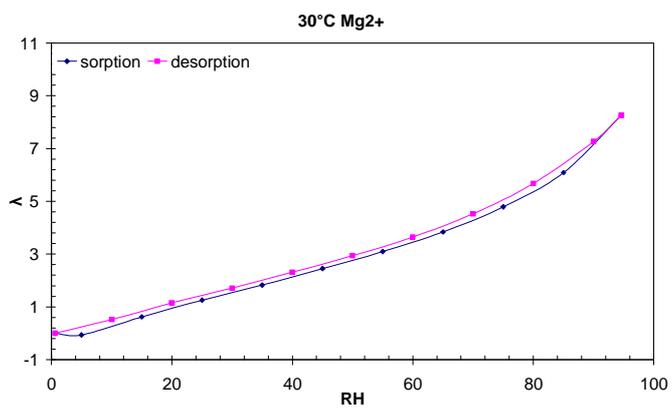
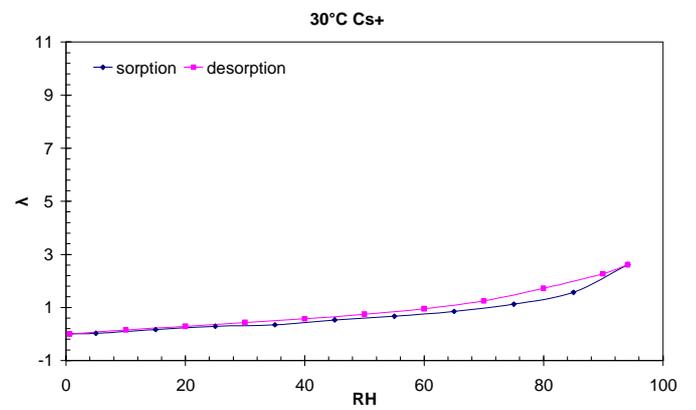
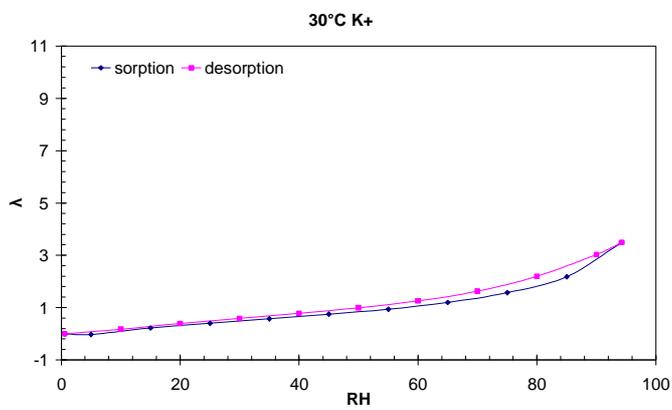
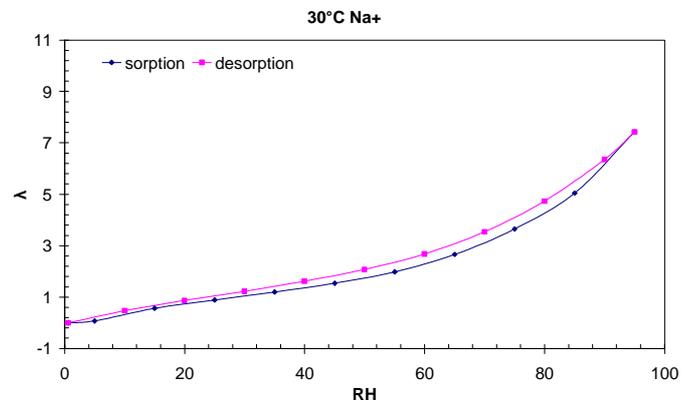
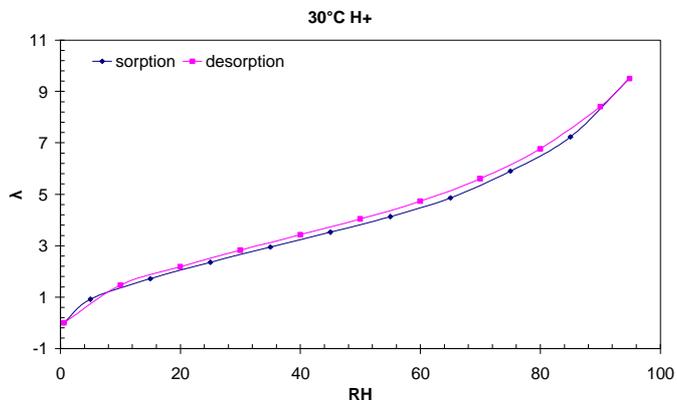
	Temps	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺	Cu ²⁺	Al ³⁺
30°C	Min	10	10	60	10	10	10	10	60
	Max	100	360	720	360	360	720	480	480
80°C	Min	10	10	10	10	10	10	10	60
	Max	100	360	480	360	200	480	480	360

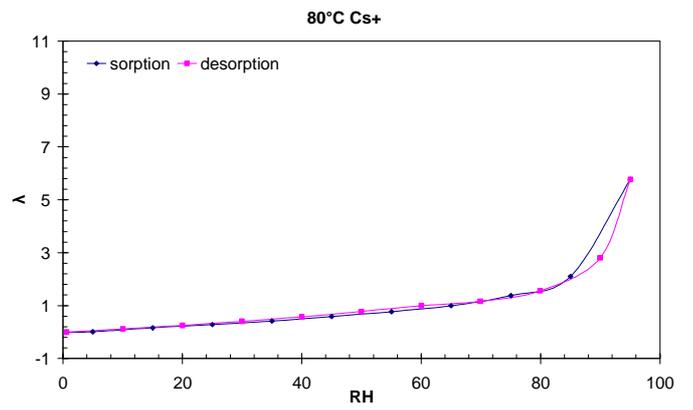
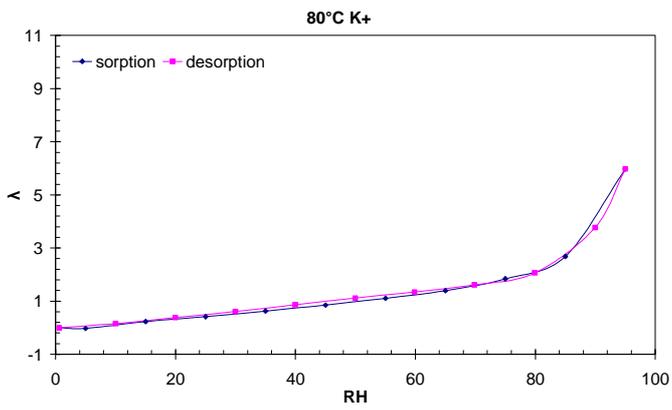
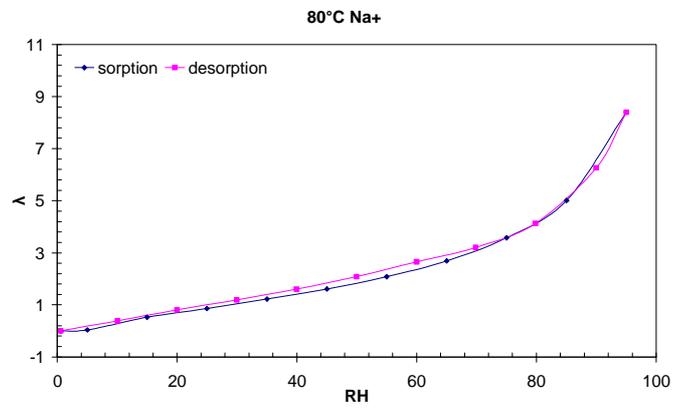
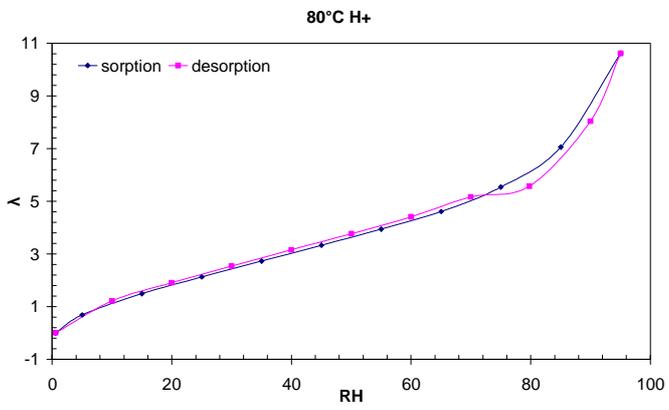
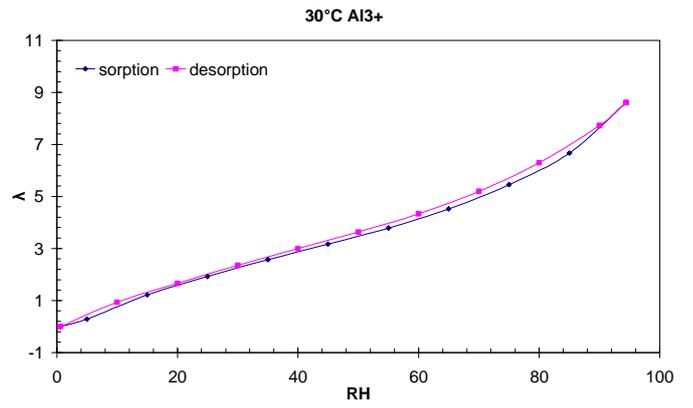
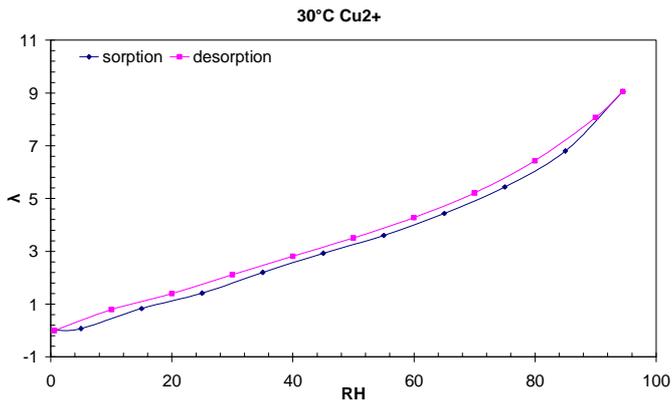
Tableau 1 : Durée minimum et maximum (en minutes) imposée lors de l'établissement de chaque point qui constitue l'isotherme.

		H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺	Cu ²⁺	Al ³⁺
30°C	Durée (h)	21,5	40,4	73,4	64	36	63	39,7	45,2
80°C	Durée (h)	8	13,3	9,8	19,7	15,6	17,7	16	35

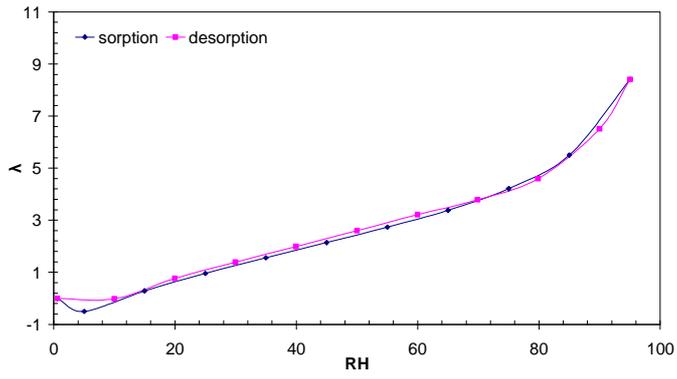
Tableau 2 : Durée d'une expérience de sorption en fonction du type de cation contenu dans la membrane

Annexe 8 : Isothermes sorption/désorption des cations étudiés à 30 et 80°C

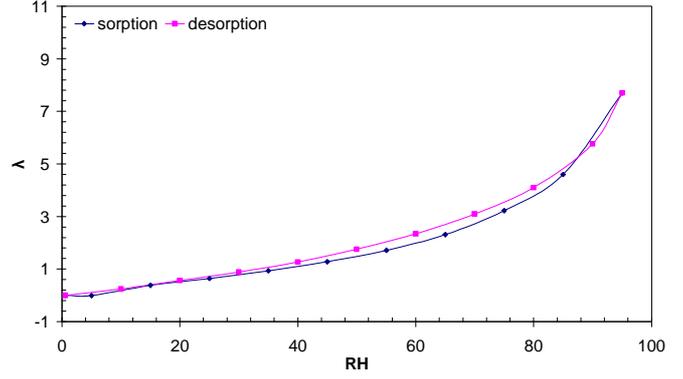




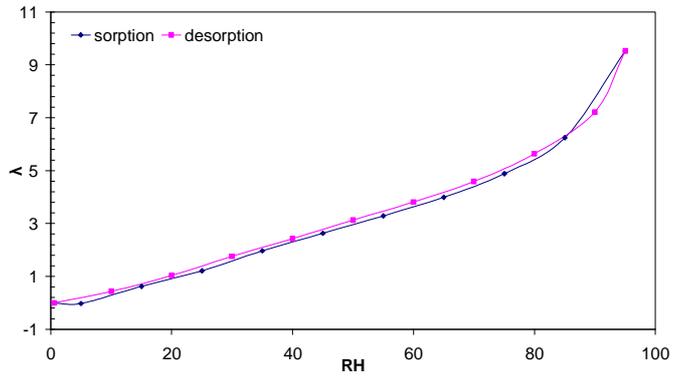
80°C Mg²⁺



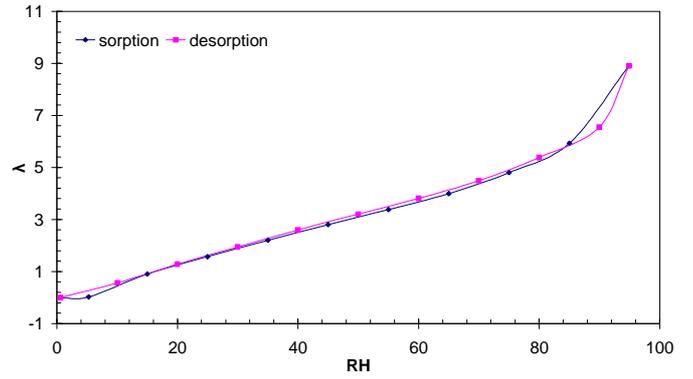
80°C Ba²⁺



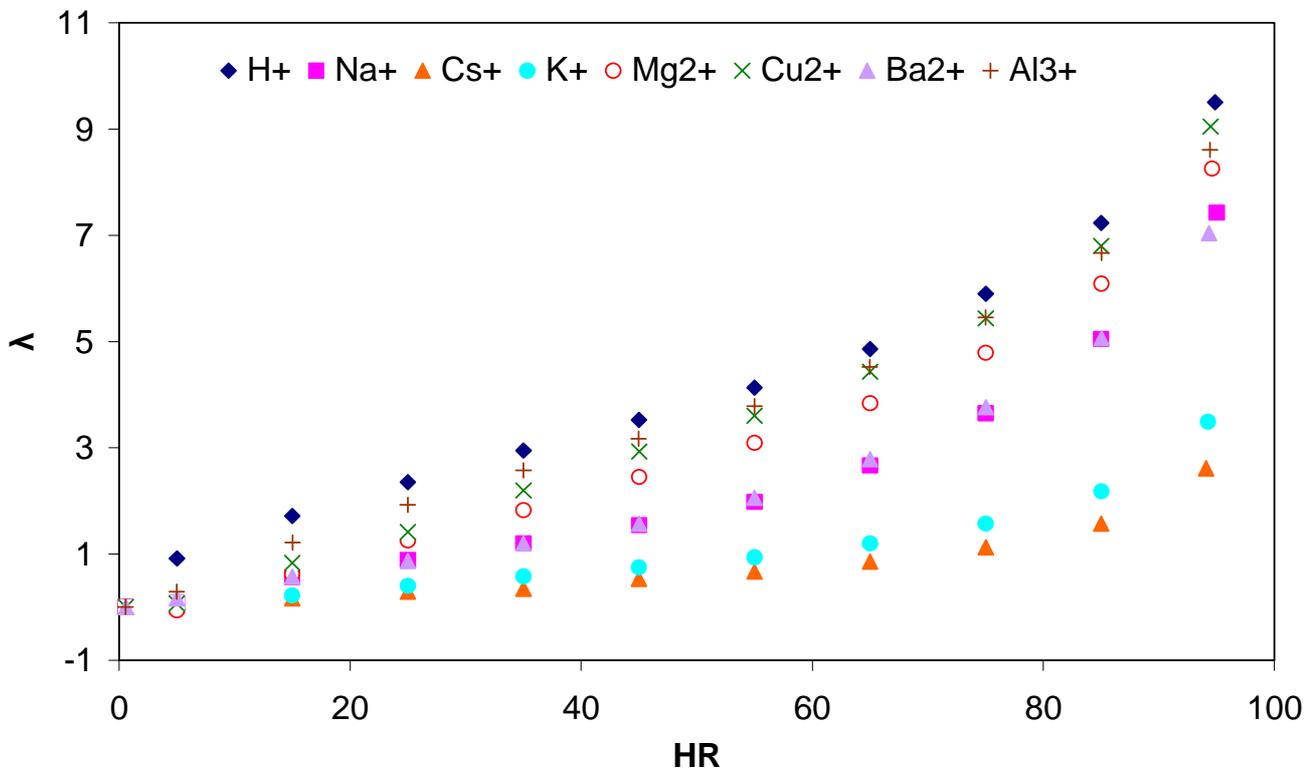
80°C Cu²⁺



80°C Al³⁺

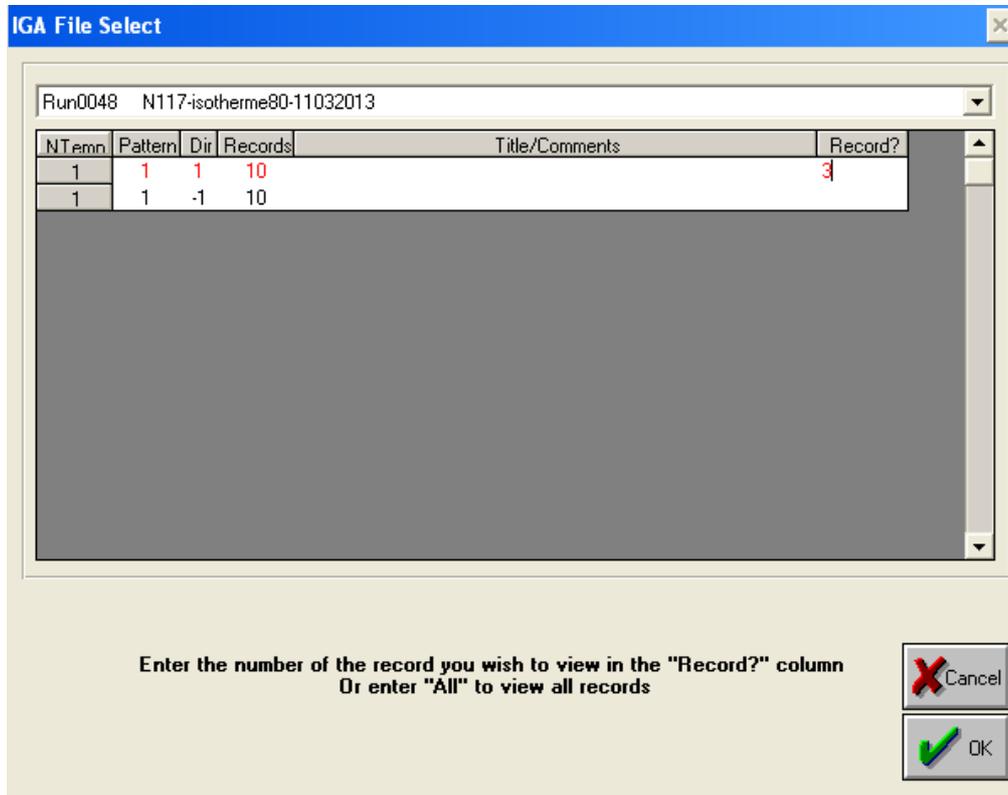


Annexe 9 : Isothermes de sorption des cations à 30°C

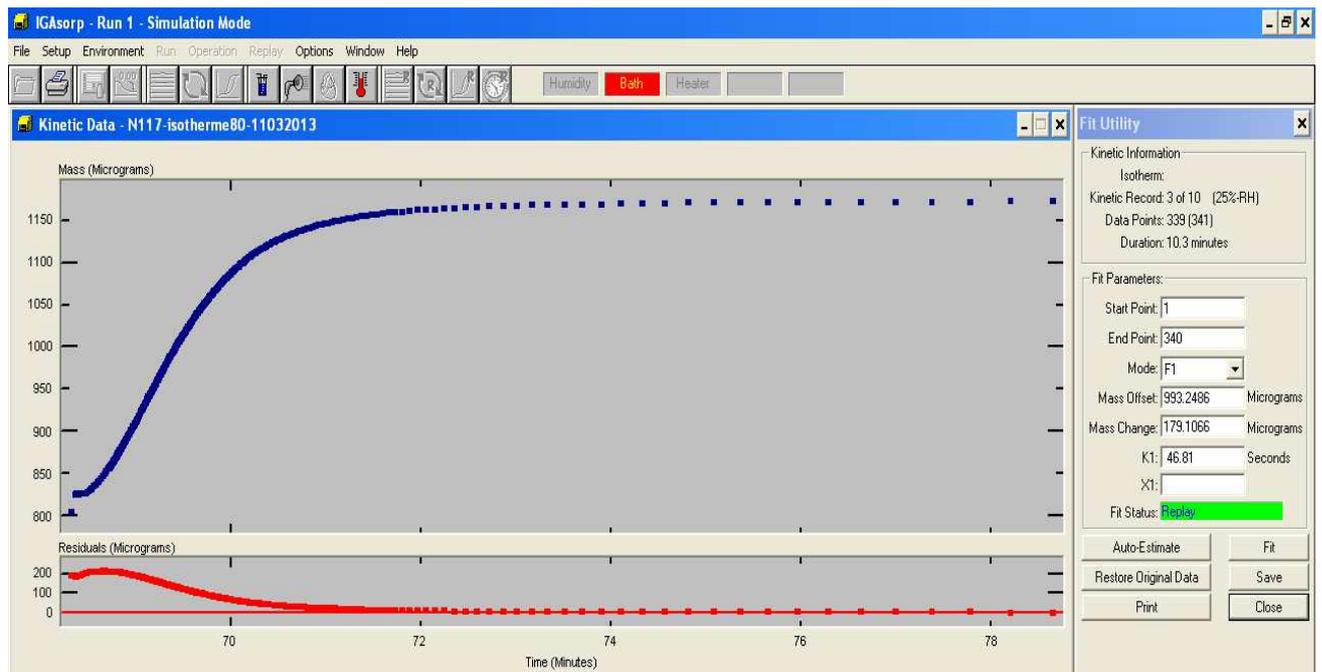


Annexe 10 : Coefficient de diffusion avec le logiciel

- 1) Cliquer sur Replay puis Kinetics et sélectionner le fichier voulu



- 2) Cliquer sur Replay puis Fit

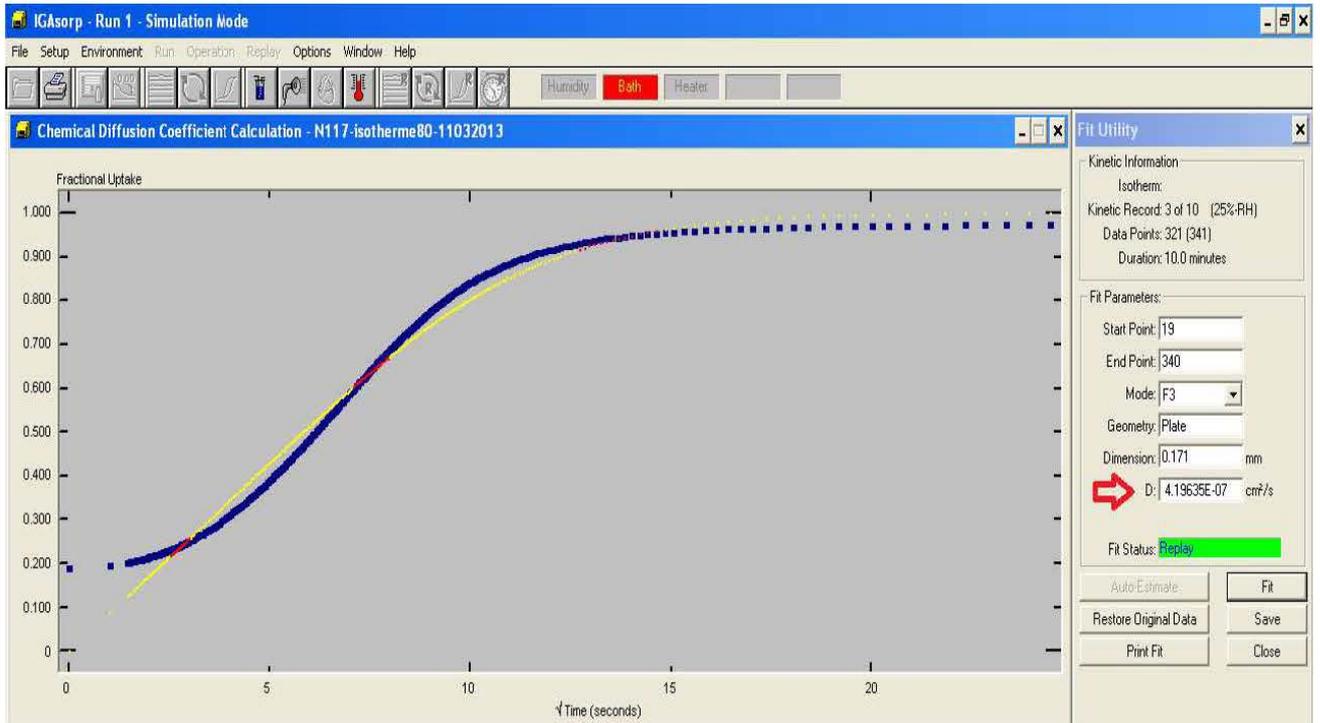


3) Indiquer le mode F3

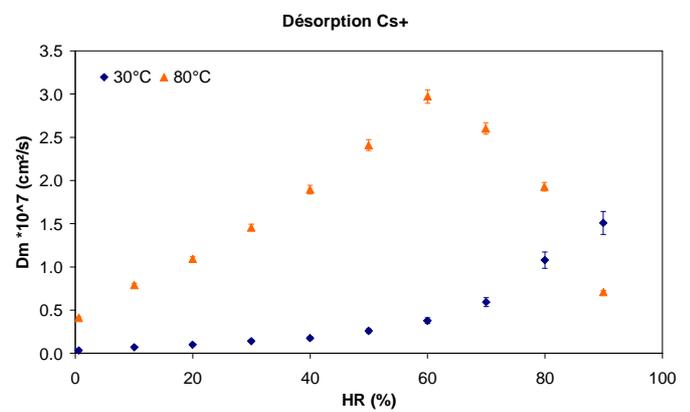
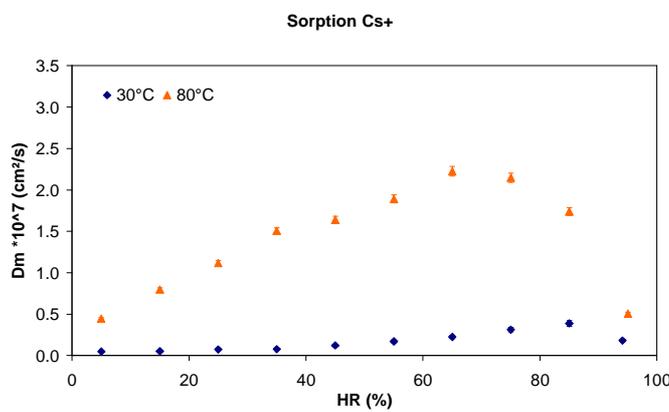
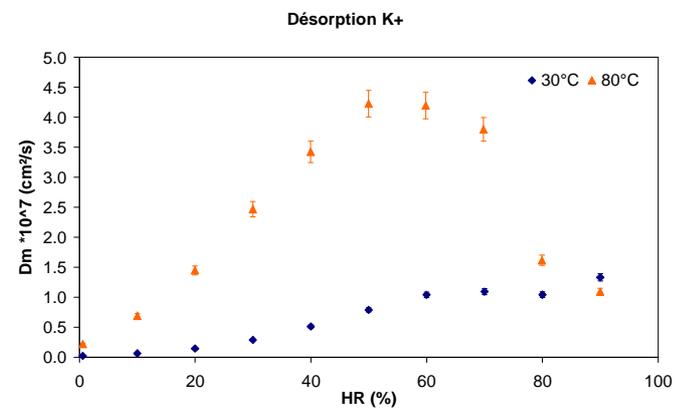
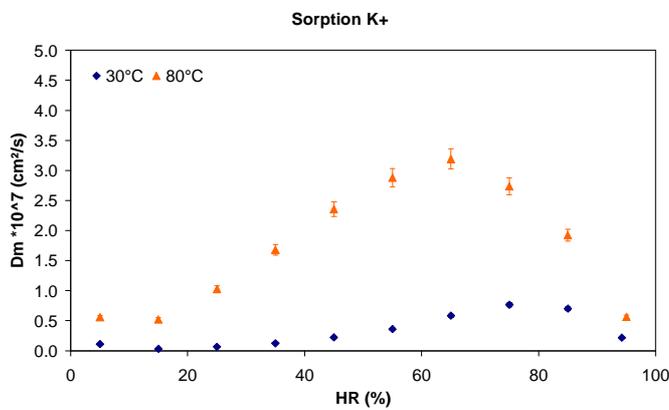
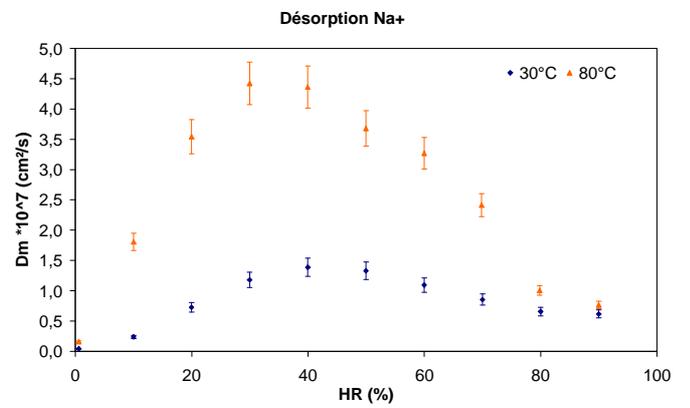
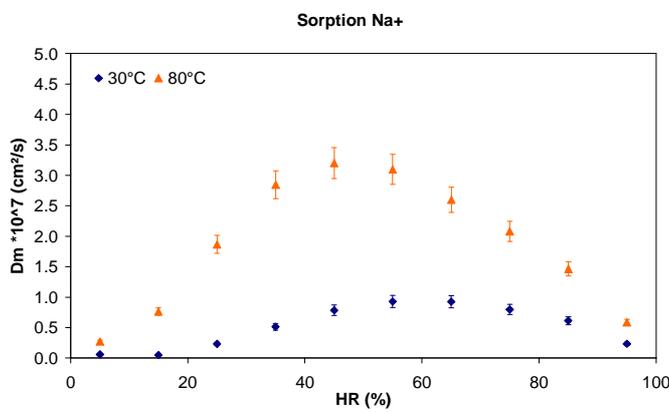
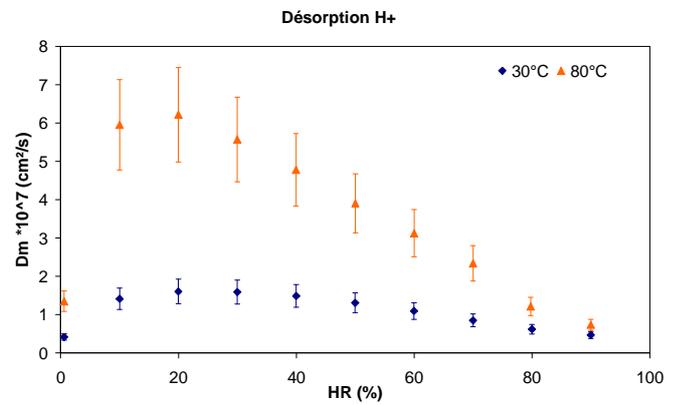
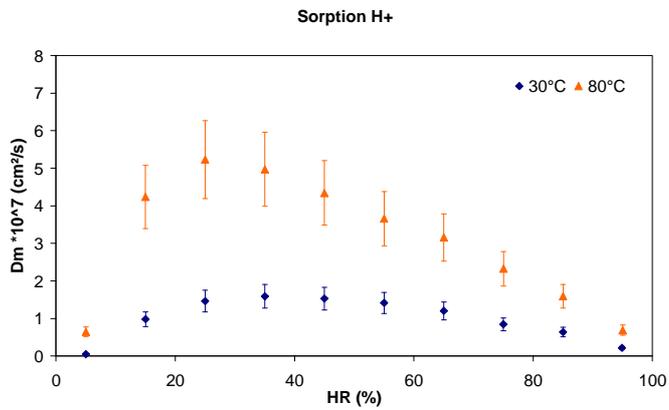
Lorsque l'on clique sur le mode F3, nous avons une indication sur l'épaisseur utilisée. Si l'on souhaite la changer, il faut cliquer sur Replay puis View Run Info.

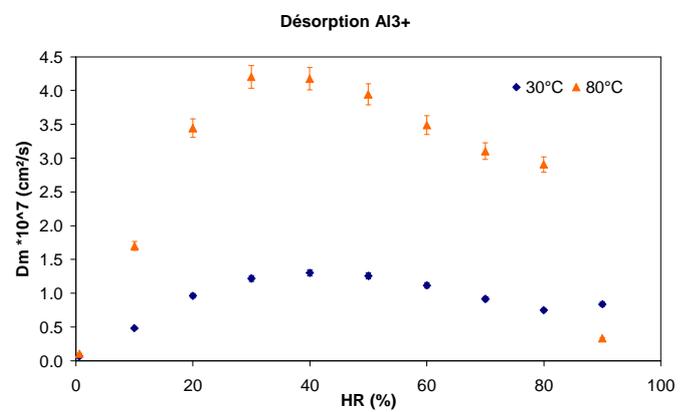
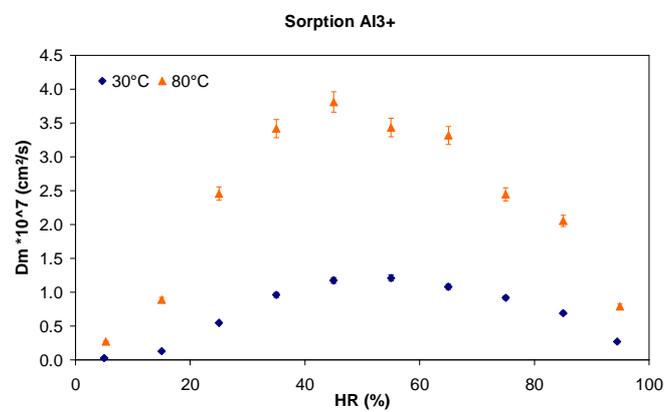
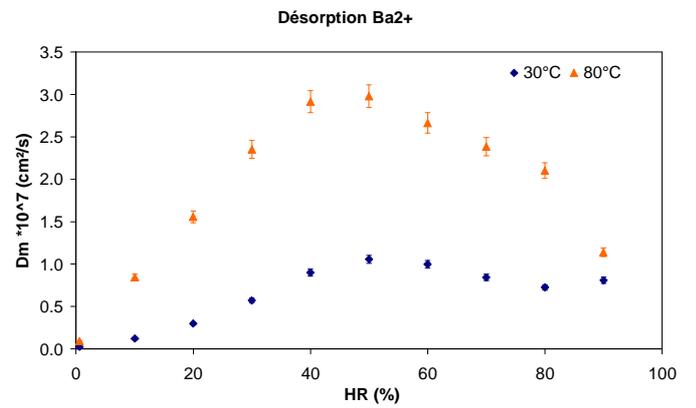
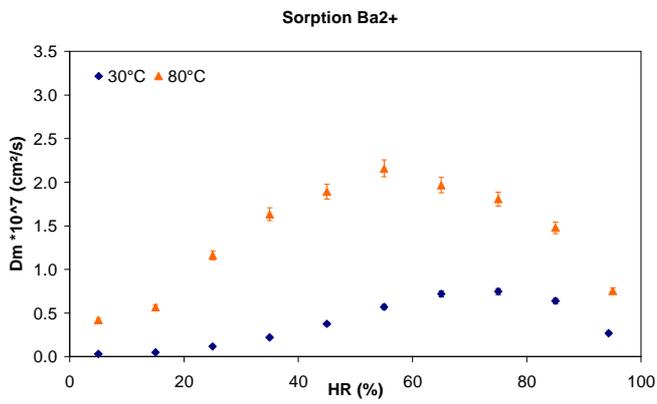
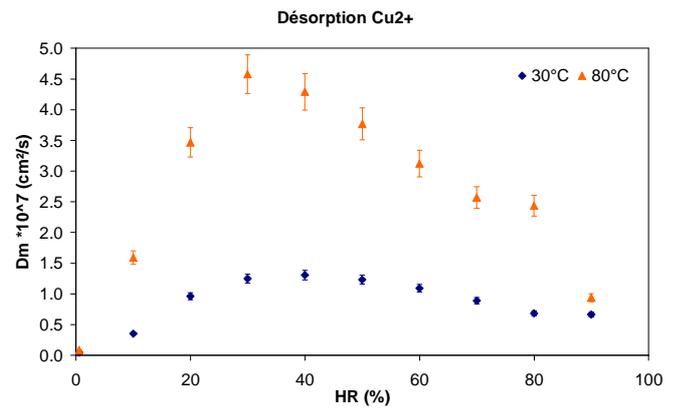
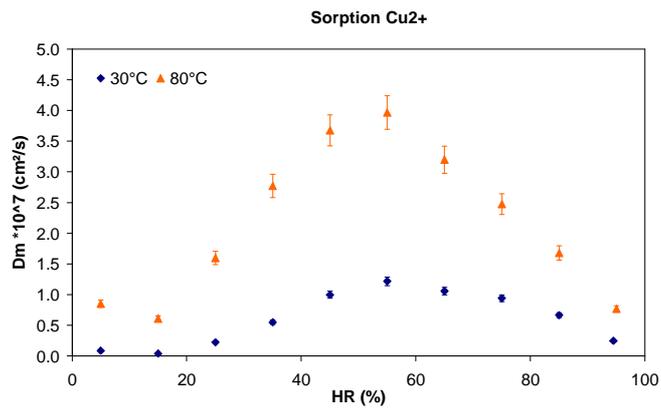
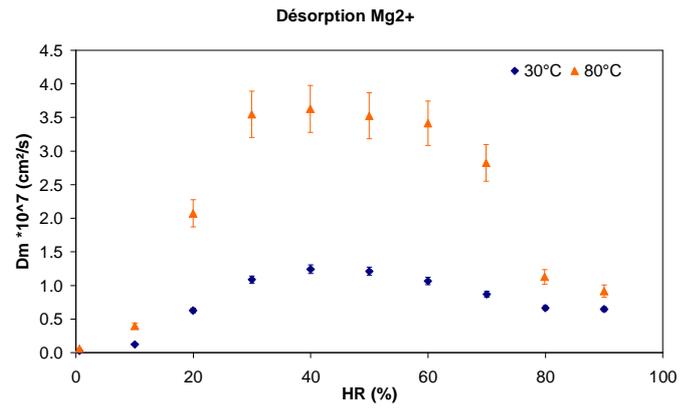
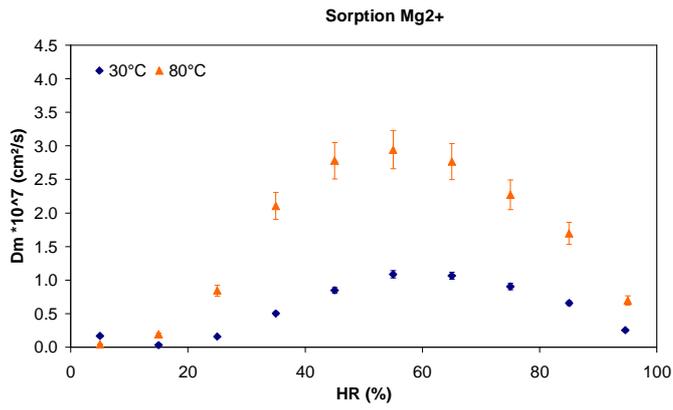
4) Cliquer sur Fit pour fitter

Le calcul du coefficient prend quelques minutes cela dépend du nombre de point que contient l'isotherme. Voilà ce que nous obtenons :



Annexe 11 : Coefficients de diffusion des cations





BIBLIOGRAPHIE

- [1]: P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, Piles à combustible, Techniques de l'ingénieur, (2000), vol. D5, 340, dossier D3340.
- [2]: T.D. Gierke, G.E. Munn, F.C. Wilson (1981). "The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies." Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition **19**(11): 1687-1704.
- [3]: Y. sone, P. Ekdunge, D. Simonsson (1996). "Proton conductivity of Nafion 117 as measured by a four-electrode AC impedance method." Journal of Electrochemistry Society **143**(4): 1254-1259.K.
- [4]: www.inp-toulouse.fr/_resources/.../01Extrait_adsorption_sechage.PDF
- [5]: <http://www.periodni.com/fr/download.html>
- [6]: E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Bertholomé, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, E. Claude (2007) "Membrane and Active layer degradation upon PEMFC steady-state operation I. Platinum dissolution and redistribution within the MEA" Journal of the Electrochemical Society **154** (11) B1106-B1114
- [7]: V. Detallante, D. Langevin, C. Chappey, M. Métayer, R. Mercier, and M. Pinéri. Kinetics of water vapor sorption in sulfonated polyimide membranes. Desalination, 148: 333-339, 2002.
- [8]: D. Rivin, C.E. Kendrick, P.W. Gibson, N.S. Schneider (2001). "Solubility and transport behavior of water and alcohols in Nafion." Polymer **42**:623-635.
- [9]: D.R. Morris and X. Sun (1993): "Water-sorption and transport properties of Nafion 117 H." Journal of Applied Polymer Science, **50**: 1445-1452.
- [10]: K.K. Pushpa, D. Nandan, R.M. Iyer (1988). "Thermodynamics of water sorption by perfluorosulphonate (Nafion-117) and polystyrene-divinylbenzene sulfonate (Dowex 50W) ion-exchange resins at 298±1 K." Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 1 **84**(6): 2047-2056.
- [11]: T.A. Zawodzinski, M. Neeman, L.O. Sillerud, S. Gottesfeld (1991). "Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes." The Journal of Physical Chemistry **95**(15): 6040-6044.
- [12]: P. Choi, N.H. Jalani, and R. Datta (2005). "Thermodynamics and proton transport in Nafion I. Membrane swelling, sorption, and ion-exchange equilibrium". Journal of the Electrochemical Society **152**(3): E84-E89.
- [13]: M. Legras, Y. Hiratab, Q. T. Nguyen, D. Langevin, M. Métayer (2002). "Sorption and diffusion behaviors of water in Nafion 117 membranes with different counter ions." Desalination 147: 351-357.

[14]: N.H. Jalani, R. Datta (2005). "The effect of equivalent weight, temperature, cationic forms, sorbates, and nanoinorganic additives on the sorption behavior of Nafion" Journal of membrane Science **264**: 167-175.

[15]: <http://fr.wikipedia.org/wiki/Solvation>

[16]: M. Pavlov, Per E.M. Siegbahn, M. Sandstrom (1998), Hydration of beryllium, magnesium, calcium and zinc ions using density functional theory, *Journal of Physical Chemistry A*, **102**, 219-228.

[17]: A. Fratiello, R. E. Lee, V. M. Nishida, R. E. Schuster (1968), Proton magnetic resonance coordination number study of Al(III), Be(II), Ga(III), In(III) and Mg(II) in water and aqueous solvent mixtures, *Journal of Chemical Physics*, **48**, 3705-3711.

Résumé/Abstract

Etude du colmatage chimique sur la diffusion de l'eau dans le Nafion.

Résumé : Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) permettent de convertir efficacement de l'énergie chimique en électricité. Pour cela l'hydrogène s'oxyde sur une des électrodes de la pile, les protons ainsi créés traversent l'électrolyte (membrane) tandis que les électrons parcourant le circuit extérieur fournissent l'énergie électrique. Actuellement, le Nafion est la membrane de référence dans les PEMFC. L'étude présentée dans ce rapport porte sur l'influence du colmatage chimique sur la diffusion de l'eau dans le Nafion. L'objectif est d'étudier l'influence (i) de la température, (ii) des cations sur les propriétés de sorption de la membrane Nafion 117. Pour évaluer ce colmatage, nous avons étudié des cations monovalents (H^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+), des cations bivalents (Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+}) et un seul cation trivalent Al^{3+} . Les mesures de courbes de sorption permettent d'extraire le coefficient de diffusion de l'eau dans le Nafion en suivant la cinétique de sorption.

Mots-clés : Nafion, sorption, diffusion de l'eau, cations, PEMFC

Study of the chemical clogging on the water diffusion in Nafion.

Abstract : Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) make it possible to convert efficiently chemical energy into electricity. For this, hydrogen is oxidized at one of the electrodes of the cell, created protons pass through the electrolyte (membrane) while electrons flow across the external circuit provide the electrical energy. Currently, Nafion is the reference membrane in PEMFC. This study concerns the effects of chemical clogging on the water diffusion in Nafion. The aim is to study the influence of (i) temperature, (ii) cations on the sorption properties of Nafion 117 membrane. To evaluate this clogging, we studied monovalent cations (H^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+), divalent cations (Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+}) and one trivalent cation Al^{3+} . Measurements of sorption curves enable us to extract the water diffusion coefficient in Nafion by following the kinetics of sorption.

Key-words : Nafion, sorption, water diffusion, cations, PEMFC