



HAL
open science

Performances et durabilité des membranes alternatives aux membranes PFSA

Meriem Daoudi

► **To cite this version:**

Meriem Daoudi. Performances et durabilité des membranes alternatives aux membranes PFSA. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Lorraine, 2023. Français. NNT : 2023LORR0011 . tel-04099734

HAL Id: tel-04099734

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-04099734>

Submitted on 17 May 2023

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

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



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES
UNIVERSITAIRES**

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 bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

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>

École Doctorale SIMPPÉ : Sciences et Ingénierie des Molécules, des Produits,
des Procédés et de l'Énergie

THÈSE

En vue de l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE
Mention « Énergie et Mécanique »

Performances et durabilité des membranes alternatives aux membranes PFSA

Performance and durability of alternative membranes to PFSA in PEM fuel cells

Présentée par

Meriem Daoudi

Soutenue publiquement le 28 Février 2023

Composition du jury :

Rapporteurs :	M. Arnaud Morin	Directeur de recherche, CEA, LITEN, Grenoble
	Mme. Deborah Jones	Directrice de recherche, Université de Montpellier, ICGM, Montpellier
Examineurs :	M. Marian Chatenet (Président du jury)	Professeur, Université Grenoble Alpes, LEPMI, Grenoble
	M. Laurent Gonon	Professeur, Université Grenoble Alpes, SyMMES, Grenoble
Encadrants :	M. Olivier Lottin (Directeur de thèse)	Professeur, Université de Lorraine, LEMTA, Nancy
	Mme. Assma El Kaddouri (Co-directrice de thèse)	Maître de conférences, Université de Lorraine, LEMTA, Nancy
Invités :	M. Jérôme Dillet	Ingénieur de recherches, CNRS, LEMTA, Nancy
	M. Jean-Christophe Perrin	Maître de conférences, Université de Lorraine, LEMTA, Nancy
	Mme. Hakima Mendil-Jakani	Ingénieure de recherches, CEA, SyMMES, Grenoble

« Il ne faut jamais abandonner ses rêves : l'espoir est le commencement de toute chose »

Albert Einstein

Remerciements

Ces trois dernières années de ma vie ont été une aventure exceptionnelle, formidable et unique. Durant ces années, j'ai tellement appris sur le plan personnel et sur le plan professionnel. Beaucoup de personnes ont contribué à cette évolution et ce succès, je dois donc leur exprimer en quelques lignes toute ma gratitude avant de refermer ce chapitre de ma vie.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse :

- ◇ Arnaud Morin et Deborah Jones, les deux rapporteurs, pour leurs questions et remarques très intéressantes.
- ◇ Marian Chatenet, le président de jury, pour la gestion de la soutenance ainsi que de son analyse approfondie du manuscrit.
- ◇ Laurent Gonon et Hakima Mendil-Jakani, pour leurs conseils avisés et précieux et pour leur gentillesse, non seulement pendant la soutenance mais aussi durant mes trois années de thèse dans la cadre du projet ANR Multistable.

Merci pour cette discussion enrichissante et fructueuse qui a permis d'ouvrir de nombreuses perspectives et des pistes de réflexion à l'issue de ma soutenance.

Un spécial/énorme remerciement à ceux qui m'ont fait confiance et qui ont cru en moi, quatre magnifiques encadrants qui se complètent : Olivier Lottin, Assma El Kaddouri, Jean-Christophe Perrin et Jérôme Dillet. Merci pour votre disponibilité, votre savoir-faire, votre bonne humeur permanente et surtout pour l'épatant héritage scientifique que vous m'avez transmis. Vos nombreuses qualités humaines et professionnelles m'ont permis de passer une thèse dans les meilleures conditions, vous êtes les *encadrants parfaits pour un déroulement parfait d'une thèse*.

Merci Olivier de n'avoir jamais cessé de croire en moi, pour tes multiples conseils avisés qui ont fait de moi la personne que je suis maintenant, pour les nombreuses discussions scientifiques qui m'ont permis de faire évoluer mes compétences techniques et mon esprit d'analyse et pour ta disponibilité régulière tout en gardant ta bonne humeur. Merci à Assma pour le temps que tu as accordé pour m'inculquer les bonnes pratiques de rédaction et de présentation, des atouts clé pour le bon déroulement et le succès de cette thèse. Je tiens également à t'exprimer ma gratitude éternelle pour ces multiples et longues discussions afin d'analyser et comprendre mes résultats, pour ta disponibilité régulière pour répondre à mes questions ainsi que pour ta gentillesse. Tu étais et tu restes comme une grande sœur pour moi ^^ *. Sans vous à mes côtés, rien de tout cela n'aurait été possible.*

Merci Jérôme d'avoir développé mes « chers » bancs expérimentaux qui m'ont accompagné durant ces trois ans de thèse (et qui vont grandement me manquer), pour ton soutien inestimable et tes disponibilités régulières quand j'ai fait face à d'innombrables problèmes. *Sans toi, on ne peut rien faire dans les box pile ^^.*

Merci Jean-Christophe de m'avoir fait découvrir et bien comprendre le monde de la RMN, pour tes conseils, ta gentillesse et les nombreux échanges que nous avons pu avoir.

Un grand Merci aux personnes que j'ai eu la chance de côtoyer à travers le projet ANR Multistable, pour les riches discussions que nous avons eu lors des réunions. Du SyMMES : Laurent Gonon, Hakima Mendil-Jakani et Vincent Mareau. Du CP2M : Véronique Dufaud, Catherine Santini. Du IMP : Eliane Espuche, Olivier Gain. Du chez AXANE : Eric Claude. Un merci particulier à Claire Tougne du SyMMES et Evelise Ferri du CP2M/IMP pour les nombreux échanges sur nos résultats.

Merci également à Corine Bas et Florence Dubelley pour les analyses par microscope optique et les échanges que nous avons eues sur les différents résultats.

J'aimerais également remercier Pascal Boulet, le directeur du laboratoire pendant mes années de thèse, pour m'avoir donné la chance d'effectuer ma thèse au LEMTA, ainsi que tout le pôle administratif qui travaille dur pour offrir les meilleures conditions de travail : Céline, Valérie, Virginie, Rachida, Franck Demeurie, Franck Mansuy, ...

J'exprime également mes remerciements à la nouvelle direction de Olivier Lottin.

Un grand merci à Michel Gradeck qui m'avait aidé pour bien organiser le Café thésard. *C'était toujours un grand plaisir de discuter avec toi.*

Un grand merci à tout les membres de la formidable équipe HSE : Julia Mainka, pour ses précieuses connaissances sur la spectroscopie d'impédance, *c'était toujours un bonheur d'échanger avec toi* ; Kévin Mozet, pour sa disponibilité et ses coups de pouce quand j'ai des soucis sur mes manips ; Feina pour sa contribution à la fabrication des assemblages membranes-électrodes ; Gaël pour ces encouragements incessants ; Sophie pour sa bonne humeur ; Giuseppe pour ces passages réguliers au bureau pour nous faire changer d'ambiance et nous motiver quand on a un coup de mou *je te remercie jamais assez pour ta bonne humeur, ta générosité et les fous rires ;-)*. Une spéciale dédicace aux doctorants et aux post-doctorants de l'équipe pile : Zarina, Rémi, William, Guillaume, Marine, Toni, Bilal, Christine et Peizhe – *Merci Peizhe pour tes modélisations de mes résultats expérimentaux et des échanges qu'on a pu avoir sur la spectroscopie d'impédance -.*

Mille mercis à tous les doctorants et les stagiaires du bureau 016V et en particulier à Mylène et Salah pour m'avoir accueillie et m'avoir transmis les traditions du bureau (la règle des 10 oublis et notamment celle des gâteaux pour les nouveaux arrivants :p). Mylène pour m'avoir transféré ton héritage et tes connaissances sur les différentes techniques de caractérisations et sur les manips au labo de chimie, pour ta gentillesse, ta générosité (et tes délicieux gâteaux ^^) et ton déplacement de Chambéry pour venir assister à ma soutenance. Salah pour m'avoir aidée à comprendre les manips en pile et les programmes Matlab ;-), pour les bons moments passés au bureau et les innombrables blagues. William, avec qui j'ai partagé non seulement le bureau 016V mais aussi le bureau -002J au début de ma thèse ; merci de m'avoir fait rigoler de temps en temps pendant la rédaction, pour ta gentillesse et je n'ai aucun doute que tu vas réussir à bien clôturer ta thèse en beauté (sinon je reste toujours partante pour le resto payé par toi ou Salah en fin de ta thèse si la théorie de Salah s'avère être vrai :p). Christine, merci pour ta gentillesse

et les discussions surtout celles sur les traditions libanaises. Je tiens à te souhaiter une bonne chance pour cette dernière ligne droite. Alexi, t'as passé avec nous uniquement deux mois, mais c'était comme si t'as passé une année entière, tu t'es très vite adapté à l'ambiance du bureau ! il est aussi très plaisant de discuter avec toi. Guillaume, c'était un grand plaisir de travailler avec toi. Tu es une personne dotée de grands talents et de multiples qualités qui, j'en suis sûr, te permettront d'exceller pendant ta thèse. Je tiens également à te remercier pour ta gentillesse, ta générosité et ta bonne humeur.

Un grand merci du fond du cœur aux doctorants et post-doctorants du LEMTA avec qui j'ai partagé beaucoup des moments conviviaux au labo, au RU et en dehors : Zarina, ma chère sœur et amie, tu as toujours été là pour me remonter le moral, merci pour ta joie de vivre, ta bonne humeur, qui est au passage très contagieuse, ton sourire et pour les moments de folies ;-); Ferial, ma chère amie Kabile, merci pour ta gentillesse et les bons moments que nous avons partagé – et les nombreuses discussions sur les plats algériens et tunisiens quand on a faim le soir au labo :p - ; Léa, pour ta gentillesse, il est toujours plaisant de discuter avec toi à propos de tout ; Marine, pour ton bonne humeur et les fous rires à la salle café ; Juan, Rémi, Alice, Adrien, Bruno, Mateus... et pour les nouveaux Kaoutar, Maxime...

Un grand merci à mes amis/es et en particulier à Ahmed qui a fait le déplacement jusqu'à Nancy pour ma soutenance.

Comme la famille c'est sacré, je dédicace ce travail de thèse ainsi que toutes ces années d'étude à mes chers parents : mon père Youssef et ma mère Arbia. Merci pour vos énormes sacrifices, votre soutien, votre présence dans les moments de joie ainsi que dans les moments les plus difficiles. *Vous êtes la lumière de mes yeux, je vous adore Papa et Mama <3.*

Je voudrai adresser un grand merci à mes sœurs Sondes, Sana et Syrine pour leur soutien et encouragements et à mes nièces Adem et Omar.

Enfin, je voudrais exprimer mon amour inconditionnel à la personne qui a été toujours présent pour me remonter le moral, m'encourager, me faire rire, me soutenir, m'aider à gérer le stress et surtout me supporter dans mes différents états. Il s'agit bien évidemment de mon meilleur ami et mon chéri Leith Ghazzai. Merci d'être toujours là quand j'ai besoin de parler, d'être mon pilier sur lequel on peut se reposer dans les moments les plus difficiles, de me pousser à aller de l'avant et à donner le meilleur de moi-même à travers de tes tendres mots et ta bonne humeur permanente. *Tant que tu as réussi à me supporter pendant la rédaction, je pense que tu peux me supporter pendant toute ta vie :p.*

A mon père,

A ma mère,

Table de matières

Introduction générale...	1
Chapitre I - État de l'art	4
1. Introduction	6
2. La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell)	6
2.1. Principe de fonctionnement des PEMFC	6
2.2. Les différents composants d'une cellule élémentaire	9
3. Les membranes sPEEK & Nafion®	18
3.1. Microstructure	19
3.2. Propriétés fonctionnelles	22
3.3. Propriétés mécaniques	28
4. Dégradation de l'assemblage membrane-électrodes	30
4.1. Les couches de diffusion des gaz	30
4.2. Les électrodes	31
4.3. La membrane	36
5. Conclusions	49
6. References	50
Chapitre II - Techniques expérimentales	69
1. Introduction	70
2. Outils de diagnostic <i>in-situ</i>	70
2.1. Courbes de polarisation	70
2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	71
2.3. Courant de perméation	75
2.4. Voltampérométrie cyclique et surface spécifique	77
2.5. Dispositif expérimental	81
3. Outils de diagnostic <i>ex-situ</i>	95
3.2. Caractérisation des propriétés fonctionnelles	95
3.3. Caractérisation chimique	99
4. Conclusion	101
5. Références	103
Chapitre III - Impact des prétraitements des membranes sPEEK sur leurs propriétés physico-chimiques et leurs performances en PEMFC	109
1. Introduction	110

2. Matériels et méthodes	111
2.1. Prétraitements des membranes	111
2.2. Caractérisations électrochimiques.....	113
2.3. Caractérisations physico-chimiques.....	115
3. Résultats.....	115
3.1. Épaisseurs des membranes.....	115
3.2. Performances en pile.....	116
3.3. Coefficient d'auto-diffusion de l'eau.....	121
3.4. Sorption d'eau.....	123
4. Discussion.....	126
5. Conclusion.....	129
6. Références	131
Chapitre IV - Impact des prétraitements sur la durabilité des membranes sPEEK	135
1. Introduction	136
2. Matériels et méthodes	136
2.1. Dégradation chimique <i>ex-situ</i>	136
2.2. Dégradation <i>in-situ</i>	138
3. Résultats.....	142
3.1. Dégradation chimique <i>ex-situ</i>	142
3.2. Dégradation <i>in-situ</i>	147
4. Discussion.....	156
4.1. Impact des prétraitements sur la durabilité des sPEEK	156
4.2. Impact de la surcouche de Nafion®	158
5. Conclusion.....	160
6. Références	162
Chapitre V - sPEEK hybrides	165
1. Introduction	167
2. Fabrication des membranes hybrides	168
2.1. Protocole d'hybridation	168
2.2. Précurseurs sol-gel.....	170
3. Propriétés fonctionnelles des sPEEK hybrides.....	171
3.1. Conductivité protonique et prise en eau.....	171
3.2. Caractérisations électrochimiques.....	172
4. Vieillessement <i>ex-situ</i> et <i>in-situ</i>	181
4.1. Dégradation <i>ex-situ</i>	182

4.2. Dégradation <i>in-situ</i>	186
5. Conclusions	195
6. Références	197
Conclusion générale	200

Introduction générale

Selon l'Agence internationale de l'énergie, les émissions de gaz à effet de serre (GES) ont été multipliées par 145 en moins de 200 ans, provoquant ainsi une augmentation de la température moyenne mondiale d'environ 0,85°C. Le réchauffement climatique est un problème majeur qui ne cesse de s'aggraver. Pour y faire face, la réduction des émissions de CO₂ est le défi principal des décennies à venir. À cette fin, de nombreux accords et lois ont été établis. En 2015, la Commission de l'Union Européenne (UE) a mis en place une Loi de Transition Énergétique pour la Croissance Verte (LTECV) qui introduit La Stratégie Nationale Bas-Carbone (SNBC). Cette stratégie a été révisée en 2019 pour cibler une neutralité carbone à l'horizon 2050, c'est-à-dire une baisse de 55 % des émissions de gaz à effet de serre par rapport à 1990, d'ici 2030 [1,2].

Pour atteindre ces objectifs, l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique est l'une des stratégies mises en place. L'hydrogène est produit grâce à un électrolyseur qui convertit l'énergie électrique en énergie chimique. Il peut être utilisé ensuite pour alimenter des piles à combustible, qui à leur tour convertissent l'énergie chimique en énergie électrique.

Le développement de l'industrie de l'hydrogène repose en grande partie sur la technologie des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) qui présentent un bon rendement électrique (de 50 à 60 % net). Elles peuvent être utilisées dans différents domaines : stationnaires, portables et transports. Cependant, la commercialisation à grande échelle des PEMFC reste limitée à cause de leur coût de fabrication élevé et de leur durabilité insuffisante.

Ces dernières années, de nombreuses études ont été menées pour mieux comprendre les mécanismes de dégradation des PEMFC et identifier leur origine. Elles ont révélé que la dégradation des membranes ionomères est l'un des principaux facteurs limitant la durabilité des PEMFC.

À l'heure actuelle, les ionomères les plus utilisés sont les acides perfluorosulfoniques (PFSA) du fait de leur bonne conductivité protonique, stabilité chimique et résistance mécanique. Cependant, ces membranes sont très chères car leur fabrication repose sur la chimie du fluor, et elles ne résistent pas à des températures de fonctionnement élevées. De nombreux travaux visent à trouver des alternatives, telles que par exemple, les membranes polyaromatiques. Parmi celles-ci, le poly (éther éther cétone) sulfoné (sPEEK) est connu pour ses bonnes stabilités mécaniques et sa tenue à haute température. En revanche, cette membrane souffre d'une faible stabilité chimique.

Le projet ANR Multistable se déroule dans ce contexte de l'amélioration de la stabilité chimique des membranes sPEEK. Il regroupe les trois laboratoires suivants :

- ◇ Systèmes Moléculaires et nanoMatériaux pour l'Énergie et la Santé (SyMMES), UMR 5819, Grenoble.
- ◇ Laboratoire Énergies & Mécanique Théorique et Appliquée (LEMETA), UMR 7563, Nancy.

- ◇ Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux (CP2M), anciennement C2P2, UMR 5265, Lyon.
- ◇ Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP), UMR CNRS 5223, Lyon.

Ainsi que l'entreprise AXANE.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre de ce projet ANR Multistable. L'objectif de cette thèse est d'améliorer les propriétés fonctionnelles ainsi que la stabilité chimique et la durabilité en pile des membrane sPEEK commerciales pour qu'elles soient comparables ou même meilleures que celles des membranes Nafion®. Pour ce faire, trois principales études ont été réalisées, qui concernent :

- ◇ L'impact des prétraitements des membranes sPEEK sur leurs propriétés fonctionnelles et sur les performances en pile.
- ◇ L'influence des prétraitements des membranes sPEEK sur leur stabilité chimique et leur durabilité en pile.
- ◇ L'impact de l'hybridation des membranes sPEEK sur leur performance et durabilité en pile.

Le Chapitre I de ce document présente les différents composants des PEMFC, leur structure, leurs propriétés fonctionnelles, ainsi que les principales causes de leur dégradation.

Le Chapitre II est consacré à la description des différentes techniques de caractérisation électrochimiques et physico-chimiques utilisées.

Le Chapitre III décrit l'impact des prétraitements des membranes sPEEK sur leurs propriétés fonctionnelles : conductivité protonique, sorption d'eau, auto-diffusion d'eau et leurs performances en pile.

Ensuite, la stabilité chimique et la durabilité en pile de ces membranes ont été évaluées via deux approches : *ex-situ* pour générer des contraintes chimiques seules et *in-situ* pour se rapprocher des conditions de fonctionnement réelles et appliquer des contraintes chimiques et mécaniques couplées. Les méthodes développées et les résultats associés sont détaillés dans le Chapitre IV.

Enfin, le Chapitre V présente l'autre stratégie choisie pour améliorer davantage la stabilité chimique et mécanique des membranes sPEEK : l'hybridation par la méthode sol-gel.

Références

- [1] Stratégie Nationale Bas-Carbone (SNBC), Ministères Écologie Énerg. Territ. (2022). <https://www.ecologie.gouv.fr/strategie-nationale-bas-carbone-snbc>.
- [2] Pacte vert et paquet climat : l'UE vise la neutralité carbone dès 2050, Vie-Publique.fr. (2021). <https://www.vie-publique.fr/eclairage/272297-pacte-vert-et-paquet-climat-lue-vise-la-neutralite-carbone-des-2050>.

Chapitre I - État de l’art

Sommaire

Chapitre I - État de l’art	4
1. Introduction.....	6
2. La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell)	6
2.1. Principe de fonctionnement des PEMFC.....	6
2.2. Les différents composants d’une cellule élémentaire	9
2.2.1. Les plaques bipolaires	10
2.2.2. Les couches de diffusion des gaz et les couches microporeuses.....	10
2.2.3. Les électrodes.....	11
2.2.3.2. Le catalyseur	12
2.2.3.3. Le support carboné.....	12
2.2.3.4. Le liant ionomère	13
2.2.4. La membrane.....	14
2.2.5. Fabrication des assemblages membranes-électrodes.....	17
3. Les membranes sPEEK & Nafion®	18
3.1. Microstructure	19
3.1.1. Acides perfluorosulfonés à chaîne latérale longue : Nafion®	19
3.1.2. Poly (éther éther cétone) sulfoné.....	21
3.2. Propriétés fonctionnelles	22
3.2.1. Sorption d’eau	22
3.2.2. Propriétés de transport d’eau et de proton.....	25
3.2.2.1. Transport d’eau	25
3.2.2.2. Transport de protons	26
3.3. Propriétés mécaniques	28
4. Dégradation de l’assemblage membrane-électrodes.....	30
4.1. Les couches de diffusion des gaz	30
4.2. Les électrodes	31
4.2.1. Dégradation du catalyseur.....	32
4.2.2. Le support carboné.....	33
4.2.3. Le liant ionomère	34
4.3. La membrane	36
4.3.1. Dégradation mécanique.....	36
4.3.2. Dégradation chimique	38
4.3.2.1. Formation de H ₂ O ₂ dans la pile.....	38
4.3.2.2. Acides perfluorosulfonés à chaîne latérale longue : Nafion®	40
4.3.2.3. Poly (éther éther cétone) sulfoné	42
4.3.3. Dégradation couplée : chimique et mécanique.....	44

4.3.4. Tests de dégradation accélérées <i>in-situ</i>	46
5. Conclusions	49
6. References	50

1. Introduction

Le premier chapitre vise à présenter une synthèse globale des travaux de la littérature réalisés sur les différents composants des PEMFC et plus particulièrement la membrane. Une bonne connaissance de la structure et les propriétés fonctionnelles de chaque composant est nécessaire pour bien comprendre les mécanismes de dégradation.

Cette étude bibliographique est structurée en trois parties :

- La première partie est consacrée à la présentation du principe de fonctionnement des PEMFC et à la description de ces différents composants.
- La deuxième partie détaillera : la structure, la morphologie et les propriétés fonctionnelles des membranes sPEEK et Nafion®.
- La dernière partie montrera dans un premier temps la dégradation des différents composants des PEMFC. Ensuite, une étude approfondie de la littérature sur les mécanismes de dégradation chimiques et mécaniques des deux membranes sPEEK et Nafion® sera présentée.

2. La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

2.1. Principe de fonctionnement des PEMFC

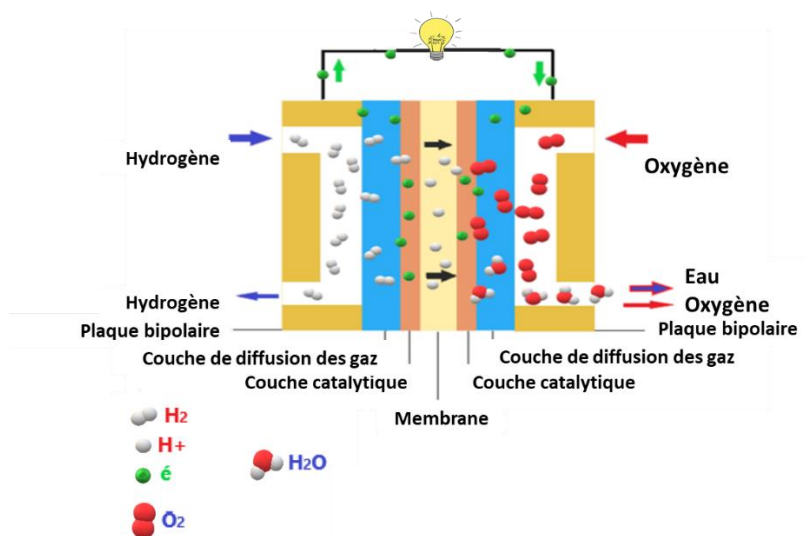
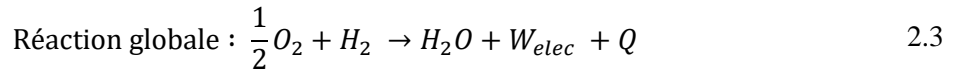
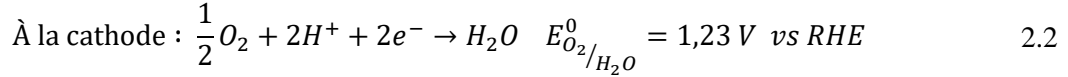
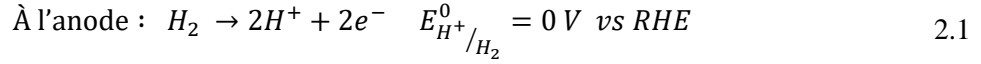


Figure I.1: Principe de fonctionnement d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

La PEMFC est constituée d'un assemblage de cellules élémentaires qui génèrent de l'électricité grâce à des réactions d'oxydo-réduction. Ces cellules élémentaires sont composées de deux plaques bipolaires qui entourent l'assemblage membrane-électrodes (AME). Celui-ci comprend deux couches de diffusion des gaz (Gas Diffusion Layer : GDL), deux électrodes où se produisent les réactions d'oxydation et de réduction, et une membrane ionomère qui joue le rôle d'électrolyte. La PEMFC est alimentée en hydrogène à l'anode et en oxygène à la cathode. À l'anode, la réaction d'oxydation de l'hydrogène génère des électrons et des protons. Les

protons sont transportés par la membrane pour permettre la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode (c.f **Figure I.1**). Tandis que les électrons circulent dans un circuit électrique externe reliant les deux électrodes [1,2].

Les réactions électrochimiques qui se produisent au sein de la cellule sont :



Dans les conditions standards de température et de pression, le potentiel à l'équilibre de la réaction peut être exprimé en fonction des concentrations des réactifs par l'**équation de Nernst** :

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{O_2}^{1/2} a_{H_2O}}{a_{H_2O}} \right) = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln (P_{O_2}^{1/2} P_{H_2O}) \quad 2.4$$

Où E^0 est la tension de cellule réversible dans les conditions standards ($T = 25^\circ\text{C}$ et $p = 1$ bar), R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T est la température, F est la constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}) et a_i l'activité des espèces i . Les gaz sont généralement considérés comme parfaits, si bien que leur activité peut être calculée à partir de la pression partielle P_i . Pour l'eau en phase liquide, l'activité a_{H_2O} est égale à 1.

Dans les conditions standards et à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire lorsque la pile ne produit pas de courant, on a :

$$E = E^0 = 1,23 \text{ V} \quad 2.5$$

C'est pourquoi E^0 est aussi appelée tension réversible en circuit ouvert (Open Circuit Voltage OCV).

Le rendement électrique réversible η_{rev} d'une PEMFC correspond au rapport entre le travail électrique maximale et la quantité d'énergie convertie par la réaction chimique. Ce rendement est de 0,98 en prenant en considération le pouvoir calorifique inférieur (PCI) et de 0,83 en considérant le pouvoir calorifique supérieur (PCS). Notons que la différence entre le pouvoir calorifique supérieur et inférieur correspond à la chaleur latente de vaporisation d'eau.

En réalité, la tension de la cellule est inférieure à la tension réversible en circuit ouvert donnée par la **relation de Nernst**, y compris lorsque la pile ne produit pas de courant : l'OCV d'une PEMFC est en effet d'environ 1 V, ce qui est très inférieur que $E^0 = 1,23 \text{ V}$. Ceci peut être expliqué par plusieurs phénomènes tels que :

- ◇ Le passage de l’hydrogène à travers la membrane de l’anode vers la cathode où il va réagir avec l’oxygène réduisant ainsi le potentiel de la cathode [3,4].
- ◇ Les réactions parasites telles que l’oxydation du platine [4] et du carbone [5].
- ◇ La présence éventuelle d’impuretés telles que le monoxyde de carbone.

Par ailleurs, lorsque la pile fonctionne, on observe des pertes supplémentaires qui sont attribuées principalement à :

- ◇ L’activation des demi-réactions électrochimiques η_{act} .
- ◇ La résistance ohmique η_{ohm} .
- ◇ La limitation du transport de la matière η_{conc} .

Ces pertes sont à l’origine de la forme de la courbe de polarisation des PEMFC (c.f **Figure I.2**), qui présente la variation de la tension en fonction de la densité de courant.

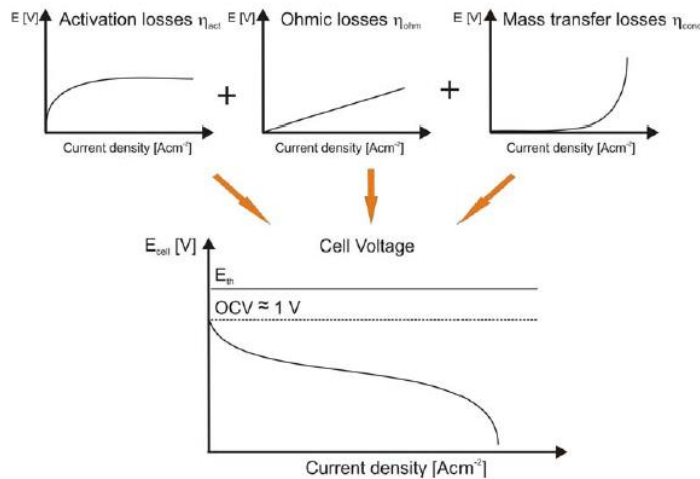


Figure I.2 : Courbe de polarisation d’une pile à combustible à membrane échangeuse de protons ainsi que les principaux facteurs contribuant à la perte des performances [6].

À faible densité de courant, ainsi qu’aux densités de courant habituelles de fonctionnement d’une PEMFC (entre 1 et 2 A/cm²), les pertes de tension sont dues principalement à l’énergie nécessaire à l’activation des réactions électrochimiques η_{act} . Etant donné que la cinétique de la réduction de l’oxygène est plus lente que l’oxydation de l’hydrogène, ces pertes sont attribuées essentiellement à la réduction d’oxygène.

À des densités de courants intermédiaires, la chute linéaire de tension en fonction de la densité de courant est attribuée à la résistance au transport des charges dans les différents composants de la cellule ainsi que leurs interfaces : elle est principalement liée à la conduction protonique dans la membrane. Si les pertes d’activation restent les plus importantes, elles n’évoluent plus que très peu en fonction de la densité de courant ; c’est pour cela que la courbe de polarisation prend cette forme linéaire. On modélise les pertes résistives par la loi d’ohm :

$$\eta_{ohm} = R \times i \quad 2.6$$

Où R est la résistance ohmique totale de la pile à combustible et i est la densité de courant. L’équation 2.6 est très simple, mais il est assez difficile de modéliser précisément la valeur de R ainsi que son évolution en fonction des conditions de fonctionnement.

À forte densité de courant, la consommation des gaz par les réactions électrochimiques réduit leur concentration dans les canaux de diffusion des gaz de la plaque bipolaire, la couche de diffusion et les électrodes : cet appauvrissement des réactifs dégrade alors fortement les performances. Ces pertes sont beaucoup plus importantes avec la production de l’eau à la cathode : la présence de l’eau dans les couches de diffusion des gaz et la couche active réduit le volume disponible pour la diffusion des gaz. Ces pertes de tensions sont appelées des pertes de transferts de masse/concentration η_{conc} .

La tension de la cellule peut donc s’exprimer de la manière suivante :

$$E = E^0 - (\eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc}) \quad 2.7$$

Afin d’augmenter la tension produite, les cellules élémentaires sont placées en série pour constituer une pile à combustible qu’on appelle *stack* (c.f **Figure I.1**). La puissance des PEMFC varie entre 1 watt et plusieurs megawatts, selon le nombre et la taille des cellules élémentaires qui ont été assemblées.

Nous allons présenter dans cette partie les différents composants d’une pile à combustible ainsi que leurs fonctionnalités.

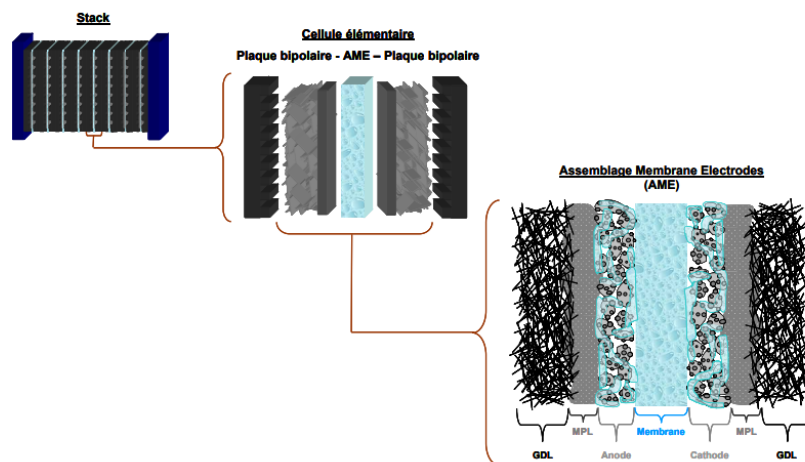


Figure I.3 : Représentation schématique de la cellule élémentaire au stack [7].

2.2. Les différents composants d’une cellule élémentaire

Comme il a été présenté dans la partie 2.1, une cellule élémentaire d’une pile à combustible est constituée d’un assemblage membrane-électrodes (membrane, GDL et électrodes) entouré de deux plaques bipolaires. Chaque composant de la cellule doit répondre à certaines caractéristiques et fonctionnalités bien déterminées.

Dans la suite, l’expression assemblage membrane-électrode (AME) sera utilisée pour désigner l’ensemble membrane, électrodes, et GDL.

2.2.1. Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires assurent grâce à leur propriétés mécaniques, géométriques et chimiques plusieurs fonctions. Elles doivent permettre : d’assurer la stabilité mécanique de l’ensemble de la pile, de collecter le courant et de le transporter entre les cellules élémentaires, de réguler la température, de distribuer de manière homogène les gaz dans l’assemblage membrane-électrodes et d’évacuer les produits et les gaz en excès [8,9].

Pour assurer ces fonctionnalités, les matériaux utilisés doivent posséder une bonne conductivité électronique et thermique, une bonne résistance à la corrosion, une bonne stabilité chimique et mécanique et une très faible perméabilité aux gaz [9].

Actuellement, les matériaux utilisés pour les plaques bipolaires peuvent être divisés en trois groupes : graphite, acier inoxydable avec traitement de surface et composite (carbone-polymère, métal-polymère) [8–10]. Ces matériaux doivent non seulement répondre aux exigences citées précédemment mais aussi être les moins chers possible.

En plus de la nature des matériaux, les plaques bipolaires se différencient par l’architecture de leurs canaux. En effet, leur géométrie influe sur la distribution uniforme des réactifs ainsi que sur la gestion de l’eau [8,11]. Parmi les configurations les plus couramment utilisées, on peut citer : les canaux en serpentins, parallèles et interconnectés (c.f **Figure I.4**) [12,13]. Néanmoins, plusieurs travaux ont montré que la configuration en serpentins donne les meilleures performances en pile [11,14–16].

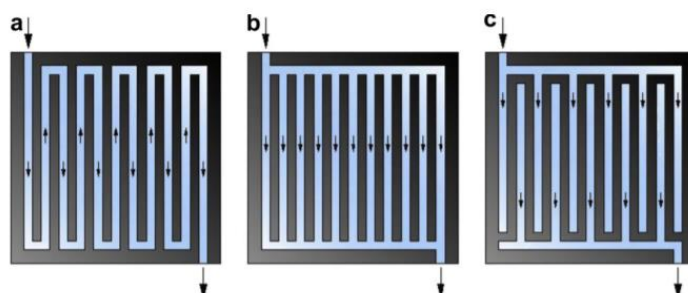


Figure I.4 : Les trois architectures des canaux les plus utilisés pour PEMFC, (Gauche) serpentins (Milieu) parallèle (Droite) interconnectés [13].

2.2.2. Les couches de diffusion des gaz et les couches microporeuses

Les couches de diffusion des gaz (Gas diffusion layers : GDL) sont des couches poreuses présentes entre les plaques bipolaires et les électrodes. La taille des pores est de l’ordre de 10 à 30 μm [17]. Elles assurent de multiples fonctions [18,19] :

- ◇ Le transport des gaz de la plaque bipolaire vers la couche active.
- ◇ La répartition homogène des réactifs.
- ◇ La conduction électronique et thermique entre les électrodes et les plaques bipolaires.
- ◇ L’évacuation de l’eau produite au cours de la réaction chimique dans les canaux de distribution.

◇ La tenue mécanique de l’assemblage membrane-électrodes.

Les couches de diffusion des gaz sont réalisées à partir de fibres de carbones sous forme de papier de carbone ou de tissu de carbone (c.f **Figure I.5**) [18]. Wang, Y et al. [18] ont montré qu’en conditions humides le tissu de carbone qui possède une faible tortuosité permet une meilleure gestion de l’eau. Néanmoins, pour ces auteurs, en condition sèche le papier de carbone donne des meilleures performances grâce à sa structure tortueuse qui permet de garder une quantité d’eau, réduisant ainsi les pertes ohmiques. En outre, Park, S et al. [20] ont démontré que le papier de carbone donne des meilleures performances en pile, sous air et hydrogène.

Les couches de diffusion sont souvent enduites de PTFE (polytétrafluoroéthylène) afin d’augmenter leur hydrophobicité facilitant ainsi l’évacuation de l’eau [19,21].

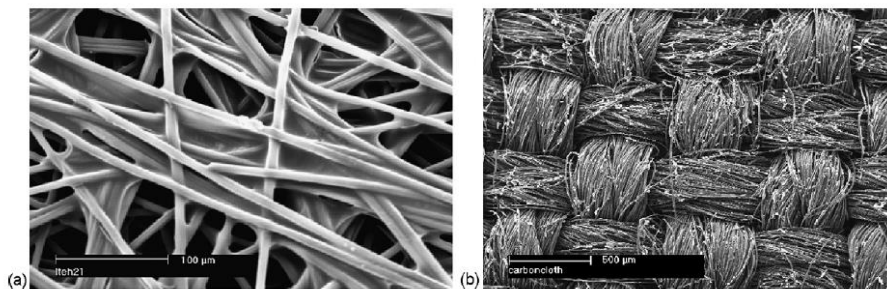


Figure I.5 : Microscopie électronique à balayage de papier de carbone (Gauche) tissu de carbone (Droite) [18].

En plus de ce traitement hydrophobe, une couche microporeuse (microporous layer : MPL) est déposée sur la GDL du côté de l’électrode. Elle est constituée d’un mélange de grains de carbone et d’un agent hydrophobe (de nouveau du PTFE, le plus souvent). Cette couche plus hydrophobe que la GDL est constituée de pores de 0,1 à 0,5 µm [17] va permettre d’empêcher le retour vers l’électrode de l’eau liquide ayant tendance à condenser dans les canaux [22–24]. Cette amélioration de la gestion de l’eau par la couche microporeuse augmente considérablement les performances de la pile [24].

2.2.3. Les électrodes

Les électrodes (couche catalytique ou couche active) sont placées entre la couche de diffusion/couche microporeuse et la membrane. Elles sont le siège des réactions électrochimiques : oxydation de l’hydrogène à l’anode et réduction d’oxygène à la cathode.

Ces réactions électrochimiques se déroulent dans une zone spécifique appelée « zone de triple contact » où le conducteur électronique, le catalyseur et le conducteur protonique sont présents en même point. La **Figure I.6** montre de manière schématique ce mécanisme.

Notons que le principe du point triple n’est qu’un point de vue conceptuel : en pratique, il ne peut pas exister, la surface d’un point étant nulle, cela correspondrait à des densités de flux de matière l’infinies.

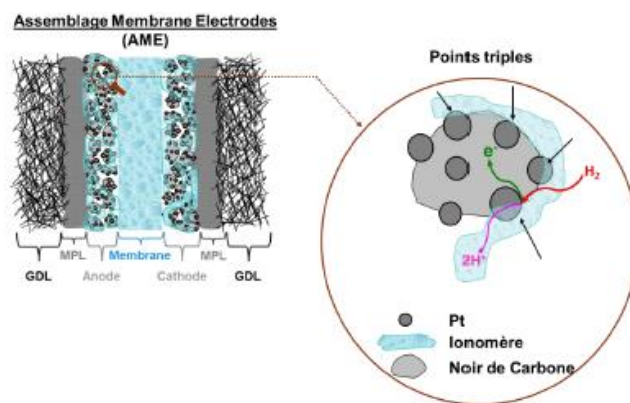


Figure I.6 : Représentation schématique de « point de triple contact » à l’anode [7].

Afin d’assurer un fonctionnement optimal de la pile, les électrodes doivent répondre à certaines fonctions :

- ◇ Conduction protonique et électronique.
- ◇ Diffusion des réactifs et évacuation des produits de la réaction électrochimique.
- ◇ Support de catalyseur de la réaction.

Ces fonctions sont assurées grâce à la structure complexe des électrodes. Généralement, l’électrode est constituée d’un catalyseur, qui permet d’accélérer les réactions électrochimiques, supporté sur des poudres de carbones, ainsi que d’un liant ionomère tel que le Nafion[®] [25], qui assure également le transport des protons.

2.2.3.2. Le catalyseur

Le catalyseur couramment utilisé en PEMFC est le platine (Pt) dû à sa bonne activité catalytique qui permet une force d’interaction optimale avec l’oxygène [26–28]. Néanmoins, ce métal étant très onéreux de très nombreuses études ont été entreprises afin de développer des nouveaux catalyseurs moins chers et plus durables. On peut citer par exemple :

- ◇ Les catalyseurs à base d’alliage de Pt avec d’autres métaux tels que le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le cobalt (Co) ou le ruthénium (Ru) [25,26,28].
- ◇ Les catalyseurs à base des métaux moins nobles (comme le cobalt [29]) ou des organométalliques (TiO₂ [30] ZrO_{2-x} [31,32], Co₃O_{4-x}, Nb₂O_{5-x} [26]).

2.2.3.3. Le support carboné

Les particules de platine ont une faible surface spécifique ce qui nécessite l’ajout d’un support carboné conducteur afin de disperser les particules de platine et d’augmenter par conséquent leur surface spécifique. Il existe trois catégories de support de catalyseur [27,33]:

- ◇ Supports carbonés tels que le graphite, le graphène, les nanotubes de carbones (CNTs) et le diamant.
- ◇ Supports carbonés dopés par un hétéroatome (tels que l’azote, le soufre et le bore).
- ◇ Supports non carbonés tels que le carbure de silicium (SiC), le dioxyde de titane (TiO₂).

Actuellement, le support le plus utilisé est la poudre de carbone grâce à son faible coût, sa grande disponibilité, sa grande surface spécifique et sa conductivité élevée [27].

2.2.3.4. Le liant ionomère

Le liant ionomère présent dans les électrodes joue essentiellement deux rôles :

- ◇ Il permet le transport des protons de l'anode vers la membrane et ensuite de la membrane vers la cathode [34].
- ◇ Il agit comme un liant afin d'assurer d'une part la cohésion des électrodes (Pt et support carboné) et d'autre part la tenue mécanique des électrodes sur la membrane [35] tout en minimisant les résistances électriques interfaciales entre celles-ci.

La présence du liant ionomère est importante dans l'électrode. Cependant, l'introduction d'une quantité très élevée pourrait dégrader les performances en pile en bloquant les pores des électrodes, ce qui perturbe les flux des réactifs. D'autre part, une quantité très faible de liant ionomère impacte négativement la conduction protonique vers la membrane [36–39] (c.f. **Figure I.7**). Par conséquent, il existe un taux de chargement optimal permettant d'avoir à la fois une bonne conduction protonique et électronique ainsi qu'une bonne diffusion des gaz. Le taux de chargement optimal a été estimé entre 25 et 35 % en masse à la cathode et 30 % en masse à l'anode [35,37,40,41].

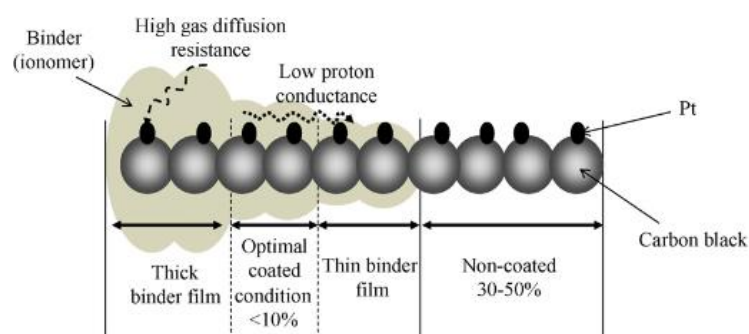


Figure I.7 : Présentation schématique de l'influence de l'épaisseur de liant ionomère sur le transport des protons dans l'électrode [39].

Les liants ionomères utilisés dans les PEMFC peuvent être classés en deux groupes :

- ◇ Les liants ionomères acides perfluorosulfoniques (PFSA) [38]

Ces liants ionomères sont les plus couramment utilisés en PEMFC. Ils sont classés en plusieurs familles selon la longueur de leur chaîne latérale :

- Les acides perfluorosulfonés à chaîne latérale longue (PFSA – LSC pour PerFluoroSulfonic Acid – Long Side Chain), commercialisés par Chemours sous l'appellation de Nafion®.
- Les acides perfluorosulfonés à chaîne latérale courte (PFSA – SSC pour PerFluoroSulfonic Acid – Short Side Chain). Ces liants ionomères ont été introduits par Solvay sous l'appellation "Aquivion®", afin d'améliorer les performances en pile. Ils se caractérisent par une chaîne latérale plus courte que le Nafion® [42].

- Les acides perfluorosulfonés à chaîne latérale intermédiaire (PFSA – MSC pour PerFluoroSulfonic Acid – Medium Side Chain). Ces ionomères ont été introduits par la société 3M (Minnesota Mining and Manufacturing).

- ◇ Les ionomères hydrocarbonés

D’autre part, avec le développement des nouvelles membranes hydrocarbonées pour les piles à combustibles, des ionomères alternatifs au PFSA ont été développés également pour résoudre les problématiques d’adhésion entre les membranes polyaromatiques et les électrodes contenant du PFSA (c.f. Chapitre II). Parmi ces ionomères on peut citer : le poly (éther éther cétone) sulfoné (sPEEK) [43,44] et le poly (arylène éther sulfone) sulfoné (SPAES) [45].

Cependant, bien que l’utilisation de ces ionomères dans l’électrode améliore l’adhésion avec les membranes hydrocarbonées, il a été montré que leur faible perméabilité à l’oxygène dégrade les performances en pile [46,47].

2.2.4. La membrane

La membrane constitue le cœur de la pile à combustible et joue le rôle d’électrolyte. Par ailleurs, elle doit répondre à plusieurs caractéristiques [48,49] :

- ◇ Permettre le transport protonique.
- ◇ Être un bon isolant électronique afin d’éviter les courts circuits électriques.
- ◇ Avoir une faible perméabilité aux gaz.
- ◇ Posséder une bonne stabilité chimique et mécanique afin de résister aux attaques chimiques ainsi qu’aux éventuelles dégradations mécaniques, ceci pour avoir une durée de fonctionnement suffisante avant rupture.

Outre ces multiples propriétés, souvent antagonistes, les membranes doivent avoir un faible coût de production afin de répondre aux besoins des applications visées.

De nombreuses familles de membranes peuvent être utilisées en PEMFC, elles ont été classifiées par Smitha et al. [48] en cinq catégories, comme présenté sur la **Figure I.8**.

Parmi ces différentes familles des membranes, les électrolytes ionomère acide perfluorosulfonique (PFSA) de type Nafion[®] sont les plus couramment utilisés dans les PEMFC, du fait de leur remarquable conductivité protonique, qui peut atteindre 0,07 - 0,08 S/cm lorsqu’elles sont bien hydratées (en conditions aqueuses par exemple) et à température ambiante, de leur stabilité chimique importante, ainsi que de leur stabilité mécanique [50–52].

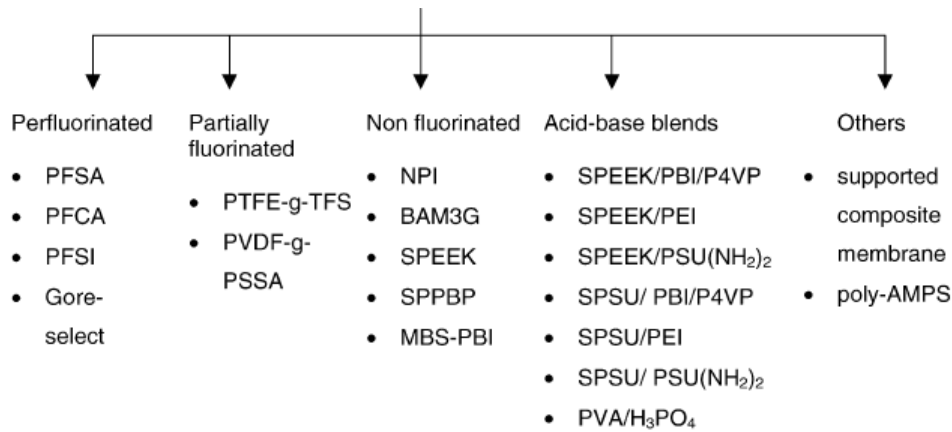


Figure I.8 : Les différents types de membranes [48].

La structure chimique des ionomères PFSA est composée d’un squelette fluoré très hydrophobe avec des longues chaînes latérales perfluorées se terminant par des groupements d’acide sulfonique très hydrophiles. Le domaine hydrophile est responsable du transport des protons et de l’eau, alors que le squelette polymère offre une bonne propriété mécanique aux membranes Nafion®.

Comme décrit dans la section précédente 2.2.3.4. , les ionomères PFSA sont classés selon la longueur de leur chaîne latérale, le Nafion® est le premier ionomère perfluorosulfoné qui ait été développé : il a été produit au début des années 60 par DuPont. Plus tard, Dow Chemicals ont développé un nouveau ionomère perfluorosulfoné très similaire au Nafion®, mais avec des chaînes latérales beaucoup plus courtes. Cet ionomère est maintenant produit et distribué par Solvay Solexis sous le nom commercial Aquivion™ (Hyflon® est l’ancienne appellation). Récemment, la société 3M (Minnesota Mining and Manufacturing) a commercialisé un nouveau ionomère perfluoré, qui possède une chaîne latérale d’une longueur intermédiaire entre le Nafion® et l’Aquivion™ (c.f **Figure I.9**) [48,49,53].

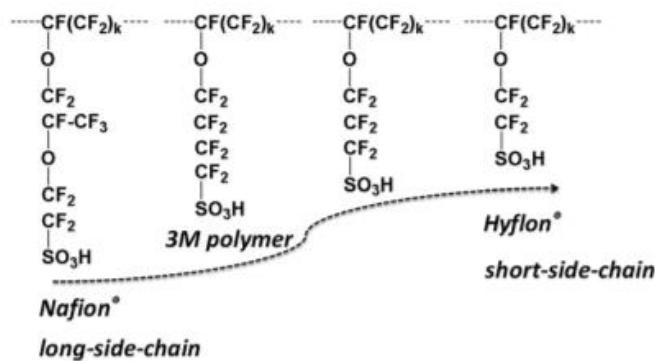


Figure I.9 : La structure chimique des membranes Nafion®, 3M polymer et Aquivion™ (Hyflon® est l’ancienne appellation) [49].

En complément, plusieurs équipes de recherche ont envisagé de modifier les membranes PFSA afin d’améliorer leur tenue mécanique et d’augmenter leur conductivité, par exemple [48,54,55] :

- ◇ En les renforçant avec des polymères PTFE : PFSA/PTFE et parfois par l’incorporation d’un troisième composant dans les membranes PFSA renforcées tel que le nanosilicate hygroscopique ou des nanoparticules (par exemple de ZrP [55]).
- ◇ Ajout des groupements acides sur la chaîne latérale tels que l’acide perfluoroimide sulfoné (PFIA) [56].
- ◇ Réticulation des membranes perfluorosulfonées [57].
- ◇ Développement des membranes composites organique-inorganique telles que les composites Nafion®/PTFE/Zirconium phosphate ($Zr(HPO_4)_2$), Nafion®/TiO₂ et Nafion®/SiO₂ [54].

Malgré les modifications apportées sur les ionomères PFSA, leur coût élevé ainsi que leurs pertes de performances aux températures supérieures à 100°C restent des inconvénients majeurs. C’est pourquoi de nombreux travaux se sont orientés vers la recherche d’alternatives aux ionomères PFSA, dont certains à base de polymères hydrocarbonés, tels que le poly(éther éther cétone) sulfoné (sPEEK), le polybenzimidazole sulfoné, le polysulfone sulfoné, le polyphosphazène sulfoné [58,59] et récemment des membranes à base de copolymères et d’oligomères de polyphénylène sulfoné [60–63].

Plus spécifiquement, les membranes sPEEK offrent d’excellentes propriétés mécaniques et une conductivité protonique qui varie entre $2,2 \times 10^{-2}$ - $1,1 \times 10^{-1}$ S cm⁻¹ pour des degrés de sulfonation compris entre 0,69 et 0,96 [64–66]. Ces membranes ainsi que le poly(arylène éther cétones) sulfoné sont les plus étudiées grâce à leur disponibilité commerciale. En effet, plusieurs travaux ont montré que le sPEEK, dans certains cas donne des conductivités protoniques comparables (ou parfois supérieures) à celles du Nafion® ainsi que des stabilités thermiques et mécaniques plus élevées [58]. Bauer et al. [67] ont montré également que le sPEEK peut donner des performances en pile comparables à celles du Nafion® 115 avec l’avantage de fonctionnement à des température au-dessus de 120°C [68]. Ces avantages font que le sPEEK pourrait être un candidat potentiel pour remplacer le Nafion® notamment pour les applications à haute température.

Ces propriétés intéressantes du sPEEK viennent de sa structure chimique composée de polymère aromatique, avec une succession d’unités sulfonées et non sulfonées séparées par des fonctions éther et cétone (c.f **Figure I.10**).

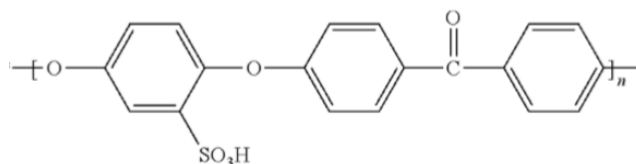


Figure I.10 : Poly (éther éther cétone) sulfoné.

Toutefois, ces membranes souffrent d’une faible stabilité chimique due à leur sensibilité aux attaques radicalaires [69–72]. Afin de résoudre ce problème, plusieurs stratégies - récapitulées et discutées dans [66,73] - ont été explorées. La plupart des approches visent à concevoir des

membranes composites qui permettent des améliorations au niveau des propriétés physico-chimique des membranes sPEEK (conductivité protonique, prise en eau, capacité d'échange protonique) ainsi qu'au niveau de leurs stabilité thermique et dimensionnelle [66]. Parmi ces approches on peut citer les exemples suivants [66,68,73–76] :

- **Fabrication de composites polymère-polymère**

- ◇ Mélange de sPEEK avec d'autres types de polymères : SPEEK/PES-C (phenolphthalein poly(ether sulfone)), SPEEK/SPES-C (phenolphthalein poly(ether sulfone)), SPPEEK (poly (phthalazinone ether sulfone ketone) sulfoné/SPEEK, sPEEK/PTFE, sPEEK/PA (polyamide) et sPEEK/PEI (poly(etherimide)) [74].
- ◇ Réticulation des membranes sPEEK avec d'autres polymères tels que le polyester acrylate, le triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA), le 2-(2-Ethoxyethoxy)ethyl acrylate (EOEOA), le 1,6-bis (4- vinylphenyl) hexane (BVPH), le polybenzimidazole (PBI) et le polysulfone sulfoné (PSU) [74].
- ◇ Fabrication de réseaux de polymères semi-interpénétrés (semi-IPN) tels que le réseau contenant l'hexane fluoré et le SPEEK linéaire (L SPEEK).

- **Fabrication de composites organique-inorganique**

- ◇ Ajout d'additifs inorganiques tels que : dioxyde de silicium (SiO_2) [75], silice acide sulfurique (SSA), oxyde d'étain superacide (SSnO_2), argile, nanotube de carbone (CNTs), phosphate d'aluminium (AlPO_4).
- ◇ Préparation des membranes hybrides sPEEK–zirconium phosphate et sPEEK–étain phosphate [75–77].
- ◇ Ajout d'additifs stabilisants par la méthode sol-gel tels que le (3-mercaptopropyl) triméthoxysilane (MPTMS) [78].

2.2.5. Fabrication des assemblages membranes-électrodes

Les deux méthodes de fabrication d'assemblage membrane-électrodes les plus utilisées sont [79] : CCM (Catalyst coated membrane) et CCB (Catalyst Coated Backing). Suivant le procédé de fabrication, l'électrode peut être soit :

- ◇ Déposée directement sur la membrane (CCM : Catalyst coated membrane) que ce soit par la technique « spray coating » qui consiste à déposer directement l'électrode sur la membrane ou bien par la méthode « decal tranfer » qui utilise une feuille polymère (généralement le Teflon) sur laquelle l'électrode est formée, ensuite transférée sur la surface de la membrane par pressage à chaud.
- ◇ Déposée sur la couche de diffusion : CCB (Catalyst Coated Backing).

Il a été montré que les CCM donnent des meilleures performances en pile que les CCB. En effet, la surface spécifique est plus élevée et les résistances de contact et de transfert de charge sont inférieures dans le cas des CCM. Ainsi, les CCM offrent une meilleure adhésion entre la membrane et l'électrode (c.f **Figure I.11**) [79,80].

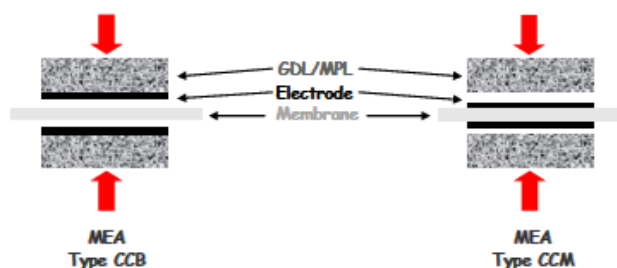


Figure I.11 : Représentation schématique des deux procédés d’assemblage membrane-électrodes par CCB et CCM [7].

Dans la partie 2 nous avons présenté les différents composants d’une pile à combustible ainsi que leurs rôles et leurs propriétés. La **Figure I.12** résume les propriétés et les matériaux typiques de chaque composant de la pile [81].

Dans la partie suivante, nous focaliserons l’étude de l’état de l’art sur la structure et les propriétés des membranes des PEMFC et plus particulièrement le sPEEK. Ainsi, une comparaison avec le Nafion® va être présentée.

	Thickness	Density (g/cm ³)	Typical materials
Polymer electrolyte membrane (PEM)	0.01–0.1 mm	~2	Nafion®
Catalyst layer (CL)	100 nm–0.05 mm	~0.4	Carbon-supported catalyst and ionomer porous composite
Gas diffusion layer (GDL)	0.1–0.4 mm	0.3–0.5*	Carbon fiber-based porous paper
Microporous layer (MPL)	~0.05 mm	0.3–0.5*	Carbon black and PTFE binder
Bipolar plate (BP)	0.3–2 mm	1.7–8**	Carbon-based composites or metals

* Estimate based on graphite carbon density and component porosity.
 ** Estimate based on graphite and stainless steel densities.

Figure I.12 : Les matériaux typiques utilisés dans un « stack » [81].

3. Les membranes sPEEK & Nafion®

Afin d’assurer un fonctionnement optimal des PEMFC les membranes doivent garantir le transport des protons et l’isolation électronique tout en assurant une bonne stabilité chimique et mécanique. Ces propriétés dépendent fortement de la microstructure chimique des membranes. Comme indiqué dans la partie précédente, le sPEEK est constitué d’un squelette aromatique sur lequel sont greffés directement les sites sulfoniques. Alors que le Nafion® est constitué d’un squelette fluorocarboné avec des chaînes pendantes perfluorées contenant un groupement sulfonique à leur extrémité. Cette différence de structure chimique a un impact sur les propriétés des membranes. Contrairement au sPEEK, la microstructure de Nafion® a été largement étudiée. Le premier chapitre de la thèse de Mylène Robert [82] résume les recherches actuelles sur la morphologie et les différents propriétés et caractéristiques des membranes PFSA. Dans cette section nous allons nous intéresser à la morphologie et la microstructure de ces deux membranes et plus particulièrement du sPEEK. L’influence de sa structure chimique sur la sorption et l’auto-diffusion d’eau ainsi que sur la conductivité protonique et les propriétés mécaniques est présentée.

3.1. Microstructure

3.1.1. Acides perfluorosulfonés à chaîne latérale longue : Nafion®

La microstructure du Nafion® a été largement étudiée par plusieurs techniques d'analyse telles que la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS), la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS), la microscopie électronique à transmission (MET), la microscopie à force atomique (AFM) ainsi que la résonance magnétique nucléaire (RMN). Plusieurs modèles ont été proposés et on présente ici ceux qui sont les plus utilisés.

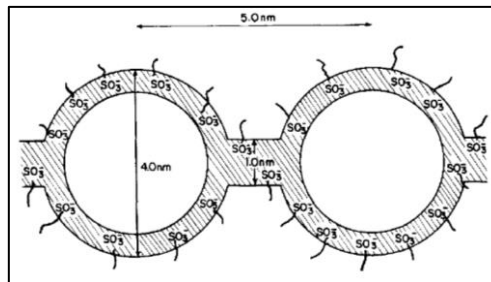


Figure I.13 : Modèle des clusters ioniques proposé par Gierke et al. [83].

Le premier modèle a été proposé dans les années 80 par Gierke et al. [83,84]. Les auteurs ont décrit la membrane comme un réseau de clusters ioniques dispersés dans une matrice hydrophobe de PTFE. À haute teneur en eau, ces clusters ioniques sont reliés entre eux par des canaux, ce qui permet la conduction protonique (c.f **Figure I.13**).

Plus tard, Gebel et al. [85] ont proposé un modèle basé sur la formation d'agrégats de polymères hydrophobes allongés, plongés dans un domaine hydrophile : ils ont étudié l'évolution de la structure chimique du polymère de l'état sec à l'état hydraté par SAXS. Ils ont mis en évidence une inversion de structure de polymère pour une fraction volumique d'eau de 50%. Comme illustré sur la **Figure I.14**, à basse teneur en eau la structure de membrane correspond à des clusters entourés par la matrice hydrophobe alors que à haute teneur en eau, on a un réseau de tige de polymère.

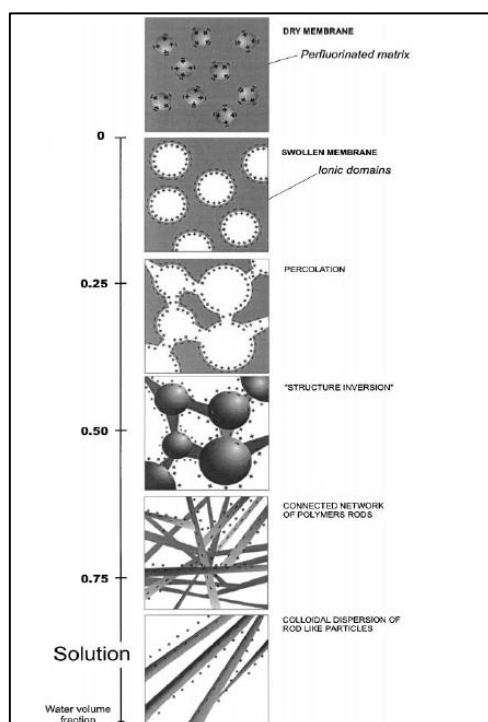


Figure I.14 : Représentation schématique de l’évolution de la structure chimique du Nafion® en fonction de la teneur en eau [85].

Plus tard, Rubatat et al. [86,87] ont décrit la morphologie du Nafion® par des agrégats polymériques hydrophobes allongés de type rubans. Ces agrégats sont plongés dans un milieu ionique continu et leurs groupements ioniques sont situés à la surface des rubans. À l’échelle du micron, ces agrégats sont assemblés sous forme de faisceaux (**Figure I.15** (Gauche)). Ils ont montré également que ces agrégats sont présents, même à faible teneur en eau.

En 2008, contrairement au modèle précédent, Schmidt-Rohr et al. [88] ont proposé un modèle qui se base sur la formation d’un réseau de longs canaux d’eau parallèles. Ces canaux sont entourés par des chaînes latérales partiellement hydrophile formant ainsi des cylindres à micelles inversées (**Figure I.15** (Droite)).

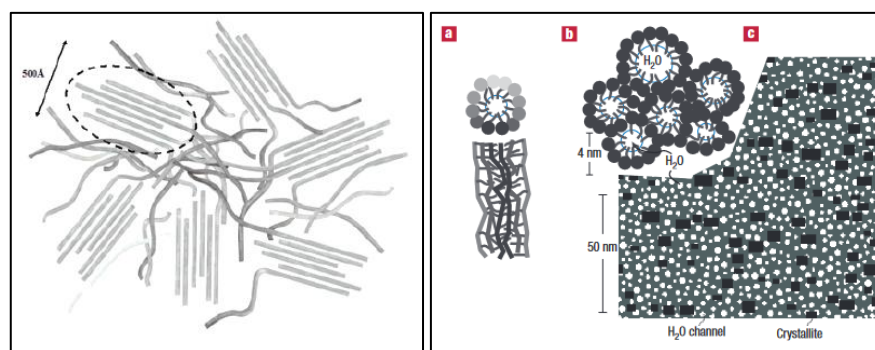


Figure I.15 : Représentation schématique de structure de Nafion® (Gauche) des agrégats de polymères allongés proposé par Rubatat et al. [87] (Droite) canaux d’eau parallèle proposé par Schmidt-Rohr et al. [88].

3.1.2. Poly (éther éther cétone) sulfoné

Les sPEEK se sont révélés différents des Nafion® et des PFSA en ce qui concerne la morphologie et la microstructure. En 2001, Kreuer [89] a comparé la microstructure de Nafion® et celle de poly(éther éther cétone cétone) sulfoné (sPEEKK) dont la structure chimique est proche du sPEEK. Il a montré que dans le cas de sPEEKK, la séparation des phases hydrophile et hydrophobe est moins marquée que dans le cas du Nafion® (c.f **Figure I.16**). Cette différence est due au squelette aromatique plus hydrophobe et au groupement fonctionnel d'acide sulfonique moins acide (moins polaire) dans les membranes sPEEKK.

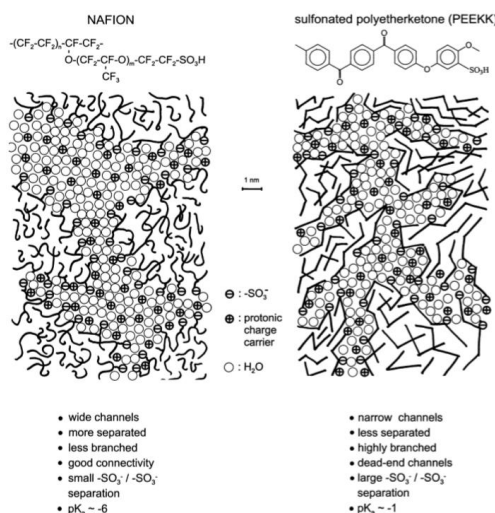


Figure I.16 : Représentation schématique de la microstructure de Nafion® et de PEEKK [89].

En 2013, Gebel [90] a étudié par SANS et SAXS l'influence de la variation de la température sur le gonflement du sPEEK ainsi que l'évolution de sa microstructure à différentes teneurs en eau. À basse teneur en eau et pour des températures inférieures à 80°C, la structure de la membrane repose sur la présence simultanée de clusters ioniques de faible taille et de plus grande taille (« core-shell »). À haute teneur en eau et pour des températures supérieures à 80°C, il a proposé une structure similaire à celle du Nafion® basée sur des agrégats des chaînes de polymère allongés sous forme de rubans.

Ensuite, Portale [91] a étudié l'influence de la température sur la morphologie de membranes sPEEK avec un degré de sulfonation¹ de 50 % par SAXS et DSC (Calorimétrie différentielle à balayage). Il a observé un gonflement de la membrane à partir de 80°C. Ce gonflement s'accompagne d'une augmentation de l'intensité du pic ionomère au SAXS ainsi qu'un décalage de ce pic vers les petits angles. Cette variation d'intensité a été attribuée à l'augmentation de la densité des clusters ioniques et le décalage de pic d'ionomère est un indicateur de l'augmentation de la taille des domaines ioniques.

En 2014, Mendil-Jakani et al. [93,94] ont proposé une nouvelle interprétation des profils SAXS du sPEEK en étudiant l'influence de la température du gonflement de la membrane sur la nanostructure du sPEEK. Comme l'illustre la **Figure I.17**, ils ont attribué le pic aux grands

¹ Le degré de sulfonation représente le nombre de groupements sulfoniques par unité de répétition [92].

angles à la distance moyenne entre les groupements sulfoniques et les deux autres pics à petits angles au pic dit de matrice et au pic ionomère. Grâce à cette nouvelle interprétation, ils ont conclu que le gonflement de la membrane à haute température permet une séparation des phases hydrophile et hydrophobe, ce qui se traduit par l’apparition du pic ionomère et indique une bonne nanostructuration de la membrane.

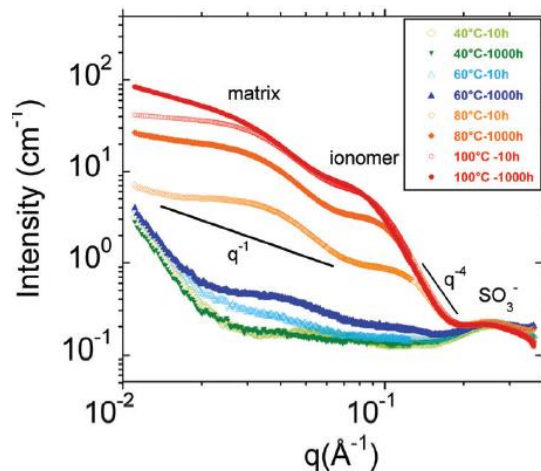


Figure I.17 : Profils SAXS d’une membrane sPEEK sous la forme Cs⁺ gonflée à l’eau à température ambiante après 10 heures et 1000 heures d’immersion dans l’eau liquide à 40°C, 60°C, 80°C et 100°C [94].

3.2. Propriétés fonctionnelles

L’eau constitue un élément clé dans les PEMFC. Elle provient principalement de la réaction de réduction de l’oxygène à la cathode ainsi que des humidités véhiculées par les gaz. La conductivité protonique et le transport d’eau dans les membranes dépendent fortement de leur teneur en eau [90,91,94–96]. Ainsi, le contrôle de la teneur en eau des membranes est un point capital pour obtenir des bonnes performances en pile. En effet, lors du fonctionnement de la pile, un faible taux d’humidité provoque la dégradation mécanique de la membrane, alors qu’une forte humidité cause le noyage de la cellule [97].

Dans la partie suivante, nous présentons les propriétés de sorption et de transport de l’eau et des protons dans le cas des membranes sPEEK en comparaison avec celles du Nafion®.

3.2.1. Sorption d’eau

Le phénomène de sorption d’eau dans les membranes échangeuses de proton impacte leur morphologie ainsi que la séparation des phases hydrophile et hydrophobe et par conséquent les propriétés de transport [98,99].

Généralement, les mesures de sorption sont réalisées par des techniques gravimétriques de type sorption dynamique de vapeur (Dynamic Vapour Sorption : DVS). Cette méthode consiste à mesurer la variation de la masse de l’échantillon exposé à de la vapeur d’eau à humidité relative contrôlée et à une température donnée. La variation de la prise en eau, ou du paramètre λ qui présente le nombre de molécule d’eau par groupement sulfonique, en fonction de l’activité d’eau a_w donne une isotherme de sorption [98,99]. L’allure sigmoïdale de ces isothermes (c.f

Figure I.18) est caractéristique des membranes ionomères. Dans la littérature il a été mis en évidence que cette allure – notamment la prise en eau – peut varier selon la capacité d’échange ionique (IEC)², le prétraitement de la membrane, la présence des contaminations et la température de mesure ainsi que les températures de séchage lors du prétraitement de la membrane [99,100].

La **Figure I.18** montre l’allure de l’isotherme de sorption avec les trois contributions définies par Park [101] ainsi que les différents phénomènes qui y interviennent :

- ◇ **La contribution de Langmuir** se produit à basses activités d’eau. Elle caractérise la formation de la première couche d’hydratation où les groupements sulfoniques forment des fortes liaisons hydrogènes avec les molécules d’eau [98,99].
- ◇ **La loi de Henry** régit la deuxième partie d’hydratation qui présente une augmentation linéaire de la sorption d’eau en fonction de l’activité d’eau. Cette loi suppose que les molécules d’eau pénètrent au cœur de la membrane et interagissent avec les groupements d’acide sulfonique comme illustré sur la **Figure I.18** [98].
- ◇ **La contribution des clusters** se produit à haute activité d’eau. Dans cette partie, la teneur en eau augmente et forme ainsi des agrégats. La formation de ces agrégats plastifie la structure du ionomère et permet, par conséquent, une forte augmentation de la sorption d’eau et un gonflement mécanique [98].

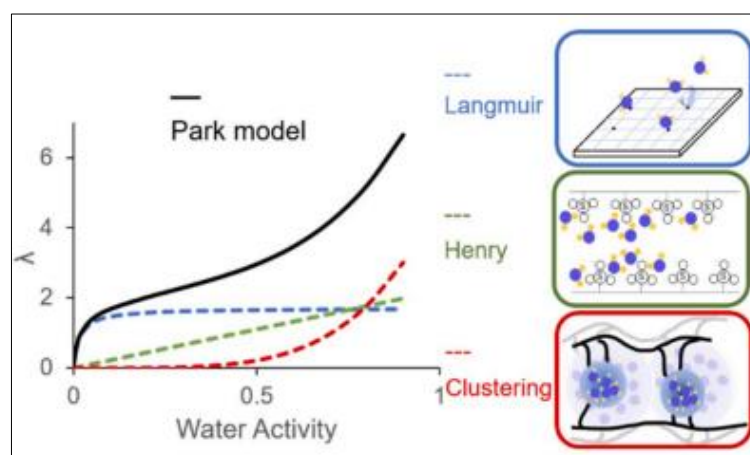


Figure I.18 : Isotherme de sorption avec les différentes contributions et mécanismes proposés par Park [98,101].

La sorption d’eau des membranes Nafion[®] a été beaucoup étudiée et discutée comme résumé par Kusoglu et Weber [99]. Néanmoins, les études sur la sorption d’eau des membranes sPEEK sont rares et peu d’isothermes de sorption sont disponibles dans la littérature [78,98,102].

² La capacité d’échange ionique correspond à la quantité molaire de fonctions sulfoniques par gramme de polymère sec, et s’exprime en meq.g⁻¹. Elle est directement liée à la masse équivalente de ionomère par la relation suivante : $EW = 1000/IEC$. Celle-ci correspond à la quantité de ionomère nécessaire pour neutraliser une base équivalente.

Parmi ces travaux, certains ont étudié la différence de sorption avec le Nafion[®] [91,102,103]. On peut citer par exemple Wu et al. [102] qui ont déterminé le volume excédentaire des molécules d’eau au cours du gonflement de la membrane : ce volume est déterminé par la différence entre l’expansion volumique de la membrane et le volume d’eau adsorbé. Ils ont observé que contrairement au Nafion[®], le sPEEK présente des volumes excédentaires négatifs [102,104], qu’ils expliquent par la présence de volumes libres autour de l’acide sulfonique. Les molécules d’eau adsorbées occupent ce volume libre et ainsi le ionomère ne change pas ou peu de dimension (c.f **Figure I.19**).

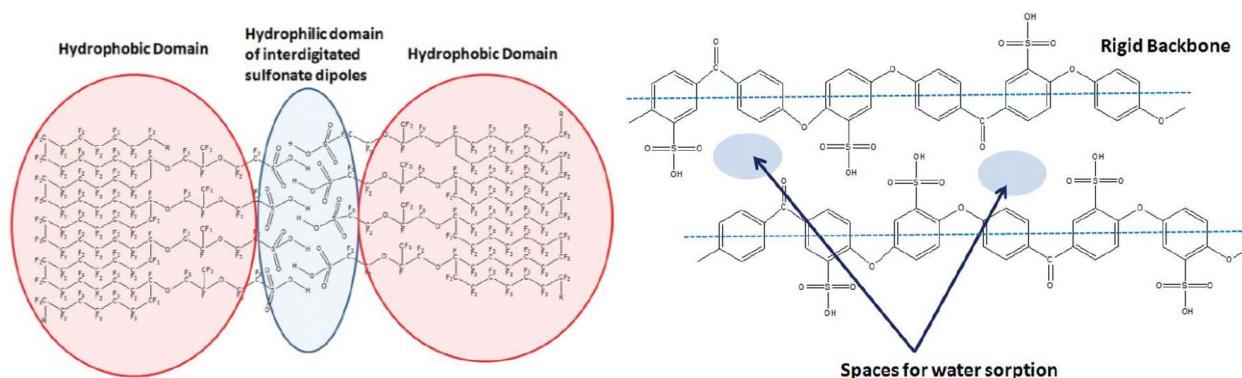


Figure I.19 : Représentation schématique de la structure chimique des membranes Nafion[®] (Gauche) à l’état sec, montrant une bonne séparation des domaines hydrophile et hydrophobe, et sPEEK (Droite) montrant la présence des volumes libres qui permettent la formation de clusters ioniques de faibles tailles sans changement du volume global de la membrane [102].

D’autres travaux [91,103] ont comparé, grâce à des mesures par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) la quantité d’eau étroitement liée aux groupements sulfoniques, et celle de l’eau libre dans les deux membranes sPEEK et Nafion[®]. On peut citer par exemple, Portale et al. [91] qui ont montré que dans le cas du sPEEK, la présence d’eau libre n’apparaît qu’à des fractions volumiques d’eau supérieures à 0,6 alors que, dans le cas de Nafion[®], l’eau libre est présente même à des basses fractions volumiques d’eau. D’autre part, Wang et al [103], ont montré que les deux membranes possèdent une quantité d’eau comparable étroitement lié aux groupements sulfoniques. Néanmoins, la quantité d’eau libre dans le cas du sPEEK est plus faible que pour le Nafion[®]. Ces observations s’expliquent [91,103] par la différence des morphologies des deux membranes : la faible séparation des phases hydrophile et hydrophobe, dans le cas des membranes sPEEK, plus particulièrement à basses concentrations d’eau, permet la formation des clusters ioniques de faibles tailles. Contrairement au Nafion[®] qui se caractérise par la présence de larges clusters ioniques qui permettent la formation d’un réseau continu d’eau libre même à faible concentration d’eau. La présence de cette eau libre influence considérablement la diffusion de l’eau ainsi que la conductivité protonique des membranes [103].

3.2.2. Propriétés de transport d'eau et de proton

3.2.2.1. Transport d'eau

En fonctionnement en pile, de nombreux mécanismes de transport d'eau coexistent dans la membrane :

- ◇ Electro-osmose : pendant le fonctionnement en pile, les protons traversent la membrane de l'anode vers la cathode. Ces protons emmènent avec eux des molécules d'eau.
- ◇ Rétro-diffusion : la production d'eau au cours de fonctionnement en pile rend la cathode souvent plus hydratée que l'anode. Le gradient de concentration à travers la membrane génère un flux d'eau de la cathode vers l'anode.
- ◇ Thermo-osmose : ce mécanisme se produit sous l'effet d'un gradient de température et entraîne la migration des molécules d'eau du côté le plus chaud vers le côté le plus froid.
- ◇ Perméation hydraulique : ce processus correspond au mouvement des molécules d'eau généré à cause d'un gradient de pression dans la membrane.

Tous ces mécanismes sont étroitement liés et peuvent être décrits par des paramètres qui dépendent de la teneur en eau de la membrane tels que l'auto-diffusion de l'eau. La diffusion de l'eau dans la membrane peut être étudiée par plusieurs techniques d'analyse telles que la gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à résolution temporelle. Ces techniques donnent des informations sur la diffusion globale de l'eau dans les membranes à grande échelle [82]. Cependant, la RMN à gradient de champs pulsé (Pulsed Field Gradient NMR : PFG-NMR) [82] analyse l'auto-diffusion de l'eau à l'échelle micrométrique par la mesure de coefficient d'auto-diffusion de l'eau (D_s). Il s'agit d'une valeur qui décrit le mouvement des molécules d'eau sous l'influence du mouvement brownien en l'absence de gradient de concentration [82,105].

Peu d'études se sont intéressées aux mesures de coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans les membranes sPEEK [89,106]. On peut citer Kreuer [89] qui a comparé le coefficient d'auto-diffusion des membranes Nafion[®] et de poly(éther éther cétone cétone) sulfoné (sPEEKK). Le **Figure I.20** montre la variation des coefficients d'auto-diffusion et de la mobilité des porteurs de charge protonique des deux membranes en fonction de la fraction volumique d'eau. À faible fraction volumique d'eau, le coefficient d'auto-diffusion d'eau des membranes sPEEKK est plus faible que celle de Nafion[®]. Néanmoins, à hautes fractions volumiques d'eau, les coefficients d'auto-diffusion des deux membranes sont comparables. L'auteur a expliqué cette observation par une percolation similaire dans le domaine hydrophile à ces hautes teneurs en eau [89].

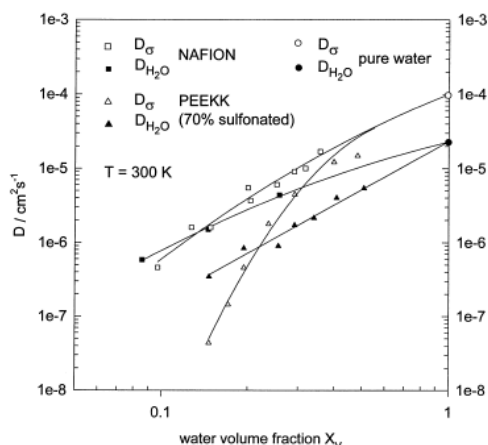


Figure I.20 : Variation du coefficient d’auto-diffusion et de la mobilité des porteurs de charge protonique en fonction de la fraction volumique d’eau dans les membranes sPEEKK et Nafion® [89].

3.2.2.2. Transport de protons

Le transport de protons est fortement lié à l’adsorption et au transport de l’eau au sein de la membrane. Comme il a été mentionné précédemment, la conduction protonique nécessite la formation d’un domaine ionique continu. Une étude par RMN du solide menée par G. Ye et al. [107] a montré que la formation d’un réseau ionique interconnecté dans le cas du sPEEK nécessite au minimum 2-3 molécules d’eau par groupement sulfonique. Alors que dans le cas de Nafion® 1-2 molécules d’eau par groupement sulfonique permettent la formation d’un réseau de liaisons hydrogènes (c.f **Figure I.21**).

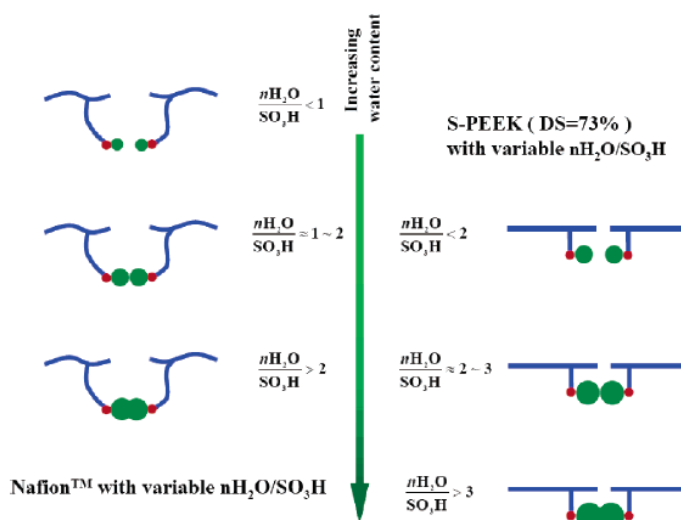


Figure I.21 : Représentation schématique du modèle illustrant la formation des canaux ioniques en fonction de la teneur en eau de la membrane, (Gauche) Nafion® (Droite) sPEEK. Les lignes bleues : chaînes polymère, boules rouges : les protons de l’acide sulfonique, boules vertes : clusters d’eau [107].

En fonction de la concentration d’eau de la membrane, le transport de proton peut être assuré par plusieurs mécanismes [108]. Ces mécanismes ont été établis et discutés dans le cas des

membranes Nafion[®] [99]. Néanmoins, dans le cas de sPEEK, les travaux sur les mécanismes de transport de proton sont beaucoup plus rares.

Généralement, le transport de protons dans les membranes Nafion[®] est décrit par deux mécanismes principaux : le mécanisme véhiculaire (diffusion en masse) et le mécanisme de Grotthuss (coopératif). Le mécanisme de Grotthuss est majoritaire à forte concentration en eau [109]. Il est basé sur le transport de protons dans un réseau infini de liaison hydrogène entre les molécules d’eau et il implique la formation et la rupture des liaisons hydrogènes ainsi que la réorientation de la molécule d’eau [109]. Néanmoins, à basse hydratation, il est généralement admis que la conduction protonique est dominée par une diffusion de type véhiculaire. Dans ce cas, le proton migre sous forme de H_3O^+ (le H^+ est lié à la molécule de H_2O) (c.f **Figure I.22**)[108].

En plus de ces deux mécanismes de transport, un troisième mécanisme a été proposé par Choi et al. [108] : la diffusion surfacique qui a lieu près de la surface des pores, au niveau de la couche de solvation des groupements sulfoniques. Ce mécanisme est basé sur le transport de proton d’un groupement sulfonique à un autre (c.f **Figure I.22**)[108].

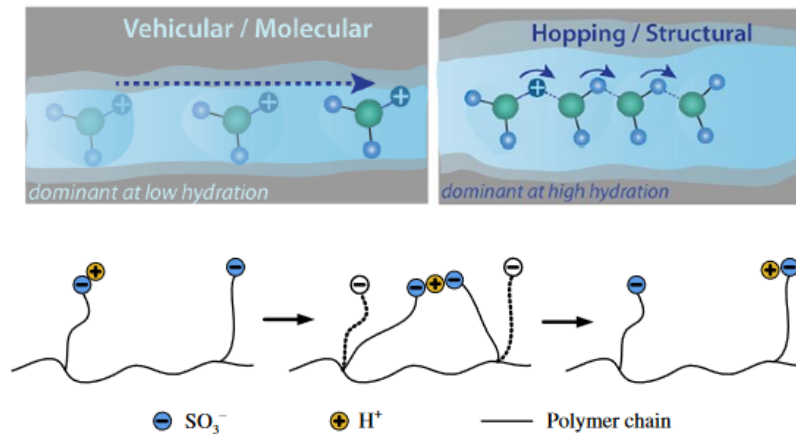


Figure I.22 : Représentation schématique des mécanismes de transport protonique (Haut-Gauche) transport véhiculaire (Haut-Droite) transport coopératif (ou de Grotthuss) [99] (Bas) diffusion surfacique [110].

Ces mécanismes ont été invoqués non seulement dans le cas du Nafion[®] mais aussi dans le cas des membranes sPEEK pour expliquer l’influence de l’hydratation sur le transport de proton au sein de la membrane [96,103].

Contrairement à la sorption et la diffusion d’eau, de nombreux auteurs se sont intéressés à l’étude de la conductivité protonique des membranes sPEEK ainsi que la comparaison avec le Nafion[®] [98]. Dans la suite nous présentons des exemples de ces travaux.

Une comparaison entre la conductivité du sPEEK et celle du Nafion[®] a été menée par Wu et al. [102]. Ils montrent que les conductivités protoniques des deux membranes Nafion[®] EW1100 g/mol et sPEEK EW555 g/mol sont similaires à haute activité de l’eau. À basse activité, la conductivité protonique de Nafion[®] est beaucoup plus importante que celle du sPEEK (c.f **Figure I.23**), alors que la capacité d’échange ionique du sPEEK est deux fois plus grande. Afin

d’expliquer la différence de conductivité entre les deux membranes, les auteurs se sont basés sur la théorie de la percolation proposé par Gierke et al. [83]. Cette théorie suppose qu’il y ait une quantité minimale d’eau adsorbée par la membrane à partir de laquelle la conductivité commence à augmenter. Dans le cas de sPEEK la fraction volumique minimale de domaine hydrophile à partir de laquelle la conductivité augmente est de 30 % en volume, alors que dans le cas du Nafion[®], elle est de 10 % en volume.

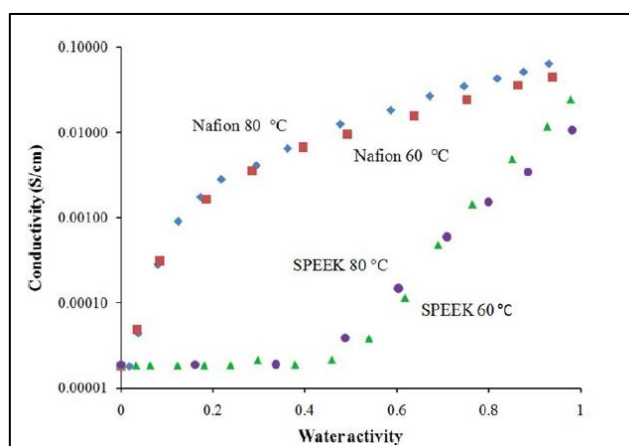


Figure I.23 : Conductivité protonique du Nafion[®] EW1100 g/mol et du sPEEK EW555 g/mol à 60° et 80°C en fonction de l’activité d’eau. La valeur constante de conductivité pour les faibles activités d’eau représente la limite inférieure des mesures. Pour ces faibles activités d’eau la conductivité des protons de sPEEK est inférieure à 10⁻⁵ S/cm.

Une étude réalisée par Yan et al. [104] confirme les résultats obtenus par Wu et al. En effet, les auteurs ont observé que les conductivités des membranes sPEEK mesurées à 40°C et 60°C commence à augmenter à partir d’une activité de l’eau égale à 0,6.

D’autre part, M.J. Parnian et al. [96] se sont intéressés à l’évolution de la conductivité des membranes sPEEK en fonction du degré de sulfonation de la membrane. Lors de cette étude, les auteurs ont montré que la conductivité augmente avec le degré de sulfonation. Cette amélioration est due à l’augmentation du nombre de sites protoniques qui rend la membrane plus hydrophile. Cela favorise par conséquent l’apparition de domaines hydrophiles continus permettant le transport des protons. De plus, ils ont montré que la conductivité augmente en fonction de la température et de l’humidité relative.

3.3. Propriétés mécaniques

Tout comme les propriétés de transport de l’eau et des protons, les propriétés mécaniques des membranes impactent fortement les performances des PEMFC : le fonctionnement de la cellule à différentes humidités relatives engendre des cycles d’hydratation/déshydratation et par conséquent le gonflement/dégonflement des membranes [96,111].

La température de transition vitreuse (T_g) mesurée par la DSC est un paramètre très important à prendre en compte lors de la préparation des assemblages membranes-électrodes ainsi qu’en fonctionnement en pile. Parnian et al. [96] ont montré que la T_g augmente en

fonction du degré de sulfonation des membranes sPEEK. Cette augmentation s'explique par l'augmentation des interactions intermoléculaires entre les groupements sulfoniques, ce qui augmente par conséquent le taux de cristallinité de la membrane (**Figure I.24**) [96,111]. Il est intéressant de noter que les T_g des membranes sPEEK (175°C -205°C) sont beaucoup plus élevées que celle du Nafion[®] 211 : 132°C en conditions sèches [112].

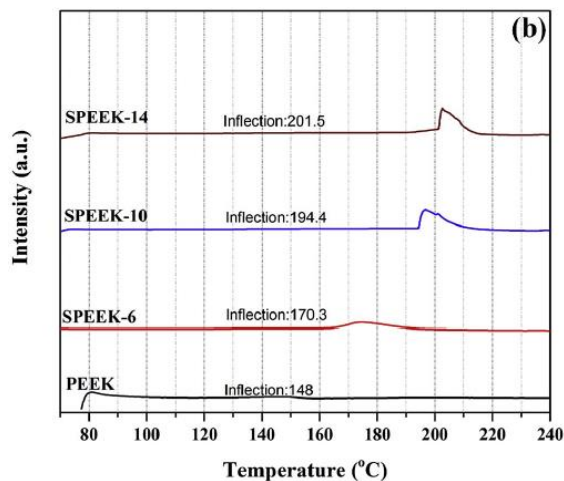


Figure I.24 : Les températures de transition vitreuse (T_g) des membranes sPEEK avec différents degrés de sulfonation [96].

En complément, une des mesures les plus utilisées pour étudier la stabilité mécanique des membranes sont les tests de traction [96]. L'analyse des courbes contraintes-déformations résultant de ces tests fournissent plusieurs paramètres tels que le module de Young, la limite d'élasticité, la résistance à la traction et la déformation à la rupture.

En plus de l'état d'hydratation, les propriétés mécaniques des membranes sPEEK dépendent également fortement du degré de sulfonation [96,111,113] : Parnian et al [96] ont montré que le module d'Young et la résistance à la traction diminuent avec le degré de sulfonation. À l'inverse, l'allongement à la rupture augmente en fonction du degré de sulfonation. Cela s'explique par des différences de structure : à faible degré de sulfonation le polymère a une structure semi-cristalline et dans ce cas les mouvements des chaînes polymères sont faibles. En augmentant le degré de sulfonation, le degré de cristallinité du polymère diminue et sa structure devient plus amorphe : les mouvements des chaînes deviennent plus faciles ce qui explique les faibles valeurs du module d'Young, de la résistance de traction ainsi qu'un accroissement de l'élongation à la rupture.

D'autre part, Reyna-Valencia [111] ont montré que le module d'Young perd 70 % de sa valeur quand les mesures sont réalisées dans l'eau, à 23°C, en comparaison avec des mesures réalisées à 30 % d'humidité relative.

La comparaison entre les propriétés mécaniques des membrane sPEEK et Nafion[®] montre que le sPEEK est plus résistant que le Nafion[®] [96,103,114]. Par exemple, dans le cas du Nafion[®] 117, la résistance à la traction et l'élongation à la rupture sont de 15,7 MPa et de 130,7 %, respectivement, contre 63 MPa et 62,34 % dans le cas du sPEEK qui a les meilleures

propriétés avec un DS de 62,52 % [96]. Ces observations s’expliquent par la structure chimique plus rigide des membranes sPEEK. D’après Wang et al. [103], dans le cas du Nafion® (avec une masse équivalente de 1100 g/mol) la résistance à la traction et le module d’élasticité sont 13,9 MPa et 215 MPa, respectivement, contre 23,9 MPa et 632 MPa, respectivement, dans le cas du sPEEK (masse équivalente de 657 g/mol).

Dans la partie 3, nous avons présenté la morphologie et la microstructure, les propriétés de transport et les propriétés mécaniques des membranes sPEEK en comparaison avec la membrane Nafion®.

Dans la partie suivante nous focaliserons notre attention sur l’état de l’art des vieillissements des différents composants de l’assemblage membrane-électrode et plus particulièrement la dégradation des membranes sPEEK.

4. Dégradation de l’assemblage membrane-électrodes

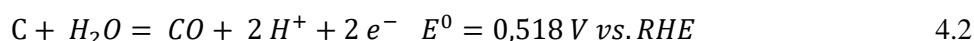
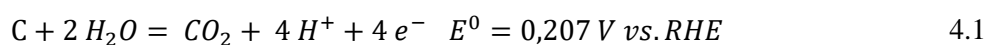
L’amélioration de la durée de vie des PEMFC et la réduction de leur coût nécessite la compréhension des mécanismes de dégradation de chaque composant : la membrane, les électrodes, les couches de diffusion et les plaques bipolaires. Nous présentons dans la section suivante les principaux mécanismes de dégradation proposés dans la littérature des différents composants de la pile, et en particulier ceux des membranes Nafion® et sPEEK [115–117].

4.1. Les couches de diffusion des gaz

Comme décrit dans la section 2.2.2 les couches de diffusion des gaz sont réalisées à partir de fibres de carbones souvent enduites de PTFE. Elles assurent le transport des gaz ainsi que l’évacuation de l’eau produite par les réactions électrochimiques. Bien que les demi-réactions électrochimiques ne se produisent pas dans les GDL, la présence simultanée d’eau et d’oxygène coté cathode crée un environnement oxydant qui conduit à la dégradation de cette couche. Les principaux mécanismes de dégradation sont détaillés dans les travaux de Pan et al. [118] et Lopicque et al. [119].

Parmi ces derniers, on peut citer [118,119] :

- ◇ La dégradation dans un environnement oxydant : le peroxyde d’hydrogène généré à l’anode ou à la cathode (c.f. § 4.3.2.1.) peut attaquer les GDL et conduire d’une part (i) à la corrosion du carbone ; et d’autre part (ii) à la perte du PTFE. Ceci peut contribuer ainsi à la perte du caractère hydrophobe de la GDL.
- ◇ La corrosion électrochimique du carbone : à l’interface GDL/électrode la présence de l’eau et de l’oxygène peut accélérer la corrosion du carbone et produire du CO₂ selon les réactions suivantes :



Les cinétiques de ces réactions étant très faibles elles sont souvent négligeables dans les conditions de fonctionnement ordinaires. Cependant, elles peuvent être présentes pendant les cycles de démarrage/arrêt qui impliquent des potentiels beaucoup plus élevés que d’ordinaire. Ce phénomène de corrosion du carbone impacte les propriétés transport de la GDL, et par conséquent les performances en pile.

- ◇ La dégradation mécanique : au cours de l’assemblage membrane-électrodes et pendant le fonctionnement de la pile, la GDL est soumise à des contraintes mécaniques qui entraînent d’une part (i) son amincissement, ce qui réduit sa porosité et peut induire une diminution de sa capacité à transporter les réactifs ; et d’autre part (ii) ces contraintes peuvent entraîner la rupture des fibres de carbones et une perte partielle de PTFE.
- ◇ L’érosion par les gaz : le frottement des gaz – qui arrivent à travers les canaux de distribution à fort débit – avec la surface de la GDL peut entraîner une dégradation mécanique de celle-ci. Ce frottement conduit à la perte de l’hydrophobicité de la GDL, et par conséquent l’augmentation de la résistance au transport de masse.

La dégradation de la MPL impacte les performances en pile plus particulièrement à haute densité de courant [118–120]. En effet, il a été montré que la dégradation de la GDL contenant une couche de MPL est plus importante que la GDL sans MPL. Cette dégradation est due à l’oxydation du carbone, qui génère une perte d’hydrophobicité de cette couche, ce qui perturbe ainsi le transport des gaz suite à l’accumulation de l’eau.

En conclusion, la **Figure I.25** résume les conditions et les mécanismes de dégradation de la GDL.

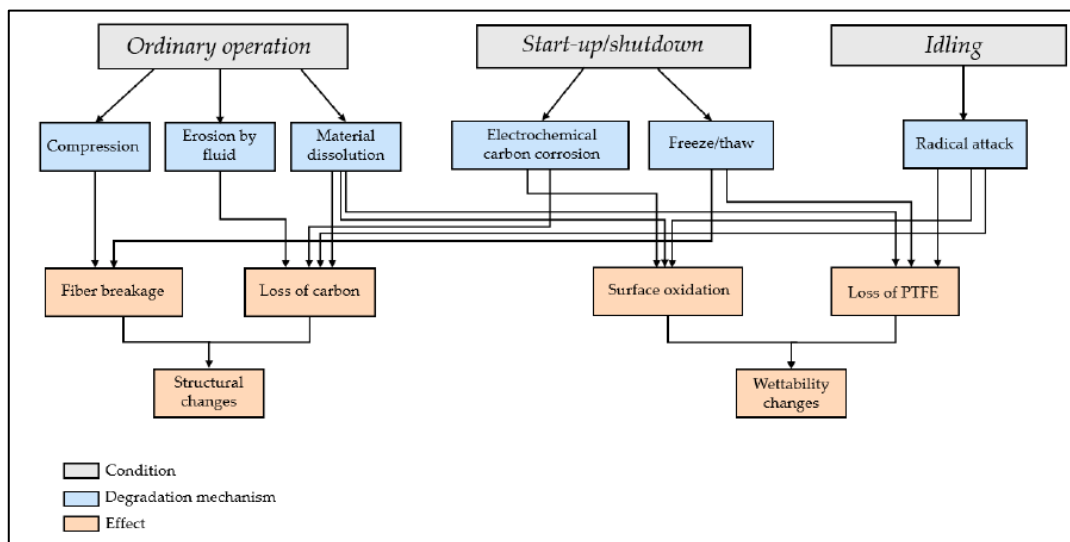


Figure I.25 : Résumé des conditions et des mécanismes de dégradation de la GDL [121].

4.2. Les électrodes

Les électrodes sont composées de trois éléments (c.f. § 2.2.3) : le support carboné, le catalyseur et le liant ionomère. Sous l’effet des conditions de fonctionnement en pile (variation d’humidité relative, pression, température ...), ces trois composants sont sujets à des

dégradations. Ces dégradations conduisent à une perte de la surface active (c.f. § Chapitre II), et par conséquent à une baisse des performances en pile.

4.2.1. Dégradation du catalyseur

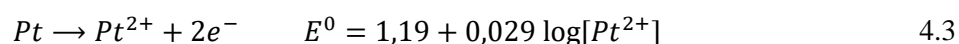
La perte des particules de platine (Pt) ou l’augmentation de leur taille réduit la surface active. Comme montre la **Figure I.26** les mécanismes qui en sont à l’origine comprennent généralement [115,122–130] :

- *Dissolution et redéposition des particules de Pt (short range Ostwald ripening)*

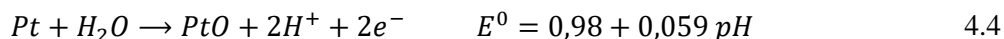
Ce mécanisme est basé sur la dissolution des particules de Pt⁰ sous forme ionique Pt^{z+} aux potentiels élevés (environ 0,8-1,1 V vs. RHE), et la diffusion de ces ions à travers le ionomère à courte distance. Ces ions vont ensuite précipiter au niveau de l’électrode sur des particules de Pt plus grosses, réduisant ainsi leur énergie de surface. Ceci entraîne la réduction du nombre de petites particules de platine au détriment des grosses particules. Ce mécanisme contribue en grande partie à la perte de la surface active au niveau de la cathode quand elle est exposée à des potentiels supérieurs à 0,8 V vs. RHE (quand la solubilité de Pt est importante) [123,131,132].

Le mécanisme de dissolution du Pt peut être décrit par les réactions électrochimiques et chimiques suivantes :

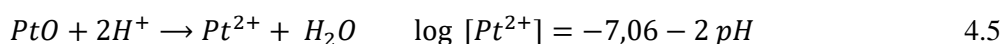
◇ Dissolution électrochimique du Pt :



◇ Formation d’oxyde de platine :



◇ Dissolution de l’oxyde de platine :



- *Dissolution et redéposition du Pt dans la membrane*

Ce mécanisme implique également la dissolution du Pt. Cependant, cette fois-ci, la diffusion des ions Pt^{z+} se fait à longue distance, c’est-à-dire dans la membrane, où ces ions sont réduits en Pt en présence d’hydrogène – qui traverse la membrane de l’anode vers la cathode par crossover³ – selon la réaction chimique suivante :



Ce mécanisme conduit au détachement du catalyseur du support carboné et se caractérise par la présence d’une bande de platine dans la membrane, souvent mise en évidence par les analyses post-mortem (spectroscopie ultraviolet-visible, microscopie électronique à balayage, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, etc.) [133–135].

³ Le crossover est le phénomène qui décrit la perméation des gaz à travers la membrane.

- **Migration et agglomération des particules de Pt (long range Ostwald ripening)**

Ce mécanisme se traduit par la migration et l'agglomération des nanoparticules de Pt à la surface du support carboné réduisant ainsi leurs énergies de surfaces. En effet, cette agglomération conduit à une réduction du rapport surface/volume, ce qui entraîne une baisse de la surface active. Contrairement aux deux mécanismes précédents, il a été suggéré que celui-ci est responsable de la perte de la surface active à des potentiels inférieurs à 0,7 V vs. RHE dans le cas des piles à combustibles à basse température [123].

- **Corrosion du carbone et détachement du Pt**

La corrosion du carbone (c.f. § 4.2.2) entraîne le détachement des particules de Pt. Ces dernières peuvent rester isolées ou s'agglomérer avec d'autres particules du Pt. Elles peuvent ainsi se retrouver sans interactions avec le support carboné et/ou le ionomère et ainsi elles ne contribuent plus à la réaction électrochimique.

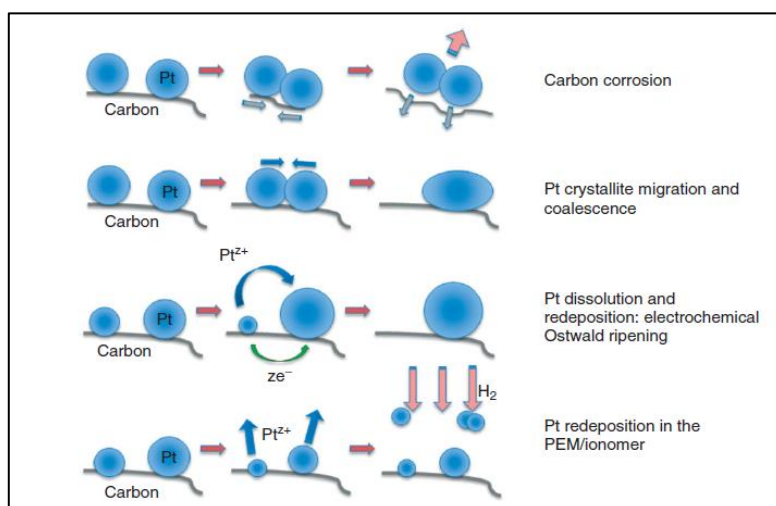
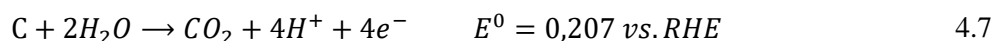


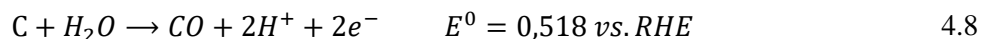
Figure I.26 : Présentation schématique des quatre principaux mécanismes de dégradations du catalyseur Pt/C pendant le fonctionnement en pile [115].

4.2.2. Le support carboné

La corrosion du carbone ne conduit pas seulement à la perte de la surface active due au détachement et à l'agglomération des particules de platine, mais aussi d'une part (i) elle réduit l'hydrophobicité de l'électrode par la formation d'oxydes de surface hydrophiles, d'autre part (ii) elle entraîne une diminution de l'épaisseur des électrodes ainsi qu'une perte de leur porosité ce qui est à l'origine de difficultés de transport des gaz vers les sites actifs ainsi que de l'élimination de l'eau [115,136].

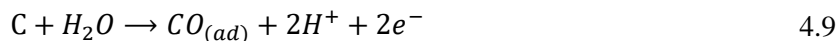
En effet, la tension à la cathode est généralement comprise entre environ 0,6 V et 1 V vs. RHE. Ces conditions sont susceptibles d'oxyder le support carboné et former du CO et du CO₂. Les potentiels standards des deux couples rédox C/CO₂ et C/CO sont 0,207 V et 0,518 V vs. RHE, respectivement. Ainsi, en fonctionnement ces deux réactions sont possibles :



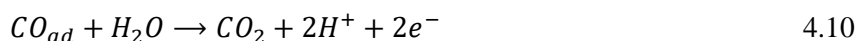


L’oxydation du carbone en CO_2 se déroule en deux étapes [137,138] :

◇ La formation des oxydes de surface CO :

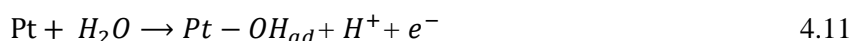


◇ Ensuite, ces oxydes de carbone sont oxydés en CO_2 :

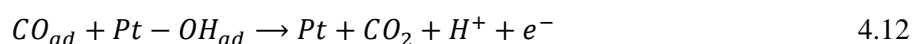


La seconde réaction (4.10) peut être catalysée par le platine selon le mécanisme proposé par Maass et al. [138], ce qui accélère la dégradation du carbone :

◇ La formation des oxydes de platine ($Pt - OH_{ad}$) :



◇ La transformation des $CO_{(ad)}$ en CO_2 au contact des oxydes de platine ($Pt - OH_{ad}$) :



Par ailleurs, les cinétiques des réactions de corrosion du carbone sont lentes dans la plage de température utilisée en PEMFC. Cependant, les travaux de Maass et al. [138] ont montré que l’oxydation du carbone est accélérée au-delà de 1 V vs. RHE.

Outre ces facteurs conduisant à la corrosion du carbone, les conditions de démarrage/arrêt [139,140], *fuel starvation*⁴ [141], cyclage en potentiel [136,142,143] sont susceptibles d’accélérer ce phénomène [144]. D’autre part, la présence de peroxyde d’hydrogène (H_2O_2) – généré par voie chimique suite au crossover des gaz à travers la membrane, c.f. § 4.3.2.1. – peut également contribuer à la dégradation du carbone à des potentiels inférieurs à 0,3 V [138,144].

4.2.3. Le liant ionomère

Comme le support carboné et le catalyseur, le liant ionomère dans l’électrode est sujet à des dégradations. Cependant, contrairement aux autres composants de l’électrode, très peu de travaux ont étudié sa dégradation, en raison de (i) sa faible proportion dans l’électrode et ; (ii) de la difficulté à dissocier sa dégradation de celle de l’électrolyte ionomère, notamment en ce qui concerne l’analyse des produits de dégradation.

Parmi ces travaux, Danerol et al. [145] ont montré grâce à des mesures de diffraction des rayons X (DRX) une modification structurale du liant ionomère après 13970 heures de fonctionnement sur site à 60°C. Cette modification correspond à une augmentation de la cristallinité du ionomère présent dans les électrodes.

⁴ Le *fuel starvation* correspond au phénomène de déficit local en hydrogène à l’anode. Ce phénomène entraîne une montée locale des potentiels anodique et cathodique. Cela conduit à une dégradation prématurée des électrodes. Davantage de détails sont donnés dans la thèse de Sofyane Abbou [5].

En outre, Parry et al. [146] ont étudié la dégradation des électrodes après un cyclage en potentiel, en alimentant l'anode en hydrogène pur et en hydrogène pollué par 5 ppm de CO, et la cathode en air. Les analyses en XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy : Spectrométrie Photoélectronique X) des assemblages membranes-électrodes dégradés montrent une baisse du ratio ionomère/support carboné de 2,3 à 1,6 au bout de 550 heures dans le cas de l'hydrogène pur, et au bout de 630 heures dans le cas de l'hydrogène pollué. Zhang et al. [147] ont confirmé ces observations et ont constaté une perte de l'ionomère avec une diminution de la teneur en fluor de 50 % à 39 % après 300 heures de cyclage en potentiel.

D'autre part, Aoki et al. [148] ont utilisé une approche *ex-situ* pour étudier la dégradation du liant ionomère causée par le crossover des gaz. Cette dégradation a été mise en évidence grâce au suivi des émissions d'ions fluorures (F⁻) – caractéristique de la dégradation du PFSA –. Les auteurs montrent que la dégradation du liant ionomère dépend de la nature et de l'humidité relative des gaz.

Morawietz et al. [149] ont mesuré par AFM (Atomic Force microscope : Microscopie à Force Atomique) l'épaisseur du film ionomère à l'anode et à la cathode. Ils ont montré que dans le cas de l'assemblage membrane-électrodes commercial, uniquement l'épaisseur du ionomère à l'anode diminue de 33% après un fonctionnement de 235 heures. Alors que, dans le cas de l'assemblage membrane-électrodes fait maison, l'épaisseur du ionomère baisse des deux côtés (42 % à la cathode et 33 % à l'anode). Plus tard, le même groupe ont étudié l'évolution de l'épaisseur du ionomère dans l'électrode dans le cas d'un CCM. Ils ont observé un amincissement de l'épaisseur du ionomère qui dépasse 1 nm au bout de 1100 heures de fonctionnement [150].

Takazaki et al. [151] se sont intéressés à la dégradation du liant ionomère PFSA après des tests de dégradation accélérée (OCV et cyclage en potentiel) en utilisant la spectroscopie RMN ¹⁹F. Ils ont révélé la présence de six produits de dégradation issus de la décomposition de la chaîne latérale du ionomère. Par la suite, El Kaddouri et al. [152] ont étudié la dégradation du ionomère PFSA dans les électrodes d'un assemblage membrane-électrodes qui a fonctionné pendant 10400 heures sur le terrain. Ils ont identifié, par résonance magnétique nucléaire, après une extraction Soxhlet des électrodes, un produit de dégradation dominant : H-CF(CF₃)-O-CF₂-CF₂-SO₃H (*1,1,2,2-tetrafluoro-2-(1,2,2,2-tetrafluoroethoxy)ethanesulfonic acid*) qui a été retrouvé également dans les travaux de Takazaki et al. Cette espèce était détectée à la fois à la cathode et à l'anode, ce qui montre le déroulement du même mécanisme de dégradation des deux côtés. De plus, ils ont montré que le liant ionomère se dégrade tout autant à l'anode que à la cathode. Par ailleurs, grâce à ces résultats, un mécanisme de dégradation du ionomère dans les électrodes a été proposé pour la première fois [152].

Pour conclure, la dégradation des électrodes est l'un des principaux facteurs limitant la durée de vie de l'assemblage membrane-électrodes. De nombreux travaux se sont focalisés sur les mécanismes de dégradation du catalyseur et du support carboné et ont montré que leurs dégradations accélèrent la défaillance des performances. Cependant, la dégradation du liant

ionomère est beaucoup moins étudiée : néanmoins de nombreux travaux ont pu mettre en évidence de manière certaine la dégradation du ionomère par différentes techniques de caractérisation et proposer un mécanisme de dégradation

Contrairement, au liant ionomère la dégradation de la membrane est beaucoup plus développée dans la littérature. Dans la section suivante, nous présentons les principaux mécanismes de dégradation des membranes sPEEK et Nafion®.

4.3. La membrane

La dégradation des membranes reste l’un des principaux facteurs limitant la durée de vie des PEMFC. En effet, comme la GDL et l’électrode, lors du fonctionnement, la membrane est soumise à des contraintes mécaniques et chimiques qui peuvent conduire à la dégradation de sa structure et de ses propriétés. Ceci se traduit par une baisse de la conductivité protonique de la membrane et/ou une augmentation de la perméation des gaz, ce qui conduit à sa défaillance, et par conséquent à l’arrêt de la PEMFC. Par ailleurs, des analyses *post-mortem*⁵ des assemblages membranes-électrodes montrent la dégradation de la structure chimique de la membrane, son amincissement et l’apparition de trous [142]. De nombreuses études [99,116,135,153,154] se sont intéressées à la compréhension des mécanismes de dégradation des membranes, afin d’améliorer leur durabilité. Il est communément admis qu’il existe deux modes de dégradation, chimique et mécanique, qui interagissent l’un avec l’autre. Ces derniers sont généralement étudiés soit par des approches *in-situ*⁶ ou *ex-situ*⁷. Dans la section suivante, nous allons nous intéresser à la dégradation chimique et mécanique des membranes sPEEK et Nafion® générées par des approches *ex-situ* et *in-situ*. Ensuite, une synthèse sur les tests de dégradation accélérée (AST : Accelerated Stress Tests) appliqués sur les membranes Nafion® et sPEEK sera présentée [155].

4.3.1. Dégradation mécanique

La dégradation mécanique des membranes est l’un des principaux problèmes qui sont à l’origine de la défaillance prématurée des PEMFC. Il a été démontré que cette dégradation peut être accélérée par plusieurs facteurs : la présence de défauts de fabrication de la membrane, les contraintes appliquées pendant le processus d’assemblage membrane-électrodes et les conditions de fonctionnement en pile. Ces facteurs entraînent une perte de la conductivité ionique de la membrane et l’augmentation des courants de perméation [99,156]. Des analyses *post-mortem* des assemblages membranes-électrodes révèlent la présence de trous et/ou de microfissures, de flambages, de délaminations à l’interface membrane/électrode et d’amincissement de la membrane (c.f **Figure I.27**) [156–159].

⁵ Les analyses *post-mortem* désignent les caractérisations réalisées sur un assemblage membrane-électrodes qui a subi une dégradation en pile afin d’évaluer les dommages causés sur les différents composants.

⁶ Désigne les tests de dégradation réalisés en fonctionnement en pile.

⁷ Désigne les protocoles de dégradation appliqués sur la membrane hors fonctionnement en pile, mais dans des conditions qui reproduisent – plus au moins – les conditions de fonctionnement en pile.

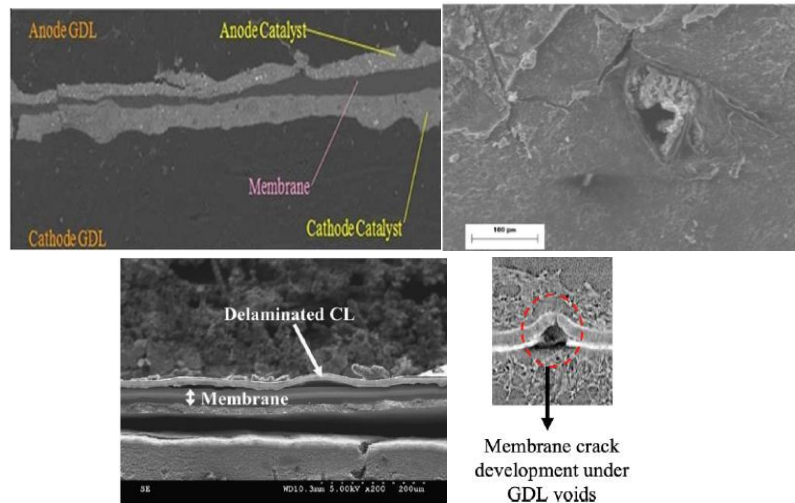


Figure I.27 : Conséquences de la dégradation mécanique des membranes (Haut-Gauche) amincissement de la membrane [157] (Haut-Droite) trous et microfissures [157] (Bas-Gauche) délamination à l'interface membrane/électrodes [158] (Bas-Droite) flambage de la membrane [159].

De nombreux travaux – résumés dans l'article [156] – ont étudié les causes et les conséquences de la dégradation mécanique de la membrane. La **Figure I.28** résume les principaux facteurs qui accélèrent cette défaillance tout au long de la vie de la membrane.

Parmi ces facteurs on peut citer :

- ◇ **Défauts de la fabrication de l'assemblage membrane-électrodes** : la présence de ces défauts réduit la durée de vie des PEMFC. Kundu et al. [160] ont identifié six types de défauts : fissures, orientation, délamination, *clusters* d'électrolyte, *clusters* du catalyseur et variation d'épaisseur. D'une part, les fissures au niveau de l'électrode, créées au cours de la fabrication de l'assemblage membrane-électrodes, peuvent accélérer la création des fissures au niveau de la membrane [156,161–163]. D'autre part, la structure fibreuse de la GDL et/ou un manque ou une délamination de l'électrode peuvent impacter la dégradation de la membrane au cours du cyclage en humidité relative, en créant une déformation par flambage [159,163–165].
- ◇ **Conditions d'assemblage membrane-électrodes** : au cours de ce processus la membrane est soumise à des contraintes mécaniques (cisaillement et compression), qui peuvent conduire à la déformation du ionomère et la création de trous au niveau de la membrane. La répartition de ces contraintes est souvent non-uniforme, à cause de la géométrie des plaques bipolaires [166] (la présence des dents et des canaux) et/ou des défauts qui se produisent au cours du processus d'assemblage, tels que le désalignement de l'anode et la cathode pendant le pressage à chaud [156]. Cette inhomogénéité des stress appliqués sur la membrane accélère d'avantage sa dégradation.
- ◇ **Fonctionnement en pile** : pendant le fonctionnement en pile, la membrane est exposée à un cyclage en humidité relative, elle gonfle à haute humidité relative, et dégonfle à basse humidité relative. Ce cyclage génère des déformations plastiques irréversibles du ionomère et des dégradations mécaniques, entraînant de trous et de microfissures

[135,156,167,168]. Il a été démontré que cette dégradation est non homogène sur toute la membrane, et dépend fortement des positions par rapport à l’anode/cathode, canaux/dents et l’entrée des gaz/milieu [169–171]. En plus du cyclage en humidité relative, le cyclage en température peut accélérer la dégradation de la membrane. Néanmoins, les contraintes induites par l’hydratation ont des impacts plus importants que celles induites par les changements de la température [172,173]. La combinaison des deux stress peut aggraver davantage la dégradation de la membrane et réduire sa durée de vie [172].

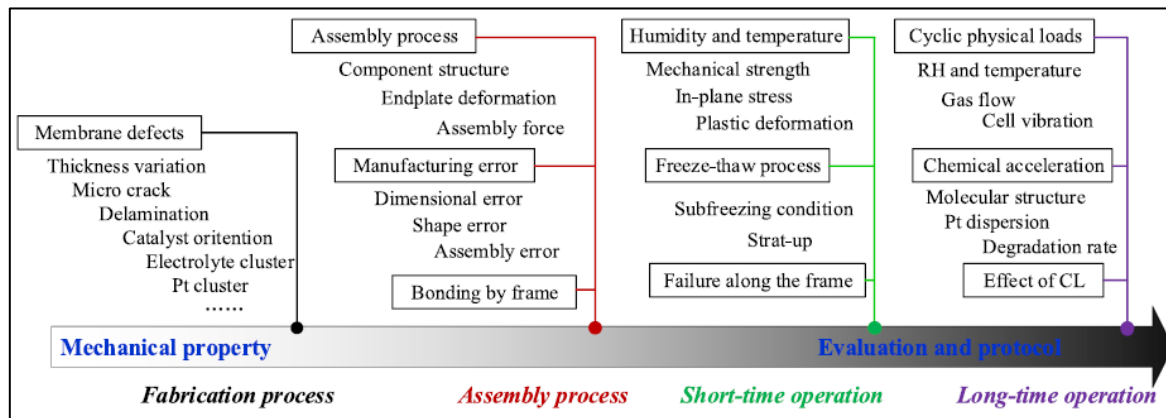


Figure I.28 : Principaux facteurs influençant la dégradation mécanique de la membrane tout au long de sa vie [156].

4.3.2. Dégradation chimique

La dégradation chimique des membranes résulte de l’attaque radicalaire des liaisons les plus fragiles du ionomère, situées à la fois au niveau la chaîne principale et la chaîne latérale. Ces radicaux peuvent être issus de la formation du peroxyde d’hydrogène (H_2O_2), qui se décompose en radicaux : hydroxyle (OH^\bullet), hydrogène (H^\bullet) et hydroperoxyde (OOH^\bullet) (c.f. § 4.3.2.1.) [135,153,174]. Contrairement au Nafion[®], la dégradation chimique des membranes polyaromatiques et en particulier le SPEEK est beaucoup moins étudiée [51,174,175]. Dans la section suivante, nous présentons, dans un premier temps, les différents mécanismes de formation du H_2O_2 et des radicaux proposés dans la littérature. Dans un second temps, les différents mécanismes de dégradation des membranes Nafion[®] et SPEEK seront développés.

4.3.2.1. Formation de H_2O_2 dans la pile

Comme mentionné ci-dessus, la production de radicaux est principalement causée par la décomposition de peroxyde d’hydrogène, qui est généré au cours de fonctionnement des PEMFC. La présence de H_2O_2 a été mise en évidence au niveau de : la membrane, l’eau rejetée côté anodique et cathodique ainsi que dans les gaz de sortie à la cathode [153]. La concentration en H_2O_2 dépend fortement des conditions de fonctionnement et de l’épaisseur de la membrane. Liu et al. [176] se sont basés sur une approche *in-situ*, en utilisant la voltammétrie cyclique, afin de mettre en évidence l’influence de l’épaisseur de la membrane sur la concentration en H_2O_2 . À cet égard, ils ont testé plusieurs types de membranes Gore et Nafion[®] avec des épaisseurs variées. Ils ont montré qu’une augmentation de l’épaisseur de la membrane se traduit

par une diminution de la concentration en H_2O_2 (c.f **Figure I.29**). En plus de l'épaisseur de la membrane, la génération de H_2O_2 dépend des conditions de fonctionnement en pile, telles que la pression partielle des gaz, l'humidité relative et la tension de la cellule [153,177].

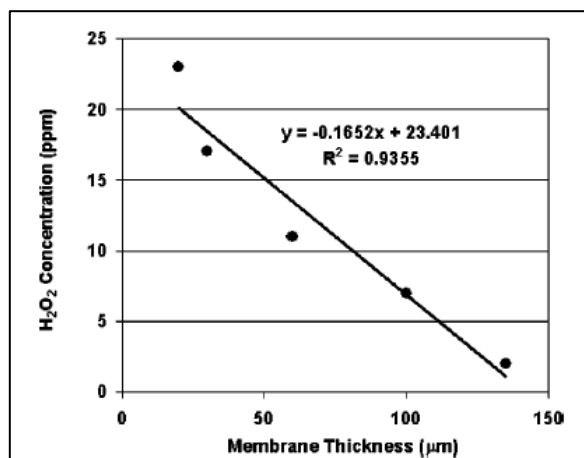


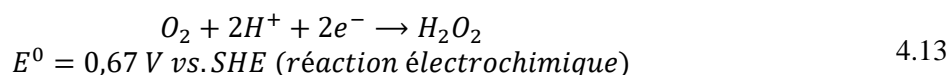
Figure I.29 : Variation de la concentration en H_2O_2 mesurée par voltammétrie cyclique, en utilisant des membranes de type Gore et Nafion[®], en fonction de leurs épaisseurs [176].

Par ailleurs, Meyer et al. [178] ont évalué la concentration en H_2O_2 dans les PEMFC en comparant les cinétiques de dégradation des membranes Polyimide sulfoné (sPI) (40 μm d'épaisseur) par deux approches : *in-situ* et *ex-situ*. Ils ont estimé cette concentration à environ 0,05 % en masse de H_2O_2 à 80°C.

La formation de peroxyde d'hydrogène peut se produire à l'anode et à la cathode. Parmi les mécanismes proposés dans la littérature, on citera :

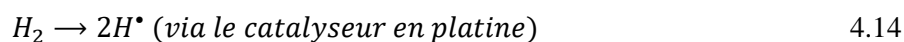
Mécanisme 1 : à la cathode

À la cathode, le peroxyde d'hydrogène peut être généré par la réduction incomplète (deux électrons au lieu de quatre) de l'oxygène à la surface du platine quand le potentiel est inférieur à 0,696 V vs. SHE, selon la réaction suivante [153,179,180] :

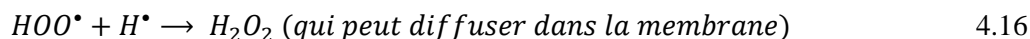


Mécanisme 2 : à l'anode

Côté anode, LaConti et al. [181] ont proposé un mécanisme basé sur la combinaison de l'oxygène qui traverse la membrane par crossover⁸ – de la cathode vers l'anode à travers la membrane – et l'hydrogène adsorbé sur le platine à l'anode, pour former du peroxyde d'hydrogène, selon le processus suivant :

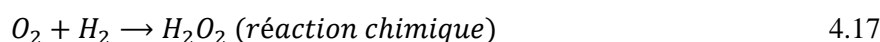


⁸ Désigne le phénomène de passage des gaz à travers la membrane.

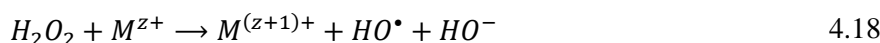


Mécanisme 3 : à l’anode et à la cathode

Le H_2O_2 peut aussi être formé par voie chimique à l’anode ou à la cathode selon la réaction suivante [135] :



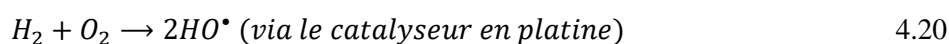
À noter que les peroxydes d’hydrogène n’attaquent pas directement le ionomère. Cependant, leur rencontre avec un cation métallique de transition M^{z+} peut conduire à leur décomposition en radicaux (HO^{\bullet} , HOO^{\bullet}) qui peuvent ensuite attaquer la membrane [135,153,181,182] :



Les cations métalliques de transition (tels que Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+}) peuvent venir des impuretés présentes dans les réactifs ainsi que de la corrosion des plaques bipolaires [177,179,183].

En outre, une étude *ex-situ* réalisée par Perrot et al. [184] a montré que le H_2O_2 semble se décomposer en radicaux hydroxyle HO^{\bullet} – en absence de cation métallique – en présence de la température (80°C).

Un autre mécanisme de formation des radicaux qui ne dépend ni de la formation de H_2O_2 ni de la présence des métaux de transition, mais s’appuie sur le crossover des gaz, consiste en la transformation directe de H_2 et O_2 , à la surface du platine en radicaux libres : HO^{\bullet} , HOO^{\bullet} et H^{\bullet} [135,185,186], selon les réactions suivantes :



Ainsi, il existe plusieurs mécanismes de formation de radicaux pouvant attaquer la structure chimique des membranes. Selon les différents mécanismes proposés, la formation des radicaux peut à la fois résulter d’un phénomène de crossover des gaz ou non.

Dans les deux sections suivantes, nous allons présenter les différentes attaques radicalaires possibles sur la structure chimique des deux membranes Nafion® et sPEEK, entraînant ainsi leur dégradation.

4.3.2.2. Acides perfluorosulfonés à chaîne latérale longue : Nafion®

La dégradation chimique des membranes PFSA a été étudiée par deux approches :

- ◇ *In-situ* c'est-à-dire en fonctionnement en pile.
- ◇ *Ex-situ* c'est-à-dire hors fonctionnement en pile.

- **Dégradation chimique in-situ**

Après fonctionnement en pile, la décomposition chimique des membranes est identifiée soit en analysant les eaux récupérées à la sortie de la pile, soit la membrane pour identifier un éventuel changement de structure.

Dans le premier cas, la dégradation des membranes PFSA est mise en évidence grâce à la détection de certains produits de dégradation dont le plus suivi est l'ion fluorure (F^-) [148,186–193]. D'autres produits de dégradation ont été identifiés également tels que les ions sulfates grâce à la chromatographie ionique [187,188] et les acides carboxyliques perfluorés grâce à la spectroscopie de résonance magnétique du fluor 19 (RMN- ^{19}F) [151,189].

D'autre part, l'analyse des membranes par Raman [194] et RMN- ^{19}F [195] a permis de mettre en évidence la dégradation de la chaîne latérale du ionomère. D'autres travaux ont observé une distribution inhomogène des produits de dégradations dans l'épaisseur de la membrane grâce à la spectroscopie FTIR [196,197].

En outre, certains travaux ont observé une accentuation de la dégradation des membranes en présence de la bande du platine au sein de la membrane (c.f. § 4.2.1) [198,199]. Néanmoins, d'autres travaux ont montré que la présence de cette bande améliore leur stabilité [148,196,200].

- **Dégradation chimique ex-situ**

L'étude de l'impact de la dégradation chimique sur les membranes est réalisée souvent par une approche *ex-situ*, qui consiste à exposer les membranes à une solution de peroxyde d'hydrogène. Cette méthode permet de mimer l'environnement chimique agressif rencontré lors du fonctionnement de la pile à combustible, par la formation de radicaux, de façon accélérée. En effet, comme décrit précédemment la décomposition de H_2O_2 en radicaux peut être catalysée par des ions métalliques dont les plus connus sont les ions ferreux Fe^{2+} . La réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux est connue sous le nom de la réaction de Fenton : elle présente le test de vieillissement accéléré le plus utilisé.

Il est à noter que la formation des radicaux peut être initiée également par d'autres méthodes telles que l'irradiation ultraviolet [201], l'irradiation gamma [202] ou l'irradiation par faisceau d'électrons [203]. Cependant ces approches sont moins utilisées.

Après dégradation de la membrane par immersion dans une solution de H_2O_2 ou Fenton, la caractérisation par FTIR et/ou RMN liquide du carbone 13 (RMN- ^{13}C) et/ou RMN du fluor 19 (RMN- ^{19}F) [189,204,205] des solutions ont mis en évidence la présence de plusieurs produits de dégradation de la chaîne latérale – davantage de détails sont présentés dans la thèse de Mylène Robert [82] –.

En outre, l'analyse de la membrane par FTIR permet dans certains cas la détection des modifications de la structure de PFSA [204–207].

Afin de mieux reproduire les conditions de fonctionnement en pile, étant donné que l’eau est majoritairement présente en phase vapeur lors de fonctionnement de la pile, une autre méthode de dégradation basée sur l’exposition des membranes à un environnement radicalaire en phase vapeur a été développée [194,196,208–211].

L’utilisation de ces deux approches *ex-situ* et *in-situ* a permis l’identification des différents produits de dégradation issus la dégradation chimique des membranes PFSA permettant ainsi de proposer plusieurs mécanismes de dégradation chimique.

Quatre principaux mécanismes résumés sur la **Figure I.30** ont été proposés impliquant à la fois la rupture des chaînes principales et latérales [135,153,185,197,203,212,213]

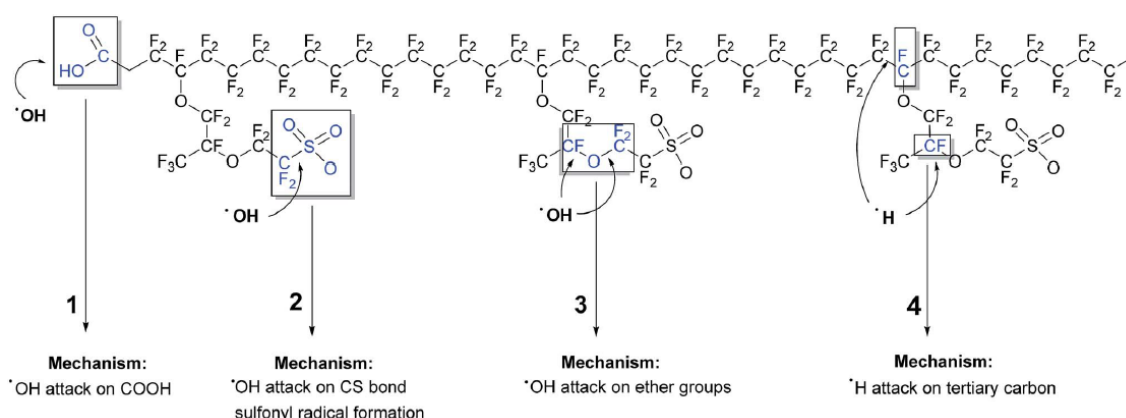


Figure I.30 : Résumé des mécanismes de dégradation de la structure chimique du Nafion® par des attaques radicalaires [153].

4.3.2.3. Poly (éther éther cétone) sulfoné

La dégradation chimique des membranes sPEEK est beaucoup moins étudiée dans la littérature que celle des Nafion® – puisque le Nafion® étant la membrane de référence celle-ci a donc été beaucoup plus étudiée –. Pour évaluer la stabilité chimique des membranes sPEEK, certains travaux ont appliqué des tests de dégradation *in-situ* à l’OCV [214,215]. Ils se sont plus particulièrement intéressés à l’impact des contraintes chimiques sur les modifications apportées aux membranes sPEEK.

Les tests de dégradation *ex-situ* sont plus répandus dans le cas des membranes sPEEK – par rapport aux tests *in-situ* –. Comme dans le cas des Nafion®, les stress chimiques sont appliqués grâce à l’immersion des membranes dans des solutions H₂O₂ [174,216] ou Fenton [69,96,217–220]. Le suivi de la décomposition des membranes est réalisé d’une part grâce à l’analyse des solutions dégradantes par ultraviolet-visible [78], chromatographie d’exclusion stérique [174], IR-ATR [174], spectroscopie de rayons X à dispersion d’énergie [174], HPLC [216] et RMN liquide [174,216]. D’autre part, les membranes dégradées sont analysées par FTIR afin de détecter les éventuelles modifications au niveau de la structure chimique du ionomère [174,216,217,220]. Par exemple, Salleh et al. [217] ont montré à travers les mesures FTIR des membranes sPEEK dégradées et une étude DFT que les liaisons éther et les groupements d’acide sulfonique sont les plus vulnérables aux attaques radicalaires.

D'autre part, Pauline Legrand [221] a utilisé deux approches pour étudier la dégradation chimique des membranes sPEEK : la première consiste à plonger la membrane dans une solution H_2O_2 à $80^\circ C$ et la deuxième est basée sur l'exposition de la membrane à une atmosphère dégradante (dégradation en phase vapeur). Elle a mis en évidence grâce à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et à la chromatographie d'exclusion stérique la décomposition du ionomère. Elle a montré également que les deux modes de dégradation (en phase vapeur et en phase liquide) sont efficaces puisqu'ils présentent les mêmes produits de dégradations porteurs du groupement carbonyle ainsi que les mêmes ordres de grandeurs du nombre de coupures de chaînes.

Grâce à ces approches *ex-situ* ainsi que la modélisation, des mécanismes de dégradation ont été proposés dans le cas des membranes sPEEK.

En effet, Hübner et Roduner [222] ont identifié les sites potentiellement sensibles aux attaques des radicaux HO^\bullet sur une membrane sPEEK (c.f **Figure I.31**). Il est important de noter que l'attaque de la liaison éther n'a été observée qu'à des pH supérieurs à 5. Ce qui ne correspond pas aux conditions de fonctionnement en pile.

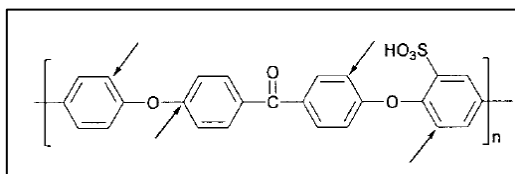


Figure I.31 : Sites les plus sensibles aux attaques radicalaires (HO^\bullet) sur le sPEEK [222].

Panchenko et al. [223] ont proposé un mécanisme de dégradation des ionomères sPEEK, en s'appuyant sur les propriétés thermodynamiques des radicaux produits dans la membrane. La dégradation démarre par une addition radicalaire du HO^\bullet sur le cycle aromatique produisant un radical cyclohexadiényle. Ensuite, à la cathode, une molécule d'oxygène peut réagir avec ce radical pour produire des radicaux peroxydes. Ces derniers ouvrent plusieurs voies de dégradations qui peuvent mener à la perte du groupement sulfonique.

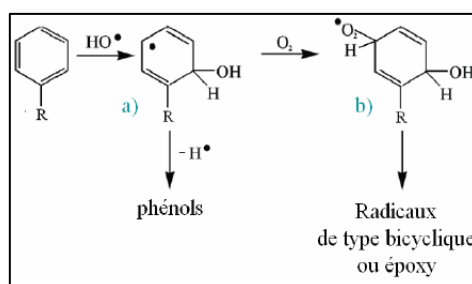


Figure I.32 : Mécanisme de dégradation des composés aromatiques en présence de radicaux hydroxyles et d'oxygène [221,223].

Plus tard, Perrot et al. [184,216] ont étudié la dégradation d'un composé modèle représentatif de l'unité de répétition de sPAEK (poly (aryl éther cétone) sulfoné) par une approche *ex-situ*, en utilisant des solutions de H_2O_2 , activées thermiquement. Après des analyses approfondies des produits de dégradation, ils ont proposé un mécanisme présenté sur la **Figure I.33** : la

dégradation est initiée par l’addition radicalaire du HO• sur un cycle aromatique non sulfoné, formant ainsi un composé phénolique. Ensuite, l’oxydation du composé phénolique conduit à des scissions successives de la chaîne, avec une consommation préférentielle des unités terminales. Ces scissions sont causées essentiellement par des coupures au niveau des liaisons éther et cétone et/ou l’addition de HO• sur un noyau aromatique, ce qui entraîne ainsi la formation des dérivés phénoliques et des acides carboxyliques. Notons qu’ils ont observé également que les liaisons éther sont plus sensibles à l’oxydation que les liaisons cétone [174].

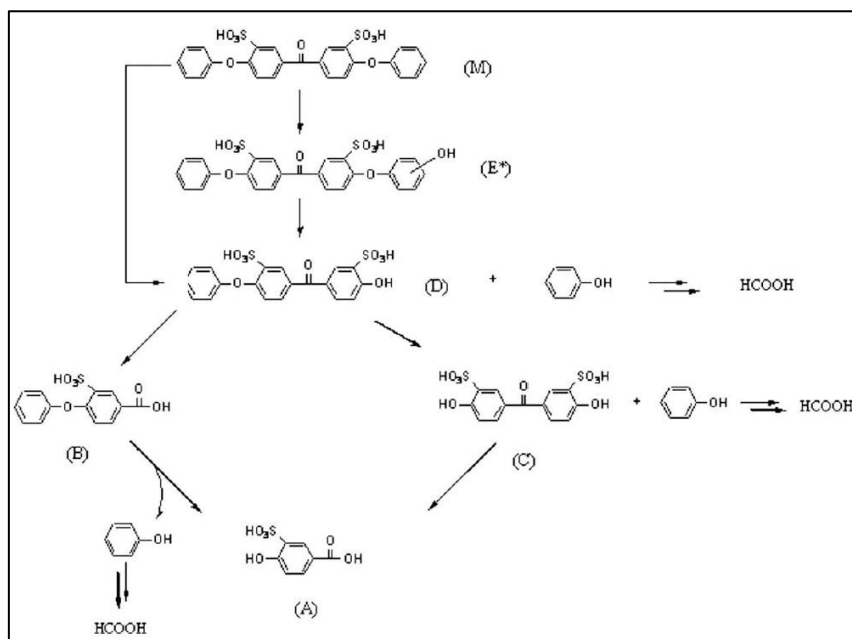


Figure I.33 : Mécanisme de dégradation d’un composé modèle de l’unité de répétition des membranes SPAEK [216].

4.3.3. Dégradation couplée : chimique et mécanique

Comme présenté dans les deux sections précédentes (4.3.1 et 4.3.2), les mécanismes de dégradation chimique et mécanique des membranes sont étudiés indépendamment l’une de l’autre. Cependant, lors du fonctionnement en pile, ces deux modes de sollicitations peuvent être présents simultanément en fonction des conditions de fonctionnement. En effet, il a été montré que la défaillance de la membrane résulte d’une synergie entre les stress chimiques et mécaniques : la dégradation mécanique accélère la dégradation chimique et vice versa [224–227]. Kusoglu et Weber [224] ont décrit cette synergie à travers un cycle de dégradation de la membrane, illustré sur la **Figure I.34** : le crossover des gaz à travers la membrane entraîne la formation des radicaux hydroxyles (c.f. § 4.3.2.1.) hautement réactifs, qui décomposent la structure chimique de la membrane. Cette dégradation peut se traduire par l’amincissement de la membrane qui augmente le crossover des gaz, et/ou crée des fissures ou de trous accentuant davantage le crossover des gaz. Ces défauts qui seront plus sensibles aux contraintes induites par les cyclages en humidités (c’est-à-dire cyclages gonflement/dégonflement) constituent des sites potentiels d’initiation de propagation de fissure et de diminution de la tenue mécanique de la membrane.

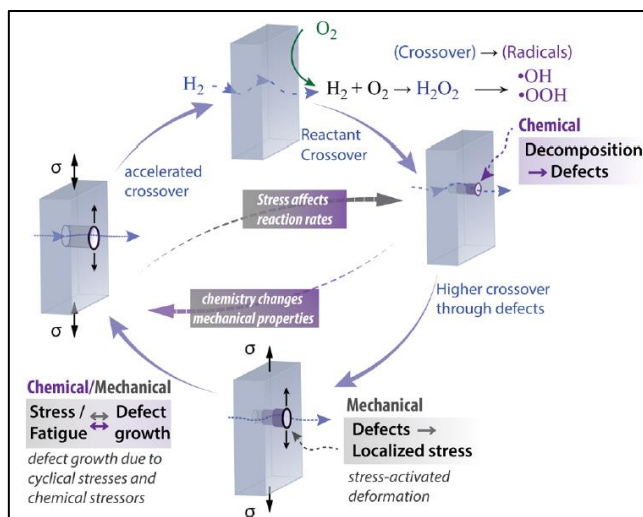


Figure I.34 : Représentation schématique des mécanismes de la dégradation couplée de la membrane [224].

Afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation couplée, des travaux ont été entrepris pour développer des tests *ex-situ* qui génèrent des contraintes couplées. Par exemple Kusoglu et al. [227] ont utilisé un dispositif spécifique qui permet l'application d'une compression sur des membranes exposées à des radicaux. Ils ont observé des émissions de fluor plus importantes dans le cas de la membrane soumise à des stress couplés mécanique et chimique que la membrane qui a subi uniquement une sollicitation chimique.

Récemment, un nouveau dispositif de dégradation couplée a été développé dans notre groupe, présenté dans les travaux de Robert et al. [228] (c.f **Figure I.35** (Haut)). Il est constitué de deux plaques symétriques identiques aux plaques bipolaires utilisés en fonctionnement en pile (c.f. Chapitre II). La dégradation chimique est induite par la circulation d'une solution de H_2O_2 ou Fenton à travers les deux plaques. L'objectif est d'appliquer des stress sinusoïdaux ou statiques tout en circulant la solution dégradante. Les résultats ont montré que le couplage d'une contrainte sinusoïdale de 5 MPa avec une circulation de H_2O_2 3 vol% conduit à des taux d'émission de fluorure environ 10 et 12 fois plus élevées dans le cas des membranes Nafion[®] XL et NR211, respectivement, que dans le cas de l'application de sollicitation chimiques seules (c.f **Figure I.35** (Bas)).

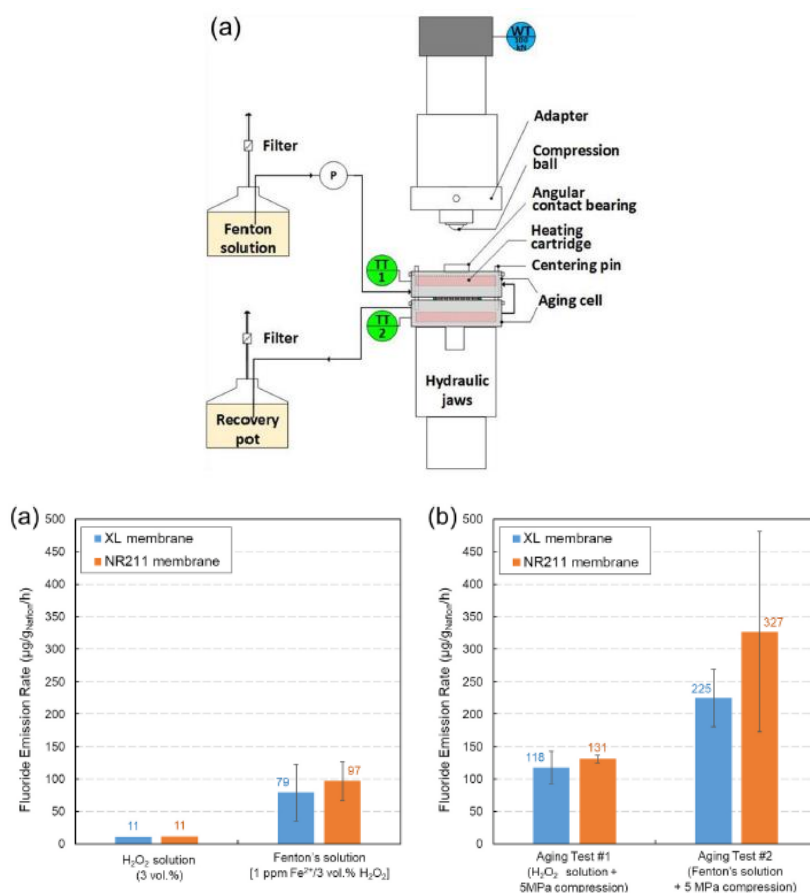


Figure I.35 : (Haut) Dispositif de dégradation couplée (Bas) taux d’émission de fluorure des membranes Nafion® XL et NR211 qui ont subi des contraintes (Gauche) chimiques pendant 24 heures ou (Droite) couplées chimiques et mécaniques pendant 8 heures [228].

Toutefois, malgré l’importance de cette synergie jusqu’à présent, à notre connaissance, dans le cas de SPEEK, aucune étude n’a été faite sur la dégradation couplée chimique et mécanique.

4.3.4. Tests de dégradation accélérées *in-situ*

Afin de pousser plus loin la compréhension des mécanismes de dégradation couplée de la membrane dans une configuration pile – entouré d’électrodes et GDL - sans faire fonctionner la cellule pendant des milliers d’heures, de nombreux travaux ont été entrepris pour développer des tests de dégradation accélérés *in-situ* : AST (Accelerated Stress Tests) [229–233].

Comme illustré sur la **Figure I.36**, la dégradation mécanique de la membrane est généralement évaluée *in-situ* par l’application d’un cyclage en humidité relative : la membrane gonfle à haute humidité et dégonfle en se déshydratant [234,235]. Alors que la dégradation chimique est généralement étudiée *in-situ* par des tests à l’OCV (Open Circuit Voltage : tension en circuit ouvert) [234]. En effet, au cours de l’OCV, les pressions partielles des gaz sont élevées aux interfaces membrane-électrodes (les gaz ne sont pas consommés) favorisant ainsi la perméation des gaz.

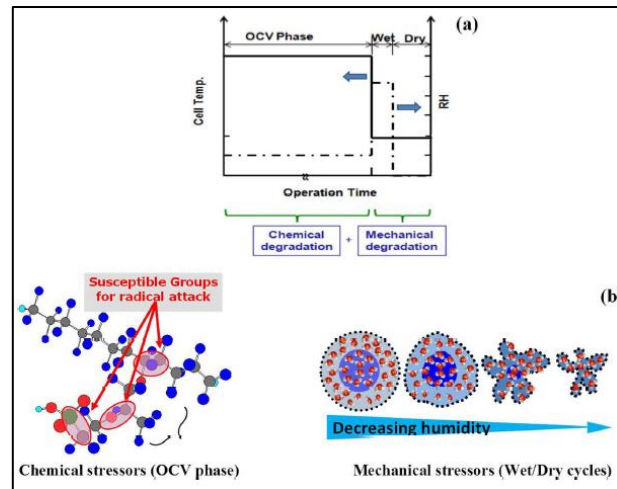


Figure I.36 : Présentation schématique (Haut) de cyclage simultané en humidité relative et à l'OCV, et (Bas) des contraintes chimie et mécanique appliquées sur la membrane [225].

Pendant le fonctionnement en pile, ces deux modes de dégradations peuvent être présents en fonction des conditions de fonctionnement. C'est des travaux récents ont développé des tests de dégradation accélérées qui combinent la dégradation chimie et mécanique : on peut citer par exemple Mukundan et al. [234] qui ont montré que l'application d'un cyclage en humidité relative seul sous gaz inerte contribue à l'amincissement de la membrane de 0,29 nm/h dans le cas du Nafion[®] XL ; et ils n'ont pas observé de crossover au bout de 1333 heures. Ils ont conclu que ce test de vieillissement n'est pas représentatif des contraintes générées en fonctionnement en pile. D'autre part, ils ont montré que l'application de l'OCV à haute température et à basse humidité relative, est trop sévère. En effet, l'application de ce protocole conduit à un amincissement de 27,2 nm/h (sur 300 heures environ) dans le cas du Nafion[®] XL100. Afin de se rapprocher des conditions réelles de fonctionnement en pile, ils ont testé un nouveau protocole de dégradation accélérée qui combine les stress chimiques (OCV) et mécaniques (cyclage en humidité relative). Celui-ci consiste à appliquer un cyclage en humidité relative à 90°C – 30 secondes sec + 45 secondes humide – à l'OCV. Ce protocole provoque une diminution de l'épaisseur de la membrane Nafion[®] XL de 1,93 nm/h pour une durée de vieillissement d'environ 600 heures. Ceci se traduit par une augmentation significative du crossover des gaz, accélérant ainsi la dégradation de la membrane. Ainsi, suite à une comparaison avec le protocole U.S. Drive cycle [236], ils ont conclu que le test de dégradation accélérée et couplée est le plus représentatif de la dégradation de la membrane en fonctionnement réel.

D'autre part, Lim et al. [237] ont appliqué un test composé de deux phases : (i) OCV (Open Circuit Voltage) pour accélérer la dégradation chimie de la membrane à haute température et avec une humidité relative basse ; (ii) cyclage en humidité relative sous azote afin d'accentuer la dégradation mécanique. Les auteurs ont observé une défaillance de la membrane PFSA – marquée par des courants de perméation élevés – au bout de 160 heures de cyclage. Cette dégradation est due à l'amincissement de la membrane, qui perd 27 % de son épaisseur après le 7^{ème} cycle de vieillissement (milieu du test de vieillissement) et à la formation de trous. Ces

deux défauts augmentent le crossover d’hydrogène. De plus, ils ont mis en évidence la décomposition chimique du ionomère – au niveau de la chaîne principale et de la chaîne latérale – et la perte de 30 % de la teneur en fluor de la membrane.

Plus tard, le même groupe de travail [225] a appliqué le même test de dégradation accélérée décrit précédemment. Cette fois-ci, les auteurs se sont intéressés à l’évolution de la morphologie et des propriétés physico-chimiques de la membrane à différents stades de la dégradation. Ils ont montré une dégradation de la chaîne principale et de la chaîne latérale du ionomère qui se traduit par une augmentation de la taille du domaine hydrophile d’environ 16 % à la fin de vie. En outre, ils ont mis en évidence la présence des défauts locaux, qui résulteraient de la dégradation chimique ou de la dégradation couplée chimique et mécanique du ionomère. Ces derniers pourraient se propager sous l’effet des contraintes mécaniques. Il en résulte la formation des fissures et de vides qui sont à l’origine de l’augmentation du crossover.

Dans une autre publication, Sadeghi Alavijeh [238] a montré que l’application de cet même test de dégradation accélérée – décrit précédemment [237] – sur un CCM (Catalyst Coated Membrane) constitué d’une membrane PFSA, transforme la membrane en un matériaux rigide et cassant. Ceci est causé par la dégradation chimique et accélère la défaillance des PEMFC.

Plus récemment, Singh et al. [239], et Ramani et al. [240] ont appliqué le même test de dégradation accélérée décrit précédemment [237] sur des assemblages membranes-électrodes réalisés avec la membrane NRE211 afin d’étudier la relation entre les contraintes appliquées durant la dégradation de la membrane et la géométrie des défauts. Pour cela, ils ont utilisé la XCT (X-ray computed tomography : tomographie à rayons X) en raison de son caractère non-destructif et sa capacité à obtenir des images 3D. En outre, Chen et al. [164] ont utilisé la XCT pour la visualisation *in-situ* 4D afin de comprendre le mécanisme et les impacts de la dégradation de l’assemblage membrane-électrodes sur les bords. Ils ont utilisé un test de dégradation accélérée qui applique de fortes contraintes couplées sur la membrane (Nafion® NR211). Celui-ci est constitué de deux séquences : la première consiste à appliquer l’OCV pendant 20 heures à haute température (95°C) et avec une humidité relative basse (51 %) ; la deuxième consiste à appliquer un cyclage en humidité relative : 10 cycles – 3 minutes humide + 17 minutes sec – à 95°C.

La plupart de ces études sur le développement des protocoles de dégradation accélérée ont été réalisées sur des membranes de type PFSA. Les études de durabilité *in-situ* sur les membranes polyaromatiques sont beaucoup moins développées, seul un petit nombre de travaux ont été réalisés sur ce type de membranes. Parmi ceux-ci, Choo et al [235] ont étudié la dégradation mécanique des poly (éther éther cétone) sulfonés en utilisant un cyclage en humidité relative à 65°C. Pour cela, ils ont alimenté l’anode et la cathode avec de l’azote, et ils ont varié l’humidité relative en entrée des gaz entre 100 % et 0 % par pas de 5 minutes. Ils ont observé au bout de 50 cycles une diminution de l’OCV jusqu’à 0,7 V environ, ainsi qu’une densité de courant à 0,6 V à moins de 40 % de sa valeur initiale. De plus, ils ont constaté la formation des fissures – visibles à l’œil nu – sur la membrane, causées par les contraintes mécaniques appliquées. En outre, Parnian et al. [214] ont montré que l’application d’un test de

dégradation accélérée à l'OCV dans le cas d'une membrane sPEEK entraîne une diminution de l'OCV de $0,52 \text{ mV.h}^{-1}$. Huynh et al. [78] ont appliqué un test de dégradation accélérée à courant constant afin d'étudier l'impact de l'incorporation des phases sol-gel dans les membranes sPEEK sur leur durabilité.

Pour conclure, la partie 4 a permis de faire un résumé des principaux mécanismes de dégradation des différents composants de l'assemblage membrane-électrodes, dont la membrane. Très étudiée dans le cas des membranes Nafion[®], la dégradation chimique et/ou mécanique est beaucoup moins développée dans le cas de sPEEK. Les quelques études qui s'y rapportent ont montré que le sPEEK possède une faible stabilité chimique. La dégradation chimique ou mécanique sont exclusivement étudiées indépendamment l'une de l'autre dans le cas de sPEEK. En effet, à notre connaissance, aucune étude ne s'est intéressée à la dégradation couplée chimique et mécanique ni par une approches *ex-situ* ni par une approches *in-situ*.

5. Conclusions

Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence le rôle important joué par chaque composant de l'assemblage membrane-électrodes, notamment la membrane qui constitue le cœur des PEMFC. Les contraintes chimiques et/ou mécaniques appliquées sur ce composant restent l'un des principaux facteurs impactant les performances des PEMFC et leur durabilité. Puisque le Nafion[®] est la membrane la plus utilisée aujourd'hui dans les piles à combustibles, ses mécanismes de dégradation sont très étudiés dans la littérature. Cependant les recherches sur la dégradation des membranes sPEEK font beaucoup moins nombreuses. Quelques travaux ont consisté à appliquer soit des contraintes chimiques ou mécaniques séparément en utilisant des approches *ex-situ* ou *in-situ*. Ils ont pu mettre en évidence la sensibilité du sPEEK aux attaques radicalaires et proposer des mécanismes de dégradation.

Les tests de dégradation accélérée qui génèrent à la fois des stress chimiques et mécaniques *in-situ* sont récemment développés. Ces tests permettent de reproduire – plus au moins – les conditions de fonctionnement réel. Cependant, le choix des différentes étapes du protocole reste n'est pas facile, à cause de la présence de plusieurs paramètres à contrôler (le pourcentage de l'OCV, température de fonctionnement en pile, pression etc.).

Dans le cas des membranes sPEEK, jusqu'ici, aucune étude ne s'était intéressée au développement d'un test de dégradation accélérée qui applique des contraintes chimiques et mécaniques couplées, alors que cette membrane montre dans certains cas des performances prometteuses ainsi que des bonnes durabilités en fonctionnement en pile (Chapitre III, Chapitre IV et Chapitre V). D'où l'intérêt des travaux présentés aux Chapitre IV et Chapitre V.

Dans le chapitre suivant, nous allons présenter les différentes techniques de caractérisation *in-situ* et *ex-situ* utilisées dans ce travail pour étudier les performances et la durabilité des membranes sPEEK et les comparer à celles du Nafion[®].

6. References

- [1] J. Larminie, A. Dicks, Fuel cell systems explained, 2nd ed, J. Wiley, Chichester, West Sussex, 2003.
- [2] A. Saadi, M. Becherif, D. Hissel, H.S. Ramadan, Dynamic modeling and experimental analysis of PEMFCs: A comparative study, *Int. J. Hydrog. Energy*. 42 (2017) 1544–1557. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.180>.
- [3] C. Francia, V.S. Ijeri, S. Specchia, P. Spinelli, Estimation of hydrogen crossover through Nafion® membranes in PEMFCs, *J. Power Sources*. 196 (2011) 1833–1839. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.058>.
- [4] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang, H. Wang, PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23°C to 120°C, *J. Power Sources*. 163 (2006) 532–537. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.026>.
- [5] S. Abbou, Phénomènes locaux instationnaires dans les piles à combustible à membrane (PEMFC) fonctionnant en mode bouché (dead-end), Université de Lorraine, 2015. <https://www.theses.fr/2015LORR0208>.
- [6] Local impedance in H₂/air Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) Theoretical and experimental investigations, (n.d.). http://docnum.univ-lorraine.fr/public/SCD_T_2011_0042_MAINKA.pdf (accessed November 12, 2021).
- [7] A. El Kaddouri, Mise en évidence de la dégradation du liant ionomère dans les électrodes de pile à combustible, Université de Grenoble, 2014. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01288913> (accessed January 5, 2022).
- [8] Y. Song, C. Zhang, C.-Y. Ling, M. Han, R.-Y. Yong, D. Sun, J. Chen, Review on current research of materials, fabrication and application for bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy*. 45 (2020) 29832–29847. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.231>.
- [9] S. Karimi, N. Fraser, B. Roberts, F.R. Foulkes, A Review of Metallic Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials and Fabrication Methods, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2012 (2012) 1–22. <https://doi.org/10.1155/2012/828070>.
- [10] L. Du, S.C. Jana, Highly conductive epoxy/graphite composites for bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*. 172 (2007) 734–741. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.088>.
- [11] M. Erni, W.R. Wan Daud, E.H. Majlan, Review on Serpentine Flow Field Design for PEM Fuel Cell System, *Key Eng. Mater.* 447–448 (2010) 559–563. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.447-448.559>.
- [12] X. Li, I. Sabir, Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs, *Int. J. Hydrog. Energy*. 30 (2005) 359–371. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.09.019>.
- [13] A.P. Manso, F.F. Marzo, J. Barranco, X. Garikano, M. Garmendia Mujika, Influence of geometric parameters of the flow fields on the performance of a PEM fuel cell. A review, *Int. J. Hydrog. Energy*. 37 (2012) 15256–15287. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.076>.
- [14] X. Li, I. Sabir, J. Park, A flow channel design procedure for PEM fuel cells with effective water removal, *J. Power Sources*. 163 (2007) 933–942. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.015>.

-
- [15] D.P. Wilkinson, O. Vanderleeden, Serpentine flow field design, in: W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, H. Yokokawa (Eds.), *Handb. Fuel Cells*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2010: p. f303030. <https://doi.org/10.1002/9780470974001.f303030>.
- [16] D. Jeon, The effect of serpentine flow-field designs on PEM fuel cell performance, *Int. J. Hydrog. Energy*. 33 (2008) 1052–1066. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.11.015>.
- [17] H.K. Atiyeh, K. Karan, B. Peppley, A. Phoenix, E. Halliop, J. Pharoah, Experimental investigation of the role of a microporous layer on the water transport and performance of a PEM fuel cell, *J. Power Sources*. 170 (2007) 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.016>.
- [18] Y. Wang, C.-Y. Wang, K.S. Chen, Elucidating differences between carbon paper and carbon cloth in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 3965–3975. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.11.012>.
- [19] S. Park, J.-W. Lee, B.N. Popov, A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs, *Int. J. Hydrog. Energy*. 37 (2012) 5850–5865. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.148>.
- [20] S. Park, B.N. Popov, Effect of a GDL based on carbon paper or carbon cloth on PEM fuel cell performance, *Fuel*. 90 (2011) 436–440. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.09.003>.
- [21] W. Dai, H. Wang, X.-Z. Yuan, J.J. Martin, D. Yang, J. Qiao, J. Ma, A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy*. 34 (2009) 9461–9478. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.09.017>.
- [22] C.-J. Tseng, S.-K. Lo, Effects of microstructure characteristics of gas diffusion layer and microporous layer on the performance of PEMFC, *Energy Convers. Manag.* 51 (2010) 677–684. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.11.011>.
- [23] J.H. Nam, K.-J. Lee, G.-S. Hwang, C.-J. Kim, M. Kaviani, Microporous layer for water morphology control in PEMFC, *Int. J. Heat Mass Transf.* 52 (2009) 2779–2791. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.01.002>.
- [24] A. Thomas, G. Maranzana, S. Didierjean, J. Dillet, O. Lottin, Thermal Effect on Water Transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *Fuel Cells*. 12 (2012) 212–224. <https://doi.org/10.1002/fuce.201100100>.
- [25] E.H. Majlan, D. Rohendi, W.R.W. Daud, T. Husaini, M.A. Haque, Electrode for proton exchange membrane fuel cells: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 89 (2018) 117–134. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.007>.
- [26] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3594–3657. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462>.
- [27] S. Samad, K.S. Loh, W.Y. Wong, T.K. Lee, J. Sunarso, S.T. Chong, W.R. Wan Daud, Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalysts in fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy*. 43 (2018) 7823–7854. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.154>.
- [28] X.X. Wang, M.T. Swihart, G. Wu, Achievements, challenges and perspectives on cathode catalysts in proton exchange membrane fuel cells for transportation, *Nat. Catal.* 2 (2019) 578–589. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0304-9>.
- [29] G.S. Tasic, S.S. Miljanic, M.P. Marceta Kaninski, D.P. Saponjic, V.M. Nikolic, Non-noble metal catalyst for a future Pt free PEMFC, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 2097–2100. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.09.003>.
-

- [30] J.-H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.-I. Ota, Catalytic activity of titanium oxide for oxygen reduction reaction as a non-platinum catalyst for PEMFC, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 2492–2497. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.08.059>.
- [31] Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, Transition Metal Oxides as DMFC Cathodes Without Platinum, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B664. <https://doi.org/10.1149/1.2734880>.
- [32] Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, K. Ota, Influence of sputtering power on oxygen reduction reaction activity of zirconium oxides prepared by radio frequency reactive sputtering, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 1239–1244. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.042>.
- [33] S. Sharma, B.G. Pollet, Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review, *J. Power Sources*. 208 (2012) 96–119. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.011>.
- [34] J.Z. Zhang, K. Hongsirikarn, J.G. Goodwin, Effect and siting of Nafion® in a Pt/C proton exchange membrane fuel cell catalyst, *J. Power Sources*. 196 (2011) 7957–7966. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.05.052>.
- [35] K.-H. Kim, K.-Y. Lee, H.-J. Kim, E. Cho, S.-Y. Lee, T.-H. Lim, S.P. Yoon, I.C. Hwang, J.H. Jang, The effects of Nafion® ionomer content in PEMFC MEAs prepared by a catalyst-coated membrane (CCM) spraying method, *Int. J. Hydrog. Energy*. 35 (2010) 2119–2126. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.058>.
- [36] S. Litster, G. McLean, PEM fuel cell electrodes, *J. Power Sources*. 130 (2004) 61–76. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.055>.
- [37] E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi, Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance, *Electrochimica Acta*. 46 (2001) 799–805. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00679-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00679-4).
- [38] M. Chen, C. Zhao, F. Sun, J. Fan, H. Li, H. Wang, Research progress of catalyst layer and interlayer interface structures in membrane electrode assembly (MEA) for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system, *ETransportation*. 5 (2020) 100075. <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2020.100075>.
- [39] M. Lee, M. Uchida, H. Yano, D.A. Tryk, H. Uchida, M. Watanabe, New evaluation method for the effectiveness of platinum/carbon electrocatalysts under operating conditions, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 8504–8512. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.071>.
- [40] H. Yu, J.M. Roller, W.E. Mustain, R. Maric, Influence of the ionomer/carbon ratio for low-Pt loading catalyst layer prepared by reactive spray deposition technology, *J. Power Sources*. 283 (2015) 84–94. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.101>.
- [41] S. Mu, M. Tian, Optimization of perfluorosulfonic acid ionomer loadings in catalyst layers of proton exchange membrane fuel cells, *Electrochimica Acta*. 60 (2012) 437–442. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.11.108>.
- [42] K. Talukdar, P. Gazdzicki, K.A. Friedrich, Comparative investigation into the performance and durability of long and short side chain ionomers in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *J. Power Sources*. 439 (2019) 227078. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227078>.

- [43] S. Sambandam, V. Ramani, Effect of cathode binder IEC on kinetic and transport losses in all-SPEEK MEAs, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 6328–6336. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.012>.
- [44] E.B. Easton, T.D. Astill, S. Holdcroft, Properties of Gas Diffusion Electrodes Containing Sulfonated Poly(ether ether ketone), *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A752. <https://doi.org/10.1149/1.1864412>.
- [45] Y.J. Yoon, T.-H. Kim, D.M. Yu, J.-Y. Park, Y.T. Hong, Modification of hydrocarbon structure for polymer electrolyte membrane fuel cell binder application, *Int. J. Hydrog. Energy*. 37 (2012) 13452–13461. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.136>.
- [46] J. Peron, Z. Shi, S. Holdcroft, Hydrocarbon proton conducting polymers for fuel cell catalyst layers, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1575. <https://doi.org/10.1039/c0ee00638f>.
- [47] A. Ayad, J. Bouet, J.F. Fauvarque, Comparative study of protonic conducting polymers incorporated in the oxygen electrode of the PEMFC, *J. Power Sources*. 149 (2005) 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.02.044>.
- [48] B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review, *J. Membr. Sci.* 259 (2005) 10–26. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.01.035>.
- [49] J. Li, M. Pan, H. Tang, Understanding short-side-chain perfluorinated sulfonic acid and its application for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells, *RSC Adv.* 4 (2014) 3944–3965. <https://doi.org/10.1039/C3RA43735C>.
- [50] Y. Zhang, J. Li, L. Ma, W. Cai, H. Cheng, Recent Developments on Alternative Proton Exchange Membranes: Strategies for Systematic Performance Improvement, *Energy Technol.* 3 (2015) 675–691. <https://doi.org/10.1002/ente.201500028>.
- [51] A. Kraysberg, Y. Ein-Eli, Review of Advanced Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Energy Fuels*. 28 (2014) 7303–7330. <https://doi.org/10.1021/ef501977k>.
- [52] D.J. Kim, M.J. Jo, S.Y. Nam, A review of polymer–nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 36–52. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.04.030>.
- [53] V. Di Noto, T.A. Zawodzinski, A.M. Herring, G.A. Giffin, E. Negro, S. Lavina, Polymer electrolytes for a hydrogen economy, *Int. J. Hydrog. Energy*. 37 (2012) 6120–6131. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.080>.
- [54] S. Bose, T. Kuila, T.X.H. Nguyen, N.H. Kim, K. Lau, J.H. Lee, Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 813–843. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.01.003>.
- [55] H. Zhang, P.K. Shen, Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2780–2832. <https://doi.org/10.1021/cr200035s>.
- [56] M. Yandrasits, M. Lindell, M. Schaberg, M. Kurkowsky, Increasing Fuel Cell Efficiency by Using Ultra-Low Equivalent Weight Ionomers, *Electrochem. Soc. Interface*. 26 (2017) 49–53. <https://doi.org/10.1149/2.F05171if>.
- [57] H. Ghassemi, T. Zawodzinski, D. Schiraldi, S. Hamrock, Cross-Linked Low EW PFSA for High Temperature Fuel Cell, in: K.A. Page, C.L. Soles, J. Runt (Eds.), *ACS Symp. Ser.*, American Chemical Society, Washington, DC, 2012: pp. 201–220. <https://doi.org/10.1021/bk-2012-1096.ch012>.

- [58] A. Iulianelli, A. Basile, Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review, *Int. J. Hydrog. Energy*. 37 (2012) 15241–15255. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.063>.
- [59] J. Rozière, D.J. Jones, Non-Fluorinated Polymer Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 503–555. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022702.154657>.
- [60] K. Shiino, T. Otomo, T. Yamada, H. Arima, K. Hiroi, S. Takata, J. Miyake, K. Miyatake, Structural Investigation of Sulfonated Polyphenylene Ionomers for the Design of Better Performing Proton-Conductive Membranes, *ACS Appl. Polym. Mater.* 2 (2020) 5558–5565. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00895>.
- [61] T. Holmes, T.J.G. Skalski, M. Adamski, S. Holdcroft, Stability of Hydrocarbon Fuel Cell Membranes: Reaction of Hydroxyl Radicals with Sulfonated Phenylated Polyphenylenes, *Chem. Mater.* 31 (2019) 1441–1449. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b05302>.
- [62] T.J.G. Skalski, B. Britton, T.J. Peckham, S. Holdcroft, Structurally-Defined, Sulfo-Phenylated, Oligophenylenes and Polyphenylenes, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 12223–12226. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b07865>.
- [63] H. Nderstedt, P. Jannasch, Poly(p-terphenyl alkylene)s grafted with highly acidic sulfonated polypentafluorostyrene side chains for proton exchange membranes, *J. Membr. Sci.* 647 (2022) 120270. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120270>.
- [64] S. Kaliaguine, S.D. Mikhailenko, K.P. Wang, P. Xing, G. Robertson, M. Guiver, Properties of SPEEK based PEMs for fuel cell application, *Catal. Today*. 82 (2003) 213–222. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00235-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00235-9).
- [65] K.N.T. Do, D. Kim, Comparison of homogeneously and heterogeneously sulfonated polyetheretherketone membranes in preparation, properties and cell performance, *J. Power Sources*. 185 (2008) 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.06.087>.
- [66] X. Gao, Y. Liu, J. Li, Review on Modification of Sulfonated Poly (-ether-ether-ketone) Membranes Used as Proton Exchange Membranes, *Mater. Sci.* 21 (2015) 574–582. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.21.4.9712>.
- [67] B. Bauer, D.J. Jones, J. Rozière, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, A. Peraio, S. Besse, E. Ramunni, Electrochemical characterisation of sulfonated polyetherketone membranes, (2000).
- [68] D.J. Jones, J. Rozière, Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications, *J. Membr. Sci.* 185 (2001) 41–58. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00633-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00633-5).
- [69] H. Hou, M.L. Di Vona, P. Knauth, Durability of Sulfonated Aromatic Polymers for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells, *ChemSusChem*. 4 (2011) 1526–1536. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000415>.
- [70] C. Perrot, L. Gonon, C. Marestin, A. Morin, G. Gebel, Aging mechanism of Sulfonated poly(aryl ether ketone) (sPAEK) in an hydroperoxide solution and in fuel cell, *J. Power Sources*. 195 (2010) 493–502. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.001>.
- [71] C. Perrot, G. Meyer, L. Gonon, G. Gebel, Ageing Mechanisms of Proton Exchange Membrane Used in Fuel Cell Applications, *Fuel Cells*. 6 (2006) 10–15. <https://doi.org/10.1002/fuce.200500090>.

- [72] C. Perrot, L. Gonon, M. Bardet, C. Marestin, A. Pierre-Bayle, G. Gebel, Degradation of a sulfonated aryl ether ketone model compound in oxidative media (sPAEK), *Polymer*. 50 (2009) 1671–1681. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.12.051>.
- [73] N.A.M. Harun, N. Shaari, N.F.H. Nik Zaiman, A review of alternative polymer electrolyte membrane for fuel cell application based on sulfonated poly(ether ether ketone), *Int. J. Energy Res.* 45 (2021) 19671–19708. <https://doi.org/10.1002/er.7048>.
- [74] J.A. Kerres, Blended and Cross-Linked Ionomer Membranes for Application in Membrane Fuel Cells, *Fuel Cells*. 5 (2005) 230–247. <https://doi.org/10.1002/fuce.200400079>.
- [75] L. Tchicaya-Bouckary, D.J. Jones, J. Rozière, Hybrid Polyaryletherketone Membranes for Fuel Cell Applications, *Fuel Cells*. 2 (2002) 40–45. [https://doi.org/10.1002/1615-6854\(20020815\)2:1<40::AID-FUCE40>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1615-6854(20020815)2:1<40::AID-FUCE40>3.0.CO;2-U).
- [76] S. Nunes, Inorganic modification of proton conductive polymer membranes for direct methanol fuel cells, *J. Membr. Sci.* 203 (2002) 215–225. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00009-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00009-1).
- [77] D.J. Jones, J. Rozière, Advances in the Development of Inorganic–Organic Membranes for Fuel Cell Applications, in: G.G. Scherer (Ed.), *Fuel Cells I*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008: pp. 219–264. https://doi.org/10.1007/12_2008_150.
- [78] N. Huynh, J.P.C. Fernandes, P.A. Bayle, M. Bardet, E. Espuche, J. Dillet, J.-C. Perrin, A. El Kaddouri, O. Lottin, V.H. Mareau, H. Mendil-Jakani, L. Gonon, Sol-gel route: An original strategy to chemically stabilize proton exchange membranes for fuel cell, *J. Power Sources*. 462 (2020) 228164. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228164>.
- [79] A.C. Bhosale, P.C. Ghosh, L. Assaud, Preparation methods of membrane electrode assemblies for proton exchange membrane fuel cells and unitized regenerative fuel cells: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 133 (2020) 110286. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110286>.
- [80] H. Tang, S. Wang, S.P. Jiang, M. Pan, A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEM fuel cells, *J. Power Sources*. 170 (2007) 140–144. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.062>.
- [81] Y. Wang, D.F. Ruiz Diaz, K.S. Chen, Z. Wang, X.C. Adroher, Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review, *Mater. Today*. 32 (2020) 178–203. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.06.005>.
- [82] M. Robert, Impact of degradation and aging on properties of PFSA membranes for fuel cells, Université de Lorraine, 2021. <http://www.theses.fr/2021LORR0004>.
- [83] W.Y. Hsu, T.D. Gierke, Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes, *J. Membr. Sci.* 13 (1983) 307–326. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)81563-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)81563-X).
- [84] T.D. Gierke, G.E. Munn, F.C. Wilson, The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 19 (1981) 1687–1704. <https://doi.org/10.1002/pol.1981.180191103>.
- [85] G. Gebel, Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution, *Polymer*. 41 (2000) 5829–5838. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00770-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00770-3).
- [86] L. Rubatat, A.L. Rollet, G. Gebel, O. Diat, Evidence of Elongated Polymeric Aggregates in Nafion, *Macromolecules*. 35 (2002) 4050–4055. <https://doi.org/10.1021/ma011578b>.

- [87] L. Rubatat, G. Gebel, O. Diat, Fibrillar Structure of Nafion: Matching Fourier and Real Space Studies of Corresponding Films and Solutions, *Macromolecules*. 37 (2004) 7772–7783. <https://doi.org/10.1021/ma049683j>.
- [88] K. Schmidt-Rohr, Q. Chen, Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes, *Nat. Mater.* 7 (2008) 75–83. <https://doi.org/10.1038/nmat2074>.
- [89] K.D. Kreuer, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, *J. Membr. Sci.* 185 (2001) 29–39. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00632-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00632-3).
- [90] G. Gebel, Structure of Membranes for Fuel Cells: SANS and SAXS Analyses of Sulfonated PEEK Membranes and Solutions, *Macromolecules*. 46 (2013) 6057–6066. <https://doi.org/10.1021/ma400314c>.
- [91] G. Portale, A. Carbone, A. Martinelli, E. Passalacqua, Microstructure, state of water and proton conductivity of sulfonated poly(ether ether ketone), *Solid State Ion.* 252 (2013) 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.08.031>.
- [92] S. Sonpinkam, D. Pattavarakorn, Mechanical Properties of Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) Nanocomposite Membranes, *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 5 (2014) 181–185. <https://doi.org/10.7763/IJCEA.2014.V5.374>.
- [93] H. Mendil-Jakani, I. Zamanillo Lopez, P.M. Legrand, V.H. Mareau, L. Gonon, A new interpretation of SAXS peaks in sulfonated poly(ether ether ketone) (sPEEK) membranes for fuel cells, *Phys Chem Chem Phys.* 16 (2014) 11243–11250. <https://doi.org/10.1039/C4CP00710G>.
- [94] H. Mendil-Jakani, I. Zamanillo López, V.H. Mareau, L. Gonon, Optimization of hydrophilic/hydrophobic phase separation in sPEEK membranes by hydrothermal treatments, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 16013–16022. <https://doi.org/10.1039/C7CP00087A>.
- [95] P.M. Legrand, A. Morin, V.H. Mareau, L. Gonon, Impact of gas stoichiometry on water management and fuel cell performance of a sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) membrane, *J. Power Sources.* 206 (2012) 161–170. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.102>.
- [96] M.J. Parnian, S. Rowshanzamir, F. Gashoul, Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications, *Energy.* 125 (2017) 614–628. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.02.143>.
- [97] M.V. Williams, H.R. Kunz, J.M. Fenton, Operation of Nafion®-based PEM fuel cells with no external humidification: influence of operating conditions and gas diffusion layers, *J. Power Sources.* 135 (2004) 122–134. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.04.010>.
- [98] Y. Wu, M. Adamski, H.-F. Lee, S. Holdcroft, Water transport through hydrocarbon-based proton exchange membranes, *J. Membr. Sci.* 610 (2020) 118276. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118276>.
- [99] A. Kusoglu, A.Z. Weber, New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers, *Chem. Rev.* 117 (2017) 987–1104. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>.
- [100] L. Maldonado, J.-C. Perrin, J. Dillet, O. Lottin, Characterization of polymer electrolyte Nafion membranes: Influence of temperature, heat treatment and drying protocol on sorption and transport properties, *J. Membr. Sci.* 389 (2012) 43–56. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.10.014>.

-
- [101] G.S. Park, Transport Principles—Solution, Diffusion and Permeation in Polymer Membranes, in: P.M. Bungay, H.K. Lonsdale, M.N. Pinho (Eds.), *Synth. Membr. Sci. Eng. Appl.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1986: pp. 57–107. https://doi.org/10.1007/978-94-009-4712-2_3.
- [102] X. Wu, X. Wang, G. He, J. Benziger, Differences in water sorption and proton conductivity between Nafion and SPEEK, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 49 (2011) 1437–1445. <https://doi.org/10.1002/polb.22326>.
- [103] R. Wang, S. Liu, L. Wang, M. Li, C. Gao, Understanding of Nanophase Separation and Hydrophilic Morphology in Nafion and SPEEK Membranes: A Combined Experimental and Theoretical Studies, *Nanomaterials.* 9 (2019) 869. <https://doi.org/10.3390/nano9060869>.
- [104] X. Yan, G. He, X. Wu, J. Benziger, Ion and water transport in functionalized PEEK membranes, *J. Membr. Sci.* 429 (2013) 13–22. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.026>.
- [105] J.-C. Perrin, Étude expérimentale multi-échelles de la dynamique de l'eau dans les membranes ionomères utilisées en pile à combustible, Thèse de doctorat, Grenoble 1, 2006. <http://www.theses.fr/2006GRE10175> (accessed March 21, 2022).
- [106] C. Simari, A. Enotiadis, I. Nicotera, Transport Properties and Mechanical Features of Sulfonated Polyether Ether Ketone/Organosilica Layered Materials Nanocomposite Membranes for Fuel Cell Applications, *Membranes.* 10 (2020) 87. <https://doi.org/10.3390/membranes10050087>.
- [107] G. Ye, N. Janzen, G.R. Goward, Solid-State NMR Study of Two Classic Proton Conducting Polymers: Nafion and Sulfonated Poly(ether ether ketone)s, *Macromolecules.* 39 (2006) 3283–3290. <https://doi.org/10.1021/ma0523825>.
- [108] P. Choi, N.H. Jalani, R. Datta, Thermodynamics and Proton Transport in Nafion, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) E123. <https://doi.org/10.1149/1.1859814>.
- [109] N. Agmon, The Grotthuss mechanism, *Chem. Phys. Lett.* 244 (1995) 456–462. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00905-J](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00905-J).
- [110] K. Jiao, X. Li, Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Prog. Energy Combust. Sci.* 37 (2011) 221–291. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.06.002>.
- [111] A. Reyna-Valencia, S. Kaliaguine, M. Bousmina, Tensile mechanical properties of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) and BPO4/SPEEK membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 98 (2005) 2380–2393. <https://doi.org/10.1002/app.22417>.
- [112] H.-Y. Jung, J.W. Kim, Role of the glass transition temperature of Nafion 117 membrane in the preparation of the membrane electrode assembly in a direct methanol fuel cell (DMFC), *Int. J. Hydrog. Energy.* 37 (2012) 12580–12585. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.121>.
- [113] S. Banerjee, K.K. Kar, Impact of degree of sulfonation on microstructure, thermal, thermomechanical and physicochemical properties of sulfonated poly ether ether ketone, *Polymer.* 109 (2017) 176–186. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.12.030>.
- [114] G.-C. Park, D. Kim, Porous PTFE reinforced SPEEK proton exchange membranes for enhanced mechanical, dimensional, and electrochemical stability, *Polymer.* 218 (2021) 123506. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123506>.
- [115] L. Dubau, L. Castanheira, F. Maillard, M. Chatenet, O. Lottin, G. Maranzana, J. Dillet, A. Lamibrac, J. Perrin, E. Moukheiber, A. ElKaddouri, G. De Moor, C. Bas, L. Flandin,
-

- N. Caqué, A review of PEM fuel cell durability: materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies, *WIREs Energy Environ.* 3 (2014) 540–560. <https://doi.org/10.1002/wene.113>.
- [116] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J.E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, N. Iwashita, Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation, *Chem. Rev.* 107 (2007) 3904–3951. <https://doi.org/10.1021/cr050182l>.
- [117] J. Wu, X.Z. Yuan, J.J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida, A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies, *J. Power Sources.* 184 (2008) 104–119. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.06.006>.
- [118] Y. Pan, H. Wang, N.P. Brandon, Gas diffusion layer degradation in proton exchange membrane fuel cells: Mechanisms, characterization techniques and modelling approaches, *J. Power Sources.* 513 (2021) 230560. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230560>.
- [119] F. Lapique, M. Belhadj, C. Bonnet, J. Pauchet, Y. Thomas, A critical review on gas diffusion micro and macroporous layers degradations for improved membrane fuel cell durability, *J. Power Sources.* 336 (2016) 40–53. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.10.037>.
- [120] H. Liu, M.G. George, N. Ge, D. Muirhead, P. Shrestha, J. Lee, R. Banerjee, R. Zeis, M. Messerschmidt, J. Scholta, P. Krolla, A. Bazylak, Microporous Layer Degradation in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3271–F3280. <https://doi.org/10.1149/2.0291806jes>.
- [121] S. Touhami, Apparition, détection et propagation des défauts à l'anode des piles à combustible à membrane échangeuse de protons, (2022). <http://www.theses.fr/s292419>.
- [122] M. Xie, T. Chu, T. Wang, K. Wan, D. Yang, B. Li, P. Ming, C. Zhang, Preparation, Performance and Challenges of Catalyst Layer for Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *Membranes.* 11 (2021) 879. <https://doi.org/10.3390/membranes11110879>.
- [123] Y. Shao-Horn, W.C. Sheng, S. Chen, P.J. Ferreira, E.F. Holby, D. Morgan, Instability of Supported Platinum Nanoparticles in Low-Temperature Fuel Cells, *Top. Catal.* 46 (2007) 285–305. <https://doi.org/10.1007/s11244-007-9000-0>.
- [124] K. Xu, X. Zhao, X. Hu, Z. Guo, Q. Ye, L. Li, J. Song, P. Song, The review of the degradation mechanism of the catalyst layer of membrane electrode assembly in the proton exchange membrane fuel cell, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 558 (2020) 052041. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/558/5/052041>.
- [125] P.C. Okonkwo, O.O. Ige, E.M. Barhoumi, P.C. Uzoma, W. Emori, A. Benamor, A.M. Abdullah, Platinum degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review, *Int. J. Hydrog. Energy.* 46 (2021) 15850–15865. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.078>.
- [126] T. Ioroi, Z. Siroma, S. Yamazaki, K. Yasuda, Electrocatalysts for PEM Fuel Cells, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1801284. <https://doi.org/10.1002/aenm.201801284>.
- [127] S. Zhang, X.-Z. Yuan, J.N.C. Hin, H. Wang, K.A. Friedrich, M. Schulze, A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources.* 194 (2009) 588–600. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.073>.

- [128] J. Liu, Y. Yin, J. Zhang, T. Zhang, X. Zhang, H. Chen, Mechanical degradation of catalyst layer under accelerated relative humidity cycling in a polymer electrolyte membrane fuel cell, *J. Power Sources*. 512 (2021) 230487. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230487>.
- [129] J.C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, J. Witte, H.J. Bongard, A.A. Topalov, C. Baldizzone, S. Mezzavilla, F. Schüth, K.J.J. Mayrhofer, Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts, *Beilstein J. Nanotechnol.* 5 (2014) 44–67. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.5>.
- [130] S. Cherevko, N. Kulyk, K.J.J. Mayrhofer, Durability of platinum-based fuel cell electrocatalysts: Dissolution of bulk and nanoscale platinum, *Nano Energy*. 29 (2016) 275–298. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.005>.
- [131] M. Mench, E.C. Kumbur, T.N. Veziroglu, *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, Academic Press, 2011.
- [132] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthomé, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, E. Rossinot, E. Claude, Membrane and Active Layer Degradation upon PEMFC Steady-State Operation, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B1106. <https://doi.org/10.1149/1.2775218>.
- [133] J. Zhang, B.A. Litteer, W. Gu, H. Liu, H.A. Gasteiger, Effect of Hydrogen and Oxygen Partial Pressure on Pt Precipitation within the Membrane of PEMFCs, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B1006. <https://doi.org/10.1149/1.2764240>.
- [134] E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, M. Chatenet, Detection of Pt^[sup z+] Ions and Pt Nanoparticles Inside the Membrane of a Used PEMFC, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B96. <https://doi.org/10.1149/1.2388863>.
- [135] M.P. Rodgers, L.J. Bonville, H.R. Kunz, D.K. Slattery, J.M. Fenton, Fuel Cell Perfluorinated Sulfonic Acid Membrane Degradation Correlating Accelerated Stress Testing and Lifetime, *Chem. Rev.* 112 (2012) 6075–6103. <https://doi.org/10.1021/cr200424d>.
- [136] N. Macauley, D.D. Papadias, J. Fairweather, D. Spornjak, D. Langlois, R. Ahluwalia, K.L. More, R. Mukundan, R.L. Borup, Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells and the Development of Accelerated Stress Tests, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3148–F3160. <https://doi.org/10.1149/2.0061806jes>.
- [137] N. Linse, L. Gubler, G.G. Scherer, A. Wokaun, The effect of platinum on carbon corrosion behavior in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 7541–7549. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.093>.
- [138] S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, C. Merten, Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes, *J. Power Sources*. 176 (2008) 444–451. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.053>.
- [139] A. Lamibrac, G. Maranzana, O. Lottin, J. Dillet, J. Mainka, S. Didierjean, A. Thomas, C. Moyne, Experimental characterization of internal currents during the start-up of a proton exchange membrane fuel cell, *J. Power Sources*. 196 (2011) 9451–9458. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.013>.
- [140] J. Dillet, D. Spornjak, A. Lamibrac, G. Maranzana, R. Mukundan, J. Fairweather, S. Didierjean, R.L. Borup, O. Lottin, Impact of flow rates and electrode specifications on degradations during repeated startups and shutdowns in polymer-electrolyte membrane

- fuel cells, *J. Power Sources.* 250 (2014) 68–79. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.141>.
- [141] Z.Y. Liu, B.K. Brady, R.N. Carter, B. Litteer, M. Budinski, J.K. Hyun, D.A. Muller, Characterization of Carbon Corrosion-Induced Structural Damage of PEM Fuel Cell Cathode Electrodes Caused by Local Fuel Starvation, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B979. <https://doi.org/10.1149/1.2956198>.
- [142] F.A. de Bruijn, V.A.T. Dam, G.J.M. Janssen, Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components, *Fuel Cells.* 8 (2008) 3–22. <https://doi.org/10.1002/fuce.200700053>.
- [143] F. Hegge, J. Sharman, R. Moroni, S. Thiele, R. Zengerle, M. Breitwieser, S. Vierrath, Impact of Carbon Support Corrosion on Performance Losses in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) F956–F962. <https://doi.org/10.1149/2.0611913jes>.
- [144] L. Dubau, L. Castanheira, M. Chatenet, F. Maillard, J. Dillet, G. Maranzana, S. Abbou, O. Lottin, G. De Moor, A. El Kaddouri, C. Bas, L. Flandin, E. Rossinot, N. Caqué, Carbon corrosion induced by membrane failure: The weak link of PEMFC long-term performance, *Int. J. Hydrog. Energy.* 39 (2014) 21902–21914. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.099>.
- [145] A.S. Danerol, C. Bas, L. Flandin, E. Claude, N.D. Alberola, Influence of ageing in fuel cell on membrane/electrodes interfaces, *J. Power Sources.* 196 (2011) 3479–3484. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.014>.
- [146] V. Parry, G. Berthomé, J.-C. Joud, O. Lemaire, A.A. Franco, XPS investigations of the proton exchange membrane fuel cell active layers aging: Characterization of the mitigating role of an anodic CO contamination on cathode degradation, *J. Power Sources.* 196 (2011) 2530–2538. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.027>.
- [147] F.-Y. Zhang, S.G. Advani, A.K. Prasad, M.E. Boggs, S.P. Sullivan, T.P. Beebe, Quantitative characterization of catalyst layer degradation in PEM fuel cells by X-ray photoelectron spectroscopy, *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 4025–4030. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.02.028>.
- [148] M. Aoki, H. Uchida, M. Watanabe, Decomposition mechanism of perfluorosulfonic acid electrolyte in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1509–1513. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.07.017>.
- [149] T. Morawietz, M. Handl, C. Oldani, K.A. Friedrich, R. Hiesgen, Quantitative in Situ Analysis of Ionomer Structure in Fuel Cell Catalytic Layers, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 27044–27054. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07188>.
- [150] T. Morawietz, M. Handl, C. Oldani, P. Gazdzicki, J. Hunger, F. Wilhelm, J. Blake, K.A. Friedrich, R. Hiesgen, High-Resolution Analysis of Ionomer Loss in Catalytic Layers after Operation, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3139–F3147. <https://doi.org/10.1149/2.0151806jes>.
- [151] M. Takasaki, Y. Nakagawa, Y. Sakiyama, K. Tanabe, K. Ookubo, N. Sato, T. Minamide, H. Nakayama, M. Hori, Degradation Study of Perfluorosulfonic Acid Polymer Electrolytes: Approach from Decomposition Product Analysis, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) F413–F416. <https://doi.org/10.1149/2.076304jes>.

- [152] A. El Kaddouri, L. Flandin, C. Bas, Chemical degradation of PFSA ionomer binder in PEMFC’s catalyst layer, *Int. J. Hydrog. Energy.* 43 (2018) 15386–15397. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.049>.
- [153] M. Zatoń, J. Rozière, D.J. Jones, Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: a review, *Sustain. Energy Fuels.* 1 (2017) 409–438. <https://doi.org/10.1039/C7SE00038C>.
- [154] P.C. Okonkwo, I. Ben Belgacem, W. Emori, P.C. Uzoma, Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review, *Int. J. Hydrog. Energy.* 46 (2021) 27956–27973. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.032>.
- [155] G. De Moor, C. Bas, N. Charvin, J. Dillet, G. Maranzana, O. Lottin, N. Caqué, E. Rossinot, L. Flandin, Perfluorosulfonic acid membrane degradation in the hydrogen inlet region: A macroscopic approach, *Int. J. Hydrog. Energy.* 41 (2016) 483–496. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.066>.
- [156] D. Qiu, L. Peng, X. Lai, M. Ni, W. Lehnert, Mechanical failure and mitigation strategies for the membrane in a proton exchange membrane fuel cell, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 113 (2019) 109289. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109289>.
- [157] C. Lim, L. Ghassemzadeh, F. Van Hove, M. Lauritzen, J. Kolodziej, G.G. Wang, S. Holdcroft, E. Kjeang, Membrane degradation during combined chemical and mechanical accelerated stress testing of polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources.* 257 (2014) 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.106>.
- [158] S. Kim, B.K. Ahn, M.M. Mench, Physical degradation of membrane electrode assemblies undergoing freeze/thaw cycling: Diffusion media effects, *J. Power Sources.* 179 (2008) 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.114>.
- [159] D. Ramani, N.S. Khattra, Y. Singh, A. Mohseni-Javid, F.P. Orfino, M. Dutta, E. Kjeang, Mitigation of mechanical membrane degradation in fuel cells – Part 1: Gas diffusion layers with low surface roughness, *J. Power Sources.* 512 (2021) 230446. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230446>.
- [160] S. Kundu, M.W. Fowler, L.C. Simon, S. Grot, Morphological features (defects) in fuel cell membrane electrode assemblies, *J. Power Sources.* 157 (2006) 650–656. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.027>.
- [161] A.S. Alavijeh, R.M.H. Khorasany, Z. Nunn, A. Habisch, M. Lauritzen, E. Rogers, G.G. Wang, E. Kjeang, Microstructural and Mechanical Characterization of Catalyst Coated Membranes Subjected to In Situ Hygrothermal Fatigue, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F1461–F1469. <https://doi.org/10.1149/2.0471514jes>.
- [162] Z. Lu, M.H. Santare, A.M. Karlsson, F.C. Busby, P. Walsh, Time-dependent mechanical behavior of proton exchange membrane fuel cell electrodes, *J. Power Sources.* 245 (2014) 543–552. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.013>.
- [163] D. Ramani, N.S. Khattra, Y. Singh, F.P. Orfino, M. Dutta, E. Kjeang, Mitigation of mechanical membrane degradation in fuel cells – Part 2: Bonded membrane electrode assembly, *J. Power Sources.* 512 (2021) 230431. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230431>.
- [164] Y. Chen, Y. Singh, D. Ramani, F.P. Orfino, M. Dutta, E. Kjeang, 4D imaging of chemo-mechanical membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells - Part 2: Unraveling

- the coupled degradation mechanisms within the active area, *J. Power Sources*. 520 (2022) 230673. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230673>.
- [165] T. Uchiyama, M. Kato, T. Yoshida, Buckling deformation of polymer electrolyte membrane and membrane electrode assembly under humidity cycles, *J. Power Sources*. 206 (2012) 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.073>.
- [166] I. Nitta, S. Karvonen, O. Himanen, M. Mikkola, Modelling the Effect of Inhomogeneous Compression of GDL on Local Transport Phenomena in a PEM Fuel Cell, *Fuel Cells*. 8 (2008) 410–421. <https://doi.org/10.1002/face.200700058>.
- [167] A. Kusoglu, A.Z. Weber, A Mechanistic Model for Pinhole Growth in Fuel-Cell Membranes during Cyclic Loads, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) E3311–E3322. <https://doi.org/10.1149/2.036408jes>.
- [168] G. De Moor, C. Bas, N. Charvin, E. Moukheiber, F. Niepceron, N. Breilly, J. André, E. Rossinot, E. Claude, N.D. Albérola, L. Flandin, Understanding Membrane Failure in PEMFC: Comparison of Diagnostic Tools at Different Observation Scales, *Fuel Cells*. 12 (2012) 356–364. <https://doi.org/10.1002/face.201100161>.
- [169] M. Maccarini, S. Lyonnard, A. Morin, J.F. Blachot, E. Di Cola, G. Prajapati, M. Reynolds, G. Gebel, Submicrometer 3D Structural Evidence of Fuel Cell Membrane Heterogeneous Degradation, *ACS Macro Lett.* 3 (2014) 778–783. <https://doi.org/10.1021/mz500179z>.
- [170] N.S. Khattra, Z. Lu, A.M. Karlsson, M.H. Santare, F.C. Busby, T. Schmiedel, Time-dependent mechanical response of a composite PFSA membrane, *J. Power Sources*. 228 (2013) 256–269. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.116>.
- [171] A. Kusoglu, A.M. Karlsson, M.H. Santare, S. Cleghorn, W.B. Johnson, Mechanical behavior of fuel cell membranes under humidity cycles and effect of swelling anisotropy on the fatigue stresses, *J. Power Sources*. 170 (2007) 345–358. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.063>.
- [172] R.M.H. Khorasany, E. Kjeang, G.G. Wang, R.K.N.D. Rajapakse, Simulation of ionomer membrane fatigue under mechanical and hygrothermal loading conditions, *J. Power Sources*. 279 (2015) 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.133>.
- [173] R. Solasi, Y. Zou, X. Huang, K. Reifsnider, D. Condit, On mechanical behavior and in-plane modeling of constrained PEM fuel cell membranes subjected to hydration and temperature cycles, *J. Power Sources*. 167 (2007) 366–377. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.025>.
- [174] C. Perrot, L. Gonon, C. Marestin, A. Morin, G. Gebel, Aging mechanism of Sulfonated poly(aryl ether ketone) (sPAEK) in an hydroperoxide solution and in fuel cell, *J. Power Sources*. 195 (2010) 493–502. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.001>.
- [175] S. Ahmad, T. Nawaz, A. Ali, M.F. Orhan, A. Samreen, A.M. Kannan, An overview of proton exchange membranes for fuel cells: Materials and manufacturing, *Int. J. Hydrog. Energy*. 47 (2022) 19086–19131. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.099>.
- [176] W. Liu, D. Zuckerbrod, In Situ Detection of Hydrogen Peroxide in PEM Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1165. <https://doi.org/10.1149/1.1904988>.
- [177] G.A. Futter, A. Latz, T. Jahnke, Physical modeling of chemical membrane degradation in polymer electrolyte membrane fuel cells: Influence of pressure, relative humidity and cell voltage, *J. Power Sources*. 410–411 (2019) 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.10.085>.

- [178] G. Meyer, C. Perrot, G. Gebel, L. Gonon, S. Morlat, J.-L. Gardette, Ex situ hydrolytic degradation of sulfonated polyimide membranes for fuel cells, *Polymer*. 47 (2006) 5003–5011. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.04.007>.
- [179] A. Pozio, R.F. Silva, M. De Francesco, L. Giorgi, Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 1543–1549. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00026-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00026-4).
- [180] E. Yeager, Electrocatalysts for O₂ reduction, *Electrochimica Acta*. 29 (1984) 1527–1537. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)85006-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)85006-9).
- [181] A. LaConti, M. Hamdan, R. McDonald, Mechanisms of membrane degradation, in: 2010. <https://doi.org/10.1002/9780470974001.f303055>.
- [182] V. Mittal, R. Kunz, J. Fenton, H₂ O₂ Formation Mechanism in PEMFC, *ECS Trans*. 1 (2006) 295–301. <https://doi.org/10.1149/1.2214562>.
- [183] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.-S. Liu, H. Wang, J. Shen, A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation, *J. Power Sources*. 165 (2007) 739–756. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.012>.
- [184] C. Perrot, Mécanismes de dégradation des membranes polyaromatiques sulfonées en pile à combustible, (2006) 319.
- [185] L. Ghassemzadeh, K.-D. Kreuer, J. Maier, K. Müller, Chemical Degradation of Nafion Membranes under Mimic Fuel Cell Conditions as Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 14635–14645. <https://doi.org/10.1021/jp102533v>.
- [186] V.O. Mittal, H.R. Kunz, J.M. Fenton, Membrane Degradation Mechanisms in PEMFCs, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B652. <https://doi.org/10.1149/1.2734869>.
- [187] J. Xie, D.L. Wood, D.M. Wayne, T.A. Zawodzinski, P. Atanassov, R.L. Borup, Durability of PEFCs at High Humidity Conditions, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A104. <https://doi.org/10.1149/1.1830355>.
- [188] C. Chen, T.F. Fuller, The effect of humidity on the degradation of Nafion® membrane, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 1436–1447. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.016>.
- [189] J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, M. Brundage, H. Gasteiger, J. Abbott, Aspects of the Chemical Degradation of PFSA Ionomers used in PEM Fuel Cells, *Fuel Cells*. 5 (2005) 302–308. <https://doi.org/10.1002/fuce.200400050>.
- [190] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*. 51 (2006) 5746–5753. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.008>.
- [191] V.O. Mittal, H.R. Kunz, J.M. Fenton, Effect of Catalyst Properties on Membrane Degradation Rate and the Underlying Degradation Mechanism in PEMFCs, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1755. <https://doi.org/10.1149/1.2219708>.
- [192] V.A. Sethuraman, J.W. Weidner, A.T. Haug, L.V. Protsailo, Durability of Perfluorosulfonic Acid and Hydrocarbon Membranes: Effect of Humidity and Temperature, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B119. <https://doi.org/10.1149/1.2806798>.
- [193] M. Zhao, W. Shi, B. Wu, W. Liu, J. Liu, D. Xing, Y. Yao, Z. Hou, P. Ming, Z. Zou, Influence of Membrane Thickness on Membrane Degradation and Platinum

- Agglomeration under Long-term Open Circuit Voltage Conditions, *Electrochimica Acta*. 153 (2015) 254–262. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.024>.
- [194] M. Holber, A.H. Carlsson, P. Johansson, L. Jörissen, P. Jacobsson, Raman Investigation of Degradation and Ageing Effects in Fuel Cell Membranes, *ECS Trans.* 25 (2009) 807–811. <https://doi.org/10.1149/1.3210633>.
- [195] C. Bas, L. Flandin, A.-S. Danerol, E. Claude, E. Rossinot, N.D. Alberola, Changes in the chemical structure and properties of a perfluorosulfonated acid membrane induced by fuel-cell operation, *J. Appl. Polym. Sci.* 117 (2010) 2121–2132. <https://doi.org/10.1002/app.31386>.
- [196] E. Endoh, S. Hommura, S. Terazono, H. Widjaja, J. Anzai, Degradation Mechanism of the PFSA Membrane and Influence of Deposited Pt in the Membrane, *ECS Trans.* 11 (2007) 1083–1091. <https://doi.org/10.1149/1.2781021>.
- [197] M. Danilczuk, L. Lancucki, S. Schlick, S.J. Hamrock, G.M. Haugen, In-Depth Profiling of Degradation Processes in a Fuel Cell: 2D Spectral-Spatial FTIR Spectra of Nafion Membranes, *ACS Macro Lett.* 1 (2012) 280–285. <https://doi.org/10.1021/mz200100s>.
- [198] A. Ohma, S. Yamamoto, K. Shinohara, Analysis of Membrane Degradation Behavior During OCV Hold Test, *ECS Trans.* 11 (2007) 1181–1192. <https://doi.org/10.1149/1.2781032>.
- [199] D. Zhao, B.L. Yi, H.M. Zhang, M. Liu, The effect of platinum in a Nafion membrane on the durability of the membrane under fuel cell conditions, *J. Power Sources.* 195 (2010) 4606–4612. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.02.043>.
- [200] N. Macauley, L. Ghassemzadeh, C. Lim, M. Watson, J. Kolodziej, M. Lauritzen, S. Holdcroft, E. Kjeang, Pt Band Formation Enhances the Stability of Fuel Cell Membranes, *ECS Electrochem. Lett.* 2 (2013) F33–F35. <https://doi.org/10.1149/2.007304eel>.
- [201] M.K. Kadirov, A. Bosnjakovic, S. Schlick, Membrane-Derived Fluorinated Radicals Detected by Electron Spin Resonance in UV-Irradiated Nafion and Dow Ionomers: Effect of Counterions and H₂O₂, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 7664–7670. <https://doi.org/10.1021/jp044987t>.
- [202] R. Uegaki, Y. Akiyama, S. Tojo, Y. Honda, S. Nishijima, Radical-induced degradation mechanism of perfluorinated polymer electrolyte membrane, *J. Power Sources.* 196 (2011) 9856–9861. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.006>.
- [203] L. Ghassemzadeh, T.J. Peckham, T. Weissbach, X. Luo, S. Holdcroft, Selective Formation of Hydrogen and Hydroxyl Radicals by Electron Beam Irradiation and Their Reactivity with Perfluorosulfonated Acid Ionomer, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 15923–15932. <https://doi.org/10.1021/ja408032p>.
- [204] H. Tang, S. Peikang, S.P. Jiang, F. Wang, M. Pan, A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells, *J. Power Sources.* 170 (2007) 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.061>.
- [205] F. Wang, H. Tang, M. Pan, D. Li, Ex situ investigation of the proton exchange membrane chemical decomposition, *Int. J. Hydrog. Energy.* 33 (2008) 2283–2288. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.01.052>.
- [206] L. Ghassemzadeh, K.D. Kreuer, J. Maier, K. Müller, Evaluating chemical degradation of proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers in a Fenton test by solid-state ¹⁹F NMR spectroscopy, *J. Power Sources.* 196 (2011) 2490–2497. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.053>.

- [207] S. Mu, C. Xu, Q. Yuan, Y. Gao, F. Xu, P. Zhao, Degradation behaviors of perfluorosulfonic acid polymer electrolyte membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells under varied acceleration conditions, *J. Appl. Polym. Sci.* 129 (2013) 1586–1592. <https://doi.org/10.1002/app.38785>.
- [208] W. Yoon, X. Huang, Acceleration of Chemical Degradation of Perfluorosulfonic Acid Ionomer Membrane by Mechanical Stress: Experimental Evidence, *ECS Trans.* 33 (2010) 907–911. <https://doi.org/10.1149/1.3484584>.
- [209] S. Hommura, K. Kawahara, T. Shimohira, Y. Teraoka, Development of a Method for Clarifying the Perfluorosulfonated Membrane Degradation Mechanism in a Fuel Cell Environment, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A29. <https://doi.org/10.1149/1.2800171>.
- [210] A.H. Carlsson, L. Joerissen, Accelerated Degradation of Perfluorinated Sulfonic Acid Membranes, *ECS Trans.* 25 (2009) 725–732. <https://doi.org/10.1149/1.3210624>.
- [211] W.E. Delaney, W. Liu, Use of FTIR to Analyze Ex-Situ and In-Situ Degradation of Perfluorinated Fuel Cell Ionomers, *ECS Trans.* 11 (2007) 1093–1104. <https://doi.org/10.1149/1.2781022>.
- [212] D.E. Curtin, R.D. Lousenberg, T.J. Henry, P.C. Tangeman, M.E. Tisack, Advanced materials for improved PEMFC performance and life, *J. Power Sources.* 131 (2004) 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.01.023>.
- [213] T. Xie, C.A. Hayden, A kinetic model for the chemical degradation of perfluorinated sulfonic acid ionomers: Weak end groups versus side chain cleavage, *Polymer.* 48 (2007) 5497–5506. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.07.043>.
- [214] M.J. Parnian, S. Rowshanzamir, A.K. Prasad, S.G. Advani, Effect of ceria loading on performance and durability of sulfonated poly (ether ether ketone) nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cell applications, *J. Membr. Sci.* 565 (2018) 342–357. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.029>.
- [215] Y. Jiang, M. Hou, J. Hao, B. Yi, Z. Wang, W. Song, Z. Shao, Enhanced durability of sulfonated poly (ether ether ketones)-based polymer electrolyte membranes by a multi-layer composite technology, *Solid State Ion.* 309 (2017) 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.07.003>.
- [216] C. Perrot, L. Gonon, M. Bardet, C. Marestin, A. Pierre-Bayle, G. Gebel, Degradation of a sulfonated aryl ether ketone model compound in oxidative media (sPAEK), *Polymer.* 50 (2009) 1671–1681. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.12.051>.
- [217] M.T. Salleh, J. Jaafar, M.A. Mohamed, M.N.A.M. Norddin, A.F. Ismail, M.H.D. Othman, M.A. Rahman, N. Yusof, F. Aziz, W.N.W. Salleh, Stability of SPEEK/Cloisite® /TAP nanocomposite membrane under Fenton reagent condition for direct methanol fuel cell application, *Polym. Degrad. Stab.* 137 (2017) 83–99. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.12.011>.
- [218] M. Kumari, H.S. Sodaye, R.C. Bindal, Effect of phosphotungstic acid blending on properties of sulfonated poly(ether ether ketone)-poly(ethylene glycol) crosslinked membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 46667. <https://doi.org/10.1002/app.46667>.
- [219] L. Zhang, S. Mukerjee, Investigation of Durability Issues of Selected Nonfluorinated Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Application, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1062. <https://doi.org/10.1149/1.2180715>.

- [220] D.J. Kim, B.-N. Lee, S.Y. Nam, Characterization of highly sulfonated PEEK based membrane for the fuel cell application, *Int. J. Hydrog. Energy*. 42 (2017) 23768–23775. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.082>.
- [221] P. Legrand, Influence des conditions de fonctionnement de la pile à combustible sur les performances du dispositif et la durabilité de la membrane, Université de Grenoble, 2012. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00767130/document>.
- [222] G. Hübner, E. Roduner, EPR investigation of HO• radical initiated degradation reactions of sulfonated aromatics as model compounds for fuel cell proton conducting membranes, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 409–418. <https://doi.org/10.1039/a807129b>.
- [223] A. Panchenko, DFT investigation of the polymer electrolyte membrane degradation caused by OH radicals in fuel cells, *J. Membr. Sci.* 278 (2006) 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.11.010>.
- [224] A. Kusoglu, A.Z. Weber, Electrochemical/Mechanical Coupling in Ion-Conducting Soft Matter, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 4547–4552. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01639>.
- [225] S. velan Venkatesan, C. Lim, S. Holdcroft, E. Kjeang, Progression in the Morphology of Fuel Cell Membranes upon Conjoint Chemical and Mechanical Degradation, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F637–F643. <https://doi.org/10.1149/2.0671607jes>.
- [226] V.M. Ehlinger, A. Kusoglu, A.Z. Weber, Modeling Coupled Durability and Performance in Polymer-Electrolyte Fuel Cells: Membrane Effects, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) F3255–F3267. <https://doi.org/10.1149/2.0281907jes>.
- [227] A. Kusoglu, M. Calabrese, A.Z. Weber, Effect of Mechanical Compression on Chemical Degradation of Nafion Membranes, *ECS Electrochem. Lett.* 3 (2014) F33–F36. <https://doi.org/10.1149/2.008405eel>.
- [228] M. Robert, A. El Kaddouri, J.-C. Perrin, K. Mozet, M. Daoudi, J. Dillet, J.-Y. Morel, S. André, O. Lottin, Effects of conjoint mechanical and chemical stress on perfluorosulfonic-acid membranes for fuel cells, *J. Power Sources*. 476 (2020) 228662. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228662>.
- [229] X.-Z. Yuan, H. Li, S. Zhang, J. Martin, H. Wang, A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols, *J. Power Sources*. 196 (2011) 9107–9116. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.082>.
- [230] J. Zhao, X. Li, A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability for vehicular applications: Degradation modes and experimental techniques, *Energy Convers. Manag.* 199 (2019) 112022. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112022>.
- [231] H. Chen, Z. Song, X. Zhao, T. Zhang, P. Pei, C. Liang, A review of durability test protocols of the proton exchange membrane fuel cells for vehicle, *Appl. Energy*. 224 (2018) 289–299. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.04.050>.
- [232] I. Bloom, L.K. Walker, J.K. Basco, T. Malkow, A. Saturnio, G. De Marco, G. Tsotridis, A comparison of Fuel Cell Testing protocols – A case study: Protocols used by the U.S. Department of Energy, European Union, International Electrotechnical Commission/Fuel Cell Testing and Standardization Network, and Fuel Cell Technical Team, *J. Power Sources*. 243 (2013) 451–457. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.026>.
- [233] J. Zhao, X. Li, A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability for vehicular applications: Degradation modes and experimental techniques, *Energy Convers. Manag.* 199 (2019) 112022. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112022>.

- [234] R. Mukundan, A.M. Baker, A. Kusoglu, P. Beattie, S. Knights, A.Z. Weber, R.L. Borup, Membrane Accelerated Stress Test Development for Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability Validated Using Field and Drive Cycle Testing, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3085–F3093. <https://doi.org/10.1149/2.0101806jes>.
- [235] M.-J. Choo, K.-H. Oh, H. Park, J.-K. Park, New cross-linked interfacial layer on hydrocarbon membrane to improve long-term stability of polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta.* 92 (2013) 285–290. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.038>.
- [236] U. S. DOE Fuel Cell Technologies Office, Multi-Year Res. Dev. Demonstr. Plan, 2017 (Chapter 3).4 Fuel Cells, (2017). https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/05/f34/fcto_myrd_d_fuel_cells.pdf (accessed August 7, 2022).
- [237] C. Lim, L. Ghassemzadeh, F. Van Hove, M. Lauritzen, J. Kolodziej, G.G. Wang, S. Holdcroft, E. Kjeang, Membrane degradation during combined chemical and mechanical accelerated stress testing of polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources.* 257 (2014) 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.106>.
- [238] A. Sadeghi Alavijeh, M.-A. Goulet, R.M.H. Khorasany, J. Ghataurah, C. Lim, M. Lauritzen, E. Kjeang, G.G. Wang, R.K.N.D. Rajapakse, Decay in Mechanical Properties of Catalyst Coated Membranes Subjected to Combined Chemical and Mechanical Membrane Degradation, *Fuel Cells.* 15 (2015) 204–213. <https://doi.org/10.1002/fuce.201400040>.
- [239] Y. Singh, F.P. Orfino, M. Dutta, E. Kjeang, 3D visualization of membrane failures in fuel cells, *J. Power Sources.* 345 (2017) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.129>.
- [240] D. Ramani, Y. Singh, F.P. Orfino, M. Dutta, E. Kjeang, Characterization of Membrane Degradation Growth in Fuel Cells Using X-ray Computed Tomography, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3200–F3208. <https://doi.org/10.1149/2.0251806jes>.

Chapitre II - Techniques expérimentales

Table de matière

Chapitre II - Techniques expérimentales	69
1. Introduction.....	70
2. Outils de diagnostic <i>in-situ</i>	70
2.1. Courbes de polarisation	70
2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	71
2.2.1. Principe de mesure	71
2.2.2. Diagram de Nyquist	72
2.2.3. Analogies électriques et interprétations	73
2.3. Courant de perméation.....	75
2.4. Voltampérométrie cyclique et surface spécifique.....	77
2.4.1. Principe de mesure	77
2.4.2. Réactions électrochimiques mises en jeu	78
2.4.3. Surface active (ECSA)	79
2.5. Dispositif expérimental.....	81
2.5.2. La mono-cellule.....	81
2.5.3. Assemblage membrane-électrodes	82
2.5.3.1. État de l'art.....	82
2.5.3.2. Tests préliminaires	84
2.5.3.3. Impact de la surcouche de Nafion®	88
2.5.3.4. Fabrication de l'assemblage membrane-électrodes	92
2.5.4. Banc d'essai	93
3. Outils de diagnostic <i>ex-situ</i>.....	95
3.2. Caractérisation des propriétés fonctionnelles	95
3.2.1. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN).....	95
3.2.2. Sorption dynamique de vapeur.....	98
3.3. Caractérisation chimique	99
3.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	99
3.3.3. Spectroscopie ultraviolet-visible	100
4. Conclusion	101
5. Références.....	103

1. Introduction

Comme présenté dans le Chapitre I, les différents composants des PEMFC sont soumis à plusieurs phénomènes de dégradation. Ces dégradations peuvent se traduire tout simplement par des pertes de performance visibles sur la courbe de polarisation. Cependant, cette courbe ne donne qu'une vision globale des performances de la pile. C'est pour cette raison que d'autres techniques de diagnostic complémentaires ont été utilisées pour permettre (i) d'une part, une meilleure compréhension des phénomènes qui se produisent au cours du fonctionnement de la pile, et (ii) d'autre part, une identification plus précise des mécanismes de dégradation de l'assemblage membrane-électrodes. Ces techniques de caractérisation : spectroscopie d'impédance, voltampérométrie cyclique et mesures de la perméation, sont réalisées *in-situ*, c'est-à-dire au cours du fonctionnement de la pile. En outre, des analyses *ex-situ* sont utilisées, afin de caractériser les propriétés physico-chimiques des membranes neuves et dégradées. Cette approche *ex-situ* permet de compléter la compréhension et l'interprétation des résultats fournis par les techniques de caractérisation *in-situ*. Dans ce travail, nous avons utilisé un appareil de DVS (Dynamic Vapor Sorption : sorption dynamique de vapeur) pour mesurer la sorption d'eau par les membranes, la RMN-¹H (Résonance Magnétique Nucléaire) pour mesurer le coefficient d'auto-diffusion de l'eau des membranes, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier utilisée en mode réflectance totale atténuée (FTIR-ATR) pour caractériser la structure chimique de la membrane neuve et dégradée, et la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-visible) afin de suivre le degré de dégradation de la membrane en fonction des sollicitations chimiques appliquées (c.f. Chapitre IV).

Dans ce chapitre, nous présentons dans la première partie les outils de diagnostic *in-situ* utilisés pour caractériser les membranes au début de leur vie, au cours de la dégradation accélérée ainsi qu'à la fin de leur vie. Le dispositif expérimental ainsi que la méthode de fabrication de l'assemblage membrane-électrodes développés dans le cadre de cette étude seront présentés.

Dans la deuxième partie, les techniques de caractérisation *ex-situ* utilisées pour la caractérisation des propriétés fonctionnelles et chimiques de la membrane seront présentées.

Pour rappel, l'expression AME (assemblage membrane-électrode) sera utilisée pour désigner l'ensemble membrane, électrodes, et GDL.

2. Outils de diagnostic *in-situ*

2.1. Courbes de polarisation

La courbe de polarisation constitue une mesure de référence pour évaluer les performances globales des PEMFC. Comme présenté dans le chapitre précédent (c.f. Chapitre I § 2), cette courbe représente l'évolution de la tension de la cellule en fonction de la densité de courant, et elle permet de mesurer les pertes de performances dues aux surtensions d'activation, aux pertes ohmiques et aux surtensions de concentrations.

Les courbes de polarisation ont été évaluées entre 1 V et 0,4 V. Les mesures sont réalisées en imposant des paliers de densité de courants de 50 secondes et en mesurant la tension correspondante. Seules les moyennes des valeurs mesurées pendant les 25 dernières secondes

sont retenues. Afin d'avoir les mesures sur une large gamme de densité de courant, un balayage par pas de 0,03 à 0,15 A/cm² des plus petites densités de courants aux plus grandes (balayage en aller) et puis en sens inverse (balayage en retour) est réalisé (c.f **Figure II.1**). La courbe retenue est la moyenne de ces deux courbes.

On observe souvent une différence de performances entre le balayage aller et le balayage retour. Cette différence peut être expliquée principalement par la formation d'oxydes de platine (PtO) à haut potentiel [1,2] et par la variation de l'état de l'hydratation de la membrane.

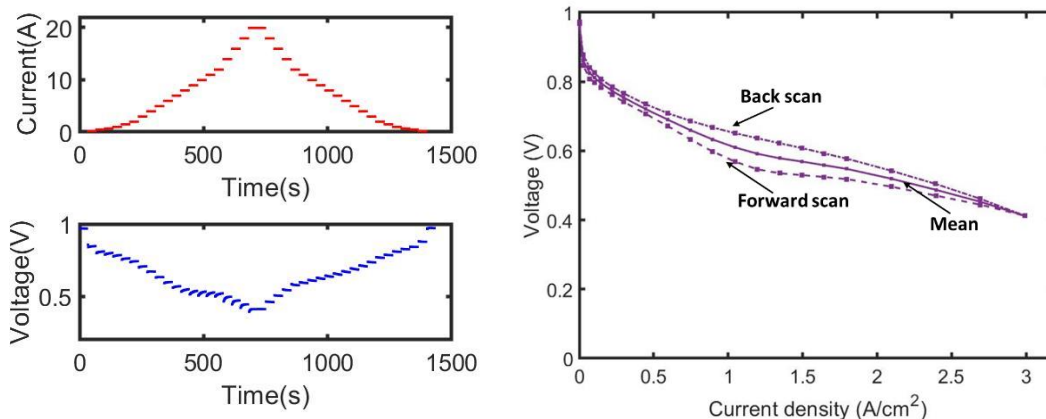


Figure II.1 : Présentation (Gauche) des profils de la tension et de la densité de courant mesurés au cours des deux balayages : aller et retour, de la courbe de polarisation ; (Droite) des deux scans aller et retour ainsi que la courbe de polarisation moyenne.

Malgré les différentes informations fournies par les courbes de polarisation, ces mesures ne renseignent pas sur les différents phénomènes physiques qui se produisent dans les composants d'une PEMFC, d'où l'intérêt d'utiliser la spectroscopie d'impédance, présentée dans la section suivante.

2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) est un outil de diagnostic simple à implémenter et non-intrusif qui peut être réalisé sur des systèmes en fonctionnement. Elle permet : (i) de déterminer les principaux facteurs limitants les performances, (ii) d'étudier l'impact des conditions de fonctionnement sur les performances de la cellule, (iii) d'analyser les propriétés électroniques des composants et des interfaces entre eux, et (iv) d'étudier et comprendre les phénomènes de dégradation qui se produisent au niveau des différents composants de l'assemblage membrane-électrodes (la membrane, les électrodes et les couches de diffusion de gaz/couches microporeuses) [3].

2.2.1. Principe de mesure

Le principe de la spectroscopie d'impédance consiste à appliquer au courant (ou à la tension) une faible perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement fixe (I_0, U_0), et à mesurer la réponse dynamique associée (en tension ou en courant) pour une fréquence donnée (c.f **Figure II.2**). Selon la variable de contrôle utilisée, il existe deux modes de mesures de la spectroscopie d'impédance : potentiostatique et galvanostatique. En mode potentiostatique, on

impose une perturbation du potentiel et on mesure la réponse en courant. En mode galvanostatique, on impose le courant et on mesure la réponse en tension (c.f **Figure II.2**).

Dans ce cas, la faible perturbation sinusoïdale de courant $\tilde{i}(t)$ appliquée autour du point I_0 est :

$$\tilde{i}(t) = I(t) - I_0 = i_0 \sin(\omega t) = i_0 e^{i\omega t} \quad 2.1$$

Où ω : la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi\nu$) et i : le nombre imaginaire ($i^2 = -1$). L'amplitude de la perturbation doit être suffisamment faible pour considérer que la relation entre le courant et le potentiel est linéaire, ce qui simplifie ainsi l'analyse de la réponse.

Suite à cette hypothèse, la réponse résultante en potentiel est donnée par :

$$\tilde{u}(t) = U(t) - U_0 = u_0 \sin(\omega t + \varphi) = u_0 e^{i(\omega t + \varphi(\omega))} \quad 2.2$$

φ représente le déphasage entre le courant et le potentiel. L'impédance Z s'exprime donc par le ratio entre la réponse en potentiel et la perturbation en courant :

$$Z(\omega) = \frac{\tilde{u}(t)}{\tilde{i}(t)} = \frac{u_0 e^{i(\omega t + \varphi(\omega))}}{i_0 e^{i\omega t}} = \frac{u_0}{i_0} e^{i\varphi(\omega)} \quad 2.3$$

L'amplitude de la perturbation en courant est un paramètre clé qui doit être choisi judicieusement : elle doit être suffisamment faible pour respecter la linéarité du système et suffisamment élevée pour avoir un rapport signal/bruit élevé. Une amplitude comprise entre 5 et 10 % de la valeur moyenne du courant est préconisée [4,5].

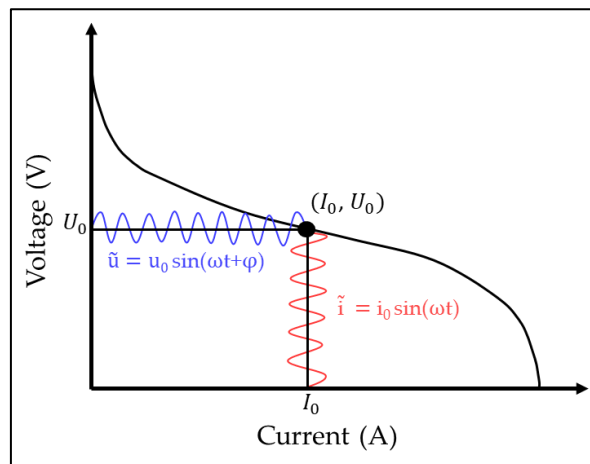


Figure II.2 : Représentation schématique du principe de mesure de la spectroscopie d'impédance sur un point de mesure de la courbe de polarisation [6].

2.2.2. Diagram de Nyquist

Le spectre d'impédance est généralement représenté sous la forme d'un diagramme de Nyquist. Celui-ci consiste à tracer l'opposé de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle. Pour les PEMFC, dans le cas idéal, le diagramme obtenu est constitué de trois demi-cercles, comme illustré sur la **Figure II.3** :

Notons que la fréquence augmente de la droite vers la gauche.

- ◇ Le demi-cercle aux basses fréquences est lié aux phénomènes dont la cinétique est lente : il renseigne majoritairement sur le transport de l'oxygène au niveau de la cathode.
- ◇ Le demi-cercle aux moyennes fréquences est associé à la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode.
- ◇ Le demi-cercle aux hautes fréquences est lié à l'oxydation de l'hydrogène à l'anode.

Les deux derniers demi-cercles (aux hautes fréquences et aux moyennes fréquences) sont associés également aux transferts des charges.

Le choix du domaine de fréquence dépend des phénomènes étudiés. Pour les PEMFC, les fréquences généralement utilisées s'étendent de 5 mHz à 10 kHz.

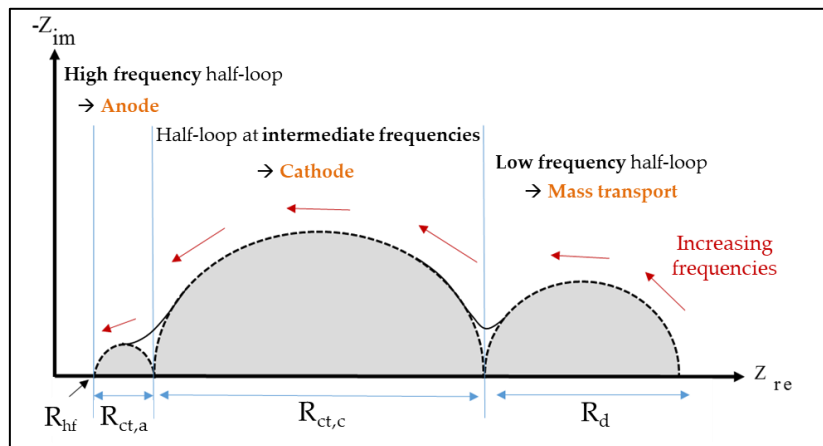


Figure II.3 : Représentation d'un spectre d'impédance idéal sur le diagramme de Nyquist [6].

2.2.3. Analogies électriques et interprétations

Pour comprendre les phénomènes microscopiques qui se produisent au sein des PEMFC, les spectres d'impédance sont généralement interprétés à travers des modèles physiques. Ces modèles décrivent le système par l'intermédiaire d'un circuit électrique équivalent (Equivalent Electrical Circuit, EEC) constitué d'un assemblage en série et en parallèle de résistance R , de capacité C , d'inductances L . Chacun de ces paramètres décrit des phénomènes physiques spécifiques qui se déroulent au niveau de l'assemblage membrane-électrodes.

Le modèle le plus couramment utilisé est celui de Randles [7,8]. Comme on peut le voir sur la **Figure II.4** (Gauche), le circuit électrique de ce modèle est constitué de :

- ◇ R_{ct} : la résistance de transfert de charge, qui caractérise la cinétique des réactions électrochimiques.
- ◇ C_{dl} : la capacité de la double couche, est liée à la séparation des charges dans l'électrode (les protons dans l'ionomère et les électrons dans le carbone ou le platine).
- ◇ R_{hf} : la résistance haute fréquence qui tient compte de la résistance ionique de la membrane, et des résistances ioniques et électroniques des différents composants de l'assemblage membrane-électrodes. En outre, elle renseigne sur les résistances ioniques et électroniques des différentes interfaces. Néanmoins, généralement, cette résistance est dominée par la résistance de transport de protons dans la membrane.

Le diagramme de Nyquist de ce circuit est présenté sur la **Figure II.4** (Droite). Il est constitué d'un demi-cercle de diamètre R_{ct} avec une impédance maximale à $\omega_{max} = 1/C_{dl} R_{ct}$. L'intersection de ce demi-cercle avec l'axe des réels dans les domaines de hautes fréquences donne la R_{hf} .

Sachant que les expressions des impédances de la résistance et de la capacité sont :

◇ Résistance : $Z_r(\omega) = R$

◇ Capacité : $Z_c(\omega) = \frac{1}{iC\omega}$

L'impédance du circuit de Randles est exprimée par :

$$Z(\omega) = R_{hf} + \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + i\omega C_{dl}} \quad 2.4$$

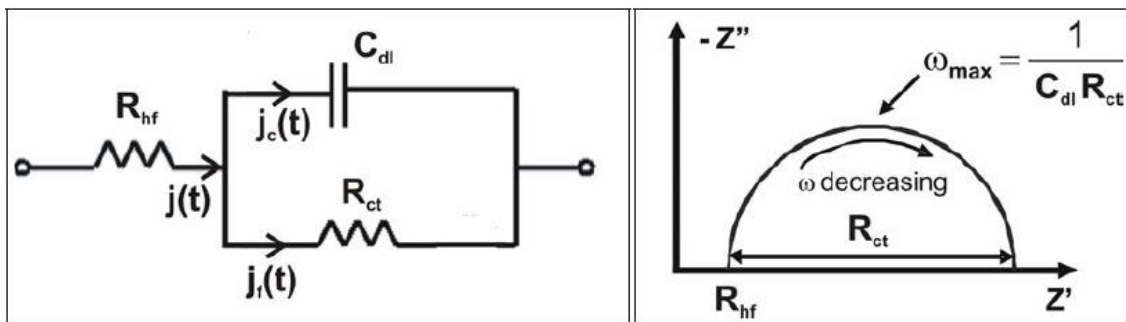


Figure II.4 : (Gauche) Circuit électrique équivalent de Randles. (Droite) Spectre d'impédance correspondant dans le diagram de Nyquist [9].

Néanmoins, le circuit de Randles ne permet pas de modéliser les spectres réels, puisqu'il ne tient pas compte des limitations du transport de masse. Pour cela, plusieurs travaux ont ajouté une impédance liée au transport de l'oxygène vers les sites catalytiques : une impédance de Warburg [7,8,10]. Comme détaillé dans la thèse de Julia Mainka [3], l'ajout de cette impédance améliore l'accord entre les résultats expérimentaux et la modélisation. La **Figure II.5** présente le circuit électrique équivalent du modèle de Randles en prenant en compte l'impédance de Warburg et le spectre d'impédance associé. Ainsi, il est possible d'estimer les paramètres du circuit électrique à partir des résultats expérimentaux.

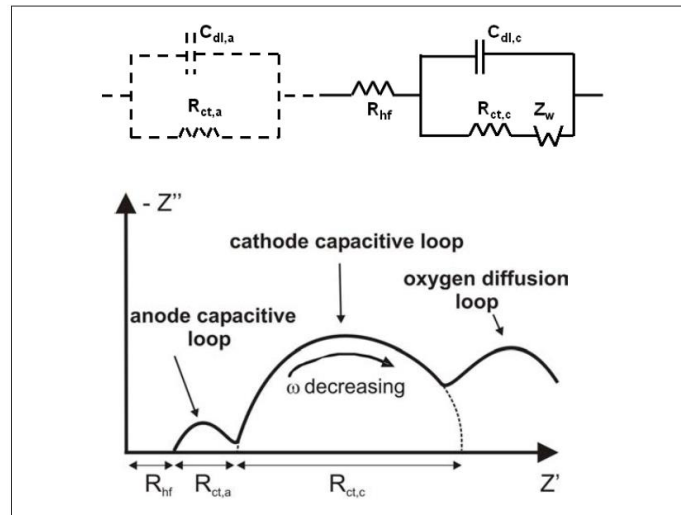


Figure II.5 : Circuit électrique équivalent et spectre d'impédance théorique idéal d'une PEMFC [3,11].

Dans cette étude, l'impédance est mesurée à $0,5 \text{ A/cm}^2$ et à $1,0 \text{ A/cm}^2$ en mode galvanostatique avec une fréquence qui varie entre $0,02 \text{ Hz}$ et 10 kHz , et une amplitude de perturbation de $\pm 5 \%$. Nous avons utilisé le modèle de Warburg pour identifier les différents paramètres. Dans notre cas, la spectroscopie d'impédance a été utilisée principalement pour évaluer la résistance haute fréquence R_{hf} .

En conclusion, la spectroscopie d'impédance permet une meilleure compréhension des phénomènes physiques qui se déroulent au sein de la PEMFC. Comme mentionné précédemment, au cours de cette étude, cet outil a été utilisé essentiellement pour déterminer la R_{hf} qui renseigne sur la résistance protonique de la membrane. Ce paramètre permet d'évaluer les propriétés de la membrane, et par conséquent, de suivre sa dégradation. Il est à noter que la spectroscopie d'impédance ne permet pas de savoir s'il y a des défauts physiques sur la membrane (trous et fissures). Afin de pouvoir évaluer l'apparition de ces types de défauts, il est donc intéressant d'aller mesurer/évaluer les courants de perméation d'hydrogène.

2.3. Courant de perméation

Le courant de perméation est un paramètre important qui permet d'estimer le passage de l'hydrogène depuis l'anode vers la cathode à travers la membrane. Ce paramètre dépend fortement de la structure chimique de la membrane utilisée, de son épaisseur [11,12] et des conditions de fonctionnement en pile telles que l'humidité relative, la température et la pression de l'hydrogène [13,14]. Le suivi du courant de perméation au cours du fonctionnement de la pile permet de caractériser la dégradation de la membrane : au cours du fonctionnement de la pile la membrane subit des contraintes couplées chimiques et mécaniques qui peuvent impacter ses propriétés et créer des trous. La création de ces défauts augmente le courant de perméation [15–20].

Dans ce manuscrit, nous avons mesuré les courants de perméation des différentes membranes utilisées à l'état initial et au cours du fonctionnement de la pile pour caractériser l'apparition d'une dégradation de la membrane. Pour ce faire, on alimente l'anode en hydrogène

humide et la cathode en azote humide avec un débit de 10 slph (pour *standard liter per hour*) dans les deux cas. On applique ensuite aux bornes de la cellule une différence de potentiel supérieure au potentiel de l'oxydation de l'hydrogène E_{H^+/H_2}^0 : l'anode est donc utilisée à la fois comme l'électrode de référence et la contre électrode et la cathode comme l'électrode de travail. Les molécules d'hydrogène traversent la membrane sous l'effet de gradient de diffusion et elles s'oxydent instantanément à l'électrode de travail. Ce qui résulte en un courant de perméation j_{perm} qui dépend du nombre de molécules d'hydrogène qui ont traversé la membrane. Les protons générés à la cathode sont transportés à l'anode à travers la membrane et les électrons à travers le circuit externe. Ces protons sont réduits, côté anode, en molécule d'hydrogène comme illustré sur la **Figure II.6**.

La différence de potentiel appliquée est de 0,6 V, pendant 120 secondes. Les courants de perméation sont ensuite estimés par la soustraction de la valeur moyenne des courants mesurés à 0,6 V de celle mesurée à l'OCV (Open Circuit Voltage : tension en circuit ouvert).

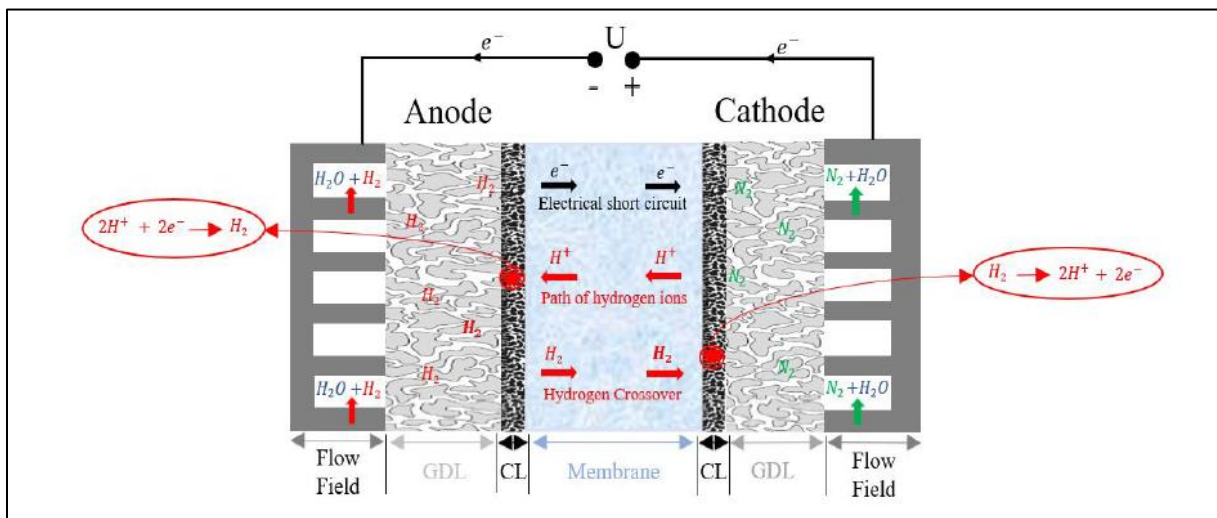


Figure II.6 : Schéma du principe de la mesure des courants de perméation de l'hydrogène de l'anode vers la cathode [6].

D'après Lai et al. [21], le courant de perméation résulte de l'oxydation des molécules d'hydrogène qui diffusent de l'anode vers la cathode j_{diff} à travers la membrane et de celles qui traversent les micro-pores et les trous par convection j_{conv} . Il faut également tenir compte des courts-circuits électroniques à travers la membrane j_{cc} . Le courant de perméation peut donc s'exprimer par :

$$j_{perm} = j_{diff} + j_{conv} + j_{cc} \quad 2.5$$

◇ $j_{diff} = \frac{F k A P_{H_2}}{e}$ où F est la constante de faraday égale à 96485 C/mol , k exprime la perméabilité de la membrane en H_2 ($\text{mol}/(\text{cm.kPa.s})$), A est la surface de la membrane (cm^2), P_{H_2} est la pression partielle de H_2 à l'anode (kPa) et e présente l'épaisseur de la membrane (cm).

◇ $j_{conv} = \frac{F m_{H_2}}{A}$ où m_{H_2} est le flux de H_2 à travers les trous et les micro-pores exprimé en mol/s .

◇ $j_{cc} = \frac{U}{A R_{cc}}$ où U est la tension appliquée en V et R_{cc} est la résistance de court-circuit en Ω .

La méthode que nous utilisons ne permet pas une évaluation séparée de chacun des paramètres ci-dessus. On mesure un courant de perméation global qui nous permet de suivre la dégradation de la membrane pour lequel on suppose qu'une augmentation de ce courant est majoritairement liée au flux convectif [19].

D'après le « US Department of Energy (DOE) Fuel Cell Technologies Office », une membrane doit avoir moins de 15 mA/cm^2 à la fin de sa vie, c'est-à-dire après l'application d'un test de dégradation accélérée qui génère un stress chimique et/ou mécanique [21,22].

Ainsi, la mesure des courants de perméation permet d'évaluer l'état de santé de la membrane. Pour caractériser finement les électrodes et étudier leurs dégradations d'autres techniques de caractérisation sont nécessaires telles que la voltampérométrie cyclique - présentée dans la section suivante - qui évalue l'évolution de la surface active du platine.

2.4. Voltampérométrie cyclique et surface spécifique

La voltampérométrie cyclique (Cyclic Voltammetry, CV) est un outil de diagnostic couramment utilisé dans le cas des PEMFC pour estimer la surface active électrochimique (ElectroChemical Surface Area, ECSA). Ce paramètre est associé à la présence des sites réactionnels et à la structure de l'électrode. La voltampérométrie cyclique est souvent utilisée pour étudier la dégradation des électrodes à travers le suivi des mesures de l'ECSA au cours des tests de vieillissement, permettant ainsi une meilleure analyse et compréhension des mécanismes de dégradation.

2.4.1. Principe de mesure

L'estimation *in-situ* de la surface spécifique peut être réalisée par deux méthodes : la première est basée sur l'adsorption/désorption du monoxyde de carbone : CO (*CO stripping*), alors que la deuxième est basée sur l'adsorption/désorption de l'hydrogène (*Hydrogen underpotential deposition*). Dans notre cas de figure la deuxième méthode a été utilisée, n'ayant pas les équipements requis pour l'utilisation sans risque du CO. Pour cette méthode, comme présente la **Figure II.7**, l'anode est alimentée par de l'hydrogène et la cathode par de l'azote. L'anode, joue le rôle à la fois de l'électrode de référence et de la contre-électrode, puisque le potentiel de cette électrode (V_m^{ref}) (qui résulte de la réaction de l'oxydation de l'hydrogène) est supposé stable ($V_m^{ref} \approx E_{H^+/H_2}^0$). Quant à la cathode, elle agit comme l'électrode de travail, et son potentiel (V_m^w) est contrôlé par l'électrode de référence. Par conséquent, il est égal à la tension aux bornes de la cellule ($U = V_m^w - V_m^{ref} \approx V_m^w$).

Avant de réaliser les mesures de la voltammétrie cyclique, il est nécessaire d'évacuer tout l'oxygène présent au niveau de l'électrode de travail en réalisant un balayage à l'azote pendant 600 secondes.

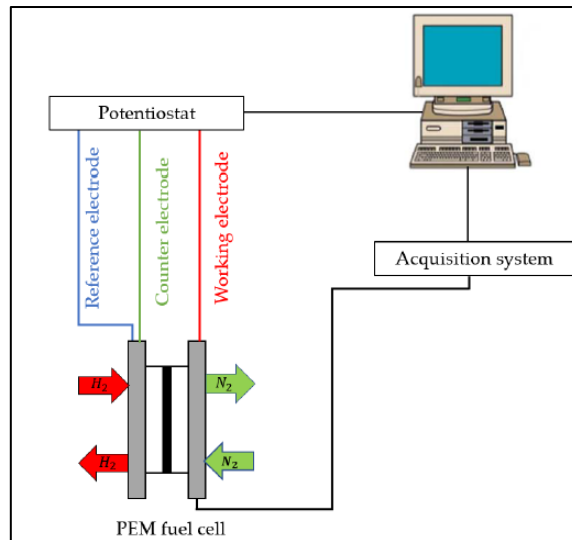


Figure II.7 : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures de la voltampérométrie cyclique [6].

Deux cycles en potentiel, comprenant chacun une montée et une descente, sont généralement réalisés. L'objectif du premier cycle est de saturer les sites catalytiques en hydrogène. Seulement les résultats du second cycle sont interprétés. La **Figure II.8** (Gauche) montre un exemple de balayage en potentiel, et celle de droite montre la courbe résultante. Cette courbe qui présente la variation du courant en fonction du potentiel appliqué, est appelée voltampérogramme.

Dans ce travail, les voltampérométries cycliques sont mesurées en alimentant la cathode par de l'azote (0 slph), et l'anode par de l'hydrogène (10 slph). L'alimentation en azote est arrêtée pendant la mesure pour éviter la perte de l'hydrogène adsorbé sur les sites du catalyseur : le flux d'azote envoyé peut transporter avec lui l'hydrogène. Le potentiel est balayé entre 0,1 V et 0,7 V avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

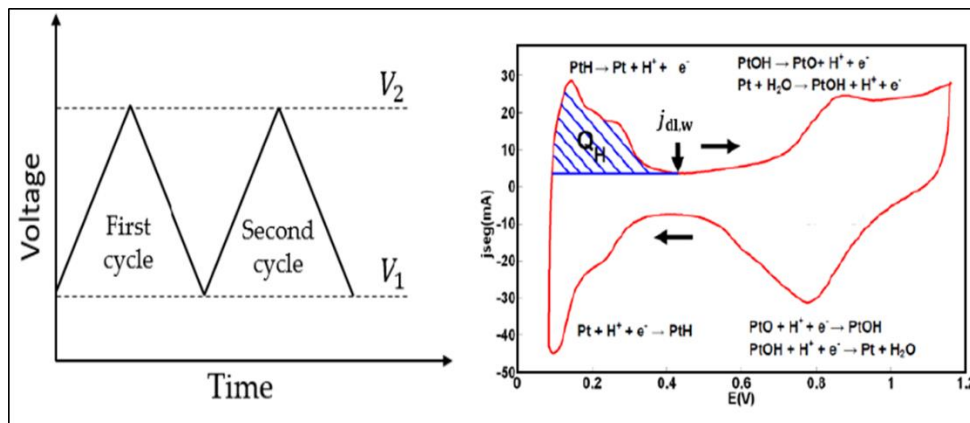


Figure II.8 : (Gauche) Représentation schématique de deux cycles de variation linéaire de la tension entre V_1 et V_2 en fonction du temps ; (Droite) voltampérogramme qui présente la variation du courant en fonction du potentiel, mesuré entre 0,1 V et 1,2 V [6,23].

2.4.2. Réactions électrochimiques mises en jeu

Lors des mesures de la voltampérométrie cyclique, dans le cas des PEMFC, les principales espèces qui réagissent sont l'hydrogène à bas potentiel et le platine à haut potentiel.

Ainsi, l'allure de la voltampérogramme présentée sur la **Figure II.8** (Droite) peut être expliquée par plusieurs mécanismes qui se produisent au cours de la montée et de la descente en potentiel :

- ◇ À bas potentiel : l'hydrogène est adsorbé sur le platine. Quand le potentiel de l'électrode de travail augmente, l'hydrogène adsorbé s'oxyde selon la réaction décrite sur la **Figure II.8** (Droite), produisant ainsi des protons. La désorption de l'hydrogène se traduit par un pic de courant positif qui s'étend d'environ 0,1 V à environ 0,4 V. Ce pic de désorption permet de déterminer le nombre de charges échangées (Q_{des}).
- ◇ À potentiel intermédiaire : entre 0,1 V et 0,4 V le courant reste stable suite à la charge/décharge de la capacité de la double couche créée à l'interface membrane/électrode.
- ◇ À haut potentiel : au-dessus de 0,75/0,8 V, le platine s'oxyde en PtO, ce qui se traduit par un deuxième pic sur le voltampérogramme.

En plus du platine et de l'hydrogène, d'autres espèces comme l'eau et le carbone peuvent réagir néanmoins leur contribution au courant mesuré est généralement faible [23].

Lors de la descente en potentiel (le balayage retour), les espèces préalablement oxydées – pendant la montée en potentiel – sont réduites. Ainsi, les protons précédemment produits sont adsorbés et réduits sur le platine. Ceci se traduit par un pic négatif sur le voltampérogramme (c.f **Figure II.8** (Droite)). Ce pic d'adsorption permet de déterminer le nombre de charges échangées (Q_{ads}).

2.4.3. Surface active (ECSA)

Comme mentionné précédemment, la surface active (surface spécifique) renseigne sur la surface de catalyseur impliquée dans les réactions électrochimiques. Elle est déterminée par l'intermédiaire de la moyenne des charges échangées au cours de la désorption et de l'adsorption de l'hydrogène sur la surface du platine. L'estimation de l'ECSA nécessite deux étapes :

- **La soustraction du courant capacitif**

Le courant global (j) mesuré est la somme d'un courant faradique (j_f) qui correspond au transfert des charges au cours des réactions électrochimiques se produisant à l'interface membrane-électrodes, d'un courant capacitif (j_{dl}) qui résulte généralement d'une différence de potentiel entre le carbone ou le platine et le ionomère.

Le courant global traversant l'électrode peut donc être exprimé par :

$$j = j_f + j_{dl} \quad 2.6$$

Le courant capacitif j_{dl} est lié au changement de la distribution des charges électroniques à l'interface membrane/électrode où il existe une double couche qui se comporte comme un condensateur. Le courant capacitif peut donc s'exprimer en fonction de la capacité de cette double couche et au potentiel de la cathode (E), qui est l'électrode de travail :

$$j_{dl}(t) = C_{dl} \frac{dE(t)}{dt} \quad 2.7$$

Sachant que la vitesse de balayage (v) du potentiel est constante, et en supposant que C_{dl} ne dépend pas de E ; dans ce cas le courant capacitif $j_{dl}(t)$ peut être considéré également constant (j_{dl}) :

$$j_{dl}(t) = v C_{dl} = j_{dl} \quad 2.8$$

En pratique, le courant capacitif correspond au courant minimal dans la plage de potentiel entre 0,4 V et 0,6 V. Dans cette plage, on suppose l'absence de réactions faradiques et de réaction d'adsorption spécifique.

- **L'intégration du courant d'adsorption spécifique**

Une fois le courant capacitif déduit du courant global, la moyenne des charges correspondant à l'hydrogène adsorbé et désorbé permet de déduire le nombre de charges libérées Q_H (en $\mu C.cm^{-2}$) au cours de l'oxydation de l'hydrogène (c.f **Figure II.9**).

$$Q_H = \frac{|Q_{ads}| + Q_{des}}{2} \quad 2.9$$

Avec :

$$|Q_{ads}| = \frac{1}{v} \int_{0,1}^{0,3} (j_{ads} + j_{dl}) dE \quad 2.10$$

$$Q_{des} = \frac{1}{v} \int_{0,1}^{0,3} (j_{des} - j_{dl}) dE \quad 2.11$$

La surface active est exprimée en surface de platine par unité de masse : m_{Pt}^2/g_{Pt} , et elle est calculée en divisant le nombre de charges libérées suite à l'oxydation de l'hydrogène par le nombre de charges pouvant réagir sur la surface du platine ($Q_{Pt} = 210 \mu C. cm_{Pt}^{-2}$ [9,24,25]), multiplié par le chargement en platine L_{Pt} de l'électrode (en $g_{Pt}. m^{-2}$) :

$$ECSA = \frac{Q_H}{Q_{Pt} L_{Pt}} \quad 2.12$$

La surface active dépend de la taille des particules de platine : elle s'améliore avec la diminution de la taille des particules c'est-à-dire l'augmentation du ratio surface/volume [26].

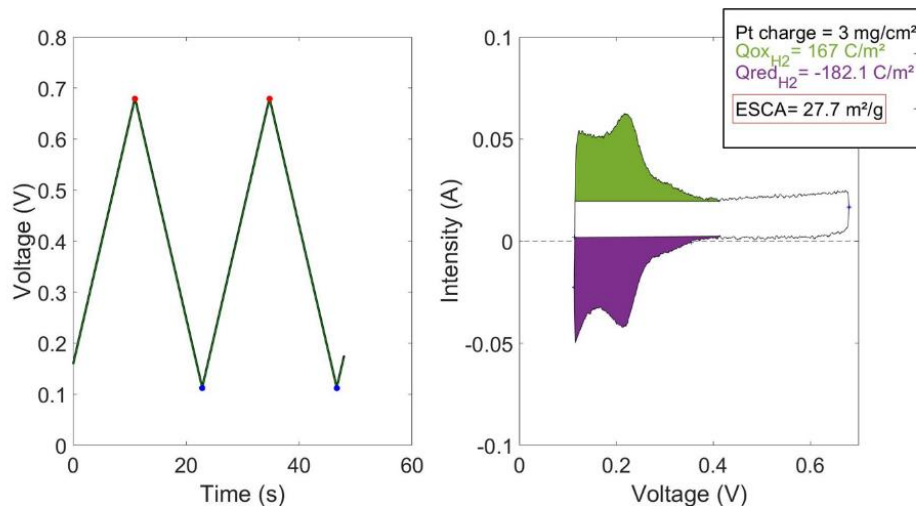


Figure II.9 : Voltampérométrie cyclique expérimentale mesurée dans le cas d'un assemblage membrane-électrodes : Nafion[®] XL et GDE Hyplat chargée à 0,3 mg_{Pt}/cm², sous O₂/H₂ avec une stœchiométrie de 1,5/1,5 à 80 % d'humidité relative et à 70°C. (Gauche) Deux cycles de variation linéaire entre 0,1 V et 0,7 V (Droite) le voltampérogramme correspondant.

Les techniques de caractérisation présentées dans cette section permettent d'obtenir un diagnostic global et détaillé sur les différents composants de l'assemblage membrane-électrodes, ce qui permet une meilleure compréhension des phénomènes qui se produisent au sein de la cellule.

2.5. Dispositif expérimental

Les résultats expérimentaux présentés dans ce manuscrit ont été obtenus à l'aide de deux bancs d'essais développés par Jérôme Dillet : Ingénieur de recherche au LEMTA. Ces bancs sont équipés chacun d'une mono-cellule, qui permet de caractériser les assemblages membranes-électrodes à travers :

- ◇ Les mesures des courants et des tensions.
- ◇ Les étapes de caractérisations détaillées dans la section précédente (courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance, la voltammétrie cyclique et les courants de perméation).

Dans cette partie, une description détaillée de l'assemblage membrane-électrodes ainsi que des différents composants du banc d'essais est présentée.

2.5.2. La mono-cellule

Chaque banc expérimental est équipé d'une mono-cellule d'une surface égale à 7,22 cm² (1,9 cm × 3,8 cm). Celle-ci est composée de deux plaques en inox recouvertes d'une couche d'or. Elle possède un canal en serpent (19 passages) de 0,7 mm de profondeur et de 1 mm de largeur (c.f. **Figure II.10** (Gauche)).

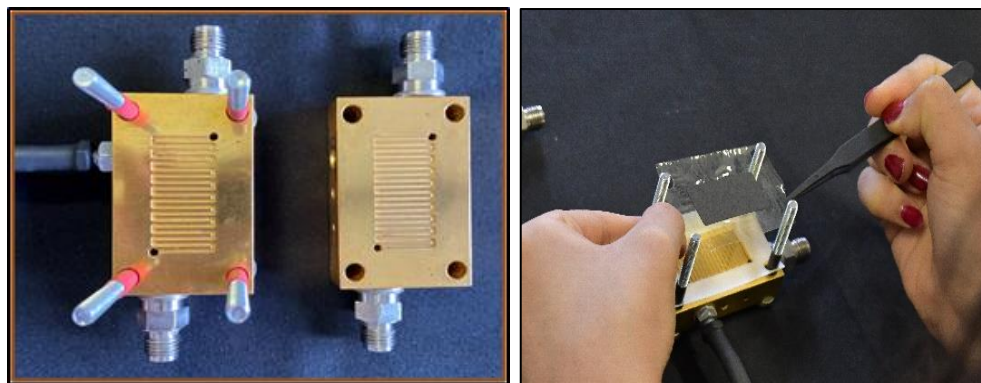


Figure II.10 : (Gauche) Mono-cellule avec deux plaques bipolaires identiques, (Droite) installation de l'assemblage membrane-électrodes dans la cellule.

Comme montre la **Figure II.10** (Droite), l'assemblage membrane-électrodes est installé dans la cellule afin de tester ses performances. Celui-ci est composé d'une membrane entourée de deux GDE¹. La fabrication de l'assemblage membrane-électrodes peut être réalisée par plusieurs méthodes (c.f. Chapitre I § 2.2.5). Le choix de la méthode et des conditions d'assemblage (température, pression et durée de pressage) dépend fortement de la membrane et des matériaux constituant l'électrode. Dans la partie suivante, nous allons présenter dans un premier temps un résumé des travaux de la littérature sur la fabrication des assemblages membranes-électrodes dans le cas des membranes sPEEK, ensuite nous allons détailler la méthode de fabrication choisie dans cette étude.

2.5.3. Assemblage membrane-électrodes

2.5.3.1. État de l'art

Une étape préliminaire permettant d'obtenir des assemblages membranes-électrodes fonctionnels est nécessaire. Cette étape consiste en l'évaluation des bons paramètres pour permettre une bonne adhésion entre la membrane et les électrodes sans endommager l'assemblage. Ces paramètres sont relativement simples à mettre en place et, dans le cas des membranes Nafion[®], sont très bien connus [27,28]. Cependant dans le cas des membranes poly (éther éther cétone) sulfonées (sPEEK), il est plus difficile d'obtenir un bon assemblage membrane-électrodes avec une faible résistance électrique à l'interface membrane/électrode pour deux raisons principales :

- ◇ Une mauvaise ou une absence d'adhésion lorsque des GDE contenant le ionomère PFSA, comme liant dans les électrodes, sont utilisées.
- ◇ Même lorsqu'une adhésion est obtenue, une haute résistance à l'interface membrane-électrodes est observée.

Dans la littérature, de nombreuses stratégies sont proposées afin d'améliorer la qualité de l'interface entre la membrane sPEEK et les électrodes [29–39]. Par exemple, certains travaux ont proposé l'utilisation de ionomères hydrocarbonés comme liant dans les électrodes au lieu du PFSA [30,31]. Cependant, ils ont conclu que même si cette stratégie améliore la qualité de

¹ C'est l'ensemble GDL (Gas Diffusion Layer : couche de diffusion des gaz) et électrode, fabriqué par la méthode CCB (c.f. Chapitre I).

l'interface entre la membrane et les électrodes, les ionomères hydrocarbonés ayant une faible conduction protonique et une faible perméabilité à l'oxygène engendrent des mauvaises performances de la pile [40,41].

D'autres travaux ont proposé l'ajout de PFSA à une membrane hydrocarbonée afin d'améliorer l'adhésion avec l'électrode. On peut citer par exemple Jung et al. [32] qui ont montré que l'incorporation d'une faible quantité de PVdF (le poly(fluorure de vinylidène)) dans une membrane SPEEK améliore la stabilité dimensionnelle de la membrane et la qualité de son interface avec les électrodes. Les assemblages membranes-électrodes fabriqués avec les membranes hybrides – qui contiennent le SPEEK et le PVdF – font preuve d'une stabilité de fonctionnement en pile pouvant atteindre jusqu'à 1650 heures lorsqu'une petite quantité de PVdF (2,5 wt%) est incorporée. En outre, Wiles et al. [33] ont proposé la fluoruration partielle de la membrane poly(arylene ether sulfone) afin d'améliorer l'adhésion avec l'électrode contenant du liant ionomère Nafion® 1100. Les auteurs ont observé une baisse de la résistance haute fréquence dans le cas de l'assemblage membrane-électrodes réalisé avec la membrane partiellement fluorée – vs un assemblage membrane-électrodes effectué avec une membrane poly(arylene ether sulfone) non modifiée –, ce qui indique une meilleure adhésion entre la membrane et les électrodes.

De nombreuses autres études ont considéré l'ajout d'une couche supplémentaire entre la membrane et les électrodes ; celle-ci va jouer le rôle d'un liant qui améliore leur adhésion [29]. On peut citer les travaux de Choo et al. [34] qui ont déposé une couche réticulée, composée de SPEEK et de Nafion®, à l'interface membrane-électrode (coté cathodique). Les auteurs ont mis en évidence une meilleure qualité d'interface entre la membrane et l'électrode. Ce qui se traduit par des baisses de performances en pile moins rapides : l'assemblage membrane-électrodes réalisé avec une couche supplémentaire a gardé 95 % de sa densité de courant après 50 cycles de variation d'humidité relative – vs un assemblage membrane-électrodes réalisé sans couche supplémentaire –. Une nette amélioration de l'adhésion entre les membranes SPAES (poly(arylene ether sulfone)) et les électrodes contenant du Nafion® est obtenue en appliquant une fine couche liante composée de SPAES et de PVdF sur la surface de la membrane [35]. Par ailleurs, Nam et al. [36] ont utilisé un copolymère aromatique sulfoné avec des structures flexibles et partiellement fluorées comme liant pour renforcer l'adhésion entre la membrane et les électrodes contenant du Nafion®. Récemment, le même groupe a présenté une nouvelle approche basée sur le dépôt d'une couche entre la membrane SPAES et les électrodes basées sur des ionomères PFSA. Cette couche est formée de trois sous couches contenant des ionomères SPAES et PFSA avec des différents ratios en masse : la couche la plus concentrée en SPAES est la plus proche de la membrane, alors que la couche la plus concentrée en PFSA se situe plus près de l'électrode [37].

Une nouvelle approche a été proposée par Oh et al. [38]. Dans ces travaux, ils ont développé une stratégie basée sur une interpénétration physique (*physical interlocking*), sans traitement chimique dans laquelle des piliers de taille micrométrique sont formés sur la surface d'une membrane SPAES ; ces piliers pénètrent au sein de l'électrode. Cette structure a montré une meilleure durabilité sous un cyclage en humidité relative

2.5.3.2. Tests préliminaires

Dans le cadre de cette thèse, plusieurs approches ont été testées pour aboutir à un assemblage membrane-électrodes fonctionnel avec les membranes sPEEK. Dans un premier temps, nous avons tenté d’assembler les membranes sPEEK avec des GDE (Gas Diffusion Electrode) classiques contenant du liant ionomère de type PFSA fournis par Hyplat (c.f **Tableau II.1**).

Tableau II.1 : Caractéristiques des différents GDE utilisés.

GDE	Hyplat	Fuel Cell Store	Baltic Fuel Cell
Fournisseur	HyPlat	Fuel Cell Store	Baltic Fuel Cells
GDL	Sigracet 29BC		Sigracet 28 BC
Catalyseur	0,3 mgPt/cm ² , et 40% platine en carbone Vulcan	0,3 mg/cm ² , 40% platine en Vulcan – électrode en papier carbone	1 mg Pt/cm ²)
Ionomère	Nafion [®]	Nafion [®] “Includes a Nafion [®] Post Coat for improved water management and adhesion to the membrane”	
Épaisseur	220 μm		235 μm

L’homogénéité de ces GDE a été préalablement vérifiée : une série de 7 tests (**Figure II.11**) de répétabilité a été réalisée avec des assemblages membranes-électrodes constitués d’une membrane Nafion[®] XL et de deux GDE Hyplat identiques. L’assemblage est réalisé en pressant à chaud l’assemblage membrane-électrodes à 135°C, sous 4,2 MPa pendant 3 minutes 3 secondes.

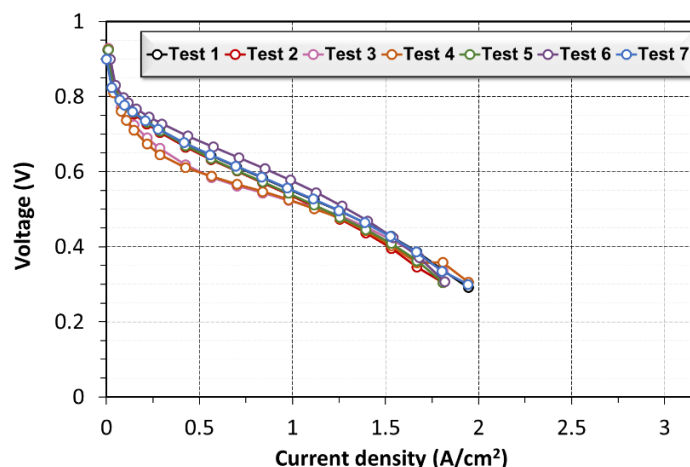


Figure II.11 : Tests de répétabilité des assemblages membranes-électrodes réalisés avec des GDE Hyplat identiques (c.f **Tableau II.1**) et des membranes Nafion[®] XL. Conditions de fonctionnement en pile : air/hydrogène avec des stœchiométries de 4/1,5 respectivement, 60 % d’humidité relative, température de fonctionnement en pile égale à 70°C.

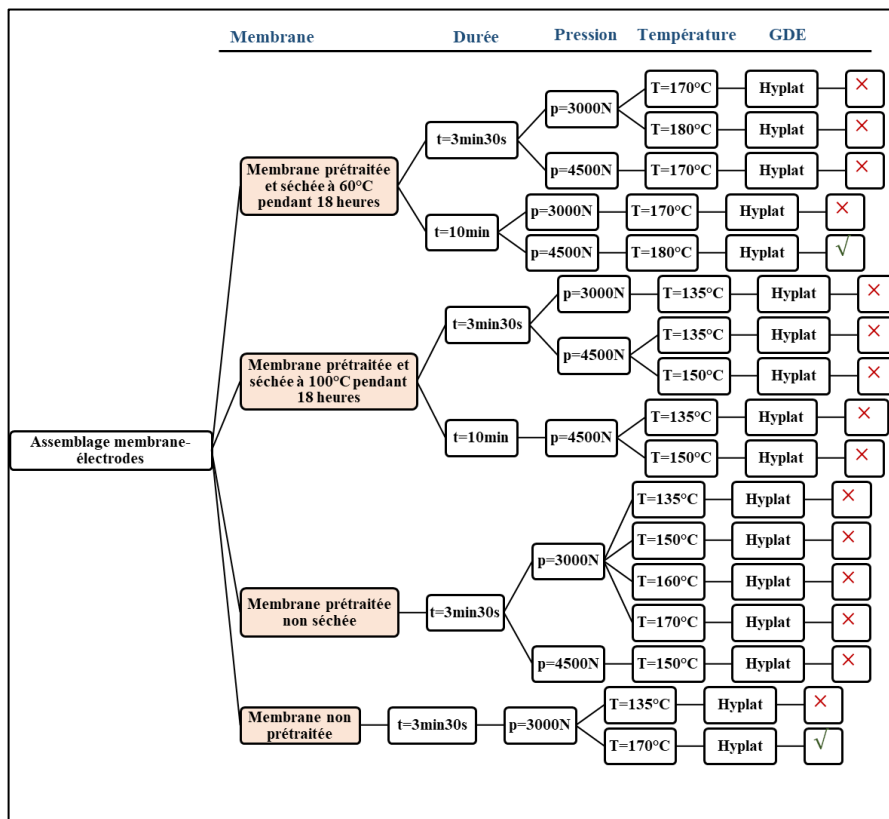
La première tentative d’assemblage des sPEEK avec les GDE Hyplat en appliquant les conditions utilisées dans le cas des membranes Nafion[®] – citées précédemment – n’a pas abouti à une adhésion (ce processus a été répété plusieurs fois pour confirmer cette observation). Pour comprendre la raison, nous avons formulé deux hypothèses :

- ◇ Les conditions (température, pression et temps de pressage) d'assemblage appliquées ne sont pas adaptées au membrane sPEEK.
- ◇ Les GDE utilisées ne contiennent pas suffisamment de ionomère pour avoir une bonne adhésion membrane-électrodes.

• **Hypothèse 1 : les conditions d'assemblage ne sont pas adaptées au membrane sPEEK**

Pour vérifier la première hypothèse, nous avons modifié les conditions d'assemblage des membranes sPEEK avec les GDE Hyplat (c.f **Figure II.12**) en variant :

- La température (135, 150, 160, 170 et 180°C).
- La pression de pressage (4,2 et 6,4 MPa).
- La durée de serrage (3 minutes 30 secondes et 10 minutes).
- L'état de la membrane : nous avons utilisé des membranes *avec ou sans prétraitement* (sPEEK 2019 Acd, c.f. chapitre III) pour évaluer l'éventuel impact du prétraitement sur l'assemblage.
- L'état d'hydratation de la membrane : membrane séchée et membrane à humidité relative ambiante.



- **Figure II.12** : Résumé des essais d'assemblage des membranes sPEEK avec les GDE Hyplat.

La **Figure II.12** montre que contrairement aux membranes sPEEK prétraitées, une bonne adhésion (au moins vu à l'œil nu) est obtenue avec les membranes sans prétraitement (neuves) en pressant l'assemblage membrane-électrodes pendant 3 minutes 30 secondes sous 4,2 MPa

(3000 N pour une surface spécifique de $7,22 \text{ cm}^2$) à 170°C . Ce résultat indique que les impuretés/restes du solvant présentes dans les membranes neuves – et qui ont été éliminées grâce aux prétraitements – pourraient contribuer à une meilleure adhésion entre la membrane et les GDE. D'autre part, dans le cas des membranes prétraitées et séchées à 60°C , une bonne adhésion est obtenue en pressant l'assemblage pendant 10 minutes sous 4500 N à 180°C . Ces conditions sont très sévères pour les matériaux utilisés, en particulier le ionomère présent dans les électrodes, ce qui peut expliquer les mauvaises ou très basses performances obtenues avec cet assemblage (c.f. **Figure II.13** (Droite)).

Par conséquent, on peut conclure que les conditions d'assemblage membrane-électrodes ne présentent pas la cause principale du manque d'adhésion des membranes sPEEK avec les GDE Hyplat. C'est pour cela que nous avons proposé trois autres méthodes pour vérifier la deuxième hypothèse.

- **Hypothèse 2 : les GDE ne contiennent pas suffisamment de ionomère**

Afin de vérifier la deuxième hypothèse nous avons proposé des modifications au niveau des GDE utilisés ou de la méthode de fabrication de l'assemblage membranes-électrodes. Ces trois méthodes sont décrites ci-dessous.

Méthode 1 : test d'autres GDE

Dans un premier temps nous avons testé deux autres GDE de fournisseurs différents (c.f. **Tableau II.1**) :

◇ Fuel Cell Store, ces GDE contiennent une couche supplémentaire de Nafion[®]. Les tests d'assemblage des membranes sPEEK avec ces GDE en appliquant les conditions d'assemblage utilisées dans le cas des membranes Nafion[®] (c.f. § 2.5.3.4.) ont montré que l'adhésion n'est pas possible.

◇ Baltic Fuel Cell, ces GDE ont été utilisées dans le cadre d'un projet précédent portant sur des membranes similaires (sPEEK hybrides) [42]. Ces GDE ont permis une bonne adhésion de la membrane avec les GDE en pressant l'ensemble sous 6,4 MPa pendant 3 minutes 30 secondes à 135°C [42].

La **Figure II.13** (Gauche) montre les performances en pile des assemblages réalisés avec des membranes sPEEK prétraitées² et des GDE Baltic Fuel Cell. Ces résultats sont satisfaisants. Cependant, ils ne sont pas reproductibles.

Etant donné que nous avons utilisé le même type de membrane pour les différents assemblages, cette variation des performances pourrait être expliquée par l'inhomogénéité des GDE.

² Ces membranes sont identiques à celles utilisées dans la section 2.5.3.3.

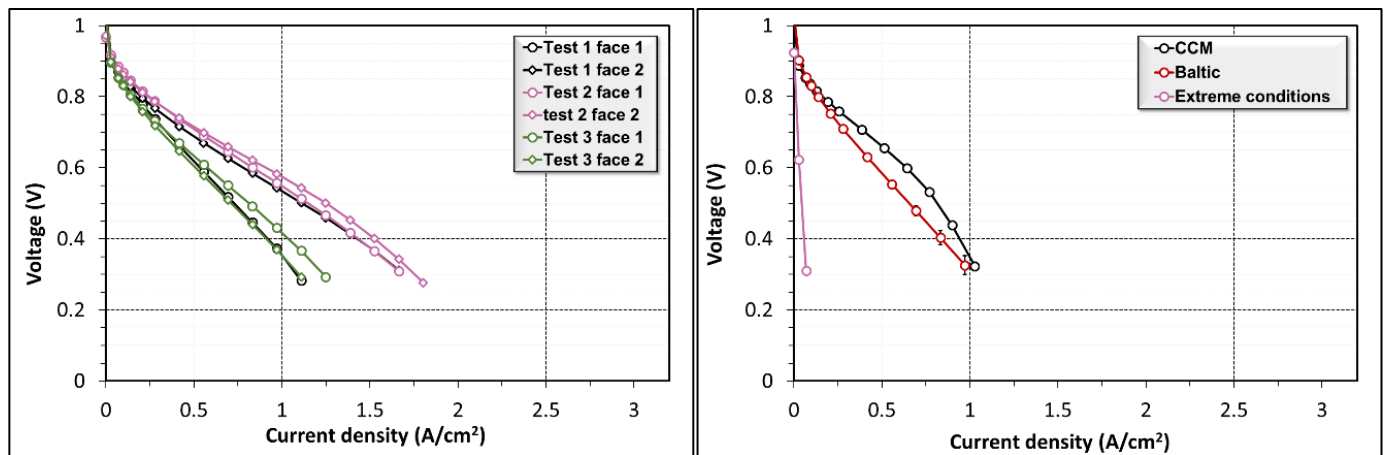


Figure II.13 : (Gauche) Tests de répétabilité des assemblages membranes-électrodes réalisés avec des GDE Baltic Fuel Cell et des *sPEEK 2019 Acd-HA 24h* ; (Droite) performances en pile des assemblages membranes-électrodes réalisés avec des *sPEEK 2020 Acd* (c.f. Chapitre III) et des GDE Baltic Fuel Cell (pressés à 135°C, pendant 3 min 30 s, sous 6,4 MPa) et avec des GDE Hyplat (pressés à 135°C, pendant 10 min, sous 6,4 MPa), ou des CCM. Conditions de fonctionnement en pile : oxygène et hydrogène avec une stœchiométrie de 1,5/1,5, 80% d’humidité relative, et une température de fonctionnement en pile égale à 70°C.

Méthode 2 : CCM

Les résultats précédents ont montré d’une part, qu’une bonne adhésion entre la membrane et les électrodes est nécessaire pour avoir des bonnes performances en pile, d’autre part, que l’homogénéité des électrodes est un critère primordial pour avoir des résultats répétables. C’est pour cela que nous avons essayé une autre méthode de fabrication de l’assemblage membrane-électrodes : le dépôt de l’électrode directement sur la membrane, CCM (Catalyst Coated Membrane) (c.f. Chapitre I § 2.2.5). Grâce à cette méthode on peut maîtriser l’homogénéité des électrodes et obtenir une meilleure adhésion.

Les CCM sont fabriquées à l’aide d’un banc de pulvérisation à ultrasons (*ExactaCoat Sono-Tek coating system with ultrasonic nozzles*) [43]. Pour ce faire, une encre catalytique composée de 63 % Pt/C et de 36 % Nafion[®], chargée à 0,35 mg_{Pt}/cm², a été directement déposée sur une membrane *sPEEK Fumapem[®] E730* achetée chez Fumatech en 2020 activée selon le protocole *Acd (sPEEK 2020)* – davantage de détails sur les prétraitements sont donnés dans le Chapitre III –.

La **Figure II.13** montre que les CCM donnent des performances légèrement plus élevées que celles obtenues avec les assemblages membranes-électrodes réalisés avec les GDE Baltic Fuel Cell. Les courbes de polarisation sont correctes à basses densité de courant alors qu’elles se dégradent à hautes densité de courant. Ceci pourrait être expliqué par un problème de gestion de l’eau qui impacte le transport des gaz.

Pour avoir des bonnes performances en utilisant la CCM, une étude d’optimisation de la composition de l’encre catalytique, des conditions de dépôt et du solvant utilisé serait nécessaire. Ce travail est considéré en dehors de mes travaux de thèse. C’est pour cette raison que nous avons développé une troisième solution en partant des GDE Hyplat (c.f. **Tableau II.1**) – puisque leurs performances en pile sont répétables (c.f. **Figure II.11**) – avec l’ajout d’une

surcouche de Nafion[®] pour permettre une bonne adhésion membrane-électrodes. Cette méthode est détaillée dans la section suivante.

Méthode 3 : dépôt d'une surcouche de Nafion[®]

Ce procédé consiste à déposer une surcouche de Nafion[®] sur l'électrode des GDE Hyplat.

Cette dernière méthode a rapidement montré qu'une bonne adhésion est obtenue avec des conditions d'assemblage raisonnables (pressage à 135°C pendant 3 minutes 30 secondes sous 4600 N) qui de plus donne de bonnes performances en pile. Cependant, pour estimer la quantité nécessaire de Nafion[®] de cette surcouche et son éventuel impact sur les performances une phase d'optimisation de la quantité de Nafion[®] a été menée.

Les différentes étapes suivies pour définir la quantité optimale de Nafion[®] à mettre dans la surcouche ainsi que les résultats associés sont présentés ci-dessous.

2.5.3.3. Impact de la surcouche de Nafion[®]

- *Épaisseurs élevées : 0,4 mg/cm², 1,8 mg/cm² et 9 mg/cm²*

La première étape consiste à déposer différentes quantités de Nafion[®] sur les GDE commerciale³ : 0,4 mg/cm², 1,8 mg/cm² et 9 mg/cm² (c.f **Tableau II.2**). Comme mentionné plus haut, les GDE sélectionnées sont les GDE Hyplat (c.f **Tableau II.1**), puisqu'elles donnent des performances reproductibles et les membranes utilisées sont des sPEEK Fumapem[®] E730 achetées chez Fumatech (lots 2019) : *sPEEK 2019* qui ont subies le prétraitement *Acd-HA 24h*⁴ décrit ci-dessous :

- Acidification des membranes dans l'acide chlorhydrique 1 M pendant 4 heures à température ambiante.
- Conditionnement des membranes dans un mélange eau/éthanol à pH 4 à température ambiante (20-30°C) pendant 24 heures. Cette étape est importante car elle permet le développement des domaines ioniques jusqu'à la formation d'une phase continue, ce qui permet une bonne séparation des phases hydrophile/hydrophobe [42,44].

Ces surcouches ont été réalisées au laboratoire en utilisant un banc de pulvérisation à ultrasons (*ExactaCoat Sono-Tek coating system with ultrasonic nozzles*). La fabrication des assemblages membranes-électrodes est réalisée en pressant la membrane et les deux GDE avec sous 6,4 MPa (pour une surface spécifique de 7,22 cm² et une pression de 4600 N), à 135 °C pendant 3 minutes 30 secondes.

³ La GDE Hyplat décrite sur le tableau **Tableau II.1**.

⁴ Contrairement aux prétraitements présentés dans le Chapitre III, les étapes de celui-ci sont données ici puisqu'il s'agit du premier prétraitement (avant le travail d'optimisation des prétraitements présenté dans le Chapitre III) utilisé dans le cadre du projet Multistable (c.f Chapitre V). Ces membranes ont été préparées au laboratoire CP2M par Evelise Ferri.

Tableau II.2 : Quantités et épaisseurs de la surcouche de Nafion[®] ajoutée sur des GDE Sigracet 29BC de 220 μm d'épaisseur. Les épaisseurs des surcouches de Nafion[®] sont calculées en supposant que la densité de Nafion[®] sec est égale à 1980 kg/m^3 .

	Fait maison		
	0,4	1,8	9
Masse du Nafion [®] ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0,4	1,8	9
Estimation d'épaisseur (μm)	2,02	9,09	45,5

Ces premiers tests ont montré qu'une bonne adhésion pouvait être obtenue, mais au détriment des performances (c.f **Figure II.14** (Gauche)) : les performances diminuent significativement avec l'épaisseur de la surcouche. Comme mis en évidence sur la **Figure II.14** (Droite), la principale cause de cette diminution des performances est liée à l'augmentation de la résistance haute fréquence.

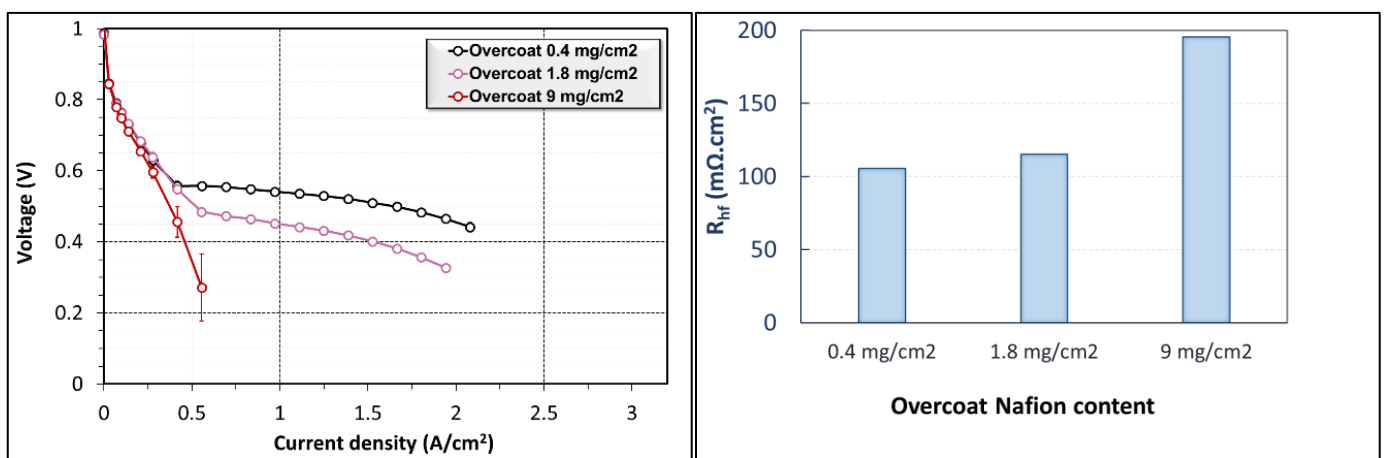


Figure II.14 : (Gauche) Impact de la surcouche de Nafion[®] sur les courbes de polarisation, (Droite) variation de la R_{hf} mesurée à 0,5 A/cm^2 en fonction de la quantité de Nafion[®] dans la surcouche. Conditions de fonctionnement en pile : oxygène et hydrogène purs avec une stœchiométrie de 1,5/1,5, 80% d'humidité relative, et une température de fonctionnement en pile égale à 70°C.

- **Faibles épaisseurs :** 0,25 mg/cm^2 , 0,3 mg/cm^2 et 0,5 mg/cm^2

Dans un second temps, l'épaisseur du Nafion[®] a été optimisée, en appliquant sur les GDE commerciales Hyplat une fine surcouche à l'aide de la machine de pulvérisation à ultrasons soit de 0,25 mg/cm^2 soit de 0,5 mg/cm^2 (1,26 μm et 2,53 μm respectivement). Ces GDE seront nommées $[GDE]_{Hyplat/surcouche\ Nafion^{\circledast}}$. En outre, des GDE Hyplat (c.f **Tableau II.2**) avec une surcouche supplémentaire de Nafion[®] de 0,3 mg/cm^2 réalisée par l'entreprise Hyplat ont aussi été analysées et seront nommées $[GDE/surcouche\ Nafion^{\circledast}]_{Hyplat\ 0,3\ \text{mg}/\text{cm}^2}$ (c.f **Tableau II.3**).

Tableau II.3 : Suite Tableau II.2.

	Fait maison		Achetés chez Hyplat
	<i>[GDE]_Hyplat/surcouche Nafion[®]</i>		<i>[GDE/surcouche Nafion[®]]_Hyplat 0,3 mg/cm²</i>
Masse du Nafion [®] (mg.cm ⁻²)	0,25	0,5	0,3
Estimation d'épaisseur (µm)	1,26	2,53	1,52

Les tests en pile ont été réalisés en utilisant des membranes sPEEK Fumapem[®] E730 (lots 2020) : *sPEEK 2020*, et prétraitées selon le protocole recommandé par le fournisseur : *Acd-HT Ih* - davantage d'informations sur le prétraitement sont données dans le Chapitre III -. La fabrication des assemblages membranes-électrodes a été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment : 6,4 MPa, 135°C, 3 minutes 30 secondes.

À noter que les courbes de polarisation et les valeurs qui seront présentées ensuite résultent de la moyenne de plusieurs tests de répétabilité : trois assemblages membranes-électrodes ont été effectués dans le cas *[GDE]_Hyplat/surcouche Nafion[®] 0,25 mg/cm²* et *[GDE]_Hyplat/surcouche Nafion[®] 0,5 mg/cm²* (trois avec l'inversion des cotés anodique et cathodique), et cinq assemblages membranes-électrodes dans le cas *[GDE/surcouche Nafion[®]]_Hyplat 0,3 mg/cm²* (cinq avec l'inversion des cotés anodique et cathodique). Plus de détails sur l'inversion des cotés anodique et cathodique sont présentés dans la section 2.5.3.4.

À faible densité de courant (c.f **Figure II.15**), on constate que quelle que soit la surcouche utilisée, les performances des différents assemblages membranes-électrodes sont identiques. Néanmoins, à forte densité de courant, on observe que :

- Les *[GDE]_Hyplat/surcouche Nafion[®] 0,5 mg/cm²* donnent les plus basses performances, alors que les *[GDE/surcouche Nafion[®]]_Hyplat 0,3 mg/cm²* sont les plus performantes.
- La différence de performances entre les *[GDE]_Hyplat/surcouche Nafion[®] 0,25 mg/cm²* et les *[GDE/surcouche Nafion[®]]_Hyplat 0,3 mg/cm²* est non négligeable, malgré leurs taux de dépôt de Nafion[®] relativement proches.

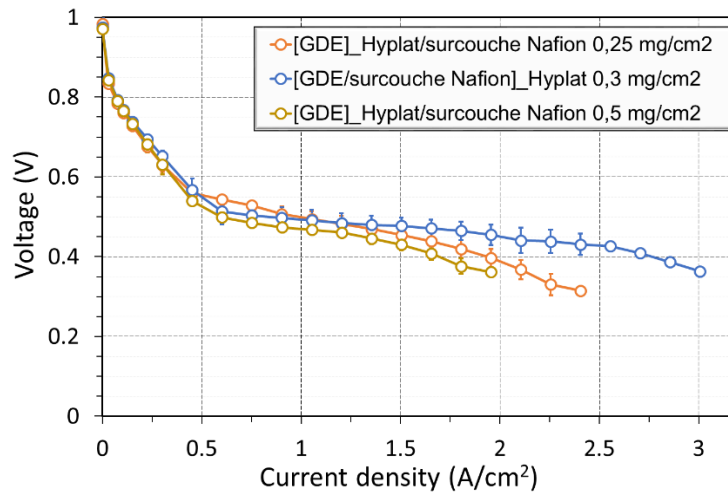


Figure II.15 : Courbes de polarisation mesurées sous oxygène et hydrogène avec des stœchiométries de 1,5 et une humidité relative de 80 % des deux côtés. Membranes sPEEK Fumapem E730 achetées en 2020, et qui ont subies le prétraitement *Acd-HT 1h* (c.f. § Chapitre III), assemblées avec des GDE avec les différentes surcouches de Nafion[®], comme décrit dans le Tableau II.3.

Ces résultats sont en accord avec les mesures de la résistance haute fréquence R_{hf} (c.f. **Tableau II.4**) des différents assemblages membranes-électrodes. En effet, ces résultats mettent en évidence que les R_{hf} des assemblages réalisés avec les $[GDE]_{Hyplat/surcouche Nafion}^{®} 0,25mg/cm^2$ et les $[GDE]_{Hyplat/surcouche Nafion}^{®} 0,5mg/cm^2$ sont élevées et relativement proches, tandis que pour l'assemblage réalisé avec les $[GDE/surcouche Nafion]_{Hyplat}^{®} 0,3 mg/cm^2$ la R_{hf} est plus faible ($70 \pm 7 m\Omega.cm^2$). Cette différence de R_{hf} entre les différents surcouches de Nafion[®] 0,25 mg/cm², 0,5 mg/cm² et 0,3 mg/cm² semble dépendre du processus de dépôt qui est : fait maison dans les deux premiers cas et déposé par le fournisseur Hyplat dans le dernier cas. Par ailleurs, on note que la surface spécifique (ECSA), **Tableau II.4**, la plus élevée ($26,7 m^2/g$) est obtenue avec la $[GDE/surcouche Nafion]_{Hyplat}^{®} 0,3 mg/cm^2$. Les valeurs d'ECSA plus faible mesurées pour les $[GDE]_{Hyplat/surcouche Nafion}^{®} 0,25mg/cm^2$ et $[GDE]_{Hyplat/surcouche Nafion}^{®} 0,5mg/cm^2$ pourraient être expliquées par une pénétration plus importante dans l'électrode de la surcouche, ce qui limiterait le transport des gaz vers les sites catalytiques [45].

Tableau II.4 : Résistances hautes fréquences (R_{hf}) et surfaces spécifiques (ECSA) des assemblages membranes-électrodes fabriqués en utilisant les GDE Hyplat avec les différentes surcouches du Nafion[®].

	$[GDE]_{Hyplat/surcouche Nafion}^{®} 0,25 mg/cm^2$	$[GDE/surcouche Nafion]_{Hyplat}^{®} 0,3 mg/cm^2$	$[GDE]_{Hyplat/surcouche Nafion}^{®} 0,5mg/cm^2$
R_{hf} à 0,5 A/cm ² (mΩ.cm ²)	98 ± 5	70 ± 7	106 ± 8
ECSA (m ² /g)	23,6 ± 1.6	26,7 ± 1.8	23,7 ± 1

Étant donné les bonnes performances et les répétabilités observées pour les $[GDE/surcouche Nafion]_{Hyplat}^{®} 0,3 mg/cm^2$ fournie par Hyplat, ces GDE ont été sélectionnées pour la suite de ce travail de thèse (sauf indication contraire).

Afin de résumer l'ensemble des approches abordées pour obtenir une bonne adhésion membrane-électrodes un schéma récapitulatif est représenté sur la **Figure II.16**

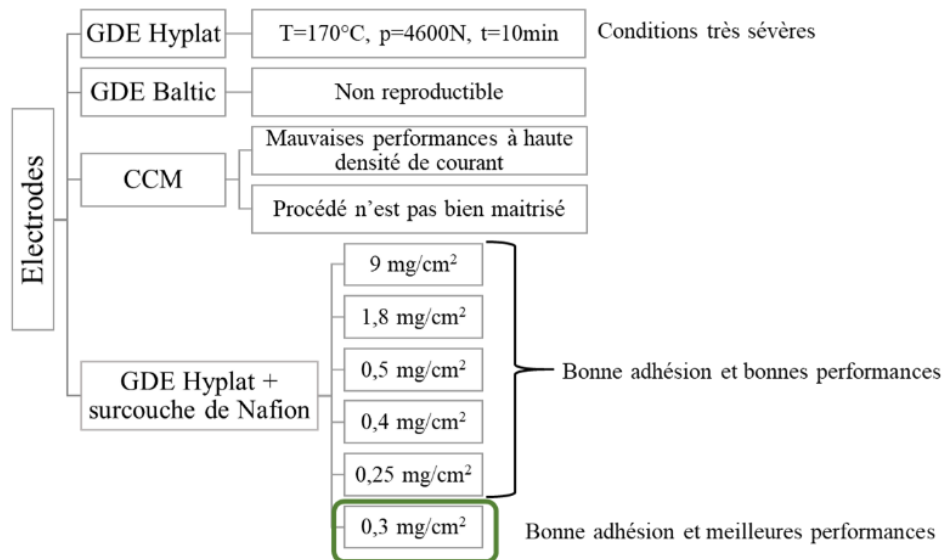


Figure II.16 : Résumé des méthodes qui ont contribué à un assemblage membrane-électrodes fonctionnel.

2.5.3.4. Fabrication de l'assemblage membrane-électrodes

Les assemblages membranes-électrodes utilisés dans ce manuscrit de thèse ont été fabriqués selon le protocole suivant (c.f **Figure II.17**) :

- Une membrane (Nafion[®] ou sPEEK) est insérée entre deux renforts en polyéthylène téréphtalate (PET) de 23 μm d'épaisseur, avec une ouverture de $18 \times 37 \text{ mm}^2$, pour améliorer la rigidité de l'ensemble et éviter le contact direct de la membrane avec les gaz.
- Deux GDE identiques sont placées de part et d'autre de la membrane ; ces GDE sont maintenues en place par des joints en polytétrafluoroéthylène (PTFE) de 100 μm d'épaisseur.
- L'assemblage est placé entre deux plaques en aluminium recouvertes de PTFE pour éviter le contact direct entre l'assemblage membrane-électrodes et les plaques métalliques.
- Une première étape de pressage à chaud à 135°C pendant 8 minutes à faible force (environ 50 N) est réalisée afin d'être sûr d'atteindre une température homogène dans l'ensemble des plaques de pressage et de l'assemblage membrane-électrodes.
- Enfin, un pressage à chaud à 135°C pendant 3 minutes 30 secondes à 4600 N (6,9 MPa pour une surface spécifique de 6,6514 cm^2) dans le cas des sPEEK et 3000 N (4,5 MPa pour une surface spécifique de 6,6514 cm^2) dans le cas de Nafion[®] pour réaliser l'assemblage. La pression est moins élevée dans le cas du Nafion[®] en raison de sa température de transition vitreuse moins élevée ($T_{\text{gsPEEK}}=170\text{-}220^\circ\text{C}$ [46,47] vs $T_{\text{gNafion}}=117=125^\circ\text{C}$ [48]).

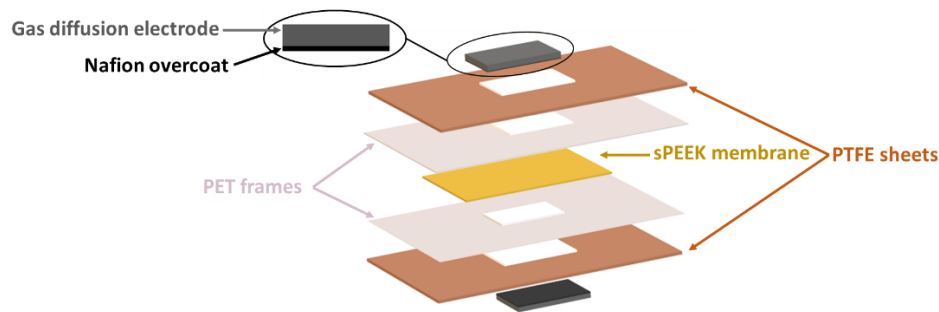


Figure II.17 : Illustration du processus de fabrication de l'assemblage membrane-électrodes.

2.5.4. Banc d'essai

Les résultats expérimentaux présentés dans ce manuscrit ont été obtenus à l'aide de deux bancs expérimentaux identiques (c.f **Figure II.18**) : Banc 1 et Banc 2. Un seul banc a été utilisé pendant les deux premières années de la thèse (Banc 1), ensuite, pendant la troisième année de thèse, un deuxième banc (Banc 2) a été mis en place pour permettre des tests en parallèle. Il est à noter que ces deux bancs donnaient parfois des performances légèrement différentes. Pour cette raison et afin de pouvoir correctement comparer les résultats chaque étude est réalisée au complet sur un même banc. En effet, l'ensemble des mesures suivantes ont été menées exclusivement sur le Banc 1 :

- Mesure de performances pour l'étude de l'impact des prétraitements (Chapitre III).
- Mesure de performances et test de durabilité de membrane hybrides (Chapitre V).

Tandis que pour le Banc 2 :

- Mesure de durabilité des membranes après prétraitement (chapitre IV).

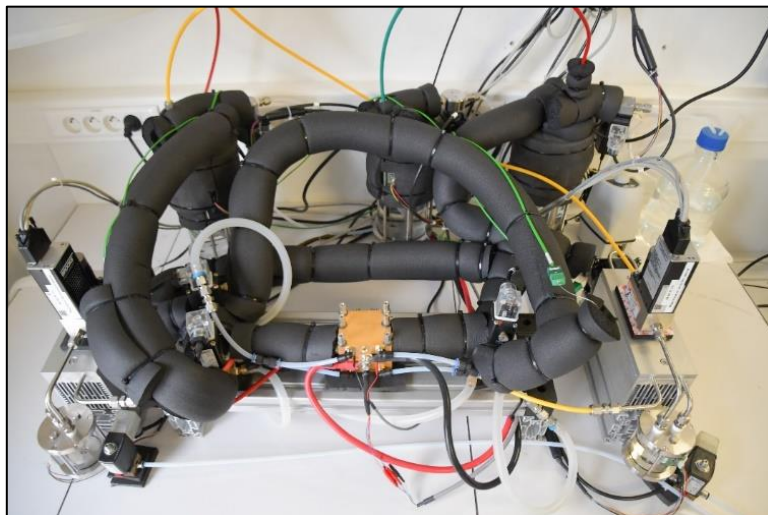


Figure II.18 : Photo d'un banc expérimental.

Le schéma de principe illustré en **Figure II.19** présente les composants du banc expérimental ainsi que les différentes connexions.

Sauf indication contraire, la cellule est alimentée en oxygène et hydrogène purs à contre-courant. Elle fonctionne également à la pression atmosphérique. La stœchiométrie des gaz est

égale à 1,5 des deux côtés. Le débit des gaz est contrôlé grâce à 5 débitmètres Brook Instruments™. L'humidité relative des gaz dépend du test appliqué : elle peut varier de 35 % à 80 % suivant les cas. Elle est contrôlée par l'intermédiaire de bulleurs dont la température est régulée en fonction de l'humidité relative choisie. Pour éviter la condensation de l'eau dans les tuyaux à la sortie des humidificateurs, les tuyaux de gaz sont maintenus à une température supérieure d'environ 7°C à celle des bulleurs. La température de la cellule est régulée grâce à un circuit d'eau contrôlé par un système thermostateur externe de type Julabo™ et d'une sonde de platine Pt100 placée au niveau de la plaque bipolaire coté anode.

La **Figure II.19** montre également l'ensemble des moyens d'acquisition et de contrôle du banc d'essais. Les différents instruments du banc ainsi que l'enregistrement des données sont gérés grâce à une interface Labview, en utilisant un boîtier d'acquisition National Instrument®.

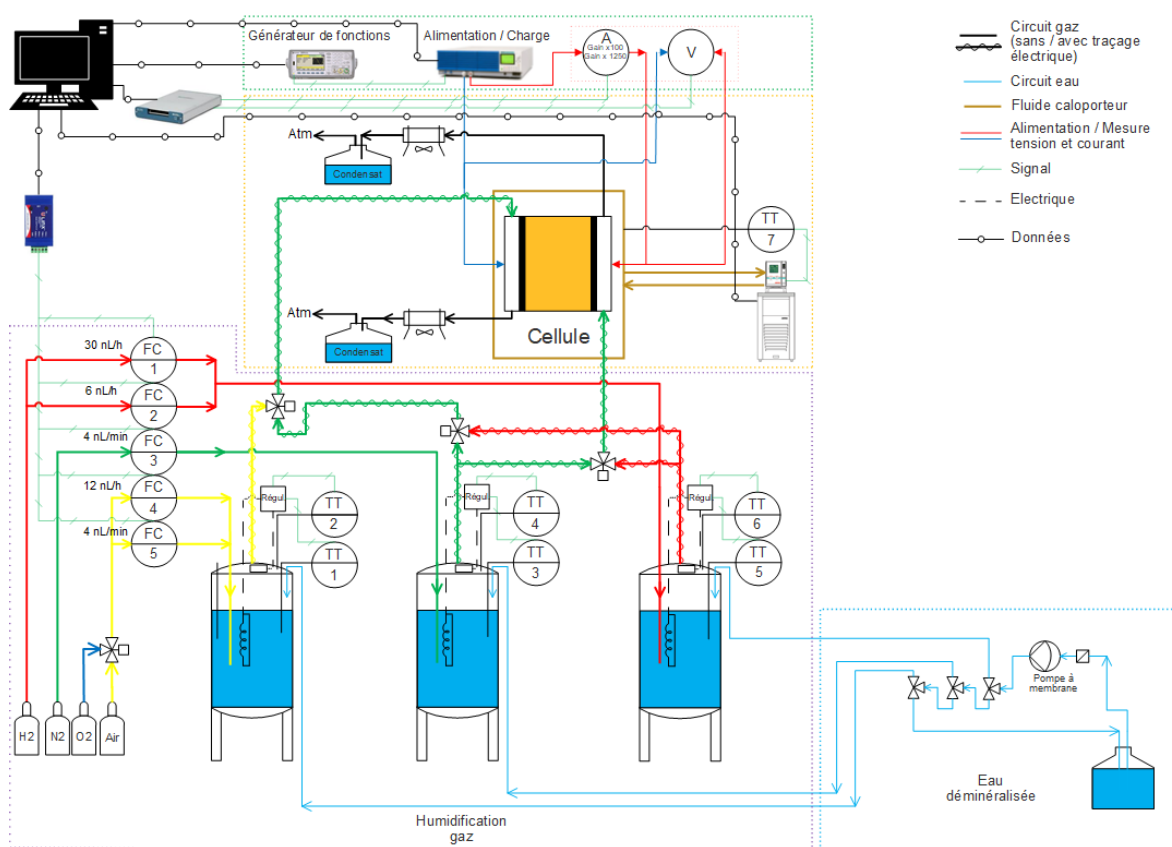


Figure II.19 : Schéma de principe d'un banc expérimental.

Dans le cas des tests de performances des assemblages membranes-électrodes, les mesures sont généralement répétées après l'inversion des gaz (l'anode devient la cathode, et réciproquement) pour vérifier la répétabilité et l'homogénéité des performances comme l'illustre la **Figure II.20**.

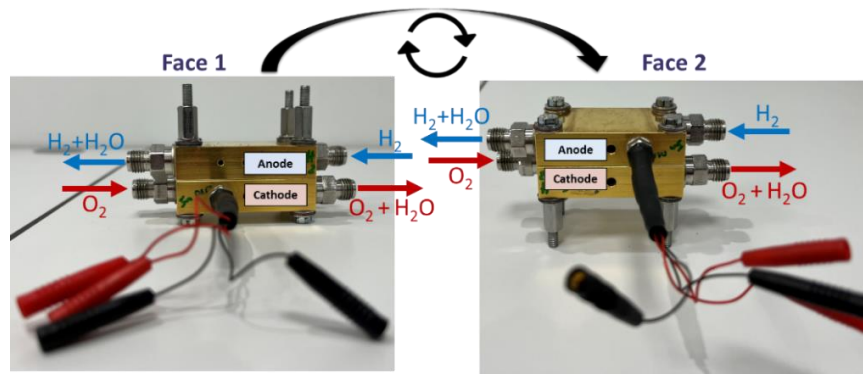


Figure II.20 : Illustration de l'inversion de la cellule pour faire les mesures sur la face 1 et la face 2, où l'anode est toujours en haut et la cathode en bas.

Les étapes de conditionnement et de fonctionnement de la cellule dépendent du protocole appliqué : elles seront détaillées par la suite, dans les chapitres donnant les résultats.

3. Outils de diagnostic *ex-situ*

Pour mieux comprendre et interpréter les résultats obtenus par les techniques de diagnostic *in-situ*, nous avons utilisé des outils *ex-situ* qui permettent de caractériser finement :

- ◇ Les propriétés fonctionnelles des membranes : sorption dynamique de vapeur (DVS) et RMN du proton (H^1 -RMN).
- ◇ La structure chimique de la membrane : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier utilisée en mode réflectance totale atténuée (FTIR-ATR) et spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Visible).

3.2. Caractérisation des propriétés fonctionnelles

3.2.1. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie RMN du proton (H^1 -RMN) en phase liquide a été utilisée afin de caractériser les propriétés du transport de l'eau dans la membrane à travers la mesure du coefficient d'auto-diffusion de l'eau. Les expériences ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance III 600 WB avec une fréquence de Larmor de 600,13 MHz, équipé d'une sonde Diff30 de 5 mm, avec une intensité maximale de gradient de 1800 G/cm. Les spectres sont mesurés à température ambiante après une accumulation de 256 scans.

La **Figure II.21** (Gauche) illustre un spectre RMN proton d'une membrane SPEEK avec une teneur en eau de 21,8 %. Deux pics de résonances sont observés sur le spectre RMN H^1 qui correspondent à deux populations d'eau, c'est-à-dire des molécules d'eau avec deux environnements chimiques différents.

La présence d'un second pic peu intense a déjà été relevée dans le cas de membrane PFSA [49] mais pour le moment non clairement identifiée. Étant donné la très faible intensité de ce pic et sa présence non systématique, seul le pic principal sera considéré dans la suite du manuscrit.

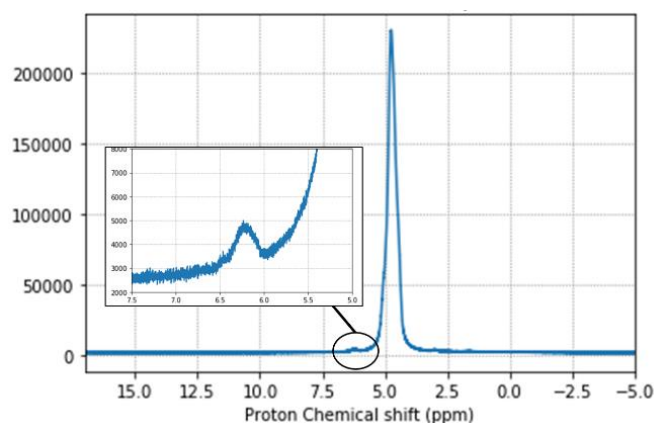


Figure II.21 : Spectre H^1 -RMN de l'eau présente dans une membrane sPEEK.

En plus de l'acquisition du spectre, nous avons utilisé une séquence PGSTE (Pulsed-Gradient STimulated spin-Echo) pour mesurer le coefficient d'auto-diffusion de l'eau présente dans la membrane. En effet, la séquence GFP (Pulsed Field Gradient) et sa dérivée : la PGSTE, sont couramment utilisées pour mesurer les coefficients d'auto-diffusion de l'eau dans les membranes ionomères [50–54]. Celle-ci est composée d'une séquence d'impulsions de gradient de champs intercalée au sein d'une séquence d'écho de spin, comme l'illustre la **Figure II.22**. Il est nécessaire d'utiliser cette séquence dans le cas des milieux poreux, vu qu'il existe des mécanismes de relaxation supplémentaires à ceux présents en phase liquide se produisant pendant la mesure, ce qui diminue fortement T_1 et T_2 . La séquence d'écho de spin consiste à appliquer une impulsion de 90° afin de basculer l'aimantation selon la direction transversale et une deuxième impulsion de 90° pour basculer l'aimantation dans le plan longitudinal, afin d'éviter les effets de T_2 . Ensuite, après une durée τ , une dernière impulsion de 90° est appliquée pour refocaliser les moments magnétiques. La séquence d'écho de spin a pour objectif d'éliminer la perte de cohérence du signal RMN due aux inhomogénéités de champ.

La séquence d'impulsion du gradient de champs consiste à appliquer deux impulsions de gradient de champ magnétique d'intensité g . L'application de cette séquence permet d'introduire volontairement des inhomogénéités de champs maîtrisées, permettant de marquer les moments magnétiques nucléaires des molécules d'eau, en fonction de leur position dans l'échantillon. Si les molécules sont immobiles, l'intensité du signal dépend seulement de la relaxation transversale. En revanche, si les molécules diffusent pendant la durée de diffusion Δ^5 , la refocalisation des spins n'aura pas pu s'accomplir totalement, et on mesurera une atténuation de signal supplémentaire due au déplacement des molécules pendant la durée de la séquence. La mesure de l'atténuation va ainsi permettre d'avoir accès au coefficient d'auto-diffusion.

⁵ Δ représente la durée de diffusion : c'est l'intervalle du temps entre les deux impulsions de gradient de champ magnétique d'intensité g (c.f. **Figure II.22**).

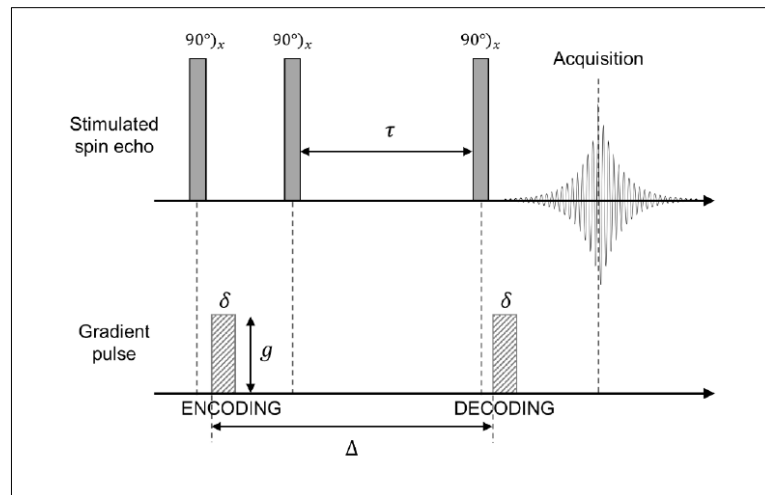


Figure II.22 : Représentation schématique de la séquence PGSTE [49].

Dans ce travail, les mesures ont été réalisées à 24°C avec une impulsion de gradient δ qui varie entre 0,66 et 2 ms, une durée de diffusion $\Delta = 3,8 - 13,0$ ms, et une intensité du gradient de champ $g = 50 - 1000$ G/cm. Le coefficient de l'auto-diffusion de l'eau D_s est déterminé ensuite par l'ajustement de l'atténuation du signal en fonction de l'intensité du gradient en se basant sur l'équation de Stejskal – Tanner [55]:

$$I = I_0 \times \exp \left[-(\gamma_H g \delta)^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) D_s \right] \quad 3.1$$

Où I représente l'intensité du signal de l'échantillon en présence d'impulsion de gradient. I_0 est l'intensité du signal de l'échantillon en absence d'impulsion de gradient et γ_H est le rapport gyromagnétique du proton, égale à 26752,219 rad.s⁻¹.T⁻¹.

La **Figure II.23** montre un exemple de résultats expérimentaux ajustés à l'aide de l'équation de Stejskal – Tanner (c.f équation 3.1).

Les mesures des coefficients de l'auto-diffusion de l'eau ont été réalisées sur des échantillons de membranes sPEEK (de 2 × 4 cm² environ) à différentes teneurs en eau. Les échantillons sont enroulés et introduits dans le tube RMN :

- Soit après avoir hydratée la membrane par immersion dans de l'eau à température ambiante pendant plusieurs heures, dont l'excédent d'eau présent à la surface de la membrane est retiré à l'aide d'un papier absorbant.
- Soit à l'état « sec » : membrane à humidité relative ambiante.

Le contrôle de la prise en eau de la membrane est réalisé soit par exposition des échantillons secs à un environnement saturé en eau soit par l'exposition d'échantillons humides à l'atmosphère ambiante, afin d'augmenter ou diminuer la teneur en eau. Il est important de noter que quelle que soit l'approche utilisée aucune différence a été observée entre les deux méthodes.

Notons qu'après l'arrêt de l'hydratation/déshydratation et avant chaque mesure la membrane est équilibrée pendant 8 à 12 heures au moins. Par ailleurs, certains échantillons ont été

remesurés plusieurs semaines plus tard, ils n’ont pas montré de variation de la prise en eau, confortant ainsi que le temps d’équilibre est bien suffisant.

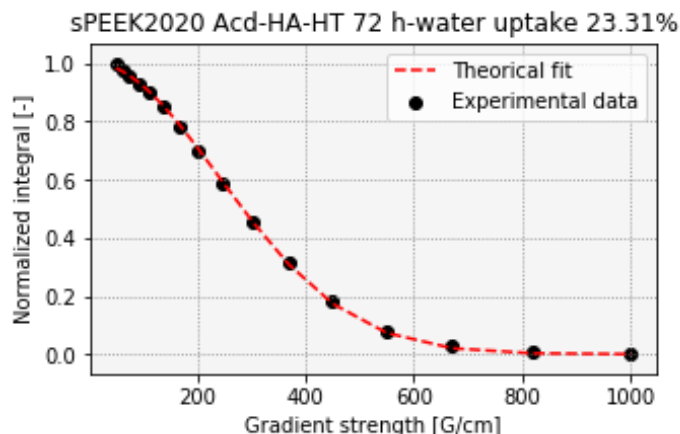


Figure II.23 : L’atténuation du signal RMN en fonction de l’intensité du gradient de champ, et ajustement théorique dans le cas d’une membrane sPEEK.

3.2.2. Sorption dynamique de vapeur

Les mesures de sorption de l’eau dans les membranes ionomères sont réalisées par des techniques gravimétriques plus précisément par sorption dynamique de vapeur (DVS pour Dynamic Vapor Sorption). Cette technique consiste à mesurer la variation de la masse d’un échantillon exposé à une atmosphère contrôlée en humidité relative, à une température donnée. Les résultats sont exprimés sous la forme d’un isotherme de sorption par le tracé de la variation de la prise en eau en fonction de l’humidité relative, comme illustré en **Figure II.24**.

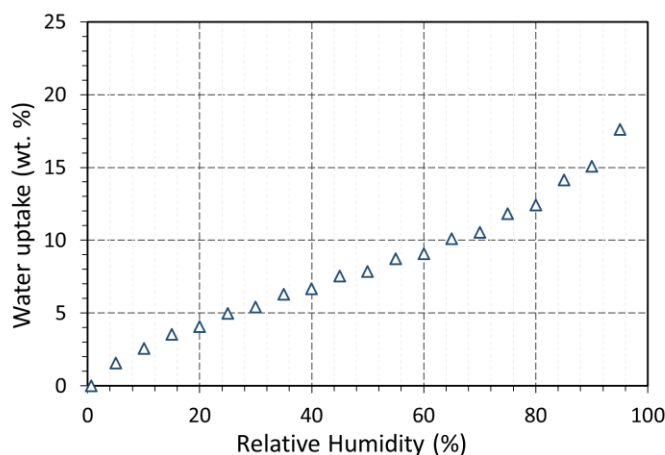


Figure II.24 : Isotherme de sorption d’une membrane sPEEK.

Dans cette thèse, les isothermes de sorption ont été mesurées en utilisant un analyseur DVS IGAsorp (Hiden Isochema), avec une résolution en masse d’environ $\pm 0,2 \mu\text{g}$. Dans un premier temps, les membranes sont séchées sous azote avec un débit de $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, pendant 5 heures, à 100°C pour atteindre 0 % humidité relative et déterminer la masse à sec de la membrane qui servira de référence. Ensuite, les isothermes de sorption sont enregistrées à $30^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ pour des humidités relatives comprises entre 0 % et 95 % par pas de 5 % ou 10 %, selon les échantillons. L’humidité relative choisie est obtenue par un mélange d’une quantité appropriée

de vapeur humide et sec automatiquement déterminée par un régulateur de débit électronique. Il faut noter que les humidités relatives supérieures à 95 % ne peuvent pas être réalisées due au risque de condensation dans la chambre climatique.

À chaque palier d'humidité relative, la masse d'équilibre à atteindre avant de passer au prochain point est déterminée par l'ajustement en temps réel de la courbe de la variation de la masse en fonction du temps en utilisant un modèle standard basé sur la loi de diffusion de Fick [56] :

$$m(t) = m_0 + [m_\infty - m_0][1 - e^{-kt}] \quad 3.2$$

Où m_0 représente la masse à sec de l'échantillon, t le temps écoulé depuis la dernière humidité relative et m_∞ la masse d'équilibre prédite par le modèle. Le critère d'arrêt était fixé à $0,99 \times m_\infty$ et le temps d'équilibre variait entre 2 heures, 10, ou 40 heures maximum en fonction de l'expérience réalisée : en pratique, le passage au palier supérieur d'humidité relative n'est possible que dans deux conditions : (i) la masse de la membrane s'est stabilisée, $\frac{m(t)}{m_\infty} \geq 99\%$; ou (ii) après 10 ou 40 heures si la condition de stabilisation n'est pas atteinte.

3.3. Caractérisation chimique

Les techniques de caractérisation chimiques quant à eux sont utilisées dans le cadre de l'étude de la dégradation chimique *ex-situ* présentée dans le Chapitre IV. Le principe est de soumettre la membrane à un milieu chimiques « agressif » (solution H_2O_2 à 80°C pendant 24 heures).

Afin de caractériser la dégradation :

- ◇ Les membranes sont analysées par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en mode réflectance totale atténuée (ATR) pour caractériser une éventuelle évolution de la structure chimique de ionomère.
- ◇ Les solutions sont analysées par spectroscopie ultraviolet-visible (UV-visible) afin de détecter la présence ou non de produits de dégradation.

3.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique souvent utilisée pour caractériser la structure chimique des matériaux organiques. Il s'agit d'une spectroscopie vibrationnelle basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge. Dans chaque molécule, les liaisons chimiques vibrent à une fréquence spécifique. Ces fréquences de vibration ainsi que la forme des bandes de vibration d'un spectre sont caractéristiques des groupements fonctionnels. C'est pour cela que chaque molécule organique est caractérisée par un spectre infrarouge bien défini.

Dans ce travail, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflectance totale atténuée (FTIR-ATR) puisqu'elle ne sature pas en intensité, ce qui nous permet de suivre le rapport d'intensité des pics des différents échantillons.

Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre IRTF Vertex 80v (Bruker), équipé d'un détecteur DTGS, d'un séparateur de faisceau KBr et d'un accessoire ATR avec cristal en

diamant, ce qui permet d'analyser une profondeur de membrane d'environ 1 à 2 μm en fonction de la membrane. Les spectres sont enregistrés à température ambiante avec une résolution de 1 à 2 cm^{-1} de 400 à 6000 cm^{-1} , avec une accumulation de 16 scans en mode absorption.

De nombreux travaux ont montré que l'état d'hydratation des membranes sPEEK a un impact significatif sur le spectre infrarouge au-delà des bandes de l'eau [57,58]. C'est pour cela qu'un protocole de séchage a été élaboré, en s'appuyant sur celui établi par Mylène Robert pour les membrane Nafion[®] [49]. Ce protocole permet de sécher la membrane et ainsi de réaliser des analyses dans des conditions strictement identiques pour toutes les mesures et échantillons. Un travail d'optimisation a été réalisé dans le cas des membranes sPEEK pour définir le temps optimal, c'est-à-dire suffisamment long pour atteindre un état stable qui se traduit par un spectre infrarouge qui n'évolue plus. Ainsi les membranes « sec »/non humide - préalablement séchées dans l'étuve à 100°C pendant 18 heures et laissées à l'ambiante - sont placées sur le cristal en diamant, puis exposées à un flux d'azote sec avec un débit de 1 NL/minute pendant 13 minutes avant la mesure.

Pour chaque échantillon, plusieurs mesures ont été réalisées à différents endroits de la surface de la membrane ainsi que sur les deux faces afin de vérifier la reproductibilité de la mesure et l'homogénéité de la structure chimique avant et après dégradation *ex-situ*.

3.3.3. Spectroscopie ultraviolet-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est l'une des techniques les plus utilisées pour quantifier des composés chimiques qui absorbent dans le domaine de l'ultraviolet-visible. D'après la loi de Beer-Lambert l'absorbance est directement liée à la concentration des produits de dégradation :

$$A = \varepsilon l c \quad 3.3$$

Où ε représente l'absorptivité molaire (une constante), l la longueur du trajet parcouru par la lumière, c la concentration de l'entité chimique absorbante.

Dans ce travail, elle permet de détecter la présence de produits de dégradation de la membrane sPEEK qui absorbent dans ce domaine et ainsi suivre l'évolution de la dégradation de la membrane en fonction de la concentration de peroxyde d'hydrogène.

Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Cary 500 Scan de la marque Varian. L'obtention d'un spectre d'absorption nécessite deux étapes :

- ◇ La mesure d'un Blanc : la solution dégradante initiale c'est-à-dire la solution de peroxyde d'hydrogène avant l'ajout de la membrane.
- ◇ La mesure de l'échantillon : la solution de peroxyde d'hydrogène récupérée après le processus de la dégradation.

Les solutions sont diluées de façon à ne pas dépasser une absorbance de 1 afin d'être dans le domaine d'application de la loi de Beer-Lambert (domaine de linéarité). La dilution de la solution « mesure du Blanc » étant la même que celle de la solution « échantillon ».

La **Figure II.25** illustre un exemple de mesure pour une solution de dégradation d'une membrane sPEEK qui a été plongée dans une solution de peroxyde d'hydrogène de concentration 0,2 % vol⁶ à 80°C pendant 24 heures.

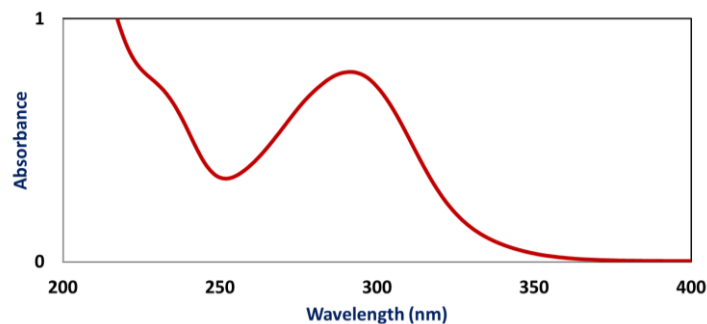


Figure II.25 : Spectre ultraviolet-visible d'une solution dégradante de H₂O₂ de concentration 0,2 % en volume utilisée dans le cas d'une membrane sPEEK.

Un facteur multiplicatif correspondant à celui de la dilution est appliqué au spectre ultraviolet afin de réaliser une étude comparative des solutions. Plus précisément, l'intensité à la longueur d'onde de 295 nm sera suivie pour cette étude comparative.

En effet dans la littérature, il a été mis en évidence la présence d'un produit de dégradation des membranes sPEEK qui apparaît sur les spectres ultraviolet-visible sous la forme d'une bande d'absorption vers 295 nm [59]. Cette bande correspond à des composés aromatiques dont la formule chimique n'est pas encore définie. Le suivi de leur intensité permet de suivre la dégradation de la membrane.

4. Conclusion

L'assemblage des membranes sPEEK avec des GDE contenant du Nafion[®] a nécessité un travail d'optimisation pour aboutir à un assemblage membrane-électrodes fonctionnel. Pour cela, plusieurs méthodes de fabrication ont été testées et la meilleure a consisté d'ajouter une surcouche de Nafion[®] sur les GDE Hyplat commerciales.

Plusieurs techniques de caractérisation *in-situ* sont utilisées. Elles permettent d'une part, une meilleure analyse et suivi des phénomènes qui se produisent au cours du fonctionnement en pile. D'autre part, elles contribuent à la compréhension des mécanismes de dégradation de l'assemblage membrane-électrodes. La courbe de polarisation donne un aperçu global des performances en pile, la spectroscopie d'impédance permet à son tour de fournir des informations concernant les phénomènes physiques (le transport des gaz et des charges, la qualité d'interface entre les différents composants de l'assemblage membrane-électrodes) qui ont lieu au sein de la cellule. D'autre part, les mesures des courants de perméation permettent un suivi de l'état de santé de la membrane. Quant à la voltampérométrie cyclique, elle permet de caractériser la surface active électrochimique. Ces techniques de diagnostic *in-situ* sont couplées avec des techniques de caractérisation *ex-situ* : la résonance magnétique nucléaire du proton qui mesure l'auto-diffusion de l'eau de la membrane, la sorption dynamique de vapeur qui évalue la sorption de l'eau de la membrane, la spectroscopie infrarouge à transformée de

⁶ Pourcentage volumique.

Fourrier pour le suivi de l'évolution de la structure chimique suite à l'application des contraintes chimiques *ex-situ* et la spectroscopie ultraviolet-visible afin de quantifier d'une manière indirecte (à travers l'absorbance) les produits de dégradation dans les solutions de peroxyde d'hydrogène.

La corrélation entre les techniques de diagnostic *in-situ* et *ex-situ* permet de comprendre les propriétés des membranes et d'étudier leur dégradation à travers les deux approches *in-situ* et *ex-situ* (Chapitre IV). À cette fin, deux bancs expérimentaux ont été utilisés.

La méthode de fabrication de l'assemblage membrane-électrodes développé dans ce chapitre ainsi que les techniques de caractérisation ont été utilisées pour tester les membranes sPEEK. Les chapitres suivants présentent les résultats des différentes études réalisées.

5. Références

- [1] M. Uchimura, S.S. Kocha, The Impact of Cycle Profile on PEMFC Durability, *ECS Trans.* 11 (2007) 1215–1226. <https://doi.org/10.1149/1.2781035>.
- [2] T. Gaumont, Résistance protonique d'électrodes de piles à combustible à membrane (PEMFC) : effets de l'humidité et des dégradations, Université de Lorraine, 2017. http://docnum.univ-lorraine.fr/public/DDOC_T_2017_0002_GAUMONT.pdf.
- [3] J. Mainka, Local impedance in H₂/air Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) Theoretical and experimental investigations, Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2011. http://docnum.univ-lorraine.fr/public/SCD_T_2011_0042_MAINKA.pdf.
- [4] S.M. Rezaei Niya, M. Hoorfar, Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique – A review, *J. Power Sources.* 240 (2013) 281–293. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.011>.
- [5] N.V. Dale, M.D. Mann, H. Salehfar, A.M. Dhirde, T. Han, ac Impedance Study of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack Under Various Loading Conditions, *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 7 (2010) 031010. <https://doi.org/10.1115/1.3207871>.
- [6] S. Touhami, Apparition, détection et propagation des défauts à l'anode des piles à combustible à membrane échangeuse de protons, (2022). <http://www.theses.fr/s292419>.
- [7] J.E.B. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, *Discuss. Faraday Soc.* 1 (1947) 11. <https://doi.org/10.1039/df9470100011>.
- [8] J.E.B. Randles, K.W. Somerton, Kinetics of rapid electrode reactions. Part 3.—Electron exchange reactions, *Trans Faraday Soc.* 48 (1952) 937–950. <https://doi.org/10.1039/TF9524800937>.
- [9] R. O'Hayre, S. Cha, W. Colella, F.B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley & Sons, .
- [10] E. Warburg, Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom, *Ann. Phys.* 303 (1899) 493–499. <https://doi.org/10.1002/andp.18993030302>.
- [11] S. Abbou, Phénomènes locaux instationnaires dans les piles à combustible à membrane (PEMFC) fonctionnant en mode bouché (dead-end), Université de Lorraine, 2015. <https://www.theses.fr/2015LORR0208>.
- [12] S. Zhang, X.-Z. Yuan, R. Hiesgen, K.A. Friedrich, H. Wang, M. Schulze, A. Haug, H. Li, Effect of open circuit voltage on degradation of a short proton exchange membrane fuel cell stack with bilayer membrane configurations, *J. Power Sources.* 205 (2012) 290–300. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.031>.
- [13] X. Cheng, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Shen, D. Song, J. Zhang, Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells, *J. Power Sources.* 167 (2007) 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.027>.
- [14] K.D. Baik, B.K. Hong, M.S. Kim, Effects of operating parameters on hydrogen crossover rate through Nafion® membranes in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Renew. Energy.* 57 (2013) 234–239. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.01.046>.
- [15] R. Mukundan, A.M. Baker, A. Kusoglu, P. Beattie, S. Knights, A.Z. Weber, R.L. Borup, Membrane Accelerated Stress Test Development for Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability Validated Using Field and Drive Cycle Testing, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3085–F3093. <https://doi.org/10.1149/2.0101806jes>.

- [16] C. Lim, L. Ghassemzadeh, F. Van Hove, M. Lauritzen, J. Kolodziej, G.G. Wang, S. Holdcroft, E. Kjeang, Membrane degradation during combined chemical and mechanical accelerated stress testing of polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources*. 257 (2014) 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.106>.
- [17] V.A. Sethuraman, J.W. Weidner, A.T. Haug, L.V. Protsailo, Durability of Perfluorosulfonic Acid and Hydrocarbon Membranes: Effect of Humidity and Temperature, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B119. <https://doi.org/10.1149/1.2806798>.
- [18] S. Kreitmeier, G.A. Schuler, A. Wokaun, F.N. Büchi, Investigation of membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells using local gas permeation analysis, *J. Power Sources*. 212 (2012) 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.071>.
- [19] B.T. Huang, Y. Chatillon, C. Bonnet, F. Lapique, S. Leclerc, M. Hinaje, S. Raël, Experimental investigation of pinhole effect on MEA/cell aging in PEMFC, *Int. J. Hydrog. Energy*. 38 (2013) 543–550. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.058>.
- [20] S. Kreitmeier, P. Lerch, A. Wokaun, F.N. Büchi, Local Degradation at Membrane Defects in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) F456–F463. <https://doi.org/10.1149/1.023306jes>.
- [21] Y.-H. Lai, K.M. Rahmoeller, J.H. Hurst, R.S. Kukreja, M. Atwan, A.J. Maslyn, C.S. Gittleman, Accelerated Stress Testing of Fuel Cell Membranes Subjected to Combined Mechanical/Chemical Stressors and Cerium Migration, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3217–F3229. <https://doi.org/10.1149/2.0241806jes>.
- [22] U. S. DOE Fuel Cell Technologies Office, Multi-Year Res. Dev. Demonstr. Plan, (Chapter 3).4 Fuel Cells, (2017). https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/05/f34/fcto_myrrdd_fuel_cells.pdf (accessed August 17, 2022).
- [23] A. Lamibrac, Etude des dégradations dans les piles à combustible PEMFC pendant les phases de démarrage/arrêt, Université de Lorraine, 2013. http://docnum.univ-lorraine.fr/public/DDOC_T_2013_0117_LAMIBRAC.pdf (accessed September 6, 2022).
- [24] T. Biegler, D.A.J. Rand, R. Woods, Limiting oxygen coverage on platinumized platinum; Relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 29 (1971) 269–277. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(71\)80089-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(71)80089-X).
- [25] J. Wu, X. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J. Martin, J. Zhang, Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques, *Int. J. Hydrog. Energy*. 33 (2008) 1735–1746. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.01.013>.
- [26] K.J.J. Mayrhofer, B.B. Blizanac, M. Arenz, V.R. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic, The Impact of Geometric and Surface Electronic Properties of Pt-Catalysts on the Particle Size Effect in Electrocatalysis, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 14433–14440. <https://doi.org/10.1021/jp051735z>.
- [27] V. Hacker, S. Mitsushima, *Fuel Cells and Hydrogen: From Fundamentals to Applied Research*, Elsevier, 2018.
- [28] A.C. Bhosale, P.C. Ghosh, L. Assaud, Preparation methods of membrane electrode assemblies for proton exchange membrane fuel cells and unitized regenerative fuel cells: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 133 (2020) 110286. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110286>.
- [29] M. Breitwieser, M. Klingele, S. Vierrath, R. Zengerle, S. Thiele, Tailoring the Membrane-Electrode Interface in PEM Fuel Cells: A Review and Perspective on Novel Engineering

- Approaches, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1701257. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701257>.
- [30] S. Sambandam, V. Ramani, Effect of cathode binder IEC on kinetic and transport losses in all-SPEEK MEAs, *Electrochimica Acta.* 53 (2008) 6328–6336. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.012>.
- [31] E.B. Easton, T.D. Astill, S. Holdcroft, Properties of Gas Diffusion Electrodes Containing Sulfonated Poly(ether ether ketone), *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A752. <https://doi.org/10.1149/1.1864412>.
- [32] H.-Y. Jung, J.-K. Park, Long-term performance of DMFC based on the blend membrane of sulfonated poly(ether ether ketone) and poly(vinylidene fluoride), *Int. J. Hydrog. Energy.* 34 (2009) 3915–3921. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.02.065>.
- [33] K.B. Wiles, C.M. de Diego, J. de Abajo, J.E. McGrath, Directly copolymerized partially fluorinated disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymers for PEM fuel cell systems: Synthesis, fabrication and characterization of membranes and membrane–electrode assemblies for fuel cell applications, *J. Membr. Sci.* 294 (2007) 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.01.036>.
- [34] M.-J. Choo, K.-H. Oh, H. Park, J.-K. Park, New cross-linked interfacial layer on hydrocarbon membrane to improve long-term stability of polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta.* 92 (2013) 285–290. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.038>.
- [35] D.M. Yu, T.-H. Kim, J.Y. Lee, S. Yoon, Y.T. Hong, Thin bonding layer using sulfonated poly(arylene ether sulfone)/PVdF blends for hydrocarbon-based membrane electrode assemblies, *Electrochimica Acta.* 173 (2015) 268–275. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.031>.
- [36] S.-W. Nam, D.M. Yu, T.-H. Kim, J.Y. Lee, S.Y. Nam, Y.T. Hong, Synthesis and properties of bonding layer containing flexible and fluorinated moieties for hydrocarbon-based membrane electrode assemblies, *Int. J. Hydrog. Energy.* 41 (2016) 10884–10895. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.174>.
- [37] H.Y. Jeong, D.-S. Yang, J.H. Han, J.Y. Lee, S. So, D.H. Suh, S.K. Hong, Y.T. Hong, T.-H. Kim, Novel interfacial bonding layers with controlled gradient composition profile for hydrocarbon-based membrane electrode assemblies, *J. Power Sources.* 398 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.045>.
- [38] K. Oh, H.S. Kang, M. Choo, D. Jang, D. Lee, D.G. Lee, T. Kim, Y.T. Hong, J. Park, H. Kim, Interlocking Membrane/Catalyst Layer Interface for High Mechanical Robustness of Hydrocarbon-Membrane-Based Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *Adv. Mater.* 27 (2015) 2974–2980. <https://doi.org/10.1002/adma.201500328>.
- [39] L. Gubler, H. Kuhn, T.J. Schmidt, G.G. Scherer, H.-P. Brack, K. Simbeck, Performance and Durability of Membrane Electrode Assemblies Based on Radiation-Grafted FEP-g-Polystyrene Membranes, *Fuel Cells.* 4 (2004) 196–207. <https://doi.org/10.1002/fuce.200400019>.
- [40] J. Peron, Z. Shi, S. Holdcroft, Hydrocarbon proton conducting polymers for fuel cell catalyst layers, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1575. <https://doi.org/10.1039/c0ee00638f>.
- [41] A. Ayad, J. Bouet, J.F. Fauvarque, Comparative study of protonic conducting polymers incorporated in the oxygen electrode of the PEMFC, *J. Power Sources.* 149 (2005) 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.02.044>.
- [42] N. Huynh, J.P.C. Fernandes, P.A. Bayle, M. Bardet, E. Espuche, J. Dillet, J.-C. Perrin, A. El Kaddouri, O. Lottin, V.H. Mareau, H. Mendil-Jakani, L. Gonon, Sol-gel route: An

- original strategy to chemically stabilize proton exchange membranes for fuel cell, *J. Power Sources*. 462 (2020) 228164. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228164>.
- [43] Z. Turtayeva, F. Xu, J. Dillet, K. Mozet, R. Peignier, A. Celzard, G. Maranzana, Manufacturing catalyst-coated membranes by ultrasonic spray deposition for PEMFC: Identification of key parameters and their impact on PEMFC performance, *Int. J. Hydrog. Energy*. 47 (2022) 16165–16178. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.043>.
- [44] C.A. Kawaguti, K. Dahmouche, A. de S. Gomes, Nanostructure and properties of proton-conducting sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) and zirconia-SPEEK hybrid membranes for direct alcohol fuel cells: effect of the nature of swelling solvent and incorporation of heteropolyacid: Proton-conducting SPEEK and zirconia-SPEEK membranes, *Polym. Int.* 61 (2012) 82–92. <https://doi.org/10.1002/pi.3151>.
- [45] E. Antolini, L. Giorgi, A. Pozio, E. Passalacqua, Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEFC, *J. Power Sources*. 77 (1999) 136–142. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00186-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00186-4).
- [46] P. Xing, G.P. Robertson, M.D. Guiver, S.D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes, *J. Membr. Sci.* 229 (2004) 95–106. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.09.019>.
- [47] M.J. Parnian, S. Rowshanzamir, F. Gashoul, Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications, *Energy*. 125 (2017) 614–628. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.02.143>.
- [48] H.-Y. Jung, J.W. Kim, Role of the glass transition temperature of Nafion 117 membrane in the preparation of the membrane electrode assembly in a direct methanol fuel cell (DMFC), *Int. J. Hydrog. Energy*. 37 (2012) 12580–12585. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.121>.
- [49] M. Robert, Impact of degradation and aging on properties of PFSA membranes for fuel cells, Université de Lorraine, 2021. <http://www.theses.fr/2021LORR0004>.
- [50] K.D. Kreuer, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, *J. Membr. Sci.* 185 (2001) 29–39. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00632-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00632-3).
- [51] L. Yan, Y. Hu, X. Zhang, B. Yue, Applications of NMR Techniques in the Development and Operation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, in: *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, Elsevier, 2016: pp. 149–213. <https://doi.org/10.1016/bs.arnmr.2015.11.003>.
- [52] M. Robert, A. El Kaddouri, J.-C. Perrin, J. Raya, O. Lottin, Time-resolved monitoring of composite NafionTM XL membrane degradation induced by Fenton’s reaction, *J. Membr. Sci.* 621 (2021) 118977. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118977>.
- [53] M. Robert, A.E. Kaddouri, J.-C. Perrin, S. Leclerc, O. Lottin, Towards a NMR-Based Method for Characterizing the Degradation of Nafion XL Membranes for PEMFC, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3209–F3216. <https://doi.org/10.1149/2.0231806jes>.
- [54] M. Klein, Développement de méthodes RMN/IRM dédiées à l’étude des phénomènes de transport dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons, Université de Lorraine, 2014. http://docnum.univ-lorraine.fr/public/DDOC_T_2014_0274_KLEIN.pdf.
- [55] E.O. Stejskal, J.E. Tanner, Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 288–292. <https://doi.org/10.1063/1.1695690>.

- [56] J. Crank, E.P.J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, 1979.
- [57] J. Doan, E. Kingston, I. Kendrick, K. Anderson, N. Dimakis, P. Knauth, M.L. Di Vona, E.S. Smotkin, Theoretical and experimental infrared spectra of hydrated and dehydrated sulfonated poly(ether ether ketone), *Polymer*. 55 (2014) 4671–4676. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.07.011>.
- [58] L. Grosmaire, S. Castagnoni, P. Huguet, P. Sizat, M. Boucher, P. Bouchard, P. Bébin, S. Deabate, Probing proton dissociation in ionic polymers by means of in situ ATR-FTIR spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 1577. <https://doi.org/10.1039/b714870d>.
- [59] N. Huynh, J.P.C. Fernandes, P.A. Bayle, M. Bardet, E. Espuche, J. Dillet, J.-C. Perrin, A. El Kaddouri, O. Lottin, V.H. Mareau, H. Mendil-Jakani, L. Gonon, Sol-gel route: An original strategy to chemically stabilize proton exchange membranes for fuel cell, *J. Power Sources*. 462 (2020) 228164. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228164>.

Chapitre III - Impact des prétraitements des membranes sPEEK sur leurs propriétés physico-chimiques et leurs performances en PEMFC

Table de matière

Chapitre III - Impact des prétraitements des membranes sPEEK sur leurs propriétés physico-chimiques et leurs performances en PEMFC.....	109
1. Introduction.....	110
2. Matériels et méthodes.....	111
2.1. Prétraitements des membranes	111
2.2. Caractérisations électrochimiques	113
2.3. Caractérisations physico-chimiques	115
3. Résultats.....	115
3.1. Épaisseurs des membranes	115
3.2. Performances en pile	116
3.2.1. Courbes de polarisation.....	116
3.2.2. Résistance haute fréquence et conductivité protonique.....	119
3.3. Coefficient d'auto-diffusion de l'eau.....	121
3.4. Sorption d'eau	123
3.4.1. Cinétique de sorption	123
3.4.2. Isothermes de sorption	124
4. Discussion	126
5. Conclusion	129
6. Références.....	131

1. Introduction

Avant utilisation, les membranes sPEEK doivent subir un prétraitement afin d'éliminer les réactifs/solvants résiduels et d'assurer une substitution protonique complète des sites actifs [1]. Ce prétraitement peut être réalisé dans une solution d'acide à température généralement égale à 80°C [1–4]. Mun-Suk Jun et al [1], par exemple, ont montré que l'activation des membranes sPEEK, préparées par différents solvants, par une solution d'acide sulfurique 1 M pendant 12 heures à 80°C améliore leur conductivité protonique ainsi que leurs performances en pile – vs une membrane non activée –.

Par ailleurs, à cause de la faible acidité des groupements d'acide sulfoniques dans le cas des membranes sPEEK et de la faible séparation des phases hydrophile et hydrophobe par rapport à une membrane de type PFSA (le type des membranes les plus utilisées en PEMFC), de nombreux travaux [5–11] ont mis en évidence l'intérêt d'un traitement hydrothermique complémentaire aux protocoles d'activation/nettoyage. Celui-ci consiste en l'immersion du sPEEK dans l'eau à température élevée (environ 80°C) pendant quelques heures à quelques jours pour améliorer sa microstructure, en augmentant le gonflement et la connectivité des domaines hydrophiles. On peut citer par exemple, Mendil-Jakani et al.[10] qui ont étudié l'influence de la durée et de la température d'application d'un tel traitement hydrothermique sur la microstructure et les propriétés des membranes sPEEK Fumapem® achetées chez Fumatech. Ils ont conclu que 72 heures dans l'eau à 80°C entraînent une excellente séparation des phases hydrophiles et hydrophobes, ce qui se traduit par une meilleure conductivité protonique. Cette transition hydrothermique est attribuée au franchissement de la température de transition vitreuse T_{β} [10]. Toutefois, dans l'eau, les durées de traitement sont relativement longues pour obtenir des canaux ioniques bien définis à des températures proches de T_{β} ; ces durées sont réduites lorsque $T \gg T_{\beta}$. C'est pour cela que des solvants polaires tels que l'alcool ont également été utilisés pour augmenter la mobilité des macromolécules, tout en réduisant la température et la durée des traitements. En effet, ces solvants induisent un gonflement important en masse et en volume des membranes ionomères – par la solvation des sites ioniques et par effet plastifiant – [12,13].

Ainsi, l'impact de ces prétraitements sur la microstructure de la membrane a été beaucoup étudié dans la littérature. Cependant, à notre connaissance, pour l'heure, aucune étude ne s'est intéressée à l'impact de ces prétraitements sur les performances en pile. Pour ce faire, dans ce chapitre quatre différents protocoles d'activation ont été appliqués aux membranes sPEEK dont les performances en pile ont été étudiées. Le premier prétraitement consiste uniquement en une acidification et un rinçage avec l'eau déionisée, alors que les trois autres incluent – en plus de l'acidification – un traitement hydrothermique à 80°C, d'une durée qui varie entre 1 heure et 72 heures. Le quatrième prétraitement inclut – en plus de l'acidification et du traitement hydrothermique – un traitement hydroalcoolique. En s'appuyant sur les techniques de caractérisation présentées dans le Chapitre II, nous avons étudié l'impact de ces prétraitements sur :

- ◇ Les propriétés physico-chimiques des membranes : la sorption et l’auto-diffusion de l’eau, et la conductivité protonique.
- ◇ Les performances en pile.

2. Matériels et méthodes

2.1. Prétraitements des membranes

Comme mentionné précédemment, quatre différents prétraitements ont été appliqués aux deux lots de membranes sPEEK Fumapem® E730, acquis chez Fumatech en 2019 (*sPEEK 2019*) et 2020 (*sPEEK 2020*). Ceux-ci se différencient uniquement par leur IEC qui est de 1,4 méq/g et de 1,29 méq/g, respectivement, bien qu’ils soient présentés comme identiques par le fournisseur. Ces membranes se caractérisent par une épaisseur de 28 à 33 μm à l’état neuf d’après le fournisseur. Les épaisseurs des membranes neuves et activées ont été vérifiées, voir section 3.1. Cette membrane est fournie sous forme SO_3H . Dans la suite, ayant observé des différences de comportement, les lots de membrane achetés en 2019 et en 2020 seront différenciés et nommés, respectivement, *sPEEK 2019* et *sPEEK 2020*.

L’ensemble des prétraitements utilisés (c.f **Figure 0.1**) a été défini en collaboration avec nos partenaires du laboratoire SyMMES dans le cadre du projet ANR Multistable qui sera décrit plus en détail dans le Chapitre V.

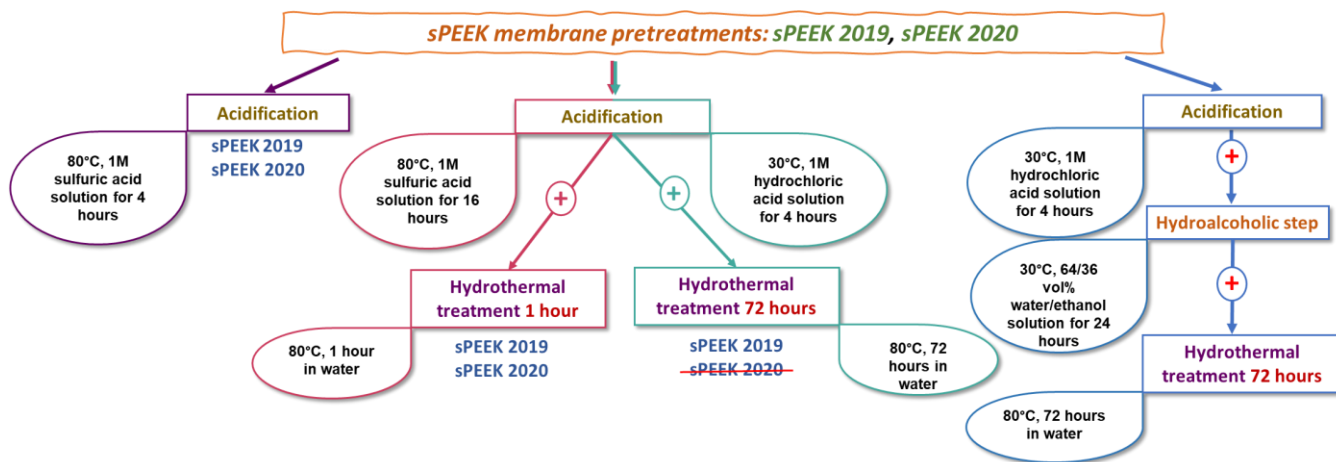


Figure 0.1 : Résumé des prétraitements appliqués aux membranes sPEEK.

La **Figure 0.1** résume les quatre prétraitements appliqués aux membranes qui sont les suivants :

- **Prétraitement 1 : acidification et rinçage**

Ce prétraitement consiste à immerger la membrane dans une solution d’acide sulfurique 1 M à 80°C pendant 4 heures. Ensuite, les membranes sont rincées trois fois avec de l’eau déionisée pendant 15 à 20 minutes et séchées dans une étuve à 100°C pendant 18 heures. Ce protocole est le plus communément utilisé dans la littérature, pour éliminer les éventuelles

impuretés et les traces du solvant [14,15]. Les membranes qui ont subies ce protocole sont désignées par *sPEEK 2019 Acd* et *sPEEK 2020 Acd*.

- **Prétraitement 2 : acidification-traitement hydrothermique 1 heure**

Le second prétraitement est basé sur trois étapes. La première consiste à tremper la membrane dans une solution d'acide sulfurique 1 M, à 80°C, pendant 16 heures. Puis dans de l'eau à 80°C pendant 1 heure. Ensuite, les échantillons sont rincés trois fois avec de l'eau déionisée, pendant 15 à 20 minutes, et séchés à l'étuve à 100°C pendant 18 heures. Ce protocole est recommandé par le fournisseur Fumatech. Les membranes qui ont subi ce protocole sont nommées *sPEEK 2019 Acd-HT 1h* et *sPEEK 2020 Acd-HT 1h*.

- **Prétraitement 3 : acidification-traitement hydrothermique 72 heures-acidification**

Le troisième prétraitement est basé sur l'acidification des membranes dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M pendant 4 heures et le rinçage dans l'eau déionisée pendant 15 à 20 minutes, suivi d'un traitement hydrothermique à 80°C pendant 72 heures. Puis, les membranes sont réacidifiées dans une solution d'acide chloridrique à température ambiante, pendant 4 heures. Enfin, elles sont rincées trois fois avec de l'eau déionisée, pendant 15 à 20 minutes, et séchées sous air sec avec un débit de 64 cm³/s, à température ambiante, pendant 72 heures. Ce protocole a été défini par Mendil-Jakani et al. [16], et il devrait permettre d'améliorer la séparation des phases hydrophiles et hydrophobes de ionomère ainsi que la conductivité protonique. Cependant, il n'a pas pu être appliqué qu'au lot 2019 (*sPEEK 2019 Acd-HT 72h-Acd*), puisque les membranes du lot 2020 n'ont pas supporté le traitement hydrothermique directement après l'étape de l'acidification : elles augmentent en dimensions, semblent s'affiner et elles deviennent très fragiles et impossible à manipuler (c.f **Figure 0.2**). Les membranes ainsi prétraitées nous ont été fournies par nos partenaires du laboratoire CP2M.

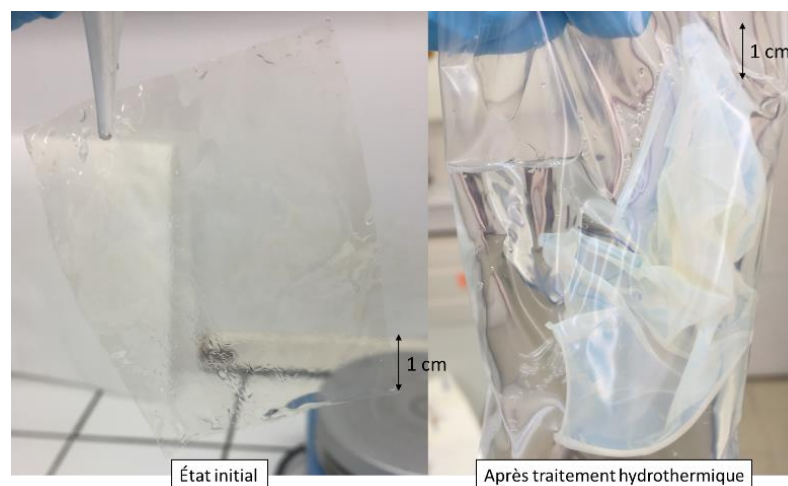


Figure 0.2 : Aspect des membranes sPEEK du lot 2020 suite à un traitement hydrothermique appliqué directement après l'acidification.

• **Prétraitement 4 : acidification-traitement hydroalcoolique-traitement hydrothermique**

Afin d'améliorer la séparation des phases hydrophiles et hydrophobes dans le cas des membranes sPEEK 2020 en évitant le gonflement excessif de la membrane, nous avons utilisé un quatrième protocole. Celui-ci consiste en un gonflement de la membrane par une étape hydroalcoolique dans l'eau/éthanol (64/36 %vol¹) [12,13], avant le traitement hydrothermique. Ce prétraitement a été appliqué aux deux lots (2019 et 2020). Les membranes issues de ce protocole sont nommées sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h pour le lot 2020 et sPEEK 2019 Acd-HA-HT 72h pour le lot 2019.

2.2. Caractérisations électrochimiques

Pour étudier l'impact des différents prétraitements sur les performances en pile, des assemblages membrane-électrodes ont été réalisés en utilisant les diverses membranes décrites ci-dessus et des GDE Hyplat Sigracet 29 BC chargée de 0,3 mg_{Pt}/cm², avec une surcouche de Nafion® de 0,3 mg/cm² appliquée par le fabricant à la surface de l'électrode. Pour plus de détails sur les GDE, voir Chapitre II. L'assemblage est réalisé en pressant la membrane et les électrodes sous 6,9 MPa (pour une surface spécifique de 6,65 cm² et une pression de 4600 N), pendant 3 minutes 30 secondes à 135°C. Ensuite, ces assemblages sont testés sur un banc expérimental en appliquant les techniques de caractérisation détaillées dans le Chapitre II. La **Figure 0.3** montre les différentes étapes de test utilisées :

- ◇ Conditionnement de l'assemblage membrane-électrodes pendant quatre heures : répétition d'une succession d'étapes en mode potentiostatique à l'OCV (30 secondes), 0,6 V (45 secondes) et 0,3 V (60 secondes).
- ◇ Fonctionnement de la cellule pendant deux heures à une densité de courant constante, égale à 0,5 A/cm² afin de s'assurer de la stabilité des performances de l'assemblage membrane-électrodes.
- ◇ Caractérisation de l'assemblage membrane-électrodes : spectroscopie d'impédance, voltampérométrie cyclique, courbe de polarisation et mesure des courants de perméation. Le principe et les conditions des mesures de ces différentes techniques sont détaillées dans le Chapitre II. Cette étape de caractérisation est répétée cinq fois, afin de vérifier la répétabilité des performances de l'assemblage membrane-électrodes. Seuls les résultats de la dernière caractérisation sont pris en compte. En outre, comme détaillé dans le Chapitre II, le test des performances est répété après inversion des flux des gaz : le coté anodique devient le coté cathodique, et vice versa. Cela nous permet de vérifier l'homogénéité des assemblages ainsi que la répétabilité des performances.

La cellule fonctionne à pression atmosphérique. Elle est alimentée à contre-courant, avec de l'hydrogène à l'anode, et de l'oxygène à la cathode. La stœchiométrie des gaz est régulée à 1,5 des deux côtés, et leur humidité relative est maintenue à 80 %. La température de la cellule est

¹ Pourcentage en volume.

maintenue à 70°C. Pour éviter tout dommage à l'assemblage membrane-électrodes pendant le démarrage de la cellule, sa température est augmentée de 40°C à 70°C en 40 minutes, tandis que l'anode et la cathode sont rincées avec un débit de 10 nl/h d'azote.

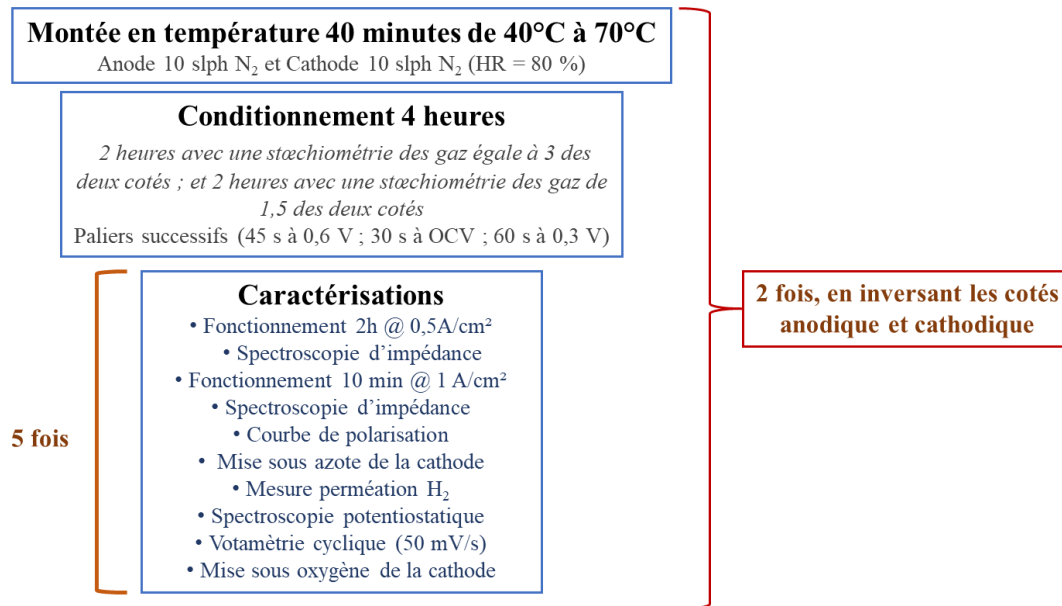


Figure 0.3 : Le test de fonctionnement en pile appliqué dans ce chapitre.

Choix des conditions de fonctionnement en pile : l'humidité relative

L'humidité relative des gaz utilisée pour tester les différents assemblages membranes-électrodes est égale à 80 %. Cette valeur permet une bonne hydratation de la membrane et donne les meilleures performances en pile à haute densité de courant. En contrepartie, elle peut parfois conduire à des instabilités de fonctionnement à bas courant.

En effet, la **Figure 0.4** (Gauche) montre la variation des performances en pile d'une membrane sPEEK 2020 Acd-HT 1h en fonction de l'humidité relative des gaz. On observe qu'à faible densité de courant, les performances de l'assemblage membrane-électrodes diminuent en augmentant l'humidité relative. Les meilleurs résultats ont été alors obtenus avec 50 % d'humidité relative. Cependant, à haute densité de courant, les meilleures performances ont été obtenues avec les plus hautes humidités relatives. Les mesures de la résistance haute fréquence montrent également que la R_{hf} diminue en augmentant l'humidité relative, cette différence est plus marquée à haute densité de courant (c.f **Figure 0.4** (Droite)).

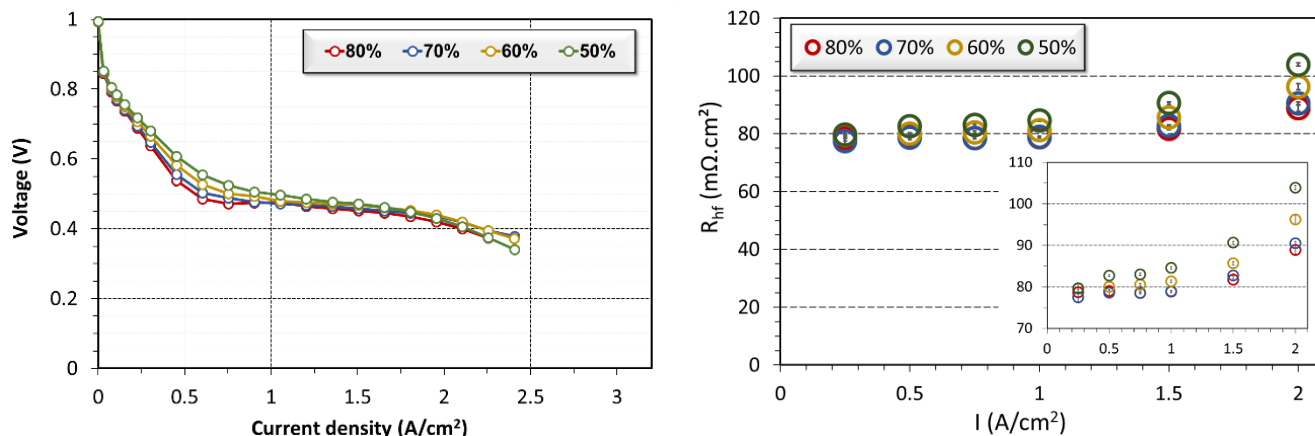


Figure 0.4 : (Gauche) Allures des courbes de polarisation de la membrane *sPEEK 2020 Acd-HT 1h* assemblée avec des GDE Hyplat avec une surcouche de Nafion® de $0,3 \text{ mg.cm}^{-2}$ en fonction de l'humidité relative des gaz, (Droite) variation de la R_{if} du même assemblage membrane-électrodes en fonction de la densité de courant et de l'humidité relative des gaz. Les résultats présentés sur les figures résultent de la moyenne de deux mesures réalisées sur la même face (c.f. § 2.2).

2.3. Caractérisations physico-chimiques

L'impact des prétraitements sur les propriétés fonctionnelles des membranes est étudié à travers les mesures de la sorption et du coefficient d'auto-diffusion de l'eau. Les outils de caractérisation utilisés sont détaillés dans le Chapitre II, section 3.

En complément, les conductivités protoniques des différentes membranes ont été évaluées au laboratoire SyMMES. Elles sont déterminées à travers la mesure de la résistance dans le plan par voltampérométrie, en appliquant un balayage linéaire de tension en utilisant un potentiostat Essential VSP et une pince de conductivité (méthode à quatre électrodes, 31 Scribner Inc., USA) à température ambiante. La pente de la courbe tension vs courant permet de calculer la résistance (R en Ω), et par conséquent la conductivité dans le plan σ ($S.cm^{-1}$), en appliquant la formule suivante :

$$\sigma = \frac{L}{WeR} \quad 2.1$$

Où L représente la distance entre les deux électrodes (cm), W la largeur de la membrane (cm), e l'épaisseur de la membrane (cm).

Il faut noter qu'avant d'effectuer les mesures, les membranes sont immergées dans l'eau pendant 72 heures à température ambiante, puis acidifiées dans l'acide chlorhydrique 1 M, pendant 4 heures, à température ambiante. Ensuite, elles sont rincées trois fois avec de l'eau déionisée.

3. Résultats

3.1. Épaisseurs des membranes

Les épaisseurs des membranes neuves et prétraitées sont évaluées à humidité et température ambiantes par un micromètre numérique de $\pm 1 \mu m$ de précision. Pour chaque échantillon, les

mesures sont effectuées à différentes zones de la membrane (sur les bords et au milieu) – minimum six à huit zones distinctes – afin de tenir compte des éventuelles hétérogénéités. Pour s’assurer de la répétabilité des mesures, ce protocole a été répété sur plusieurs échantillons de chaque type de membrane. On constate que les prétraitements entraînent une légère baisse des épaisseurs d’environ cinq microns, par rapport à une membrane neuve (c.f **Tableau 0.1**). Cette baisse d’épaisseur est observée dans le cas de toutes les membranes, sauf le *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h*. Cette dernière, elle perd environ $13,3 \pm 3 \mu\text{m}$ (environ 47 %) de son épaisseur – vs *sPEEK 2020* neuves – au cours du prétraitement. Cette baisse de l’épaisseur s’accompagne d’une augmentation de ces dimensions dans le plan d’environ $21 \pm 13 \%$.

Tableau 0.1 : Les épaisseurs des membranes sPEEK avant (neuves) et après prétraitement.

Membranes	Épaisseurs (μm)
<i>sPEEK 2020</i> neuve	$31,7 \pm 0,9$
<i>sPEEK 2019</i> neuve	$29,5 \pm 1,2$
<i>sPEEK 2020 Acd</i>	$26,8 \pm 1,3$
<i>sPEEK 2020 Acd-HT 1h</i>	$25,5 \pm 1,7$
<i>sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h</i>	$16,7 \pm 3,2$
<i>sPEEK 2019 Acd</i>	$27,9 \pm 1,0$
<i>sPEEK 2019 Acd-HT 1h</i>	$26,9 \pm 1,0$
<i>sPEEK 2019 Acd-HA-HT 72h</i>	$28,1 \pm 0,5$
<i>sPEEK 2019 Acd-HT 72h-Acd</i>	$24,1 \pm 1,1$

Notons que l’épaisseur et les dimensions des membranes sont mesurées après séchage des échantillons, comme décrit dans la section 2.1.

3.2. Performances en pile

3.2.1. Courbes de polarisation

Quatre prétraitements ont été appliqués sur les membranes *sPEEK 2019* et *sPEEK 2020* (c.f. § 2.1). Les GDE utilisées, le test appliqué et les conditions de fonctionnement en pile sont détaillés dans la section 2.2.

La **Figure 0.5** (Gauche) montre d’une part que les performances des membranes sPEEK en PEMFC dépendent fortement des prétraitements appliqués, et d’autre part que les performances obtenues sont répétables – puisque les barres d’erreurs sont assez faibles –, en particulier à haute densité de courant. Cependant à faible densité de courant, dans le cas de certaines membranes, la dispersion des mesures est élevée ; ceci pourrait être attribuée à des instabilités de fonctionnement de la cellule, liées éventuellement à une accumulation d’eau liquide dans les canaux de gaz, en raison de l’humidité relative élevée des gaz (80 %) et/ou à des difficultés d’hydratation des membranes.

Il est intéressant de remarquer que lorsque des prétraitements identiques sont appliqués aux *sPEEK 2020* et *sPEEK 2019* (même symbole sur la figure), les performances du *sPEEK 2020* sont toujours meilleures (*Prétraitement 1* : *Acd*, *Prétraitement 2* : *Acd-HT 1h* et *Prétraitement 4* : *Acd-HA-HT 72h*). Par ailleurs, il est important de rappeler que le *Prétraitement 3* : *Acd-HT*

72h-HA, n'a pas pu être appliqué sur le sPEEK 2020, puisqu'il rend la membrane très fragile et impossible à manipuler. Étant donné que les deux lots de membranes sont avancés par le fournisseur comme identiques, cette différence de comportement pourrait provenir de la différence du process de fabrication :

- ◇ Hypothèse 1 : une modification du solvant utilisé au cours de la synthèse des membranes, ce qui pourrait impacter la connectivité des agrégats de ionomère. Dans le cas du sPEEK 2020, les chaînes hydrophobes sont moins interconnectées – vs sPEEK 2019 –, ce qui améliorerait la connectivité des domaines hydrophiles au détriment des propriétés mécaniques de la membrane [15,17,18].
- ◇ Hypothèse 2 : les chaînes de ionomère sont plus courtes dans le cas du sPEEK 2020 – vs sPEEK 2019 –. Ceci pourrait réduire l'enchevêtrement des chaînes de ionomère et ainsi affecter les propriétés mécaniques de la membrane. En contrepartie, ceci pourrait augmenter la conductivité protonique, puisque les domaines hydrophiles deviennent plus connectés [19,20].

Enfin, pour souligner l'impact des prétraitements des membranes sPEEK sur les performances en pile, une comparaison de la meilleure courbe de polarisation obtenue dans le cas de sPEEK (sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h) avec celle d'une membrane Nafion[®] XL, une membrane PFSA de même épaisseur que le sPEEK (c'est-à-dire 27,5 μm [21,22], vs. 28-33 μm pour Fumapem[®] E730 selon le fournisseur), a été réalisée en appliquant le même test et les mêmes conditions de fonctionnement en pile. Afin de considérer un éventuel impact de la surcouche de Nafion[®] sur les performances en pile (à travers l'ajout d'une résistance ionique supplémentaire en série et/ou une limitation de transfert de masse à travers la couche active), le Nafion[®] XL a été assemblée avec des GDE avec et sans cette surcouche.

On constate que quel que soit l'assemblage réalisé avec du Nafion[®] XL, les performances de sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h sont toujours meilleures (**Figure 0.5** (Droite)). On peut également remarquer que la surcouche de Nafion[®] dégrade légèrement les tensions de la cellule entre 0,5 et 2,0 A/cm², c'est-à-dire entre 0,65 V à 0,5 V.

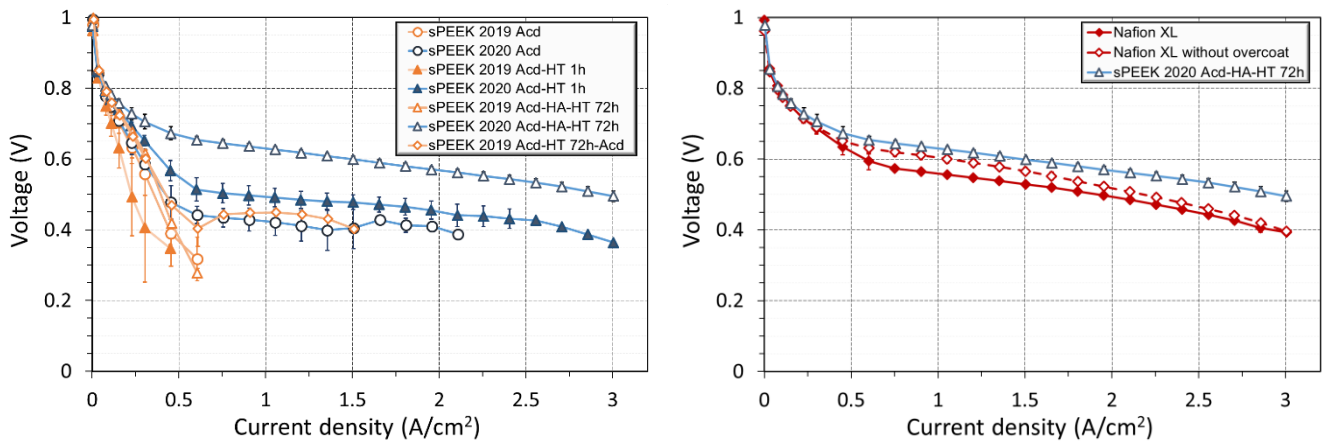


Figure 0.5 : (Gauche) Courbes de polarisation des membranes sPEEK 2019 et sPEEK 2020 qui ont subies les prétraitements décrits dans la section 2.1, (Droite) comparaison des meilleures performances obtenues dans le cas du sPEEK avec celles du Nafion® XL assemblé avec des GDE sans et avec une surcouche de Nafion®.

Allure des courbes de polarisation

Il faut noter que l'allure des courbes de polarisation obtenue dans le cas des membranes sPEEK est différente de celle généralement observée dans le cas des membranes Nafion®. À faible densité de courant, on observe une chute rapide des performances. À des densités de courants intermédiaires, la courbe est à peu près plate. Quelques hypothèses sont formulées pour expliquer cette observation :

- ◇ La cinétique d'hydratation des membranes sPEEK est lente (c.f. § 3.3 et 3.4) : à faible densité de courant, la membrane n'est pas peut-être suffisamment hydratée, expliquant la baisse des performances avec le courant. Ensuite, la membrane s'hydraterait progressivement en augmentant le courant, au bénéfice des performances et de leur stabilité. Il faut toutefois noter que cette explication n'est pas celle que nous privilégions car la résistance haute fréquence a plutôt tendance à augmenter avec le courant (c.f. **Figure 0.4**).
- ◇ Comme mentionné précédemment, l'humidité relative élevée (80 %) peut causer des difficultés de transport des gaz au niveau de la GDL et de l'électrode. Ce qui peut se traduire par des pertes d'activation plus élevées qui apparaissent sur les courbes de polarisation à faible densité de courant (c.f § 2.2).
- ◇ La surcouche de Nafion® peut pénétrer à l'intérieur de l'électrode et couvrir certains sites catalytiques et/ou bloquer certains pores. Ce phénomène pourrait impacter le transport des gaz au niveau de l'électrode et réduire la disponibilité des sites actifs, et accroître l'impact négatif d'une condensation de l'eau à bas courant. Cette hypothèse est renforcée par deux observations :
 - La diminution des performances à basse densité de courant en présence de la surcouche de Nafion® dans le cas des membranes Nafion® XL (c.f **Figure 0.5** (Gauche)).

- L'allure plus classique des courbes de polarisation obtenues dans le cas des assemblages membranes-électrodes des sPEEK avec d'autres types de GDE achetés chez des fournisseurs différents (Baltic) ou fabriqués par la méthode CCM (c.f. Chapitre II).

Ainsi, l'interprétation de l'allure des courbes de polarisation dans le cas des membranes sPEEK reste délicate à cause de la présence simultanée de plusieurs phénomènes qui font que le comportement des cellules s'éloigne de celui de cellule classique, avec membranes en PFSA. Par conséquent, l'origine de cette allure, reste encore discutable.

3.2.2. Résistance haute fréquence et conductivité protonique

Une compréhension complète des performances en pile et des courbes de polarisation obtenues dans le cas des membranes sPEEK, ainsi que la différence entre les prétraitements appliqués nécessitera une étude complète de spectroscopie d'impédance électrochimique, à différentes intensités et dans différentes conditions de fonctionnement. Cet outil de diagnostic permet de suivre les principaux paramètres d'impédance en fonction des conditions de fonctionnement en pile. Cependant, dans notre cas, nous avons utilisé les mêmes GDE (Hyplat avec une surcouche de Nafion[®] de 0,3 mg.cm⁻²), de façon à considérer que les facteurs régissant les variations des performances de l'assemblage membrane-électrodes ne sont potentiellement que la résistance de transport de proton dans la membrane et la résistance à l'interface membrane/électrode. Ces deux paramètres impactent la R_{hf} , et par conséquent la tension de la cellule.

La **Figure 0.6** (Gauche) montre la R_{hf} et les tensions mesurées à 0,5 et 1,0 A/cm² en fonction des différents prétraitements de sPEEK (c.f § 2.2). De plus, les mesures réalisées avec le Nafion[®] XL sont présentées pour comparaison. Comme attendu, les membranes qui donnent les meilleures performances en pile, sont également celles qui possèdent les plus faibles R_{hf} . Ainsi, la **Figure 0.6** (Droite) montre une très bonne corrélation entre la tension et la R_{hf} . Toutefois, cette corrélation est moins prononcée pour les valeurs de la R_{hf} les plus élevées (c'est à dire dans le cas des membranes *sPEEK 2019 Acd* et *sPEEK 2019 Acd-HT 1h*). Ce comportement est probablement dû à la présence d'autres résistances qui gouvernent les performances en pile, en plus de la R_{hf} : par exemple une mauvaise qualité d'interface entre la membrane et les électrodes peut entraîner une résistance de transfert de charge plus élevée, si le fonctionnement de l'électrode devient plus hétérogène.

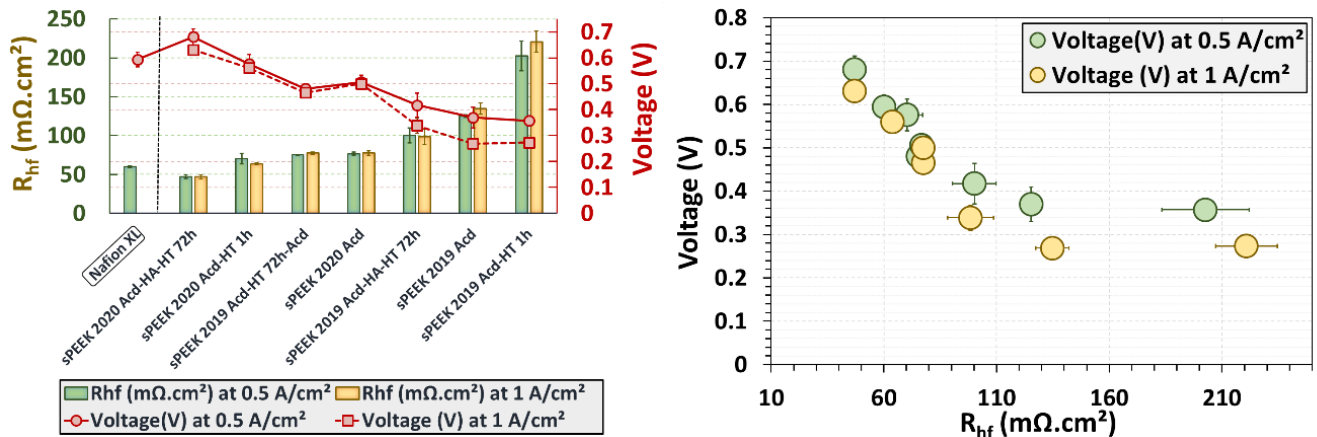


Figure 0.6 : (Gauche) Résistance haute fréquence et tension mesurées à 0,5 A.cm⁻² et 1,0 A.cm⁻² en fonction des prétraitements appliqués. Les valeurs obtenues avec le Nafion® XL sont présentées pour comparaison, (Droite) tensions mesurées à 0,5 A.cm⁻² et 1,0 A.cm⁻² en fonction de la résistance haute fréquence.

Afin de distinguer la contribution de la conductivité protonique de la résistance à l'interface membrane/électrodes nous avons mesuré, en plus de la R_{hf} , la conductivité protonique des membranes. La **Figure 0.7** (Gauche) montre la variation de ces deux paramètres en fonction des prétraitements appliqués : les conductivités les plus élevées correspondent aux résistances hautes fréquences les plus faibles, et par conséquent aux tensions les plus élevées. De plus, la **Figure 0.7** (Droite) montre une bonne corrélation entre les R_{hf} et les conductivités protoniques des membranes. Ceci est vrai bien que la conductivité protonique ait été mesurée dans des conditions (à température ambiante après immersion des membranes dans l'eau) non totalement représentatives des conditions de fonctionnement en pile (à 70°C et 80 % d'humidité relative à l'entrée des gaz).

Ces résultats permettent de conclure que la conductivité protonique de la membrane est le principal facteur gouvernant les variations observées dans la résistance haute fréquence des différentes membranes.

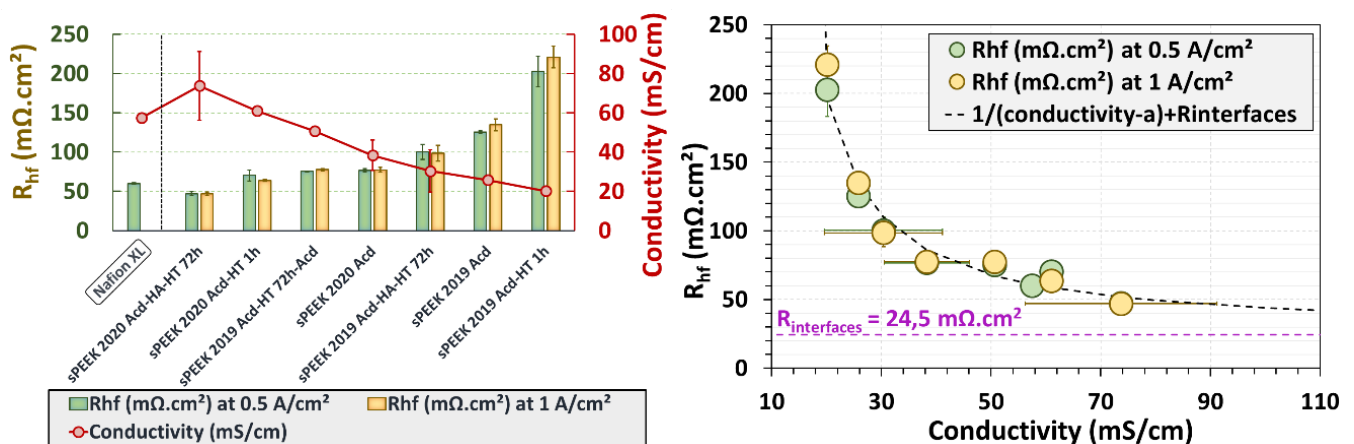


Figure 0.7 : (Gauche) Résistance haute fréquence et conductivité protonique mesurée à température ambiante, en fonction des prétraitements appliqués. Les valeurs obtenues avec le Nafion®

XL sont présentées pour comparaison, (Droite) résistance haute fréquence en fonction de la conductivité protonique des membranes.

Dans une approche simplifiée, dans laquelle la résistance ionique de la membrane est négligée à des valeurs de conductivité protonique élevées, la résistance haute fréquence peut être exprimée par la formule suivante :

$$R_{hf} = R_{membrane} + R_{interfaces} \sim \frac{1}{\text{Conductivity} - a} + R_{interfaces} \quad 3.1$$

Où a est une constante.

En se basant sur cette formule et en exploitant les données de la **Figure 0.7** (Droite) la résistance à l'interface membrane/électrodes peut être estimée égale à $\sim 25 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Cette valeur représente environ la moitié de la résistance ionique totale de la membrane qui possède la conductivité protonique la plus élevée.

Une étude de caractérisation complète de la conductivité des membranes sPEEK serait éventuellement nécessaire pour mieux comprendre et interpréter ces résultats, telle que l'étude effectuée par Maldonado et al. dans le cas de Nafion[®] [23].

3.3. Coefficient d'auto-diffusion de l'eau

En plus de transport de protons, l'auto-diffusion de l'eau dans les membranes ionomères joue un rôle prépondérant lors de fonctionnement des PEMFC. Les mécanismes de transport de l'eau et des protons sont fortement couplés et dépendent de l'état d'hydratation de la membrane. En effet, l'eau joue le rôle de transporteur des protons dans les membranes ionomères [24], et par conséquent sa dynamique et sa relation avec la structure de la membrane sont des paramètres importants à prendre en compte et à étudier.

Dans cette étude le coefficient d'auto-diffusion de l'eau (D_s) des membranes sPEEK est mesurée à l'échelle micrométrique par H^1 -RMN (c.f. Chapitre II) afin de suivre son évolution en fonction des possibles changements de structure induits par les prétraitements appliqués [16,25]. En effet, en raison de la tortuosité du chemin de la diffusion dans les membranes, leur D_s est plus faible que celui mesuré dans l'eau libre : par conséquent tout changement de la microstructure de la membrane peut éventuellement induire une variation de cette valeur.

La **Figure 0.8** met en évidence l'impact des prétraitements des membranes sPEEK sur le coefficient d'auto-diffusion de l'eau en fonction de la prise en eau de la membrane : pour des prises en eau inférieures à 7 wt. % ² il n'a pas été possible de mesurer D_s . Au-dessus de 7 wt. % de prise en eau, comme attendu, on constate que quelle que soit la membrane utilisée, le D_s augmente en fonction de la prise en eau. On note que pour des prises en eau inférieures à 14-15 wt. %, aucune différence significative est observée entre les différents prétraitements pour une membrane donnée – sPEEK 2019 et sPEEK 2020 –. C'est seulement au-delà d'une prise en eau

² Pourcentage en masse.

de 14-15 wt. % que l'on observe un impact des prétraitements avec la présence d'une différence significative des D_s .

Par ailleurs, on constate que les membranes sPEEK 2019 présentent un comportement similaire après une acidification seule (sPEEK 2019 Acd) et une acidification suivie d'un traitement hydrothermique d'une heure dans l'eau à 80°C (sPEEK 2019 Acd-HT 1h). Néanmoins, dans le cas de sPEEK 2020, on observe une nette amélioration des D_s à forte teneur en eau, lorsque le traitement hydrothermique d'une heure est appliqué.

Il est intéressant de remarquer également que dans le cas de sPEEK 2020 (c.f **Figure 0.8** (Droite)), l'ajout d'un traitement hydroalcoolique et l'augmentation de la durée de traitement hydrothermique (sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h) n'a pas d'impact sur le D_s . Néanmoins, dans le cas de sPEEK 2019, les coefficients d'auto-diffusion s'améliorent avec l'ajout d'un traitement hydroalcoolique et l'augmentation de la durée de traitement hydrothermique, comme illustre la **Figure 0.8** (Gauche). Enfin, il est important de noter que les coefficients d'auto-diffusion mesurés dans le cas de sPEEK sont beaucoup plus faibles que ceux généralement observés dans le cas des PFSA (de l'ordre de $5 \cdot 10^{-10}$ à $6 \cdot 10^{-10}$ m²/s pour des teneurs en eau élevées [7,21,26,27]), alors que leurs conductivités protoniques sont comparables (c.f **Figure 0.7** (Gauche)). Cette dernière observation peut être expliquée qualitativement en considérant d'une part les échelles spatiales associées à ces deux mesures et d'autre part, la nature chimique des deux ionomères. En effet, le coefficient d'auto-diffusion étant mesuré par RMN sur un temps d'observation de quelques millisecondes, l'échelle spatiale associée est d'environ 1 μ m. À cette échelle, le caractère hydrophobe de la chaîne de PFSA est à l'origine d'une auto-diffusion d'eau plus rapide dans le cas de Nafion[®] que le sPEEK : où l'eau mouille plus facilement le squelette hydrocarboné. Les mesures de conductivité protonique montrent que le transport de protons est favorisé par une meilleure connectivité entre les canaux ioniques dans le cas de sPEEK que dans le cas de Nafion[®], de telle manière que la conductivité protonique est très efficace, bien que l'auto-diffusion est plus lente.

Il faut noter aussi qu'aux prises en eau maximales, la variation du coefficient d'auto-diffusion de l'eau est d'environ 100 % entre les différents prétraitements (en référence à la valeur la plus basse, c'est-à-dire sPEEK 2019 Acd à environ 23 wt. %). Cependant, la conductivité protonique – mesurée dans des membranes saturées en eau – est multipliée par un facteur égal à environ trois, dans le cas des mêmes échantillons. Ainsi, les modifications de structure induites par les prétraitements n'ont pas les mêmes impacts sur la dynamique de l'eau selon l'échelle spatiale à laquelle est observée. L'accélération de la dynamique de l'eau observée à l'échelle du micron, mesurée par H¹-RMN, est moins importante que celle observée par les mesures de conductivité, résultant d'une moyenne obtenue à l'échelle centimétrique. Si l'on souhaite pousser plus loin la compréhension sur les modifications de structure induites par les prétraitements, une étude structurale plus approfondie doit être réalisée.

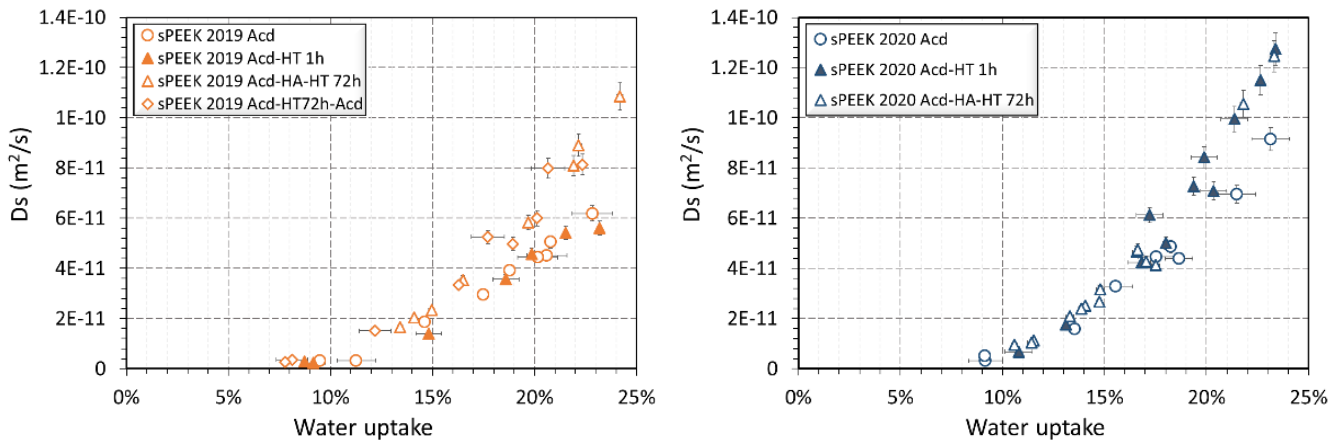


Figure 0.8 : Coefficient d’auto-diffusion de l’eau en fonction de la prise en eau dans le cas des membranes *sPEEK* avec les différents prétraitements appliqués (Gauche) *sPEEK 2019* (Droite) *sPEEK 2020*.

3.4. Sorption d’eau

Comme mentionné précédemment les performances en pile dépendent fortement du transport des protons et de l’auto-diffusion de l’eau, qui dépendent à leur tour de l’état d’hydratation de la membrane.

3.4.1. Cinétique de sorption

La cinétique de sorption d’eau des membranes *sPEEK* s’avère plus lente que celle des membranes Nafion® (pour lesquelles 10 heures sont suffisantes pour atteindre la condition d’équilibre $\frac{m(t)}{m_\infty} \geq 99\%$) [28]. Pour illustrer, la **Figure 0.9** (Haut) montre les cinétiques de sorption d’eau de la membrane *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* en fonction du temps. Comme détaillé dans le Chapitre II § 3.2, les durées de stabilisation maximales sont fixées à 10 heures, ou à 40 heures. D’après ces résultats, on constate que 10 heures sont insuffisantes pour atteindre l’équilibre (c’est-à-dire $\frac{m(t)}{m_\infty} \geq 99\%$). Une durée de 40 heures a permis de s’en rapprocher, mais ne l’atteint pas totalement, à l’exception de 5 % d’humidité relative.

Toutefois, comme montre la **Figure 0.9** (Bas), le temps d’équilibre maximal fixé (10 heures ou 40 heures), ne montre pas de différences significatives sur les isothermes de sorption d’eau : dans les deux cas m_∞ est à peu près la même.

Notons que ces résultats ont été vérifiés avec 5 échantillons différents : des membranes *sPEEK 2019* et *sPEEK 2020* qui ont subi des prétraitements différents.

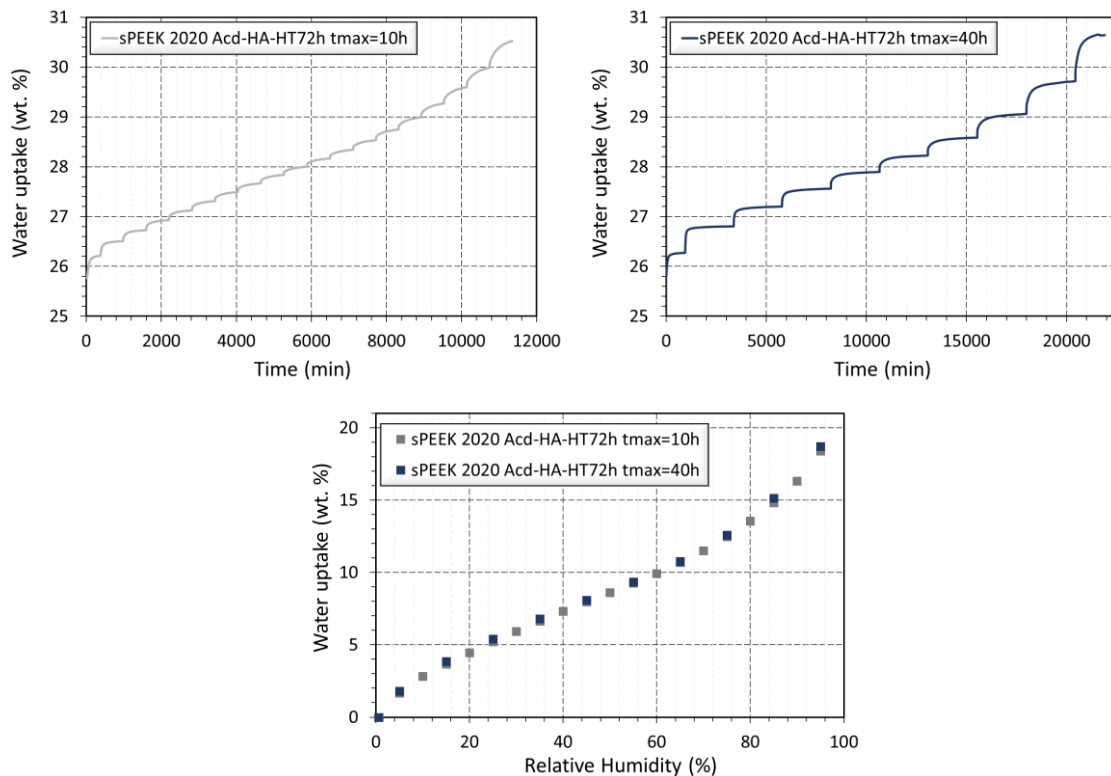


Figure 0.9 : (Haut) Cinétique de sorption d'eau entre 5 % à 95 % d'humidité relative, d'une membrane *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h*. Les mesures ont été effectuées à 30°C et avec des temps d'équilibre maximaux de 10 heures (Gauche) et de 40 heures (Droite). (Bas) Comparaison des isothermes de sorption des membranes *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h*, mesurées avec des temps d'équilibre maximaux de 10 heures et de 40 heures.

3.4.2. Isothermes de sorption

La **Figure 0.10** montre l'impact des prétraitements des membranes *sPEEK* sur les isothermes de sorption : *sPEEK 2019* (Gauche), et *sPEEK 2020* (Droite). Ces isothermes sont tracées en moyennant les résultats obtenus avec une durée maximale d'équilibre de 10 heures et de 40 heures, en utilisant le même échantillon : les petites barres d'erreurs confirment la répétabilité des mesures.

La comparaison des isothermes de sorption des différentes membranes montre que les prétraitements impactent la sorption d'eau des membranes : il n'y a très peu voire pas de différence pour les humidités relatives inférieures à 70 %, c'est seulement au-delà de 70 % qu'on observe une différence qui commence à être significative pour certains prétraitements. Dans le cas des *sPEEK 2019*, les prises en eau les plus importantes observées pour des humidités relatives supérieures à 70 % sont pour la membrane *sPEEK 2019 Acd-HT 72h-Acd* et pour la membrane *sPEEK 2020 Acd-HT 1h* dans le cas du *sPEEK 2020*. Dans les deux cas, les différences sont plus prononcées à haute humidité relative. Cependant, pour les deux lots de membrane le *Prétraitement 4 : Acd-HA-HT 72h* donne des isothermes de sorption similaires (dans le cas de *sPEEK 2019*) ou inférieures (dans le cas de *sPEEK 2020*) à celles obtenues avec le *Prétraitement 1 : Acd*.

Ce résultat est un peu surprenant compte tenu des mesures d'auto-diffusion d'eau, des performances en pile et de la conductivité protonique : en effet, le *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* semble adsorber moins d'eau que les autres échantillons, bien qu'il présente un meilleur coefficient d'auto-diffusion (c.f **Figure 0.8**), une bonne conductivité protonique, une faible résistance haute fréquence, et de bonnes performances en pile (c.f **Figure 0.6** et **Figure 0.7**).

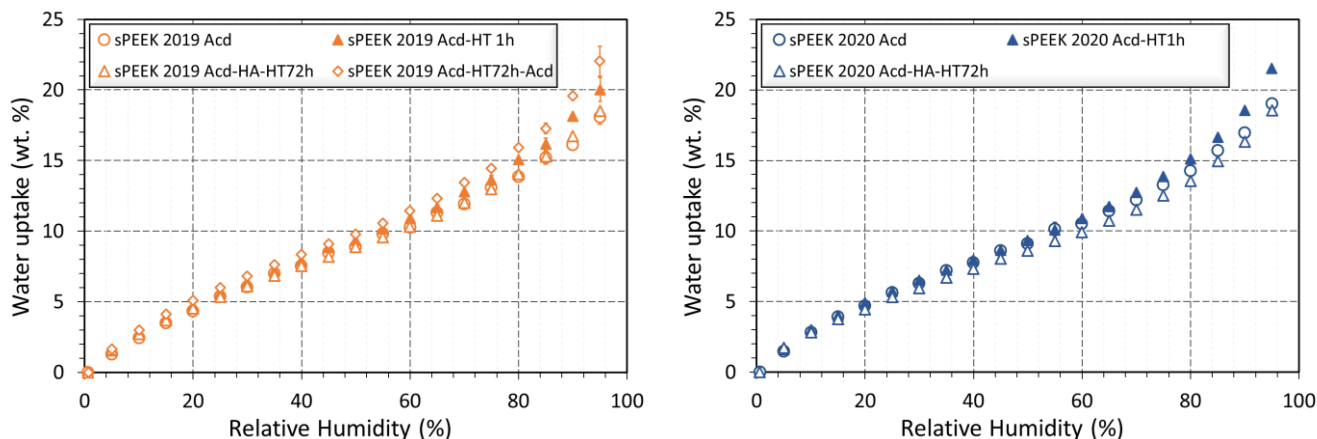


Figure 0.10 : Isothermes de sorption d'eau en fonction de l'humidité relative dans le cas des *sPEEK 2019* (Gauche), et *sPEEK 2020* (Droite). Les données présentées correspondent aux valeurs moyennes mesurées en utilisant un temps d'équilibre maximal par humidité relative de 10 heures et de 40 heures.

Enfin, afin de vérifier la répétabilité des résultats, nous avons testé deux échantillons de chaque type de membrane, sauf le *sPEEK 2019 Acd-HA-HT 72h* et le *sPEEK 2019 Acd-HT 1h* (en raison de la durée de test : entre 10 et 20 jours). La **Figure 0.11** montre la moyenne de tous les tests réalisés avec les différents échantillons de chaque type de membrane, avec des temps de stabilisations maximaux de 10 heures et de 40 heures. On observe une légère dispersion des résultats qui apparaît notamment dans le cas du *Prétraitement 4 : Acd-HA-HT 72h*. En effet, comme mentionné dans la section 3.1, cet échantillon présente une baisse significative de son épaisseur qui s'accompagne d'une augmentation de ces dimensions dans le plan. Ce qui résulte en une éventuelle inhomogénéité suffisamment importante pour qu'elle soit observée uniquement par mesure de sorption : elle ne se manifeste pas sur les autres caractérisations, performances en pile, conductivités protoniques et coefficients d'auto-diffusion (c.f **Figure 0.5**, **Figure 0.6**, **Figure 0.7** et **Figure 0.8**). Néanmoins, malgré la dispersion des résultats, la tendance est toujours conservée (c.f **Figure 0.10**).

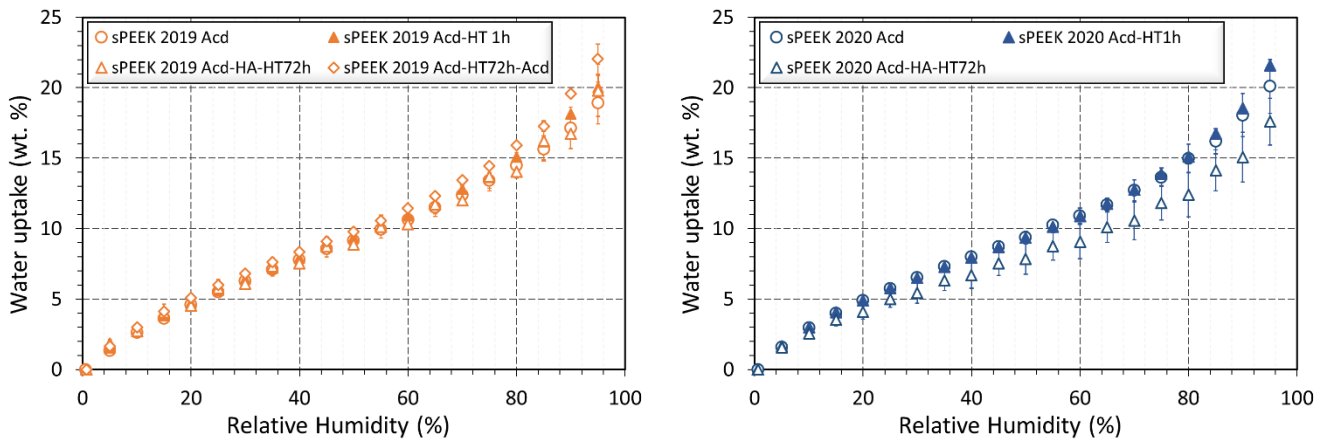


Figure 0.11 : Isothermes de sorption d'eau en fonction de l'humidité relative dans le cas des *sPEEK 2019* (Gauche) et *sPEEK 2020* (Droite). Les isothermes présentées résultent de la moyenne des mesures réalisées avec deux échantillons différents de chaque type de membrane sauf dans le cas de *sPEEK 2019 Acd-HA-HT 72h* et de *sPEEK 2019 Acd-HT 1h* (avec des durées maximales d'équilibre de 10 heures et de 40 heures).

4. Discussion

Comme présenté dans la section 3.2, les prétraitements ont des impacts significatifs sur les performances en pile : dans le meilleur des cas, les performances de *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* ont dépassé celles des Nafion® XL. Ces résultats s'expliquent par la faible R_{hf} de *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* qui est cohérente avec sa bonne conductivité protonique bien qu'elle soit mesurée dans des conditions différentes (température ambiante et après immersion dans l'eau) de celles du fonctionnement en pile (70°C et 80% d'humidité relative des gaz).

Ces observations pourraient être expliquées par :

- ◇ Une éventuelle amélioration de la microstructure de la membrane (meilleure séparation des domaines hydrophile/hydrophobe).
- ◇ Une baisse de l'épaisseur de la membrane *sPEEK 2020 Acd- HA-HT 72h* d'environ 47 % après prétraitement – vs l'épaisseur de la membrane neuve –.

Afin d'estimer la contribution de cet amincissement aux performances en pile, en gardant à l'esprit que la résistance haute fréquence est la somme de la résistance ionique de la membrane $R_{membrane}$ et de toutes les résistances interfaciales, c'est-à-dire $R_{hf} = R_{membrane} + R_{interfaces}$ et en considérant la formule suivante :

$$\sigma (\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}) = \frac{e (cm)}{R_{membrane} (\Omega \cdot cm^2)} \quad 4.1$$

Où e représente l'épaisseur de la membrane, σ sa conductivité protonique, $R_{membrane}$ sa résistance.

Nous allons considérer deux cas extrêmes :

- ◇ Dans un premier temps, si on suppose que les résistances interfaciales sont négligeables (c'est-à-dire $R_{hf} = R_{membrane}$), une R_{hf} de $47 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (c.f **Figure 0.7**) obtenue avec une membrane d'épaisseur $17 \mu\text{m}$ (c.f. § 3.1) correspond à une conductivité protonique de $36 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cette valeur est loin de celle réellement mesurée dans les conditions ambiantes ($73,7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) ; avec cette conductivité ionique théorique ($36 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), une membrane de $30 \mu\text{m}$ aurait une résistance ionique de $83 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Cette augmentation de $36 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, ou de 76%, de la $R_{membrane}$ conduirait à une perte supplémentaire en tension d'uniquement environ 18 mV à $0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et de 36 mV à $1,0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (vs une tension égale à $0,681 \text{ V}$ et $0,631 \text{ V}$, respectivement).
- ◇ D'autre part, si on suppose une conductivité protonique de $80 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (proche de la valeur réelle obtenue à température ambiante, c.f **Figure 0.7**). Dans ce cas, la résistance ionique d'une membrane de $17 \mu\text{m}$ d'épaisseur est égale à environ $21 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Par conséquent, les résistances interfaciales devraient être de l'ordre de $26 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour atteindre $47 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, c'est-à-dire la valeur réelle mesurée de $R_{hf} = R_{membrane} + R_{interfaces}$ (c.f **Figure 0.7**). Ainsi, si on augmente l'épaisseur de la membrane à $30 \mu\text{m}$ en gardant la résistance interfaciale et la conductivité protonique constantes, ceci conduirait à une résistance haute fréquence de $64 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Cette augmentation de $17 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ de la R_{hf} due à une membrane plus épaisse, pourrait causer des pertes de tension supplémentaire d'environ 8 mV à $0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et 17 mV à $1,0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (vs une tension égale à $0,681 \text{ V}$ et $0,631 \text{ V}$, respectivement).

Comme on peut le constater à partir de ces estimations, la plus faible épaisseur de sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h a un impact limité (de quelques dixièmes de mV à $1,0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) sur la tension de la cellule. Cela nous permet de conclure que les meilleures performances de cette membrane sont probablement liées à sa meilleure conductivité protonique.

Il est intéressant de remarquer que l'estimation de $R_{interfaces} = 26 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ dans le deuxième scénario est cohérente avec celle réalisée dans la section 3.2.2 (c.f **Figure 0.7**), où on a trouvé $R_{interfaces} = 25 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. La cohérence de ces deux valeurs montre que la conductivité réelle de la membrane dans les conditions de fonctionnement en pile est probablement proche de la valeur mesurée à température ambiante : $80 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (c.f **Figure 0.7**).

En plus des performances en pile et de la conductivité protonique, les prétraitements de sPEEK ont un impact significatif sur le coefficient d'auto-diffusion de l'eau. En effet, les valeurs les plus élevées sont trouvées avec les deux membranes : sPEEK 2020 Acd-HT 1h et le sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h. Celles-ci donnent les meilleures performances en pile (c.f **Figure 0.8**). Cependant, quel que soit le prétraitement appliqué, ces impacts sont toujours plus importants à haute prise en eau (c'est-à-dire supérieure à 20 wt. %), ce qui correspond selon les isothermes de sorption à une humidité relative de gaz supérieure ou égale à 90 %. Ces conditions sont proches de celles rencontrées par la membrane pendant le fonctionnement en pile, puisque l'humidité relative des gaz est fixée à 80%.

Enfin, la seule incohérence dans les résultats est liée aux isothermes de sorption d'eau. En effet, la prise en eau mesurée dans le cas de *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* semble être plus faible que les prises en eau des autres membranes. Ces résultats sont contradictoires avec les meilleures – vs les autres membranes – performances en pile, conductivité protonique et auto-diffusion d'eau observées et discutées précédemment. En effet, ces paramètres dépendent – en théorie – fortement de la prise en eau de la membrane. Pour illustrer ce point, nous avons estimé les valeurs des coefficients d'auto-diffusion d'eau à partir des isothermes de sorption aux deux humidités relatives représentatives des conditions de fonctionnement en pile : 80 % (correspond à l'humidité relative à l'entrée des gaz) et 95 % (en considérant que les gaz s'humidifient le long des plaques bipolaires), pour ensuite établir le lien entre le coefficient d'auto-diffusion et les performances en pile. À cet égard, la **Figure 0.12** (Gauche) montre l'évolution des valeurs de la résistance haute fréquence mesurées à 0,5 A.cm⁻² et 1,0 A.cm⁻² et du coefficient d'auto-diffusion estimés à 80 % et 95 % d'humidité relative, en fonction des prétraitements appliqués. On observe, comme dans le cas de la conductivité protonique (c.f **Figure 0.7**), une bonne corrélation entre le coefficient d'auto-diffusion d'eau et la résistance haute fréquence : un coefficient d'auto-diffusion plus faible correspond à une résistance haute fréquence plus élevée. Ceci est vrai dans les deux cas d'humidité relative (80 % et 95 %). La **Figure 0.12** (Droite) montre également un accord entre les mesures de coefficient d'auto-diffusion et de la conductivité protonique : les deux paramètres évoluent dans le même sens.

Cependant, on observe que le *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* ne suit pas cette tendance : malgré la faible résistance haute fréquence et la conductivité protonique élevée, son coefficient d'auto-diffusion est faible – vs les autres membranes – (c.f **Figure 0.12**). Il peut y avoir plusieurs explications à cette différence :

- ◇ Concernant les performances en pile (c'est-à-dire les R_{hf} , c.f **Figure 0.12**, et la tension de la cellule, c.f **Figure 0.6**), ces mesures sont réalisées dans des conditions différentes de celles des coefficients d'auto-diffusion de l'eau ; la température est plus élevée (70°C contre 24°C). En outre, l'humidité relative à l'interface membrane/électrode n'est pas totalement maîtrisée : avec une humidité relative élevée des gaz (80%) et des faibles stœchiométries (1,5 des deux côtés), l'activité de l'eau est probablement proche de 1 sur une grande partie des plaques bipolaires.
- ◇ En ce qui concerne la conductivité protonique de la membrane, les températures de mesure étant les mêmes que dans le cas de l'auto-diffusion de l'eau ; donc cet argument ne peut pas être vrai dans ce cas. Cependant, cette différence pourrait être expliquée par une structure plus confinée à l'échelle microscopique qui impacte le coefficient d'auto-diffusion et une structure mieux définie à une échelle plus grande, permettant une conductivité protonique plus élevée [29].

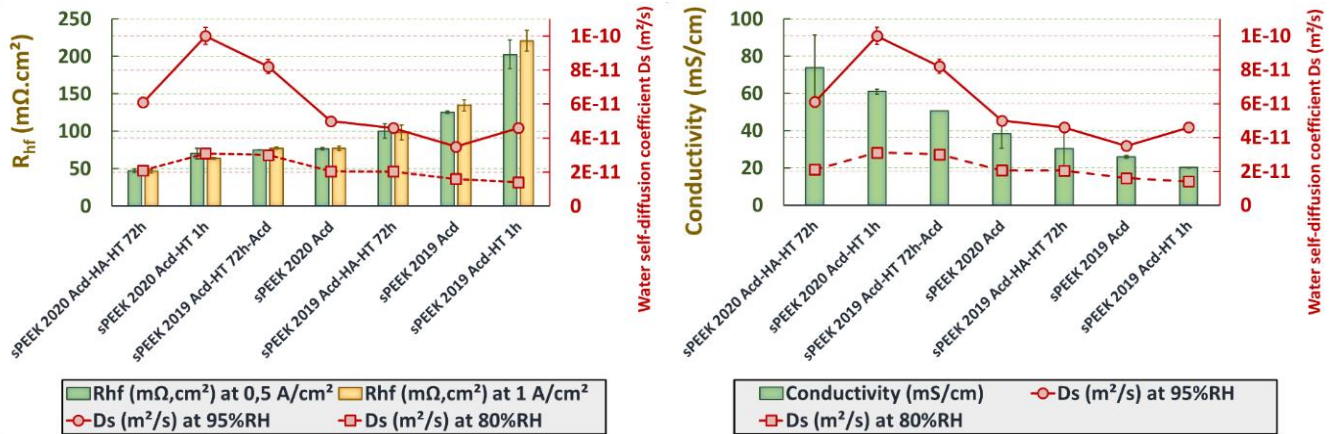


Figure 0.12 : (Gauche) Résistance haute fréquence et coefficient d’auto-diffusion de l’eau à température ambiante et à 80 % et 95 % d’humidité relative en fonction des prétraitements des membranes sPEEK, (Droite) conductivité, et coefficient d’auto-diffusion d’eau mesuré à température ambiante et à 80 % et 95 % d’humidité relative en fonction des prétraitements des membranes sPEEK.

Ces constatations nous ont permis de souligner l’impact important de l’auto-diffusion de l’eau des membranes sPEEK sur les performances en pile : les coefficients d’auto-diffusion d’eau dans le cas de sPEEK étant beaucoup plus faibles que ceux dans le cas des membranes PFSA ($\approx 10^{-10}$ vs $5 \cdot 10^{-10}$ à $6 \cdot 10^{-10}$ m²/s à haute teneur en eau [7,21,26,27]). On peut s’attendre ainsi à avoir des performances moins intéressantes par rapport à notre cas actuel où on alimente la cellule avec de l’hydrogène et de l’oxygène pur, humidifiés à 80 % : à faible humidité relative (et par conséquent à des températures élevées) et/ou avec une stœchiométrie de gaz plus élevée (par exemple quand la cellule est alimentée en air au lieu de l’oxygène).

La relation intime entre la sorption et l’auto-diffusion de l’eau ainsi que la conductivité protonique est difficile à établir et interpréter, puisqu’elle dépend de plusieurs phénomènes et paramètres. Pour mieux expliquer ces résultats, il reste à comprendre la relation entre la microstructure de ionomère et les propriétés de transports, à travers des mesures de SAXS et SANS. Les modifications de la microstructure de la membrane induites par les différents prétraitements pourraient permettre de mieux comprendre l’impact des prétraitements sur les propriétés fonctionnelles de la membrane. Ces mesures pourraient éclaircir également les différences observées entre les deux lots de membranes.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l’impact des prétraitements des membranes sPEEK sur leurs propriétés physico-chimiques et sur leurs performances en PEMFC. Cette étude a été réalisée sur deux lots de membranes sPEEK Fumapem[®] E730 achetés chez Fumatech en 2019 et 2020.

Quatre prétraitements ont été appliqués sur les deux lots de membrane sPEEK : le premier consiste tout simplement à acidifier la membrane à 80°C, ensuite la rincer et puis la sécher. En plus de cette étape d’acidification, les trois autres prétraitements comprennent une étape de traitement hydrothermique d’une heure (comme recommandé par le fournisseur), ou de 72

heures (en se basant sur les résultats de la littérature [16]). Enfin, le quatrième protocole comprend une étape de traitement hydroalcoolique, puisqu'elle améliore la nanostructure de la membrane [5,25]. La sorption et l'auto-diffusion d'eau, la conductivité protonique ainsi que les performances en pile des différentes membranes ont été évaluées.

Les résultats montrent que les prétraitements des sPEEK ont des impacts significatifs sur leurs performances en pile, ainsi que sur les autres propriétés fonctionnelles : conductivité protonique, sorption et auto-diffusion de l'eau. Les meilleures performances ont été obtenues avec le *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* : une membrane sPEEK du lot 2020, qui a subi le *Prétraitement 4 : acidification-traitement hydroalcoolique-traitement hydrothermique*. Dans ce cas, les performances en pile ont même dépassé celles obtenues avec une membrane PFSA. En outre, ces membranes ont montré des coefficients d'auto-diffusion et des conductivités protoniques élevées. Toutefois, leurs isothermes de sorption d'eau sont légèrement inférieures à celles obtenues avec les autres membranes

Enfin les résultats obtenus dans ce chapitre doivent être complétés par un travail sur la durabilité de ces membranes prétraitées. Dans le chapitre suivant, nous présentons une étude sur la dégradation des membranes sPEEK par deux approches : *in-situ* et *ex-situ*. Les membranes utilisées sont celles du lot 2020 puisqu'elles possèdent les meilleures propriétés fonctionnelles. Une comparaison avec la dégradation de Nafion® est également présentée.

6. Références

- [1] M.-S. Jun, Y.-W. Choi, J.-D. Kim, Solvent casting effects of sulfonated poly(ether ether ketone) for Polymer electrolyte membrane fuel cell, *J. Membr. Sci.* 396 (2012) 32–37. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.008>.
- [2] D.M. Xing, B.L. Yi, F.Q. Liu, Y.Z. Fu, H.M. Zhang, Characterization of Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone)/Polytetrafluoroethylene Composite Membranes for Fuel Cell Applications, *Fuel Cells*. 5 (2005) 406–411. <https://doi.org/10.1002/fuce.200500089>.
- [3] M. Divona, Z. Ahmed, S. Bellitto, A. Lenci, E. Traversa, S. Licocchia, SPEEK-TiO₂ nanocomposite hybrid proton conductive membranes via in situ mixed sol–gel process, *J. Membr. Sci.* 296 (2007) 156–161. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.03.037>.
- [4] P.M. Legrand, A. Morin, V.H. Mareau, L. Gonon, Impact of gas stoichiometry on water management and fuel cell performance of a sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) membrane, *J. Power Sources*. 206 (2012) 161–170. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.102>.
- [5] N. Huynh, J.P.C. Fernandes, P.A. Bayle, M. Bardet, E. Espuche, J. Dillet, J.-C. Perrin, A. El Kaddouri, O. Lottin, V.H. Mareau, H. Mendil-Jakani, L. Gonon, Sol-gel route: An original strategy to chemically stabilize proton exchange membranes for fuel cell, *J. Power Sources*. 462 (2020) 228164. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228164>.
- [6] G. Gebel, Structure of Membranes for Fuel Cells: SANS and SAXS Analyses of Sulfonated PEEK Membranes and Solutions, *Macromolecules*. 46 (2013) 6057–6066. <https://doi.org/10.1021/ma400314c>.
- [7] K.D. Kreuer, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, *J. Membr. Sci.* 185 (2001) 29–39. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00632-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00632-3).
- [8] B. Yang, A. Manthiram, Comparison of the small angle X-ray scattering study of sulfonated poly(etheretherketone) and Nafion membranes for direct methanol fuel cells, *J. Power Sources*. 153 (2006) 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.185>.
- [9] G. Portale, A. Carbone, A. Martinelli, E. Passalacqua, Microstructure, state of water and proton conductivity of sulfonated poly(ether ether ketone), *Solid State Ion.* 252 (2013) 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.08.031>.
- [10] H. Mendil-Jakani, I. Zamanillo López, V.H. Mareau, L. Gonon, Optimization of hydrophilic/hydrophobic phase separation in sPEEK membranes by hydrothermal treatments, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 16013–16022. <https://doi.org/10.1039/C7CP00087A>.
- [11] H. Mendil-Jakani, I. Zamanillo Lopez, P.M. Legrand, V.H. Mareau, L. Gonon, A new interpretation of SAXS peaks in sulfonated poly(ether ether ketone) (sPEEK) membranes for fuel cells, *Phys Chem Chem Phys.* 16 (2014) 11243–11250. <https://doi.org/10.1039/C4CP00710G>.
- [12] G. Gebel, P. Aldebert, M. Pineri, Swelling study of perfluorosulphonated ionomer membranes, *Polymer*. 34 (1993) 333–339. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90086-P](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90086-P).
- [13] K.S. Santhosh Kumar, K.P. Vijayalakshmi, S. Sivanath, T. Jayalatha, S. Mohanty, M. Shaneeth, Interaction of nafion ionomers toward various solvents, *J. Appl. Polym. Sci.* 128 (2013) 3710–3719. <https://doi.org/10.1002/app.38421>.

- [14] D.J. Kim, B.-N. Lee, S.Y. Nam, Characterization of highly sulfonated PEEK based membrane for the fuel cell application, *Int. J. Hydrog. Energy*. 42 (2017) 23768–23775. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.082>.
- [15] M.-S. Jun, Y.-W. Choi, J.-D. Kim, Solvent casting effects of sulfonated poly(ether ether ketone) for Polymer electrolyte membrane fuel cell, *J. Membr. Sci.* 396 (2012) 32–37. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.008>.
- [16] H. Mendil-Jakani, I. Zamanillo López, V.H. Mareau, L. Gonon, Optimization of hydrophilic/hydrophobic phase separation in sPEEK membranes by hydrothermal treatments, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 16013–16022. <https://doi.org/10.1039/C7CP00087A>.
- [17] S. He, Y. Lin, H. Ma, H. Jia, X. Liu, J. Lin, Preparation of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) membrane using ethanol/water mixed solvent, *Mater. Lett.* 169 (2016) 69–72. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.099>.
- [18] X. Liu, S. He, S. Liu, H. Jia, L. Chen, B. Zhang, L. Zhang, J. Lin, The roles of solvent type and amount of residual solvent on determining the structure and performance of sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes, *J. Membr. Sci.* 523 (2017) 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.10.007>.
- [19] K. Talukdar, P. Gazdzicki, K.A. Friedrich, Comparative investigation into the performance and durability of long and short side chain ionomers in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *J. Power Sources*. 439 (2019) 227078. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227078>.
- [20] S. velan Venkatesan, C. Lim, S. Holdcroft, E. Kjeang, Progression in the Morphology of Fuel Cell Membranes upon Conjoint Chemical and Mechanical Degradation, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F637–F643. <https://doi.org/10.1149/2.0671607jes>.
- [21] M. Robert, A. El Kaddouri, M. Crouillere, J.-C. Perrin, L. Dubau, F. Dubelley, K. Mozet, M. Daoudi, J. Dillet, J.-Y. Morel, S. Leclerc, O. Lottin, A chemical-mechanical ex-situ aging of perfluorosulfonic-acid membranes for fuel cells: Impact on the structure and the functional properties, *J. Power Sources*. 520 (2022) 230911. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230911>.
- [22] M. Robert, A. El Kaddouri, J.-C. Perrin, K. Mozet, J. Dillet, J.-Y. Morel, O. Lottin, The Impact of Chemical-Mechanical Ex Situ Aging on PFSA Membranes for Fuel Cells, *Membranes*. 11 (2021) 366. <https://doi.org/10.3390/membranes11050366>.
- [23] L. Maldonado, J.-C. Perrin, J. Dillet, O. Lottin, Characterization of polymer electrolyte Nafion membranes: Influence of temperature, heat treatment and drying protocol on sorption and transport properties, *J. Membr. Sci.* 389 (2012) 43–56. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.10.014>.
- [24] K.-D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4637–4678. <https://doi.org/10.1021/cr020715f>.
- [25] C.A. Kawaguti, K. Dahmouche, A. de S. Gomes, Nanostructure and properties of proton-conducting sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) and zirconia-SPEEK hybrid membranes for direct alcohol fuel cells: effect of the nature of swelling solvent and incorporation of heteropolyacid: Proton-conducting SPEEK and zirconia-SPEEK membranes, *Polym. Int.* 61 (2012) 82–92. <https://doi.org/10.1002/pi.3151>.

- [26] M. Robert, A.E. Kaddouri, J.-C. Perrin, S. Leclerc, O. Lottin, Towards a NMR-Based Method for Characterizing the Degradation of Nafion XL Membranes for PEMFC, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3209–F3216. <https://doi.org/10.1149/2.0231806jes>.
- [27] M. Robert, A. El Kaddouri, J.-C. Perrin, J. Raya, O. Lottin, Time-resolved monitoring of composite NafionTM XL membrane degradation induced by Fenton's reaction, *J. Membr. Sci.* 621 (2021) 118977. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118977>.
- [28] M. Robert, Impact of degradation and aging on properties of PFSA membranes for fuel cells, Université de Lorraine, 2021. <http://www.theses.fr/2021LORR0004>.
- [29] J.-C. Perrin, Etude expérimentale multi-échelles de la dynamique de l'eau dans les membranes ionomères utilisées en pile à combustible, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2006.

Chapitre IV - Impact des prétraitements sur la durabilité des membranes sPEEK

Table de matière

Chapitre IV - Impact des prétraitements sur la durabilité des membranes sPEEK.....	135
1. Introduction.....	136
2. Matériels et méthodes	136
2.1. Dégradation chimique <i>ex-situ</i>	136
2.2. Dégradation <i>in-situ</i>	138
2.2.1. Test de dégradation accélérée	138
2.2.2. Test et conditions de fonctionnement en pile	140
3. Résultats.....	142
3.1. Dégradation chimique <i>ex-situ</i>	142
3.1.1. Aspect macroscopique.....	142
3.1.2. Quantification de la dégradation des membranes.....	144
3.1.3. Évolution de la structure chimique.....	145
3.1.3.1. Spectre infrarouge	145
3.1.3.2. Capacité d'échange ionique	146
3.1.3.3. Résumé.....	147
3.2. Dégradation <i>in-situ</i>	147
3.2.1. Impact des prétraitements.....	147
3.2.1.2. Résumé.....	153
3.2.2. Impact de la surcouche de Nafion®	153
4. Discussion	156
4.1. Impact des prétraitements sur la durabilité des sPEEK	156
4.2. Impact de la surcouche de Nafion®	158
4.2.1. Dégradation de la membrane.....	158
4.2.2. Fonctionnement des électrodes	158
5. Conclusion	160
6. Références.....	162

1. Introduction

Dans le Chapitre III nous avons mis en évidence l'impact des prétraitements sur les propriétés fonctionnelles des membranes sPEEK ainsi que sur leurs performances en pile. Cette étude a été réalisée en appliquant quatre prétraitements – détaillés dans le Chapitre III § 2.1 – sur deux lots de membranes sPEEK Fumapem® E730, achetés chez Fumatech en 2019 (*sPEEK 2019*) et en 2020 (*sPEEK 2020*). Les résultats ont montré une amélioration significative des performances en pile avec l'application d'un traitement hydrothermique d'une heure ou de 72 heures – en plus de l'acidification –. En outre, l'ajout d'un traitement hydroalcoolique à ces différentes étapes augmente davantage les performances en pile.

Pour répondre aux critères d'utilisation de la membrane dans des applications réelles (par exemple : voiture, bus, camion...), en plus de bonnes performances, celle-ci devra avoir une stabilité chimique et mécanique satisfaisante. C'est pour cela qu'une étude de l'influence des prétraitements sur la durabilité des membranes a été menée. Uniquement les membranes du lot de 2020 (*sPEEK 2020*) ont été utilisées, puisqu'elles donnent les meilleures performances en pile. À cet égard, deux approches de vieillissement ont été appliquées :

- ◇ Une approche *ex-situ*, dégradation chimique seule, qui consiste à plonger la membrane dans un environnement radicalaire mimant celui présent en pile : une solution d'eau oxygénée à 80°C. Cette méthode a été appliquée sur les *sPEEK 2020* : *sPEEK 2020 Acd*, *sPEEK 2020 Acd-HT 1h* et *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* (c.f. Chapitre III). Ensuite, la dégradation chimique de la membrane est évaluée à travers plusieurs indicateurs tels que :
 - La quantification des produits de dégradation élués dans la solution dégradante, par spectroscopie ultraviolet-visible.
 - L'analyse de l'évolution de la structure chimique de la membrane grâce à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier utilisée en mode réflectance totale atténuée (ATR) qui permettra d'aller estimer l'évolution de la capacité d'échange ionique (CEI) des membranes.
- ◇ Une approche *in-situ*, qui consiste à appliquer un test de dégradation accélérée en pile, en combinant les sollicitations chimiques appliquées à l'OCV et les stress mécaniques durant le cyclage en humidité relative (c.f. § 2.2.1). Le suivi de la dégradation de l'assemblage membrane-électrodes est réalisé grâce aux différentes techniques de caractérisation électrochimiques détaillées dans le Chapitre II.

Dans les deux cas, une comparaison avec une membrane de type PFSA a été réalisée. Dans ce chapitre nous avons choisi comme référence le NR211, d'épaisseur initiale 25,4 µm [1].

2. Matériels et méthodes

2.1. Dégradation chimique *ex-situ*

Étant donné que le sPEEK est connu pour avoir une faible stabilité chimique [2,3], une étude préliminaire a été menée – avant d'aborder la dégradation accélérée en pile – afin d'évaluer

l'impact des prétraitements sur la stabilité chimique des membranes sPEEK. À cette fin, une approche *ex-situ* a été utilisée qui permet d'appliquer des sollicitations chimiques seules sans être dans un environnement complexe comme en pile : membrane entourée par les GDE, formation du peroxyde d'hydrogène qu'on ne peut contrôler...etc.

La dégradation chimique accélérée est réalisée en mettant les membranes dans un environnement radicalaire mimant celui présent lors du fonctionnement de la pile, mais de manière plus accentuée [4–6]. Le protocole de dégradation *ex-situ* le plus connu dans le cas des membranes PFSA est la réaction de Fenton [7] ; elle consiste à mettre la membrane dans une solution contenant du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et des ions ferreux (Fe^{2+}), pour produire des radicaux hydroxyles (HO^\bullet) et hydroperoxyde (HOO^\bullet). Ces radicaux vont attaquer ensuite la structure chimique de la membrane.

Cependant, ce test est considéré comme trop sévère pour les membranes sPEEK. Pour cette raison, Carine Perrot [2] a développé un protocole qui se base sur la formation de radicaux à partir d'une solution d'eau oxygénée par voie thermique plus adaptée [2,8,9].

En se basant sur les travaux cités précédemment [2,8,9], et ceux de nos partenaires au laboratoire SYMMES dans le cadre du projet ANR Multistable (plus de détails sont donnés dans le Chapitre V), et la thèse de Claire Tougne [10], nous avons utilisé le protocole de dégradation suivant :

Les membranes préalablement prétraitées, séchées et pesées sont plongées dans des solutions de H_2O_2 de concentrations allant de 0 % vol¹ (eau) à 3 % vol : le tout est mis dans des flacons à base de copolymère polypropylène (PPCO) qui résistent à des températures allant jusqu'à 121°C. Les concentrations sont choisies de manière à avoir un environnement chimique agressif permettant d'accélérer la dégradation de la membrane [4–6]. Afin de pouvoir comparer la stabilité chimique des membranes, les tests ont été réalisés dans les mêmes conditions : le volume des solutions est calculé à partir de la masse sèche des membranes, 2 mL de solution par mg de membrane, la durée de dégradation est fixée à 24 heures et la température est égale à 80°C.

Après l'application de ce processus, les membranes sont séchées pendant 18 heures à 100°C et caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, en mode réflectance totale atténuée (c.f. Chapitre II). À partir du spectre infrarouge, on a pu évaluer la capacité d'échange ionique des différentes membranes avant et après dégradation, c.f. § 3.1.3. La solution de H_2O_2 est également récupérée et analysée par spectroscopie ultraviolet-visible afin de détecter la présence ou non de produits de dégradation.

Il est à noter que les membranes Nafion® ont été activées avant utilisation. Cette activation permet d'éliminer toutes les impuretés organiques et d'assurer une substitution complète des sites actifs. Pour ce faire, nous avons appliqué le protocole détaillé dans les travaux de thèse de Mylène Robert [1]. Il est résumé en huit étapes :

¹ Pourcentage volumique.

- ◇ Ébullition des membranes dans une solution d'eau oxygénée à 3 % en masse, pendant une heure.
- ◇ Rinçage avec de l'eau déionisée.
- ◇ Trempage dans l'acide nitrique (10 mol/L) à température ambiante, pendant 30 minutes.
- ◇ Rinçage avec de l'eau déionisée.
- ◇ Ébullition dans l'eau déionisée pendant une heure.
- ◇ Ébullition dans l'acide sulfurique (1 mol/L) pendant une heure.
- ◇ Ébullition dans l'eau déionisée pendant une heure.
- ◇ Séchage dans l'étuve pendant 24 heures à 60°C.

Il est à noter que cette étude *ex-situ* menée au sein du laboratoire a été réalisée en très grande partie dans le cadre du stage de fin d'étude de Guillaume Etienne.

2.2. Dégradation *in-situ*

2.2.1. Test de dégradation accélérée

Si la dégradation chimique *ex-situ* permet d'avoir une information ciblée sur la tenue chimique des membranes, les conclusions qu'on en tire sont à prendre avec précautions lorsqu'elles sont interprétées du point de vue du fonctionnement en pile. En effet, cette approche ne prend en considération que la formation du peroxyde d'hydrogène – et donc de radicaux – qui est principalement produit à cause du passage des gaz à travers la membrane. Ainsi, la dégradation chimique en pile est dépendante de la perméabilité aux gaz de la membrane. Cependant, il a été montré que les membranes sPEEK se caractérisent par une faible perméabilité aux gaz [11–13]. Par exemple, A. Sethuraman et al. [14] indiquent que même si les membranes polyaromatiques se dégradent plus rapidement que les membranes PFSA suite à l'application de sollicitations chimiques *ex-situ*, elles peuvent faire preuve d'une durabilité plus élevée *in-situ*, à l'OCV et lors de cyclages en potentiel. Les auteurs expliquent ces résultats par la faible perméabilité au gaz des membranes polyaromatiques par rapport à celle du Nafion®. On suspecte ainsi un comportement similaire des membranes sPEEK.

L'évaluation de la dégradation par une approche *in-situ* nécessite la répétition de deux types de sollicitation :

- ◇ Chimiques : générées à travers des séquences d'OCV.
- ◇ Mécaniques : créées par les cyclages en humidité relative qui induisent des gonflement-dégonflement de la membrane.

Ces deux séquences visent à reproduire aussi bien que possible les sollicitations subies par les membranes dans les conditions réelles de fonctionnement des PEMFC. D'autre part, le test de vieillissement accéléré doit dégrader la membrane suffisamment vite pour permettre la réalisation de tests de répétabilité et que l'on puisse disposer de suffisamment de temps pour analyser la durabilité des différentes membranes.

À cet égard, dans un premier temps, nous avons réalisé une étape d'optimisation des tests de vieillissement (cette étude n'est pas présentée dans ce manuscrit) en utilisant une membrane sPEEK de référence (*sPEEK Blanc TTU-HTU*, voir Chapitre V), et en partant du protocole de dégradation *in-situ* présenté dans les travaux de Touhami et al. [15,16], légèrement modifié pour accentuer la dégradation de la membrane.

Le principe de base de ce test de vieillissement accéléré consiste à alimenter la cellule avec des gaz à relativement faible humidité relative (50 %), à débit constant. Le débit est fixé de manière à avoir une stœchiométrie de 1,5 côté hydrogène et oxygène à fort courant, de manière à bien hydrater l'assemblage membrane-électrodes. À faible courant et à l'OCV, les débits de gaz sont maintenus constants, ce qui contribue à la déshydratation de la membrane [17].

Au cours de ces tests préliminaires, nous avons ajusté plusieurs paramètres :

- ◇ La durée de l'OCV (55 % de la durée totale du cycle) et la température de fonctionnement (80°C) ont été augmentées pour exacerber les stress chimiques.
- ◇ Les densités de courant minimum et maximum ont été adaptées pour obtenir un cyclage en potentiel (entre 0,5-0,53 V environ et l'OCV), qui soit représentatif des sollicitations réelles et puisse engendrer des dégradations. Ceci implique que les densités de courant ne seront pas exactement les mêmes pour différentes membranes testées si ces membranes ont des performances différentes.

Il faut noter que le cyclage en potentiel n'a normalement pas d'impact direct sur le vieillissement des membranes : il devrait plutôt se traduire par une dégradation des électrodes, et notamment de la cathode. Cependant, on a pu constater lors de travaux précédents [15,16] qu'une dégradation des électrodes pouvait se traduire à terme par un vieillissement de la membrane.

À l'issue de cette pré étude, nous avons défini un protocole illustré sur la **Figure IV.1**. Celui-ci est composé de deux séquences :

- ***Cyclage en potentiel et hydratation de la membrane***

Cette séquence est composée du motif élémentaire suivant :

- Trois secondes à une densité de courant élevée, qui correspond à une tension à peu près égale à 0,5-0,53 V. Cette densité de courant est déterminée à partir de la courbe de polarisation mesurée à l'état initial ; elle varie d'une membrane à une autre.
- Deux secondes à l'OCV.

Ce motif est répété 9 fois (45 secondes) et cette séquence contribue à l'hydratation de la membrane qui s'humidifie à forte densité de courant car la quantité d'eau créée est importante. On considère que le changement d'hydratation moyen de la membrane à l'OCV n'est pas significatif pendant deux secondes et le temps passé à courant élevé est plus long que celui à l'OCV.

Néanmoins, le temps passé à l'OCV contribue également à la dégradation chimique de la membrane : 18 secondes au total pendant cette première séquence.

• **OCV et déshydratation de la membrane**

Cette séquence consiste simplement à rester à l’OCV pendant 15 secondes. Elle contribue d’un coté à l’assèchement de la membrane car les débits de gaz relativement secs sont très élevés (ils dépendent du courant maximum imposé, comme mentionné précédemment), et d’un autre coté à la dégradation chimique de la membrane.

L’alternance de ces deux séquences doit permettre d’accélérer les dégradations mécanique et chimique de la membrane. Il faut noter que les membranes sPEEK ont une cinétique d’hydratation/déshydratation très lente (c.f. Chapitre III), et surtout beaucoup plus lente que celle des membranes PFSA. Cela signifie que la déshydratation subie par une membrane sPEEK pendant 18 secondes à l’OCV sera moins importante que celle subie par une membrane PFSA : les stress subis ne sont certainement pas strictement identiques dans les deux cas. Cependant, il convient de noter que la déshydratation des membranes sPEEK à l’OCV est réelle, comme l’atteste la chute temporaire de la tension de la cellule lorsque la séquence à fort courant recommence.

Ce protocole doit être appliqué pendant quelques dizaines, voire quelques centaines d’heures pour avoir un impact significatif sur l’état des membranes.

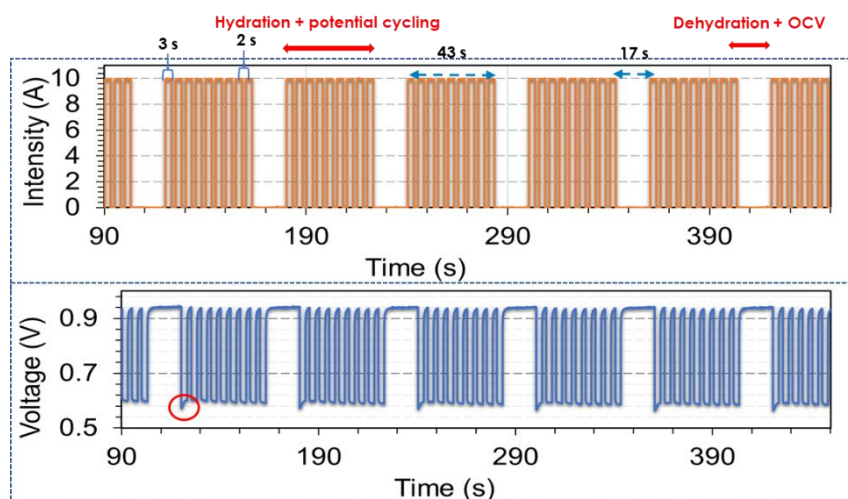


Figure IV.1 : Profils de courant et de tension durant plusieurs cycles de test de dégradation accélérée, chaque cycle est constitué d’une phase d’hydratation (alternance entre 3 secondes à haut courant et 2 secondes à l’OCV) et une étape de 17 secondes à l’OCV. La durée totale d’un cycle est égale à 60 secondes.

2.2.2. Test et conditions de fonctionnement en pile

Pour rappel (c.f. Chapitre II) les assemblages membranes-électrodes dans le cas des membranes sPEEK et Nafion® NR211 sont réalisés selon les protocoles décrits ci-dessous :

- ◇ Dans le cas des membranes sPEEK, pressage à chaud à 135°C, sous 6,9 MPa (pour une surface spécifique de 6,6514 cm² et une pression de 4600 N), pendant 3 minutes 30 secondes.

- ◇ Pour les Nafion® NR211, on presse l'ensemble membrane et les GDE sous 4,5 MPa (pour une surface spécifique de 6,6514 cm² et une pression de 3000 N) pendant 3 minutes 30 secondes à 135°C.

Les GDE utilisés sont fournies par Hyplat et fabriquées à partir de GDL Sigracet 28 BC, chargée de 0,3 mg_{Pt}/cm², avec une surcouche de Nafion® de 0,3 mg/cm² appliquée par le fabricant – sauf indication contraire – (c.f. Chapitre II).

Les résultats en pile présentés dans ce chapitre sont obtenus en appliquant le test décrit sur la **Figure IV.2** :

- ◇ Conditionnement de l'assemblage membrane-électrodes.
- ◇ Mesure d'une courbe de polarisation pour voir les performances globales de l'assemblage membrane-électrodes après le conditionnement.
- ◇ Deux caractérisations sont réalisées afin de vérifier la répétabilité des performances initiales ; on représente uniquement les résultats obtenus avec la deuxième série (performances à t = 0 heure). Cette série de caractérisations englobe les mesures des courbes de polarisation, de spectroscopie d'impédance, de voltampérométrie cyclique, et du courant de perméation d'hydrogène à l'anode et à la cathode.
- ◇ Application du test de dégradation accélérée décrit ci-dessus pendant 24 heures.
- ◇ Caractérisations de l'assemblage membrane-électrodes pour suivre l'évolution de son état. C'est essentiellement l'augmentation du courant de perméation d'hydrogène qui nous permet d'observer la dégradation des membranes, ainsi (mais dans une moindre mesure) que la baisse de tension à l'OCV.

La condition d'arrêt de test est fixée à une perméation de l'hydrogène à travers la membrane supérieure à 50 mA/cm². Cette valeur correspond sans aucun doute à une dégradation avancée de la membrane [17,18], au point de se traduire en général par un effondrement des performances de la cellule.

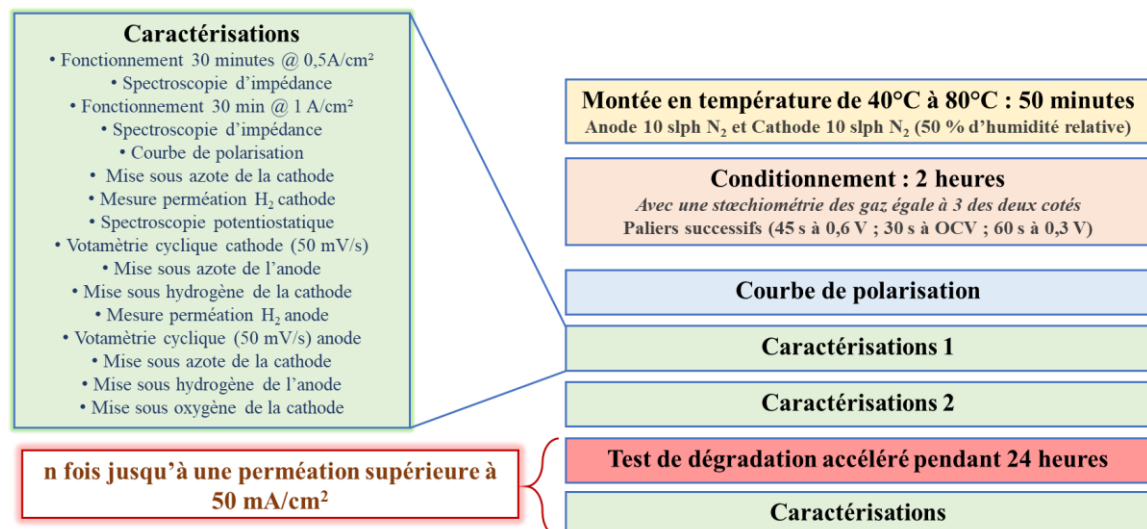


Figure IV.2 : Test de fonctionnement en pile appliqué.

3. Résultats

3.1. Dégradation chimique *ex-situ*

Comme mentionné précédemment, nous avons ciblé une gamme de concentrations en eau oxygénée allant de 0 % à 3 % en volume, afin d'évaluer la résistance des membranes sPEEK 2020 prétraitées : sPEEK 2020 Acd, sPEEK 2020 Acd-HT 1h et sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h face aux stress chimiques accélérés. De plus, nous avons comparé ces résultats avec ceux des membranes Nafion[®] NR211 activées (c.f. § 2.1), qui ont subies les mêmes sollicitations.

Dans un premier temps, une analyse des échantillons à l'œil nu a été réalisée pour qualifier l'aspect de la membrane : intacte, fragmentée, dissoute. Dans un second temps, les membranes sont récupérées – quand possible – séchées et analysées par spectroscopie infrarouge, tandis que les solutions sont analysées par spectroscopie ultraviolet-visible (uniquement dans le cas de sPEEK).

3.1.1. Aspect macroscopique

L'observation de l'aspect macroscopique des membranes – notamment pour certaines sPEEK – montre des variations significatives voire considérables.

C'est pour cela qu'une fois les 24 heures de dégradation passées, les membranes sont prises en photos comme illustré sur la **Figure IV.3**. Dans le cas des membranes sPEEK 2020 Acd-HT 1h et sPEEK 2020 Acd, les échantillons commencent à se fragmenter à partir de 0,1 % vol en eau oxygénée. Les membranes sont totalement dissoutes à partir de 1 % vol en eau oxygénée. Quant à la membrane sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h, elle garde un aspect intact jusqu'à 0,2 % vol en eau oxygénée ; elle ne commence à se fragmenter qu'à partir de 1 % vol.

Comme attendu, la membrane Nafion[®] NR211 reste toujours intacte sur l'ensemble de la gamme de concentration testée. Ce résultat est peu surprenant compte tenu des résultats obtenus dans le cadre de la thèse de Mylène Robert [1,19,20] qui a mis en évidence que l'aspect macroscopique de la membrane NR211 reste intact pour une dégradation Fenton avec 3 % vol d'eau oxygénée, et ça indépendamment de la concentration en Fe²⁺.

À partir de ces résultats, on peut conclure que le prétraitement des membranes sPEEK a un impact non négligeable sur leur stabilité chimique ; l'application d'un traitement hydrothermique suivi d'un traitement hydroalcoolique améliore la stabilité chimique de la membrane. Toutefois, cette stabilité reste toujours inférieure à celle du Nafion[®] NR211 pour les concentrations supérieures (ou égales) à 0,1 % en eau oxygénée.

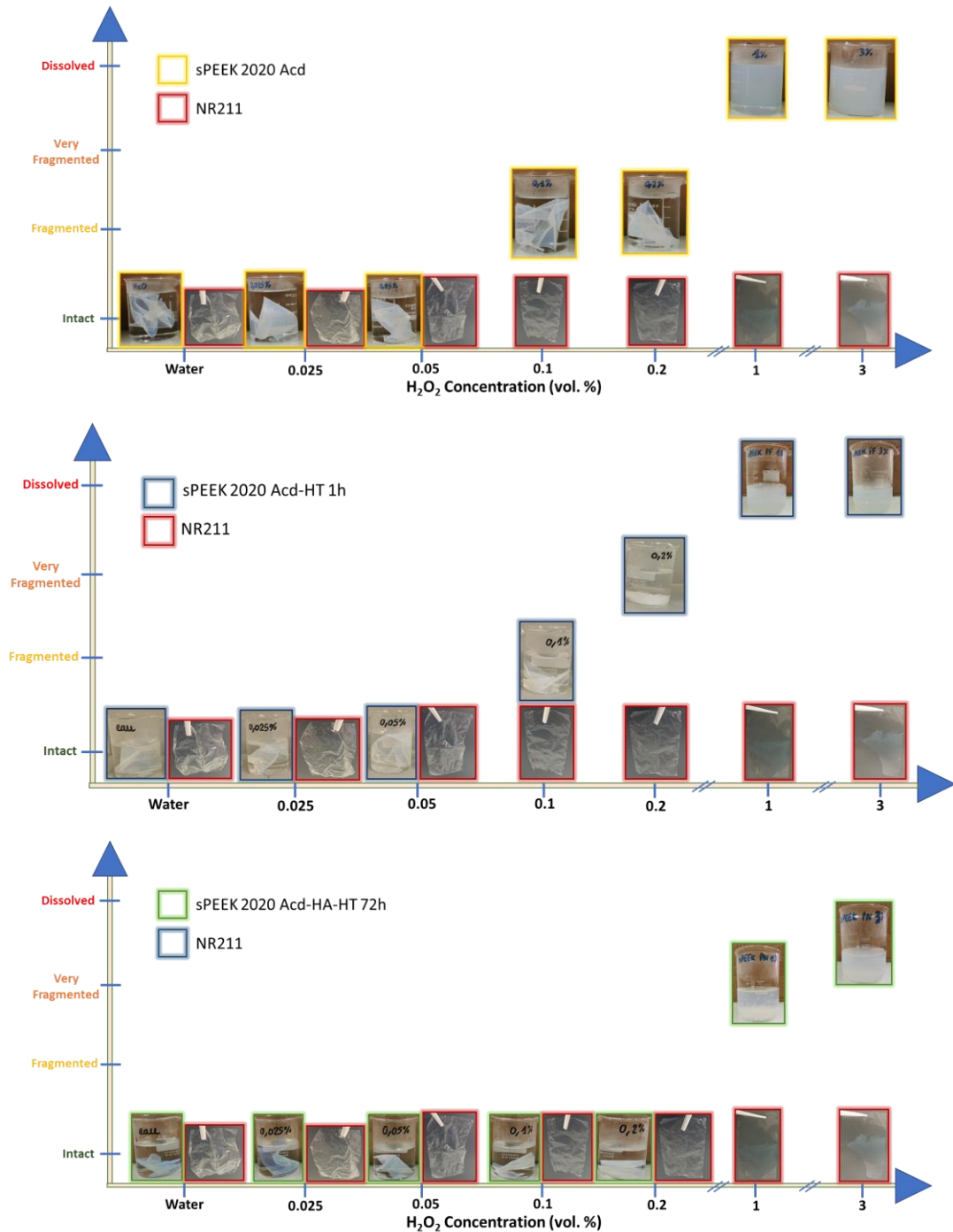


Figure IV.3 : Comparaison qualitative de l’aspect macroscopique des membranes sPEEK 2020 et NR211 après dégradation dans l’eau oxygénée pendant 24 heures à 80°C (Haut) sPEEK 2020 Acd vs Nafion® NR211 (Milieu) sPEEK 2020 Acd-HT 1h vs Nafion® NR211 (Bas) sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h vs Nafion® NR211.

Il faut noter que les mesures des solutions dégradantes par spectroscopie ultraviolet-visible ainsi que le calcul de la capacité d’échange ionique ont été réalisées uniquement dans le cas des membranes sPEEK. La caractérisation des produits de dégradation des membranes Nafion® a été réalisée par la méthode ISE (ion-selective electrode) pour quantifier les ions fluorures : principal produit de dégradation des membranes Nafion® comme détaillé dans les travaux de

thèse de Mylène Robert [1]. Toutefois, il a été évalué que pour les concentrations inférieures à 1 % en eau oxygénée rien n'a été détecté, la quantité d'ions est dans la limite de détection de l'appareil. Pour les solutions d'eau oxygénée les plus concentrées – 3 % en eau oxygénée – on détecte une très faible concentration d'ion fluorure : 0,13 mg/L, ce qui met en évidence une très faible dégradation de la membrane Nafion®.

3.1.2. Quantification de la dégradation des membranes

Comme vu dans le Chapitre II § 3.3.3, les produits de dégradation aromatiques des membranes sPEEK élués dans la solution dégradante peuvent être détectés par spectroscopie ultraviolet-visible à une longueur d'onde de 295 nm. Ces produits ont été mis en évidence dans les travaux de thèse de Carine Perrot [2,21].

L'absorbance de ces espèces chimiques déterminée à partir des spectres permet de quantifier d'une manière indirecte la dégradation des membranes sPEEK, puisque l'absorbance est directement liée à la concentration d'après la loi de Beer-Lambert (c.f. Chapitre II § 3.3.3).

Pour rappel, toutes les solutions ont été diluées de façon à obtenir une absorbance maximale inférieure à 1. Les absorbances obtenues ont été ensuite multipliées par le facteur de dilution afin de pouvoir comparer la dégradation des différents échantillons.

Ainsi, pour chaque échantillon de sPEEK, on a pu tracer la variation de l'absorbance pour la longueur d'onde de 295nm en fonction de la concentration en eau oxygénée (c.f **Figure IV.4**).

Notons que des tests de répétabilité ont été réalisés : deux échantillons pour chaque prétraitement, sauf dans le cas du *sPEEK 2020 Acd* pour lequel nous avons observé des instabilités de fonctionnement en pile au cours du test de dégradation accélérée.

Les résultats montrent que l'absorbance augmente en fonction de la concentration de la solution dégradante (c.f **Figure IV.4**). On remarque également que l'absorbance des produits de dégradation est nettement plus faible dans le cas des membranes *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* que dans celui des *sPEEK 2020 Acd* et *sPEEK 2020 Acd-HT 1h*. Ceci est particulièrement vrai à basse concentration en eau oxygénée. En outre, on observe que le *sPEEK 2020 Acd-HT 1h* se dégrade tout autant que le *sPEEK 2020 Acd*, bien qu'elle ait subi une étape hydrothermique en plus (c.f Chapitre III).

Cela confirme les conclusions tirées à partir des observations macroscopiques après la dégradation chimique *ex-situ* (c.f. § 3.1.1) : l'application d'un traitement hydroalcoolique suivi d'un traitement hydrothermique – en plus de l'acidification améliore la stabilité chimique des membranes sPEEK.

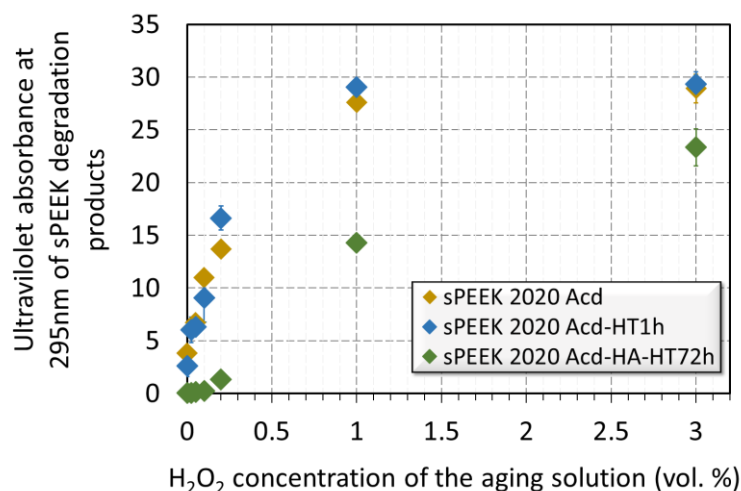


Figure IV.4 : Absorbances maximales de la bande à 295 nm caractéristique des produits de dégradation des membranes sPEEK élués dans les eaux de vieillissement en fonction de la concentration en eau oxygénée. Chaque point de mesure est la moyenne des résultats de deux échantillons sauf dans le cas de *sPEEK 2020 Acd*.

Ainsi, les analyses par spectroscopie ultraviolet-visible ont confirmé la sensibilité des membranes sPEEK aux attaques radicalaires, mais elles ont montré également que cette dégradation peut être influencée par certains prétraitements.

3.1.3. Évolution de la structure chimique

3.1.3.1. Spectre infrarouge

Les spectres infrarouges mesurés en mode réflectance totale atténuée ont été enregistrés pour chaque échantillon, avant et après dégradation chimique, afin de détecter les possibles changements de structure de la membrane. Ces modifications de structure, si elles touchent l'unité de répétition de l'ionomère, sont souvent à l'origine de l'apparition et/ou la disparition de bandes ainsi que de la variation de l'intensité de certaines bandes.

Notons que dans le cas du sPEEK, les spectres sont normalisés par rapport à la bande située à 1218 cm⁻¹. Celle-ci correspond à la liaison éther C-O-C, qui est considérée résistante aux attaques radicalaires pendant le fonctionnement en pile [22]. Pour les membranes Nafion® NR211, les spectres sont normalisés par rapport à la bande la plus intense située à 1144 cm⁻¹ qui correspond à la liaisons -CF₂ [1].

La **Figure IV.5** montre le spectre infrarouge des membranes *sPEEK 2020 Acd* (Haut-Gauche) *sPEEK 2020 Acd-HT 1h* (Haut-Milieu), *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* (Haut-Droite) et Nafion® NR211 (Bas-Gauche), mesurés avant (référence) et après application des stress chimiques *ex-situ*. Dans le cas des *sPEEK 2020 Acd* et *sPEEK 2020 Acd-HT 1h*, on observe de nombreuses variations au niveau de la position ainsi que de l'intensité de certaines bandes, ce qui suggère des changements dans le motif de répétition de l'ionomère. Cependant, la **Figure IV.5** (*sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h*, Haut-Droite) montre que l'application d'un traitement hydroalcoolique suivi d'un traitement hydrothermique pourrait améliorer la stabilité chimique de la membrane, puisque les spectres avant et après application de stress chimiques sont

similaires. Quant au Nafion® NR211, et en cohérence avec les résultats de Mylène Robert [1], les spectres infrarouge avant et après dégradation sont identiques.

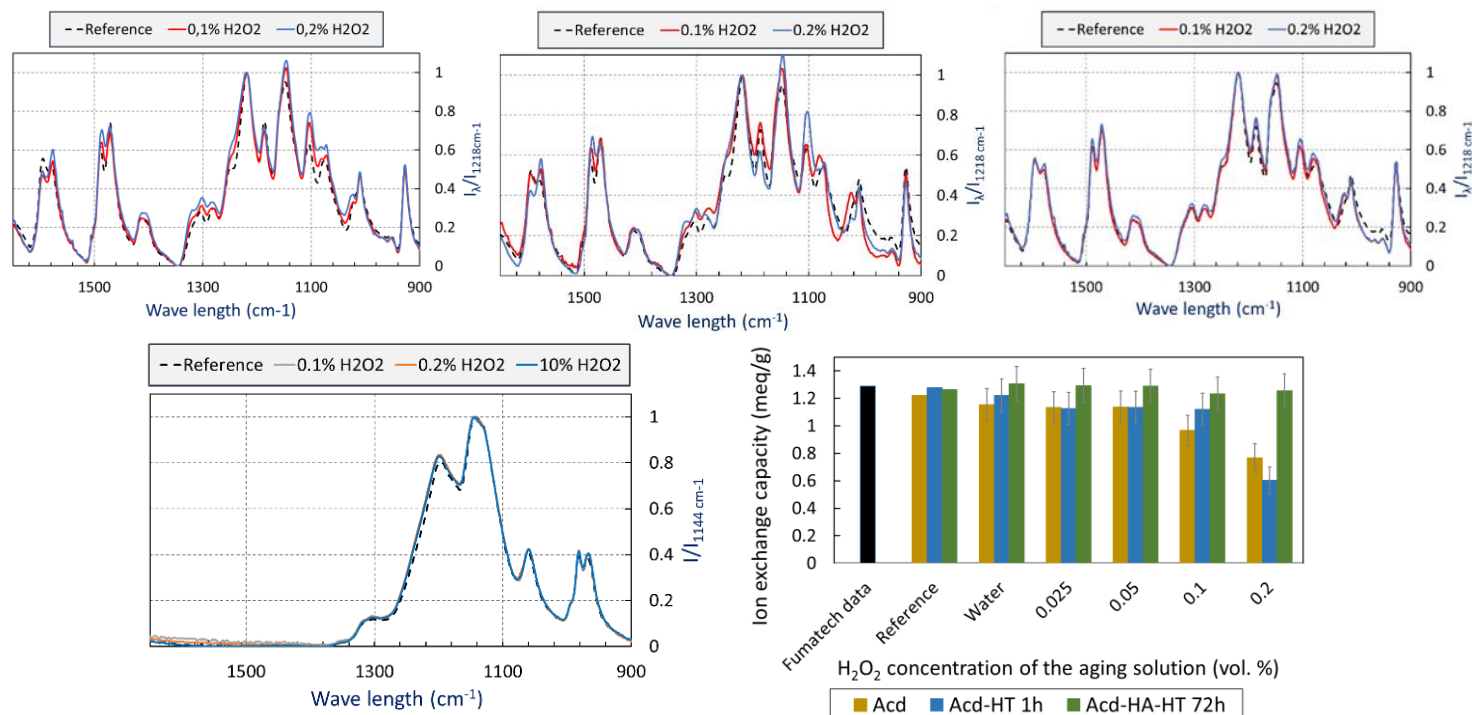


Figure IV.5 : Évolution des spectres mesurés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en utilisant le mode de réflectance totale atténuée en fonction de la concentration en eau oxygénée (Haut-Gauche) *sPEEK 2020 Acd*, (Haut-Milieu) *sPEEK 2020 Acd-HT 1h*, (Haut-Droite) *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h*, (Bas-Gauche) Nafion® NR211. Variation de la capacité d'échange ionique des échantillons étudiés en fonction de la concentration en eau oxygénée, déterminée par spectroscopie infrarouge (Bas-Droite). Les valeurs de la capacité d'échange ionique calculées par spectroscopie infrarouge correspondent à la moyenne de 2 échantillons pour chaque prétraitement, sauf dans le cas du *sPEEK 2020 Acd*.

3.1.3.2. Capacité d'échange ionique

Enfin, pour aller plus loin, nous nous sommes basés sur les travaux de Al Lafi [23] pour évaluer le degré de sulfonation (et donc la capacité d'échange ionique) grâce aux spectres infrarouge. En effet, l'auteur a étudié l'impact de la sulfonation des membranes sPEEK sur leur spectre infrarouge et a mis en évidence/corrélé la variation de l'intensité de la bande à 1490 cm^{-1} , qui correspond à la liaison C=C aromatique, avec le degré de sulfonation du sPEEK. Il a réussi à établir une relation entre le degré de sulfonation et l'absorbance maximale de la bande à 1490 cm^{-1} :

$$DS = \frac{(a \pm b) - A_{1490}}{(c \pm d)} \times 100 \quad 3.1$$

Où a, b, c et d sont des constantes : $a = 1,84$, $b = 0,04$, $c = 0,0180$, $d = 0,0006$. A_{1490} représente l'intensité de la bande à 1490 cm^{-1} normalisée par rapport à la bande 1600 cm^{-1} .

À noter que le degré de sulfonation représente le rapport entre le nombre de moles d'unités de répétition sulfonées et le nombre de moles d'unités de répétition initiales du PEEK [24].

Pour mieux suivre la dégradation du sPEEK, il est préférable de calculer la capacité d'échange ionique (IEC). Celle-ci correspond à la quantité molaire de fonctions sulfoniques par gramme de polymère sec, et s'exprime en meq.g^{-1} . Ce paramètre est directement lié à la conductivité protonique de la membrane, et ainsi aux performances en pile.

C'est pour cela que nous avons appliqué la formule ci-dessous pour calculer la capacité d'échange ionique à partir du degré de sulfonation [24] :

$$\text{IEC} = \frac{1000 \times DS}{M_{\text{PEEK}} + (M_{\text{PEEK-SO}_3\text{H}} - M_{\text{PEEK}}) \times DS} \quad 3.2$$

Où $M_{\text{PEEK}} = 288 \text{ g/mol}$ et $M_{\text{PEEK-SO}_3\text{H}} = 368 \text{ g/mol}$

La **Figure IV.5** (Bas-Droite) montre l'évolution de la capacité d'échange ionique en fonction de la concentration en eau oxygénée pour chaque échantillon étudié. Dans un premier temps, on observe que dans le cas du *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h*, la capacité d'échange ionique reste stable dans la gamme de concentration en eau oxygénée étudiée. Cependant, dans le cas des *sPEEK 2020 Acd* et *sPEEK 2020 Acd-HT 1h*, elle diminue d'environ 20 % entre 0 % vol (eau) et 0,1 % vol en eau oxygénée, puis d'environ 50 % à 0,2 % vol.

Pour confirmer ces résultats de la variation de la capacité d'échange ionique en fonction de la concentration en eau oxygénée pour chaque échantillon, des mesures par titration seront réalisées.

3.1.3.3. Résumé

Pour conclure, cette section a montré l'impact des prétraitements des membranes sPEEK sur leur stabilité chimique, en appliquant un protocole de dégradation chimique accélérée et à travers plusieurs analyses : macroscopique, spectroscopies ultraviolet-visible et infrarouge. Les résultats ont montré le rôle du traitement hydroalcoolique et du traitement hydrothermique – appliqués en plus de l'acidification – sur la stabilité chimique des membranes sPEEK. Cependant, bien que la stabilité chimique des membranes sPEEK soit améliorée, elle reste toujours inférieure à celle des échantillons Nafion® NR211 de référence.

Cette approche *ex-situ* a permis ainsi d'avoir un premier aperçu de l'impact des prétraitements sur la stabilité chimique des membranes sPEEK. Ce travail est complété par une étude de dégradation accélérée *in-situ* qui combine à la fois les contraintes chimiques et mécaniques. Ce qui permet de se rapprocher des conditions de fonctionnement réelles.

Les résultats de cette étude *in-situ* sont présentés dans la section suivante.

3.2. Dégradation *in-situ*

3.2.1. Impact des prétraitements

Comme détaillé dans la section 2.2, en plus des tests de dégradation *ex-situ*, la durabilité des membranes sPEEK a été évaluée via une approche *in-situ* en appliquant un test de dégradation accélérée qui génère à la fois des contraintes chimiques et mécaniques. Celui-ci a été optimisé pour qu'il soit le plus représentatif possible des conditions de fonctionnement réelles.

Nous avons appliqué ce protocole sur les mêmes membranes utilisées dans l'étude *ex-situ* : *sPEEK 2020 Acd*, *sPEEK 2020 Acd-HT 1h* et *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h*. Les membranes Nafion® NR211 ont été testées également pour comparaison.

Pour chaque type de membrane, plusieurs essais ont été réalisés afin de vérifier la répétabilité des résultats :

- ◇ *sPEEK 2020 Acd* : 5 tests.
- ◇ *sPEEK 2020 Acd-HT 1h* : 3 tests.
- ◇ *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* : 2 tests.
- ◇ Nafion® NR211 assemblée avec des GDE avec une surcouche de Nafion® : 2 tests.

Il est intéressant de noter que dans le cas de certains échantillons, nous avons observé des instabilités de fonctionnement pendant les tests de dégradation accélérée. Comme l'illustre la **Figure IV.6**, ces instabilités se traduisent par des cyclages en tensions entre 0,1-0,3 V et l'OCV au lieu de 0,5-0,53 V et l'OCV. Ces perturbations ont été observées en particulier avec les *sPEEK 2020 Acd*. En effet, dans le cas de ce prétraitement, nous avons réalisé 5 tests de répétabilité avec des différents échantillons, et nous avons remarqué la présence de cette inhomogénéité de fonctionnement dans la majorité d'entre eux (3 tests). Ce phénomène pourrait provenir des problèmes de gestion d'eau au sein de l'assemblage membrane-électrodes et/ou de la difficulté d'hydratation de la membrane (c.f. Chapitre III), ce qui impacte directement les performances en pile.

Dans ce chapitre, seules les membranes qui ont subi un cyclage correct sont considérées.

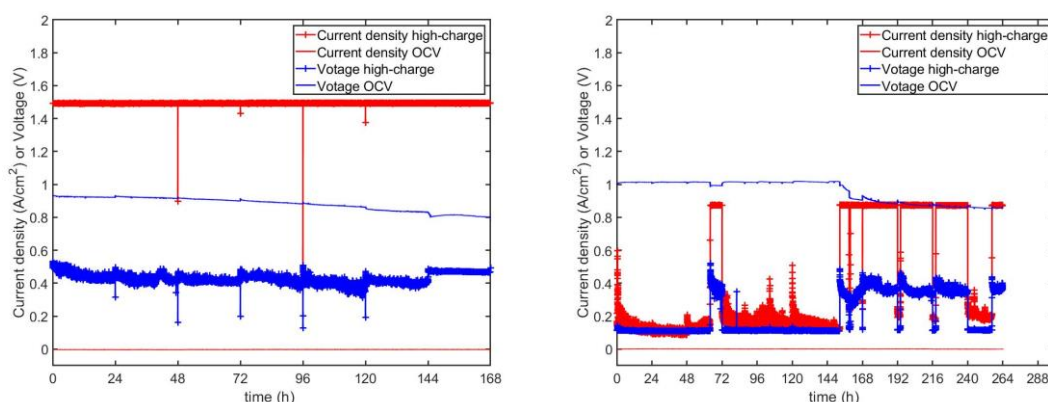


Figure IV.6 : Densités de courant et tensions enregistrées pendant le test de dégradation accélérée, un cyclage correct dans le cas d'une membrane *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* (Gauche) et un cyclage perturbé dans le cas d'une membrane *sPEEK 2020 Acd* (Droite).

Le suivi de l'état de la santé de l'assemblage membrane-électrodes est effectué grâce à plusieurs techniques d'analyse (c.f. Chapitre II § 2). Dans un premier temps, la variation des courbes de polarisation – qui présentent la tension en fonction de la densité du courant – au cours du test de vieillissement permet de donner un premier aperçu de l'évolution des performances.

Tout d’abord, on remarque que quelle que soit la membrane testée (c.f **Figure IV.7**), les performances se dégradent progressivement au cours du temps. Ensuite, on constate que la durée maximale du test de vieillissement dépend fortement de la membrane testée. En effet, et contrairement aux résultats des tests de dégradation accélérée *ex-situ*, la membrane la plus durable est le sPEEK 2020 Acd. De plus, et contrairement à toute attente, la membrane Nafion® NR211 assemblée avec les GDE avec une surcouche de Nafion® de 0,3 mg/cm² est la moins durable en fonctionnement en pile : le test de vieillissement n’a duré que 92 heures.

Toutefois, la diversité des phénomènes qui se produisent au cours des mesures des courbes de polarisation rendent leur interprétation difficile. Par conséquent, afin de mieux discuter l’influence des contraintes couplées sur l’évolution des performances en pile au cours du vieillissement de chacune des membranes, nous avons enregistré les tensions à 0,5 A/cm² et 1,0 A/cm². Ces deux points ont été choisis de façon à pouvoir évaluer l’impact de la densité de courant sur les paramètres d’impédance. En effet, il n’est pas envisageable de réaliser -en cours de vieillissement- une étude complète d’impédance sur l’ensemble des points de la courbe de polarisation en raison du temps que cela demanderait.

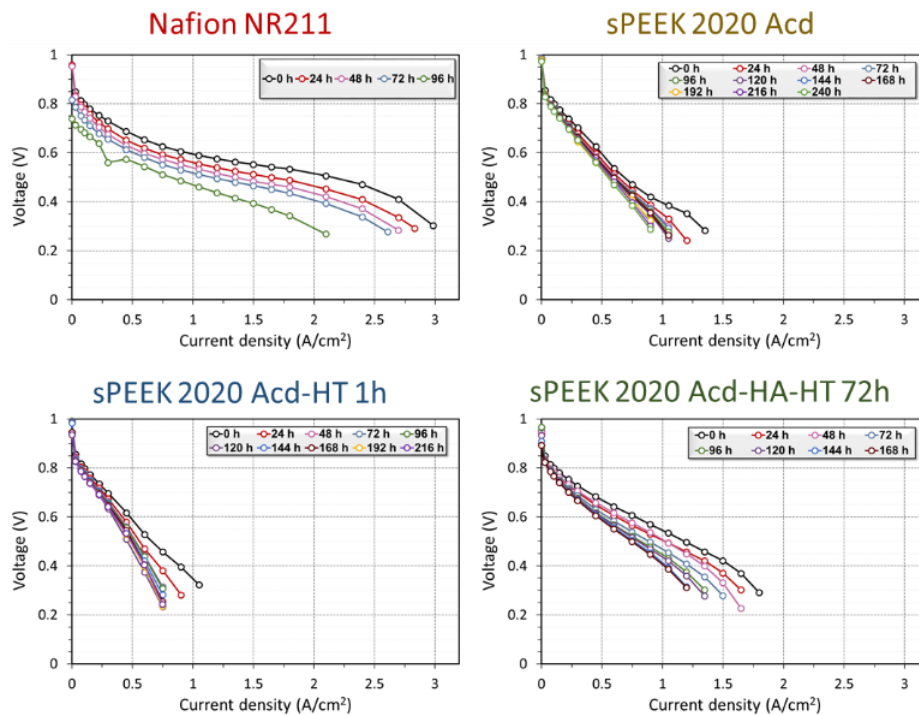


Figure IV.7 : Courbes de polarisation des membranes (Haut-Gauche) NR211, (Haut-Droite) sPEEK 2020 Acd, (Bas-Gauche) sPEEK 2020 Acd-HT 1h et (Bas-Droite) sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h, assemblées avec des GDE avec une surcouche de Nafion® de 0,3 mg/cm², mesurées au cours du test de vieillissement.

Le taux (ou vitesse) de dégradation des performances est calculé par interpolation linéaire (c.f **Figure IV.8**). Pour pouvoir comparer les variations des performances des différentes membranes malgré un éventuel effondrement de celles-ci provoqué par une rupture de la membrane, seuls les cinq premiers point (120 heures) sont utilisés pour le calcul de la pente (c.f **Figure IV.8** (Haut)). Par conséquent, il faut considérer que ces pentes (arrondies à 10 μV près)

sont données à titre indicatif en raison du faible nombre de points utilisés et de l'incertitude qui porte sur les valeurs de la tension pour chacun d'entre-deux.

À 0,5 A/cm² (c.f **Figure IV.8** (Haut-Gauche)) on constate que le rythme de décroissance des performances est similaire pour toutes les membranes, sauf dans le cas du *sPEEK 2020 Acd-HT 1h* qui est le plus affecté. À 1,0 A/cm², on remarque que les performances du *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72 h* sont maintenues comme celles du Nafion[®] NR211, alors que la baisse des performances est encore plus forte dans le cas des membranes *sPEEK 2020 Acd* et *sPEEK 2020 Acd-HT 1h*. La décroissance rapide des performances dans le cas du *sPEEK 2020 Acd* et *sPEEK 2020 Acd-HT 1h* pourrait être expliquée par leurs faibles performances initiales en pile, comme l'illustre la **Figure IV.7**.

Ces résultats montrent également que la membrane *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* donne non seulement les meilleures performances en pile (c.f. Chapitre III), mais aussi que ces performances se dégradent le moins – en comparaison avec les autres prétraitements et le Nafion[®] NR211 –.

Sachant que la dégradation des performances en pile peut provenir de la dégradation de la membrane, des électrodes ainsi des interfaces entre ces composants, nous avons également considéré l'évolution de la résistance haute fréquence. Ce paramètre renseigne sur d'éventuelle dégradation des propriétés de transport ionique de la membrane et/ou de l'interface membrane-électrodes. Les résultats présentés dans le Chapitre III ont montré – parce que nous connaissions la conductivité ionique des membranes – que la résistance haute fréquence était dominée par la résistance de transport de protons dans la membrane. Ici, il n'est pas possible de distinguer la contribution de chaque paramètre (résistance des interfaces membrane-électrodes et résistance de transport de protons de la membrane) à une éventuelle dégradation de la résistance haute fréquence.

Les mesures de la résistance haute fréquence sont réalisées à la fois à 0,5 A/cm² (c.f **Figure IV.8** (Bas-Gauche)) et à 1,0 A/cm² (c.f **Figure IV.8** (Bas-Droite)). Elles montrent que la résistance haute fréquence est constante au cours du test de dégradation accélérée dans le cas des membranes Nafion[®] NR211 et *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h*, alors qu'elle augmente dans le cas des *sPEEK 2020 Acd* et *sPEEK 2020 Acd-HT 1h*. Cette augmentation est plus marquée à 1 A/cm².

On peut donc penser que dans le premier cas (*sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* et Nafion[®] NR211), la dégradation des performances ne provient potentiellement pas ni de la dégradation de la membrane ni de l'interface membrane-électrodes, mais plutôt de la dégradation des électrodes. Toutefois, dans le deuxième cas (*sPEEK 2020 Acd* et *sPEEK 2020 Acd-HT 1h*), la baisse des performances pourrait provenir partiellement de la dégradation de la membrane et/ou de l'interface entre la membrane et les électrodes.

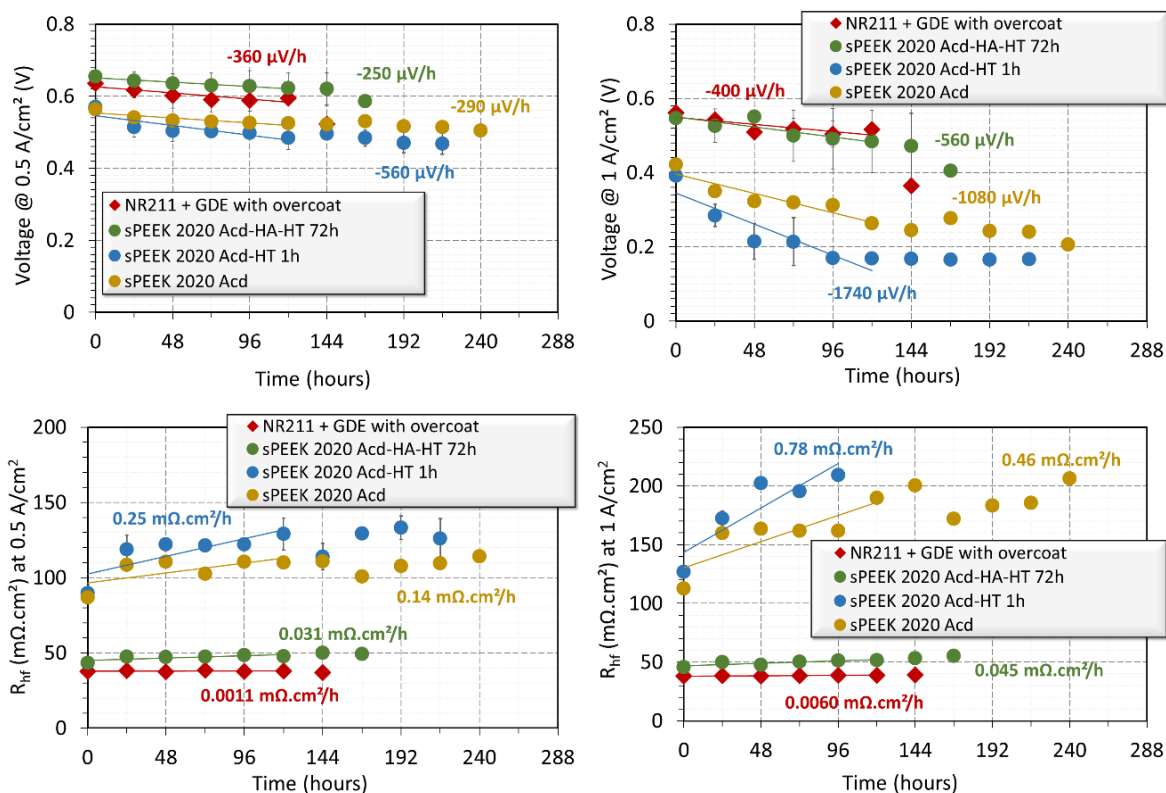


Figure IV.8 : Tensions mesurées à 0,5 A/cm² (Haut-Gauche) et à 1,0 A/cm² (Haut-Droite), ainsi que les résistances haute fréquence enregistrées à 0,5 A/cm² (Bas-Gauche) et à 1,0 A/cm² (Bas-Droite) des membranes sPEEK prétraitées et Nafion® NR211 au cours du test de vieillissement accéléré.

Afin de vérifier ces interprétations, nous avons évalué la dégradation des électrodes à travers les mesures de deux paramètres : la résistance de transfert de charge qui renseigne sur la cinétique de déroulement des demi-réactions électrochimiques, et la surface spécifique qui informe sur la surface du platine impliquée dans les deux demi-réactions électrochimiques. La résistance de transfert de charge est mesurée à la fois à 0,5 A/cm² et à 1,0 A/cm², et la surface spécifique est mesurée des deux côtés : anode et cathode (c.f **Figure IV.9** (Haut) et **Figure IV.9** (Milieu)).

Effectivement, quelle que soit la membrane étudiée, on observe une dégradation des électrodes qui est à l'origine d'une augmentation de la résistance de transfert de charge à 0,5 A/cm² et à 1,0 A/cm², ainsi que d'une baisse de la surface spécifique de platine. Néanmoins, et contrairement aux membranes sPEEK, on remarque que dans le cas du Nafion® NR211 la résistance de transfert de charge mesurée à la fois à 0,5 A/cm² et à 1,0 A/cm² diminue au cours du test de vieillissement. Ce qui pourrait s'expliquer par une amélioration du fonctionnement des électrodes pendant le test de dégradation accélérée, bien que la surface spécifique se dégrade dans le cas du Nafion® NR211 [15]. Ce résultat sera discuté dans la section 4.2.

Il est intéressant de remarquer également que la baisse de la surface spécifique est plus marquée à la cathode (c.f **Figure IV.9** (Milieu-Droite)) qu'à l'anode (c.f **Figure IV.9** (Milieu-Gauche)), ce résultat est peu surprenant compte tenu des différences entre les variations de potentiel subies par les deux électrodes [15,16].

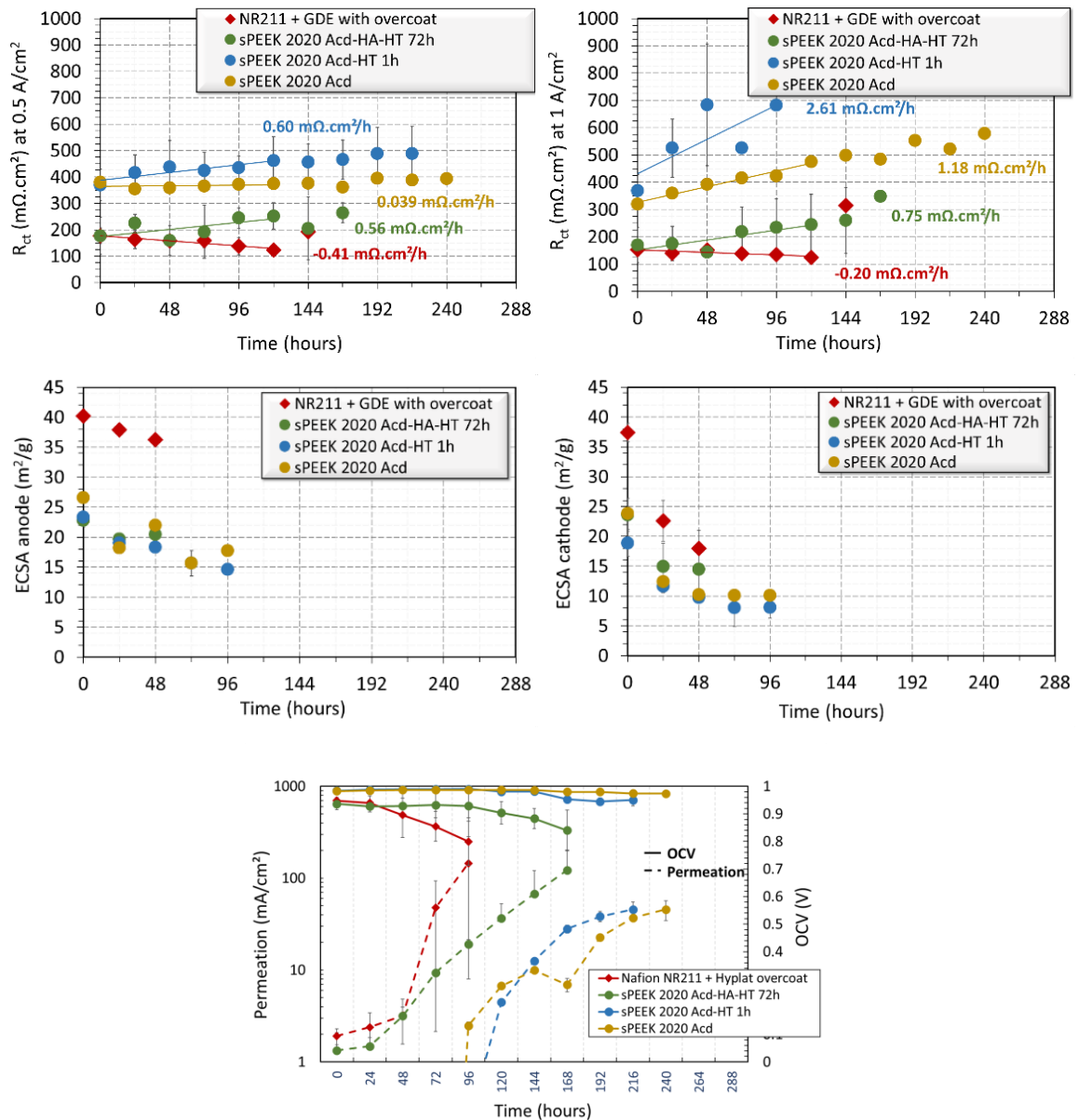


Figure IV.9 : Résistances de transfert de charge mesurées à $0,5 \text{ A/cm}^2$ (Haut-Gauche) et à $1,0 \text{ A/cm}^2$ (Haut-Droite), surfaces spécifiques à l’anode (Milieu-Gauche) et à la cathode (Milieu-Droite) ainsi que la perméation de l’hydrogène à travers les membranes (Bas) enregistrées au cours de test de vieillissement, des différents échantillons étudiés. Les valeurs de la perméation résultent de la moyenne entre les mesures à l’anode et à la cathode.

Enfin, l’état de la santé de la membrane est évalué par les mesures des courants de perméation de l’hydrogène à travers la membrane ainsi que par l’OCV (Open Circuit Voltage : tension à circuit ouvert). En effet, ces deux paramètres sont directement liés à la variation de l’épaisseur de la membrane ainsi qu’à la présence de défauts physiques tels que les fissures et les trous.

Tout d’abord, on observe une bonne corrélation entre la perméation et l’OCV (c.f **Figure IV.9** (Bas)).

Ensuite, on remarque que la perméation de l'hydrogène à travers les membranes sPEEK est nulle au départ. Elle ne commence à augmenter qu'après plusieurs dizaines d'heures. Ceci est vrai sauf dans le cas du *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* qui présente des courants de perméation significatifs dès le début du test. Ceci pourrait s'expliquer par sa faible épaisseur par rapport aux autres membranes sPEEK prétraitées : $16,7 \pm 3,2 \mu\text{m}$ pour *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* vs $26,8 \pm 1,3 \mu\text{m}$ pour *sPEEK 2020 Acd* et $25,5 \pm 1,7 \mu\text{m}$ pour le *sPEEK 2020 Acd-HT 1h*.

On constate également que les membranes *sPEEK 2020 Acd* et *sPEEK 2020 Acd-HT 1h* sont les plus durables, puis le *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* et enfin le Nafion® NR21 : malgré les faibles performances des membranes *sPEEK 2020 Acd* et *sPEEK 2020 Acd-HT 1h*, elles se caractérisent par une bonne durabilité, qui découle probablement de leur faible perméabilité aux gaz.

3.2.1.2. Résumé

Pour résumer, cette section nous a permis d'étudier l'impact des prétraitements des membranes sPEEK sur l'évolution des performances en pile en appliquant un test de dégradation accélérée qui génère des contraintes chimiques et mécanique couplées. Les résultats montrent que les membranes *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* – qui présentent les plus hautes performances en pile (c.f. Chapitre III) – se caractérisent également par la plus faible dégradation des performances que les autres membranes sPEEK prétraitées. Cependant, la faible épaisseur de cette membrane favorise la perméation aux gaz, ce qui est à l'origine de sa défaillance prématurée.

D'autre part, ces résultats ont mis en évidence une dégradation des performances plus faible et une durabilité plus élevée dans le cas des membranes sPEEK que celles du Nafion® NR211. Ce résultat est peu surprenant compte tenu de la perméation aux gaz des membranes Nafion® qui est plus élevée que celle des membranes polyaromatiques. Ce point sera discuté plus en détail dans la section 4.

Cependant, il est intéressant de rappeler que les GDE utilisés pour réaliser les assemblages membranes-électrodes contiennent une surcouche de Nafion®. Dans le Chapitre III, nous avons constaté que la présence de cette surcouche impacte les performances en pile des membranes Nafion® XL. Ce qui pourrait laisser penser que la surcouche de Nafion® a également une influence sur la durabilité en pile des membranes.

3.2.2. Impact de la surcouche de Nafion®

Comme détaillé dans le Chapitre II § 2.5.3, l'assemblage des membranes sPEEK avec les GDE contenant le ionomère Nafion® a nécessité un travail d'optimisation pour avoir un assemblage fonctionnel en pile. La meilleure solution a consisté à ajouter une surcouche de Nafion® sur les GDE Hyplat commerciales. Celle-ci améliore la qualité de l'adhésion entre la membrane sPEEK et les électrodes. Cependant, il s'était avéré que la présence de la surcouche de Nafion® dégrade légèrement les performances en pile (c.f. Chapitre III).

Afin de vérifier l'éventuel impact de la surcouche de Nafion® sur la durabilité des assemblages membranes-électrodes, nous avons appliqué le même protocole de dégradation

décrit ci-dessus (c.f. § 2.2.1) sur des assemblages réalisés avec des membranes Nafion® NR211 et des GDE avec et sans une surcouche de Nafion®.

Les résultats présentés sur les graphiques ci-dessous résultent de la moyenne de plusieurs tests de répétabilité : 2 tests dans le cas de l'assemblage réalisé avec les GDE avec la surcouche de Nafion® et 3 tests dans le cas de celui avec les GDE sans surcouche de Nafion®.

Notons que dans le cas du Nafion® NR211 assemblé avec des GDE sans une surcouche de Nafion®, la condition d'arrêt du test de vieillissement – qui correspond à une perméation de 50 mA/cm² (c.f. § 2.2.2) – n'a pas été respectée à cause de la durée très élevée du test (plus que 22 jours).

La **Figure IV.10** présente la variation des courbes de polarisation mesurées au cours du test de vieillissement accéléré dans les deux cas. De manière inattendue, on observe une durabilité de l'assemblage réalisé avec la GDE avec une surcouche de Nafion® très inférieure à celui réalisé avec les GDE sans une surcouche de Nafion®. Ce résultat est surprenant. Pour mieux interpréter ces observations, nous avons évalué les différents paramètres électrochimiques : la tension mesurée à 0,5 A/cm² et à 1,0 A/cm², la résistance haute fréquence et la résistance de transfert de charge mesurées à 0,5 A/cm² et à 1,0 A/cm², la surface spécifique mesurée à l'anode et à la cathode ainsi que la perméation de l'hydrogène à travers la membrane, et enfin l'OCV.

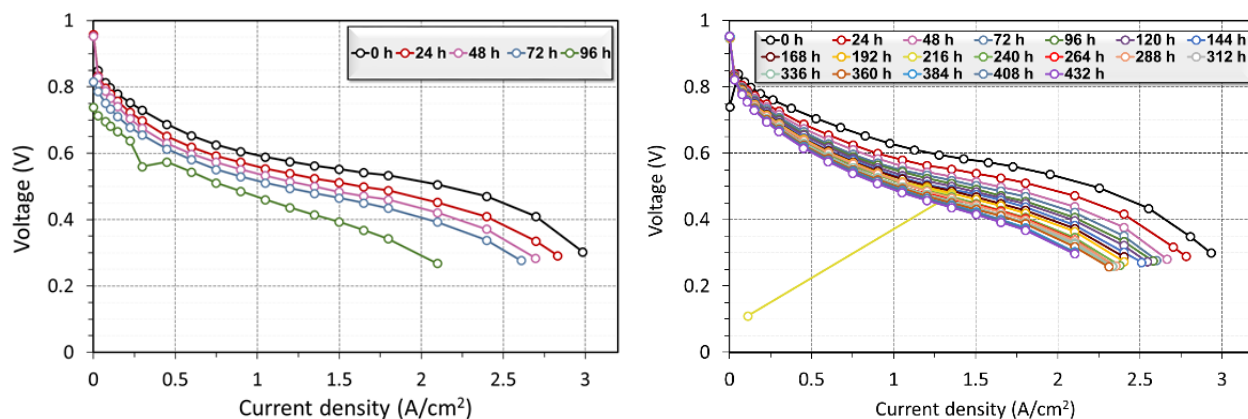


Figure IV.10 : Courbes de polarisation des membranes Nafion® NR211 assemblées avec des GDE avec une surcouche de Nafion® (Gauche) et sans une surcouche de Nafion® (Droite) au cours du test de vieillissement.

Dans un premier temps, on remarque que les pertes de performances de ces deux échantillons sont identiques à 0,5 A/cm² (c.f **Figure IV.11** (Haut-Gauche)) et à 1,0 A/cm² (c.f **Figure IV.11** (Haut-Droite)). Pour identifier l'origine de cette dégradation, nous avons évalué le vieillissement des électrodes ainsi que des membranes.

Les mesures de la résistance haute fréquence à 0,5 A/cm² (c.f **Figure IV.11** (Bas-Gauche)) et à 1,0 A/cm² (c.f **Figure IV.11** (Bas-Droite)) montrent que ce paramètre reste constant au cours du test de dégradation accélérée dans le cas des deux assemblages : Nafion® NR211 avec des GDE avec et sans la surcouche de Nafion®.

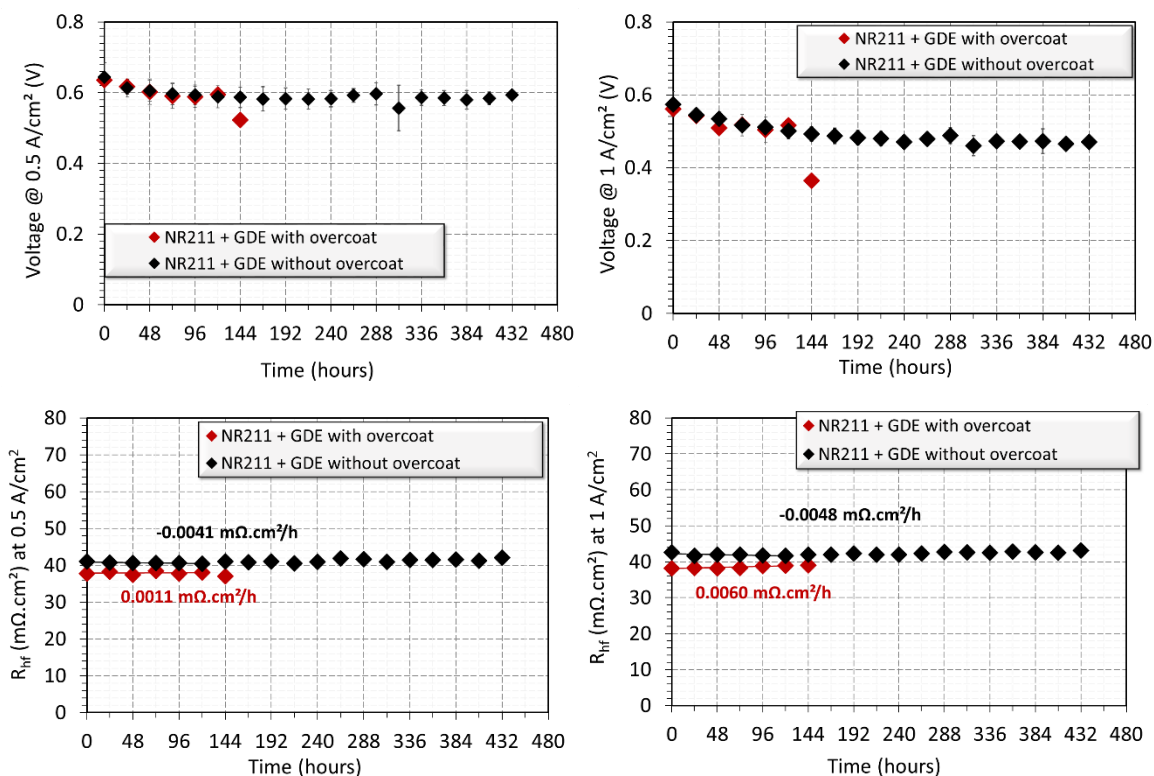


Figure IV.11 : Tension mesurée à 0,5 A/cm² (Haut-Gauche) et à 1,0 A/cm² (Haut-Droite) ainsi que la résistance haute fréquence enregistrée à 0,5 A/cm² (Bas-Gauche) et à 1,0 A/cm² (Bas-Droite) au cours de test de dégradation accélérée des membranes Nafion® NR211 assemblées avec des GDE avec et sans la surcouche de Nafion®.

La dégradation des électrodes a été évaluée via les mesures de la résistance de transfert de charge ainsi que de la surface spécifique. À partir de la **Figure IV.12** (Haut), on observe que la résistance de transfert de charge mesurée à 0,5 A/cm² et à 1,0 A/cm² diminue dans le cas de l'assemblage réalisé avec les GDE contenant une surcouche de Nafion®, alors qu'elle augmente (d'autant) dans le cas de l'assemblage réalisé sans la surcouche de Nafion®. Quant à la surface spécifique, la **Figure IV.12** (Milieu) montre qu'elle diminue autant dans les deux cas : sans surprise, la baisse de ce paramètre est plus importante à la cathode qu'à l'anode.

Enfin, la dégradation de la membrane est évaluée grâce aux mesures de la perméation de l'hydrogène à travers la membrane ainsi que les mesures de l'OCV (c.f **Figure IV.12** (Bas)). Ces résultats montrent que la durabilité de la membrane est nettement impactée par la présence de la surcouche de Nafion®. En effet, dans le cas de l'assemblage réalisé avec la GDE contenant une surcouche de Nafion®, la perméation de l'hydrogène dépasse 50 mA/cm² au bout de 96 heures de fonctionnement. En revanche, dans le cas de l'assemblage réalisé avec des GDE sans une surcouche de Nafion®, la perméation n'est que de 12 mA/cm² au bout de 432 heures.

Ces résultats prouvent que la surcouche de Nafion® n'a pas d'impact significatif sur les performances en pile, la qualité de l'interface entre la membrane et les électrodes ainsi que les propriétés de transport de la membrane Nafion® NR211. Cependant, elle a un impact important sur la durabilité de la membrane.

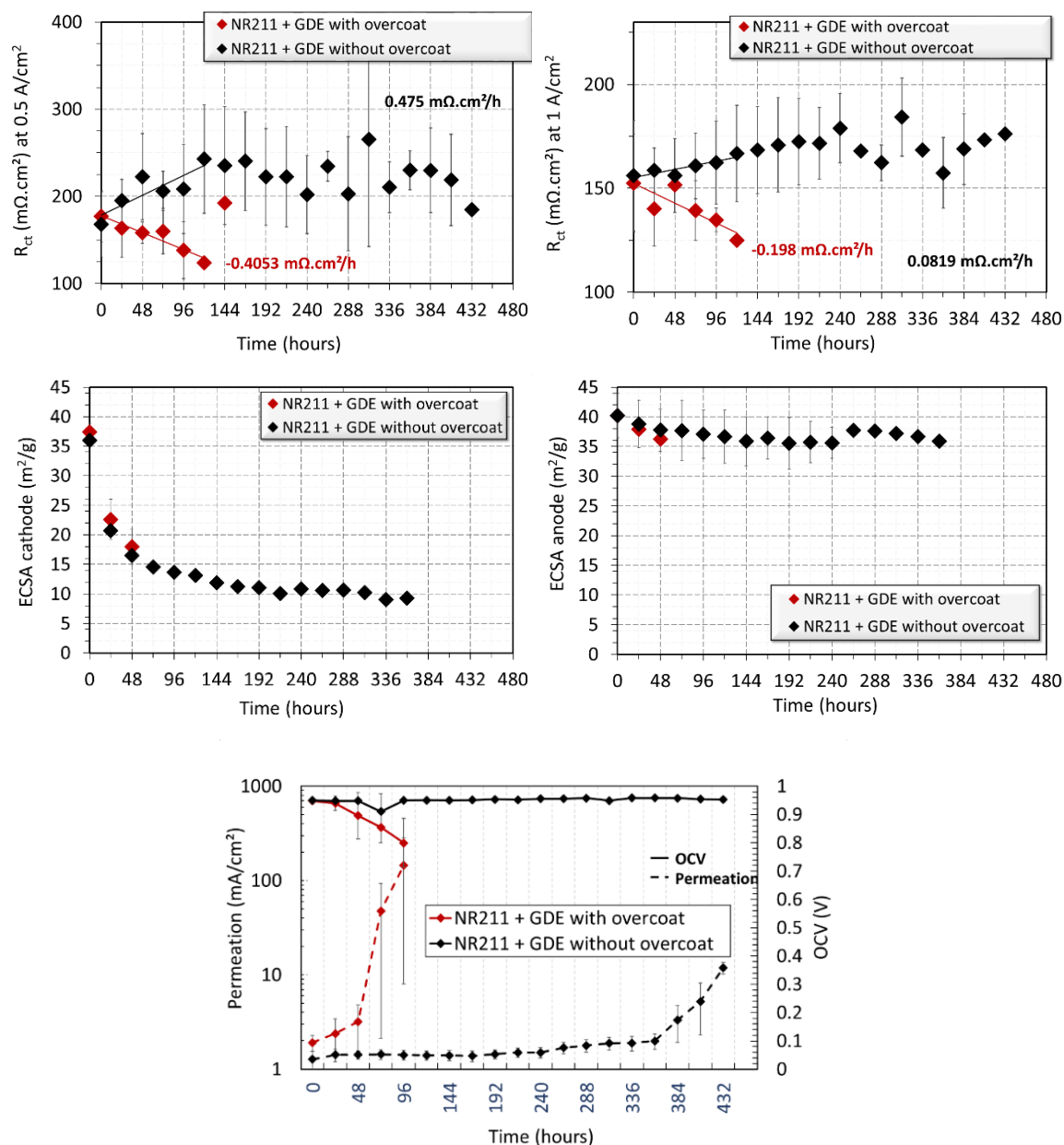


Figure IV.12 : Résistances de transfert de charge mesurées à 0,5 A/cm² (Haut-Gauche) et à 1,0 A/cm² (Haut-Droite), surfaces spécifiques mesurées à l’anode (Milieu-Gauche) et à la cathode (Milieu-Droite) ainsi que la perméation d’hydrogène (Bas), au cours de test de vieillissement, des membranes Nafion® NR211 assemblées avec des GDE avec et sans une surcouche de Nafion®. Les valeurs de la perméation résultent de la moyenne entre les mesures à l’anode et à la cathode.

4. Discussion

4.1. Impact des prétraitements sur la durabilité des sPEEK

Comme présenté dans la section 3.1, les prétraitements des membranes sPEEK influencent leur stabilité chimique. Les résultats ont montré que l’application d’un traitement hydroalcoolique suivi d’un traitement hydrothermique – en plus de l’acidification – améliore la résistance des membranes aux attaques radicalaires. Cette stabilité a été mise en évidence grâce à la quantification des produits de dégradation par spectroscopie ultraviolet-visible (c.f **Figure**

IV.4), le suivi de la structure chimique par spectroscopie infrarouge ainsi que les calculs de la capacité d'échange ionique en s'appuyant sur les spectres infrarouge (c.f **Figure IV.5**). Cependant, la stabilité chimique *ex-situ* des membranes Nafion® NR211 reste toujours meilleure.

En plus des tests de dégradation accélérée *ex-situ*, la durabilité des membranes sPEEK a été évaluée par une approche *in-situ*. À cet égard, un test de dégradation accélérée a été mis en place. Celui-ci combine les sollicitations chimiques et mécaniques, très proches de celles qui peuvent être générées pendant le fonctionnement réel des PEMFC (c.f. § 2.2).

Les résultats de cette étude *in-situ* ont montré que le *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* perd moins de performances sur une durée de 120 heures que les autres prétraitements (c.f **Figure IV.8** (Haut)). De plus, la variation de la résistance haute fréquence (c.f **Figure IV.8**) a mis en évidence le maintien des propriétés de transport ionique de cet échantillon au cours du test de dégradation accélérée. Cependant, les mesures de la perméation de l'hydrogène à travers la membrane ont démontré que le *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* a une durabilité inférieure à celle des autres prétraitements (c.f **Figure IV.9** (Bas)). Ce résultat pourrait provenir de la faible épaisseur de cette membrane (c.f. § 3.2.1), qui est à l'origine de l'apparition de la perméation dès le début du test de vieillissement [6].

Par ailleurs, la **Figure IV.9** (Bas) montre que la vitesse de l'évolution de la perméation au cours du test de vieillissement est variable selon le prétraitement appliqué. En effet, la perméation du *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* augmente progressivement et elle dépasse 50 mA/cm² au bout de 168 heures. Alors que celle des échantillons *sPEEK 2020 Acd* et *sPEEK 2020 Acd-HT 1h*, apparaît plus tard que celle du *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h*, mais elle augmente plus rapidement.

On peut supposer que la vitesse de variation de la perméation dans le cas des membranes sPEEK dépend de leur stabilité chimique ainsi que de leur perméation initiale. En effet, le *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* possède la stabilité chimique *ex-situ* la plus élevée, la dégradation des performances la plus faible et la vitesse d'augmentation de la perméation la plus faible. Au contraire, les deux autres membranes sPEEK : *sPEEK 2020 Acd* et *sPEEK 2020 Acd-HT 1h* ont une faible stabilité chimique *ex-situ*, des pertes de performances plus importantes et une vitesse de variation de la perméation plus élevée (c.f. § 3.1). Ces constatations peuvent confirmer l'impact positif des traitements hydroalcoliques et traitements hydrothermiques – appliqués en plus de l'acidification – non seulement sur la stabilité chimique mais aussi sur la durabilité et les performances en fonctionnement en pile.

Enfin, la stabilité des membranes sPEEK évaluée par les deux approches *ex-situ* et *in-situ* a été comparée à celle des membranes Nafion® NR211. Les résultats de l'étude *in-situ* ont montré que les membranes sPEEK sont plus résistantes aux contraintes couplées générées en fonctionnement en pile. Cependant, les conclusions de l'étude *ex-situ* ont mis en évidence la faible stabilité chimique des membranes sPEEK par rapport à celle du Nafion® NR211. Ces observations sont cohérentes avec les travaux de A. Sethuraman et al. [14] qui ont constaté que dans le cas d'une membrane polyaromatique : le BPSH-35 (biphenyl sulfone hydrocarbon),

malgré le fait qu'elle se dégrade au bout de 16 heures (elle se morcelle) pendant les tests de dégradation chimique *ex-situ*, elle a fait preuve d'une durabilité supérieure à celle du Nafion® 112 au cours des tests de dégradation *in-situ* : OCV et cyclage en potentiel. Ceci a été expliqué par la faible perméabilité au gaz de la membrane polyaromatique BPSH-35 par rapport au Nafion® 112.

Ainsi, la différence du comportement des membranes sPEEK et Nafion® NR211 entre les tests de dégradation *ex-situ* et *in-situ* pourrait être expliquée par la faible perméabilité au gaz du sPEEK [11–13], diminuant ainsi le crossover des gaz et par conséquent la formation des radicaux.

4.2. Impact de la surcouche de Nafion®

4.2.1. Dégradation de la membrane

L'impact de la surcouche de Nafion® sur la durabilité des assemblages membranes-électrodes a été évalué à travers la comparaison des vieillissements en pile des assemblages réalisés avec les membranes Nafion® NR211 et les GDE avec et sans une surcouche de Nafion®. Les résultats de la section 3.2.2 ont prouvé l'impact négatif de la surcouche de Nafion® sur la défaillance de la membrane : la perméation de l'hydrogène à travers la membrane dépasse 50 mA/cm² au bout de 96 heures dans le cas de l'assemblage réalisé avec des GDE avec une surcouche de Nafion® contre 11,9 mA/cm² au bout de 432 heures dans le cas de celui réalisé avec des GDE sans une surcouche de Nafion®.

Pour expliquer la contribution de la surcouche de Nafion® dans la dégradation de la membrane, quelques hypothèses peuvent être formulées :

- ◇ La structure chimique du ionomère utilisé dans la surcouche déposée sur les GDE – comme celle du ionomère dans les électrodes – est différente de celle de la membrane [25–27]. Elle est probablement moins résistante : ses chaînes sont plus courtes et moins réticulées, ce qui augmenterait ainsi la probabilité de sa dégradation. Cette dégradation initiée au niveau de la surcouche se propagerait ensuite à la membrane.
- ◇ Le cyclage de l'hydratation (gonflement) de la surcouche de Nafion® pendant la production de l'eau et la déshydratation (dégonflement) pendant l'OCV soumet la membrane à des contraintes mécaniques adjacentes qui pourraient accentuer sa dégradation mécanique. Cette dégradation mécanique accélérerait ainsi sa dégradation chimique.
- ◇ La présence du solvant ou des impuretés dans la surcouche de Nafion® qui accentuerait la dégradation de la membrane.

4.2.2. Fonctionnement des électrodes

Outre l'impact de la surcouche de Nafion® sur la durabilité de la membrane, nous avons observé également que sa présence influence le fonctionnement des électrodes. Dans un premier temps, la **Figure IV.12** montre que les résistances de transfert de charge à l'état initial – mesurées à 50 % d'humidité relative – des deux assemblages avec des GDE avec et sans une

surcouche de Nafion[®] sont très proches. Ensuite, on observe que dans le cas de l'assemblage réalisé avec des GDE sans une surcouche de Nafion[®], la résistance de transfert de charge augmente au cours de test de vieillissement. En revanche, elle diminue dans le cas de l'assemblage réalisé avec des GDE avec une surcouche de Nafion[®].

Pour mieux interpréter ces résultats et comprendre l'impact de la surcouche de Nafion[®] sur le fonctionnement des électrodes, une étude de spectroscopie d'impédance électrochimique a été menée.

Ce travail a été réalisé dans le cadre de la thèse de Peizhe Wu, qui a réussi à développer un modèle plus fiable pour identifier les différents paramètres de l'impédance en utilisant un algorithme génétique.

À partir des résultats expérimentaux, cette fois-ci mesurés à 80 % d'humidité relative, il a calculé, entre autres, la résistance haute fréquence et la résistance de transfert de charge en fonction de la densité de courant dans le cas des assemblages réalisés avec des GDE, avec et sans surcouche de Nafion[®].

Dans un premier temps, la **Figure IV.13** (Gauche) montre que quelle que soit la GDE utilisée, la résistance de transfert de charge diminue en fonction de la densité de courant. Ensuite, et contrairement aux mesures réalisées à 50 % d'humidité relative, on remarque que pour toutes les densités de courant, la résistance de transfert de charge est plus élevée dans le cas de l'assemblage réalisé avec la GDE avec une surcouche de Nafion[®]. En contrepartie, et comme prévu, la **Figure IV.13** (Droite) montre que la surcouche de Nafion[®] améliore la résistance haute fréquence ce qui se traduit par une meilleure qualité de l'interface entre la membrane et les électrodes.

Par conséquent, bien que cette surcouche de Nafion[®] améliore l'interface entre la membrane et les électrodes, elle dégrade toutefois le fonctionnement des électrodes. La différence de la résistance de transfert de charge entre les deux assemblages pourrait s'expliquer par une éventuelle pénétration de ionomère contenu dans la surcouche au sein de l'électrode, couvrant ainsi certains sites catalytiques et/ou bloquant le passage des gaz en baissant la porosité de l'électrode.

Les résultats des tests de vieillissement, c.f **Figure IV.12** (Haut), ont montré que l'impact négatif de la surcouche de Nafion[®] sur le fonctionnement des électrodes a tendance à s'améliorer au cours du fonctionnement de la pile, puisque la résistance de transfert de charge diminue en fonction du temps.

Enfin, la surcouche de Nafion[®] a – visiblement – moins d'impact sur les performances à basse humidité relative. Ainsi, une étude complète de la spectroscopie d'impédance à différentes humidités relatives et différents courants serait nécessaire afin de mieux comprendre le rôle de la surcouche de Nafion[®] dans la dégradation des performances.

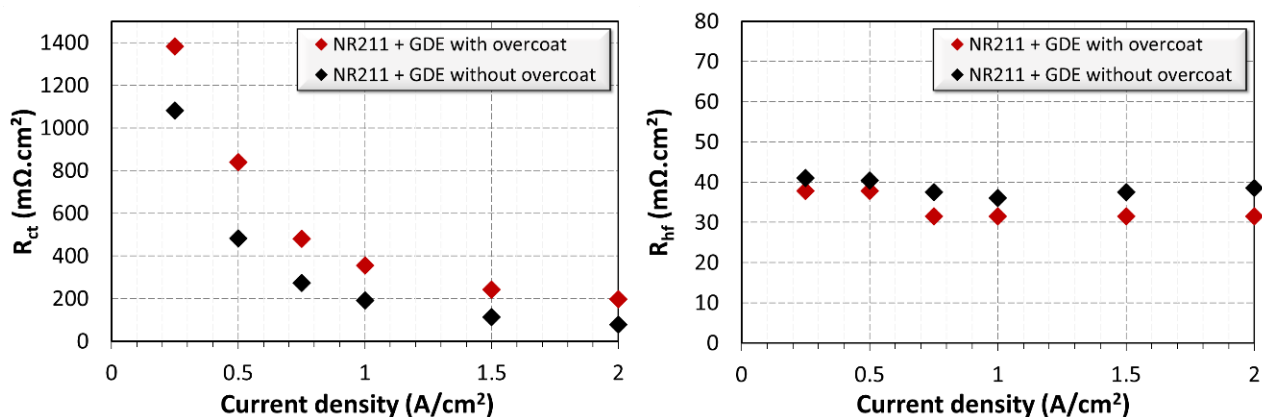


Figure IV.13 : Résistance de transfert de charge (Gauche) et résistance haute fréquence en fonction de la densité du courant calculées par Peizhe Wu en se basant sur des données expérimentales et en utilisant les algorithmes génétiques. Assemblages des membranes Nafion® NR211 et des GDE Hyplat avec et sans surcouche de Nafion®. Tests réalisés sous oxygène et hydrogène avec une stœchiométrie de 1,5 et une humidité relative de 80 % des deux côtés.

Enfin, les résultats de cette étude nous laissent penser qu'on pourrait potentiellement avoir des meilleures durabilités en pile des membranes sPEEK si on arrivait à réaliser des assemblages membranes-électrodes avec des GDE sans l'ajout d'une surcouche de Nafion®.

5. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons utilisé deux approches : *ex-situ* et *in-situ* afin d'étudier l'impact des prétraitements des membranes sPEEK sur leurs durabilités.

L'approche *ex-situ* est basée sur l'activation thermique des peroxydes d'hydrogène pour produire des radicaux qui attaquent la structure chimique des ionomères. Cette approche a été utilisée pour évaluer de manière ciblée seulement la stabilité chimique des membranes sPEEK. Le suivi de la dégradation est réalisé grâce à la spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge. Les résultats ont confirmé la faible stabilité chimique des membranes sPEEK par rapport au Nafion®. De plus, ces résultats ont mis en évidence une amélioration de la tenue chimique des membranes sPEEK avec l'application d'un traitement hydroalcoolique suivi d'un traitement hydrothermique – en plus de l'acidification –. Néanmoins, bien que ces prétraitements améliorent la stabilité chimique des membranes sPEEK, ces membranes se dégradent plus rapidement que le Nafion® pour des concentrations qui dépassent 0,1 % vol en eau oxygénée.

L'approche *in-situ* consiste à appliquer un test de dégradation accélérée qui combine les sollicitations chimiques générées à l'OCV et les stress mécaniques qui résultent d'un cyclage en humidité relative. En cohérence avec les tests *ex-situ*, les résultats des différentes techniques de caractérisation électrochimique ont montré une plus faible dégradation des performances dans le cas du sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h. En contrepartie, cet échantillon a fait preuve d'une relativement faible durabilité à cause de l'apparition de la perméation dès le début du test de vieillissement.

La comparaison de la durabilité des membranes sPEEK avec celle du Nafion® NR211 a montré que bien que le Nafion® NR211 soit plus résistant que le sPEEK face aux stress

chimiques, les membranes sPEEK étaient plus durables en fonctionnement en pile. Ce résultat pourrait s'expliquer par la faible perméabilité aux gaz des membranes sPEEK par rapport au Nafion®.

D'autre part, l'impact de la surcouche de Nafion® utilisée sur les GDE pour améliorer l'interface membrane-électrodes -indispensable avec les sPEEK- a également été étudié. Les résultats ont montré un impact -très- négatif de la surcouche de Nafion® sur la durabilité des membranes Nafion®. Cela peut laisser espérer des durabilités encore plus importantes dans le cas de sPEEK si on était capable de réaliser des assemblages membrane-électrodes sans cette surcouche de Nafion®.

Enfin, ce chapitre a permis d'introduire une première approche pour améliorer la durabilité des membranes sPEEK. Pour augmenter davantage leur stabilité, une deuxième approche complémentaire à celle-ci sera présentée dans le Chapitre V.

6. Références

- [1] M. Robert, Impact of degradation and aging on properties of PFSA membranes for fuel cells, Université de Lorraine, 2021. <http://www.theses.fr/2021LORR0004>.
- [2] C. Perrot, Mécanismes de dégradation des membranes polyaromatiques sulfonées en pile à combustible, (2006) 319.
- [3] N.A.M. Harun, N. Shaari, N.F.H. Nik Zaiman, A review of alternative polymer electrolyte membrane for fuel cell application based on sulfonated poly(ether ether ketone), *Int. J. Energy Res.* 45 (2021) 19671–19708. <https://doi.org/10.1002/er.7048>.
- [4] G. Meyer, C. Perrot, G. Gebel, L. Gonon, S. Morlat, J.-L. Gardette, Ex situ hydrolytic degradation of sulfonated polyimide membranes for fuel cells, *Polymer*. 47 (2006) 5003–5011. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.04.007>.
- [5] P. Frühwirt, A. Kregar, J.T. Törring, T. Katrašnik, G. Gescheidt, Holistic approach to chemical degradation of Nafion membranes in fuel cells: modelling and predictions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 5647–5666. <https://doi.org/10.1039/C9CP04986J>.
- [6] W. Liu, D. Zuckerbrod, In Situ Detection of Hydrogen Peroxide in PEM Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1165. <https://doi.org/10.1149/1.1904988>.
- [7] J.M. Fenton, M.P. Rodgers, D.K. Slattery, X. Huang, V.O. Mittal, L.J. Bonville, H.R. Kunz, Membrane Degradation Mechanisms and Accelerated Durability Testing of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *ECS Trans.* 25 (2009) 233–247. <https://doi.org/10.1149/1.3210575>.
- [8] P. Legrand, Influence des conditions de fonctionnement de la pile à combustible sur les performances du dispositif et la durabilité de la membrane, (n.d.) 240.
- [9] C. Perrot, L. Gonon, C. Marestin, A. Morin, G. Gebel, Aging mechanism of Sulfonated poly(aryl ether ketone) (sPAEK) in an hydroperoxide solution and in fuel cell, *J. Power Sources*. 195 (2010) 493–502. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.001>.
- [10] C. Tougne, Compréhension des mécanismes morphologiques limitant les performances et la durabilité des matériaux polymères pour l'énergie, These en préparation, Université Grenoble Alpes, 2023. <https://www.theses.fr/s231913>.
- [11] J. Peron, Z. Shi, S. Holdcroft, Hydrocarbon proton conducting polymers for fuel cell catalyst layers, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1575. <https://doi.org/10.1039/c0ee00638f>.
- [12] E.B. Easton, T.D. Astill, S. Holdcroft, Properties of Gas Diffusion Electrodes Containing Sulfonated Poly(ether ether ketone), *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A752. <https://doi.org/10.1149/1.1864412>.
- [13] A. Ayad, J. Bouet, J.F. Fauvarque, Comparative study of protonic conducting polymers incorporated in the oxygen electrode of the PEMFC, *J. Power Sources*. 149 (2005) 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.02.044>.
- [14] V.A. Sethuraman, J.W. Weidner, A.T. Haug, L.V. Protsailo, Durability of Perfluorosulfonic Acid and Hydrocarbon Membranes: Effect of Humidity and Temperature, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B119. <https://doi.org/10.1149/1.2806798>.
- [15] S. Touhami, L. Dubau, J. Mainka, J. Dillet, M. Chatenet, O. Lottin, Anode aging in polymer electrolyte membrane fuel Cells I: Anode monitoring by ElectroChemical impedance spectroscopy, *J. Power Sources*. 481 (2021) 228908. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228908>.

- [16] S. Touhami, M. Crouillere, J. Mainka, J. Dillet, C. Nayoze-Coynel, C. Bas, L. Dubau, A. El Kaddouri, F. Dubelley, F. Micoud, M. Chatenet, Y. Bultel, O. Lottin, Anode defects' propagation in polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources*. 520 (2022) 230880. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230880>.
- [17] Y.-H. Lai, K.M. Rahmoeller, J.H. Hurst, R.S. Kukreja, M. Atwan, A.J. Maslyn, C.S. Gittleman, Accelerated Stress Testing of Fuel Cell Membranes Subjected to Combined Mechanical/Chemical Stressors and Cerium Migration, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3217–F3229. <https://doi.org/10.1149/2.0241806jes>.
- [18] U. S. DOE Fuel Cell Technologies Office, Multi-Year Res. Dev. Demonstr. Plan, (Chapter 3),⁴ Fuel Cells, (2017). https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/05/f34/fcto_myrd_d_fuel_cells.pdf (accessed August 17, 2022).
- [19] M. Robert, A. El Kaddouri, J.-C. Perrin, K. Mozet, M. Daoudi, J. Dillet, J.-Y. Morel, S. André, O. Lottin, Effects of conjoint mechanical and chemical stress on perfluorosulfonic-acid membranes for fuel cells, *J. Power Sources*. 476 (2020) 228662. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228662>.
- [20] M. Robert, A. El Kaddouri, M. Crouillere, J.-C. Perrin, L. Dubau, F. Dubelley, K. Mozet, M. Daoudi, J. Dillet, J.-Y. Morel, S. Leclerc, O. Lottin, A chemical-mechanical ex-situ aging of perfluorosulfonic-acid membranes for fuel cells: Impact on the structure and the functional properties, *J. Power Sources*. 520 (2022) 230911. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230911>.
- [21] C. Perrot, L. Gonon, M. Bardet, C. Marestin, A. Pierre-Bayle, G. Gebel, Degradation of a sulfonated aryl ether ketone model compound in oxidative media (sPAEK), *Polymer*. 50 (2009) 1671–1681. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.12.051>.
- [22] G. Hübner, E. Roduner, EPR investigation of HO[•] radical initiated degradation reactions of sulfonated aromatics as model compounds for fuel cell proton conducting membranes, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 409–418. <https://doi.org/10.1039/a807129b>.
- [23] A.G. Al Lafi, The sulfonation of poly(ether ether ketone) as investigated by two-dimensional FTIR correlation spectroscopy, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015). <https://doi.org/10.1002/app.41242>.
- [24] S. Sonpingkam, D. Pattavarakorn, Mechanical Properties of Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) Nanocomposite Membranes, *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 5 (2014) 181–185. <https://doi.org/10.7763/IJCEA.2014.V5.374>.
- [25] S. Woo, S. Lee, A.Z. Taning, T.-H. Yang, S.-H. Park, S.-D. Yim, Current understanding of catalyst/ionomer interfacial structure and phenomena affecting the oxygen reduction reaction in cathode catalyst layers of proton exchange membrane fuel cells, *Curr. Opin. Electrochem.* 21 (2020) 289–296. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.03.006>.
- [26] A. Kusoglu, T.J. Dursch, A.Z. Weber, Nanostructure/Swelling Relationships of Bulk and Thin-Film PFSA Ionomers, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 4961–4975. <https://doi.org/10.1002/adfm.201600861>.
- [27] D.K. Paul, R. McCreery, K. Karan, Proton Transport Property in Supported Nafion Nanothin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) F1395–F1402. <https://doi.org/10.1149/2.0571414jes>.

Chapitre V - sPEEK hybrides

Sommaire

Chapitre V - sPEEK hybrides.....	165
1. Introduction.....	167
2. Fabrication des membranes hybrides	168
2.1. Protocole d'hybridation	168
2.2. Précurseurs sol-gel.....	170
2.2.1. Thiourée	170
2.2.2. Phénol encombré.....	171
3. Propriétés fonctionnelles des sPEEK hybrides	171
3.1. Conductivité protonique et prise en eau	171
3.1.1. Protocole de mesure	171
3.1.2. Résultats	172
3.2. Caractérisations électrochimiques	172
3.2.1. Assemblage membrane-électrodes.....	173
3.2.2. Fonctionnement en pile	173
3.2.3. Résultats	175
3.2.3.1. Thiourée	176
3.2.3.2. Phénol encombré.....	179
3.2.3.3. Discussion et interprétation.....	181
4. Vieillessement <i>ex-situ</i> et <i>in-situ</i>	181
4.1. Dégradation <i>ex-situ</i>	182
4.1.1. Protocole de dégradation.....	182
4.1.2. Caractérisations après dégradation <i>ex-situ</i>	182
4.1.2.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	182
4.1.2.2. La spectroscopie ultraviolet-visible	183
4.1.3. Résultats	183
4.1.3.1. Membranes hybrides thiourées avec teneur sol-gel identique	184
4.1.3.2. Membranes hybrides sPEEK TTU avec différentes concentrations en thiourée	185
4.1.3.3. Membranes hybrides à fonction phénol	185
4.2. Dégradation <i>in-situ</i>	186
4.2.1. Test en pile et test de dégradation accélérée	186
4.2.2. Résultats	187
4.2.2.1. Courbes de polarisation.....	187
4.2.2.2. Tensions à 0,5 A/cm ² et 1,0 A/cm ²	188
4.2.2.3. Résistance haute fréquence	189
4.2.2.4. Résistance de transfert de charge et surface spécifique	190
4.2.2.5. Perméation et tension à circuit ouvert.....	191
4.2.2.6. Discussions et interprétations	192

5. Conclusions	195
6. Références	197

1. Introduction

Le Chapitre IV a mis en évidence l'importance de l'application d'un traitement hydrothermique et d'un traitement hydroalcoolique sur la stabilité chimique et la durabilité en pile des membranes sPEEK. En effet, les membranes qui ont subi ces traitements ont fait preuve de performances et de durabilités plus élevées que le Nafion[®], utilisé avec les mêmes GDE.

Par ailleurs, pour améliorer davantage la durabilité des membranes sPEEK, plusieurs méthodes ont été développées dans la littérature (c.f. Chapitre I). Parmi celles-ci, l'hybridation par voie sol-gel a montré des résultats promoteurs [1–4]. Ce procédé consiste à immobiliser des fonctions stabilisantes au sein de la membrane en utilisant la méthode sol-gel. Cette méthode offre plusieurs avantages : elle est réalisable à basse température, les matériaux obtenus sont souvent homogènes et il est possible d'utiliser divers environnements de condensation [5,6].

Ce procédé a donc été choisi dans le cadre du projet ANR Multistable. L'objectif de ce projet est de préparer des membranes hybrides à partir de membranes hôtes sPEEK commerciales. Ces membranes sont imprégnées de précurseurs afin d'obtenir une meilleure stabilité chimique en plus de l'application des prétraitements.

Les membranes sPEEK ont été choisies dans le cadre du projet Multistable afin de valider l'impact des précurseurs sol-gel sur leur stabilité chimique et ainsi tester une alternative au PFSA. En plus de bonnes propriétés mécaniques, les membranes sPEEK se caractérisent par des conductivités protoniques qui dépassent celles du Nafion[®] XL pour les échantillons ayant subi un traitement hydrothermique et/ou un traitement hydroalcoolique (c.f. Chapitre III). Cependant, et comme montré dans le Chapitre IV, la faible stabilité chimique de ces membranes reste encore un verrou à lever.

Ce projet ANR implique quatre laboratoires et l'entreprise AXANE, parmi lesquels trois doctorantes, dont les tâches sont réparties comme suit :

- **Laboratoire CP2M et IMP** – Evelise Ferri : synthèse des précurseurs sol-gel, imprégnation des membranes hybrides, mesure des perméations aux gaz et la sorption d'eau.
- **Laboratoire SyMMES** – Claire Tougne : caractérisation multi-échelles et dégradation chimique accélérée *ex-situ*.
- **Laboratoire LEMTA** – Meriem Daoudi : assemblages membranes-électrodes, tests des performances et de la durabilité en pile.

À cette fin, plusieurs précurseurs ont été sélectionnés en fonction de leur groupement organofonctionnel. Ces derniers offrent une stabilisation sacrificielle¹ ou régénérative² :

◇ Précurseurs à fonction sacrificielle : thiourée et phénol encombré.

¹ Le principe de stabilisation se base sur l'ajout d'antioxydants possédant une très grande réactivité qui réagissent avant le ionomère et le protègent par conséquent.

² Le principe de stabilisation se base sur l'ajout d'ion métallique de transition ou d'oxyde métallique qui vont jouer le rôle de capteur des radicaux.

◇ Précurseurs à fonction rédox : cérium et acide phytique.

Ce chapitre présente l’analyse des performances et des vieillissements en pile de certaines des membranes hybrides préparées au CP2M/IMP. En effet, seules les membranes qui possèdent de bonne conductivité protonique et une tenue à la dégradation chimique *ex-situ* intéressante ont été retenues, en s’appuyant sur les caractérisations physico-chimiques réalisées au SYMMES.

À l’issue des caractérisations physico-chimiques, les membranes hybrides ciblées sont celles contenant les précurseurs thiourées et phénol encombré. Le cérium s’est avéré prodégradant et l’acide phytique a été éliminé à cause de la difficulté à l’intégrer dans les membranes (c.f **Tableau V.1**).

Tableau V.1 : Résumé des précurseurs utilisés dans le cadre du projet Multistable.

Précurseurs	Testé en pile	Raisons
Thiourée	Oui	Bonnes propriétés fonctionnelles et stabilité chimique
Phénol	Oui	Bonnes propriétés fonctionnelles et stabilité chimique
Cérium	Non	Prodégradant
Acide phytique	Non	Difficulté à l’intégrer dans les membranes sPEEK

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons les précurseurs sol-gel testés en pile ainsi que le protocole de fabrication des membranes.

Dans la seconde partie du chapitre, nous nous intéresserons aux propriétés fonctionnelles des membranes hybrides.

Enfin, en dernière partie, nous focaliserons notre attention sur la stabilité chimique et la durabilité en fonctionnement en pile des membranes.

Notons que dans le cadre de l’hybridation, la membrane sPEEK hôte utilisée est fournie par Fumapem®. Il s’agit d’un lot de membranes sPEEK Fumapem® E730, acheté chez Fumatech en 2019 avec une capacité d’échange ionique de 1,4 méq/g (c.f. Chapitre IV).

2. Fabrication des membranes hybrides

2.1. Protocole d’hybridation

Le protocole d’hybridation a été mis en place pendant la thèse de Isabel Zamanillo Lopez [7]. Ensuite, Evelise Ferri au CP2M a appliqué ce protocole en l’adaptant en fonction des précurseurs utilisés. Celui-ci comporte les étapes suivantes :

◇ Découpe des membranes neuves.

- ◇ Acidification dans l'acide chlorhydrique de concentration 1 M pendant 4 heures, suivie de trois rinçages de 15 minutes dans l'eau déionisée. Cette étape permet d'éliminer les contaminations ioniques et les traces du solvant restant de l'élaboration de la membrane [8].
- ◇ Traitement hydrothermique de 72 heures dans l'eau déionisée à 80°C. Cette étape améliore la séparation des phases hydrophile et hydrophobe permettant ainsi l'ouverture des canaux ioniques, ce qui augmente la conductivité protonique des membranes [9,10] (c.f. Chapitre III).
- ◇ Traitement hydroalcoolique de 24 heures à 30°C dans un mélange eau/éthanol avec 36% d'éthanol à pH4. Le pH est régulé à 4 grâce à l'ajout d'une solution tampon d'acide acétique. Cette étape entraîne le gonflement de la membrane et la préparera à l'imprégnation³ de la phase sol-gel.
- ◇ Imprégnation pendant 25 heures dans une solution à X%⁴ d'éthanol (36 % dans le cas des précurseurs thiourées et 90 % dans le cas de précurseur phénol) à pH4. En plus du gonflement de la membrane le mélange eau/éthanol permettra d'avoir un gradient de pH entre le milieu extérieur (pH4) et l'intérieur de la membrane (pH<1 grâce à la présence des groupements d'acide sulfoniques). Ce gradient conduirait à la croissance progressive du domaine sol-gel au cœur de la membrane à travers la migration des précurseurs sol-gel de l'extérieur vers l'intérieur de la membrane.
- ◇ Séchage sur rouleau.
- ◇ Post-condensation pendant 24 heures à 80°C sous azote.
- ◇ Post-traitement hydrothermique pendant 72 heures à 80°C dans l'eau.
- ◇ Séchage sur rouleau.

Par ailleurs, comme illustre la **Figure V.1** ces différentes étapes peuvent être résumées en deux grandes phases :

- ◇ La nanostructuration des membranes sPEEK (c.f. § Chapitre III) [4,9,10]. À noter que le protocole de nanostructuration appliqué dans ce chapitre est légèrement différent de celui utilisé dans le Chapitre III.
- ◇ L'imprégnation de la phase sol-gel [4,7].

Notons que la formule utilisée pour le calcul de la prise en sol-gel, exprimée en pourcentage massique est la suivante :

$$\text{Prise sol - gel} = \frac{m_{\text{phase sol-gel}}}{m_{\text{phase sPEEK}}} \quad 2.1$$

³ Il s'agit d'un procédé d'hybridation par sol-gel qui se base sur l'insertion du précurseur dans un réseau hôte à température ambiante [11].

⁴ Ce pourcentage est déterminé en fonction de la solubilité de précurseur utilisé.

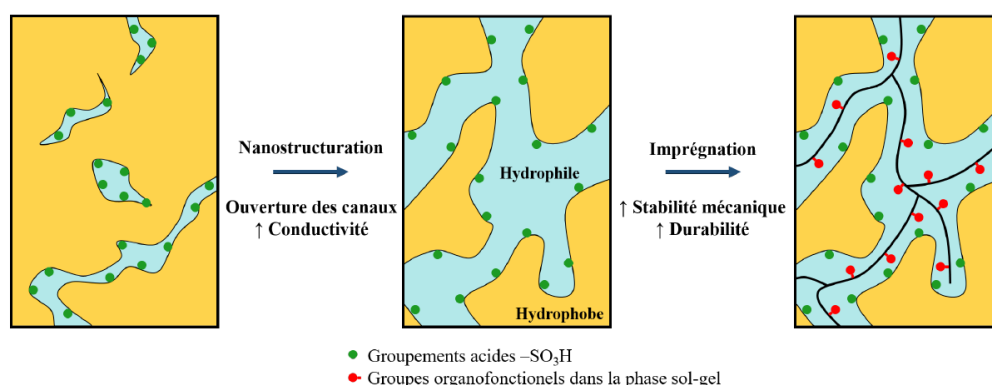


Figure V.1 : Présentation schématique de la nanostructuration et de l'imprégnation de la phase sol-gel dans une membrane sPEEK [7]. Figures issues de la thèse de Claire Tougne [12].

Pour mettre en évidence le rôle des précurseurs sol-gel spécifiquement, des échantillons ayant subi toutes les étapes du protocole d'hybridation à l'exception de l'imprégnation par la phase sol-gel ont été réalisés afin de servir de références. Ces membranes seront nommées dans la suite du chapitre « *sPEEK Blanc* ». Notons que pour les précurseurs thiourées la membrane Blanc est notée *sPEEK Blanc TTU-HTU* et pour les précurseurs phénol, elle est appelée *sPEEK Blanc phénol*.

2.2. Précurseurs sol-gel

Comme mentionné précédemment (c.f. § 1), seules certaines membranes hybrides – sélectionnées judicieusement – ont été testées en pile. Ainsi, dans ce chapitre, uniquement les résultats de ces membranes sont présentés.

2.2.1. Thiourée

Deux précurseurs thiourées (c.f. **Figure V.2**) ont été choisis pour être imprégnés au sein de la membrane sPEEK : le N,N'-bis[3-(triéthoxysilyl)propyl]thiourée (HTU) et le N-phényl,N'-[3-(triéthoxysilyl)propyl]thiourée (TTU). Ces derniers se distinguent par le nombre de fonctions alcoxydes dans leur structure chimique. Ceci influence la réticulation de la phase sol-gel ainsi que les propriétés mécaniques des membranes hybrides.

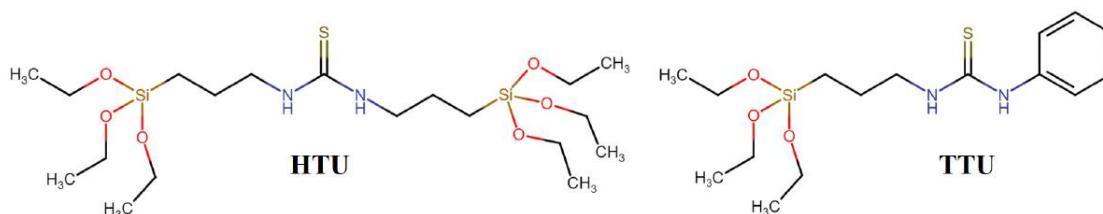


Figure V.2 : Formules chimiques des précurseurs thiourées (Gauche) N,N'-bis[3-(triéthoxysilyl)propyl]thiourée, (Droite) N-phényl,N'-[3-(triéthoxysilyl)propyl]thiourée. Figures issues de la thèse de Claire Tougne [12].

Les précurseurs thiourées sont choisis du fait de leur réactivité avec les peroxydes d'hydrogène qui est supérieure à la réactivité avec les chaînes de la membrane ionomère. La

réaction de ces précurseurs avec les peroxydes d'hydrogène permet de former des fonctions urées et disulfures [13,14]. Ces précurseurs sont aussi sélectionnés pour leur pouvoir complexant des ions métalliques [15]. Ces propriétés en font d'excellents candidats pour limiter la dégradation chimique des membranes.

2.2.2. Phénol encombré

L'antioxydant phénol choisi est le phenol (2,6-bis(1,1-diméthylethyl)-3-(triéthoxysilyl)propyl) (c.f **Figure V.3**). Ce composé se caractérise par un encombrement stérique important permettant d'avoir un pouvoir antioxydant, ce qui évite par conséquent la propagation de la dégradation. Du fait de leur réactivité avec les hydroperoxydes (HOO^\bullet) et les ions superoxydes (O_2^\bullet), qui vont former des ions phénolates et ensuite des cétones [16], les phénols sont des précurseurs de choix pour protéger le ionomère.

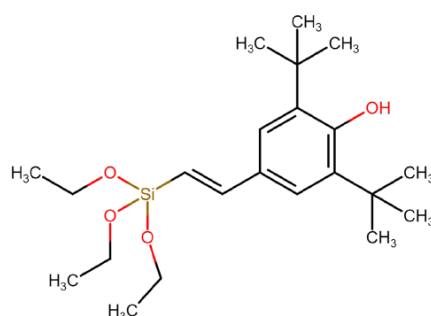


Figure V.3 : Formule chimique du précurseur phenol (2,6-bis(1,1-diméthylethyl)-3-(triéthoxysilyl)propyl). Figures issues de la thèse de Claire Tougne [12].

3. Propriétés fonctionnelles des sPEEK hybrides

Comme mentionné en introduction, seules certaines membranes hybrides ont été sélectionnées pour être testées en pile. Ainsi, seules les propriétés correspondant aux membranes *sPEEK HTU*, *sPEEK TTU* et *sPEEK phénol* sont présentées ici. Un travail plus complet d'analyse de l'ensemble des membranes hybrides réalisées dans le projet Multistable est présenté dans la thèse de Claire Tougne (SyMMES) [12].

3.1. Conductivité protonique et prise en eau

3.1.1. Protocole de mesure

La conductivité protonique ainsi que la prise en eau des membranes hybrides ont été évaluées en fonction de la teneur en sol-gel. La conductivité protonique a été mesurée avec un protocole identique à celui décrit dans le Chapitre III § 2.3, à l'exception de l'étape d'immersion de 72 heures dans l'eau qui est ici réalisée à 80°C et pas à température ambiante.

La prise en eau est déterminée après immersion de la membrane dans l'eau pendant 72 heures à 80°C. Elle est calculée par la formule suivante :

$$\text{PE (masse}\%) = \frac{m_{\text{membrane humide}} - m_{\text{membrane sèche}}}{m_{\text{membrane sèche}}} \quad 3.1$$

3.1.2. Résultats

Afin de sélectionner les teneurs optimales en sol-gel qui répondent au compromis entre les propriétés mécaniques et le transport de proton, plusieurs formulations ont été imprégnées au sein des membranes sPEEK, en variant les pourcentages en sol-gel et en mélangeant les précurseurs.

La **Figure V.4** montre que quel que soit le précurseur thiouré (HTU ou TTU) utilisé, on observe une évolution similaire de la conductivité protonique et de la prise en eau : la conductivité protonique et la prise en eau diminuent avec l'augmentation de la prise en sol-gel dans le cas du précurseur HTU et des mélanges 50/50 TTU/HTU, alors qu'elles restent stables dans le cas du précurseur TTU. Sachant que les performances en pile dépendent fortement de ces deux paramètres (c.f. Chapitre III), les membranes sélectionnées pour les tests en pile sont : sPEEK HTU 6% sol-gel, sPEEK TTU 6% sol-gel, sPEEK TTU 15% sol-gel, sPEEK TTU 18% sol-gel, 50/50 TTU/HTU 5% sol-gel.

Dans le cas des membranes sPEEK phénol, deux concentrations en sol-gel ont été testées : 7 % et 11-12 %. Cependant, les échantillons à 7 % s'avèrent non homogènes. Cette inhomogénéité a été identifiée dans un premier temps à l'œil nu, et elle a été confirmée par microscopie MEB-EDX (microscopie électronique à balayage-Dispersive de rayons X) réalisée au SyMMES. C'est pour cela que la conductivité et la prise en eau ont été mesurées uniquement pour la membrane avec une prise en sol-gel de 11,4 % : sa conductivité est de 60,2 mS/cm et sa prise en eau est de 196 %.

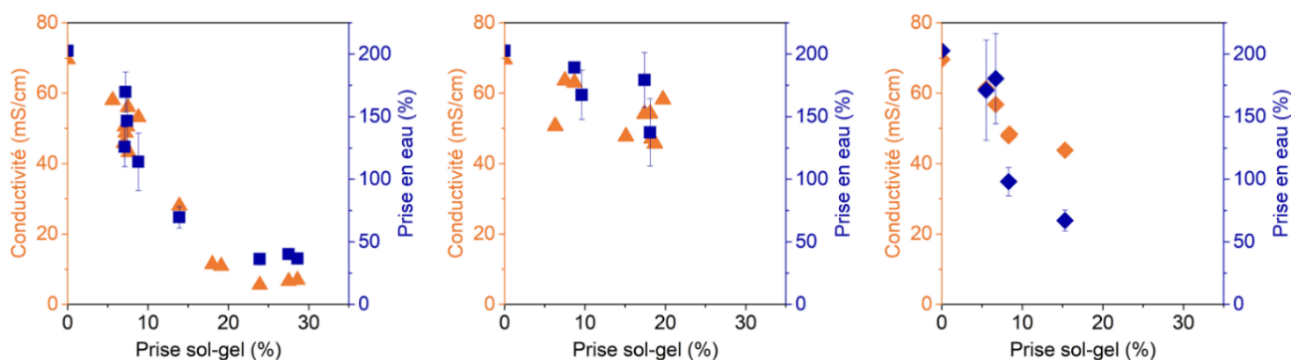


Figure V.4 : Conductivité protonique et prise en eau en fonction de la prise sol-gel des sPEEK hybrides (Gauche) sPEEK HTU, (Milieu) sPEEK TTU, (Droite) sPEEK 50/50 TTU/HTU. Figures issues de la thèse de Claire Tougne [12].

3.2. Caractérisations électrochimiques

Les paramètres précédents – conductivité protonique et prise en eau – évalués au SyMMES nous ont permis de sélectionner les formulations les plus prometteuses. Celles-ci ont donc ensuite été testées en pile. La partie suivante présente les performances en pile de ces différentes membranes sélectionnées.

Comme détaillé dans le Chapitre II et le Chapitre III, le test en pile nécessite deux étapes : la fabrication des assemblages membranes-électrodes et l'installation de l'assemblage en

cellule pour mesurer leurs performances en utilisant les différents outils de diagnostic présentés dans le Chapitre II.

3.2.1. Assemblage membrane-électrodes

Dans ce chapitre, l'assemblage membrane-électrodes a été réalisé en utilisant les GDE Hyplat Sigracet 28 BC chargée de $0,3 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$, avec une surcouche de Nafion[®] de $0,3 \text{ mg}/\text{cm}^2$ appliquée par le fabricant (c.f. Chapitre II § 2.5.2). L'assemblage est réalisé dans les conditions de pressage à chaud suivantes : $6,9 \text{ MPa}$ (pour une surface spécifique de $6,6514 \text{ cm}^2$ et une pression de 4600 N), pendant 3 minutes 30 secondes à 135°C .

Pour rappel, les assemblages réalisés avec les membranes Nafion[®] sont fabriqués en pressant la membrane et les mêmes GDE utilisées dans le cas de sPEEK – sauf indication contraire – sous $4,5 \text{ MPa}$ (pour une surface spécifique de $6,65 \text{ cm}^2$ et une pression de 3000 N) pendant 3min 30 secondes à 135°C (c.f. Chapitre II § 2.5.3.4).

Il faut noter que certains échantillons se caractérisent par la présence de « plis » qui persistent malgré plusieurs tentatives d'optimisation de l'étape de séchage par les laboratoires CP2M et IMP, comme par exemple les membranes sPEEK HTU de la **Figure V.5**. La présence de ces plis impacte directement la qualité de l'interface membrane-électrodes, et par conséquent -très probablement- les performances en pile.



Figure V.5 : Aspect d'une membrane hybride sPEEK HTU 7,6 %.

3.2.2. Fonctionnement en pile

Certaines modifications ont été apportées sur le test de fonctionnement en pile utilisé dans le Chapitre III pour l'adapter au fonctionnement des membranes hybrides. La **Figure V.6** illustre ce test. Celui-ci comporte les étapes suivantes :

- ◇ Conditionnement de l'assemblage membrane-électrodes pendant deux heures. Cette étape est identique à celle détaillée dans le Chapitre III à une différence près. L'humidité relative (HR) utilisée ici est de 50 %.
- ◇ Mesure de la courbe de polarisation pour vérifier les performances en pile - suite au conditionnement - mesurée à 50 % d'humidité relative.

◇ Caractérisation de l'assemblage membrane-électrodes comportant : les mesures des courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance, la voltampérométrie cyclique, et le courant de perméation d'hydrogène à l'anode et à la cathode.

Cette étape a été répétée six fois en variant l'humidité relative dans l'ordre suivant : deux fois à 50 %, une fois à 35 %, une fois à 65 %, deux fois à 80 %. Cette variation d'humidité relative a été réalisée pour évaluer le comportement des membranes hybrides en pile à différentes humidités relatives puisque ce n'est pas connu. À l'issue de ces tests, les meilleures performances correspondent aux mesures à 80 % d'humidité relative. Ainsi, par la suite seuls les résultats à 80 % d'humidité relative ont été présentés

Il est intéressant de noter également que les courbes de polarisation sont mesurées non seulement à une stœchiométrie des gaz de 1,5 des deux côtés, mais aussi avec des débits de gaz constants : débit $H_2=12,54$ L/h, débit $O_2 = 6,27$ L/h. Les mesures à débit constant ont été effectuées à cause de la présence d'une hystérésis⁵ importante entre les balayages aller et les balayages retour des courbes de polarisation en appliquant la stœchiométrie 1,5 des deux côtés. Ainsi, les courbes présentées par la suite sont obtenues avec des débits constants.

Les barres d'erreurs tracées sur les courbes de polarisation correspondent aux variations observées entre les valeurs obtenues lors des balayages aller et retour ainsi qu'entre les mesures réalisées en inversant les flux des gaz (face 1/face2 c.f. Chapitre II § 2.5.4).

Notons que les résultats des performances en pile présentés dans la section 3.2.3 résultent d'un seul test pour chaque échantillon.

⁵ Comme mentionné dans le Chapitre II, cette hystérésis est toujours présente sur les courbes de polarisation. Cependant, pendant ma dernière année de thèse, elle était accentuée à cause de l'apparition d'un problème au niveau de l'alimentation des gaz sur le banc. C'est pour cette raison qu'on a légèrement changé les conditions de fonctionnement en pile dans ce chapitre.

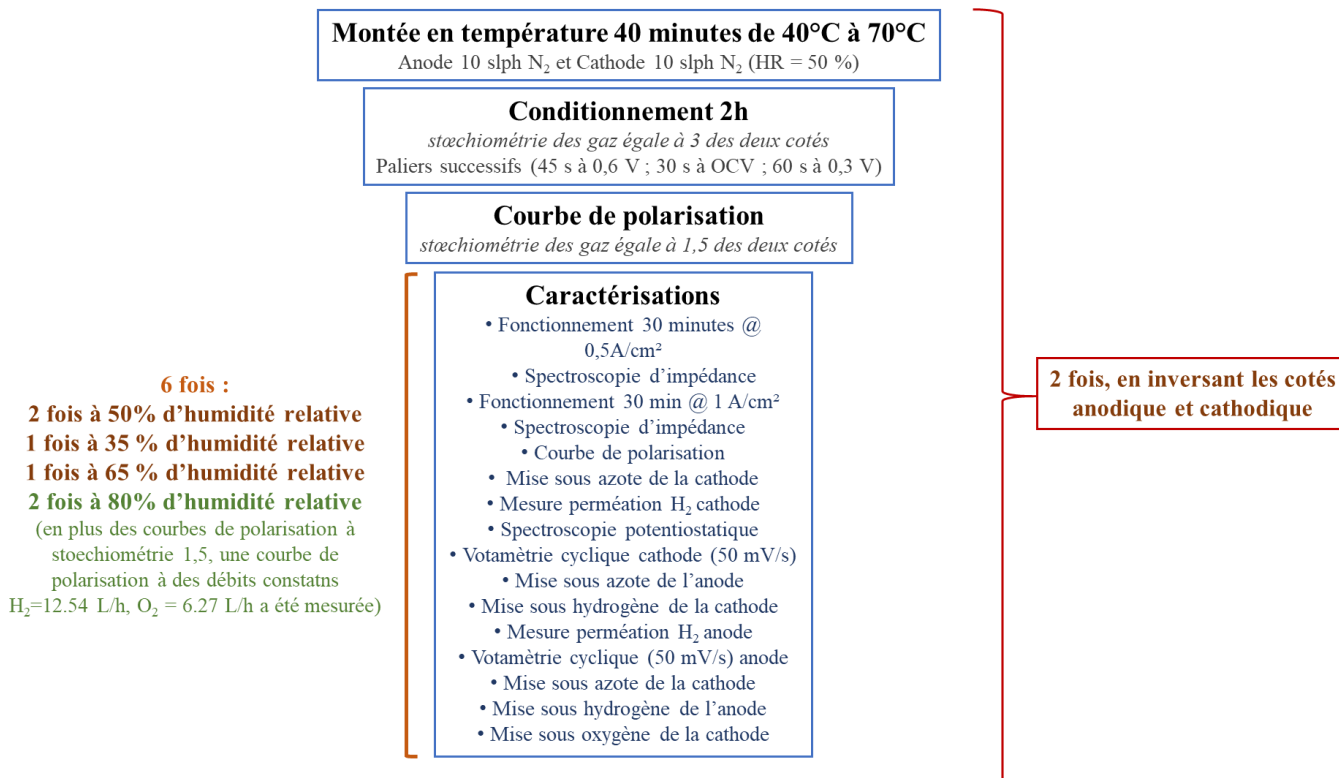


Figure V.6 : Test de fonctionnement en pile pour les membranes hybrides.

3.2.3. Résultats

Le **Tableau V.2** liste l'ensemble des membranes hybrides qui sont analysées et dont les résultats sont présentés par la suite.

Tableau V.2 : membranes hybrides testées en pile.

Précurseurs	Pourcentage sol-gel
HTU	<i>sPEEK Blanc TTU-HTU</i>
	6,1
	5,6
	7,6
TTU	7,4
	6,5
	14,7
	18,7
	7,4
50/50 TTU/HTU	7,5
	18,2
Phénol	4,4
	6,6
	<i>sPEEK Blanc phénol</i>
	12,2
	7

3.2.3.1. Thiourée

Dans le cas des membranes hybrides *sPEEK TTU* (c.f **Figure V.7**), toutes les formulations donnent des bonnes performances. Les meilleures courbes de polarisation sont obtenues avec les pourcentages 18,7 % et 6,5 %. En particulier, on note que le *sPEEK TTU* 6,5 % est aussi performant que le *sPEEK Blanc TTU-HTU* (membrane de référence qui a subi les mêmes traitements que les membranes hybrides mais sans imprégnation de la phase sol-gel, voir § 2.1). Ce qui prouve que dans le cas de cette membrane (*sPEEK TTU* 6,5 % sol-gel), la phase sol-gel n'a pas d'impact négatif sur les performances. Ces observations sont en accords avec les mesures de conductivité (c.f. § 3.1.2).

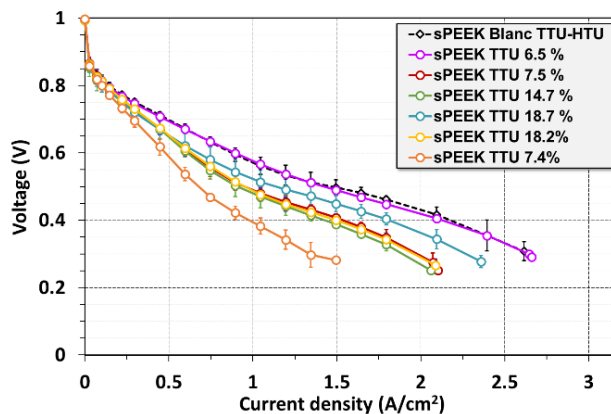


Figure V.7 : Courbes de polarisation mesurées sous oxygène et hydrogène avec des débits de 6,27 L/h et de 12,54 L/h, respectivement, des membranes *Blanc TTU-HTU* et hybrides *sPEEK TTU*.

Nous avons retrouvé également des bonnes performances avec les mélanges TTU-HTU (c.f **Figure V.8**), plus particulièrement avec le *sPEEK 50/50 TTU/HTU* 4,4 % qui est aussi performant que le *sPEEK Blanc TTU-HTU*.

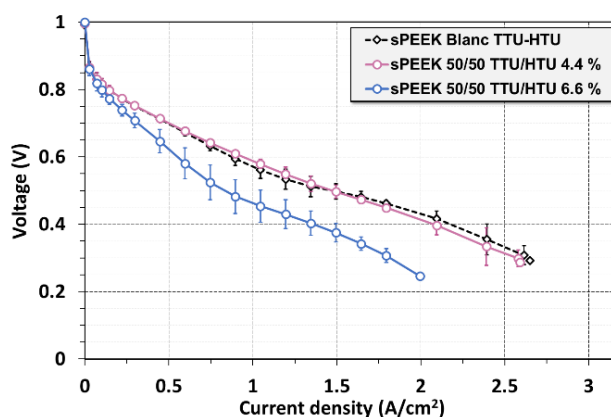


Figure V.8 : Courbes de polarisation mesurées sous oxygène et hydrogène avec des débits de 6,27 L/h et de 12,54 L/h, respectivement, des membranes *sPEEK Blanc TTU-HTU* et hybrides avec les mélanges TTU-HTU.

Toutefois, dans le cas des précurseurs HTU (c.f **Figure V.9**), bien que les conductivités protoniques et les prises en eau soient très proches de celles de TTU (c.f. § 3.1.2), les performances en pile sont nettement plus basses, voire nulles dans certains cas (*sPEEK HTU* 7

%). Ce résultat pourrait être dû à la présence des plis – comme mentionné dans la section 3.2.1 – des membranes *sPEEK HTU* qui influencerait la qualité de l'interface entre la membrane et les électrodes. Ceci impacterait par conséquent les performances en pile.

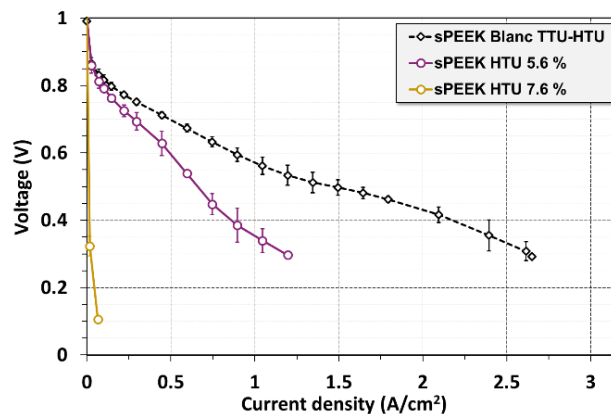


Figure V.9 : Courbes de polarisation mesurées sous oxygène et hydrogène avec des débits de 6,27 L/h et de 12,54 L/h, respectivement, des membranes *sPEEK Blanc TTU-HTU* et *sPEEK HTU*.

On peut remarquer également que parfois les performances en pile des membranes hybrides ne sont pas reproductibles comme dans le cas des *sPEEK TTU 7 %* et *sPEEK TTU 18 %*. L'origine de cette dispersion est difficile à déterminer à cause de la présence de plusieurs paramètres qui peuvent influencer les performances en pile : la qualité de l'interface membrane-électrode, la teneur en sol-gel, etc...

Les mesures de la résistance haute fréquence et de la tension à 0,5 A/cm² et 1,0 A/cm² confirment les résultats des courbes de polarisation. En effet, tout d'abord, la **Figure V.10** montre que la tension diminue avec la résistance haute fréquence. Dans un second temps, on constate que les résistances hautes fréquences les plus basses sont obtenues avec les membranes TTU 6,5%, *sPEEK 50/50 TTU/HTU* 4,4 % et le *sPEEK TTU 18%* : celles qui possèdent les meilleures courbes de polarisation.

Par ailleurs, l'hypothèse d'une mauvaise qualité de l'interface membrane/électrodes citée précédemment pour expliquer les mauvaises performances en pile des *sPEEK HTU* est renforcée par les valeurs de la résistance haute fréquence. Cette hypothèse pourrait expliquer également les résistances haute fréquences élevées observées dans le cas des membranes *sPEEK TTU* (*sPEEK TTU 7,4%*), puisque leur conductivité protonique est équivalente à celle de la membrane *sPEEK TTU 6,5 %*.

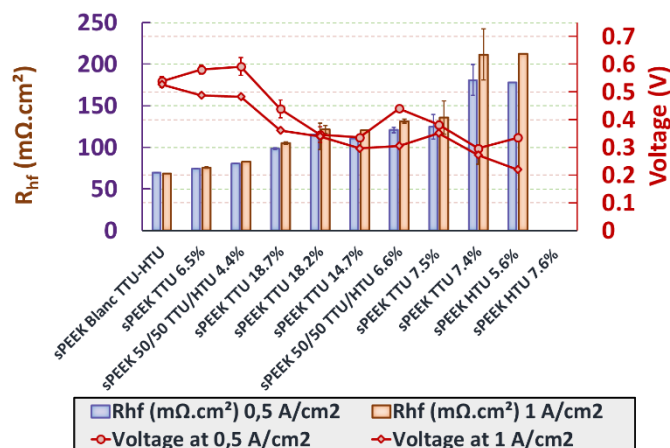


Figure V.10 : Résistance haute fréquence et tension mesurées à 0,5 A/cm² et 1,0 A/cm² en fonction des membranes hybrides et de la membrane *sPEEK Blanc TTU-HTU*.

Pour évaluer la contribution des résistances d’interface à la résistance haute fréquence, nous avons, comme dans le Chapitre III, comparé les évolutions de la conductivité protonique (c.f **Figure V.11**) : on observe une absence de corrélation entre la résistance haute fréquence et la conductivité protonique, ce qui confirme le rôle important joué par la qualité de l’interface entre la membrane et les électrodes.

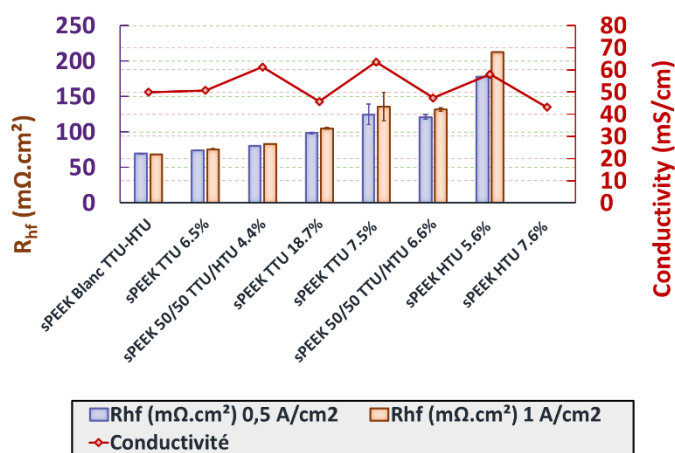


Figure V.11 : Résistance haute fréquence mesurée à 0,5 et 1,0 A/cm² et conductivité protonique mesurée à température ambiante en fonction des membranes hybrides et *Blanc TTU-HTU*.

Pour vérifier le bon fonctionnement des électrodes, la surface spécifique (ECSA) a été mesurée (c.f **Figure V.12**). On constate que la variation des surfaces spécifiques entre les différents assemblages membranes-électrodes est faible en tenant compte des barres d’erreurs. Cela semble indiquer que la qualité de l’interface entre la membrane et les électrodes n’a pas d’influence significative sur le fonctionnement des électrodes.

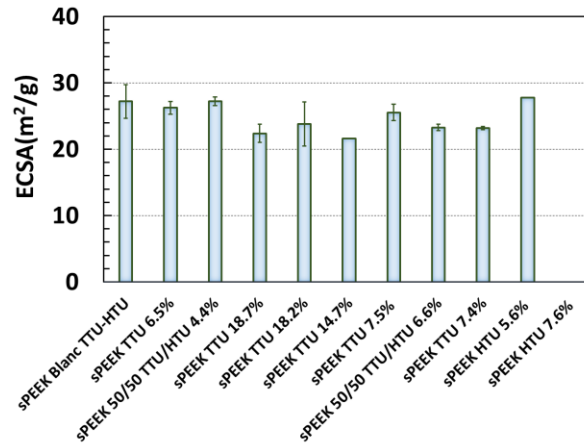


Figure V.12 : Surface spécifique des différentes membranes hybrides. Les valeurs présentées résultent de la moyenne des mesures du côté anode et cathode ainsi qu'en inversant les flux des gaz.

3.2.3.2. Phénol encombré

Dans le cas du phénol encombré, deux formulations ont été évaluées en fonctionnement en pile : 7,6 % et 12,2 % de prise sol-gel. Bien que la membrane *sPEEK phénol 7 %* soit considérée comme non homogène (c.f. § 3.1.2), nous l'avons testée en pile. D'après les courbes de polarisation présentées sur la **Figure V.13** (Gauche), on constate que les performances sont meilleures avec le pourcentage de phase sol-gel le plus élevé, notamment à haute densité de courant. Les performances de ces deux formulations dépassent celles du *sPEEK Blanc phénol*. Les mesures de la résistance haute fréquence ainsi que de la tension à 0,5 et 1,0 A/cm² confirment ces résultats (**Figure V.13** (Droite)). La résistance haute fréquence est plus faible pour la teneur en phase sol-gel la plus élevée.

Notons que parfois, on observe peu de différence entre les tensions mesurées à 0,5 et 1,0 A/cm² puisque ces mesures ont été réalisées à stœchiométrie de 1,5, conditions dans lesquelles les courbes de polarisation sont assez plates à moyen courant (c.f. Chapitre III).

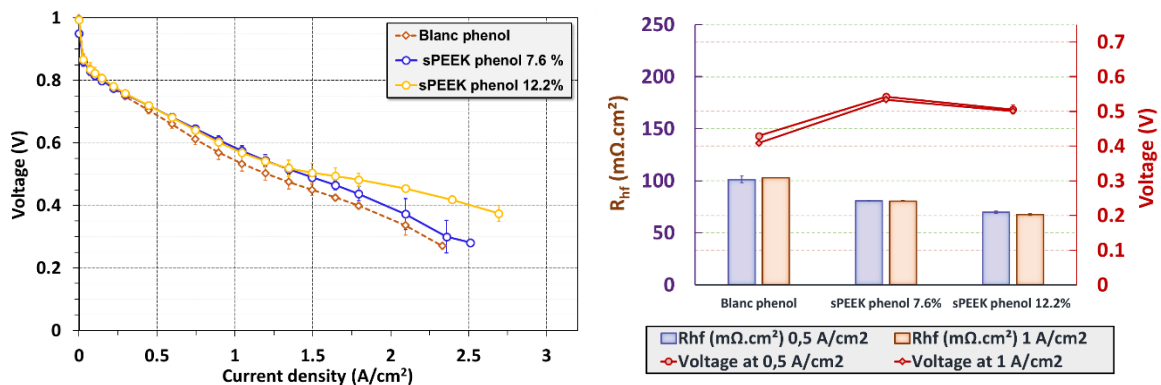


Figure V.13 : (Gauche) Courbes de polarisation des membranes *sPEEK Blanc phénol* et hybrides *sPEEK phénol*, mesurées sous hydrogène et oxygène avec des débits des gaz de 12,54 L/h et de 6,27 L/h, respectivement, (Droite) résistances haute fréquence et tensions mesurées à 0,5 et 1 A/cm² des mêmes membranes mesurées avec une stœchiométrie des gaz de 1,5 des deux côtés.

Comme dans le cas des précurseurs thiourées, la conductivité protonique a été évaluée. La **Figure V.14** montre une bonne corrélation entre la résistance haute fréquence et la conductivité

protonique. Ceci suggère que la résistance haute fréquence est dominée par la résistance de transport des protons dans la membrane (c.f. Chapitre III). Ces résultats ne sont pas surprenants dans la mesure où les membranes hybrides *sPEEK phénol* ne présentent pas de plis. De plus, elles se distinguent par une faible épaisseur par rapport aux autres membranes hybrides : par exemple 16 μm dans le cas d'une membrane *sPEEK phénol* 8 % contre 28 μm pour le *sPEEK HTU* 7,3 % et 20 μm pour le *sPEEK TTU* 8,7 %, à l'état sec.

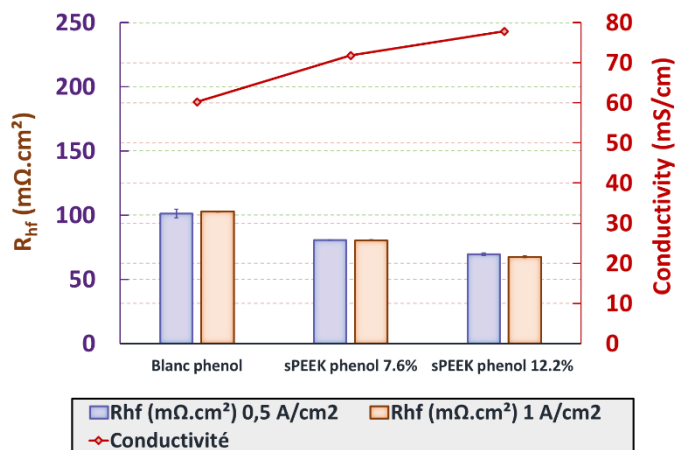


Figure V.14 : Résistance haute fréquence mesurée à 0,5 A/cm² et 1,0 A/cm² et conductivité protonique mesurée à température ambiante en fonction des membranes hybrides *sPEEK phénol* et du *sPEEK Blanc phénol*.

Nous avons mesuré également la surface spécifique pour vérifier le bon fonctionnement des électrodes (c.f **Figure V.15**). On constate que la surface spécifique augmente en fonction de la teneur en sol-gel. Toutefois, cette variation reste faible en tenant compte des barres d'erreurs.

Il est intéressant de remarquer que les surfaces spécifiques mesurées dans le cas des membranes hybrides *sPEEK phénol* sont plus élevées que celles obtenues avec les précurseurs TTU et HTU (c.f. § 3.2.3.2.). Ces observations nous amènent à penser qu'il existe des facteurs qui pourraient impacter la surface spécifique en fonction du précurseur utilisé (peut-être l'état de planéité de la membrane).

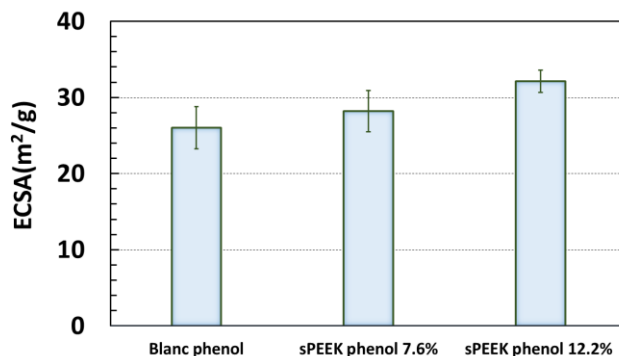


Figure V.15 : Surface spécifique en fonction des membranes hybrides *sPEEK phénol* et du *sPEEK Blanc phénol*.

3.2.3.3. Discussion et interprétation

Pour souligner l'impact de l'imprégnation des phases sol-gel sur les performances en pile, les meilleures courbes de polarisation des membranes sPEEK hybrides ont été comparées avec celles des Nafion® XL (PFSA renforcée) et NR211 (PFSA non renforcée).

De plus, les meilleures performances des membranes hybrides – qui sont fabriquées avec le lot *sPEEK 2019* – sont comparées avec celles des membranes *sPEEK 2020* prétraitées avec le protocole qui offre les meilleures performances en pile : *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* (c.f. Chapitre III § 2.1).

Tout d'abord, et d'après la **Figure V.16** (Gauche), on remarque que dans le cas des membranes hybrides, les meilleures courbes de polarisation sont obtenues avec le *sPEEK phénol 12,2 %* suivi du *sPEEK TTU 6,5 %*. Les moins bonnes performances sont obtenues avec le *sPEEK TTU 18,7 %*. Les performances des membranes hybrides sont inférieures à celles des Nafion® NR211 et Nafion® XL, sauf dans le cas du *sPEEK phénol 12,2 %*, qui présente des performances identiques à celles du Nafion® XL ; mais toujours inférieures à celles du NR211.

On constate également que les performances de la membrane *sPEEK Blanc TTU-HTU* ainsi que les meilleures performances des sPEEK hybrides sont inférieures à celles de la membrane *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h*. Ce résultat est néanmoins à considérer avec prudence dans la mesure où les membranes du lot 2020 ont, d'une manière générale, présenté des performances supérieures à celles du lot 2019 à partir desquelles l'hybridation a été réalisée (c.f Chapitre III).

La résistance haute fréquence et les tensions mesurées à 0,5 et 1,0 A/cm² confirment l'ensemble de ces résultats (c.f. **Figure V.16** (Droite)).

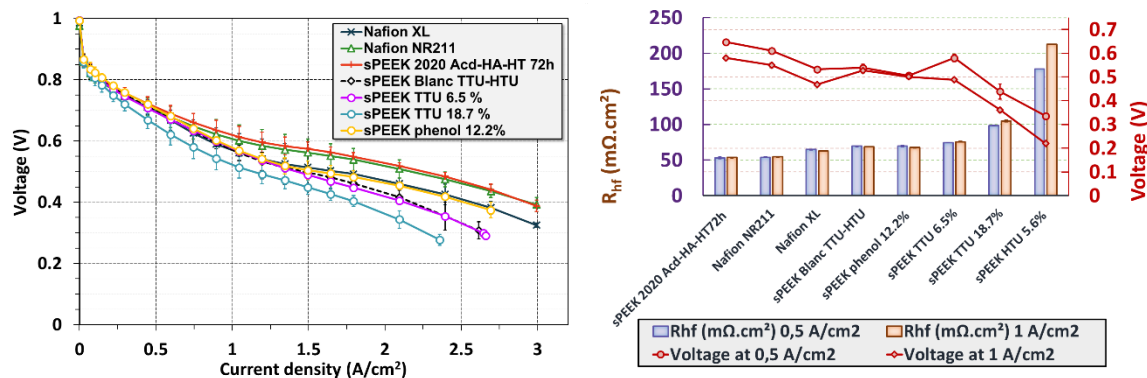


Figure V.16 : Comparaison des meilleures performances des membranes hybrides et Blanc avec celles de Nafion® XL, NR211 et *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* (Gauche) courbes de polarisation mesurées sous hydrogène et oxygène avec des débits de 12,54 L/h et de 6,27 L/h, respectivement ; (Droite) résistance haute fréquence et tension à 0,5 et 1,0 A/cm² mesurées avec une stœchiométrie des gaz de 1,5 des deux côtés.

4. Vieillessement *ex-situ* et *in-situ*

L'étude des conductivités protoniques et performances en pile des membranes hybrides nous a permis de sélectionner les meilleures formulations afin d'étudier leur dégradation, pour valider le rôle des précurseurs sol-gel sur la stabilité chimique et la durabilité en pile des membranes sPEEK.

Pour ce faire, la stabilité chimique des membranes sélectionnées a été évaluée par une étude *ex-situ* qui a été menée par Claire Tougne au SyMMES. Suite à ce travail, les membranes les plus stables chimiquement ont été ciblées pour être caractérisées par une approche *in-situ* (en pile) en appliquant un test de dégradation accélérée.

4.1. Dégradation *ex-situ*

4.1.1. Protocole de dégradation

De manière similaire au protocole décrit dans le Chapitre IV, l'approche de dégradation chimique accélérée utilisée par Claire Tougne consiste en l'immersion des membranes dans une solution d'eau oxygénée (2 mL pour 1 g de membrane) pendant 24 heures à 80°C. Les concentrations choisies varient entre 0,025 % et 1 % massique d'eau oxygénée. Comme mentionné dans le Chapitre VI, ces concentrations sont a priori beaucoup plus élevées que celles rencontrées en pile, ce qui se traduit donc par une dégradation chimique accélérée.

Après l'application de ces contraintes chimiques *ex-situ*, le suivi de la dégradation des membranes est effectué grâce à des analyses macroscopiques (perte de masse, prise en eau, tenue mécanique) ainsi que par des mesures de spectroscopie ultraviolet-visible et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Dans cette section, on présente uniquement les résultats obtenus par spectroscopie ultraviolet-visible et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier puisqu'ils permettent de quantifier les produits de dégradation.

4.1.2. Caractérisations après dégradation *ex-situ*

4.1.2.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Ici, Claire Tougne a utilisé l'infrarouge en mode transmission pour suivre la dégradation des membranes sPEEK hybrides en fonction de la concentration des solutions d'eau oxygénée.

Cette méthode est complémentaire au mode réflectance totale atténuée (ATR) – utilisé dans le Chapitre IV–. Le mode ATR offre l'avantage de ne pas saturer en intensité, permettant ainsi un suivi de toutes les bandes caractéristiques des différentes liaisons chimiques de la membrane en fonction de la concentration en eau oxygénée (c.f. Chapitre IV). Cependant, ce mode permet d'analyser uniquement la surface de la membrane. C'est pour cela que le mode transmission a été choisi pour pouvoir identifier les produits de dégradation des membranes sPEEK éventuellement présents sur la totalité de l'épaisseur de la membrane.

Notons que seules les bandes de la région 1680-1780 cm^{-1} (c.f. **Figure V.17** (Gauche)) ont été exploitées, puisqu'elles ne saturent pas en intensité.

Les spectres ont été normalisés à la même absorbance à 1760 cm^{-1} , qui correspond au bruit de fond. Ce qui permet ainsi une meilleure comparaison de la variation de l'absorbance des bandes dans la région 1680-1780 cm^{-1} .

L'analyse des spectres a mis en évidence l'apparition de produits de dégradation des membranes sPEEK sous forme d'une bande d'absorption à 1735 cm^{-1} (c.f. **Figure V.17** (Gauche)). Cette bande a été observée également par Carine Perrot [17]. Néanmoins, une large

bande saturante apparaît à 1665 cm^{-1} , laissant un pied de bande sur la gamme $1680\text{-}1780\text{ cm}^{-1}$, ce qui complique la détermination de l'absorbance exacte de la bande à 1735 cm^{-1} .

C'est pour cette raison que la déconvolution a été appliquée pour séparer la bande à 1735 cm^{-1} du pied de bande (c.f **Figure V.17** (Droite)). Pour plus de détails sur la méthode de déconvolution, voir le manuscrit de la thèse de Claire Tougne [12].

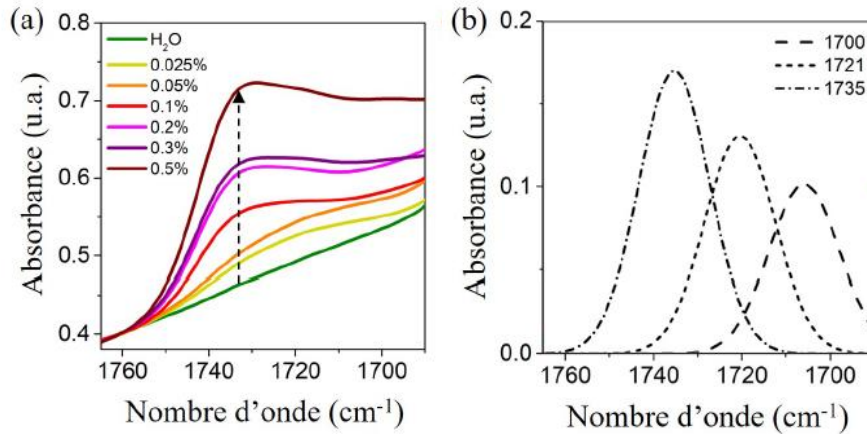


Figure V.17 : (Gauche) Évolution des spectres infrarouge en transmission d'une membrane sPEEK après l'exposition à différentes concentrations en eau oxygénée, (Droite) déconvolution des pics du spectre infrarouge d'une membrane sPEEK dégradée. Figures issues de la thèse de Claire Tougne [12].

Enfin, pour chaque membrane hybride, la variation de l'absorbance de cette bande en fonction de la concentration de la solution en eau oxygénée a permis de suivre sa dégradation.

L'absorbance normalisée de cette bande a été calculée par la formule suivante :

$$A_{\text{normalisée}} = A_{\text{expérimentale}} \times \alpha_{\text{sPEEK}} \times \frac{e_{\text{ref}}}{e_{\text{éch}}} \quad 4.1$$

Où α_{sPEEK} représente la fraction massique de sPEEK, $e_{\text{éch}}$ l'épaisseur de l'échantillon, e_{ref} l'épaisseur de la membrane sPEEK Blanc TTU-HTU à sec ($25\text{ }\mu\text{m}$).

4.1.2.2. La spectroscopie ultraviolet-visible

En plus du suivi de l'évolution de la structure chimique des membranes sPEEK par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier utilisée en mode transmission, Claire Tougne a quantifié également les produits de dégradation élués dans les solutions dégradantes par la spectroscopie ultraviolet-visible. La méthode appliquée est identique à celle décrite dans le Chapitre IV.

L'évolution de l'absorbance des produits de dégradation aromatiques à environ 295 nm a permis de comparer l'influence des différents précurseurs sol-gel sur la stabilité chimique des membranes.

4.1.3. Résultats

En se basant sur les conductivités protoniques, les membranes sélectionnées pour les tests de dégradation *ex-situ* dans le cas des précurseurs thiourées et phénol sont : sPEEK HTU 7 %,

sPEEK TTU 7 %, sPEEK TTU 18 %, sPEEK 50/50 TTU/HTU 7 %, sPEEK phénol 11 %, ainsi que les membranes références sPEEK Blanc TTU-HTU et sPEEK Blanc phénol.

4.1.3.1. Membranes hybrides thiourées avec teneur sol-gel identique

L'évolution de l'absorbance normalisée des produits de dégradation des membranes sPEEK qui apparaissent à 1735 cm^{-1} sur le spectre infrarouge est tracée en fonction de la concentration en eau oxygénée (c.f Figure V.18 (Droite)). Aux faibles concentrations en eau oxygénée, on remarque l'absence des produits de dégradation dans le cas des membranes hybrides, notamment les membranes sPEEK HTU 7 % sol-gel, sPEEK TTU 7 % sol-gel et sPEEK 50/50 TTU/HTU 7 % sol-gel. Dans ces cas, l'absorbance ne commence à augmenter qu'à partir de 0,1-0,15 % en eau oxygénée. Les coefficients de dégradation⁶ de ces formulations sont beaucoup plus faibles que celui de la membrane Blanc TTU-HTU : 0,44, 0,45 et 0,55 dans le cas de sPEEK TTU 7 % sol-gel, sPEEK HTU 7 % sol-gel et sPEEK 50/50 TTU/HTU 7 % sol-gel, respectivement, contre 0,74 pour le sPEEK Blanc TTU-HTU.

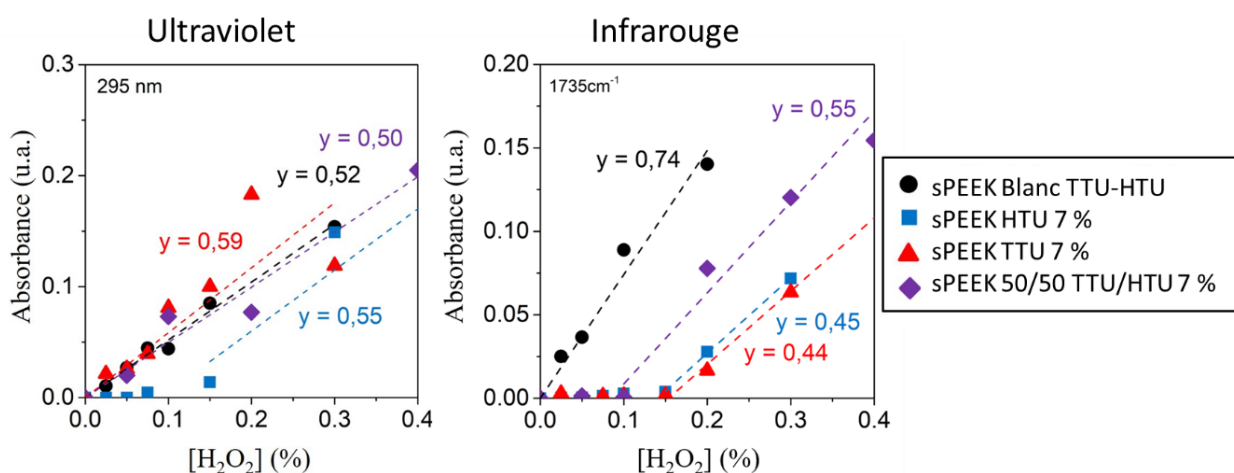


Figure V.18 : Absorbances des produits de dégradation de sPEEK mesurées dans les solutions dégradantes par spectroscopie ultraviolet-visible (Gauche), et dans les membranes par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode transmission (Droite) en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène (en pourcentage massique) dans le cas des membranes hybrides à fonction thiourée avec 7 % sol-gel. Figures issues de la thèse de Claire Tougne [12].

D'autre part, l'analyse des produits de dégradation élués en solution montre un comportement similaire aux résultats obtenus en infrarouge, uniquement dans le cas des membranes sPEEK Blanc TTU-HTU et sPEEK HTU 7 % sol-gel. Cependant, dans le cas des membranes sPEEK TTU 7 % sol-gel et sPEEK 50/50 TTU/HTU 7 % sol-gel, les produits de dégradation apparaissent à des faibles concentrations en eau oxygénée.

Ce résultat a été expliqué par la présence non seulement des produits de dégradation de la membrane sPEEK mais aussi de la décomposition du précurseur sol-gel TTU. Ces espèces absorbent en ultraviolet dans la même zone de longueur d'onde que les produits de dégradation de la membrane sPEEK.

⁶ La pente de la courbe de l'absorbance en fonction de la concentration en eau oxygénée.

En conclusion, la fonction thiourée a confirmé son efficacité dans la protection de sPEEK, quel que soit le précurseur utilisé : HTU, TTU ou 50/50 TTU/HTU. La prise sol-gel de 7 % a permis une protection similaire dans le cas de ces trois formulations : les produits de dégradation détectés en infrarouge ne commencent à augmenter qu'à partir d'une concentration d'eau oxygénée de 0,1-0,15 % (c.f **Figure V.18**).

4.1.3.2. Membranes hybrides sPEEK TTU avec différentes concentrations en thiourée

Une comparaison de la dégradation des membranes hybrides avec différentes concentrations en thiourée a été réalisée également : sPEEK TTU 7 % et sPEEK TTU 18 %. D'après les mesures en spectroscopie infrarouge (c.f **Figure V.19** (Droite)), on constate que dans le cas du sPEEK TTU 7 % les produits de dégradation n'apparaissent qu'à partir de 0,15 % d'eau oxygénée, alors que dans le cas du sPEEK TTU 18 %, ils commencent à augmenter à partir de 0,075 %. En contrepartie, le coefficient de dégradation est plus élevé dans le cas du sPEEK TTU 7 % que celui de la membrane sPEEK TTU 18 % : 0,31 et 0,44 dans le cas de sPEEK TTU 18 % et sPEEK TTU 7 %, respectivement contre 0,74 dans le cas du sPEEK Blanc TTU-HTU.

Comme mentionné dans la section précédente 4.1.3.1. , la différence de concentration en produits de dégradation dans les solutions d'eau oxygénée (c.f **Figure V.19** (Gauche)) est probablement liée à l'apparition des produits de dégradation du précurseur TTU.

On peut donc conclure que les deux membranes sPEEK TTU 7 % et sPEEK TTU 18 % sont efficaces pour ralentir la dégradation chimique du sPEEK.

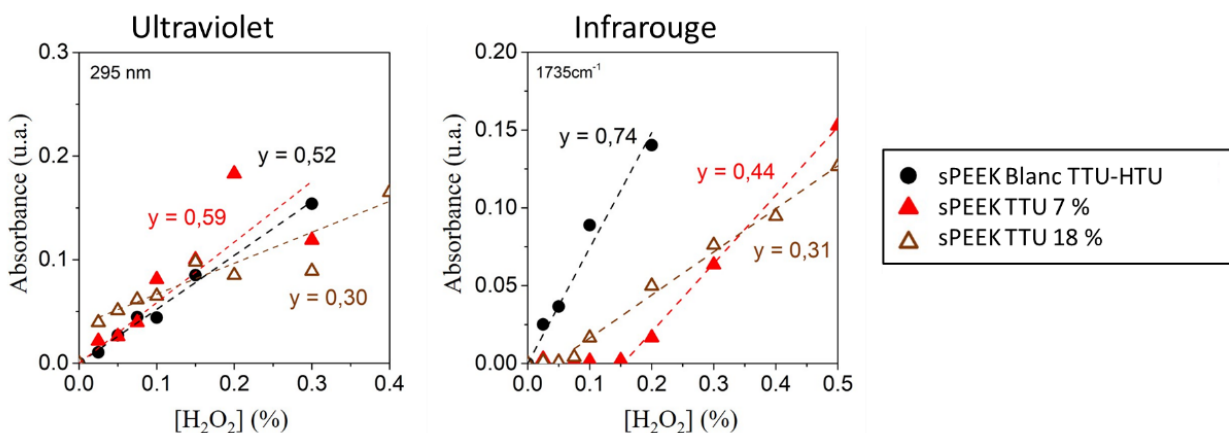


Figure V.19 : Absorbances des produits de dégradation de sPEEK mesurées dans les solutions dégradantes par spectroscopie ultraviolet-visible (Gauche) et dans les membranes par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode transmission (Droite) en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène (en pourcentage massique) dans le cas des membranes à fonction thiourée avec différents pourcentages en sol-gel. Figures issues de la thèse de Claire Tougne [12].

4.1.3.3. Membranes hybrides à fonction phénol

Comme dans le cas des précurseurs TTU, l'analyse de spectre infrarouge montre que certains produits de dégradation de précurseur phénol absorbent aux mêmes longueurs d'onde que celles du sPEEK.

Ainsi, en s'appuyant sur les résultats en spectroscopie infrarouge (c.f **Figure V.20** (Droite)), on constate que le phénol protège la chaîne de sPEEK. En effet, le coefficient de dégradation est 6,2 et 2,5 fois plus faible que celui obtenu avec une des membranes *sPEEK Blanc TTU-HTU* et *sPEEK Blanc phénol*, respectivement. Ce qui confirme l'effet stabilisant de la fonction phénol sur les membranes sPEEK en *ex-situ*.

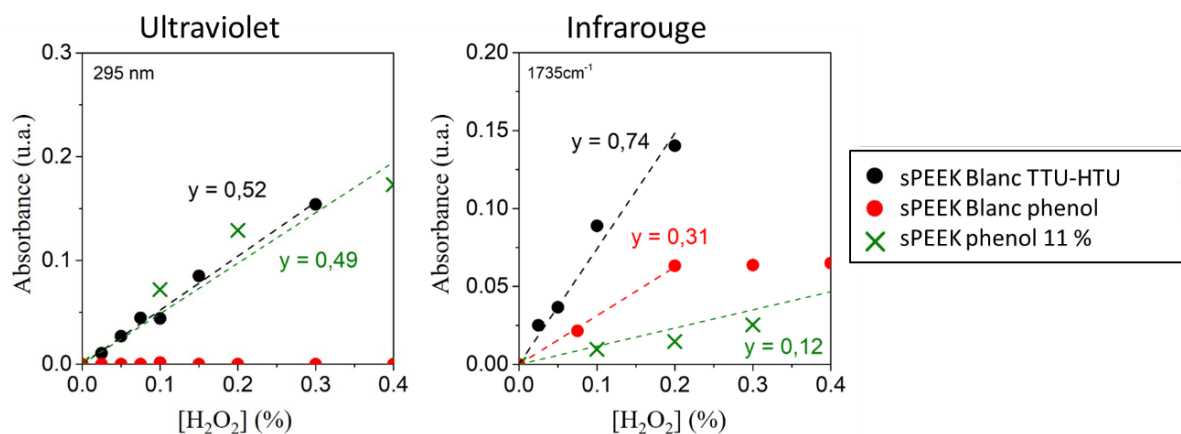


Figure V.20 : Absorbances des produits de dégradation de sPEEK mesurées dans les solutions dégradantes par spectroscopie ultraviolet-visible (Gauche) et dans les membranes par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode transmission (Droite) en fonction de la concentration massique en peroxyde d'hydrogène dans le cas des membranes hybrides à fonction phénol. Figures issues de la thèse de Claire Tougne [12].

4.2. Dégradation *in-situ*

Les résultats précédents ont permis de sélectionner les échantillons de membranes offrant les meilleures stabilités chimiques pour les tests de dégradation accélérée *in-situ* : il s'agit des membranes hybrides *sPEEK TTU 7 %*, *sPEEK TTU 18 %*, *sPEEK HTU 5-7 %*, *sPEEK phénol 12 %*.

4.2.1. Test en pile et test de dégradation accélérée

Le test en pile ainsi que le protocole de dégradation accélérée appliqués sont identiques à ceux détaillés dans le Chapitre IV, ils sont rappelés sur la **Figure V.21**.

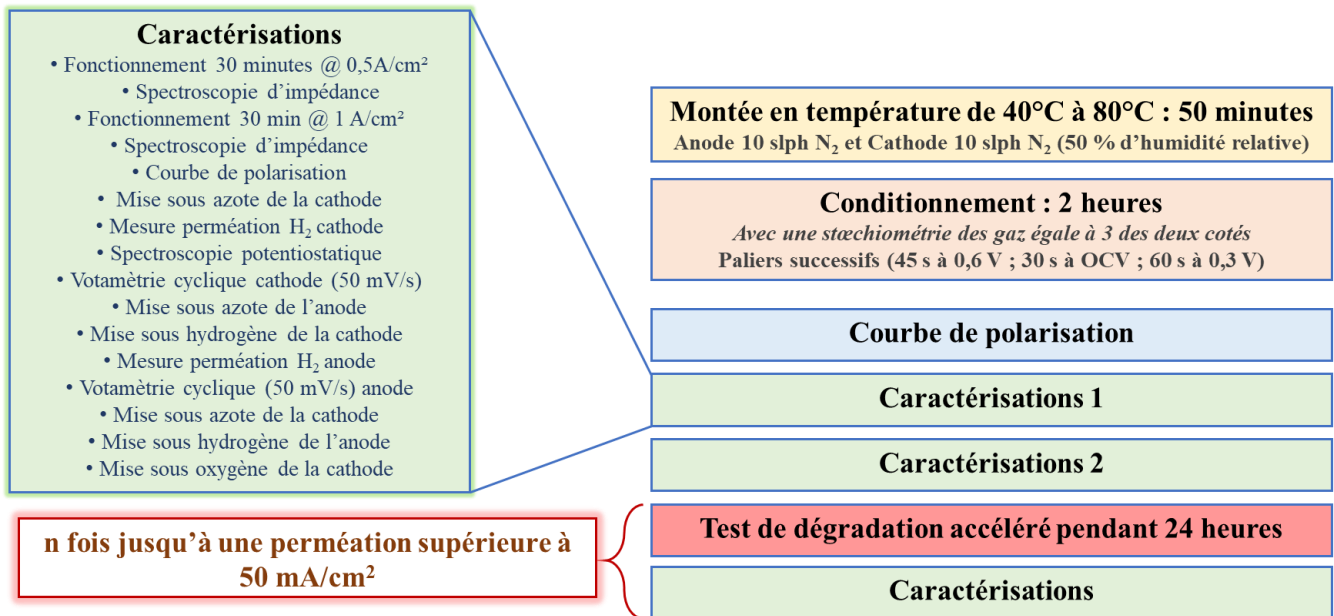


Figure V.21 : Test de fonctionnement en pile.

4.2.2. Résultats

4.2.2.1. Courbes de polarisation

L'interprétation de l'allure des courbes de polarisation au cours des tests de dégradation reste toujours difficile à cause de la présence simultanée de plusieurs phénomènes et mécanismes (c.f. Figure V.22). En revanche, l'évolution de leur allure en fonction du temps montre que les performances ne se dégradent pas au même rythme. On constate que c'est la membrane sPEEK HTU 5,6 % qui résiste le mieux aux sollicitations qu'on lui fait subir. Toutefois, et contre toute attente, le sPEEK TTU 18,2 % se dégrade très rapidement, sa perméation à l'hydrogène dépassent 50 mA/cm² dès 72 heures de fonctionnement.

Il est à noter que plusieurs tests de répétabilité ont été réalisés :

- ◇ sPEEK phénol 12,2 % : deux tests.
- ◇ sPEEK TTU 7 % : deux tests.
- ◇ sPEEK TTU 18 % : deux tests.
- ◇ sPEEK HTU 5-7 % : deux tests.

Néanmoins, tout comme les tests de vieillissement en Chapitre IV, seules les membranes qui ont subi un cyclage correct sont prises en compte. En effet, dans certains cas, nous avons observé des instabilités de fonctionnement pendant les tests de dégradation accélérée. Ce phénomène se traduit par un cyclage entre l'OCV et environ 0,2-0,1 V au lieu de 0,5-0,53 V. L'identification de l'origine de ce phénomène reste difficile, mais on suppose qu'il est dû aux difficultés d'hydratation des membranes sPEEK (c.f. Chapitre III). Ce qui entraînerait des instabilités de leur fonctionnement en pile : ce phénomène se produit principalement dans le cas des membranes qui donnent de faibles performances, donc de bas courants, et qui produisent donc peu d'eau.

Par conséquent, les résultats présentés dans cette partie 4.2.2 correspondent à un seul test par échantillon, sauf dans le cas des *sPEEK TTU 7 %* et *sPEEK TTU 18 %* pour lesquelles nous avons présenté la moyenne des résultats de deux tests de répétabilité.

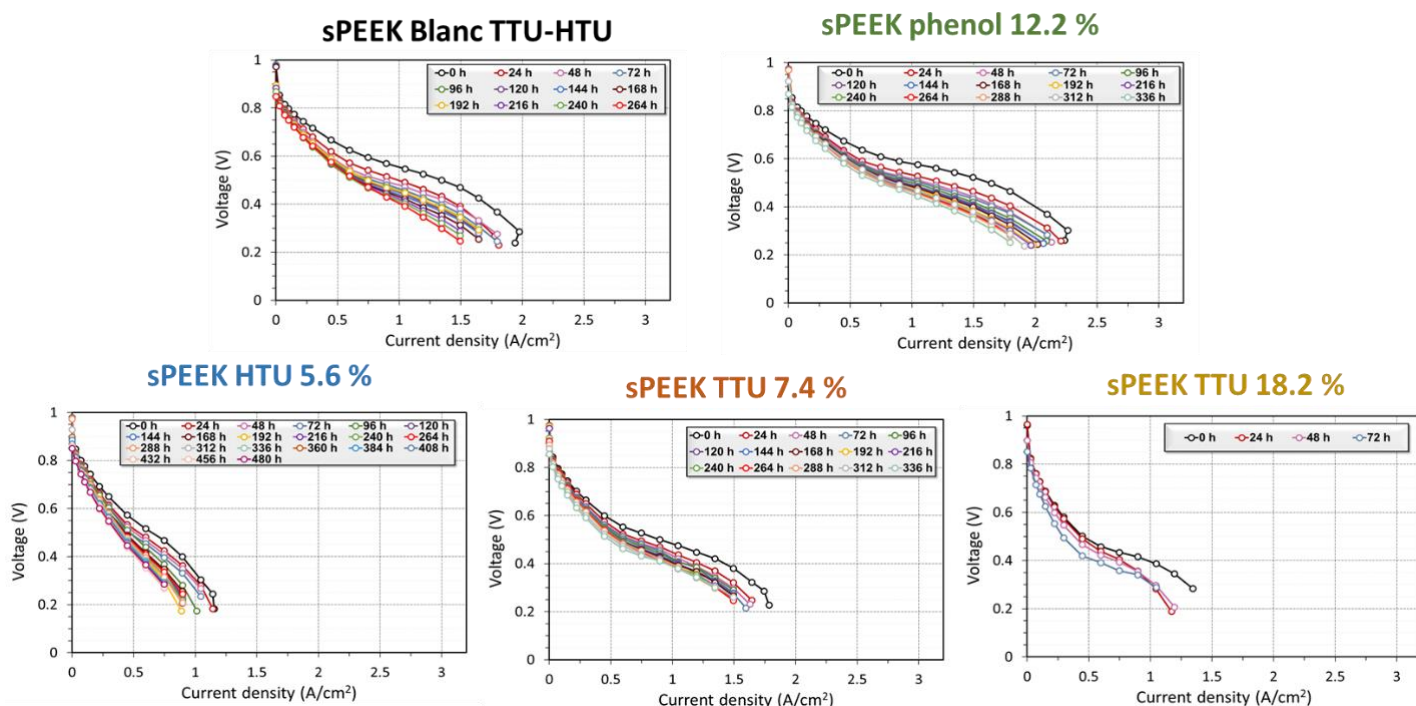


Figure V.22 : Courbes de polarisation des *sPEEK Blanc TTU-HTU* et hybrides au cours du test de dégradation mesurées sous oxygène et hydrogène avec une stœchiométrie de 1,5 des deux côtés.

4.2.2.2. Tensions à 0,5 A/cm² et 1,0 A/cm²

Les tensions à 0,5 A/cm² et 1,0 A/cm² ont été mesurées afin d'évaluer l'évolution des performances au cours du vieillissement de l'assemblage membrane-électrodes. Comme dans le chapitre IV, ces deux points ont été choisis de façon à pouvoir évaluer également l'impact de la densité de courant sur les paramètres d'impédance.

- **Tensions à 0,5 A/cm²**

La **Figure V.23** (Gauche) montre que l'hybridation des membranes sPEEK limite les pertes de tension à 0,5 A/cm² : environ -300 μV/h dans le cas du *sPEEK Blanc TTU-HTU* contre -100 μV/h dans le cas des *sPEEK TTU 7 %* et *phénol 12 %*, et -200 μV/h pour le *sPEEK HTU 5,6 %*. La seule exception concerne le *sPEEK TTU 18 %*, pour lequel on constate une chute des performances de l'ordre de -1400 μV/h à 0,5 A/cm².

- **Tensions à 1 A/cm²**

Dans le cas des membranes hybrides TTU 18 % et HTU 5,6 %, et contrairement aux mesures de tensions à 0,5 A/cm², les résultats à 1,0 A/cm² (c.f **Figure V.23** (Droite)) montrent une chute rapide de la tension au cours des premières 120 heures, ensuite les performances se stabilisent. Ce résultat pourrait être expliqué par l'instabilité des performances de ces deux membranes à 1,0 A/cm². En effet, et d'après les courbes de polarisation, leurs densités de courant dépassent

légèrement $1,0 \text{ A/cm}^2$. Cependant, dans le cas des membranes *sPEEK Blanc TTU-HTU*, *sPEEK TTU 7 %* et *sPEEK phénol 12,2 %*, la baisse des performances à 1 A/cm^2 est légèrement plus importante que celle à $0,5 \text{ A/cm}^2$.

Ces résultats confirment l'effet stabilisant des précurseurs sol-gel, sans pour autant impacter significativement les performances en pile

Étant donné la différence – non négligeable – de la variation des performances mesurées à $0,5 \text{ A/cm}^2$ et 1 A/cm^2 entre les membranes *sPEEK TTU 18 %* et *sPEEK TTU 7 %*, on suppose qu'il existe une teneur optimale de la prise en sol-gel au-dessus de laquelle les membranes deviennent moins performantes et moins résistantes en fonctionnement en pile.

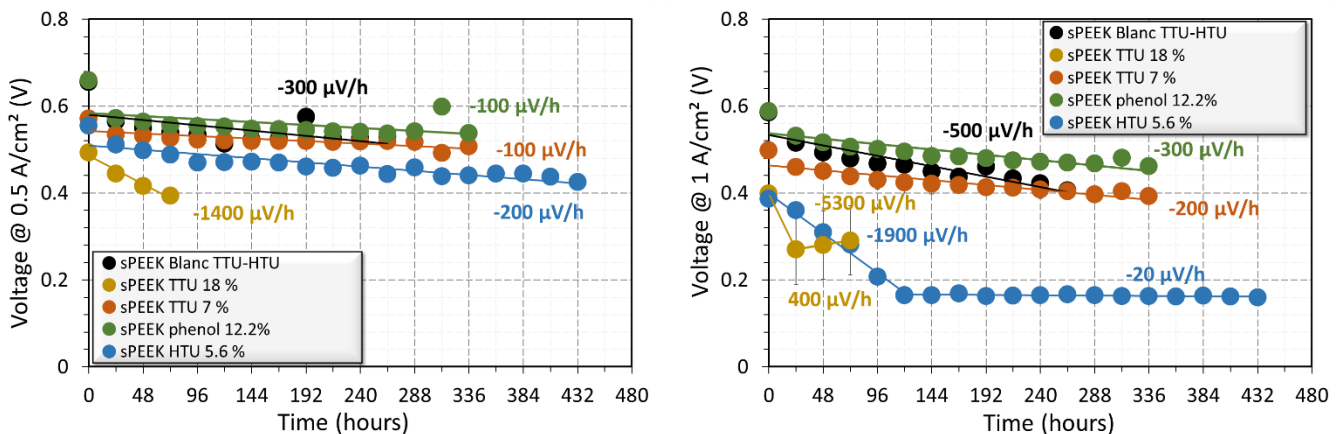


Figure V.23 : Tensions mesurées à $0,5 \text{ A/cm}^2$ (Gauche) et $1,0 \text{ A/cm}^2$ (Droite) au cours du test de dégradation des différentes membranes sPEEK hybrides et de la membrane *sPEEK Blanc TTU-HTU*.

La variation de ces performances en fonction du temps dépend à la fois de la membrane et des électrodes utilisées ainsi que de la qualité de l'interface entre elles. D'où l'intérêt d'évaluer d'une part la résistance haute fréquence et d'autre part la résistance de transfert de charge et la surface spécifique.

4.2.2.3. Résistance haute fréquence

Le suivi de la résistance haute fréquence renseigne sur l'éventuelle évolution de l'interface membrane-électrode et/ou des propriétés de transport de la membrane. En effet, pour rappel, ce paramètre dépend à la fois de la résistance à l'interface membrane-électrodes ainsi que de la résistance protonique de la membrane.

Comme au chapitre IV, les mesures de la résistance haute fréquence ont été effectuées à la fois à $0,5$ et $1,0 \text{ A/cm}^2$ (c.f **Figure V.24**). Quelle que soit la membrane utilisée, on observe une augmentation de la résistance haute fréquence pendant les premières 24 heures de vieillissement, suivie par une stabilisation, sauf dans deux cas :

- ◇ La membrane *sPEEK HTU 5,6 %*, pour laquelle la résistance haute fréquence continue à augmenter. Ici, on peut imaginer une dégradation de l'interface membrane-électrodes plutôt que de la membrane : en effet, la membrane *sPEEK HTU* présente des plis dès le départ, ce

qui impacte très probablement la qualité de l'interface membrane-électrodes (c.f. § 3.2.1 et § 3.2.3.1.).

◇ Les membranes sPEEK TTU 7 % et sPEEK TTU 18 %, pour lesquelles on note – de manière surprenante – une baisse de la résistance haute fréquence en fin de vie de la membrane. Ceci pourrait être dû à la dégradation de la membrane, par exemple à la réduction de son épaisseur.

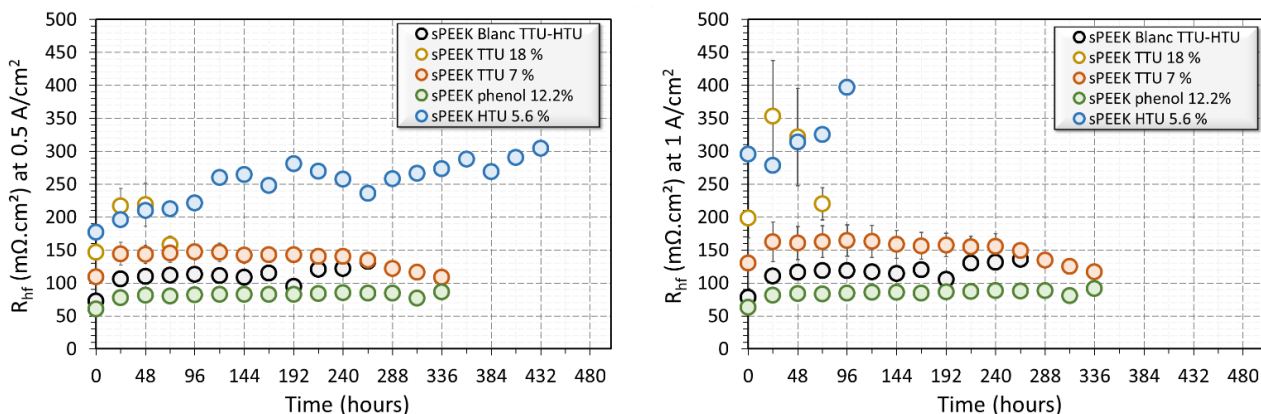


Figure V.24 : Résistance haute fréquence mesurée à 0,5 A/cm² (Gauche) et 1,0 A/cm² (Droite) en fonction du temps, des différentes membranes hybrides ainsi que de la membrane sPEEK Blanc TTU-HTU.

4.2.2.4. Résistance de transfert de charge et surface spécifique

L'état de santé des électrodes peut être évalué grâce à la résistance de transfert de charge qui caractérise la cinétique de déroulement des demi-réactions électrochimiques (c.f. Chapitre II). On observe une dispersion des mesures réalisées à 0,5 A/cm², probablement en raison des instabilités de fonctionnement à basse intensité mentionnées précédemment (c.f **Figure V.25** (Gauche)). Néanmoins, les résultats à 1,0 A/cm² (c.f **Figure V.25** (Droite)) mettent en évidence une augmentation de la résistance de transfert de charge en fonction du temps, quelle que soit la membrane, ce qui indique une dégradation de la cathode, très probablement induite par le cyclage en potentiel associé aux variations de courant [18,19].

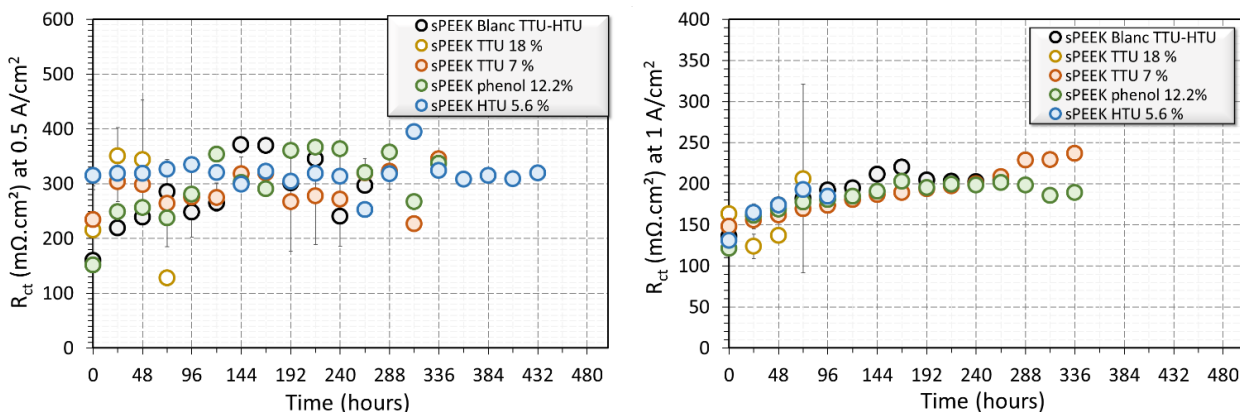


Figure V.25 : Résistance de transfert de charge en fonction du temps de vieillissement des membranes hybrides ainsi que de la membrane sPEEK Blanc TTU-HTU mesurée à 0,5 A/cm² (Gauche) et à 1,0 A/cm² (Droite).

Pour aller plus loin, nous avons mesuré l'évolution de la surface spécifique du catalyseur. Celle-ci renseigne sur la surface impliquée dans les réactions électrochimiques (c.f. Chapitre II). Elle est mesurée à la fois du côté anode et du côté cathode. Les résultats du côté anode (c.f. **Figure V.26** (Gauche)) montrent que la surface spécifique reste constante au cours du vieillissement dans le cas des membranes *sPEEK Blanc TTU-HTU* et *sPEEK phénol 12,2 %*. En revanche, elle diminue dans le cas des *sPEEK TTU 7 %* et *sPEEK HTU 5,6 %*, ce qui met en évidence une probable dégradation de l'anode dans le cas de ces membranes. Contrairement au côté anode, la diminution de la surface spécifique du côté cathode est plus marquée et elle est observée pour toutes les membranes. Ces résultats sont cohérents avec la dégradation de la résistance de transfert de charge commentés plus haut, que l'on observe également pour tous les échantillons.

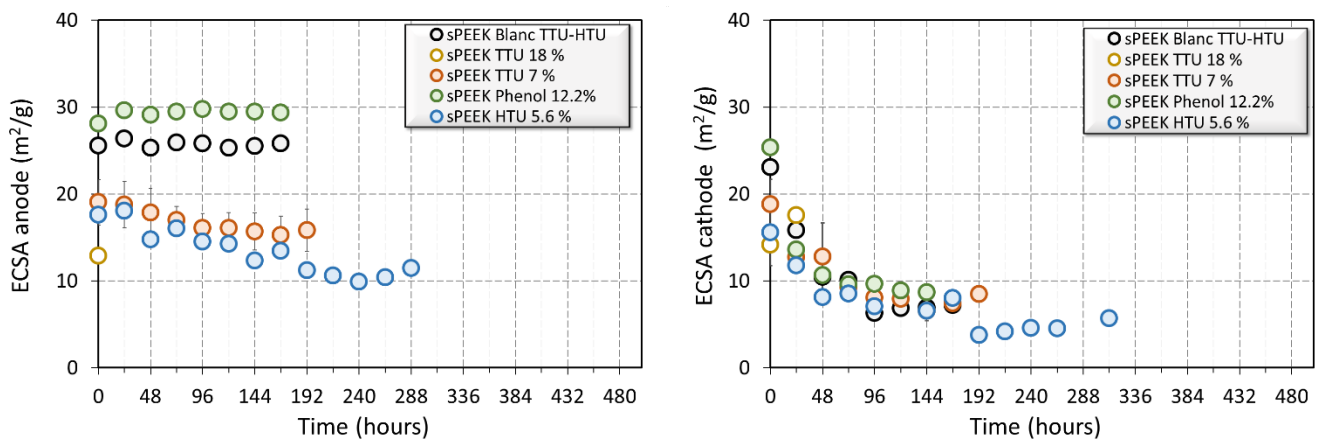


Figure V.26 : Surface spécifique en fonction du temps des différentes membranes hybrides et de la membrane *sPEEK Blanc TTU-HTU* mesurée du côté anode (Gauche) et du côté cathode (Droite).

Enfin, pour mettre en évidence la dégradation de la membrane nous avons mesuré la perméation de l'hydrogène ainsi que la tension à circuit ouvert.

4.2.2.5. Perméation et tension à circuit ouvert

La perméation des membranes à l'hydrogène est un paramètre clé qui permet d'évaluer l'endurance de la membrane face aux contraintes couplées chimiques et mécaniques qu'on lui fait subir *in-situ*. En complément, les mesures de l'OCV (Open Circuit Voltage : tension à circuit ouvert) sont réalisées car elles sont directement liées au passage de l'hydrogène à travers la membrane. Il s'agit donc d'autre indicateur de la dégradation de la membrane.

On remarque que la membrane *sPEEK Blanc TTU-HTU* se caractérise par une perméation nulle au départ (c.f. **Figure V.27**). L'imprégnation des précurseurs sol-gel n'altère pas – visiblement – la perméation des membranes sPEEK : toutes les membranes hybrides présentent une perméation nulle au départ.

On constate également que dans le cas de la membrane *sPEEK Blanc TTU-HTU*, la perméation apparaît à partir de 168 heures de vieillissement. Elle augmente ensuite rapidement. De plus, contrairement aux membranes hybrides *sPEEK TTU 7 %*, *sPEEK phénol 12,2 %* et *sPEEK HTU 5,6 %*, le *sPEEK TTU 18 %* présente une durabilité plus faible que celle de la

membrane *sPEEK Blanc TTU-HTU* : sa perméation augmente brusquement dès les premières 24 heures. Ce résultat est surprenant compte tenu de la bonne stabilité chimique des membranes *sPEEK TTU 18 %* lors des tests de dégradation *ex-situ*.

D'autre part, on observe que le *sPEEK HTU 5,6 %* a fait preuve d'une durabilité deux fois plus élevée que la membrane *sPEEK Blanc TTU-HTU*, avec l'apparition de la perméation à partir de 288 heures, contre 144 heures seulement dans le cas du *sPEEK Blanc TTU-HTU*. Cette membrane est donc la plus durable en comparaison avec les autres membranes hybrides. Ensuite, les membranes *sPEEK TTU 7 %* et *sPEEK phénol 12,2 %* se caractérisent par des durabilités similaires. Il reste toutefois intéressant de noter que dans le cas du *sPEEK phénol 12,2 %*, la perméation apparaît à partir de 72 heures et elle augmente progressivement. En revanche, dans le cas du *sPEEK TTU 7 %*, elle apparaît à partir de 192 heures et elle augmente rapidement. Ceci est dû probablement à la faible épaisseur des membranes hybrides phénol : 16 μm pour une membrane *sPEEK phénol 8 %* contre 20 μm pour une membrane *sPEEK TTU 8,7 %*, à l'état sec.

Enfin, on observe assez logiquement une bonne corrélation entre l'augmentation de la perméation et la baisse de l'OCV qui confirme et valide les mesures de la perméation.

Ainsi, l'hybridation des membranes sPEEK améliore, dans certain cas, leur résistance face aux contraintes couplées. Cependant, son effet sur la durabilité des membranes sPEEK dépend fortement de la nature du précurseur ainsi que de la teneur en sol-gel.

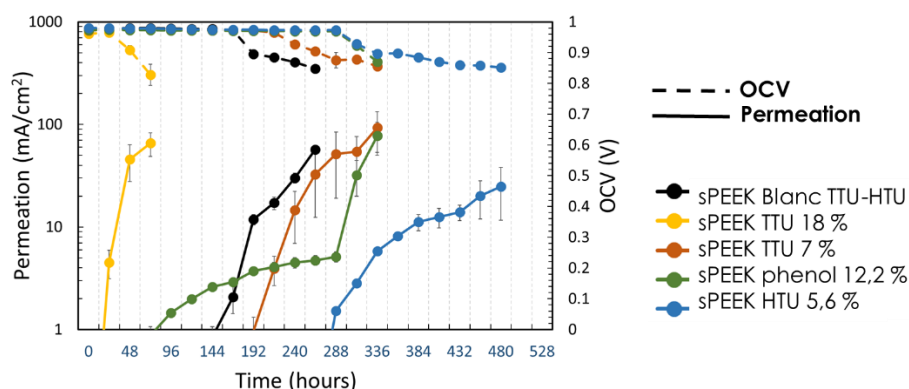


Figure V.27 : Perméation et tension à circuit ouvert des membranes hybrides et *sPEEK Blanc TTU-HTU* pendant le test de dégradation accélérée.

4.2.2.6. Discussions et interprétations

Dégradation des performances : rôle de la dégradation des électrodes

La **Figure V.23** montre que quelle que soit la membrane étudiée, les performances diminuent au cours du fonctionnement en pile. Les mesures de la résistance haute fréquence et de la perméation d'hydrogène à travers la membrane suggèrent que cette baisse des performances – pour l'ensemble des cas à l'exception du *sPEEK phénol 12,2 %* – ne provient dans un premier temps ni de la dégradation de la membrane, ni de celle de l'interface entre la membrane et les électrodes. Cela s'explique par la faible variation de la résistance haute fréquence au cours du test de dégradation accélérée ainsi que par l'apparition de la perméation uniquement en fin de

vie de la membrane. En contrepartie, les **Figure V.25** et **Figure V.26** ont mis en évidence une dégradation des électrodes dans le cas de toutes les membranes. Ce résultat n'est pas surprenant puisque on applique un test de dégradation accélérée qui impacte directement le fonctionnement des électrodes [18,19]. Par conséquent, il est logique de supposer que cette baisse des performances provient de la dégradation des électrodes. Cependant, dans le cas des membranes *sPEEK HTU* 5,6 % et *sPEEK TTU* 18%, il est probable que la qualité de l'interface membrane-électrodes intervienne également dans la baisse des performances puisque l'on constate une hausse simultanée de la résistance haute fréquence.

Il est intéressant de noter également qu'en cohérence avec les résultats du Chapitre IV, la surface spécifique obtenue avec les membranes sPEEK est moins élevée que celles obtenues avec les Nafion® NR211. Néanmoins, et comme l'illustre la **Figure V.28**, les électrodes se dégradent à des rythmes similaires dans le cas des membranes sPEEK et Nafion® assemblées avec des GDE avec et sans une surcouche de Nafion®.

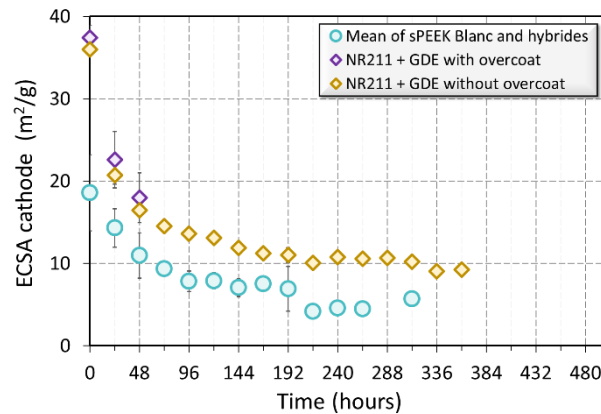


Figure V.28 : Les surfaces spécifiques des membranes Nafion® NR211 assemblées avec des GDE avec et sans surcouche de Nafion® ainsi que la moyenne des surfaces spécifiques dans le cas des membranes sPEEK hybrides et *sPEEK Blanc TTU-HTU*, au cours du temps.

Dégradation de la membrane : rôle de l'hybridation

L'hybridation des membranes sPEEK a contribué à l'amélioration de leur stabilité chimique *ex-situ* (c.f. § 4.1) ainsi qu'*in situ*, en fonctionnement en pile (c.f. § 4.2). On peut remarquer à partir de la **Figure V.29** que la résistance des membranes hybrides face au test de dégradation accélérée est nettement meilleure grâce à l'imprégnation des précurseurs sol-gel : les durabilités des membranes *sPEEK phénol* 12,2 %, *sPEEK TTU* 7 % et *sPEEK HTU* 5,6 % sont plus élevées que la membrane *sPEEK Blanc TTU-HTU*.

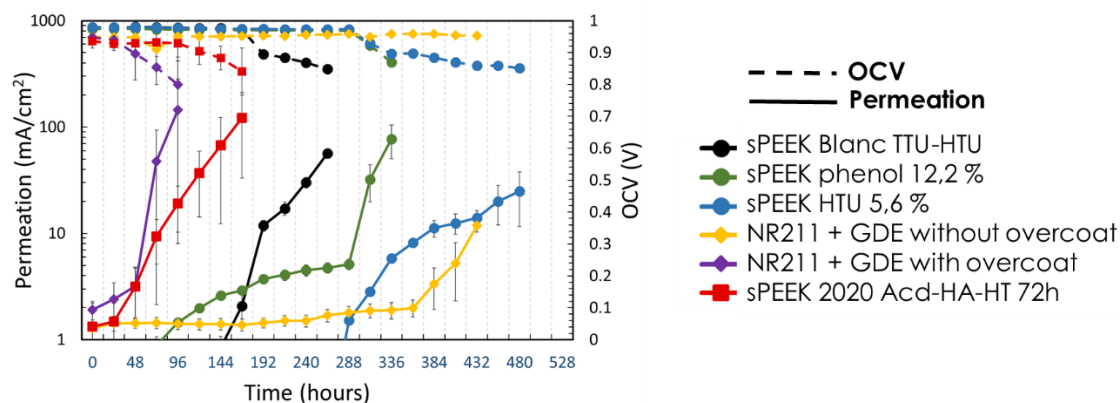


Figure V.29 : Perméation et tension à circuit ouvert des membranes hybrides, *sPEEK Blanc TTU-HTU*, *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* et NR211 assemblées avec des GDE avec et sans une surcouche de Nafion[®], pendant le test de dégradation accélérée.

Cependant, une incohérence a été observée entre les résultats *ex-situ* et *in-situ* qui s'explique par le fait que les sollicitations appliquées ne sont pas identiques dans les deux cas (*ex-situ* et *in-situ*).

Dégradation de la membrane : sPEEK hybrides vs sPEEK 2020

Une comparaison entre la durabilité de la meilleure membrane du lot 2020 (*sPEEK 2020*) prétraitée (c.f Chapitre IV) : *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h*, avec celle des meilleures membranes hybrides (fabriquées avec le lot de sPEEK acheté en 2019) a été réalisée. Dans le cas des membranes hybrides, la perméation à l'hydrogène apparaît plus tard – sauf dans le cas de *sPEEK TTU 18 %* – que les *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h*.

Ainsi, bien que la membrane *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* donne des meilleures performances en pile que les membranes *sPEEK Blanc TTU-HTU* et hybrides (c.f 3.2.3.3.), celle-ci est moins durable en pile. Ce qui prouve le rôle important joué par les précurseurs sol-gel dans l'amélioration de la durabilité des membranes sPEEK.

Dégradation de la membrane : sPEEK hybrides vs Nafion[®]

Enfin, afin de mettre en valeur l'effet stabilisant de l'hybridation sur les membranes sPEEK, nous avons comparé les meilleures des membranes hybrides (*sPEEK TTU 7 %*, *sPEEK TTU 12,2 %* et *sPEEK HTU 5,6 %*) avec une membrane PFSA de référence : le Nafion[®] NR211 (non renforcée, comme les membranes sPEEK) assemblée avec les mêmes GDE (avec une surcouche de Nafion[®] de 0,3 mg/cm²), c.f **Figure V.29**. On constate que les membranes hybrides possèdent une durabilité plus élevée que celle des membranes Nafion[®] NR211 assemblées avec les mêmes GDE.

Cependant, il faut rappeler que dans le Chapitre IV, il a été mis en évidence que la présence d'une surcouche de Nafion[®] sur la GDE induit une diminution sévère de leur durabilité. On peut effectivement l'observer sur la **Figure V.29** : pour l'assemblage réalisé avec des GDE avec une surcouche de Nafion[®], on note non seulement l'apparition de la perméation dès le début du vieillissement mais celle-ci augmente également brusquement à partir de 48 heures. Pour être

plus représentatif des conditions de fonctionnement réel, il est aussi important de confronter nos valeurs pour les sPEEK hybrides à des assemblages avec les Nafion® NR211 et des GDE sans surcouche (c.f **Figure V.29**).

On note alors que la membrane hybride sPEEK HTU 5,6 % reste toujours aussi durable que la NR211 avec des GDE sans surcouche de Nafion®. Cela signifie que cette membrane est un bon candidat pour concurrencer la membrane Nafion® en termes de durabilité. De plus, connaissant l'impact de la présence de la surcouche sur la durabilité de l'assemblage membrane-électrodes en utilisant les membranes Nafion® (c.f. Chapitre IV), et si ce phénomène se produit également avec les membranes sPEEK, on peut espérer d'avoir des meilleures durabilités en pile avec le sPEEK en utilisant un autre procédé de fabrication des assemblages membrane électrodes (CCM par exemple).

5. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes méthodes de caractérisation *in-situ* et *ex-situ* utilisées pour étudier les propriétés fonctionnelles, la stabilité chimique et la durabilité en fonctionnement en pile des membranes hybrides. Pour ce faire, nous avons suivi un processus de caractérisation résumé dans les étapes suivantes :

- ◇ Les membranes hybrides sont synthétisées par Evelise Ferri au CP2M/IMP.
- ◇ Ensuite, elles sont transférées à Claire Tougne au SyMMES qui mesure dans un premier temps la conductivité protonique des membranes ainsi que leur prise en eau.
- ◇ À la suite de ces premières mesures, les formulations qui donnent les conductivités protoniques les plus élevées sont envoyées au LEMTA où je teste leurs performances en pile.
- ◇ Les membranes qui répondent aux compromis entre les performances en pile et les propriétés de transport sont ensuite testées en dégradation chimique par une approche *ex-situ* au SyMMES.
- ◇ Enfin, les échantillons les plus résistants aux contraintes chimiques sont transférés au LEMTA pour les tests de dégradation accéléré *in-situ*.

Grâce à cette démarche de caractérisation, nous avons mis en évidence l'efficacité de l'hybridation des membranes sPEEK dans l'amélioration :

- D'une part, de leur stabilité chimique prouvée à travers les tests de dégradation chimique *ex-situ*.
- D'autre part, de leur résistance face aux contraintes couplées chimiques et mécaniques appliquées par le test de dégradation accéléré *in-situ*.

Les résultats des vieillissements *in-situ* ont montré une durabilité en fonctionnement en pile des membranes hybrides qui dépasse, dans certains cas, même celle du Nafion® NR211.

La meilleure durabilité en pile est obtenue avec la membrane sPEEK HTU 5,6 %, bien qu'elle donne des faibles performances. Le meilleur compromis est sans doute le sPEEK *phénol*

12,2 % qui donne non seulement les plus hautes performances, et également une durabilité proche de celle du sPEEK HTU 5,6 %.

L'incohérence observée d'une part entre les performances en pile et les propriétés des membranes (conductivité et gonflement) et d'autre part au niveau des tests de dégradation *ex-situ* et *in-situ* est expliquée par la présence d'autres paramètres qui entrent en jeu au cours de fonctionnement en pile – en plus des propriétés de la membrane –. Parmi ceux-ci on peut citer :

- L'aspect de la membrane (présence ou non des plis), qui impacte la qualité de l'interface entre la membrane et les électrodes.
- Les conditions de fonctionnement en pile (80 % ou 50 % d'humidité relative et 70°C ou 80°C, pour les tests de performances et de vieillissement, respectivement) qui diffèrent des conditions des mesures *ex-situ* (température ambiante pour la conductivité et la prise en eau ou 80°C pour les dégradations *ex-situ*, milieu liquide).
- La présence des contraintes couplées chimique et mécaniques.

Enfin, il faut garder à l'esprit que cette étude a été réalisée uniquement sur le lot de sPEEK acheté en 2019. Tout un travail d'optimisation est nécessaire pour pouvoir imprégner ces précurseurs au sein des membranes sPEEK achetées en 2020.

6. Références

- [1] K.A. Mauritz, M.K. Hassan, Nanophase Separated Perfluorinated Ionomers as Sol-Gel Polymerization Templates for Functional Inorganic Oxide Nanoparticles, *Polym. Rev.* 47 (2007) 543–565. <https://doi.org/10.1080/15583720701638393>.
- [2] L.C. Klein, Y. Daiko, M. Aparicio, F. Damay, Methods for modifying proton exchange membranes using the sol-gel process, *Polymer.* 46 (2005) 4504–4509. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.033>.
- [3] D.J. Jones, J. Rozière, Advances in the Development of Inorganic–Organic Membranes for Fuel Cell Applications, in: G.G. Scherer (Ed.), *Fuel Cells I*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008: pp. 219–264. https://doi.org/10.1007/12_2008_150.
- [4] N. Huynh, J.P.C. Fernandes, P.A. Bayle, M. Bardet, E. Espuche, J. Dillet, J.-C. Perrin, A. El Kaddouri, O. Lottin, V.H. Mareau, H. Mendil-Jakani, L. Gonon, Sol-gel route: An original strategy to chemically stabilize proton exchange membranes for fuel cell, *J. Power Sources.* 462 (2020) 228164. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228164>.
- [5] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, 2013.
- [6] N. Yahya, *Carbon and Oxide Nanostructures*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-14673-2>.
- [7] I.Z. Lopez, *Hybrid membranes for fuel cell*, Université Grenoble Alpes, 2015. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01319075/document>.
- [8] K. Hongsirikarn, J.G. Goodwin, S. Greenway, S. Creager, Effect of cations (Na⁺, Ca²⁺, Fe³⁺) on the conductivity of a Nafion membrane, *J. Power Sources.* 195 (2010) 7213–7220. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.05.005>.
- [9] H. Mendil-Jakani, I. Zamanillo López, V.H. Mareau, L. Gonon, Optimization of hydrophilic/hydrophobic phase separation in sPEEK membranes by hydrothermal treatments, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 16013–16022. <https://doi.org/10.1039/C7CP00087A>.
- [10] H. Mendil-Jakani, I. Zamanillo Lopez, P.M. Legrand, V.H. Mareau, L. Gonon, A new interpretation of SAXS peaks in sulfonated poly(ether ether ketone) (sPEEK) membranes for fuel cells, *Phys Chem Chem Phys.* 16 (2014) 11243–11250. <https://doi.org/10.1039/C4CP00710G>.
- [11] C. Sanchez, *Chimie des matériaux hybrides*, L'annuaire Collège Fr. (2012) 177–209. <https://doi.org/10.4000/annuaire-cdf.1299>.
- [12] C. Tougne, *Compréhension des mécanismes morphologiques limitant les performances et la durabilité des matériaux polymères pour l'énergie*, These en préparation, Université Grenoble Alpes, 2023. <https://www.theses.fr/s231913>.
- [13] M. Arifoglu, W.N. Marmer, R.L. Dudley, Reaction of Thiourea with Hydrogen Peroxide: ¹³C NMR Studies of an Oxidative/Reductive Bleaching Process, *Text. Res. J.* 62 (1992) 94–100. <https://doi.org/10.1177/004051759206200206>.
- [14] S. Sahu, P. Rani Sahoo, S. Patel, B.K. Mishra, Oxidation of thiourea and substituted thioureas: a review, *J. Sulfur Chem.* 32 (2011) 171–197. <https://doi.org/10.1080/17415993.2010.550294>.

- [15] R.K. Mohapatra, P.K. Das, M.K. Pradhan, M.M. El-Ajaily, D. Das, H.F. Salem, U. Mahanta, G. Badhei, P.K. Parhi, A.A. Maihub, Md.K. -E-Zahan, Recent Advances in Urea- and Thiourea-Based Metal Complexes: Biological, Sensor, Optical, and Corrosion Inhibition Studies, *Comments Inorg. Chem.* 39 (2019) 127–187. <https://doi.org/10.1080/02603594.2019.1594204>.
- [16] Z. Yi, X. Jia-qing, L. Ci, L. Jun, S. Hong-li, Mechanism of Oxidation of Aqueous Phenol by H₂O₂ Catalysed by a Macrocyclic Iron(II) Complex, *Prog. React. Kinet. Mech.* 33 (2008) 241–252. <https://doi.org/10.3184/146867808X339304>.
- [17] C. Perrot, Mécanismes de dégradation des membranes polyaromatiques sulfonées en pile à combustible, (2006) 319.
- [18] S. Touhami, L. Dubau, J. Mainka, J. Dillet, M. Chatenet, O. Lottin, Anode aging in polymer electrolyte membrane fuel Cells I: Anode monitoring by ElectroChemical impedance spectroscopy, *J. Power Sources.* 481 (2021) 228908. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228908>.
- [19] S. Touhami, M. Crouillere, J. Mainka, J. Dillet, C. Nayoze-Coyne, C. Bas, L. Dubau, A. El Kaddouri, F. Dubelley, F. Micoud, M. Chatenet, Y. Bultel, O. Lottin, Anode defects' propagation in polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources.* 520 (2022) 230880. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230880>.

Conclusion générale et perspectives

Le développement des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) fait partie des solutions les plus prometteuses pour accélérer la transition énergétique. Bien qu'elles offrent de nombreux avantages pour remplacer les combustibles fossiles, les PEMFC sont confrontées à des problèmes de durabilité et elles présentent des coûts de fabrication élevés, ce qui limite par conséquent leur commercialisation à grande échelle.

Cette thèse réalisée au LEMTA s'inscrit dans le cadre de l'amélioration de la durabilité et de la fiabilité des PEMFC à travers l'utilisation de membranes sPEEK comme alternative aux membranes PFSA. Ces membranes se caractérisent par un coût plus faible ainsi que par de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, la grande problématique de ces membranes est leur faible stabilité chimique. C'est pour cela que deux approches ont été mises en place pour proposer des voies d'amélioration de la stabilité chimique des membranes sPEEK. Cependant, avant de tester ces deux approches, une optimisation de l'assemblage des membranes sPEEK avec des GDE contenant du PFSA (Nafion[®]) a été nécessaire. Suite à cette étude préliminaire, il a été montré que la meilleure solution a consisté à ajouter une surcouche de Nafion[®] sur des GDE Hyplat commerciales. Celle-ci améliore la qualité de l'adhésion entre la membrane sPEEK et les électrodes.

1. Impact des prétraitements des membranes sPEEK sur leurs propriétés fonctionnelles et performances en pile

La première approche testée pour l'amélioration des membranes sPEEK a été développée en partenariat avec le laboratoire SyMMES. Celle-ci consiste à appliquer différents prétraitements aux membranes sPEEK. Suite à ces prétraitements leurs performances et durabilité en pile ainsi que leurs propriétés fonctionnelles ont été étudiées. Quatre prétraitements différents ont été appliqués sur deux lots de membranes sPEEK : sPEEK Fumapem[®] E730 achetés chez Fumatech en 2019 (*sPEEK 2019*) et 2020 (*sPEEK 2020*). Ceux-ci se différencient uniquement par leur IEC qui est de 1,4 méq/g et de 1,29 méq/g, respectivement, bien qu'ils soient présentés comme identiques par le fabriquant.

Le premier prétraitement consiste tout simplement à acidifier (Acd) la membrane à 80°C. Cette étape permet d'éliminer les éventuelles impuretés et les traces du solvant. Les trois autres prétraitements comprennent – en plus de l'étape d'acidification – une étape de traitement hydrothermique (HT) d'une heure comme recommandé par Fumatech, ou de 72 heures en se basant sur les résultats de la littérature. Ce traitement hydrothermique devrait permettre d'améliorer la séparation des phases hydrophiles et hydrophobes. Le quatrième protocole comprend en plus de l'acidification et du traitement hydrothermique, une étape de traitement hydroalcoolique (HA), puisqu'elle améliore la nanostructure de la membrane. La sorption et l'auto-diffusion d'eau, la conductivité protonique ainsi que les performances en pile des différentes membranes ont été évaluées.

Les résultats ont mis en évidence le rôle important joué par les prétraitements sur les performances en pile, ainsi que sur certaines des propriétés fonctionnelles des membranes sPEEK. Dans les meilleurs des cas, *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h*, une membrane sPEEK du lot 2020, qui a subi une acidification, suivie d'un traitement hydroalcoolique et un traitement hydrothermique, les performances en pile ont même dépassé celles obtenues avec une membrane PFSA. De plus, ces membranes ont fait preuve des bonnes propriétés fonctionnelles : sorption et auto-diffusion de l'eau et conductivité protonique.

2. Impact des prétraitements sur la durabilité des membranes sPEEK

Suite à ces premiers résultats prometteurs, une étude de l'impact des prétraitements sur la stabilité chimique ainsi que sur la durabilité en fonctionnement en pile des membranes sPEEK a été menée. Pour ce faire, seules les membranes du lot de 2020 (*sPEEK 2020*) ont été utilisées, puisqu'elles donnent les meilleures performances en pile. La stabilité chimique a été étudiée par une approche *ex-situ*, qui est basée sur l'activation thermique des peroxydes d'hydrogène pour produire des radicaux connus pour attaquer la structure chimique du ionomère. La caractérisation de la dégradation est réalisée grâce à la spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge. Les résultats ont montré que l'application d'un traitement hydroalcoolique suivi d'un traitement hydrothermique améliore significativement la stabilité chimique des membranes. Toutefois, ces membranes se dégradent sévèrement pour les concentrations en eau oxygénée supérieures à 1 % en volume contrairement à la membrane Nafion®.

En complément, une étude *in-situ* a été réalisée afin de tester la tenue des membranes face aux contraintes couplées chimiques et mécaniques en imitant les conditions de fonctionnement réelles des PEMFC. À cette fin, un test de dégradation accélérée a été conçu pour dégrader la membrane ainsi que les électrodes. Celui-ci consiste en la répétition de deux types de sollicitations : chimiques générées à travers des séquences d'OCV (Open Circuit Voltage) et mécaniques créées par les cyclages en humidité relative, qui induisent des cycles de gonflement-dégonflement de la membrane. En cohérence avec les tests de dégradation *ex-situ*, les résultats ont montré une plus faible dégradation des performances dans le cas du *sPEEK 2020 Acd-HA-HT 72h* par rapport aux autres prétraitements. En revanche, cette membrane a montré une faible durabilité probablement due à son épaisseur plus faible qui induit l'apparition de la perméation dès le début du test de vieillissement.

D'autre part, la comparaison de la durabilité *in-situ* des membranes sPEEK avec celle des Nafion® NR211 assemblées avec les mêmes types de GDE a montré que malgré le fait que le Nafion® se caractérise par une meilleure stabilité chimique *ex-situ*, le sPEEK a fait preuve d'une meilleure durabilité *in-situ*. Ce résultat pourrait provenir de la faible perméabilité aux gaz des membranes sPEEK et/ou de leurs bonnes propriétés mécaniques.

3. Impact de l'hybridation sur les performances et la durabilité en pile

Enfin, afin d'améliorer davantage la durabilité des membranes sPEEK, une deuxième approche complémentaire à la précédente a été utilisée. Celle-ci consiste, en plus de l'application des prétraitements, en l'hybridation des membranes sPEEK par voie sol-gel. Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet ANR Multistable qui a pour objectif de trouver des

membranes alternatives aux membranes PFSA. Les membranes utilisées pour cette étude sont les sPEEK Fumapem[®] 730 achetées en 2019. Pour ce faire, plusieurs précurseurs sol-gel à fonctions sacrificielles (thiourée et phénol encombré) et rédox (cérium et acide phytique) ont été imprégnés au sein des membranes sPEEK au laboratoire CP2M/IMP. Ensuite, les caractérisations multi-échelles et l'étude de la dégradation chimique accélérée *ex-situ* de ces membranes sont réalisées au SyMMES. Finalement, les membranes qui possèdent les meilleures conductivités protoniques sont transférées au LEMTA pour l'étude des performances en pile : Les résultats de fonctionnement en pile ainsi que les dégradations chimiques *ex-situ* nous a permis de sélectionner les meilleures membranes pour l'étude de leur durabilité en pile en appliquant le test de dégradation accélérée cité précédemment.

Dans un premier temps, les résultats des performances en pile ont montré que les membranes hybrides donnent de bonnes performances en pile, en particulier les phénol 12,2 %, TTU 6,5 % et TTU 18 %.

Dans un second temps, les résultats des vieillissements *in-situ* ont montré une durabilité en fonctionnement en pile des membranes hybrides – dans certains cas – qui dépasse celle du Nafion[®] NR211.

Enfin, la meilleure durabilité en pile a été obtenue avec la membrane sPEEK HTU 5,6 %, bien qu'elle ait donné des faibles performances. Le meilleur compromis est sans doute le sPEEK phénol 12,2 % qui a montré non seulement les plus hautes performances, et aussi une durabilité proche de celle du sPEEK HTU 5,6 %.

4. Impact de la surcouche de Nafion[®] sur les performances et la durabilité

Une comparaison des performances en pile des membranes Nafion[®] XL assemblées avec des GDE sans et avec une surcouche de Nafion[®] a mis en évidence un impact négatif de la surcouche de Nafion[®] sur les performances en pile. Cet impact négatif se retrouve également lors des tests de durabilité en pile. En effet, l'application du test de dégradation accélérée cité précédemment sur des assemblages réalisés avec des membranes Nafion[®] NR211 assemblées avec des GDE avec et sans une surcouche de Nafion[®] a mis en évidence une durabilité beaucoup plus faible dans le cas de l'assemblage réalisé avec des GDE avec une surcouche de Nafion[®] que celui avec des GDE sans une surcouche de Nafion[®]. Cela peut laisser espérer des durabilités encore plus importantes dans le cas de sPEEK si l'on peut réaliser des assemblages membrane-électrodes sans ajout de cette surcouche de Nafion[®].

5. Perspectives

- *Assemblage membrane-électrodes*

Dans un premier temps, afin de mieux comprendre l'impact de la surcouche de Nafion[®] sur les performances et la durabilité en pile, une étude complète de spectroscopie d'impédance à différentes densités de courants et à différentes humidités relatives serait nécessaire.

Dans un second temps, l'amélioration des assemblages membranes-électrodes dans le cas des membranes sPEEK nécessite encore une étude complète d'optimisation en essayant d'autres méthodes de fabrication telles que :

- La CCM en optimisant la quantité de ionomère dans les électrodes.
- La méthode « decal transfert ».
- Ou bien l'utilisation d'autres GDE avec différentes quantités de ionomère dans les électrodes.

- ***Impact des prétraitements sur les performances et la durabilité des membranes sPEEK***

Afin de mieux interpréter les résultats obtenus dans le Chapitre III (impact des prétraitements des membranes sPEEK sur leurs propriétés physicochimiques et leurs performances en PEMFC) et le Chapitre IV (impact des prétraitements sur la durabilité des membranes sPEEK), une étude de la microstructure des différentes membranes sPEEK prétraitées serait intéressante. Ces mesures peuvent être réalisées par SAXS et SANS. Elles permettraient de comprendre les modifications de la microstructure induites par les différents prétraitements et par conséquent la relation entre la microstructure et les propriétés fonctionnelles, les performances en pile, la stabilité chimique et la durabilité en pile des différentes membranes sPEEK.

Ces mesures pourraient nous éclairer également sur les différences observées entre les deux lots de membranes : *sPEEK 2019* et *sPEEK 2020*.

Comme les membranes sPEEK sont connues pour avoir une bonne tenue à haute température, il sera intéressant de tester leurs performances et leur durabilité à des températures plus élevées que 80°C. D'autre part, afin de se rapprocher des conditions de fonctionnement réelles en pile, il est nécessaire de tester les performances de ces membranes sous air au lieu de l'oxygène pur.

- ***sPEEK hybrides***

Dans un premier temps, il sera intéressant d'adapter les protocoles d'hybridation pour qu'ils soient applicables aux membranes sPEEK Fumapem[®] achetées chez Fumatech en 2020.

Dans un second temps, comme cité précédemment, il sera intéressant de tester les performances des membranes sPEEK hybrides à haute température de fonctionnement ainsi que sous air au lieu de l'oxygène pur.

Performances et durabilité des membranes alternatives aux membranes PFSA

Résumé

Le principal objectif de cette thèse est la recherche d'un compromis entre la durabilité, le coût et, à terme, la résistance à haute température des membranes ionomères utilisées dans les piles à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). À cet égard, le ionomère poly (éther éther cétone) sulfoné (sPEEK) a été choisi du fait de ses bonnes propriétés mécaniques et de sa tenue à haute température. Cependant, les membranes sPEEK offrent une faible stabilité chimique par rapport aux membranes PFSA (PerFluoroSulfonic Acid) de référence. Afin de lever ce verrou, deux approches ont été mises en place : prétraitements et/ou hybridation des membranes sPEEK.

L'impact des prétraitements des membranes poly (éther éther cétone) sulfoné sur leurs propriétés fonctionnelles, leurs structures chimiques et leurs performances en pile a été étudié. Plusieurs techniques de caractérisation physico-chimiques ainsi que des outils de diagnostic électrochimiques ont permis de corréler les performances en pile aux propriétés de sorption et de transport des différentes membranes.

Par la suite, la durabilité des meilleurs de ces échantillons a été étudiée via deux approches *ex-situ* et *in-situ*. L'approche *ex-situ* a permis d'avoir un premier aperçu de la stabilité chimique des membranes. En complément, les tests de dégradation *in-situ* ont permis d'évaluer la stabilité des membranes sous l'effet des sollicitations chimiques et mécaniques rencontrées dans les cellules de piles à combustible en fonctionnement. Pour cela, un test de vieillissement accéléré a été développé, associant cyclages en potentiel, cyclages en humidité, et maintiens prolongés en circuit ouvert.

Enfin, la deuxième approche consiste, en plus de l'application d'un prétraitement, en l'hybridation des membranes par voie sol-gel. Plusieurs précurseurs à fonctions sacrificielles ou rédox ont été imprégnés au sein des membranes poly (éther éther cétone) sulfoné. L'analyse des performances en pile ainsi que de la durabilité des membranes en appliquant le test de dégradation accéléré ont mis en évidence l'efficacité de cette approche : les performances et la durabilité de certaines membranes hybrides ont même dépassées celles des membranes PFSA de référence.

Mots-clés : hydrogène, pile à combustible, PEMFC, membrane, sPEEK, performance, durabilité, dégradation, hybridation.

Performance and durability of alternative membranes to PFSA in PEM fuel cells

Abstract

The main objective of this thesis is to find a compromise between durability, cost, and eventually the ability to sustain high temperatures ionomer membranes used in PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). This work focused on sulfonated poly (ether ether ketone) membranes (sPEEK), which were chosen because of their good mechanical properties and high temperature resistance. However, sPEEK membranes suffer from a poor chemical stability, compared to the reference PFSA (PerFluoroSulfonic Acid) membranes. In order to overcome this problem, two approaches have been developed: pretreatment and/or hybridization of sPEEK membranes.

The impact of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes pretreatments on their functional properties, chemical structure and fuel cell performances was studied. Several physico-chemical characterization techniques as well as electrochemical diagnostic tools were used to correlate the cell performance with the sorption and transport properties of tested membranes.

Subsequently, the durability of the best of these samples was studied via *ex-situ* and *in-situ* approaches. The *ex-situ* approach provided a first insight into the chemical stability of the membranes. In addition, the *in-situ* degradation tests allowed to evaluate the durability of the membranes under chemical and mechanical stresses very close from those encountered during fuel cell cells operation. For this purpose, an accelerated aging test was developed, combining potential cycling, humidity cycling and open-circuit prolonged hold.

Finally, the second approach consists, in addition to the application of a pretreatment, in the hybridization of the membranes by sol-gel processes. Several precursors with sacrificial or redox functions were impregnated into the sulfonated poly (ether ether ketone) membranes. The analysis of fuel cell performances and membrane durability after applying the accelerated stress test have highlighted the efficiency of this approach: the performance and durability of some hybrid membranes even exceeded those of the reference PFSA membranes.

Keywords: hydrogen, fuel cells, PEMFC, membrane, sPEEK, performance, durability, degradation, hybridization.
