THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : Physique et Chimie des Matériaux (ED 397)

Présentée par

Leslie Dos Santos

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse

MECANISME DE CONDUCTION PROTONIQUE AU SEIN DE MEMBRANES HYBRIDES POUR PILES A COMBUSTIBLE

Soutenance prévue le 18 Décembre 2014 devant le jury composé de :

Mme C. Mousty	Directrice de recherche, ICCF	Rapporteur
Mme S. Roualdes	Maitre de conférences, HDR, IEM	Rapporteur
Mme A.L. Rollet	Chargée de recherche, PHENIX	Examinateur
Mr. M. Maréchal	Chargé de recherche, CEA	Examinateur
Mme C. Laberty-Robert	Professeur, LCMCP	Directrice de Thèse
Mr. H. Perrot	Directeur de recherche, LISE	Directeur de Thèse

Introduction

« L'environnement est le patrimoine commun des êtres humains[1] ». Depuis le début des années 2000, la lutte contre le réchauffement climatique est devenue une mission majeure de notre société. Cette mission passe par la gestion de l'énergie. En effet, l'exploitation intensive des ressources énergétiques, fossiles notamment, depuis le début des années 70 est en grande partie responsable de la perturbation des écosystèmes par l'émission de gaz à effet de serre, responsable du réchauffement climatique. Or, avec la misée de l'Homme sur l'utilisation, toujours croissante, de nouvelles technologies dans des domaines tels que l'industrie, le transport ou l'habitation, l'humanité consomme plus d'énergie que les ressources et la production ne le permettent (87 % de la production mondiale d'énergie d'origine fossile). Aujourd'hui la gestion énergétique mondiale s'imbrique dans une stratégie

[1] Charte de l'environnement 2004

de développement durable qui comprend, au-delà de l'aspect écologique, un aspect social et économique.

Ainsi, de nombreuses alternatives ont été développées ces dix dernières années afin de palier à cette possible pénurie d'énergie, notamment par l'utilisation d'énergies dites « renouvelables » telles que l'éolien, l'hydraulique, ou encore le solaire. Cependant, l'utilisation unique des énergies renouvelables ne permet pas de répondre aujourd'hui à la demande énergétique mondiale tant les rendements associés sont faibles (ex : 20 % de rendement pour l'énergie solaire). C'est ainsi que de nouvelles formes de production d'énergie sont en route : les piles à combustible (PAC). Technologies innovatrices focalisées sur la production de puissance pour la cogénération d'électricité et de chaleur, elles se présentent comme un véritable levier économique et commercial.

Révolutionnant le monde de l'énergie, les piles ont commencé leur conquête, par la création, par Alstom, en Allemagne d'un train à PAC, le *Coradia*. Elles se retrouvent également au Japon, par la fabrication de la voiture *Toyota FCV* ou encore aux Etats-Unis, par la conception par Boeing et IHI d'un nouveau prototype d'avion. Différents types de PAC sont ainsi actuellement en cours de développement. La Pile à Membrane Echangeuse de Proton (PEMFC) se voit être la candidate la plus prometteuse, soulignée notamment par la voiture FCV conçue par Toyota et dont la commercialisation est prévue pour le premier trimestre 2015. En outre, cette voiture à hydrogène, dont les performances sont comparables à celles d'une voiture à essence, dispose d'une autonomie d'environ 500 km, contrairement au véhicule électrique dont l'autonomie ne dépasse pas au mieux les 150 km, avec un plein d'hydrogène réalisé en 3 minutes.

C'est donc dans un contexte aux différentes facettes que se situe cette thèse. Le travail mené durant trois ans se place au centre d'un programme de recherche autour du développement des PEMFC. Multiples sont les problématiques autour de ces technologies telles que le choix des matériaux, leur conception, leur mise en forme en pile complète. L'étude suivante se focalise sur un élément majeur, l'électrolyte, qui, sous forme de membrane, se voit être « l'autoroute » des protons de la pile. Néanmoins, actuellement, plusieurs freins majeurs sont observés. Le coût ainsi que la faible robustesse du matériau usuel, le Nafion, entrave un développement rapide et la commercialisation des PEMFC. Afin de pourvoir aux inconvénients de ce matériau, et de s'inscrire dans une politique où

l'investissement financier et les garanties sont de taille, il est devenue primordial d'élaborer un nouveau matériau.

Cette thèse est le cœur d'un projet d'ANR qui vise à élucider les mécanismes de transport dans un matériau hybride, multi-échelle. Du fait de l'existence de ces différentes échelles, le transport du proton est complexe et nécessite pour le comprendre de mettre en œuvre des techniques de caractérisation variées qui permettent de les explorer. Dans ce cadre, le consortium de l'ANR rassemblait des spécialistes de trois laboratoires : le **Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris** (LCMCP) pour l'élaboration des membranes hybrides, le **Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimique** (LISE) pour l'étude des propriétés de transfert et de transport des matériaux synthétisées et le **Laboratoire Structure et Propriétés des Architectures Moléculaires** (SPrAM) pour l'étude structurale et de sorption des membranes hybrides.

Ce manuscrit présentera une alternative originale autour du développement d'un nouvel électrolyte et de la compréhension des mécanismes de conduction au sein de ces membranes. Il s'articulera autour de 4 chapitres.

- Le Chapitre 1 décrira l'état de l'art sur les piles à combustible et plus précisément sur l'électrolyte, élément central de la pile : ses propriétés, sa structuration multi-échelle caractéristique ainsi que ses inconvénients seront mis en avant.

- Le Chapitre 2 sera axé sur le choix des matériaux et du procédé de mise en forme ainsi que sur la compréhension de l'influence des paramètres expérimentaux sur la structure et les propriétés de transport des membranes synthétisées. Une formulation optimale sera mise au point.

- Le Chapitre 3 se concentrera sur la formulation optimale retenue. Les propriétés physicochimiques et mécaniques seront présentées suivi d'une étude originale sur la caractérisation multi-échelle des phénomènes de polarisation au sein du matériau par spectroscopie diélectrique à large bande.

- Le Chapitre 4 s'intéressera à l'étude des propriétés de transport multi-échelle par différentes techniques complémentaires : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à gradient de champ) et la diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS).

Table des Matières

Introduction 3

Table des Matières 7

CHAPITRE 1

Etat de l'art 13

Introduction 13

I. Les piles à combustible (PAC) 15

1. Les différentes PAC 15

2. Fonctionnement d'une PEMFC 18

3. La Membrane : élément central du dispositif 19

4. Le Nafion : électrolyte de référence 20

5. Diffusion de l'eau et du Proton dans le Nafion 27

II. Les Membranes alternatives au Nafion 31

1. Les polymères perfluorés 31

2. Les polymères non fluorés à squelette aromatique 31

3. Les Membranes Hybrides 33

III. Membranes associant Chimie et Procédé 40

1. Membrane à base de PFSA 40

2. Membrane Hybride à partir d'un polymère non conducteur & Electrospinning ... 41

IV. Caractérisation multi-échelle du Transport 42

1. Diffusion à l'échelle micrométrique : Apport de la RMN 43

2. Diffusion de l'eau à l'échelle moléculaire 45

3. Des techniques macroscopiques 47

Conclusion 49

CHAPITRE 2

Impact des paramètres expérimentaux sur la microstructure & les propriétés de transport de la membrane 51

Introduction 51

I. Intérêt de la Chimie Sol-Gel associée à l'Electrospinning 54

1. La chimie « Sol–Gel » 54

2. Electrospinning 58

3. Combinaison de l'Electrospinning à la Chimie Sol-Gel 62

4. Choix des Précurseurs de cette étude et élaboration des membranes 63

II. Variation de la Concentration des Protons Libres et des Chemins de Conduction .. 67

1. Influence du ratio molaire TEOS/CSPTC..... 67

2. Variation du Pourcentage d'inorganique en solution..... 72

III. Contrôle de la disponibilité et de la mobilité des protons 79

1. Rôle des additifs..... 79

2. Vitesse d'injection 83

Conclusion..... 89

CHAPITRE 3

Caractérisation physico-chimique et multi-échelle de la Membrane Hybride de Référence (MHR) 91

Introduction 91

I. Caractérisation multi-échelle de la MHR..... 93

1. Microstructure..... 93

2. Caractérisation de la nanostructure 93

3. Caractérisation chimique..... 96

4. RMN Silicium : état de condensation du réseau 98

5. Propriétés Mécaniques 103

II. Transport du proton dans ce matériau multi-échelle 109

1. Spectroscopie diélectrique large bande (BDS) 109

2. Identification des polarisations dans la MHR 117

Conclusion..... 123

CHAPITRE 4

Diffusion multi-échelle du proton et de l'eau 125

Introduction 125

I. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique 126

1. Etat de l'art 126

2. Principe du Dispositif : Au/Ppy-HPA/MH 129

3. Montage expérimentale pour les mesures de SIE 133

4. Résultats et discussion 134

II. La RMN : Relaxation et Diffusion 143

1. Principe 144

2. Résultats et discussion 146

3. Self diffusion (ou auto-diffusion) à l'échelle micronique : connectivité de la matrice 157

III. La Diffusion quasi-élastique des neutrons : QENS 159

1. Intérêt de la diffusion QENS pour l'étude de la dynamique du proton et de l'eau dans les membranes hybrides 159

2. Principe de la diffusion quasi-élastique des neutrons 159

3. Modèles existants pour étudier la dynamique de l'eau libre et confinée dans un materiau 162

4. Partie expérimentale et résultats 164

5. Conclusions et discussion 176

Conclusion 178

Conclusion Générale et Perspective 181

Annexe 185

I. Elaboration des Membranes Hybrides 187

II. Diffusion des Neutrons aux petits angles 189

III. Mesure de Conductivité dans le plan 191

IV. Mesure de Sorption 195

V. La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique 197

Références 201

CHAPITRE 1
Etat de l'art

INTRODUCTION

Actuellement, le développement de nouvelles sources d'énergie est un des défis majeur de notre société. C'est en vue de palier à une possible pénurie due à l'exploitation intensive des ressources naturelles, qu'il est essentiel de mettre en place des démarches positives dans le cadre d'une politique de développement durable. On peut citer parmi les actions possibles, l'optimisation du parc automobile. En effet, les industries du transport (commun ou particulier) sont lourdement responsables de la pollution de l'air, nuisant à la santé publique, mais aussi à l'environnement dans sa globalité.

L'enjeu devient alors de créer, développer et optimiser le parc automobile en amoindrissant leur impacts négatifs sur l'environnement tout en répondant aux enjeux sociaux, environnementaux et financiers.

Une des clés du problème peut résider dans le développement et l'utilisation de piles à combustible. Elles se présentent comme compactes, légères, silencieuses, avec très peu

d'émission polluante. Elles intègrent des matériaux solides et elles sont capables de délivrer une forte puissance avec une large densité de courant. C'est ainsi que ce premier chapitre bibliographique, présentera un état de l'art des différentes technologies de piles à combustible, puis, se centrera autour des PEMFC par une définition de la problématique et des exigences incombées. Cette partie, par ailleurs, permettra de positionner ainsi que d'orienter les choix scientifiques effectués au cours de ce travail.

I. LES PILES A COMBUSTIBLE (PAC)

1. Les différentes PAC

En 1839, William R. Grove constata que la recombinaison du dihydrogène et du dioxygène produisait simultanément de l'eau, de la chaleur et de l'électricité. Il mit ainsi en évidence le principe de la pile à combustible [1]. C'est uniquement en 1953 que Francis T. Bacon réalisa le premier prototype industriel de puissance appréciable (de l'ordre du kW). Mais seul la NASA exploita alors cette technologie dans les années 60, pour ces missions Gemini et Apollo.

La pile à combustible (PAC) est un dispositif électrochimique qui permet une conversion directe de l'énergie chimique fournie par un combustible (*hydrogène, hydrocarbure, méthanol…*) en énergie électrique. Elle représente aujourd'hui un enjeu considérable dans le développement des énergies renouvelables de part une faible émission de polluant (voire nulle), un fonctionnement silencieux ainsi qu'un bon rendement énergétique. Si le principe de la PAC parait simple, sa mise en œuvre est complexe et couteuse, freinant ainsi sa commercialisation. Les récents progrès ont néanmoins permis de générer un panel de PAC avec une vaste gamme d'application : de la micro pile à combustible (microPAC) qui ne produit que les quelques watts nécessaires à l'alimentation d'un téléphone mobile, à la pile capable de produire 1 MW pour fournir de l'électricité à un immeuble collectif, en passant par la pile destinée aux applications embarquées, dans le secteur des transports. La Figure I.1 rassemble les différentes PAC existantes, leurs puissances de fonctionnement et leurs applications.

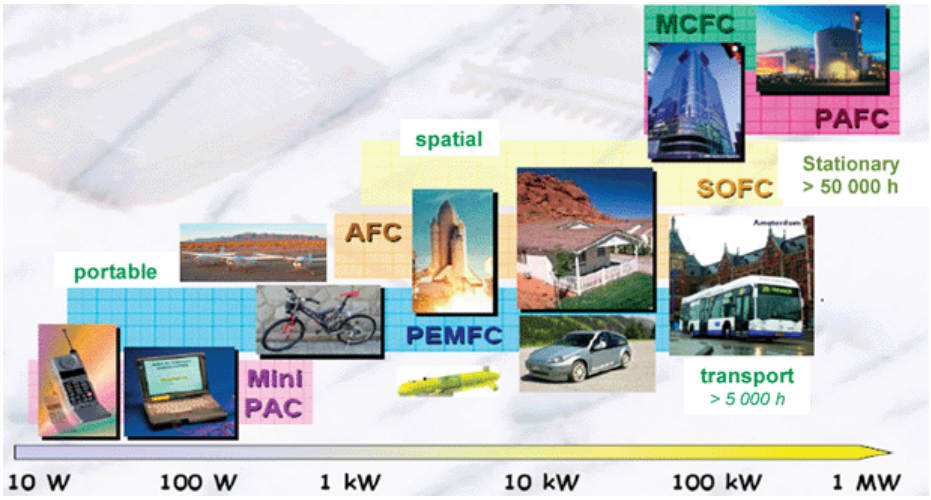


Figure I.1 : Les piles à combustibles existantes et leurs applications. Figure extraite de la référence [2].

Il existe différents types de PAC mais leur principe de fonctionnement qui sera détaillé par la suite, est identique [3]. Classiquement une PAC est constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte conducteur ionique. Suivant la température de fonctionnement, la nature de l'électrolyte utilisé sera différente, imposant le choix, la pureté du combustible ainsi que le type et le prix des catalyseurs utilisés. La puissance délivrée d'une PAC dépendra donc de la nature de l'électrolyte choisi et par conséquent, cela déterminera son application.

Deux grandes classes de PAC peuvent être définies : *i)* les PAC ayant une température de fonctionnement « supérieure à 250°C » constituées par les SOFC *(solid oxide fuel cell)* et les MCFC *(Molten-carbonate fuel cell)* et *ii)* les PAC ayant une température de fonctionnement « inférieure à 250°C » composées par les PAFC (*Pile à combustible à acide phosphorique)*, les PEMFC *(Proton exchange membrane fuel cell)*, les DMFC *(Direct-methanol fuel cell)* et les AFC *(alkaline fuel cell)*. Le Tableau I-1 récapitule les principales caractéristiques des PAC.

Type de PAC	Electrolyte	Ion transporté	Température de fonctionnement	Application
SOFC : *Pile à combustible à oxyde solide*	Céramique	O^{2-}	500-1000°C	stationnaire
MCFC : *Pile à combustible à carbonate fondu*	Carbonate de métaux alcalins	CO_3^{2-}	650°C	stationnaire
PCFC : *Pile à combustible à céramique conductrice de proton*	Céramique	H^+	500 -700°C	stationnaire, transport
PAFC : *Pile à combustible à acide phosphorique*	Acide phosphorique	H^+	200°C	transport, stationnaire
PEMFC : *Pile à combustible à membrane d'échange de protons*	Membrane polymère ou hybride	H^+	80°C	portable, transport, stationnaire
DMFC : *Pile à combustible à méthanol direct*	Membrane polymère	H^+	90-120°C	transport, stationnaire
AFC : *Pile à combustible alcaline*	Hydroxyde de potassium	OH^-	70°C	portable, transport

Tableau I-1 : Récapitulatif des principales PAC existantes aujourd'hui et leurs caractéristiques.

Actuellement les PAC les plus étudiées sont les **SOFC** et les **PEMFC**. Les **SOFC** sont intéressantes pour des applications stationnaires. Leur température de fonctionnement très élevée permet l'utilisation de gaz naturel comme combustible sans reformage préalable. De plus, la chaleur résiduelle peut être directement exploitée, ou servir à produire de l'électricité par le biais d'une turbine à gaz. Les **PEMFC** constituent quant à elle, le convertisseur d'énergie incontournable grâce à un rendement élevé, une émission de dioxyde de carbone nulle, une souplesse d'utilisation qui lui permet d'être disponible dans une large gamme de puissance. Les PEMFC présentent donc de multiples avantages : i) zéro émission de dioxyde de carbone ii) un dispositif compact, léger, silencieux et iii) un électrolyte solide ce qui induit un assemblage plus facile et moins cher de la PEMFC. De nombreuses études sont donc menées afin de réduire les coûts, d'améliorer les performances et d'augmenter la

durée de vie des PEMFC pour permettre une large commercialisation de celles-ci. Au cours de ces travaux, on s'intéressera particulièrement aux PEMFC.

2. Fonctionnement d'une PEMFC

Du faite de sa large gamme de puissance, les applications des PEMFC sont nombreuses : application stationnaire (*installation de forte puissance pour la production décentralisée d'électricité*), domaine de transports (*véhicules électrique*) et des technologies portables.

Une PEMFC est constituée d'une ou de plusieurs cellules, de deux collecteurs de courant et de deux plaques de serrage (ou plaque terminale). Si la pile contient plusieurs cellules, on parlera alors d'empilement « stack » (Figure I.2). Le cœur de la cellule est principalement constitué d'une membrane prise en étau entre deux électrodes, nommé « assemblage membrane électrode » (AME). La membrane sert alors d'électrolyte et de séparateur étanche aux espèces réactives. Chaque électrode est formée d'une couche catalytique active et d'une couche de diffusion des gaz qui est le siège des deux demi-réactions électrochimiques, l'oxydation de l'hydrogène à l'anode et la réduction du dioxygène à la cathode. L'approvisionnement en gaz et la collection du courant sont assurés par les plaques bipolaires situées de part et d'autre des électrodes.

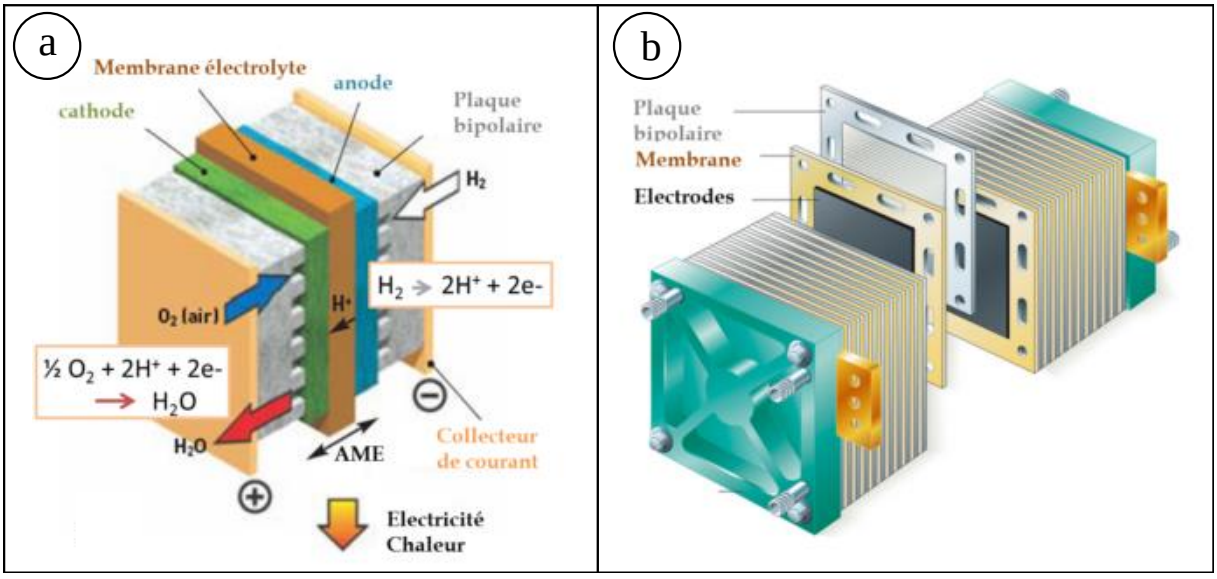


Figure I.2 : a) Schéma d'une PEMFC b) Empilement en stack.

Un fonctionnement adéquate de la PEMFC nécessite: i) une diffusion des gaz et la vaporisation/condensation de l'eau dans les pores et les canaux des couches actives et des

couches de diffusion, ii) une circulation et la conversion électrochimique des électrons, des protons et des gaz réactifs dans la couche active de l'électrode, iii) le transport des protons à travers la membrane.

3. La Membrane : élément central du dispositif

Les performances d'une PEMFC dépendent fortement des propriétés de la membrane qui a un double rôle : conducteur protonique et séparateur de gaz. Les membranes classiques sont constituées d'un polymère organique portant des fonctions acides tel que sulfonique (SO_3H), carboxylique (COOH), ou phosphonique (PO_3H_2).

Cette membrane doit répondre à un cahier des charges précis: i) une conductivité protonique élevée et une conductivité électronique nulle, ii) une bonne stabilité mécanique, chimique et thermique (de 80 à 140°C), iii) une température de transition vitreuse élevée afin d'augmenter la stabilité mécanique à plus haute température ainsi que de bonnes propriétés mécaniques sous contraintes afin de résister aux différents cycles de démarrage/arrêt, iv) une faible perméabilité au gaz et v) un coût de synthèse et de fabrication raisonnable (assemblage facilité de AEM) pour permettre un large développement commercial.

La stabilité chimique et électrochimique exigées de la membrane sera différente en fonction de l'application désirée de la PEMFC : pour une application automobile une durée de vie de 3000 h est nécessaire tandis que pour des applications stationnaires des durées de vie de l'ordre de 50000 h sont indispensables.

Les membranes commerciales actuelles sont constituées de polymères perfluorés sulfoniques (PFSA). Ces PFSA sont composés de chaînes fluorées sur lesquelles sont greffées des chaînons pendants portant des sites ioniques. La Figure I.3 présente plusieurs membranes commerciales existantes : *Nafion* fabriqué par Dupont de Nemours (USA), *Flemion* de Asahi Chemical [4], *Aciplex* de Asahi Glass [5] (Japon) et *Dow membrane* de DOW Chemical (USA). De par ses propriétés physico-chimiques remarquables (*conductivité ionique élevée de l'ordre de* 10^{-1} *S/cm dans les meilleures conditions* [6], *grande stabilité à la réduction et à l'oxydation, grande stabilité chimique à l'hydrolyse en milieu acide…*), la membrane de référence est le Nafion.

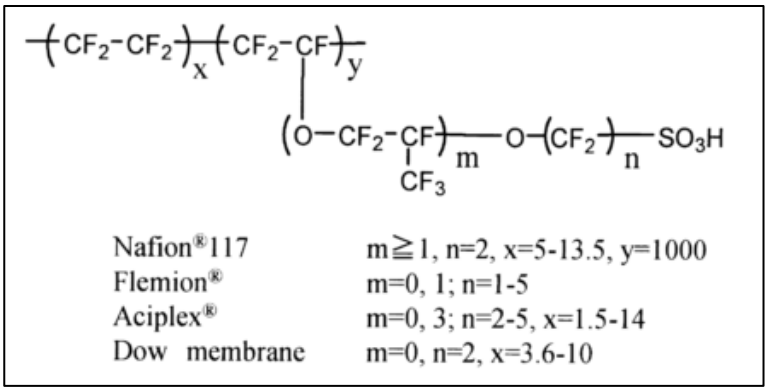


Figure I.3 : Structure chimique de membranes commerciales constituées à partir de polymères perfluorés sulfoniques (PFSA). Figure extraite de la référence [7].

4. Le Nafion : électrolyte de référence

a. Présentation chimique du Nafion

Le Nafion est une membrane polymère échangeuse d'ion. Plus précisément, il s'agit d'un polymère perfluoré sulfoné constitué d'un squelette hydrophobe à base de polytétrafluroéthylène (PTFE) sur lequel sont greffées des chaînes pendantes (perfluorovinyléther) terminées par un groupe ionique sulfonate fortement hydrophile. Le squelette hydrophobe garantit le maintien mécanique de la membrane tandis que les fonctions ioniques assurent les propriétés de sorption et de conduction protonique (Figure I.4). Le double caractère hydrophile/hydrophobe est à l'origine des propriétés remarquables du Nafion. En effet, lors de son hydratation une séparation de phase apparait à l'échelle nanométrique, ce qui provoque un découplage des propriétés mécaniques de celle de conduction. Cette séparation de phase typique des ionomères est caractérisée par l'apparition d'un pic « ionomère » sur les spectres de diffusion par rayonnement [8]. La position de ce pic évolue avec le taux d'hydratation de la membrane traduisant le gonflement locale de la membrane [9][10].

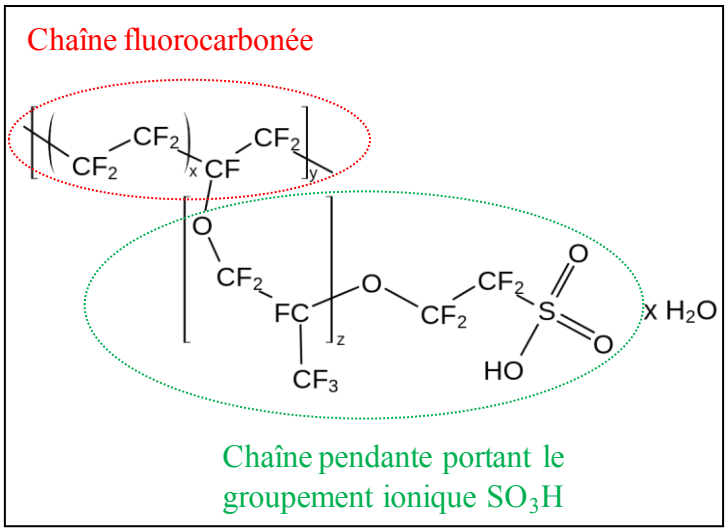


Figure I.4 : Le Nafion : électrolyte de référence.

Le Nafion est caractérisé par plusieurs paramètres physico-chimiques :

- Sa **masse équivalente** (m_{eq} en g/eq), définit par : $m_{eq} = \frac{m_{Nafion}}{n_{SO_3^-}}$ avec m_{Nafion} la masse du Nafion pesée et $n_{SO_3^-}$ le nombre de site SO_3^- présent dans la masse pesée.
- Son **taux d'hydratation** définit par : $\lambda = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_3^-}}$ et correspondant aux nombres de molécules d'eau par site ionique, n_{H_2O} représente la quantité d'eau dans la membrane.
- Sa **capacité d'échange ionique** (CEI) qui définit le taux de charge de la membrane et correspond donc au nombre de protons échangeables par gramme de polymère sec. La CEI est reliée à la masse équivalente par la relation suivante : $m_{eq} = \frac{1000}{CEI}$. Les valeurs caractéristiques de la CEI pour une membrane échangeuse d'ions sont comprises entre 0,5 et 2 méq/g. Celle du Nafion 112 est théoriquement de 0,91 méq/g.
- Son **épaisseur**.

Il existe différents Nafion selon leurs propriétés physico-chimiques (exemple : Nafion 212, Nafion 117…). Afin de déterminer rapidement ces paramètres, une nomenclature a été créée. Elle se compose de 3 chiffres et est typiquement notée NXXY avec X, X, Y des chiffres entiers. Les deux premiers chiffres XX correspondent à la masse équivalente (meq) divisée par 100 tandis que le dernier chiffre Y correspond à l'épaisseur de la membrane sèche exprimée en millionième de pouce (environ 25µm). Par exemple, une membrane de Nafion N212 a une masse équivalente de 2100 g/eq et une épaisseur de 50µm.

b. Une structure multi-échelle, un sujet de controverse

La structuration du Nafion a été largement étudiée depuis plus de 50 ans, cependant sa structuration reste controversée due principalement à des techniques de caractérisation indirecte ex-situ [11]. En effet, les modèles structuraux ont longtemps été basés sur des caractérisations de diffusion de rayonnement tel que SAXS[2], WAXS[3] et SANS[4]. Or ces techniques indirectes et complexes nécessitent l'utilisation de modèle pour leur interprétation. Malgré tout, un consensus apparait et toutes ses études révèlent que la structure du Nafion est complexe et organisée à différentes échelles. Ainsi, on parle de structuration multi-échelle. De plus, il est admis qu'une ségrégation de phase apparait entre des domaines hydrophobes et hydrophiles lors de l'hydratation de ce polymère.

Il existe plusieurs modèles pour expliquer la structuration multi-échelle du Nafion tel qu'une structure de type lamellaire développée par Litt [12], une structure en sandwich d'Haubold [13], ou bien encore un réseau de canaux connectés de Kreuer [14]. Les principaux modèles décrivant uniquement la structuration du Nafion seront abordés.

En 1981, Gierke *et al.* ont développé le modèle particulaire en s'appuyant sur les travaux d'Esienberg qui a mené la première étude théorique sur les ionomères [15] [16]. Lors de l'hydratation du Nafion des micelles inverses apparaissent dues à un arrangement en domaines ioniques sphériques. Ces micelles ont un diamètre de l'ordre de 4 nm et sont connectées par des pores cylindriques de 1 nm de diamètre et de longueur 10 Å [17] [8] [18] (Figure I.5). Néanmoins ce modèle n'est pas réaliste en représentation 3D car la distribution spatiale se ferait alors selon un arrangement cubique ce qui ne permet pas une percolation du réseau à un faible pourcentage d'eau.

[2] Small-angle X-ray scattering
[3] Wide-angle X-ray scattering
[4] Small-angle neutron scattering

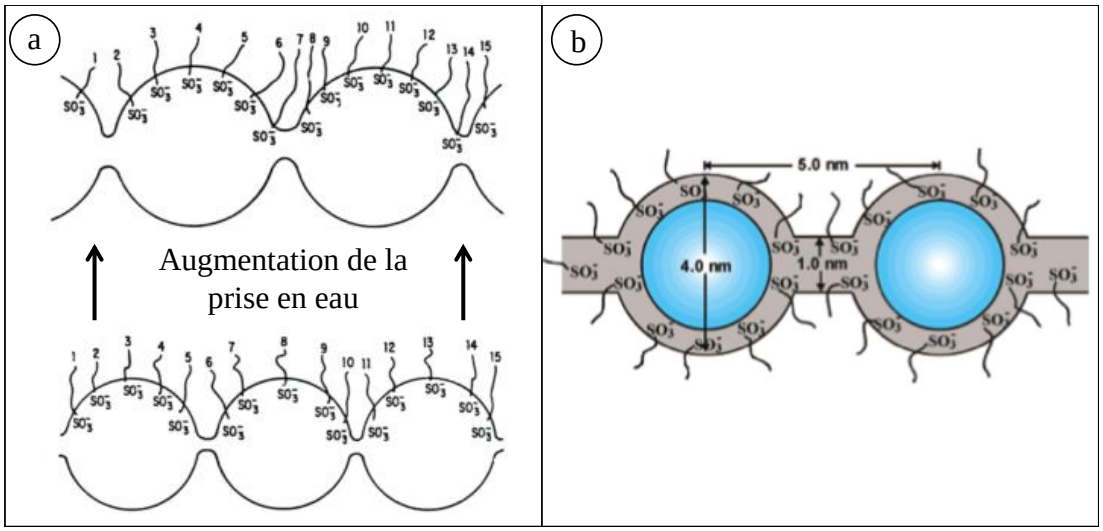


Figure I.5 : Schéma du modèle de l'agrégation ionique proposé par Gierke *et al.* pour le Nafion : a) Evolution de la structure du Nafion à l'échelle nanométrique lors de l'augmentation de la quantité d'eau. b) Les agrégats ioniques sphériques d'environ 4 nm de diamètre sont entourés par une matrice polymère hydrophobe et connectés entre eux par des canaux ioniques. Figure extraite des références [8][17].

Le modèle de Gierke a largement été repris et amélioré par Gebel *et al.*[19] [10] [20], par Mologin *et al.*[21] et par Rubatat *et al.*[22] [23]. Gebel *et al.* ont été le premier à étudier l'évolution de la structuration du Nafion de la membrane sèche à complètement hydratée. La Figure I.6 résume cette évolution en fonction de la teneur en eau. Dans un premier temps, l'eau qui est un solvant polaire, se place aux environs des sites ioniques du polymère. A mesure que la teneur en eau augmente, des petits clusters se développent jusqu'à un seuil critique d'hydratation. Quand la concentration d'eau devient supérieure à ce seuil, l'eau qui se plaçait jusqu'alors dans les clusters, se place également sur les ponts ioniques, la percolation des « domaines hydrophiles » se produit alors. Lorsque la fraction volumique d'eau dépasse celle du Nafion, une inversion de structure se produit. Des clusters de Nafion se forment alors dans une matrice d'eau liquide. Si l'hydratation continue, de nouveaux changements de structure apparaissent. Il y a tout d'abord, un réseau de bâtonnets de Nafion reliés entre eux, puis un ensemble de bâtonnets colloïdaux dispersés dans de l'eau liquide.

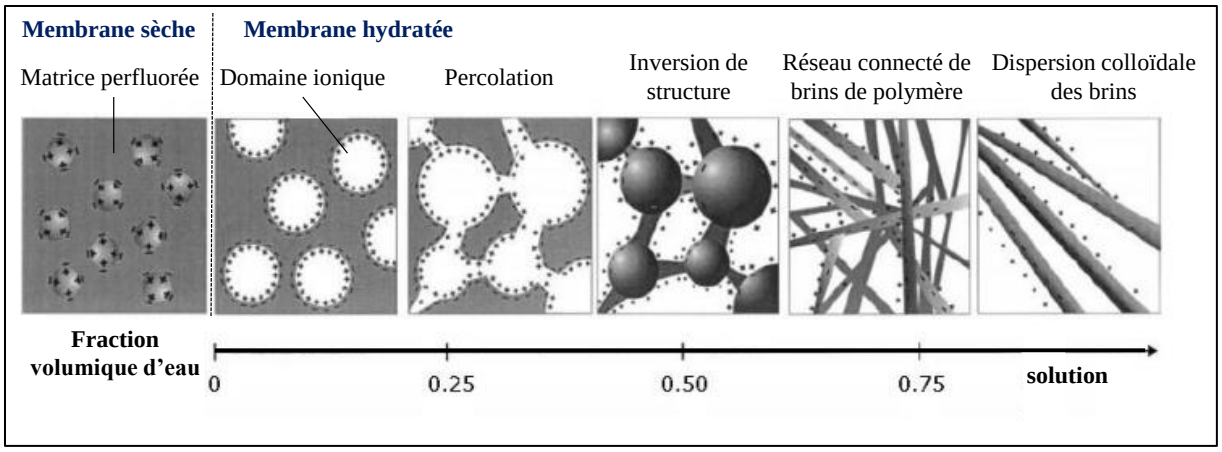


Figure I.6 : Modèle développé par Gebel sur l'évolution de la morphologie du Nafion lors de son hydratation. Figure d'après la référence [10].

Depuis les années 2000 l'enregistrement de diagrammes de rayons X (RX) plus précis et obtenus sur une gamme de vecteurs de diffusion très étendue, a permis de poser de nouvelles hypothèses telle qu'une structuration à plus grande échelle [24]. Rubatat a ainsi mesuré le diagramme RX du Nafion sur une large gamme de vecteur de diffusion q (de 10^{-4} à 4 $Å^{-1}$), c'est-à-dire des très petits angles (USAXS) aux grands angles (WAXS) (Figure I.7). Plusieurs régions associées à différentes tailles caractéristiques apparaissent alors. Il a pu ainsi proposer un nouveau modèle de structuration du Nafion de l'échelle moléculaire à l'échelle micrométrique, appelé le modèle de rubans.

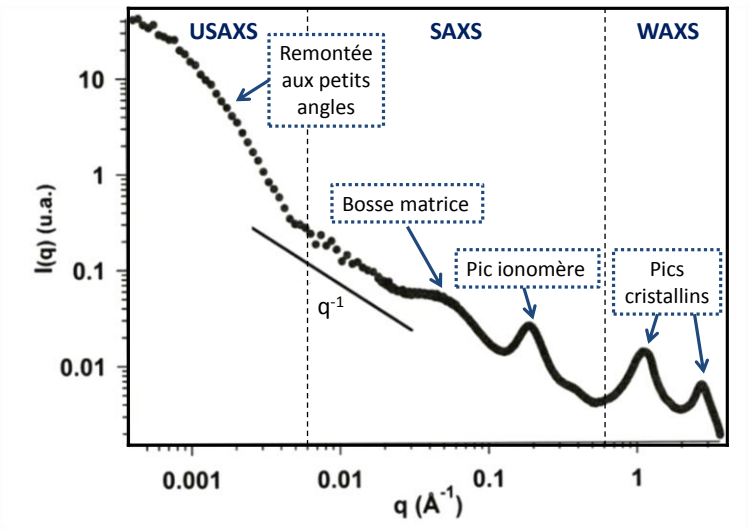


Figure I.7 : Diffusion du Nafion sur une très large gamme de vecteur de diffusion q obtenue grâce à plusieurs spectromètres. Figure extraite d'après la référence [25].

Le spectre de diffusion du nafion se décompose alors :

- ✓ Aux grands q (*de 0,6 à 4 Å^{-1}*) : deux pics apparaissent et caractérisent l'organisation du Nafion à l'échelle moléculaire. Le pic à 3 Å^{-1}correspond à la distance entre deux carbones de la chaîne fluorée tandis que le pic à 1,2 Å^{-1} représente la distance entre les chaînes fluorocarbonées.
- ✓ Le pic ionomère est situé à q=0,15 Å^{-1} (SAXS). Ce pic évolue en fonction de la teneur en eau et il est lié à la distance entre les agrégats de la chaîne polymère.
- ✓ La bosse matrice autour de q=0,05 Å^{-1} résulte de l'alternance entre les domaines amorphes et cristallins.
- ✓ La remontée aux petits q (*q ‹ 5.10^{-3}, USAXS*) est caractéristique d'une fluctuation électronique à grande échelle (plusieurs centaine d'angström) due à une organisation des agrégats en faisceaux de longueurs caractéristiques 1000 Å.

Rubatat propose ainsi en 2002, le modèle de rubans [24] [26]. Ce modèle est basé sur l'agrégation de cylindres ou de rubans hydrophobes plongés dans un milieu ionique continu et assemblés en faisceaux de grande taille. A l'échelle nanométrique, les chaînes fluorocarbonées sont regroupées en rubans de largeur 10 Å. Les fonctions ioniques sont alors situées à la surface du faisceau de chaînes. La distance entre les rubans est de l'ordre de 40 Å et augmente avec l'hydratation. A l'échelle micrométrique, ces rubans sont organisés en objets de tailles caractéristiques de l'ordre de 1000 Å avec des domaines complètement désordonnés (Figure I.8a). Kreuer a quant à lui décrit le Nafion à l'échelle nanométrique comme un arrangement de cluster de chaînes de polymère. L'espace entre ces clusters forme alors des canaux remplis d'eau (Figure I.8b). Ces modèles ont été complétés par des modèles numériques 3D développés par Schmidt-Rohr et Chen [27]. Ils ont ainsi décrit une nouvelle structure présentant un réseau de nanocanaux ioniques orientés qui sont noyés dans une matrice de polymère perfluoré, alignée localement. Les parois des nanocanaux sont formées à partir des chaînes de polymère. Les interactions moléculaires fortes entre ces chaînes engendrent des parois cylindriques rigides et stables. Cependant, comme ce travail repose sur une analyse numérique, le minimum d'énergie du système n'est pas déterminé, et, par conséquent, les informations sur l'auto-assemblage du polymère ne sont pas connues.

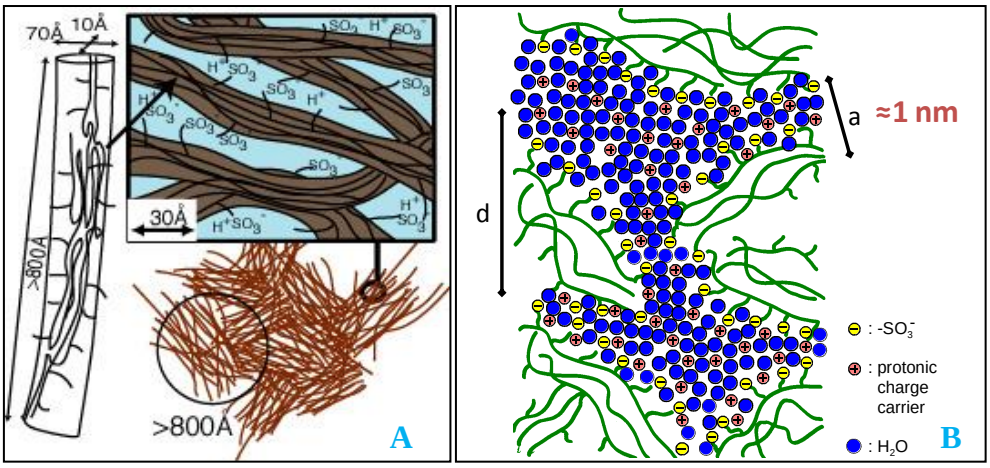


Figure I.8 : a) Modèle de rubans d'après Rubatat *et al.*[24] b) Modèle de Kreuer [14].

En 2013, Kreuer revisite la question et propose alors une morphologie locale plate et étroite [28], réminiscence des travaux antérieurs de Litt et Haubold [13]. Les modèles de Rubatat et Kreuer ont un point commun : l'organisation semi-lamellaire d'agrégats hydrophobes à l'échelle locale. Des études supplémentaires sur la structuration du nafion sont néanmoins nécessaires afin de mieux comprendre son organisation multi-échelle et de concevoir des membranes conductrices protoniques alternatives [26] [29].

Bien que la structure du Nafion soit complexe, sa conductivité est remarquable lorsque sa teneur en eau est suffisante. Par exemple, à 20 °C et équilibrée avec une humidité relative de 80%, sa conductivité atteint les 10^{-2} S.cm^{-1}. Cependant, cette conductivité dépend très fortement de la teneur en eau et diminue fortement lors de l'assèchement de la membrane [30] (Figure I.9).

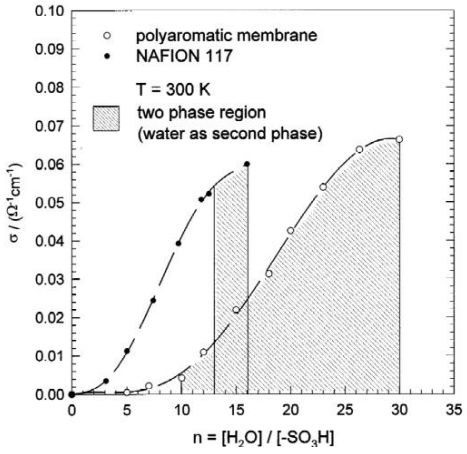


Figure I.9 : Conductivité protonique du Nafion 117 à 300K en fonction du rapport H_2O/SO_3H d'après Kreuer [30].

5. Diffusion de l'eau et du Proton dans le Nafion

Comme vu précédemment, la conductivité de ce polymère est liée à sa teneur en eau. De plus, une compréhension des mécanismes de conduction de ce polymère est indispensable afin d'élaborer de nouvelles membranes plus performantes. Dans un premier temps, la capacité de sorption d'eau du Nafion sera présentée, suivi de la description des mécanismes de conduction protonique.

a. Capacité de sorption dans le Nafion

Il est nécessaire de redéfinir préalablement deux paramètres avant de décrire la capacité de sorption de ce polymère :

- λ qui correspond au nombre de molécules d'eau par sites ioniques,
- la **capacité d'échange ionique** (CEI) qui équivaut au taux de charges de la membrane c'est-à-dire aux nombres de protons pouvant être mobiles dans la membrane.

Lorsque la membrane est soumise à un gaz hydraté, elle absorbe de l'eau qui dépend du pourcentage d'humidité relative. Cette propriété est décrite par une isotherme de sorption qui représente la quantité d'eau absorbée en fonction de l'humidité relative (HR). L'isotherme de sorption est obtenue en traçant λ en fonction de HR ou la prise en masse d'eau en fonction de HR [31]. La Figure I.10 représente l'isotherme de sorption du Nafion à 30°C.

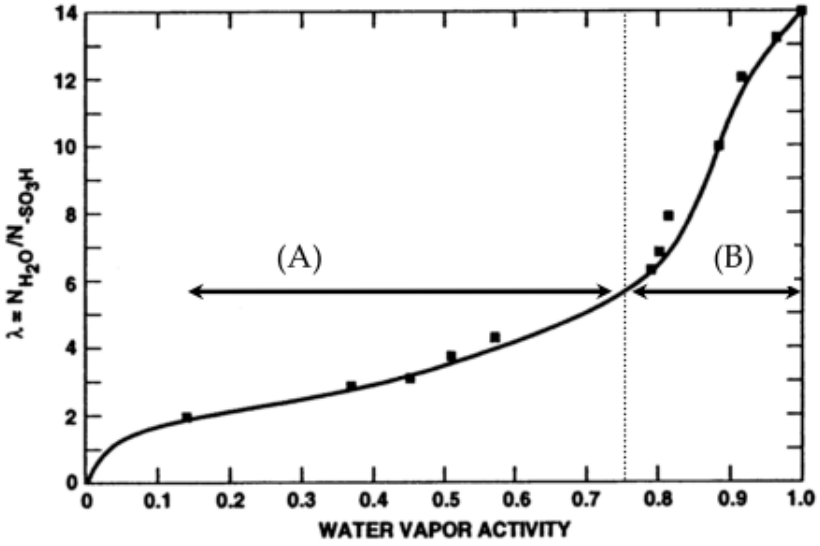


Figure I.10 : Isotherme de sorption du Nafion 117 à 30°C. Figure extraite de la référence [32].

L'isotherme de sorption peut se décomposer en deux parties. La région A comprise entre 15 et 75% d'HR se traduit par une faible prise en eau. Cette région correspond à la solvatation du proton et de l'ion sulfonate. La seconde région comprise entre 75 et 100% d'HR résulte d'une prise en masse d'eau bien plus importante, cette prise d'eau engendre le gonflement du polymère. Cette distinction entre deux types d'eau est reprise dans de nombreuses études [33][34]. Les auteurs distinguent alors l'eau fortement liée, de l'eau faiblement liée. En 2013, Awatani *et al*. ont couplé des mesures d'AFM[5] avec une caractérisation chimique par infra-rouge [35]. Ils ont ainsi démontré la localisation de deux types de molécules d'eau : i) des molécules d'eau fortement liées aux cristallites du Nafion qui s'agrègent dans des domaines particulier et ii) des molécules d'eau libres qui sont situées entre ces domaines, dans un réseau de canaux.

b. Les Mécanismes de conduction protonique

Divers mécanismes de transport protonique ont été proposés afin d'expliquer la dépendance de la conductivité ionique en fonction de l'état de gonflement du Nafion. Cependant, ces mécanismes sont encore largement débattus dans la littérature [36][37][38]. La conduction protonique nécessite des donneurs de charges (typiquement des acides) et des accepteurs de protons, c'est-à-dire des porteurs des charges (typiquement des bases). En effet, dû à son fort pouvoir polarisant, le proton ne peut pas diffuser librement au sein d'une matrice solide ou d'un électrolyte solide. Le coefficient de diffusion du proton D_{H^+} déterminé à partir des mesures de conduction, peut être distingué du coefficient de diffusion des porteurs de charges D_P. Généralement dans le Nafion comme dans d'autres polymères conducteurs protoniques, une compétition entre un transport de **type Grotthuss** et un mécanisme de **transport véhiculaire** est considérée (Figure I.11).

[5] Atomic Force Microscopy



Figure I.11 : Mécanisme de transport protonique : a) Mécanisme de transport coopératif (ou de Grotthus) b) Transport véhiculaire. Figure extraite de la référence [39].

Au cours du mécanisme de **transport véhiculaire**, les protons se déplacent entourés d'un nombre variable de porteurs/accepteurs. C'est l'entité H_3O^+ qui migre alors à travers le matériau. Le coefficient de diffusion du proton D_{H^+} est de l'ordre du coefficient de diffusion des porteurs de charges D_P ($D_{H^+} \sim D_P$). Dans le cas du mécanisme de transport coopératif (ou de **Grotthus**), les protons passent directement d'un porteur à l'autre qui deviennent alors alternativement donneurs et accepteurs. Le transport des charges (protons) se fait sans diffusion des porteurs. Le coefficient de diffusion du proton D_{H^+} est supérieur au coefficient de diffusion des porteurs de charges D_P ($D_{H^+} >> D_P$). Ce mécanisme nécessite la réorientation des espèces par rotation et la destruction de liaisons hydrogènes. La prédominance de l'un ou de l'autre de ces mécanismes est déterminée par les valeurs respectives de la fréquence de saut du proton le long d'une liaison hydrogène, de la vitesse de rotation des porteurs et de leur coefficient de diffusion [40]. Typiquement, l'énergie d'activation associée au transport véhiculaire est autour de 0,1 eV tandis que dans le cas du transport coopératif cette énergie est plus importante et est autour de 0,4 eV [36].

Dans le cas du Nafion, les porteurs de protons sont les molécules d'eau présentes dans la membrane. Le coefficient de diffusion du proton D_{H^+} peut être calculé à partir des mesures de conduction en utilisant la formule de Nernst-Einstein (en considérant un système dilué) tandis que le coefficient de diffusion de l'eau D_{H_2O} est mesurable par RMN[6] à gradient de champ pulsé. Lorsque la membrane contient peu d'eau, il est généralement admis que la conduction protonique a lieu selon un mécanisme véhiculaire puis, lorsque la concentration de molécules d'eau devient suffisante, la conduction protonique est dominée alors par une diffusion de type Grotthus [31]. Les molécules d'eau permettent donc la diffusion du proton ainsi que la dissociation des groupements sulfonates ce qui explique la dépendance de la

[6] Résonance Magnétique Nucléaire

conduction protonique des membranes perfluorées sulfoniques avec la teneur en eau dans la membrane.

Cependant ce polymère présente des inconvénients majeurs freinant la commercialisation des PEMFC. Tout d'abord, c'est un matériau qui gonfle en présence d'eau, typiquement de 20% entre l'état sec et l'état complètement hydraté. Ce gonflement ne pose pas de problème pour une application stationnaire. En revanche, dans le cas d'un fonctionnement en cycles démarrages/arrêts (*voiture à hydrogène…*) la membrane de Nafion subit alors une alternance de cycles de gonflement et de contraction. Un stress mécanique est alors induit par les variations dimensionnelles de la membrane ce qui peut entrainer sa détérioration prématurée et engendrer l'arrêt de fonctionnement de la pile. De plus, la température de transition vitreuse (Tg) de ce polymère est relativement basse (autour de 110°C) ce qui limite son utilisation à des températures supérieurs à 100°C. Or l'augmentation de cette température est essentielle afin de limiter l'empoisonnement du platine, catalyseur situé au niveau de l'anode, par le monoxyde de carbone. D'autre part, la dissociation des groupements ioniques $-SO_3H$ et le transport de proton nécessite la présence d'eau liquide ce qui empêche également l'augmentation de la température de fonctionnement des PEMFC utilisant le Nafion. A ces problèmes technologiques s'ajoutent un prix prohibitif. La conception de matériaux alternatifs est ainsi devenue une préoccupation majeure et un défi industriel [41][42].

II. LES MEMBRANES ALTERNATIVES AU NAFION

De nombreuses recherches se sont focalisées pour mettre au point des membranes alternatives au Nafion comme le témoigne l'abondante littérature [2][43][44]. Ces membranes doivent avant tout présenter une meilleure conductivité protonique, une stabilité thermique plus accrue et une température de fonctionnement plus élevée.

Plusieurs familles de matériaux alternatifs au Nafion existent. Elles peuvent être principalement regroupées en 3 catégories: i) les polymères perfluorés ii) les polymères non fluorés à squelette aromatique iii) les membranes composites ou hybrides. Après une brève description des deux premières familles, une attention particulière sera apportée aux membranes hybrides.

1. Les polymères perfluorés

Les polymères perfluorés sulfonés (PFSA) dont le Nafion, constituent la famille des polymères commerciaux. Largement étudiés [45][46], ces polymères présentent une excellente stabilité chimique dans des conditions oxydatives et réductrices grâce à leurs liaisons fluorées. Ils possèdent également de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'une faible perméabilité aux gaz. Bien qu'ils soient les polymères les plus adaptés commercialement, leur prix prohibitif ainsi que leur température de fonctionnement (inférieure à 100°C) entravent le développement des PEMFC. En effet, une augmentation de cette température (au-dessous de 100°C) permettrait de réduire les coûts globaux en limitant l'utilisation du platine et son empoisonnement par le monoxyde de carbone. D'autre part, la dégradation de l'interface électrolyte/cathode due à la formation d'eau, serait réduite.

2. Les polymères non fluorés à squelette aromatique

Les membranes non fluorées à squelette aromatique regroupent différentes classes de polymères (Figure II.1). Ces polymères requièrent une fonctionnalisation préalable par des groupements sulfoniques afin d'être des conducteurs protoniques. Cependant, cette sulfonation est simple et peut être réalisée à travers différentes réactions. L'avantage de ces polymères est avant tout leur faible coût. Les **poly(arylène éther) sulfonés** (SPEEK) [47] et les **poly(sulfones)** (PPSU) [48] présentent une excellente stabilité chimique et thermique. Néanmoins, la faible concentration en groupement sulfonique engendre une conductivité

ionique réduite par rapport aux membranes PFSA. Afin d'améliorer cette conductivité, le degré de sulfonation peut être augmenté mais cela entraine un gonflement excessif de la membrane en présence d'eau [49][50]. Les **polyimides sulfonés** (SPI) [51] sont des matériaux à haute performance. Lorsqu'ils sont de nature phtalique, leur dégradation en pile est très rapide due à leur hydrolyse causant la coupure des chaînes alors que sous forme naphtalénique, ils sont beaucoup plus stables. Malgré cette amélioration, leur stabilité dimensionnelle dans l'eau et en milieu oxydant reste une limite pour une application en pile [42]. Les **polybenzimidazoles (PBI) sulfonés** ou non sont régulièrement introduits dans des mélanges de polymères pour réaliser des membranes de type acide-base. Après dopage à l'acide phosphorique, les PBI présentent de hautes valeurs de conductivité, des stabilités chimique et thermique convenables ainsi que de bonnes performances en pile à haute température (supérieure à 160°C) [52]. Néanmoins, au cours de l'étape de sulfonation des PBI, des scissions de chaînes issues de la réticulation peuvent avoir lieu rendant le PBI sulfoné insoluble et cassant.

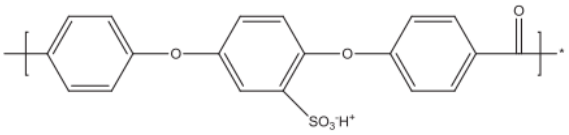
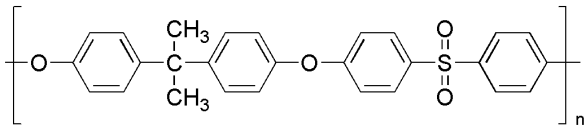
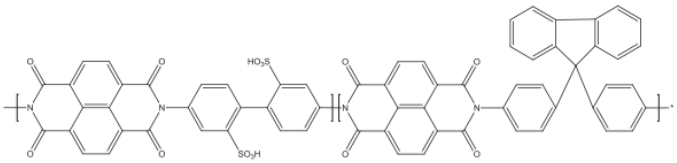
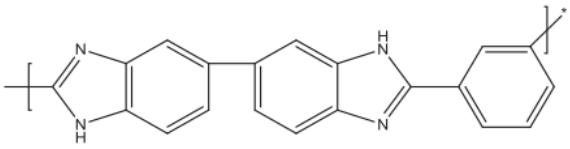
Poly(arylène éther) sulfonés SPEEK	
Poly(sulfones)	
Polyimides sulfonés SPI	
Polybenzimidazoles PBI	

Figure II.1 : Les polymères aromatiques utilisés comme membrane pour PAC. Figure d'après la référence [53].

3. Les Membranes Hybrides

Les membranes hybrides regroupent un large éventail de concept qui repose sur l'utilisation d'au moins deux matériaux. Ce mélange permet ainsi d'allier les performances et/ou les propriétés de ces matériaux et de combler le ou les défauts du matériau principal. Différentes voies existent afin de réaliser ces membranes comme par exemple l'ajout de nanoparticules pour améliorer les propriétés du Nafion [54] ou un mélange de deux polymères tel qu'un ionomère sulfoné et un polymère non chargé. Le mélange garde ainsi les propriétés de conductivité tout en améliorant les propriétés mécaniques et/ou en diminuant les effets de gonflement de la membrane. On s'intéressera particulièrement aux membranes hybrides (MH) composées d'un mélange organique/inorganique. Ces membranes hybrides organiques/inorganiques seront regroupées en quatre catégories :

- MH organique/inorganique à base de Nafion ou d'autres polymères perfluorés,
- MH organique/inorganique à base de polymère aromatique,
- MH organique/inorganique contenant un réseau hybride conducteur à partir de polymère inorganique fonctionnalisé par des fonctions sulfoniques et phosphoniques,
- MH organique/inorganique composée à partir de polymère fluoré non conducteur.

a. MH à base de Nafion ou de polymère perfluoré

Une des premières approches des matériaux hybrides est l'incorporation de particules ou de nanoparticules inorganiques au sein d'un ionomère tel que le Nafion [55][56] ou autre PFSA préalablement dissout dans un solvant adéquat. Plusieurs oxydes [57][58] tels que SiO_2, TiO_2, SnO_2 ou ZrO_2, de différentes tailles [59] ainsi que des matériaux conducteurs (nanotube de carbone [60][61]) ont été testés. Le procédé est assez simple car il repose sur le mélange de particules inorganiques avec le polymère préalablement dissous. Après une homogénéisation de la solution, la membrane est obtenue par coulée évaporation. L'intérêt de cette association est d'améliorer les propriétés mécanique et thermique des membranes ainsi que de diminuer le gonflement des membranes. Généralement, il est difficile d'obtenir une répartition homogène des particules inorganiques au sein de la membrane ainsi qu'une percolation de ces dernières sans pour autant engendrer une agrégation de ces nanoparticules. D'autre part, des interactions indésirables organique/inorganique peuvent également se produire et engendrer une perte ou une diminution des propriétés de conductivité.

b. MH organique/inorganique à partir de polymère aromatique

Comme vu précédemment, les polymères aromatiques sont des matériaux bas coût et présentent une stabilité chimique et thermique excellente. Les polymères les plus communs sont les PEEK[7] et les PPSU[8]. Dans ces polymères, la conductivité protonique dépend fortement de leur degré de sulfonation. Si le degré de sulfonation est trop bas, l'hydrophobicité du polymère est trop faible pour gérer la quantité d'eau minimale nécessaire afin d'atteindre des propriétés de conductivité compétitives. Cependant, un degré de sulfonation élevé peut engendrer une détérioration des propriétés de conductivité. La synthèse de membrane hybride permet alors un meilleur contrôle de la proportion entre domaine hydrophobe/hydrophile. Différentes stratégies ont été mises en place afin de réaliser ces MH. Uniquement les deux synthèses les plus utilisées seront citées:

- Les MH formées d'un réseau inorganique lié de manière covalente au polymère (hybride de classe I) [62].
- Les MH composées de matériau inorganique dispersé dans une matrice organique (hybride de classe II) [44].

Les avantages de l'association polymère aromatique/composé inorganique sont multiples : (i) amélioration de la conductivité protonique, (ii) meilleur rétention d'eau et résolution des problèmes liés au gonflement de la membrane, (iii) réduction de la perméabilité au méthanol et (iv) possibilité d'améliorer les propriétés mécaniques.

c. MH contenant un réseau hybride conducteur à partir de polymère inorganique fonctionnalisé par des fonctions sulfoniques et phosphoniques

Certains auteurs se sont intéressés à la comparaison entre des études expérimentales et théoriques portant sur les différents groupements porteurs de protons mobiles existants tels que les fonctions sulfoniques, phosphoniques et imidazoles [63], [64]. En effet, l'une des clefs pour le développement des PEMFC est l'élaboration de nouvelles membranes hybrides dont la mobilité protonique se produit à plus haute température et dont la stabilité chimique (*résistance aux conditions oxydatives*) et mécanique est meilleur à basse humidité relative et plus haute température. Typiquement dans une membrane perfluorée, la présence d'eau est

[7] Polyether ether cétone
[8] Polyphenyle sulfone

vitale à la dissociation, à la formation et à la mobilité des charges conductrices [65]. Cette étude comparative a montré l'intérêt des composés phosphoniques en raison d'une conductivité protonique satisfaisante et une stabilité sur une large gamme de températures et d'humidités (même dans des environnements exempts d'eau). En raison des propriétés des acides phosphoniques, la mobilité des protons dans les membranes à base d'acide phosphonique se fait par diffusion à très faible humidité ou à travers la dynamique de l'eau à des teneurs en eau élevées. Des études ont montré que les groupements acides phosphoniques peuvent mieux garder l'eau que les fonctions sulfoniques [63]. En outre, en raison de la résistance de la liaison carbone-phosphore, ces composés sont très stables dans des conditions d'hydrolyse et/ou à haute température.

Ainsi l'élaboration de membrane hybride conductrice mixte (bifonctionnelle): $-SO_3H$ et $-PO_3H_2$ est prometteuse pour la création de nouvelles membranes possédant une plage de fonctionnement plus étendue. Cette approche est intéressante car les fonctions $-SO_3H$ sont responsables de la conductivité protonique à basse température tandis que les fonctions $-PO_3H_2$ agissent comme transporteurs de protons à haute température et basse humidité.

Par exemple, des membranes hybrides bifonctionnelles à base de PEEK ont été étudiées. Jannasch *et al.* [66] ont résumé les différentes approches pour la synthèse de polymères aromatiques contenant des fonctions phosphoniques. La phosphonation de ces polymères est plus difficile que la sulfonation. Une approche chimique judicieuse est impérative pour fixer les fonctions phosphoniques sur le polymère afin d'obtenir les conditions nécessaires pour un transfert de proton efficace. La formation d'un réseau percolé de fonction hydrogène avec des conditions de faible humidité ou d'un réseau percolé de canaux remplis d'eau lors de conditions humides est alors nécessaire. Les membranes conductrices bifonctionnelles obtenues par sulfonation après une phosphonation préalable présentent une stabilité thermique supérieure à celle des polymères présentant le même degré de sulfonation, cependant la conductivité protonique reste légèrement plus faible.

La chimie « sol-gel » permet une approche intéressante pour réaliser ces membranes mixtes. En 2011, Sel *et al.* [67] ont réalisé des membranes hybrides bifonctionnelles composées d'un réseau de silice mésostructuré fonctionnalisé par des groupements sulfoniques et phosphoniques dans un polymère fluoré non conducteur, le PVDF-HFP. Une conductivité protonique de l'ordre de 35 mS/cm est obtenue à 60°C pour une humidité relative de 100%. Ce travail valide la pertinence de ces membranes pour la conduction

protonique à température intermédiaire. Cependant, des travaux supplémentaires sont nécessaires afin d'élucider leur conduction protonique par rapport à la teneur en acide phosphonique fonctionnel et la structure poreuse des matériaux.

d. MH à base d'un polymère fluoré non conducteur

Le développement de la chimie « sol-gel » notamment grâce à la commercialisation de précurseur de silice fonctionnalisée a permis considérablement d'augmenter la possibilité de créer de nouvelles membranes. Le cahier des charges de ces membranes alternatives est une conductivité protonique élevée associée à une excellente stabilité chimique, thermique, mécanique et à une bonne gestion de l'eau. L'approche la plus répandue consiste à utiliser un mélange d'un polymère inerte servant de matrice « mécanique » couplé à i) un réseau inorganique fonctionnalisé ou à ii) des particules inorganiques dont le rôle est d'assurer la conductivité protonique tout en garantissant la rétention de l'eau. Plusieurs groupes de recherche ont ainsi crée en parallèle des membranes « one pot » c'est-à-dire en mélangeant directement les composés organiques et inorganiques [68], [69], [70].

Cette approche consiste à reproduire le comportement du Nafion ou une ségrégation de phase existe entre des domaines hydrophobes et hydrophiles. La région hydrophile est composée des groupements ioniques supportés par le réseau de silice mésostructuré tandis que la région hydrophobe est composée de chaînes fluorées appartenant au polymère. La plus grande difficulté de ces membranes hybrides est d'obtenir une conduction protonique efficace, c'est-à-dire la formation d'un réseau percolé de liaison hydrogène pour assurer la conduction protonique à faible HR ainsi qu'un réseau de canaux ioniques à des taux d'humidité élevés. Le transport protonique ainsi que la gestion de l'eau sont influencées dans ces membranes hybrides multi-échelles par plusieurs facteurs : la répartition du réseau inorganique dans la membrane, l'interface hybride ainsi que la microstructure (présence ou non de pores connectés…). Le polymère utilisé régulièrement est le PVDF[9] ou un copolymère le PVDF-HFP[10] qui présente un bas coût et est facile à mettre en forme (Figure II.2). Ces membranes peuvent donc soit être obtenues par dispersion de nanoparticules ou soit par croissance de la phase inorganique au sein du polymère grâce à la chimie « sol-gel ». On s'intéressera particulièrement à la seconde approche.

[9] Polyfluorure de vinylidène
[10] Hexafluoropropylène-fluorure de polyvinylidène

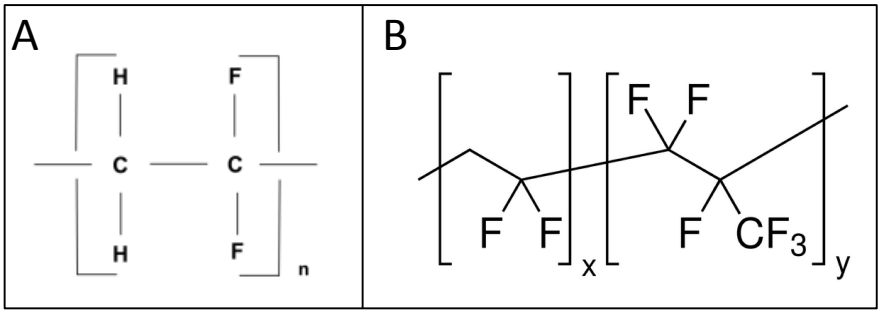


Figure II.2 : Formule chimique a) du PVDF et du b) PVDF-HFP.

En outre, la plupart des membranes hybrides composées de nanoparticules dans la matrice de polymère présente une répartition inhomogène des fonctions sulfoniques au sein de la phase inorganique. De plus, il est observé une perte des performances de la membrane en pile, due à l'élimination progressive des particules. La seconde stratégie, croissance de silice mésoporeuse ordonnée incorporée dans un polymère organique, permet d'obtenir des aires surfaciques supérieures pour la silice et donc un accès plus facile aux groupements fonctionnels tel que l'acide sulfonique. Une optimisation des propriétés de conductivité peut être obtenue de par l'amélioration des propriétés d'absorption et de gestion de l'eau [71].

Mauritz *et al.* [72]–[74] ont développé la croissance in-situ d'un réseau inorganique plus ou moins fonctionnalisé dans une matrice polymère. L'intérêt de ce couplage est double : i) le contrôle de la séparation de phase entre les domaines hydrophobe et hydrophile ii) la conception et ou l'ajustement des chemins de conduction pendant le procédé de mise en forme. Sel *et al.* [68] ont synthétisé une membrane hybride en créant un réseau mésostructuré tridimensionnel inorganique interconnecté dans un polymère inerte, le PVDF-HFP. Plus précisément, les membranes hybrides se composent d'un réseau SiO_2 mésostructuré fonctionnalisé par des fonctions sulfoniques ($-SO_3H$) et un polymère fluoré (PVDF-HFP). La fonction sulfonique est introduite par co-condensation du tétraéthyle orthosilicate (TEOS) avec un silane modifié (ORMOSIL) portant les groupements acide sulfonique, le CSPTMS (*2-(4-chlorosulfonylphenyl)éthyltriméthoxysilane*). La mésoporosité est générée par l'utilisation d'un surfactant tel que le P123[11] qui est un copolymère à bloc. Le polymère non chargé (hydrophobe) entoure le réseau tridimensionnel mésostructuré de SiO_2, restreignant ainsi le gonflement de la membrane en présence d'eau et offrant donc une meilleure résistance

[11] Le P123 (*Poly(éthylène glycol)-block-poly(propylène glycol)-block-poly(éthylène glycol*) est un copolymère tribloc.

mécanique de la membrane. Le rôle du tensioactif est de structurer le réseau inorganique afin de créer des chemins préférentiels pour le transport de l'eau et des protons.

Par ailleurs, ces travaux mettent en évidence l'intérêt de contrôler les conditions de fabrication de la membrane. Ainsi, le contrôle des conditions d'évaporation du solvant lors de la synthèse de la membrane a permis de générer à sa surface des macropores, de l'ordre du micron. Cette structuration de surface permet d'augmenter la surface à l'interface électrode/électrolyte limitant la résistance interfaciale globale. De plus, elle permet d'améliorer la gestion de l'eau à l'interface MH/cathode et de limiter les phénomènes de noyage (Figure II.3). En outre, il modifie également les interfaces hydrophile/hydrophobe. Or ces interfaces sont déterminantes pour la conduction protonique. Les MH contenant une porosité multi-échelle (*macro, méso et micro*) présentent une conductivité protonique de 50 mS/cm à 70°C sous 100% d'humidité relative. Certes, cette valeur comparée au Nafion est faible, mais il est important de souligner que dans ces MH seulement 40% du volume de la membrane contient des protons conducteurs. En conséquence, la valeur CEI[12] est faible : 0,4 meq/g contre 0,9 meq/g pour le Nafion. Ce résultat souligne que le contrôle de la séparation de phase hydrophile/hydrophobe est la clef pour l'optimisation de la conductivité protonique de ces membranes.

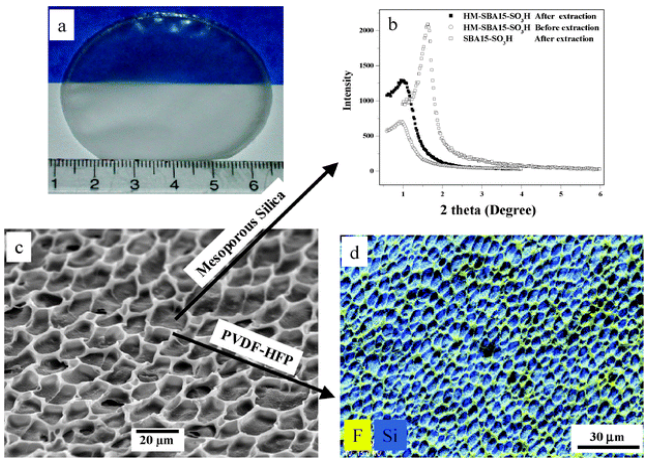


Figure II.3 : a) Photo de la membrane protonique b) Diffractogramme de RX à petits angles d'une membrane hybride avant et après extraction du tensioactif c) Image par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une membrane d) Cartographie EDX pour le silicium et le Fluor. Figure extraite de la référence [68].

La plupart de ces membranes sont synthétisées par coulée évaporation. Lors de ce procédé les interfaces entre domaines organique/inorganique sont souvent micrométrique. D'autre part, ce procédé ne permet pas de contrôler cette ségrégation de phase et donc ces

[12] Capacité d'échange ionique

interfaces. Or ces études montrent qu'un contrôle des interfaces organique/inorganique et notamment des domaines hydrophile/hydrophobe est indispensable afin d'améliorer les matériaux existants et d'en créer de nouveaux. C'est pour cette raison que de nombreuses études se sont focalisées sur le couplage chimie/procédé. Actuellement différents procédés de synthèse existent permettant ce couplage comme le spray, l'électrospray, le dépôt successif de multicouches polyélectrolytes (« layer by layer ») ou encore l'extrusion électro-assistée (electrospinning). Ces techniques permettent d'élaborer la membrane mais également de modifier et/ou moduler la séparation de phase organique/inorganique par l'ajustement des paramètres du procédé de synthèse. Une modification des chemins de conduction protonique devient alors possible.

Au cours de cette thèse, les membranes ont été élaborées par « electrospinning ». L'apport de cette technique pour l'élaboration de membranes pour PAC sera souligné tandis que le principe de la technique sera présenté dans le chapitre 2.

III. MEMBRANES ASSOCIANT CHIMIE ET PROCEDE

L'extrusion électro-assistée ou electrospinning est une technique de mise en forme qui suscite un grand intérêt pour la création et la fabrication de nanomatériaux. Cette technique permet de générer des fibres et d'obtenir un tapis de fibres grâce à un champ électrique et dont le diamètre des fibres varie du micron au nanomètre. Le principe de l'electrospinning sera détaillé au cours du chapitre 2. C'est une technique simple, à bas cout dont le domaine d'application est étendu (*médecine, textile, élaboration de dispositif énergétique…*) [63][64]. Ainsi, l'electrospinning suscite beaucoup d'intérêt pour la synthèse de matériaux notamment dans le domaine de l'énergie [77] comme par exemple la synthèse d'électrolyte pour pile à combustible ou pour batterie lithium-ion, de photoanode ou de contre-électrode pour cellule photovoltaïque. Cette technique permet de générer des matériaux architecturés 3D tout en contrôlant la morphologie du matériau grâce à la modulation de différents paramètres expérimentaux. Une amélioration des propriétés mécaniques est également possible.

1. Membrane à base de PFSA

L'utilisation d'un polymère « transporteur » est généralement exigée pour permettre l'electrospinning. Laforgue *et al.* ont été les premiers à extruder sous courant du Nafion en utilisant le PVA[13] ou le PEO[14] comme polymère support [78]. En effet, le Nafion pur est un mauvais candidat à cause de sa faible viscosité [79]. Les solutions de Nafion doivent être préalablement mélangées avec d'autres polymères afin d'éviter la formation d'agrégat et d'augmenter la viscosité. De nouvelles études ont utilisé le PAA, le PVP ou le PEO et ont montré des résultats comparables. Subianto *et al.* se sont intéressés aux effets de la longueur de chaines des PFSA sur les propriétés des membranes obtenues par electrospinning [80]. La conductivité protonique des membranes obtenues par electrospinning de PFSA à chaines courtes est de 102 $mS.cm^{-1}$ à 80°C et 95% d'humidité relative contre 58 $mS.cm^{-1}$ pour des PFSA à longues chaines pour des masses équivalentes (830 $g.mol^{-1}$ pour les chaines courtes et 900 $g.mol^{-1}$ à longues chaines). Cette différence peut s'expliquer par l'amélioration des interactions entre les chaines de PFSA à chaines courtes. En effet, ces membranes présentent un diamètre moyen des fibres beaucoup plus faible avec une distribution nettement plus étroite de la taille des fibres.

[13] Polyacétate de vinyle
[14] Polyéthylène glycol

Des membranes hybrides échangeuses de protons ont été réalisées en remplissant les pores de la matrice obtenue par « electrospinning » par un polymère inerte durcissable dont le rôle est d'assurer un renforcement mécanique. Pintauro *et al*. [81], [82] ont utilisé par exemple une résine de polyuréthane réticulée par rayonnement UV dans une membrane « électrospinnée » de Nafion ou d'un autre polymère perfluoré sulfoné. La conductivité protonique de la MH obtenue par « electrospinning » présente des propriétés de conductivité comparables voir meilleures aux membranes réalisées par coulée évaporation. De plus ces membranes présentent une amélioration des propriétés mécaniques ainsi qu'un plus faible gonflement.

2. Membrane Hybride à partir d'un polymère non conducteur & Electrospinning

De nouvelles approches consistant à coupler la chimie « sol-gel » et l'electrospinning ont été développées pour la synthèse de membranes hybrides organique/inorganique formées d'un mélange de polymère PVDF-HFP et de silice fonctionnalisée [83]. Ces membranes sont synthétisées en utilisant le procédé d'electrospinning et la chimie « sol-gel » à partir d'une solution contenant du PVDF-HFP[15], des alcoxydes de silicium et des additifs. Les membranes sont composées d'un tapis de fibres hybrides eux-mêmes décrits par une alternance de domaines organiques/inorganiques. Une structuration multi-échelle du matériau est alors obtenue (*taille de la fibre, au cœur de la fibre : ségrégation organique/inorganique, domaine inorganique : réseau de silice divisé en « cluster »*…). Ces membranes présentent une conductivité protonique à 120°C de l'ordre de 10^{-2} S/cm ce qui est comparable à la conductivité du Nafion dans les même conditions. L'intérêt de l'association chimie « sol-gel » et de l'electrospinning est l'adaptabilité de cette méthode pour la préparation de nouvelles membranes hybrides. De plus, ce procédé de mise en forme permet de contrôler à différentes échelles et notamment nanométrique les interfaces hydrophiles/hydrophobes. Par exemple, le diamètre des fibres peut être modulé à travers les paramètres expérimentaux (détaillé dans le Chapitre 2). Or cette nanoségrégation de phase a un rôle primordial dans les propriétés du Nafion. C'est pour ces multiples raisons que le choix des matériaux et du procédé d'élaboration des membranes au cours de cette thèse s'est fait sur cette étude.

[15] hexafluoropropylène-fluorure de polyvinylidène

IV. CARACTERISATION MULTI-ECHELLE DU TRANSPORT

Précédemment, l'importance du couplage chimie et procédé a été mis en avant afin de contrôler et/ou moduler les interfaces hydrophiles/hydrophobes et ainsi créer des membranes alternatives. Cependant une meilleure compréhension des mécanismes de conduction protonique est également indispensable pour mieux comprendre le rôle de ces interfaces dans la conduction protonique. Or la conduction protonique de ces matériaux multi-échelles est corrélée à la quantité d'eau présente dans les membranes. Ainsi une caractérisation multi-échelle du transport (*conduction protonique et diffusion de l'eau*) est indispensable afin de mieux comprendre les mécanismes de conduction protonique et d'apporter de réelles innovations dans la synthèse de ces membranes. Il existe actuellement peu d'étude qui développe une caractérisation multi-échelle du proton. Une approche couplant des techniques expérimentales complémentaires est indispensable tel que la RMN, la spectroscopie diélectrique, la spectroscopie infrarouge résolue en temps ou les simulations numériques par exemple. Typiquement les mouvements des protons d'hydratation et des porteurs de charge dans une membrane pour pile sont complexes et la dynamique est par nature multi-échelle. Ces mouvements peuvent être décomposés à différentes échelles et l'utilisation de techniques complémentaires est alors indispensable.

Dans le cas d'une membrane pour pile à combustible, ce transport peut être par exemple décomposé de la manière suivante (Figure IV.1):

- Le transport protonique s'effectue dans un réseau plus ou moins dense de liaisons hydrogène, lesquelles se forment et disparaissent. Les mouvements vibrationnels et rotationnels des molécules d'eau sont des phénomènes rapides à l'échelle des distances interatomiques, qui permettent les processus de réorientation dans le solvant (a).
- L'eau est en forte interaction avec les charges et diffuse localement dans un "pore" nanométrique (b).
- L'eau diffuse d'un pore à l'autre (c).
- A une échelle mesoscopique et macroscopique, l'eau diffuse à travers les domaines ioniques localement organisés (d).

- Le proton traverse la membrane pour assurer la conduction protonique (e).

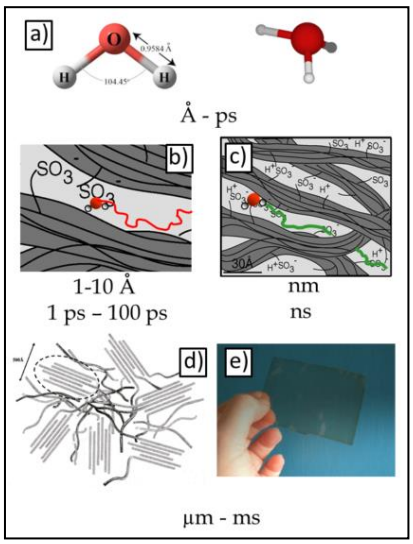


Figure IV.1 : Dynamique multi-échelle de l'eau dans une membrane pour pile. Figure extraite de [84].

Perrin a étudié au cours de sa thèse la dynamique de l'eau à différentes échelles au sein du Nafion en utilisant trois techniques complémentaires : la RMN à gradient de champ, la relaxométrie et la diffusion quasi-élastique des neutrons [85]. L'utilisation de ces trois techniques permet de couvrir une gamme de temps très étendue, typiquement de la picoseconde à la seconde et donc de décrire des échelles allant de l'angström au micromètre.

1. Diffusion à l'échelle micrométrique : Apport de la RMN

La spectroscopie RMN est une technique adaptée pour caractériser la diffusion du proton mais également la dynamique de l'eau dans les membranes [86]–[90]. Plus précisément, la RMN à gradient de champs permet de mesurer le coefficient d'autodiffusion de l'eau dans des membranes. Les temps associés vont d'une fraction de microseconde à quelques millisecondes. Une exploration à longue distance associée à des temps long est ainsi assurée. Zawodsinski *et al.* [91] [32] et Perrin [85] ont ainsi comparé le coefficient d'autodiffusion de l'eau D_{H_2O} mesuré par RMN à gradients de champs à la mesure du coefficient de diffusion du proton D_{H^+}, calculé par la relation de Nernst-Einstein. Cette relation est valable pour des solutions diluées. Néanmoins les résultats déterminés dans le Nafion sont satisfaisants. Le coefficient de diffusion de l'ion H^+ a été calculé sur toute la gamme de λ. Pour λ inférieur à 3, les deux coefficients sont égaux puis quand λ est supérieur à 3, l'ion H^+ diffuse plus rapidement que l'eau (Figure IV.2).

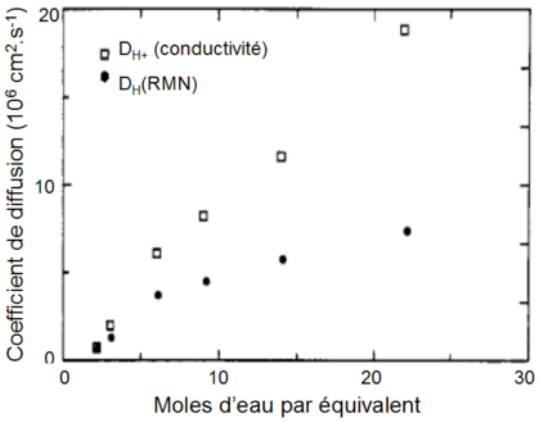


Figure IV.2 : Comparaison du coefficient de diffusion de H^+ ($Ds(H^+)$) et du coefficient d'autodiffusion de l'eau ($Ds(H_2O)$) dans une membrane de Nafion 117 en fonction de son hydratation, d'après la référence [91].

Ces études révèlent que pour une faible hydratation, les deux espèces: l'eau et le proton, semblent avoir le même mécanisme de diffusion tandis qu'à forte hydratation, la diffusion du proton est nettement plus rapide que celle de l'eau. D'après Zawodsinki *et al.*, cette différence s'explique par le fait que le mécanisme de saut de Grotthus est majoritaire à haute hydratation. Ces résultats sont en accord avec les conclusions de Kreuer *et al.* [36] et de Choi *et al.* [34] [34]. Une distinction entre les différents mécanismes moléculaires associés aux mouvements de l'eau en fonction du taux d'hydratation est alors possible.

Perrin *et al.* [86] ont développé la relaxométrie RMN du Nafion sous différentes humidités. Cette technique permet l'étude de dynamiques « lentes » (par rapport à celles observées sur quelques picosecondes) et donne accès aux phénomènes d'interfaces, c'est-à-dire aux interactions surface/solvant. Son utilisation permet de « couvrir » la zone temporelle située typiquement entre la nanoseconde et la microseconde. Ils ont ainsi pu sonder les mécanismes de transport spécifiques des molécules d'eau associées à la mouillabilité ou non du squelette du polymère. En particulier, ils ont montré un comportement non mouillant du Nafion associé à une diffusion bidimensionnelle des protons confinés dans l'intervalle de temps de la microseconde pour les faibles hydratations. Pour des hydrations plus élevées, une diffusion tridimensionnelle a été observée. L'anisotropie de diffusion observée à des faibles hydratations est liée à une organisation structurelle locale impliquant des agrégats organisés en domaines lamellaires à l'échelle du nanomètre.

2. Diffusion de l'eau à l'échelle moléculaire

La diffusion quasi-élastique des neutrons est adaptée à l'étude de la dynamique de l'eau à l'échelle moléculaire, en particulier dans des géométries confinées. Elle permet, en fonction du modèle utilisé, d'identifier les mécanismes de la diffusion translationnelle et d'obtenir les paramètres moléculaires associés : temps caractéristiques (dans la gamme de la picoseconde à la nanoseconde), taille de confinement, coefficient de diffusion. Il n'existe que très peu d'étude s'intéressant à l'eau confinée dans le Nafion par QENS[16]. La première étude a été réalisée en 1982 par Volino *et al.* sur une membrane de Nafion saturée, c'est-à-dire pour une valeur de λ égale à 22 [92]. Cette étude montre que l'eau diffuse localement très rapidement, avec un coefficient de diffusion proche du liquide ($1{,}8.10^{-5} cm^2/s$). Le rayon de la sphère dans laquelle l'eau est confinée est de 4,25 Å. La diffusion entre sphères de confinement est fortement ralentie et vaut $1{,}6.10^{-6}$ cm^2/s. Les auteurs soulignent néanmoins que la géométrie sphérique utilisée pour le modèle n'est sans doute pas réaliste dans le Nafion. En 2005, Pivovar *et al.* publient une étude sur une gamme d'hydratation étendue afin d'évaluer l'impact de la quantité d'eau sur les distances et les temps caractéristiques de la dynamique confinée. Ils ont ainsi mis en évidence l'accélération de la dynamique avec l'hydratation, d'un état très fortement confiné à une mobilité locale élevée à saturation. Enfin en 2005, Perrin *et al.* ont effectué une étude quantitative du Nafion en fonction de l'hydratation sur une gamme étendue d'échelles de temps [93]. Ils ont ainsi mis en évidence deux populations de proton caractérisées par des dynamiques différentes : une diffusion confinée à quelques molécules d'eau (2 à 4 Å) et une diffusion longue distance (1-2 nm) (Figure IV.3).

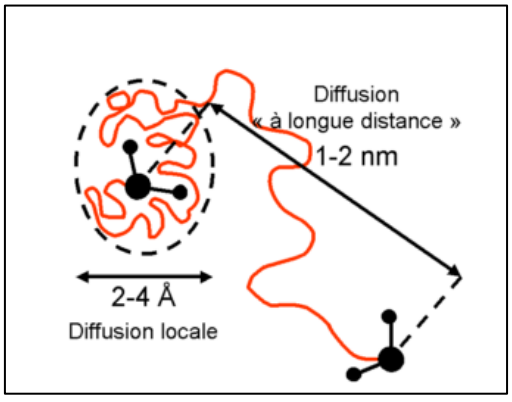


Figure IV.3 : Modèle représentant les deux populations de proton déterminées par QENS : la diffusion confinée et la diffusion « longue » distance. Figure extrait de la référence [85].

[16] Diffusion quasi-élastique des neutrons

La Figure IV.4 récapitule et permet de comparer les trois échelles spatiales sondées : la taille caractéristique d'un cluster d'hydratation (coefficient de diffusion local D_{local} par QENS), la distance entre clusters (coefficient de diffusion longue distance $D_{longue\ distance}$ par QENS) et l'arrangement des faisceaux d'agrégats hydrophobes (coefficient de diffusion D_S par RMN). Le ralentissement observé entre les différentes échelles spatiales n'est pas uniforme sur toute la gamme d'hydratation étudiée. Il existe **deux régimes différents, avec une limite autour de λ = 7–10**. Dans la zone des fortes hydratations, à partir de λ = 10, la capacité de sorption du Nafion augmente fortement et les propriétés dynamiques locales de l'eau dans les clusters ioniques sont celles de l'eau bulk (D_{local}). Le coefficient de diffusion à l'échelle nanométrique ($D_{longue\ distance}$) reste du même ordre de grandeur que celui de l'eau « bulk » (réduction d'un facteur 5). De plus, dans cette zone d'hydratation, D_S et $D_{longue\ distance}$ sont égaux et suivent la même loi de variation en fonction du gonflement. Pour les membranes très hydratées, il n'y a donc pas de ralentissement de la diffusion entre l'échelle nanométrique (échelle à laquelle est déterminé $D_{longue\ distance}$) et l'échelle micrométrique (échelle de la mesure de D_S). L'eau ne rencontre pas d'obstacle à sa diffusion entre ces deux échelles spatiales très éloignées : la molécule, une fois qu'elle diffuse d'un cluster ionique à un autre sur une distance typique de quelques nanomètres, diffuse aussi vite d'un agrégat à un autre, d'un faisceau d'agrégat à un autre. La très bonne efficacité de la membrane Nafion gonflée, en termes de conduction protonique, est sans doute due à cette propriété du matériau. Dans la zone de faibles hydratations, pour $\lambda < 10$, la situation est radicalement différente. Les valeurs relatives de D_S et $D_{longue\ distance}$ s'écartent l'une de l'autre à mesure que l'on sèche la membrane. Le contraste est saisissant à $\lambda=3$, où le rapport $D_{longue\ distance}/D_S$ est maximal et vaut 10. Un fort ralentissement de la diffusion de l'eau est donc observé entre le nanomètre et le micromètre. Cette perte de mobilité est associée à une diminution notable de la mobilité locale de l'eau dans un cluster ionique (D_{local}) et à une diminution importante de la conductivité protonique.

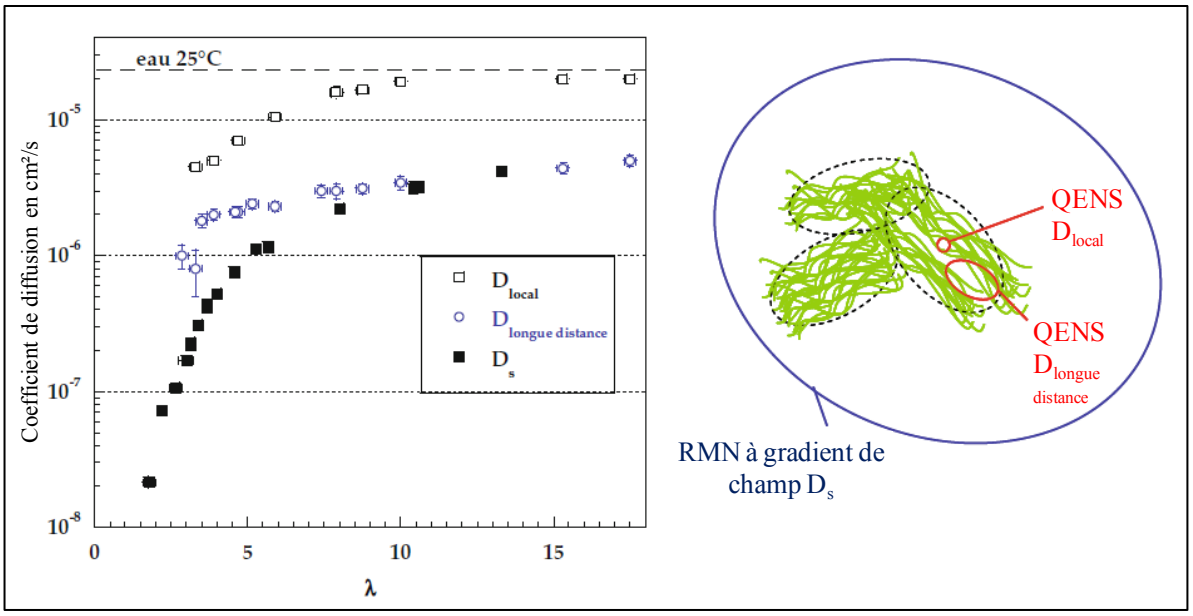


Figure IV.4 : Coefficients de diffusion obtenus dans la membrane de Nafion en fonction du degré d'hydratation λ. Les coefficients D_{local} et $D_{longue\ distance}$ sont obtenus à partir de l'ajustement des spectres quasi-élastiques, le coefficient D_S des mesures par RMN à gradient de champ pulsé. Figure extraite d'après [85] [94].

3. Des techniques macroscopiques

Depuis une dizaine d'année, l'équipe de Vito di Noto *et al.*[54], [95]–[97] ainsi que celle de Hassan *et al.* [98] ont développé l'utilisation de la spectroscopie diélectrique à large bande pour l'étude des propriétés électriques et des mécanismes de conduction dans le Nafion et des membranes hybrides. Vito di Noto *et al.* ont ainsi comparé les propriétés diélectriques d'une membrane de Nafion 117 et d'une membrane hybride composée de Nafion 117 modifiée avec des particules de ZrO_2 afin d'améliorer les propriétés thermique et mécanique et d'augmenter la température de fonctionnement des membranes. Ils ont ainsi pu démontré que les nanocharges de ZrO_2 permettaient la stabilisation des domaines hydrophobe et hydrophile grâce à la formation de pont $–SO_3H^{\cdots\cdots}[ZRO_2]^{\cdots\cdots}HSO_3$. Ces interactions créent un réseau hybride polymère/nanoparticule tridimensionnelle, constitué par des faisceaux de chaînes fluorocarbonées de Nafion reliées par des ponts $–SO_3H^{\cdots\cdots}[ZRO_2]^{\cdots\cdots}HSO_3$. Ces particules favorisent le couplage entre les phénomènes de relaxation attribués aux mouvements des domaines hydrophiles (relaxation β) et des domaines de la chaine de PTFE hydrophobe (relaxation α et γ) [97]. Ils ont ainsi pu proposer un mécanisme de conduction de type péristaltique : à longue distance la migration de transfert de charges se produit dans les

régions hydratées par un processus de saut (hopping) lorsque différents domaines hydrophiles solvatés entrent en contact.

En 2010, Sel *et al.* ont utilisé l'*ac*-electrogravimétrie pour la caractérisation du transfert et du transport de proton au sein de MH composé de PVDF-HFP et d'un réseau de silice fonctionnalisé et mésostructuré réalisé par sol-gel [99][100]. Cette technique originale est peu développée et elle permet d'estimer le coefficient de diffusion ainsi que de déterminer les espèces chimiques responsables de cette diffusion. Afin de réaliser ces expériences, un film médiateur composé d'un hétéropolyanion encapsulé dans un film de polypyrrole a été inséré entre l'électrode de travail et la MH (Figure IV.5). Le rôle de ce film qui est un conducteur mixte, électronique et ionique, est d'assurer le transfert protonique entre les différentes interfaces et donc le transport du proton au sein de la membrane qui est uniquement un conducteur ionique et aussi d'assurer le transfert d'électron vers l'électrode d'or. Le principe de cette technique sera développé au cours du chapitre 4. Cette étude a mis en évidence que la faible conductivité de la MH résultait d'une faible diffusion du proton de l'ordre de 10^{-7} cm²/s accompagnée d'une faible concentration en proton dans la membrane (0,4 meq.g^{-1}). En 2013, cette technique a été étendue à l'étude du Nafion en couche mince [101]. Un coefficient de diffusion de proton égale à $0{,}5.10^{-6}$ cm²/s a été estimé. La conductivité calculée à partir de l'équation de Nernst-Einstein et du coefficient de diffusion obtenu à partir de l'*ac*-electrogravimétrie est en accord avec la conductivité protonique expérimentale du film mince de Nafion.

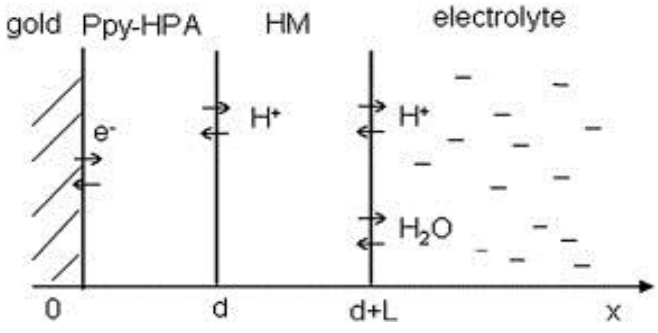


Figure IV.5 : Schéma représentant les différentes interfaces de l'électrode modifiée. Figure extraite de la référence [100].

CONCLUSION

Dans ce premier chapitre, nous avons souligné que la membrane électrolyte de référence pour les PEMFC (le Nafion), tant par son cout que par son efficacité réduite au-delà de 100°C, entravait leur développement car il diminuait leurs performances.

Des alternatives se développent, par exemple les membranes à base de polymères aromatiques, ou les membranes hybrides. Ce sont ces dernières, organique/inorganique, basée sur la dispersion d'un matériau inorganique dans une matrice composée de polymère fluoré non conducteur, qui semblent être l'une des approches les plus prometteuse. En effet, elle offre la possibilité de modifier les interfaces hydrophiles/hydrophobes, imitant le Nafion, par l'apport d'une nanoségrégation.

Les différentes études menées nous ont donc orientés pour le choix des matériaux. La matrice organique sera composée d'un copolymère fluoré bas cout et non conducteur, le PVDF-HFP. La partie inorganique reposera sur une association de TEOS, matériau modèle et d'un organosilane contenant une fonction sulfonique, le CSPTC[17], pour l'apport des groupements conducteurs. La conception de la membrane hybride se centrera sur la chimie « sol-gel », peu chère et offrant la possibilité de modifier les propriétés du réseau. L'électro-extrusion ou « electrospinning » sera le procédé de mise en forme choisi pour plusieurs raison : le cout peu excessif des précurseurs, sa facilité d'utilisation ainsi que la possibilité de moduler et de contrôler les interfaces à travers le contrôle des conditions expérimentales.

Après une présentation de la chimie « sol-gel » et de l'extrusion électro-assistée, l'intérêt de ce couplage chimie/procédé sera mis en avant au cours du chapitre 2. L'impact des paramètres expérimentaux sur la microstructure et les propriétés de transport sera ensuite étudié. Enfin, cette étude permettra l'élaboration d'une membrane optimisée.

[17] *2−(4−Chlorosulfonylphenyl)ethyltrichlorosilane*

CHAPITRE 2
Impact des paramètres expérimentaux sur la microstructure & les propriétés de transport de la membrane

INTRODUCTION

Le Nafion, membrane électrolyte de référence, atteint ses limites à haute température et faible humidité relative, freinant ainsi le développement des PEMFC. Les performances de ce matériau reposent essentiellement sur sa nanostructuration lors de son hydratation. En effet, l'hydratation de ce polymère engendre une séparation des propriétés de transport, des propriétés mécaniques par la création d'une nanoségrégation entre des domaines hydrophobes et hydrophiles. La combinaison du sol-gel et de l'electrospinning apparait alors comme une nouvelle approche consistant à reproduire la morphologie du Nafion pour la synthèse de membranes échangeuses de protons [102]. En effet, cette association permet de générer des matériaux hybrides multi-échelles en créant chimiquement la nanoségrégation entre les

domaines hydrophobes et hydrophiles. Une séparation des propriétés de transport des propriétés mécaniques est ainsi obtenue par l'utilisation de deux matériaux : le PVDF-HFP et la silice fonctionnalisée. D'autre part, une modification des interfaces devient alors possible à travers un contrôle des paramètres expérimentaux lors de l'élaboration de ces membranes.

Ces nouveaux matériaux doivent présenter des propriétés de transport comparable au Nafion [46]. Or la conductivité d'un matériau est proportionnelle à la concentration des porteurs de charge et à leur mobilité. Dans le cas des matériaux synthétisés lors de cette étude, il s'agira d'améliorer la conductivité protonique. Sous certaines conditions, la conductivité d'un matériau est définie selon l'équation de Nernst-Einstein (Equation 1) [103]:

$$\sigma = \frac{x \times F^2 \times D}{R \times T}$$

Equation 1 : Relation de Nernst-Einstein.

Avec σ : conductivité protonique ($S.cm^{-1}$)

x : densité volumique de porteurs de charge ($mol.cm^{-3}$)

D : coefficient de diffusion des porteurs de charge ($m^2.s^{-1}$)

F : constante de Faraday (96500C)

T : température (K)

R : constante des gaz parfaits (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

D'après cette relation, l'augmentation de la conductivité protonique d'un matériau est donc réalisable expérimentalement par la maîtrise de certains paramètres. En effet, le coefficient de diffusion du proton peut être amélioré en optimisant par exemple la densité volumique des porteurs de charge par un contrôle du réseau inorganique dans le volume de la membrane et à sa surface [68], [69] et/ou en adaptant les interfaces hydrophiles/hydrophobes [104]. En revanche, la concentration des protons libres dépendra par exemple de la capacité d'échange ionique (CEI) qui est elle-même dépendante du nombre de fonction sulfonique greffée à la surface du réseau de silice et du taux de dissociation de ces fonctions acides. Ainsi, au travers de la formulation du matériau et/ou de l'adaptation des conditions expérimentales, une modulation des propriétés de conductivité du matériau peut être obtenue.

Les objectifs de ce chapitre sont *i)* l'élaboration de nouvelles membranes échangeuses de protons, *ii)* l'étude de l'impact des paramètres expérimentaux sur la microstructure et les propriétés de transport ainsi que *iii)* la compréhension des relations existantes entre ces dernières.

Pour cela, la conductivité protonique du matériau sera contrôlée en modifiant la concentration des protons « libres » (*modification de la capacité d'échange ionique*) et le coefficient de diffusion du proton (*ajout d'additifs, vitesse d'injection de l'electrospinning*, *densité volumique et surfacique du réseau de silice dans la membrane*). Une caractérisation structurale ainsi que des propriétés de transport est donc indispensable. En effet, le transport du proton dans ces matériaux multi-échelles est directement lié à la nature et à la microstructure des interfaces hydrophile/hydrophobe. L'analyse portera en premier lieu sur la caractérisation de la microstructure à l'échelle micrométrique par microscopie électronique à balayage (MEB) puis, sur l'organisation des interfaces de la membrane à l'échelle nanométrique par des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS). Dans un deuxième temps, ces caractérisations structurales multi-échelles seront associées à des mesures de sorption et de conductivité afin de comprendre l'impact de la structuration multi-échelle sur les propriétés de transport.

Ce chapitre s'articulera en trois parties :

- Une première partie présentera le principe de la chimie sol-gel ainsi que celui de l'electrospinning. L'intérêt de cette association sera ainsi mis en évidence pour l'élaboration de membranes hybrides échangeuses de protons.
- Dans une deuxième partie, l'impact de la modification chimique de la concentration des protons libres sur la microstructure et les propriétés de transport seront mis en avant et étidiées.
- Enfin, la modification du coefficient de diffusion des protons à travers l'ajout d'additifs puis, en modifiant les conditions expérimentales d'élaboration (*vitesse d'injection*) sera étudiée dans une troisième partie.

I. INTERET DE LA CHIMIE SOL-GEL ASSOCIEE A L'ELECTROSPINNING

1. La chimie « Sol–Gel »

Le procédé sol–gel permet l'obtention de polymères inorganiques par polycondensation de précurseurs moléculaires tels que des sels métalliques ou des alcoxydes hydrolysés. Ces réactions sont généralement réalisées en milieu aqueux ou hydroalcoolique à basse température (20-150°C) [6], [7]. Cette polymérisation inorganique s'articule autour de deux étapes : l'**hydrolyse** et la **condensation** des précurseurs moléculaires. L'un des précurseurs alcoxydes couramment utilisé est le TEOS (tétraethyl orthosilicate). L'hydrolyse consiste à réaliser une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydroxylées (Réaction 1). La solution ainsi obtenue est appelée sol. Le gel est ensuite obtenu par des réactions de polycondensation (formation de ponts oxo par réactions d'oxolation) avec élimination d'eau ou d'alcool. Un réseau macromoléculaire minéral inclus dans le solvant est ainsi formé.

Hydrolyse :

$$(RO)_3Si\text{-}OR + H_2O \rightarrow (RO)_3Si\text{-}OH + ROH$$

Condensation :

$$(RO)_3Si\text{-}OH + HO\text{-}Si(OR)_3 \rightarrow (RO)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OR)_3 + H_2O$$

$$(RO)_3Si\text{-}OH + RO\text{-}Si(OR)_3 \rightarrow (RO)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OR)_3 + ROH$$

Réaction 1: Réaction sol-gel classique.

Une mise en forme de ce sol associée ou non à un traitement thermique de ce sol permet d'obtenir un éventail de matériaux (*céramique, hybride, amorphe, cristallin...*) pour de nombreuses applications [107] (*photovoltaïque, antireflet, vernis colorés, couche isolante électronique, capteur…*) (Figure I.1).

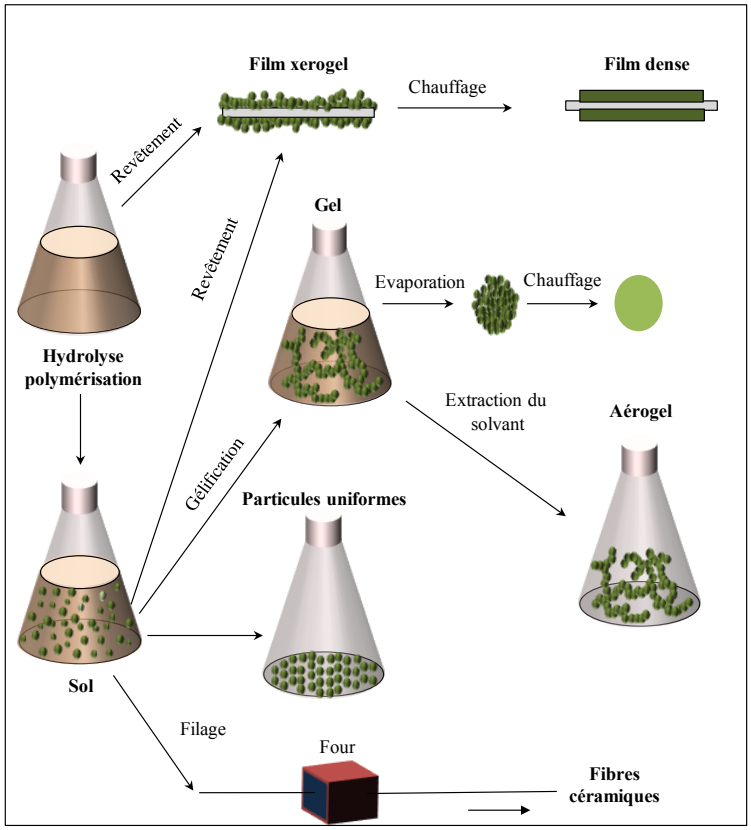


Figure I.1 : Principe de la Chimie « Sol-Gel » et caractéristiques des matériaux formés.

De nombreux paramètres influencent les réactions « sol-gel » et par conséquent, la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation. Ces paramètres sont, soit reliés à la structure de l'alcoxyde métallique utilisé (*nature du métal ou métalloïde, substituant du métal, effets stériques, effet inductifs...*), soit liés aux conditions expérimentales de la synthèse (*choix du catalyseur, pH, stœchiométrie, nature du solvant, température, pression…*) [106], [108]. Cependant, les deux paramètres les plus importants sont le pH et le rapport molaire $[H_2O]/[Si(OR)_4]$. En effet, le pH tient un rôle prépondérant dans le procédé « sol-gel » puisque les réactions d'hydrolyse et/ou de condensation sont catalysées en milieu acide ou basique [109]. De plus, un pH où les espèces sont neutres, favorise les réactions de condensation grâce à la minimisation des répulsions électrostatiques (Figure I.2).

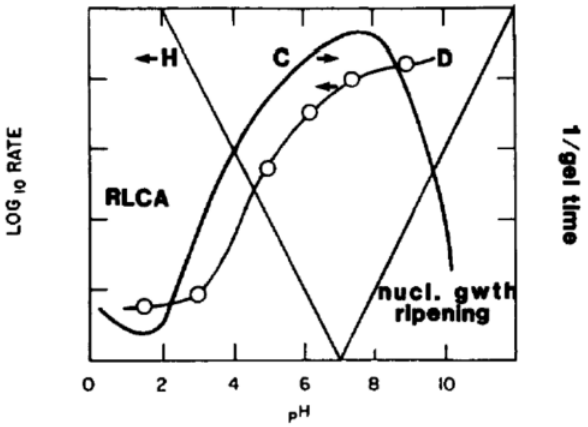


Figure I.2 : Cinétiques de l'hydrolyse (H), de la condensation (C) et de la dissolution (D) d'un système à base de TEOS pour une valeur arbitraire du taux d'hydrolyse r en fonction du pH. Figure extraite de la référence [109].

La **catalyse acide** constitue la voie de synthèse la plus rapide. L'hydrolyse est favorisée vis-à-vis de la condensation ce qui engendre une croissance de chaînes de polymère plus ou moins linéaires et ramifiées. Dans le cas d'une **catalyse basique**, les réactions de condensation sont favorisées limitant ainsi la création de chaînes de polymère. Les structures alors formées, plus ramifiées, s'apparentent d'avantage à des « clusters » (Figure I.3). Le type de catalyse (*acide ou basique*) définit donc la morphologie finale du matériau. L'obtention d'espèces inorganiques de petites tailles et faiblement ramifiées est favorisée en milieu acide tandis que des espèces inorganiques de plus grande taille et fortement ramifiées résultent d'une catalyse basique [106], [110]. Ainsi une catalyse acide permettra l'obtention d'un matériau plus dense que lors d'une catalyse basique (Figure I.3). Dans le cadre de cette thèse, les réactions seront effectuées en catalyse acide.

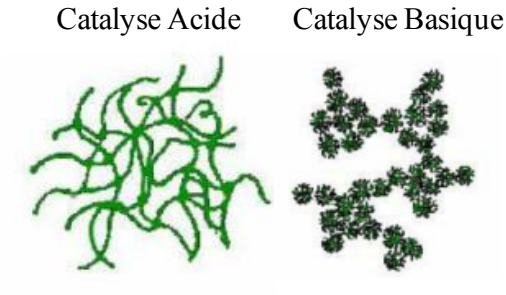


Figure I.3 : Variation de la morphologie des gels en fonction d'une catalyse acide et basique.

Les précurseurs alcoxydes couramment utilisés sont le TEOS (tétraethyle orthosilicate) et le TMOS (tétramethyle orthosilicate) [111]–[113]. L'introduction de

groupements organiques « fonctionnels » au sein de ces précurseurs inorganiques a permis le développement d'un nouveau type de matériaux hybrides grâce à la création des **ORMOCERS**[18] [114]. Dans le cas où il s'agit d'un précurseur inorganique à base de silicium, ces précurseurs seront désignés **ORMOSILS**[19]. Ainsi, un organosilane est un composé organo fonctionnel de formule générale $R_nSiX_{(4-n)}$ (n=1, 2, 3) où X désigne un groupement hydrolysable (alcoxy, halogénure ou carboxylate $R'CO_2^-$) et R un groupement organique non hydrolysable pouvant être porteur d'une fonction potentiellement intéressante pour l'application désirée et/ou pouvant interagir avec le milieu d'application. Les principaux avantages d'introduire des groupements organiques dans des matériaux obtenus par sol–gel sont :

i) un meilleur contrôle des vitesses de réaction d'hydrolyse/condensation, de la rhéologie du sol, et/ou de l'homogénéité et de la microstructure du gel obtenu,

ii) la possibilité de modifier chimiquement le groupe organique par différentes fonctions et obtenir ainsi un matériau avec des propriétés ajustables.

Le matériau final est donc composé d'une structure inorganique reliée ou substituée par des groupements organiques fonctionnels. Un large éventail d'ORMOSILS existe actuellement. Selon la nature du groupement organique réactif (*groupement partant de type chlorure, fonction polymérisable…*), la réactivité et la condensation du sol est différente ce qui induit une variation du taux de greffage. Dans le cas des membranes échangeuses de proton, les ORMOSILS portant des groupements sulfoniques ou phosphonates sont particulièrement intéressantes puisque que la fonction acide apporte le proton mobile.

La chimie « sol-gel » permet dès lors, la synthèse d'une grande variété de solide de nature amorphe ou cristalline. Sachant que la condensation « sol-gel » s'effectue à des températures proche de l'ambiante, il est alors possible d'ajouter un ensemble de molécules organiques dans le mélange réactionnel sans les endommager par la suite, créant une classe de matériaux dit hybrides [115], [116] qui allient les propriétés organiques et inorganiques. Ces molécules organiques peuvent également jouer le rôle d'agents structurants et permettent la formation de matériaux mésostructurés. Ces agents peuvent être par exemple des tensioactifs. La Figure I.4 illustre le type de structure supramoléculaire réalisable à partir de phase de tensioactifs dans l'eau.

[18] ORganically MOdified CERamics
[19] ORganically MOdified SIloxanes

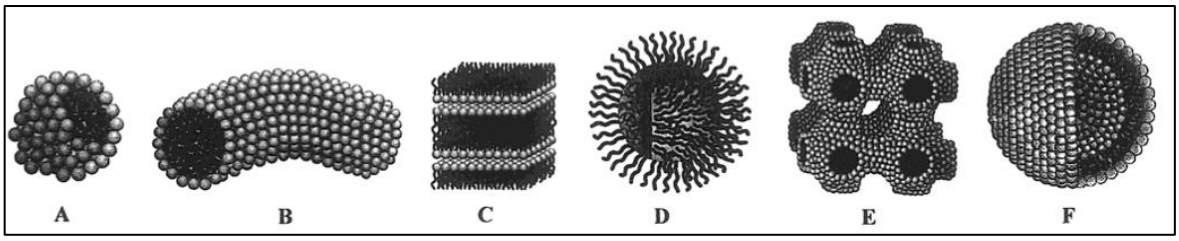


Figure I.4 : Structures micellaires A : sphère, B : cylindre, C : bicouche plane, D : Micelle inverse, E : phases bicontinues, F : Liposome (phase de tensioactif dans l'eau). Figure extraite de la référence [117].

2. Electrospinning

L'extrusion électro-assistée ou « electrospinning » est une technique de mise en forme qui permet de générer des fibres directement à partir d'une solution grâce à un champ électrique. Un appareil d'electrospinning est principalement constitué d'un générateur haute tension relié à une buse métallique et un support de dépôt (collecteur). Ce collecteur peut-être de diverses formes et rotatif. C'est à l'extrémité de la buse que se forment les fibres. Cette buse est reliée à un réservoir ou à une seringue accueillant la solution à « electrospinner ». Un pousse-seringue peut être éventuellement utilisé ainsi qu'une chambre climatique en vue de contrôler la température et l'humidité (Figure I.5).

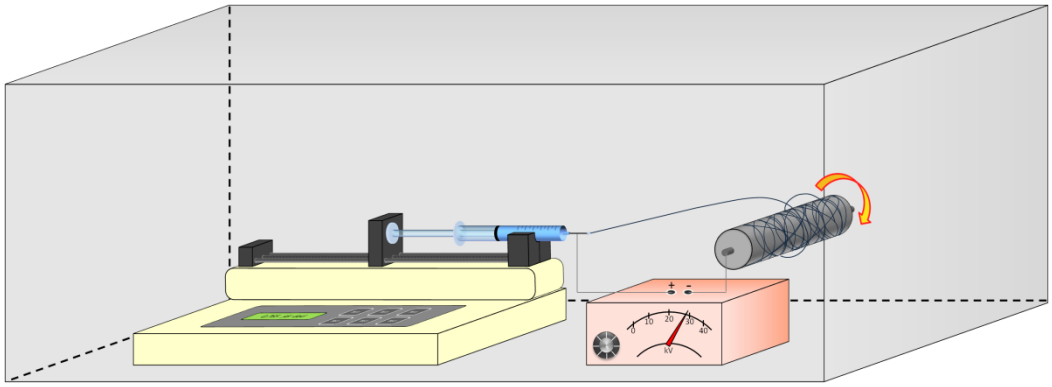


Figure I.5 : Schéma d'un montage d'electrospinning.

Le principe de l'extrusion électro-assistée repose sur l'application d'un champ électrique. En effet, lors de l'application d'un fort potentiel, une goutte formée à l'extrémité de la buse va être soumise à deux forces électrostatiques: i) la répulsion électrostatique entre les charges du liquide et ii) une interaction coulombienne exercée par le champ électrique externe. Lorsque ce champ électrique est suffisamment fort, les forces électrostatiques dans la goutte chargée outrepassent la tension de surface du liquide, l'étirant alors. A partir d'un seuil

critique, la goutte se distord et prend une géométrie conique donnant lieu à la formation d'un cône de Taylor (Figure I.6).

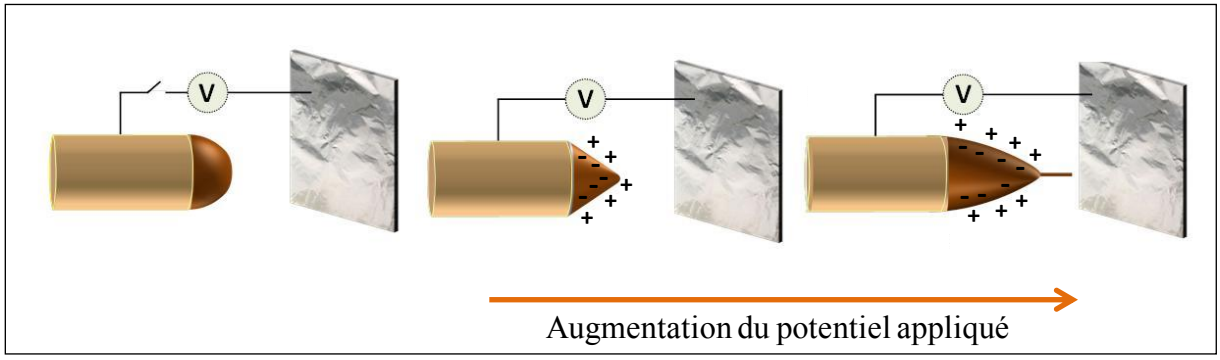


Figure I.6 : Schéma de la formation d'une fibre lors de l'application d'une différence de potentiel.

Si le champ électrique est suffisamment élevé, un étirement continu de la solution à lieu vers la surface de dépôt sous forme d'un jet. Les forces électrostatiques vont alors induire l'accélération de la solution, engendrant ainsi l'évaporation progressive du solvant tout au long du jet. Lorsque les forces radiales de répulsion produites par les charges électriques deviennent plus importantes que les forces de cohésion du jet, une zone d'instabilité du jet apparait (Figure I.7). Au fur et à mesure de l'évaporation du solvant, la viscosité du fluide augmente tendant ainsi vers un état solide et l'obtention de fibres. Ces dernières sont collectées sur un support pour former une membrane.

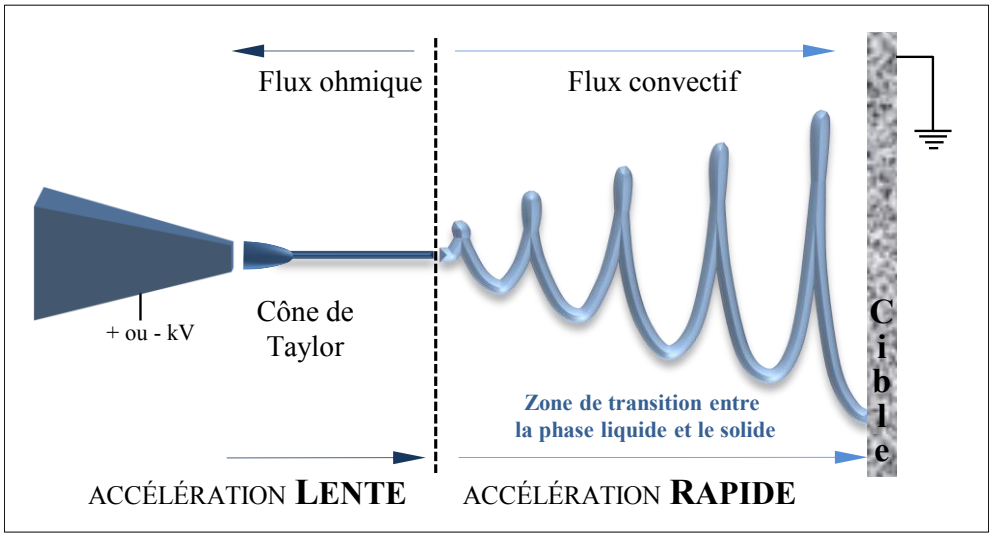


Figure I.7 : Paramètres régissant la formation de la fibre au niveau de la buse de l'electrospinning.

Plusieurs paramètres lors de l'electrospinning de la solution peuvent affecter la morphologie des fibres et donc modifier les propriétés physico-chimiques des membranes synthétisées. Deux catégories de paramètres se distinguent : i) les paramètres intrinsèques à la solution et ii) les paramètres liés au dispositif expérimental et à son environnement.

a. Les paramètres intrinsèques à la solution

L'une des caractéristiques majeures de la solution influençant directement la morphologie des fibres, est la **viscosité** de la solution [17], [18], [120]. Si la viscosité de la solution est trop faible, la formation de la fibre sera impossible tandis qu'une viscosité trop importante conduira à des difficultés lors de l'éjection du jet hors de la buse et à la formation de « grains » sur les fibres (Figure I.8). Afin de contrôler cette viscosité, le choix du **polymère**, de sa **masse molaire** et de sa **concentration** [121] sont déterminants. Par exemple, une augmentation de la concentration de la solution réduit la perte de masse lors de l'évaporation et accroit l'élasticité et la viscosité de la solution, ce qui induit des fibres de diamètres plus importants [122]. La nature du **solvant** ainsi que la **constante diélectrique** de la solution sont également deux paramètres capables d'influencer l'obtention des fibres et leurs morphologies [123]. En effet, la formation de fibre est essentiellement due aux interactions entre les charges contenues dans la solution. Ainsi, si la conductivité de la solution augmente, le nombre de charges transportées par le jet sera plus conséquent, provoquant un étirement du jet plus important et donc des fibres de diamètres plus faibles [124].

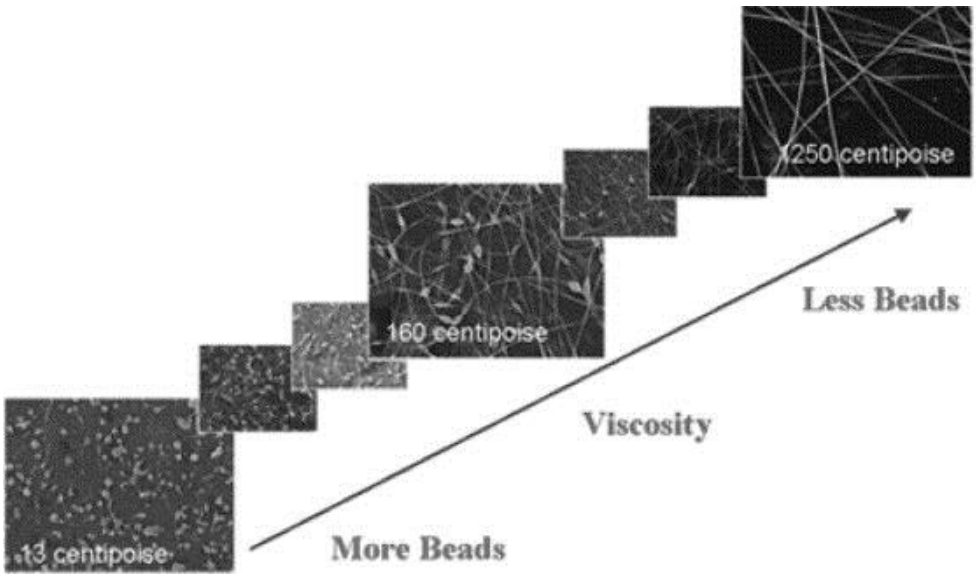


Figure I.8 : Illustration de l'effet de la viscosité sur la formation des fibres. Figure extraite de la référence [125].

b. Les paramètres liés au dispositif expérimental et à son environnement

La **tension** appliquée lors de l'electrospinning est un paramètre crucial puisqu'elle va permettre la formation du cône de Taylor à partir d'une valeur seuil [126]. Une fois le cône formé, le diamètre moyen des fibres va diminuer avec l'augmentation du potentiel. En effet, l'augmentation du potentiel va induire un champ électrique plus important et donc un étirement des fibres plus important d'où une diminution de leur diamètre (Figure I.9). Le **débit** de la solution quant à lui va induire le volume de ce cône. Une augmentation de ce débit engendrera un volume plus important et par conséquent un diamètre des fibres plus grand. La **distance aiguille/collecteur** est également un autre paramètre qui va influencer la morphologie des fibres en modulant le temps de vol du jet. Par exemple, en diminuant la distance aiguille/collecteur et en conservant une tension constante, les fibres déposées auront un diamètre plus élevé car l'étirement de ces dernières au cours du trajet sera moins important [127]. Enfin, deux paramètres environnementaux sont également importants lors de l'electrospinning : la **température** et l'**humidité**. La température influencera l'évaporation du solvant quant à l'humidité, elle modifiera la répartition des espèces hydrophiles et hydrophobes dans la fibre.

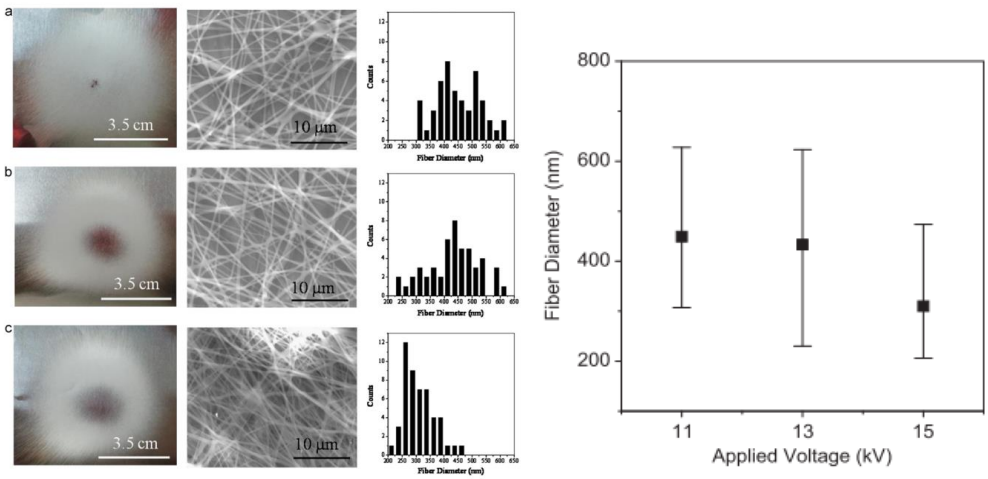


Figure I.9 : Effet de la tension appliquée sur le diamètre de fibres composite de polyvinyl alcohol (PVA) et de zirconium n-propoxide : Photos de la zone de dépôt, images MEB correspondantes et distribution du diamètre des fibres pour plusieurs tensions appliquées (a) 11 kV (b) 13 kV et (c) 15 kV. Figure extraite de la référence [127].

La Figure I.10 récapitule les propriétés physico-chimiques de la solution ainsi que les paramètres intrinsèques au procédé de mise en forme pouvant influer la morphologie des fibres et donc à posteriori les propriétés finales du matériau synthétisé.

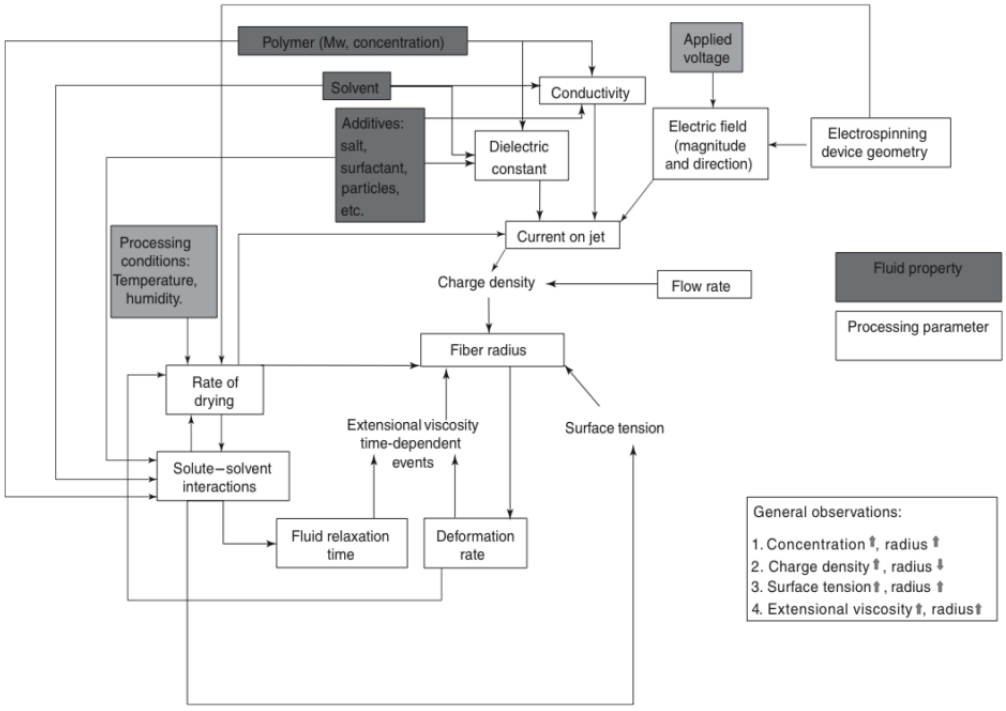


Figure I.10 : Impact des propriétés de la solution et des paramètres de procédé sur le diamètre des fibres obtenues par « electrospinning ». Figure extraite de la référence [128] **.**

3. Combinaison de l'Electrospinning à la Chimie Sol-Gel

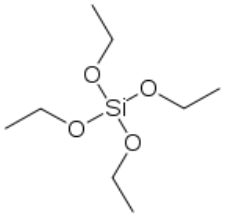
L'electrospinning est une méthode à priori « simple » qui permet de générer des fibres à partir d'une solution. Un contrôle des paramètres expérimentaux (tension électrique, débit, distance buse/collecteur…) ainsi qu'un choix judicieux de la solution (viscosité, choix du solvant…) permet un ajustement de la morphologie et du diamètre des fibres. La chimie « sol-gel » quant à elle permet d'obtenir des matériaux inorganiques mais également des matériaux hybrides grâce aux conditions de chimie douce rendant l'utilisation de matériaux organiques possible [129]. L'electrospinning, couramment utilisé pour des solutions à base de polymères, est mis en œuvre dans le cadre de cette thèse avec une solution composée d'un mélange de précurseurs organiques et inorganiques. Grâce au développement de la chimie « sol-gel » (en particulier autour du silicium) et du nombre important de précurseurs de silices existants, un large éventail de membranes peut être alors envisagé. De par, une synthèse simple, rapide, en une étape (mélange des monomères organiques et inorganiques), la combinaison du sol-gel à l'electrospinning permet la synthèse de matériaux hybrides organique/inorganique composés de fibres en mixant directement les propriétés physico-chimiques des deux composés. La morphologie de ces fibres est étroitement liée aux paramètres expérimentaux. Ainsi, une

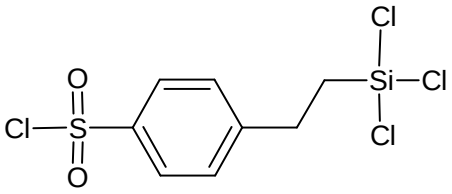
modulation des propriétés intrinsèques du matériau est envisageable en adaptant la formulation et/ou les paramètres expérimentaux.

4. Choix des Précurseurs de cette étude et élaboration des membranes

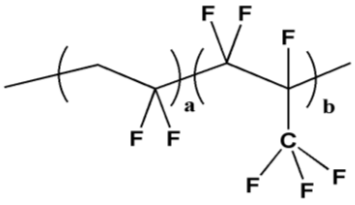
Les propriétés remarquables des membranes perfluorées sulfoniques de référence résultent d'une nanoségrégation entre des domaines hydrophobes et hydrophiles lors de son hydratation [130], [11]. Les domaines hydrophobes constitués de la chaîne carbonée fluorée assurent le maintien mécanique de la membrane tandis que la partie hydrophile constituée de groupements ioniques $-SO_3H$, assure les propriétés de conductivité. Cette nanoségrégation engendre ainsi une séparation des propriétés mécaniques et de conductivité au sein des membranes. Ce phénomène limite l'utilisation du Nafion et donc des PEMFC à basse humidité relative et à des températures supérieures à 100°C [131]. Cependant une augmentation de la température de fonctionnement des PEMFC (au-dessus de 100°C) limiterait l'empoisonnement du platine par le monoxyde de carbone et améliorerait les performances et la durabilité des piles [45]. Ainsi le développement de nouveaux électrolytes moins chers et dont la nanostructuration est indépendante de la quantité d'eau est essentielle pour un large développement des PEMFC. Le choix des précurseurs de cette étude s'est donc porté sur un mélange de matériaux organiques et inorganiques afin de recréer chimiquement cette nanoségrégation entre les domaines hydrophobes et hydrophiles. Un polymère non conducteur, le PVDF-HFP *(poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylène)*, est utilisé afin d'assurer les propriétés mécaniques des membranes tandis que les propriétés de conductivité sont assurées par une co-condensation de deux précurseurs inorganiques : le TEOS *(tetraethylorthosilicate)* et le CSPTC *(2-(4-Chlorosulfonylphenyl)ethyltrichlorosilane)* [104]. L'intérêt de cette co-condensation est de procurer une rigidité du réseau inorganique par le TEOS tandis que le CSPTC après hydrolyse apportera les fonctions $-SO_3H$ et donc les protons mobiles. Deux additifs sont également utilisés dans cette étude, le PEO (*polyéthylène glycol*) et le PVDF-2 hydroxy (*polyvinylidene fluoride-2-hydroxy*). Le PEO améliore la conductivité et la mobilité des chaînes de PVDF-HFP tandis que le PVDF-2 hydroxy sert à améliorer l'affinité entre le PVDF-HFP grâce à sa chaîne carbonée portant des fluors et la partie inorganique par la présence de fonctions hydroxy.

Les précurseurs utilisés dans cette étude

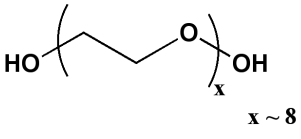


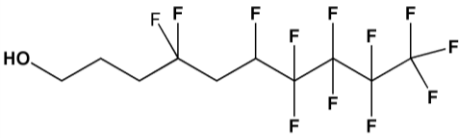


Les précurseurs de Silicium : TEOS / CSPTC



Le polymère





Les additifs : PEO / PVDF-2hydroxo

L'élaboration des membranes hybrides (MH) se fera en 4 étapes :

Protocole d'élaboration :

i) Préparation de la solution sol-gel : le polymère est dissout préalablement dans le diméthylformamide (600 mg dans 7 mL de DMF) puis les précurseurs de silicium ainsi que les additifs sont ajoutés. Classiquement, le pourcentage volumique de la phase inorganique est de 61% et le rapport molaire TEOS/CSPTC est de 1/2.

ii) Vieillissement de la solution : la solution est mise sous agitation pendant 3h à 70°C afin d'effectuer une pré-hydrolyse des précurseurs de silicium.

iii) Electrospinning de la solution pendant 20 min à 26 kV à 0,1 mL/min.

iv) Post traitement : la membrane est séchée à 70°C pendant 24h afin d'améliorer la condensation des réseaux de silicium.

Une membrane blanche, flexible pouvant atteindre plus d'une vingtaine de centimètres de longueur et une dizaine de centimètres de largeur est ainsi obtenue. L'épaisseur de la membrane dépend du volume déposé, elle peut donc varier d'une dizaine à une centaine de microns (Figure I.11).



Figure I.11 : Membrane synthétisée par « electrospinning ».

Afin de mettre en évidence l'impact du procédé d'élaboration sur la microstructure, deux membranes de même formulation ont été réalisées par deux procédés distincts : l'**electrospinning** et la **coulée-évaporation**.

Les clichés de MEB (microscope électronique à balayage) ont été réalisés au laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris sur un appareil Hitachi S-3400N équipé d'une sonde EDX Oxford Xmax.

Les analyses de microscopie électronique à balayage (MEB) couplées à la spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X (EDX) révèlent une ségrégation de phase organique/inorganique à l'échelle micrométrique pour les membranes élaborées par coulée-évaporation (Figure I.12). En effet, la présence d'objets plus ou moins sphériques dont le diamètre varie d'une dizaine à une trentaine de microns est observée. Ils sont composés de silice et de soufre, et sont entourés d'une matrice fluorée. Or la silice et le soufre sont caractéristiques du TEOS et du CSPTC, ainsi des « îlots » de silice fonctionnalisée entourés d'une matrice à base de polymère sont observés. Concernant les membranes obtenues par « electrospinning », les analyses par EDX mettent en évidence que les fibres obtenues sont composées du polymère et d'agrégat de silice (Figure I.12B). Les espaces inter-fibres sont riches en silice et correspondent à un réseau de silice fonctionnalisée. En effet, le signal du fluor reproduit la microstructure de la fibre tandis que les signaux du silicium et du soufre (composants inorganiques) sont répartis de manière homogène dans l'échantillon. Cette organisation a préalablement été confirmée par des mesures SANS[20] [104]. Par ailleurs, ces analyses montrent que ces fibres peuvent être décrites comme une alternance de silice fonctionnalisée et de polymère.

[20] Small Angle Neutron Scattering

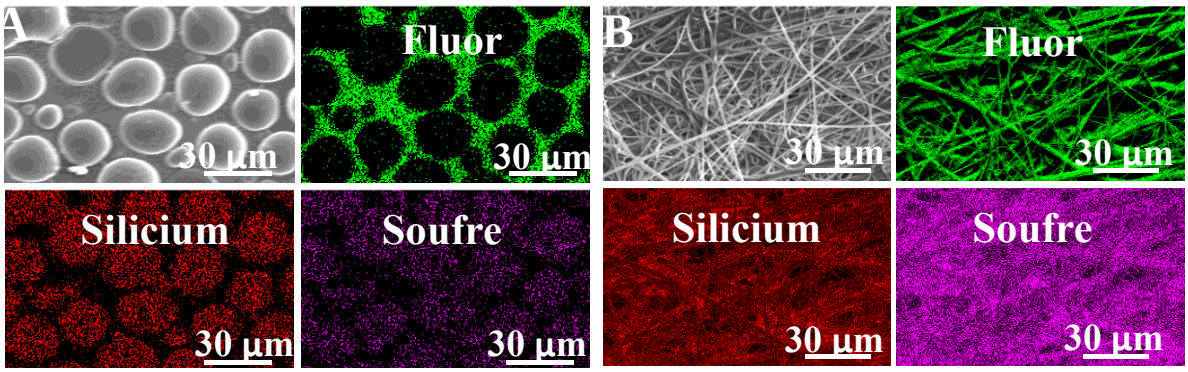


Figure I.12: Images obtenues par Spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X d'une membrane élaborée par coulée-évaporation (A) et par electrospinning (B).

Le transport du proton dans ces matériaux multi-échelles est fortement corrélé à la nature et à la microstructure des interfaces hydrophiles/hydrophobes. Dans la suite de ce chapitre, l'impact de la formulation sur la microstructure et les propriétés de conductivité des membranes obtenues par « electrospinning » sera étudié.

D'après la relation de Nernst-Einstein, deux paramètres *i.e. la concentration des protons « libres »* et *le coefficient de diffusion du proton* qui influencent la conductivité protonique, sont dépendants de paramètres chimiques ou expérimentaux et sont donc modulables. Ainsi au cours de ce chapitre, quatre paramètres seront étudiés. Dans un premier temps, l'effet de la modification de la concentration des protons libres sur les propriétés structurale et de transport sera étudié en contrôlant la capacité d'échange ionique à travers le ratio molaire TEOS/CSPTC et la densité volumique de la phase inorganique (et donc des protons labiles). Dans un second temps, la modification du coefficient de diffusion sera étudiée grâce à l'ouverture de chemin de conduction par l'ajout ou non d'additif. Puis, l'impact de la vitesse d'injection sera mis en évidence sur la modification des interfaces hydrophiles/hydrophobes et donc sur les propriétés de diffusion du proton.

Pour cela, après une caractérisation par microscopie électronique à balayage, des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) permettront de caractériser et de mieux comprendre l'organisation de ces interfaces en fonction des différentes formulations. Ces résultats structuraux seront ensuite comparés aux mesures de conductivité afin de comprendre l'impact de la formulation sur la microstructure et la conductivité. Ces études préliminaires nous permettront d'aboutir à la formulation la plus adaptée que nous étudierons plus en détail dans le chapitre suivant.

II. VARIATION DE LA CONCENTRATION DES PROTONS « LIBRES » ET DES CHEMINS DE CONDUCTION

La capacité d'échange ionique (CEI) correspond à la quantité de protons « libres » (*résultant de la dissociation du groupement sulfonique en SO_3^- et H^+*) dans la membrane. Dans le cas des matériaux synthétisés, la CEI théorique correspond à la quantité de fonctions -SO_3H par gramme de matériau. En effet, le pKa d'un acide benzène sulfonique est de l'ordre de 2,5 ; une dissociation de cette fonction peut donc être considérée. Deux études ont été effectuées afin de comprendre l'impact de la CEI sur la microstructure et les propriétés de transport : i) la variation du **rapport molaire TEOS/CSPTC** et ii) la modification de la densité de porteurs de proton à travers la variation du **pourcentage volumique de la phase inorganique**.

1. Influence du ratio molaire TEOS/CSPTC

Dans un premier temps, l'influence du rapport molaire TEOS/CSPTC sur la microstructure et les propriétés de conductivité a été étudiée. Pour cela trois types de membranes ont été réalisés avec des ratios molaires 2/1, 1/1 et 1/2.

a. Structure

La microstructure de ces membranes a tout d'abord été caractérisée par MEB (Figure II.1). La formation de fibres de diamètre variant de 500 nm à 3 µm a été observée. Les membranes ayant pour rapport 1/1 et 1/2 présentent des caractéristiques microstructurales similaires. Les membranes ayant un rapport 2/1 contiennent des fibres moins bien définies, qui s'agglomèrent entre elles. Cette différence peut s'expliquer par une quantité plus importante de TEOS et *in fine* un réseau de silice interfibre plus dense. Or la silice est le composant principal à l'extérieur des fibres. Ainsi, en augmentant la quantité de TEOS, l'état de condensation du réseau de silicium est modifié, ce qui engendre des fibres moins bien différenciées.

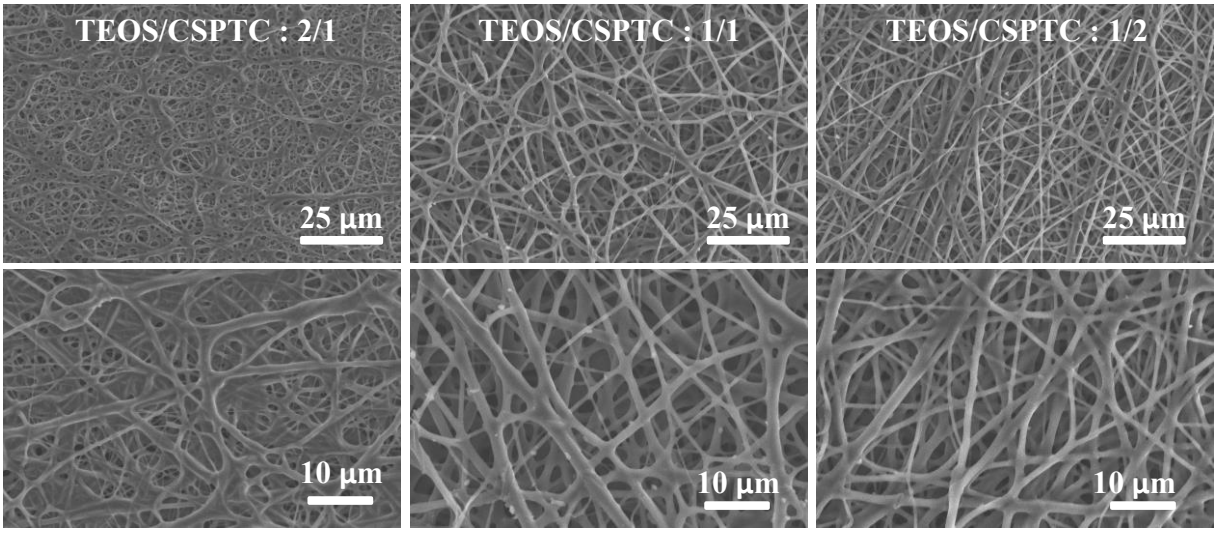


Figure II.1: Images obtenues par microscopie électronique à balayage de membranes hybrides obtenues par electrospinning et dont le rapport TEOS/CSPTC est: 2/1, 1/1 et 1/2 (de gauche à droite).

La microscopie électronique à balayage nous apporte une information sur l'aspect et le diamètre des fibres à l'échelle micronique mais ne nous donne pas d'information quant à la nanostructuration et plus précisément à l'organisation des interfaces par exemple. Or cette nanoségrégation a une influence directe sur le transport du proton au sein de ces membranes.

> Les mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin (CEA Saclay) sur les spectromètres PAXE et PAXY. Le principe de la technique ainsi que les conditions expérimentales seront détaillés en annexe (p.189). Les mesures ont été réalisées avec des membranes imprégnées d'eau. Les contrastes de longueurs de diffusion sont globalement les plus élevées dans ces conditions dans une large gamme de q.

Les spectres de diffusion de neutrons aux petits angles des membranes obtenues par « electrospinning » présentent deux régions caractéristiques : la région I correspondant à des « longues distances » (q inférieur à 0,5 nm^{-1}) et la région II correspondant à des « courtes distances » (q supérieur à 0,5 nm^{-1}) (Figure II.2). Dans la région II, une bosse autour de 2 nm^{-1} qui correspond à la distance de corrélation inter-ionique, c'est à dire à la distance moyenne entre deux groupements ioniques portant la fonction $-SO_3H$ [10], [19], [20], [26], est observée. L'attribution de cette bosse caractéristique sera confirmée dans le chapitre 3 grâce à des échanges cationiques et des variations du taux de gonflement ou de l'état d'hydratation. Sa position varie peu avec le rapport molaire TEOS/CSPTC dans la solution. Cette observation peut être due à la cinétique d'incorporation du monomère ionique qui reste la même. Des zones inorganiques sans fonction ionique pourraient ainsi exister à partir d'un certain ratio, ce qui expliquerait une interface hydrophile/hydrophobe moins bien définie pour

un ratio TEOS/CSPTC de 2/1. La région I est caractérisée par une variation linéaire dont la pente est dépendante du rapport molaire TEOS/CSPTC. Cette droite suit une loi de puissance selon $q^{-\alpha}$ et elle est caractéristique des interfaces hydrophobes/hydrophiles (c'est-à-dire polymère hydrophobe/phase inorganique + eau). Plus α est grand (proche de 4), plus cette interface est bien définie tandis que plus α est proche de 3, plus ces interfaces sont entremêlées. L'augmentation de la quantité de CSPTC vis-à-vis du TEOS, induit une augmentation de α ce qui se traduit par des interfaces mieux définies (c'est-à-dire une séparation de phase plus importante). L'augmentation du contraste de densité de longueur de diffusion aux petits angles, due à l'augmentation de la quantité du CSPTC, s'explique par une présence plus importante d'eau aux interfaces.

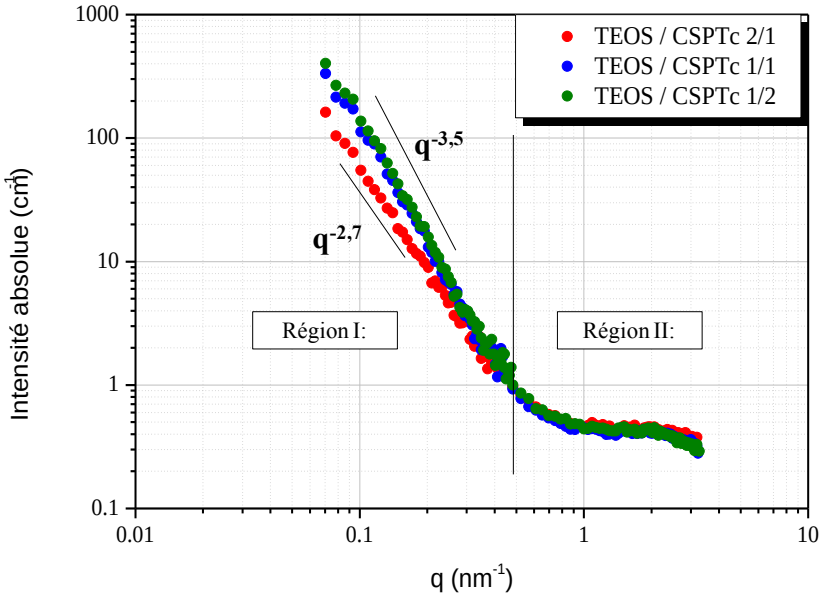


Figure II.2: Spectres SANS des membranes obtenues par electrospinning et dont le rapport TEOS/CSPTC varie : 2/1 (en rouge) 1/1 (en bleu) 1/2 (en vert).

Les mesures SANS confirment ainsi la différence structurale observée par MEB de la membrane TEOS/CSPTC 2/1 vis-à-vis des deux autres membranes. C'est au niveau des interfaces PVDF-HFP/(phase inorganique + eau) que cette différence est la plus marquée. La membrane 2/1 présente un enchevêtrement des deux sous-systèmes plus importantes induisant des interfaces organique/inorganique plus nombreuses.

b. Sorption des membranes

Lors du fonctionnement des PEMFC, un gonflement important des membranes peut engendrer une dégradation prématurée des piles [132]. De plus, la conductivité protonique dépend de la facilité de déplacement du proton au sein de la membrane. Or, l'eau est un

porteur de proton sous forme d'ion hydronium. Une caractérisation de la prise en masse d'eau de ces membranes est donc essentielle. Des mesures de sorption à température ambiante ont été réalisées au laboratoire SPrAM avec une balance de sorption (Annexe p. 195). L'allure des isothermes de sorption en fonction de l'humidité relative est similaire quel que soit le rapport TEOS/CSPTC. L'isotherme de sorption peut être décrite selon trois zones. De 0 à 10% HR, la solvatation des fonctions ioniques se produit. Entre 20 et 70% HR, l'hydratation de la phase ionique apparait puis, entre 80 et 98% HR, un gonflement de tous les volumes disponible a lieu.

La Figure II.3 révèle que jusqu'à 70% d'humidité relative, la prise en masse est inférieure ou égale à 20% puis à partir de 80% d'humidité relative, une forte prise en masse est constatée. De plus, la prise en masse d'eau augmente avec la quantité de CSPTC. En effet, la membrane ayant un rapport TEOS/CSPTC 2/1 présente la prise en masse d'eau la plus faible en fonction de l'humidité relative. Les membranes ayant un rapport TEOS/CSPTC 1/1 et 1/2 présente un comportement similaire et se distingue légèrement à forte humidité relative. A 98% HR, la prise en masse est de 78%, de 112% et de 117% pour des ratios TEOS/CSPTC 2/1, 1/1 et 1/2.

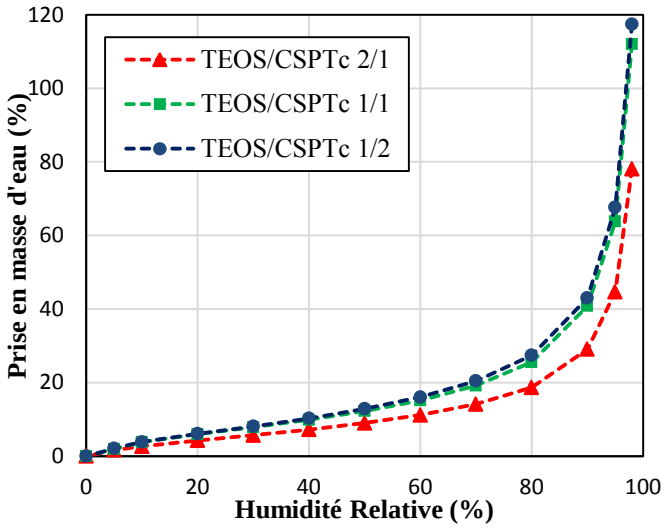


Figure II.3 : Isothermes de sorption des membranes ayant un rapport TEOS/CSPTC 2/1 (en rouge), 1/1 (en vert) et 1/2 (en bleu) à température ambiante.

Ces résultats corrélés aux mesures de diffusion de neutrons mettent en avant le caractère plus hydrophobe de la membrane ayant un rapport TEOS/CSPTC 2/1 engendrant une nanostructuration des interfaces polymère/phase inorganique hydratée différente des deux autres membranes.

c. Propriétés de Transport

Comme mentionné auparavant, la conductivité protonique d'un matériau dépend du nombre de porteurs de charge dans le volume de la membrane ainsi que de la facilité avec laquelle ces porteurs se déplacent au sein de cette membrane. En modifiant le rapport TEOS/CSPTC, la capacité d'échange ionique est modifiée et donc la concentration des protons libres.

Des mesures de conductivité ont été réalisées à 80°C et à des taux d'humidités variables sur un banc de conductivité BekkTech. Les mesures de conductivité sont réalisées en effectuant une rampe d'humidité passant de 70% à 20% d'humidité relative (HR) puis, une remontée est effectuée de 20% à 100% d'HR (Figure II.4). Le principe de la mesure est détaillé en annexe (p.191) ainsi qu'un profil montrant la variation de l'humidité en fonction du temps. A partir de 70% d'humidité relative, les trois membranes se distinguent. En effet, on observe qu'en augmentant la proportion de CSPTC, la conductivité augmente. A 100% d'humidité relative, la conductivité est de 16 mS/cm pour un rapport TEOS/CSPTC 2/1, de 68 mS/cm pour un rapport TEOS/CSPTC 1/1 et de 90 mS/cm pour un rapport TEOS/CSPTC 1/2. Cette augmentation s'explique par l'augmentation de la Capacité d'Echange Ionique (CEI) qui induit une augmentation de la quantité de protons « libres» présents dans la membrane. La CEI théorique est de 0,9 mmol/g pour une proportion TEOS/CSPTC 2/1, de 1,3 mmol/g pour un rapport 1/1 et de 1,6 mmol/g pour un ratio TEOS/CSPTC 1/2.

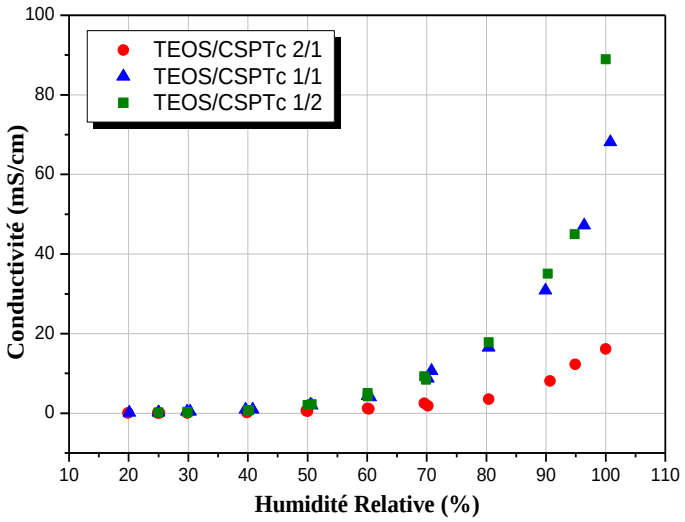


Figure II.4 : Conductivités dans le plan à 80°C en fonction de l'humidité relative.

Ces résultats confirment le lien entre la nanostructuration et les propriétés de transport. En effet, la membrane 2/1 se démarque par des valeurs de conductivité faibles vis-à-vis des deux autres membranes et une prise en masse d'eau moins importante. Or les mesures SANS ainsi que les images obtenues par MEB ont mis en évidence une nanostructuration du matériau et notamment de ses interfaces particulières. Cette membrane présente des interfaces hydrophobe/hydrophile plus entremêlées que les deux autres membranes. A l'échelle nanométrique, la dimension fractale est donc plus importante ce qui engendre un environnement hydrophobe plus important et conduit à un équilibre hydrophile / hydrophobe plus favorable. Pour conclure, les membranes ayant un ratio TEOS/CSPTC de 1/2 présentent des conductivités et donc des propriétés de transport meilleures.

Une autre méthode afin d'augmenter la CEI des membranes est l'augmentation du pourcentage volumique de la phase inorganique. En effet, cette augmentation induit un nombre de fonctions sulfoniques, et donc de porteurs de charges, plus important. Ainsi, l'impact de la variation du pourcentage volumique des précurseurs inorganiques sur la microstructure et les propriétés de conductivité des membranes a été étudié. Un ratio TEOS/CSPTC de 1/2 est conservé constant puisque c'est ce taux qui donne les propriétés de conductivité les plus intéressantes.

2. Variation du Pourcentage d'inorganique en solution

Des membranes dont le pourcentage volumique de la phase inorganique variant de 30 à 67% ont été synthétisées par extrusion électro-assistée (Tableau II-1). Les conditions expérimentales ne permettent pas l'obtention de membranes en dessous et au-dessus de ce pourcentage volumique. En effet, en dessous de ce pourcentage volumique, les paramètres fixés lors de l'electrospinning ne permettent pas l'obtention d'une fibre à la sortie de la buse tandis qu'au-dessus de 67% de phase inorganique, des agrégats de fibres sont obtenus sur le collecteur.

% volumique de la phase inorganique	Ratio TEOS/CSPTC	CEI théorique (mmol/g)
30	1/2	0,24
36	1/2	0,49
44	1/2	0,76
51	1/2	1,06
58	1/2	1,39
61	1/2	1,56
67	1/2	1,75

Tableau II-1: Présentation des Membranes synthétisées lors de cette étude et estimation des CEI théoriques.

a. Structure

Une caractérisation de la microstructure a été préalablement réalisée par MEB (Figure II.5). Le diamètre des fibres augmente lorsque la proportion d'inorganique passe de 36 à 51%. En effet, à 36% de densité volumique, des fibres entre 300 et 500 nm de diamètres sont observées, à 44% de densité volumique, les fibres ont un diamètre de l'ordre du micromètre tandis qu'à 51% ce diamètre peut atteindre 2 µm. A partir de 58% d'inorganique, les fibres sont entourées d'une matrice inorganique plus importante qui s'explique par une quantité de silice plus grande. En effet, pour cette densité volumique et des densités supérieures, l'espace inter–fibres est comblé par un réseau de silice, ce dernier agit comme « une glue » qui emprisonne les fibres, les rendant de cette manière moins distinctes. Les images obtenues par EDX de la membrane contenant 67% de phase inorganique (Figure II.6) révèlent la présence de silicium et de soufre entre les fibres.

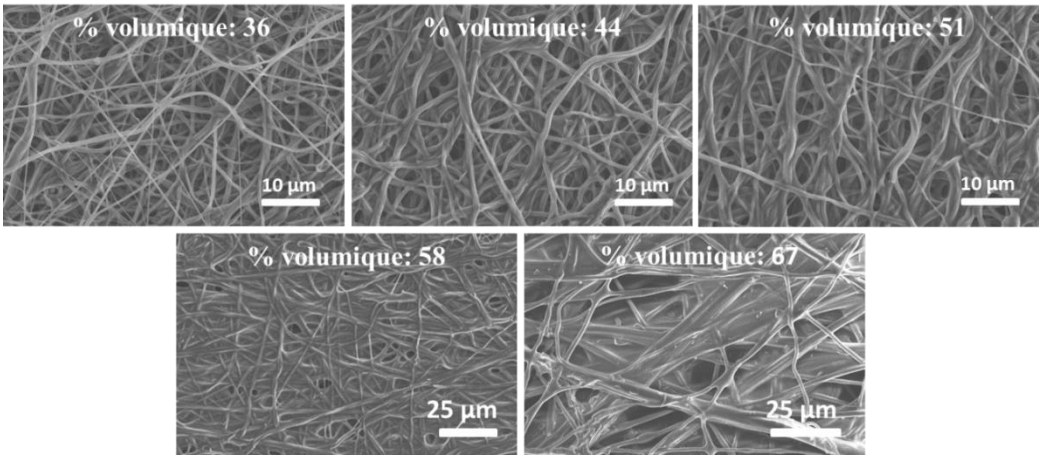


Figure II.5: Images obtenues par microscopie électronique à balayage de membranes hybrides obtenues par electrospinning. De gauche à droite et de haut en bas : Augmentation du % volumique d'inorganique en solution.

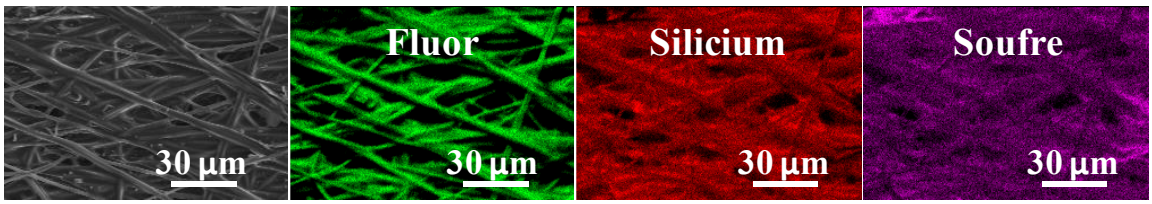


Figure II.6 : Images obtenues par Spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X de la membrane contenant un pourcentage volumique de phase inorganique de 67%.

Les spectres de diffusion de neutrons aux petits angles (Figure II.7) présentent le même profil quel que soit le pourcentage d'inorganique. Nous observons une variation I(q) en fonction de q linéaire dans la région I et une bosse de corrélation plus ou moins définie dans la région II. Une augmentation de l'intensité du pic de corrélation est observée, due à la distance inter-ionique avec la densité volumique de phase inorganique. Cette information confirme son attribution. En effet, l'augmentation de la quantité d'inorganique induit l'augmentation du nombre des fonctions sulfoniques (ratio TEOS/CSPTC constant) ainsi qu'une intensité du pic plus importante. L'absence de déplacement en q confirme l'indépendance de cette longueur caractéristique avec la quantité d'inorganique dans la membrane. L'encadré de la Figure II.7 représente l'exposant α de la loi de puissance décrivant la droite observée dans la région I en fonction du pourcentage volumique de la phase inorganique. A 30% d'inorganique, α est égale à 2 ce qui correspond à des objets coplanaires attribuables à des fibres riches en polymère par rapport à l'environnement inorganique. Une augmentation de α entre 30 et 44% du pourcentage volumique de la phase inorganique est constatée ce qui traduit une modification de la ségrégation de phase entre les domaines

hydrophobes et hydrophiles. En effet, une augmentation de α se traduit par une ségrégation de phase aux interfaces fibres hybrides/phases inorganiques plus importante. A partir de 44% d'inorganique, α ne varie pas ce qui démontre une nanostructuration des interfaces entre le PVDF-HFP et la matrice inorganique hydratée identique à cette échelle. Cette puissance proche de 3 confirme le caractère rugueux (mal défini) de l'interface fibre/phase inorganique et donc leur caractère hybride. Ce phénomène est certainement à relier à la présence de silice autour des fibres qui fige les interfaces hydrophobe/hydrophile [102].

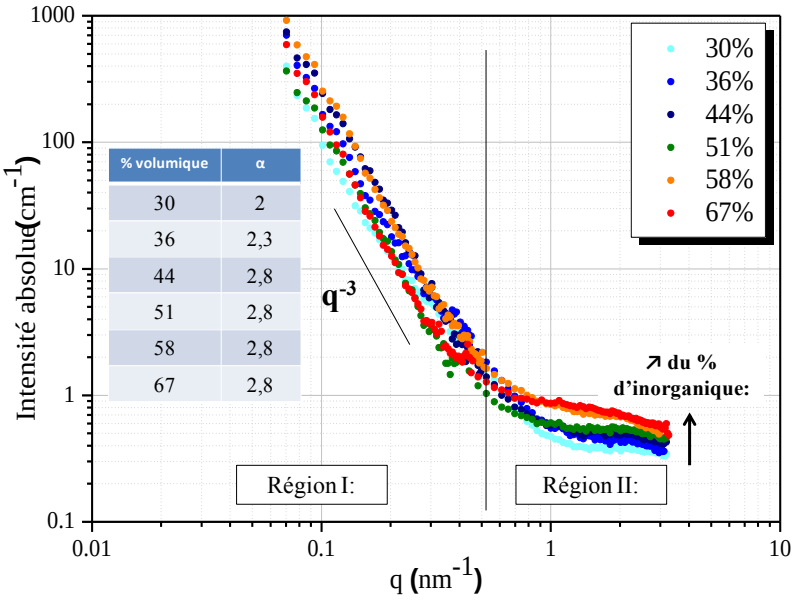


Figure II.7: Spectre SANS. Encadré bleu: Variation de la loi de Puissance ($P^{-\alpha}$) décrivant la ségrégation de phase organique/inorganique en fonction du % volumique de la phase inorganique).

Les images obtenues par MEB et les mesures SANS révèlent deux tendances. Tout d'abord, la microscopie électronique à balayage met en évidence une variation du diamètre des fibres en fonction du pourcentage volumique de la phase inorganique : une augmentation de ce pourcentage engendre une augmentation du diamètre des fibres. Cependant à partir d'un seuil qui est de 58% de densité volumique de phase inorganique dans la membrane, une matrice inorganique autour des fibres devient alors prédominante, agglomérant les fibres. Cette matrice augmente également avec le pourcentage volumique de la phase inorganique. À partir d'un pourcentage volumique d'inorganique de 44% les mesures SANS montrent une nanostructuration des interfaces : fibres hybrides et phases inorganiques hydratées, similaires.

b. Sorption des membranes

Les isothermes de sorption de ces membranes ont été réalisées à température ambiante (Figure II.8) et présentent la même allure : une faible prise en masse d'eau inférieur à 20% jusqu'à 70% d'HR puis, une forte augmentation de cette prise en masse à partir de 75% d'HR. A 50% d'HR, la prise en masse d'eau augmente avec le pourcentage volumique d'inorganique pour un pourcentage compris entre 30 et 44%. En effet, pour un pourcentage volumique de 30%, la prise en masse est de 4% tandis qu'elle est de 9% pour un pourcentage volumique de 44%. A partir de 44% d'inorganique, la prise en masse est d'environ 10% quel que soit le pourcentage volumique de la phase inorganique. A 80% d'humidité relative, une augmentation de la prise en masse est également observée pour un pourcentage volumique de la phase inorganique compris entre 30 et 44% (prise en masse de 10% pour un volume d'inorganique de 30% puis une prise en masse de 20% pour un volume inorganique de 44%). Entre 44 et 58% d'inorganique, la prise en masse en eau des membranes est autour de 20%. Puis cette prise en masse est de l'ordre de 25% pour un pourcentage volumique compris entre 61 et 67%.

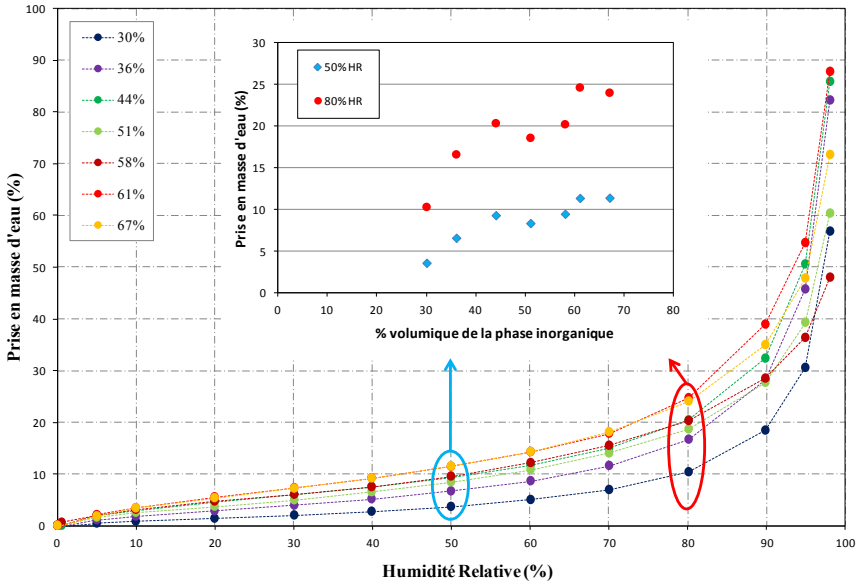


Figure II.8 : Isothermes de sorption à température ambiante des membranes hybrides.

Ces résultats corrélés aux observations SANS montrent que les membranes à 30, 36 et 44% d'inorganique se distinguent. En effet, ces trois membranes ont une prise en eau qui augmente avec le pourcentage volumique d'inorganique pour une humidité relative constante. Les prises en eau en deçà de 20% d'HR correspondent à la solvatation du proton [32]. On

constate que dans cette gamme d'humidité, quel que soit les membranes, la prise en eau est faible, inférieure à 10%. Néanmoins, nous remarquons qu'elle augmente pour des densités volumiques de SiO_2 comprise entre 30 et 44%. Cette augmentation peut s'expliquer par une CEI plus importante dans la membrane, ce qui induit un caractère hydrophile plus important de la membrane. Ensuite, bien que la CEI augmente, la prise en eau reste comparable. Ceci est vraisemblablement lié au fait que l'eau diffuse principalement par le réseau de silice, et ce dernier atteint une saturation. Les études par SANS ont montré que les interfaces à une échelle nanométrique PVDF–HFP/inorganique hydratée étaient modifiées en fonction de ce rapport et mieux définies, c'est-à-dire moins enchevêtrées, pour des % volumiques de silice dans la membrane plus importants. Ainsi, un enchevêtrement de ces interfaces plus important induit une prise en masse d'eau plus faible dû à une accessibilité plus difficile de l'eau. A partir de 44% de phase inorganique, le SANS a montré que les interfaces PVDF–HFP / inorganique hydratée étaient similaires or ces 5 membranes présentent également une prise en masse d'eau identique à 80% d'humidité relative. Ainsi la prise en masse d'eau de ces membranes est fortement corrélés à la nanoségrégation de phase organique/inorganique.

c. Propriétés de Transport

La conductivité des membranes étudiées est représentée en fonction du pourcentage volumique de la phase inorganique des membranes et cela pour trois humidités relatives (HR: 80, 90 et 100%) (Figure II.9). Pour des membranes dont le pourcentage volumique de la phase inorganique est compris entre 36 et 61%, la conductivité augmente à taux d'humidité constant avec l'augmentation de la phase inorganique. Par exemple à 100% d'humidité relative, la conductivité passe de 20 mS/cm pour 36% d'inorganique à 130 mS/cm à 61% d'inorganique. Cette augmentation s'explique dans un premier temps par l'augmentation de la CEI vu précédemment. Plus le nombre de fonctions $-SO_3H$ augmente, plus le nombre de proton mobile est important d'où une conductivité meilleure. A partir de 61% d'inorganique, on constate une chute de la conductivité (36 mS/cm à 100% HR pour 67% d'inorganique). Cette diminution de conductivité alors que la CEI est la plus importante peut être reliée à la microstructure observée précédemment. Malgré une nanoségrégation des interfaces organique/inorganique à l'échelle nanométrique similaire à la membrane ayant un pourcentage volumique de phase inorganique 61% et à une prise en masse d'eau identique jusqu'à 80% humidité relative, cette chute de la conductivité s'explique par un piégeage des fonctions sulfoniques dans les murs inorganiques de la silice, rendant ces fonctions peu accessibles.

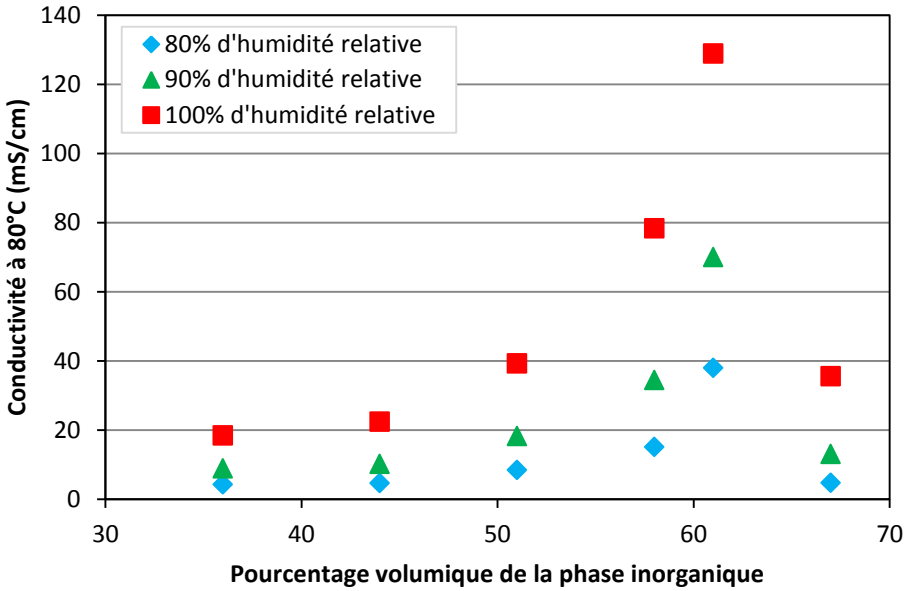


Figure II.9: Variation de la conductivité à 80°C en fonction du pourcentage massique d'inorganique (TEOS+CSPTC) en solution à 100% (carré rouge) 90% (triangle vert) et 80% (losange bleu) d'humidité relative.

Pour conclure, l'augmentation du pourcentage volumique de phase inorganique (augmentation de la CEI) ne suffit pas à améliorer des performances. En effet, à partir d'un volume inorganique supérieur à 61%, une diminution importante de la conductivité est observée et ce malgré une nanoségrégation des interfaces organique /inorganique similaire. Cette diminution s'explique par un réseau de silice plus dense autour des fibres engendrant un piégeage des fonctions -SO_3H et diminuant donc l'accessibilité des protons mobiles. Les propriétés de conductivité sont ainsi corrélées à la structuration multi-échelle de ces matériaux.

III. CONTROLE DE LA DISPONIBILITE ET DE LA MOBILITE DES PROTONS

Le coefficient de diffusion est directement relié à la conductivité protonique. Plus ce coefficient sera important, plus la conductivité le sera. Afin de modifier ce coefficient de diffusion deux approches ont été retenues : une approche chimique et une approche basée sur le procédée. Dans la première approche, la modification de la densité de porteur de charges a été regardée grâce à l'ajout d'additifs. Dans un second temps, la modification des interfaces a été modulée à travers la vitesse d'injection de la solution lors de l'extrusion électro-assistée. Cette vitesse d'injection aura pour rôle de moduler le diamètre et la taille des fibres induisant ainsi des interfaces hydrophiles et hydrophobes différentes.

1. Rôle des additifs

Lors de cette étude, l'influence des additifs sur la microstructure et sur les propriétés de conductivité des membranes hybrides est analysée. L'ajout d'additif et plus particulièrement le PEO augmente la quantité de porteurs de charge et peut donc influencer le coefficient de diffusion du proton. Ainsi, deux types de membranes ont été synthétisés : une membrane contenant les deux additifs utilisés précédemment (PEO et PVDF−2−hydroxy) et une membrane sans additif.

a. Structure

La microstructure de ces membranes a été préalablement caractérisée par MEB. On constate la formation de fibres de diamètre variant de 500 nm à 3 µm. Les membranes contenant des additifs présentent des caractéristiques structurales à l'échelle du micron, similaires aux membranes sans additifs (Figure III.1).

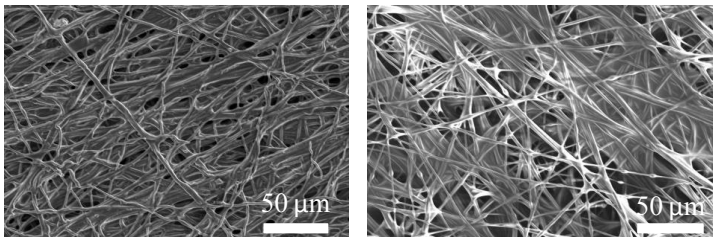


Figure III.1: Images obtenues par microscopie électronique à balayage d'une membrane hybride contenant des additifs (a) et sans additif (b).

La diffusion de neutrons aux petits angles ne révèle pas de différence au niveau de la région 1 (Figure III.2). Avec et sans additifs, une loi de puissance suivant $q^{-3,8}$ a été observée. Une modification de la distance inter-ionique apparait dans la région 2. L'ajout des additifs, de par leur affinité avec les constituants, permet une organisation de la phase inorganique avec une longueur de corrélation des fonctions ioniques plus petite que sans additifs (région II).

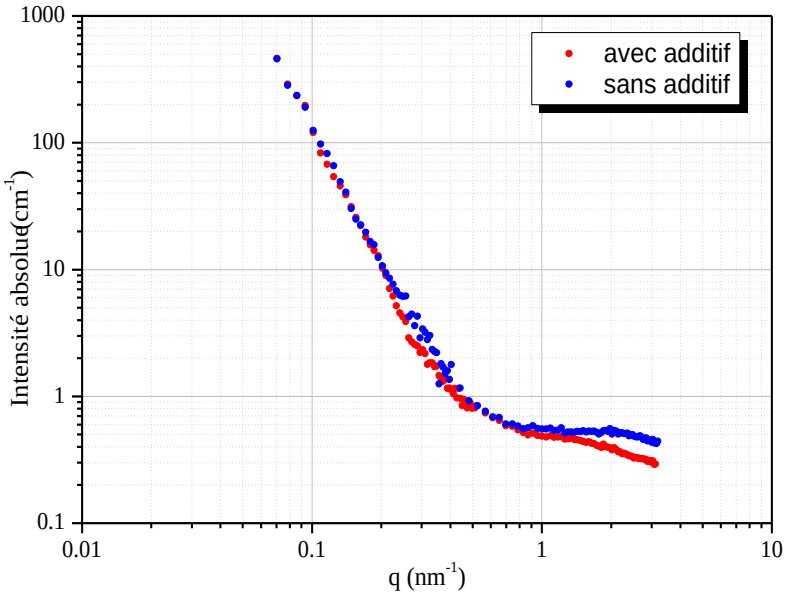


Figure III.2: Spectre SANS d'une membrane hybride avec et sans additif.

b. Mobilité du proton à l'échelle locale

Des mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton ont été réalisées afin d'étudier l'impact des additifs sur la mobilité locale du proton.

Les expériences RMN à l'état solide ont été effectuées sur un spectromètre Bruker AVANCE III 700 (Bo = 16,4 Tesla, $\nu_0(^1H)$ = 700,13 MHz) à l'aide d'une sonde Bruker MAS 1,3 mm double résonances HX. Les échantillons ont été mis en rotation à l'angle magique dans des rotors en ZrO_2 et à une fréquence de rotation de 60 kHz. Les conditions expérimentales ne permettent pas de décrire d'éventuelles déplacements chimiques pour un même pic.

L'attribution des pics caractéristiques a été obtenues à partir de la comparaison de membrane hybride avec et sans additif (Figure III.3). Le déplacement chimique caractéristique de chaque famille de protons est reporté dans le Tableau III-1.

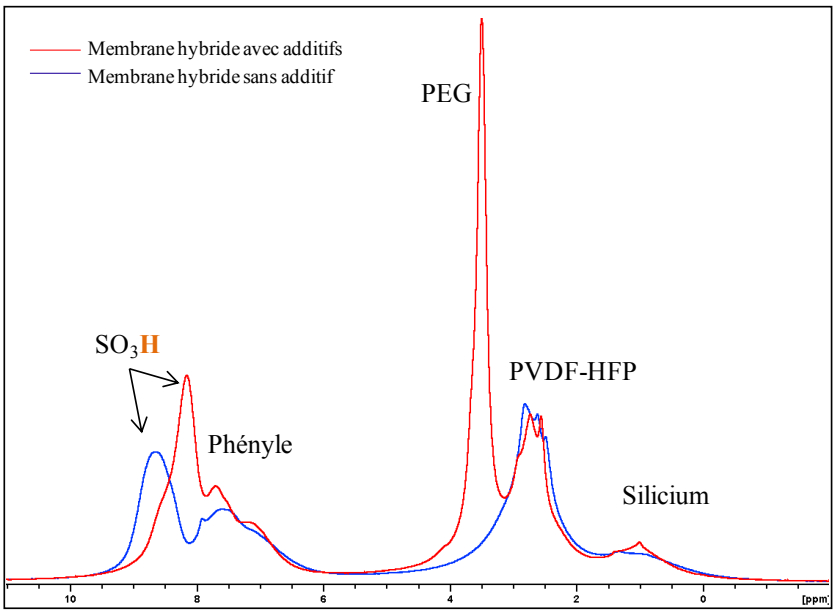


Figure III.3 : Spectres RMN du ^{1}H d'une membrane avec et sans additif.

	Silice	PVDF-HFP	PEG	Aromatique	SO_3H
δ ^{1}H (ppm)	0,5-1,5	2,2-3,2	3,2-4,1	6,5-8	8-9,5

Tableau III-1 : Déplacements chimiques des spectres ^{1}H de la membrane hybride avec additif.

La membrane synthétisée avec des additifs présente un signal du proton acide plus intense et plus fin. La mobilité locale du proton mobile est donc plus grande lors de la présence d'additif.

c. Sorption des membranes

Des mesures de sorption sur des membranes avec et sans additif ont été réalisées au SPrAM (Figure III.4). L'ajout d'additif n'influence pas la prise d'eau des membranes à part à 98% d'HR. Jusqu'à 70% d'HR, la prise en masse est inférieure à 20%. Puis, une forte augmentation de cette prise en masse est observée. Pour une HR de 98%, la prise en masse est de 79% pour une membrane sans additif et de 88% pour une membrane avec additif.

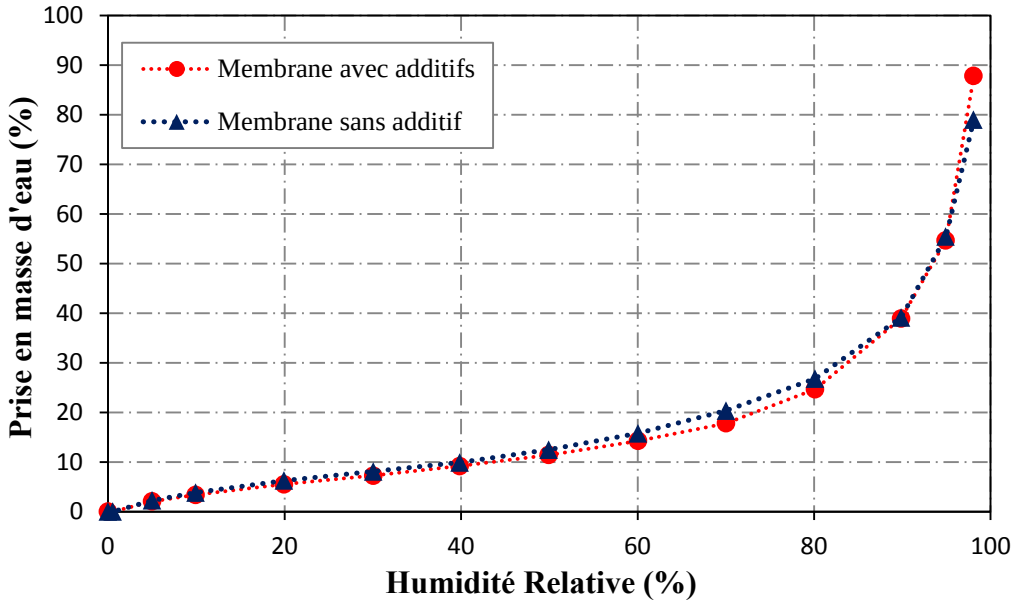


Figure III.4 : Isotherme de sorption d'une membrane avec des additifs (en rouge) et d'une membrane sans additif (en bleu) à température ambiante.

Bien que le SANS ne met pas en évidence des différences notables sur la nanostructuration de ces interfaces, la chimie de ces interfaces est certainement modifiée par la présence de ces additifs qui favorisent la prise en eau, notamment à forte humidité relative, par la présence de groupement –OH à ces interfaces.

d. Propriétés de Transport

La Figure III.5 présente les conductivités à 80°C pour une MH avec des additifs, une MH sans additif et le Nafion. La superposition des points à une humidité relative identique révèle l'absence d'hystérèse et la reproductibilité des mesures. Les membranes synthétisées avec et sans additif présentent des conductivités similaires à 80°C pour des taux d'humidités relatives (HR) inférieurs à 50 % (Figure III.5). Par exemple, à 40% d'HR les membranes avec et sans additifs ont une conductivité de 3 mS/cm. A fort taux d'humidité, les membranes avec additifs ont des valeurs de conductivités meilleures que les membranes sans additif. A 80% d'HR, la conductivité d'une membrane sans additif est de 25 mS/cm tandis que celle avec additif est de 50 mS/cm et à 100% une membrane sans additif a une conductivité de 57 mS/cm tandis qu'une membrane avec additif est de 143 mS/cm. De plus, à partir de 80% d'HR, les membranes avec additif ont des valeurs de conductivité similaires voir supérieures au Nafion. En effet à 90% d'HR, le Nafion et les membranes hybrides ont une conductivité de

80 mS/cm tandis qu'à 100% d'HR, le Nafion a une conductivité de 116 mS/cm et la membrane avec des additifs de 143 mS/cm.

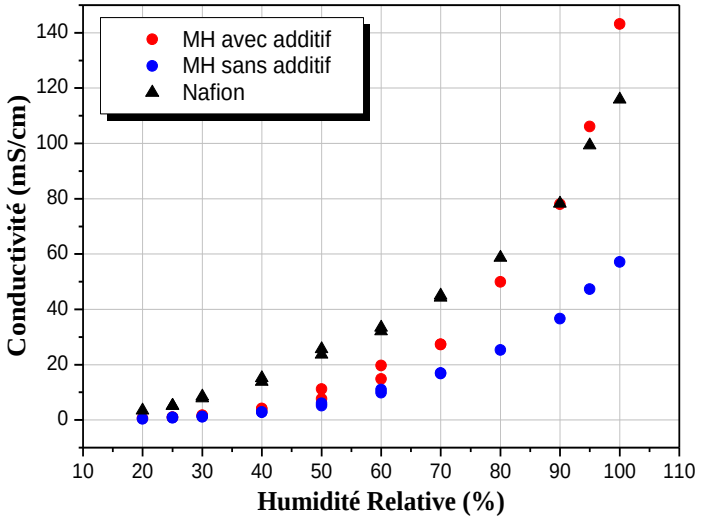


Figure III.5 : Conductivité dans le plan à 80°C du Nafion, d'une Membrane Hybride avec (en rouge) et sans additif (en bleu). La conductivité du Nafion (en noir) est reportée à titre comparatif.

La différence de conductivité observée entre une membrane avec et sans additif à partir de 70% d'HR ne s'explique pas par un changement de nanostructure au niveau des interfaces (résultat SANS) mais plus par une chimie des interfaces différente. Les mesures de sorption ont montré pour des taux d'humidité très élevés une différence au niveau de la prise en masse d'eau entre ces deux types de membranes. Cette augmentation est due à la présence de PEO qui sert de relai au transport du proton grâce à ces fonctions hydroxyles qui facilite le transport du proton aux interfaces.

2. Vitesse d'injection

a. Structure

A partir d'une même solution, quatre membranes ont été réalisées avec les vitesses d'injection suivantes : 0,04 0,06 0,08 et 0,1 mL/min. Une caractérisation par MEB a été obtenue préalablement (Figure III.6). Lors de l'augmentation de la vitesse d'injection, des fibres de diamètres plus importants sont observées. Cette augmentation s'explique par l'augmentation du volume du cône de Taylor (Figure I.7). En effet, à 0,04 mL/min des fibres de diamètre de l'ordre de 400 nm tandis qu'à partir de 0,08 mL/min, l'apparition d'une

matrice autour des fibres est visible ainsi que l'obtention de fibres ayant un diamètre plus important (de l'ordre de 2 µm). Enfin, à 0,1 mL/min, la matrice autour des fibres devient plus conséquentes provoquant une coalescence des fibres entres elles plus importantes. Cette coalescence est mise en avant par les images obtenues par spectroscopie EDX (Figure III.7). A 0,1 mL/min, il devient difficile de distinguer chaque fibre (signal du Fluor en vert). Une répartition homogène du silicium et du soufre est obtenue.

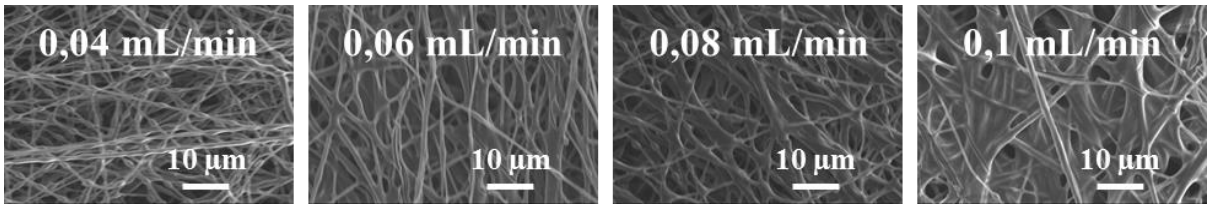


Figure III.6 : Images obtenues par microscopie électronique à balayage de membranes hybrides obtenues par electrospinning de même composition mais avec des vitesses d'injection différentes.

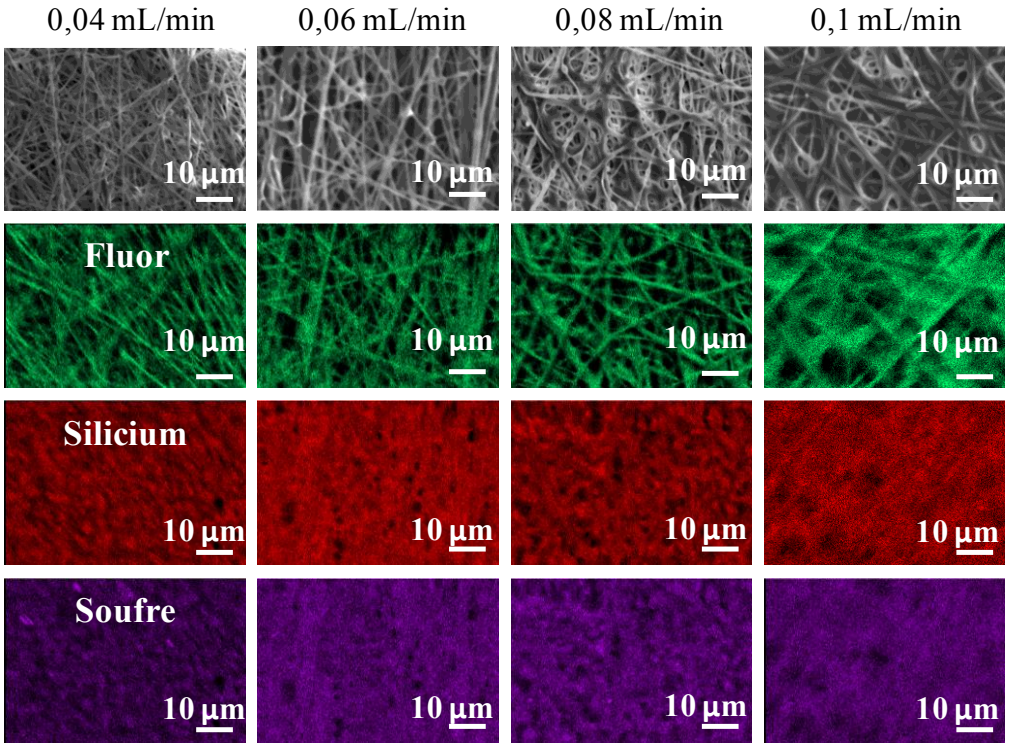


Figure III.7 : Images obtenues par Spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X de membranes hybrides en fonction de la vitesse d'injection.

Des mesures SANS ont aussi été réalisées afin de caractériser plus précisément les interfaces de ces matériaux à l'échelle nanométrique. Comme précédemment, deux régions sont observées : pour des valeurs de q inférieures à 0,5 nm^{-1} (région I) et des q supérieures à

0,5 nm^{-1}(région II). Dans la région I, quel que soit la vitesse d'injection, la loi de puissance caractérisant la remontée aux petits q observées est identique ($q^{-3,8}$), ne révélant donc aucune différence au niveau des interfaces fibres hybrides / (inorganique+eau). Dans la région II, une longueur de corrélation de 0,15 nm^{-1} est assignée à la distance inter-ionique. De plus, l'intensité de cette bosse de corrélation augmente en même temps que la vitesse d'injection. Or l'augmentation de celle-ci induit une augmentation du diamètre des fibres et donc une augmentation de la taille caractéristique des domaines inorganiques, i.e. une augmentation de leur taille de corrélation.

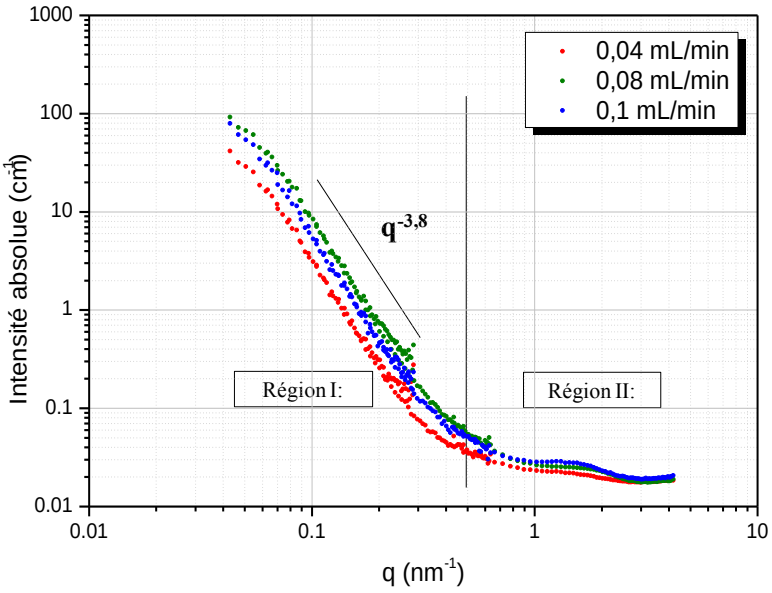


Figure III.8 : Spectres SANS de membranes hybrides en fonction de la vitesse d'injection.

b. Mobilité du proton à l'échelle locale

Des mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton ont été réalisées sur les quatre membranes. Les spectres sont présentés sur la Figure III.9. Lors de l'augmentation de la vitesse d'injection, une diminution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic caractéristique du proton mobile situé entre 8 et 9,5 ppm est observée. L'affinement de ce pic traduit une augmentation de la mobilité locale de ce proton.

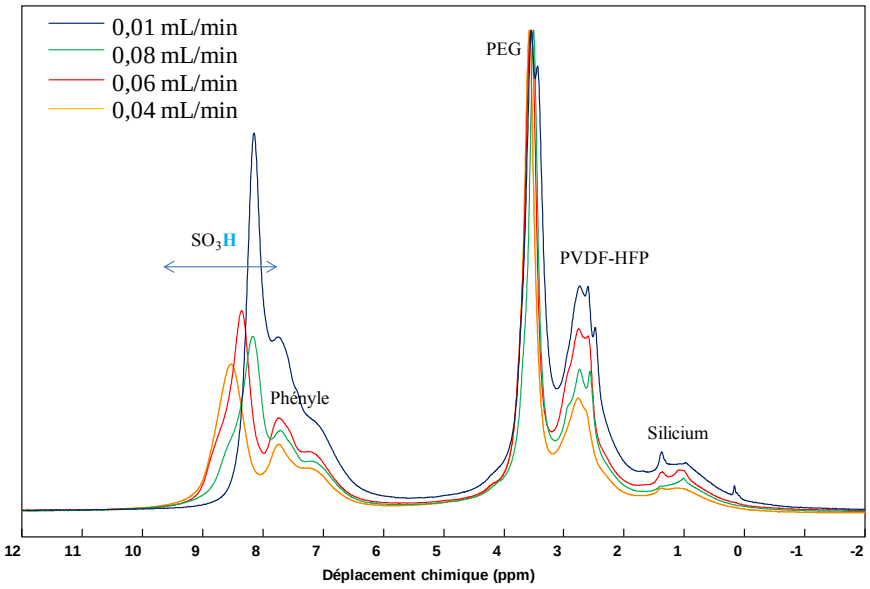


Figure III.9 : Spectres RMN ^{1}H de membranes hybrides en fonction de la vitesse d'injection.

Vitesse d'injection (mL/min)	Largeur à mi-hauteur du pic SO_3H (Hz)
0,04	0,48
0,06	0,46
0,08	0,43
0,1	0,24

Tableau III-2 : Largeur à mi-hauteur du pic SO_3H.

c. Sorption

Des mesures de sorption ont été effectuées au SPrAM. L'allure des isothermes de sorption présente deux caractéristiques : une faible prise en masse (inférieure à 20%) jusqu'à 70% d'HR puis, une forte augmentation de cette prise en masse à partir de 75% d'HR. De plus, la prise d'eau est indépendante de la vitesse d'injection lors de la synthèse des membranes pour des HR inférieures à 85%. Par exemple, la prise d'eau est à 10% à 50% d'HR et de 24% à 80% d'HR quel que soit la vitesse d'injection. A partir de 90% d'HR, des différences notables apparaissent. En effet, la prise en eau est de 74%, de 52% et de 58% à 98% d'HR et pour des vitesses d'injection respectivement de 0,1 ; 0,08 et 0,04 mL/min.

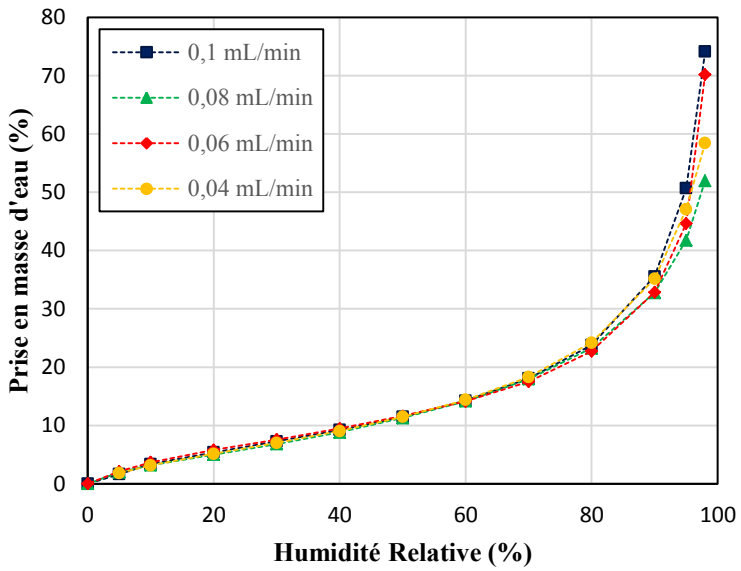


Figure III.10 : Isotherme de sorption de membranes hybrides de formulation identique mais dont les vitesses d'injection varient lors de « l'electrospinning ».

La forte prise en eau à fort taux d'humidité des membranes synthétisés à des vitesses élevées, peut être corrélée à un réseau de silice plus accessible. En effet, les espaces inter-fibres sont comblés par un réseau de silice.

d. Propriétés de Transport

Des mesures de conductivité à 80°C ont été réalisées selon la vitesse d'injection (Figure III.11). En dessous de 50% d'HR, la conductivité protonique est identique quel que soit la vitesse d'injection lors de la synthèse de la membrane. Par exemple à 50% d'HR, la conductivité est de l'ordre de 5 mS/cm pour les quatre membranes. A partir de 60% d'HR, plus la vitesse d'injection est rapide, meilleures sont les valeurs de conductivité. En effet, à 80% d'HR la conductivité est de 12, de 27 et de 45 mS/cm pour des vitesses de 0,04, 0,08 et 0,1 mL/min tandis qu'à 100% d'HR la conductivité est respectivement de 30, de 67 et de 132 mS/cm.

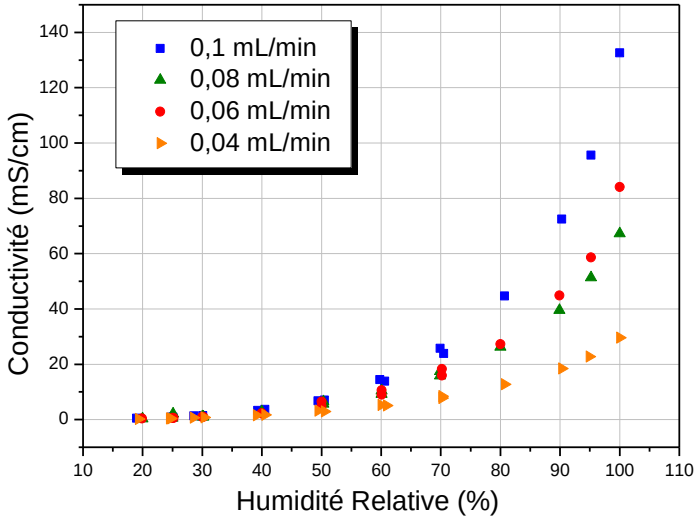


Figure III.11 : Mesure de Conductivité dans le plan à 80°C.

L'augmentation de la conductivité en fonction de la vitesse d'injection peut s'expliquer par une chimie différente aux interfaces et/ou une percolation plus importante dans le volume de la membrane. En effet, l'augmentation de la vitesse d'injection induit un volume du cône de Taylor plus important et donc un accroissement du diamètre des fibres. Les isothermes de sorption ont révélé une prise en masse d'eau plus importante à forte humidité relative pour une vitesse d'injection de 0,1 mL/min. De plus, la membrane « electrospinné » avec cette vitesse présente les meilleurs propriétés de conductivité ce qui traduit des interfaces hydrophile/hydrophobe plus favorable au déplacement de protons. Cependant, les résultats SANS n'ont pas montré une différenciation des interfaces ni une modification de la distance inter-ionique pour une échelle compris entre 2,5 et 2500 nm. A l'échelle locale, les mesures de RMN ont révélé une nette augmentation de la mobilité locale du proton traduisant une répartition des interfaces hydrophile/hydrophobe plus favorable. Cette étude met ainsi en avant la forte dépendance entre les conditions de mise en forme choisies lors de l'élaboration du matériau, la structuration multi-échelle du matériau et ces propriétés finales.

CONCLUSION

Actuellement la membrane de référence est le Nafion. Son coût excessif ainsi que son inefficacité à haute température et faible taux d'humidité se présentent comme un frein majeur au développement et à la commercialisation des PEMFCs. C'est dans ce contexte qu'une alternative prometteuse apparait, les membranes hybrides. Résultantes de l'association de la chimie « sol-gel » et de l'electrospinning, ces membranes inédites sont composées d'un réseau sous forme de fibre d'un polymère hydrophobe (PVDF-HFP) combiné à une matrice de silice fonctionnalisée (SO_3H). L'étude faite au cours de ce chapitre a mis en évidence les relations existantes entre la synthèse, la structure et les propriétés de transport.

En effet, une combinaison judicieuse des paramètres de la chimie « sol-gel » de la solution hybride organique-inorganique (variation de la formulation) et de ceux de l'electrospinning (vitesse d'injection…) a permis un contrôle et une modulation des interfaces hydrophobe/hydrophile (taille et organisation des interfaces). Le choix d'une solution hybride permet également une séparation des propriétés mécaniques des propriétés de conductivité des membranes, permettant ainsi de recréer chimiquement la nanoségrégation de phase du Nafion lors de son hydratation. Paramètre clef des performances des membranes échangeuses de protons, leur maitrise a permis d'aboutir à des membranes présentant des résultats comparables voir supérieurs au Nafion à forte humidité relative (à 80°C et 100% HR : 116 mS/cm pour le Nafion contre 143 mS/cm pour la membrane hybride optimisée). Les résultats ont par exemple démontré l'impact du ratio TEOS/CSPTC sur la nanoségrégation des interfaces hydrophobes/hydrophiles. De plus, une augmentation de la CEI des membranes n'induit pas obligatoirement une augmentation de la conductivité. Enfin, un ajustement des conditions expérimentales (comme la vitesse d'injection par exemple) est indispensable dû à la dépendance des propriétés de transport du matériau et sa microstructure.

Dès lors de la macrostructure à la nanostructure, les membranes synthétisées présentent des propriétés de structure et de transport ajustable. Dans ces matériaux multi-échelle, le transport protonique est fortement corrélé à cette structuration. Ainsi après avoir abouti à une formulation optimale (*membrane composé d'additifs et contenant un pourcentage volumique de phase inorganique de 61%*), le chapitre suivant s'intéressera à la caractérisation multi-échelle du proton afin de mieux comprendre les mécanismes de conduction protonique au sein de ces membranes ajustables.

CHAPITRE 3
Caractérisation physico-chimique et multi-échelle de la Membrane Hybride de Référence (MHR)

INTRODUCTION

Le Chapitre précédent a permis de mettre en avant les relations qui existent entre la structure multi-échelle des membranes synthétisées et les propriétés de transport macroscopiques. Les membranes synthétisées sont composées d'un tapis de fibres obtenues par extrusion électro-assistée. Ces membranes sont créées à partir de l'association de la chimie « sol-gel » et de l'electrospinning. L'intérêt de ce couplage est de générer des matériaux hybrides dont les interfaces hydrophiles/hydrophobes sont contrôlables de par les propriétés chimiques du « sol » mais également à travers le choix des paramètres expérimentaux lors de la mise en forme du matériau. Des matériaux hybrides multi-échelles sont alors obtenus et la nanoségrégation entre domaines hydrophobes/hydrophiles, paramètre clef des propriétés du Nafion, est recrée grâce à cette association chimie « sol-gel » et

electrospinning. Ces fibres hybrides sont constituées d'une architecture semblable à un mille-feuille, c'est-à-dire une alternance de domaine organique (PVDF-HFP) et inorganique (silice fonctionnalisée) avec une prédominance de phase inorganique à l'extérieur des fibres. Une formulation optimale pour les propriétés de transport a été mise au point. Cette membrane « idéale » est composée d'un pourcentage volumique de phase inorganique de 61% et contient deux additifs le PEO[21] et le PVDF-2-hydroxy[22]. Cette membrane optimisée sera nommée par la suite, membrane hybride de référence (MHR). Les propriétés de transport de cette membrane sont supérieures à 80°C et à forte humidité relative par rapport à celles du Nafion.

Après une caractérisation de la structure de la MHR par diffusion des neutrons et des rayons X plus détaillée, les propriétés mécaniques de cette membrane seront étudiées. Enfin, une première caractérisation multi-échelle de cette membrane sera effectuée par spectroscopie diélectrique à large bande en fonction de la température (de 20°C à -65°C). Cette technique multi-échelle permet de décrire les différentes échelles présentent dans la membrane en les polarisant de manières successives.

[21] Polyéthylène glycol
[22] Polyvinylidène fluoride−2−hydroxy

I. CARACTERISATION MULTI-ECHELLE DE LA MHR

1. Microstructure

La Figure I.1 présente les images obtenue par MEB et par EDX d'une membrane hybride de référence (MHR) pour deux vitesses d'injection : 0,06 mL/min et 0,1 mL/min. Ces images soulignent la présence majoritaire du fluor (en vert), caractéristique du polymère, au sein des fibres quel que soit la vitesse d'injection. Au contraire, la silice (en rouge) et le soufre (en rose), caractéristiques de la phase inorganique du TEOS et du CSPTC, se retrouvent majoritairement à l'extérieur des fibres et entre les fibres pour une vitesse d'injection élevée.

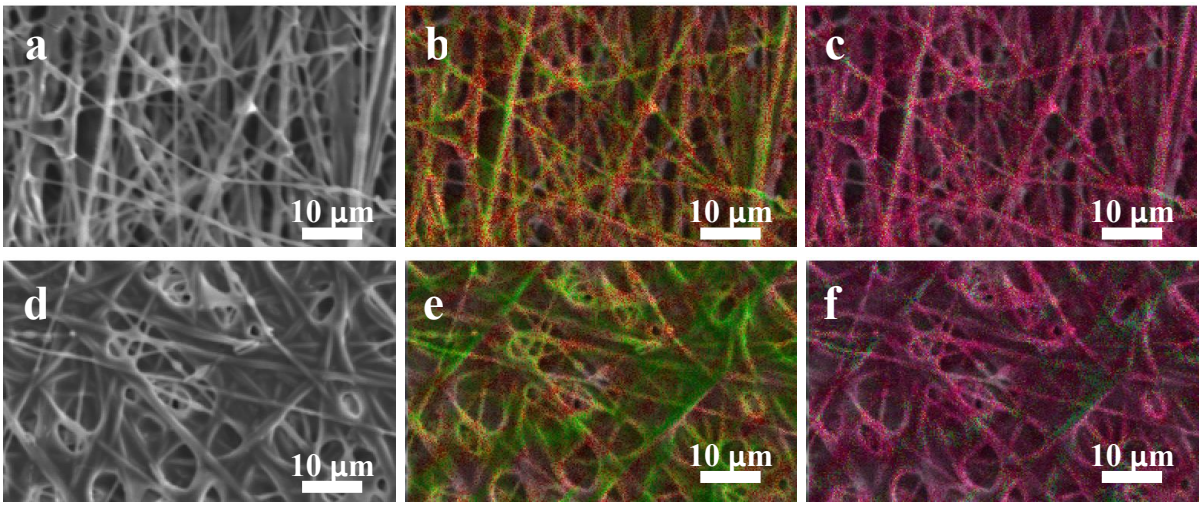


Figure I.1 : Images MEB et EDX d'une membrane hybride de référence pour deux vitesses d'injection : 0,06 mL/min (a, b, c) et 0,1 mL/min (d, e, f). L'élément Fluor est représenté en vert, le Silicium en rouge et le Soufre en rose. Les images b et e regroupent le Fluor et le Silicium tandis que les images c et f regroupent le Fluor, le Silicium et le Soufre.

2. Caractérisation de la nanostructure

La structuration de la MHR a été étudiée par deux techniques complémentaires : la diffusion aux petits angles des rayons X (SAXS[23]) et des neutrons (SANS[24]). La diffusion des rayons X aux grands angles ou diffraction permet une caractérisation de la structure cristalline des échantillons, et plus précisément celle du PVDF-HFP alors que la diffusion des neutrons caractérise les interfaces à l'échelle nanométrique.

[23] Small Angle X-rays Scattering
[24] Small Angle Neutron Scattering

Les mesures de diffusion de rayon X ont été réalisées à l'Institut NAnosciences et Cryogénie (Grenoble). La source des rayons X est générée à partir d'une anode tournante et produit un rayonnement Cu (Kα) à une longueur d'onde λ, de 1,5418 Å. La distance entre l'échantillon et le détecteur est de 1,50 m avec une configuration décentrée qui permet de couvrir une gamme de q compris entre 0,01 et 0,35 $Å^{-1}$. Les membranes ont été placées entre deux films de Kapton dans une cellule SAXS. Les corrections habituelles ont été appliquées aux données : soustraction du bruit de fond et normalisation.

Le diagramme de diffusion de rayons X aux petits angles se caractérise par l'apparition de deux bosses situées à 0,24 et à 0,094 $Å^{-1}$ (Figure I.2). La bosse située à 0,24 $Å^{-1}$ correspond à la distance de corrélation moyenne entre les domaines inorganiques et les domaines organiques. Cette bosse est équivalente au pic ionomère que l'on retrouve dans le Nafion. Afin d'alléger la discussion, cette bosse sera nommée par la suite pic ionomère même si la membrane hybride n'est pas un ionomère. La bosse à 0,094 $Å^{-1}$ est caractéristique de la distance de corrélation inter cristallites engendrée par la phase cristalline du PVDF-HFP. En effet, le PVDF-HFP est un polymère semi-cristallin. La cristallinité du PVDF-HFP est maintenue lors de sa mise en forme par electrospinning.

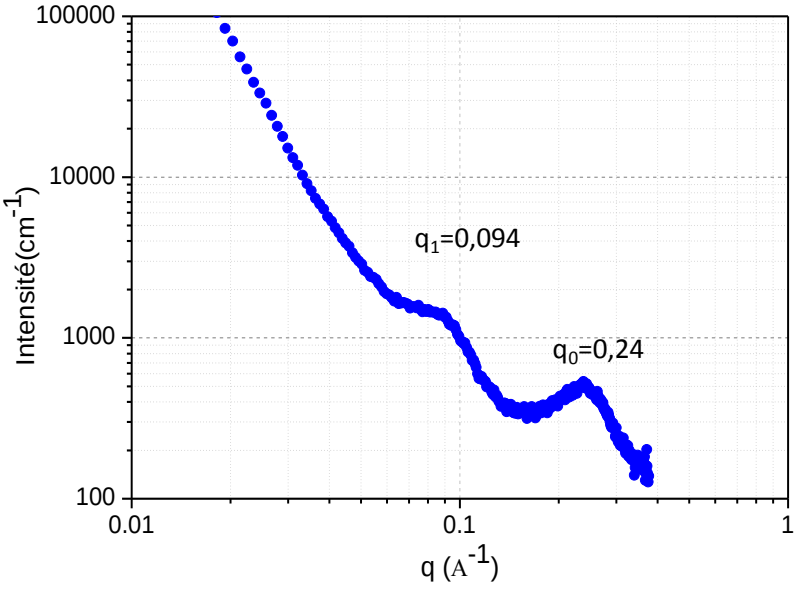


Figure I.2 : Diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) d'une membrane hybride de référence.

Afin de mettre en évidence le pic ionomère ainsi que de caractériser la flexibilité locale de la structure, une « variation de contraste cationique » a été réalisée pour la MHR. Cette variation de contraste consiste à échanger les protons mobiles par d'autres cations. Les formes neutres sont obtenues par immersion des membranes dans une solution saturée de sel avec comme anion le chlorure durant 2 jours. La solution est renouvelée 3 fois et la membrane

est rincée dans de l'eau déionisée pour récupérer le sel en excès. Quatre cations : Na^+, K^+, Cs^+ et TB^+ (du plus petit au plus grand rayon ionique) ont été testés afin d'étudier l'impact de la taille du cation sur les distances de corrélation et de déterminer ainsi la flexibilité locale de la structure. Les diagrammes obtenus sont présentés Figure I.3a. Les diagrammes d'une MHR (sans échange cationique préalable), nommé H^+ ainsi que d'une MHR hydratée sont également présentés à titre indicatif. L'augmentation de la taille du cation dans une série de membranes sèches n'entraîne pas de modification notable de la distance inter-ionique (bosse à 0,24 $Å^{-1}$). En effet, aucun déplacement de la bosse (modification en q) ni aucune variation d'intensité n'est observé.

D'autre part, la MHR a également été étudiée par diffusion de neutrons aux petits angles pour différents taux d'humidité (Figure I.3b). L'étude par diffusion de neutrons des membranes a été réalisée au LLB[25] (cf annexe II). Le gonflement d'une membrane mène à une faible augmentation de la distance inter-ionique (de 0,3 $Å^{-1}$ à 0,24 $Å^{-1}$). Cette conclusion est confirmée par la comparaison des diagrammes de diffusion de rayons X d'une membrane hydratée (en bleu) et non-hydratées (en rose) où un faible déplacement du pic ionomère en q est observé (Figure I.3a).

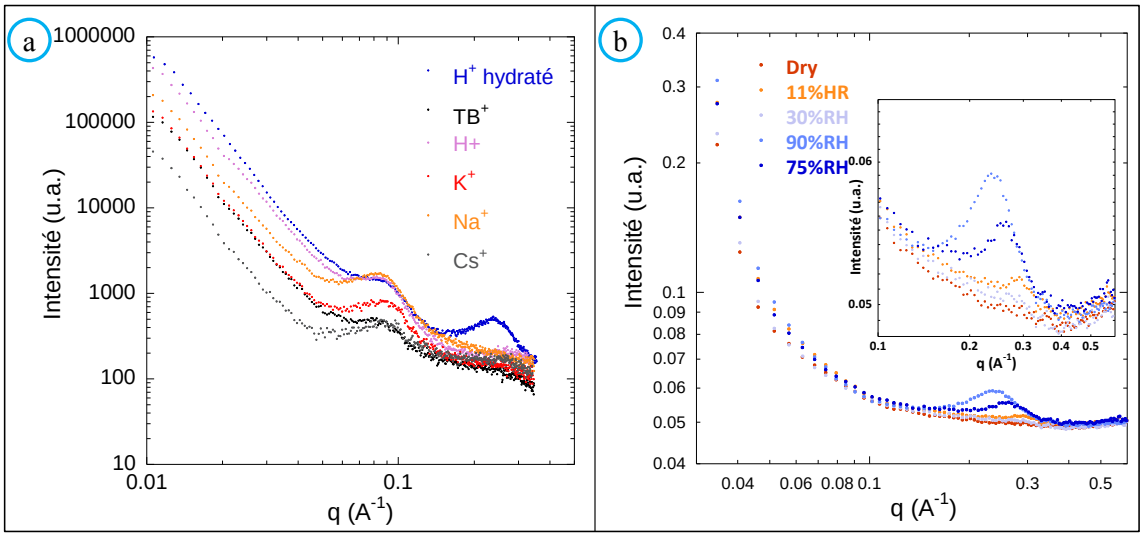


Figure I.3 : a) Diffusion de rayons X aux petits angles : Variation de contraste cationique d'une MHR sèche b) Diffusion de neutrons aux petits angles : MHR à différent pourcentage d'humidité relative.

La variation de contraste réalisée n'a pas révélé de modification des distances de corrélation lors d'échange cationique. L'étude par diffusion de neutrons a quant à elle, révélée

[25] Laboratoire Léon Brillouin

un déplacement faible en q du pic ionomère lors de la variation du taux d'humidité. Ces deux études montrent donc que la distance inter-ionique moyenne varie très peu. En effet, la matrice hydrophile est composée d'un réseau de silice condensée. Cependant, la succession de phase de polymère et de domaine inorganique dans les fibres engendre une faible augmentation de cette distance lors d'un gonflement dû à l'éloignement de ces domaines les uns des autres. Ainsi, les domaines inorganiques augmentent très peu en volume lors de l'hydratation tandis que l'objet "membrane" gonfle. Ce paradoxe qui singularise ce type de membrane par rapport aux membranes ionomères classiques explique aussi leurs propriétés de transport remarquables. Elles permettent un gonflement, i.e. une augmentation de la quantité d'eau, tout en conservant un état de confinement quasi-constant.

3. Caractérisation chimique

Des analyses IR-TF[26] ont été réalisées sur la membrane hybride de référence (MHR) afin de vérifier notamment la présence des groupements caractéristiques tels que les fonctions sulfoniques.

Les analyses ont été menées avec un *Perkin Elmer Spectrum 400*. La résolution est fixée à 2 cm^{-1}, les bornes des bandes d'absorption sont comprises entre 700 et 4000 cm^{-1} et le nombre de balayage est fixé à 4. Les mesures ont été réalisées en mode ATR (Attenuated total reflection).

Le spectre IR-TF de la MHR est présenté sur la Figure I.4a et est caractérisé par une multitude de bandes situées entre 700 et 1800 cm^{-1}. Afin de faciliter l'attribution des bandes, une comparaison est effectuée entre la MHR et trois autres membranes obtenues par electrospinning et constituées de i) PVDF-HFP seul, ii) de PVDF-HFP et de PVDF-2-hydroxy et enfin de iii) PVDF-HFP et de PEO (Figure I.4b). Les bandes de vibrations du squelette CF_2 apparaissent généralement entre 400 et 1400 cm^{-1}. Sur le spectre du PVDF-HFP, les bandes d'élongation symétrique de CF se situent à 799 cm^{-1} tandis que celles correspondantes aux élongations antisymétriques de CF se retrouvent à 1231 et 1259 cm^{-1}. Les bandes caractéristiques de la fonction SO_3H sont situées vers 920 (élongation symétrique S-O) et vers 1420 cm^{-1} (élongation antisymétrique de S=O) [133][134][135]. La bande située à 930 cm^{-1} que l'on retrouve uniquement sur le spectre de la MHR et de la membrane constituée de PVDF-HFP + CSPTC montre qu'il s'agit bien de l'élongation symétrique S-O. La bande à

[26] Infrarouge à transformée de Fourier

1352 cm^{-1} est caractéristique du groupement RO-SO_2-R. La bande à 1030 cm^{-1} correspond aux liaisons Si-O-Si.

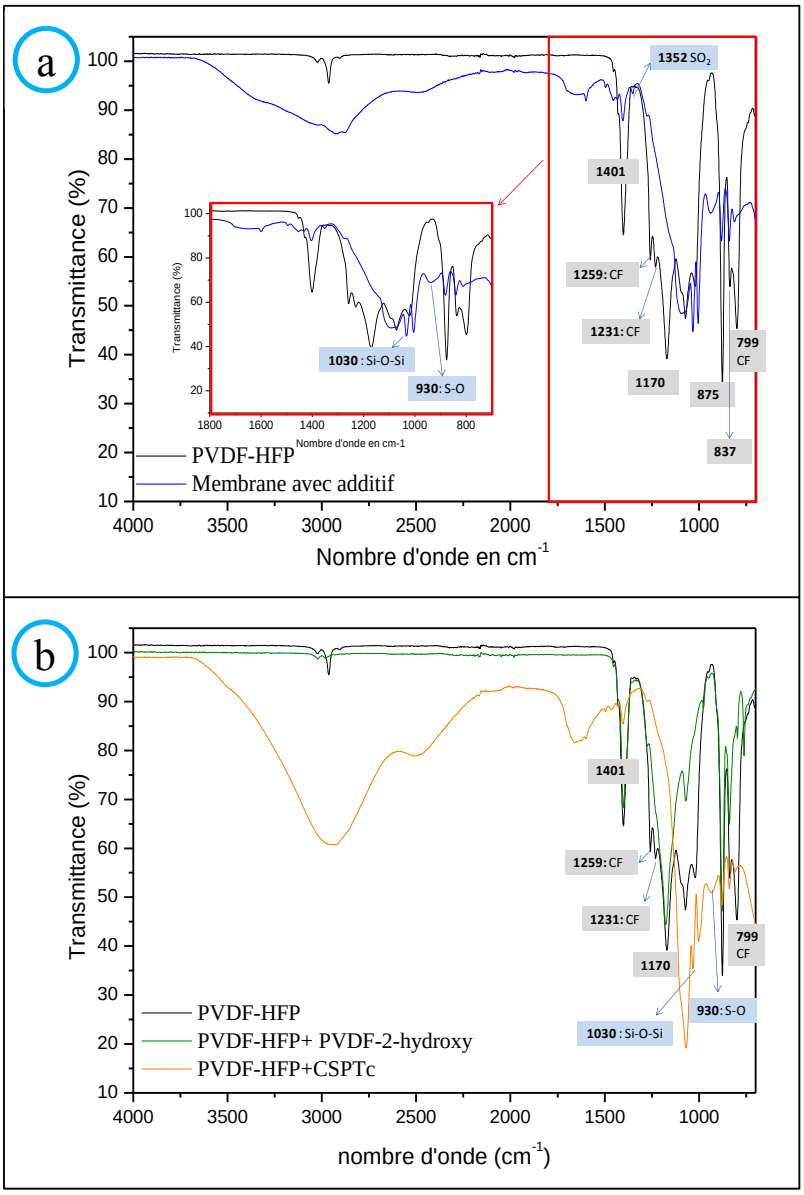


Figure I.4 : Spectres Infrarouge à transformée de Fourier A) MHR (en rouge) et le PVDF-HFP (en noir) obtenu par electrospinning B) le PVDF-HFP (en noir), PVDF-HFP + PVDF-2-hydroxy (en vert) et PVDF-HFP + CSPTC (en orange).

Afin de confirmer la présence des fonctions SO_3H, des analyses complémentaires ont été réalisées par spectroscopie Raman.

Les mesures par spectrocopie Raman ont été réalisées au Laboratoire Interfaces Traitements Organisation et DYnamique des Systèmes (ITODYS) sur un spectromètre LabRam comfocal HR800 de Jobin-Yvon. La longueur d'onde utilisée lors des expériences est 633nm.

Comme la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman permet d'accéder aux niveaux vibrationnels et rotationnels des molécules. Cependant alors que l'apparition d'une bande IR est liée au changement du moment dipolaire lors de la transition vibrationnelle, celle du Raman met en jeu une variation de la polarisabilité de la molécule au cours de cette transition. La Figure I.5 présente le spectre Raman d'une membrane hybride et d'une membrane obtenue par electrospinning et composée uniquement de PVDF-HFP. La bande à 1039 cm^{-1} est caractéristique du groupement $-SO_3^-$ [136][137]. La bande à 1598 cm^{-1} correspond aux cycles aromatiques du CSPTC.

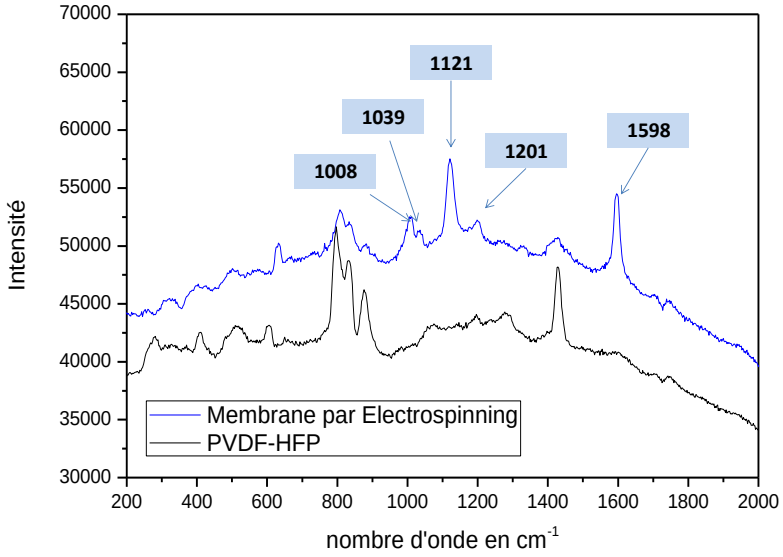


Figure I.5 : Spectre Raman d'une MHR (en bleu) et d'une membrane de PVDF-HFP obtenue par electrospinning (en noir).

Ces deux techniques complémentaires ont permis de mettre en évidence la présence des groupements SO_3H qui résulte de l'hydrolyse des fonctions Si-Cl du CSPTC. De plus, la présence de bande de vibration caractéristique des liaisons Si-O-Si témoigne de la condensation du réseau de silicium. Cette condensation sera étudiée par la suite par RMN du ^{29}Si.

4. RMN Silicium : état de condensation du réseau

La spectroscopie IR et Raman n'ont pas permis de caractériser finement l'état de condensation du réseau de silicium de par la diversité des composants utilisés et dont les bandes caractéristiques se recoupent à des longueurs d'onde similaires. Une caractérisation de la condensation du réseau de silicium est néanmoins essentielle afin de déterminer la présence ou non de fonction hydroxy. En effet, ces fonctions –OH à la surface de ces domaines

inorganiques peuvent interagir avec les molécules d'eau et les protons mobiles à travers la formation de liaison hydrogène ce qui peut impacter la mobilité protonique et donc les propriétés de transport. De plus, lors de la condensation du TEOS et du CSPTC une condensation partielle peut se produire engendrant par exemple une rigidité du réseau de silice plus ou moins importante ce qui peut impacter la prise en eau des membranes.

Lors de cette étude, deux types de membranes ont été caractérisés : une MHR et une MH sans additif. Afin de comprendre l'impact du post traitement thermique (tel que l'évaporation du solvant et/ou la condensation du réseau de silicium), la MHR et la MH sans additif ont été étudiées après une heure et vingt-quatre heures de séchage à 70°C.

a. Quelques rappels sur la RMN du ^{29}Si

Un bref rappel sur la terminologie des groupements de silicium du TEOS sera présenté préalablement aux résultats expérimentaux. Il existe trois types de groupements silanols de surface caractérisés par des réactivités différentes (Figure I.6) :

- Les groupements silanols isolés ou libres : l'atome de silicium forme trois liaisons covalentes avec des atomes d'oxygène de cœur et une quatrième avec un hydroxyle de surface.
- Les groupements silanols vicinaux ou pontants : deux fonctions hydroxyles liées à des atomes de silicium différents sont suffisamment proches pour interagir par des liaisons hydrogènes.
- Les groupements silanols géminés : deux fonctions hydroxyles sont liées à un même atome de silicium. Ils sont alors trop proches pour établir entre eux une liaison hydrogène.

Les différents atomes de silicium du TEOS sont alors désignés en RMN du ^{29}Si par la terminologie Q^n ou n représente le nombre d'oxygène pontant liés à l'atome centrale de silicium. De la même manière, les organosilanes sont désignés selon la fonctionnalité de la molécule par M^n, D^n ou T^n correspondant respectivement à un composé mono : $R_3Si(OR')$, di : $R_2Si(OR')_2$ ou tri : $RSi(OR')_3$.

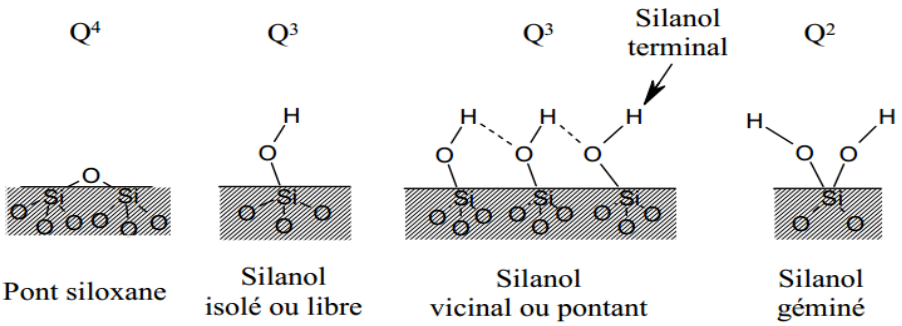


Figure I.6 : Les différents silanols de surface du TEOS.

Cette technique spectroscopique permet de différencier la plupart des atomes de silicium selon leur environnement chimique. En effet, la gamme de déplacement chimique ^{29}Si est adaptée puisque les signaux des différents types d'unités ne se recouvrent pas.

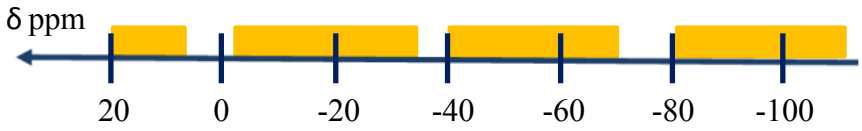


Figure I.7 : Echelle de déplacement chimique en RMN ^{29}Si.

b. Résultats et discussion

La membrane hybride de référence, MHR, contient deux composés contenant des atomes de silicium : le TEOS et le CSPTC. Le TEOS se caractérisera en RMN du ^{29}Si par les unités Q tandis que le CSPTC par les unités T.

Après electrospinning, les membranes sont séchées à l'étuve pendant 24h afin notamment d'évaporer le solvant résiduel. Afin de comprendre l'impact de ce temps de séchage sur le réseau de silicium formé à partir des précurseurs en solution : le TEOS et le CSPTC, l'état de condensation d'une MHR et d'une MH sans additif ont été étudiés par RMN du ^{29}Si après 1h et 24h à 70°C.

Les expériences RMN à l'état solide ont été effectuées sur un spectromètre Bruker AVANCE III 700 (Bo = 7 Tesla, $\nu_0(^1H)$ = 300,29 MHz et $\nu_0(^{29}Si)$ = 59,65 MHz à l'aide d'une sonde Bruker MAS 4 mm double résonances MQ 1H-X. Les échantillons ont été mis en rotation à l'angle magique dans des rotors en ZrO_2. L'utilisation de rotor de 4 mm de diamètre a été nécessaire augmentant ainsi le temps d'acquisition nécessaire afin de pouvoir effectuer une quantification des différentes espèces de silicium.

Les spectres obtenus par une séquence classique hpdec-cpmg présentent un rapport signal/bruit trop faible pour effectuer une analyse quantitative malgré un long temps d'acquisition (plus de 48h). L'utilisation de la séquence de Carr-Purcell-Meiboon-Gill [138], mise en place au LCMCP par G. Laurent, s'est alors imposée. Cette séquence permet de décomposer le spectre en écho ce qui permet l'amélioration du rapport signal/bruit. Le spectre classique de RMN du ^{29}Si est représenté par l'enveloppe globale des échos (Figure I.8). Cette séquence quantitative permet donc d'estimer le pourcentage d'unité T et Q dans notre échantillon. Pour des raisons techniques, il n'a pas été possible de déterminer ce pourcentage, cependant une étude de l'évolution des raies T et Q en fonction du temps de séchage a pu être effectuée. Les spectres RMN se distinguent par l'apparition de deux massifs compris entre -120 et -95 ppm correspondant aux unités Q et entre -80 et -55 ppm correspondant aux unités T. Le massif des unités Q se décompose en deux raies centrées à -109 ppm et à -100 ppm correspondant respectivement aux unités Q_4 et Q_3. La présence d'unité Q_3 révèle la présence de fonction –OH. Le massif des unités T est composé d'une raie centrée à -70 ppm représentant les unités T_3 et à -60 ppm pour les unités T_2.

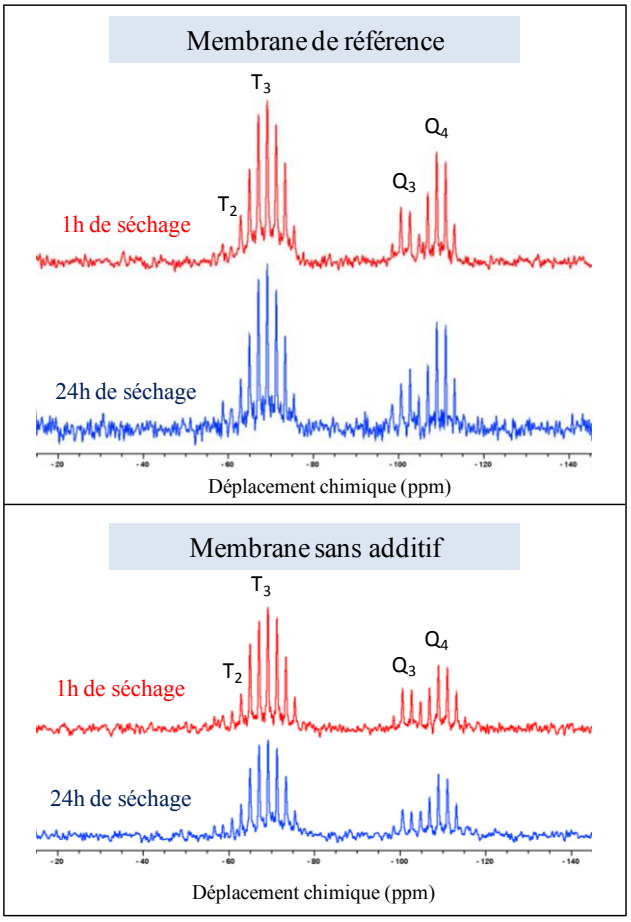


Figure I.8 : Spectre RMN ^{29}Si de la membrane de référence et d'une membrane sans additif après 1h (en rouge) et 24h (en bleu) à 70°C.

Une estimation du ratio Q_4/Q_3 et T_3/T_2 a été effectué après 1h et 24h de séchage pour les deux membranes : MHR et MH sans additif (Tableau I-1). Quelle que soit la membrane, une augmentation du ratio Q_4/Q_3 (MHR : 1,9 à 2,3 et MH sans additif : 1,5 à 2,1) est observée lors du séchage, soulignant la condensation du TEOS. Une diminution du ratio T_3/T_2 est observée pour les deux membranes (MHR : 3,2 à 3,1 et MH sans additif : 3,2 à 2,7). Cette diminution peut traduire une évaporation partielle du CSPTC non condensée au cours du traitement thermique. En effet, la température d'évaporation du CSPTC est de 39°C. Cependant cette perte de CSPTC n'entrave pas les propriétés de transport des MH.

	Temps de séchage	Q_4/Q_3	T_3/T_2	T/Q
Membrane de référence	1h	1,9	3,2	1,3
	24h	2,3	3 ,1	1,4
Membrane sans additif	1h	1,5	3,2	1,5
	24h	2,1	2,7	1,5

Tableau I-1 : Evolution de la quantité des unités Q et T en fonction du temps de séchage de la membrane.

Cette étude a mis en évidence que le post traitement thermique de la membrane permettait de rigidifier le réseau de silice grâce à la condensation du TEOS. De plus, la présence d'unité Q_3 révèle la présence de fonctions -OH. Or ces fonctions peuvent interagir avec les molécules d'eau et le proton et intervenir dans la conduction protonique. Le post traitement thermique permet également d'éliminer les molécules de CSPTC non condensées.

La Figure I.9 récapitule l'organisation architecturale des domaines organiques et inorganiques au sein des fibres hybrides déduite à partir des données structurales. Celles-ci sont composées d'une alternance de ces domaines avec une prédominance de domaine inorganique à l'extérieur des fibres. La suite de ce chapitre se focalisera sur l'étude des propriétés mécaniques et de transport de ces membranes.

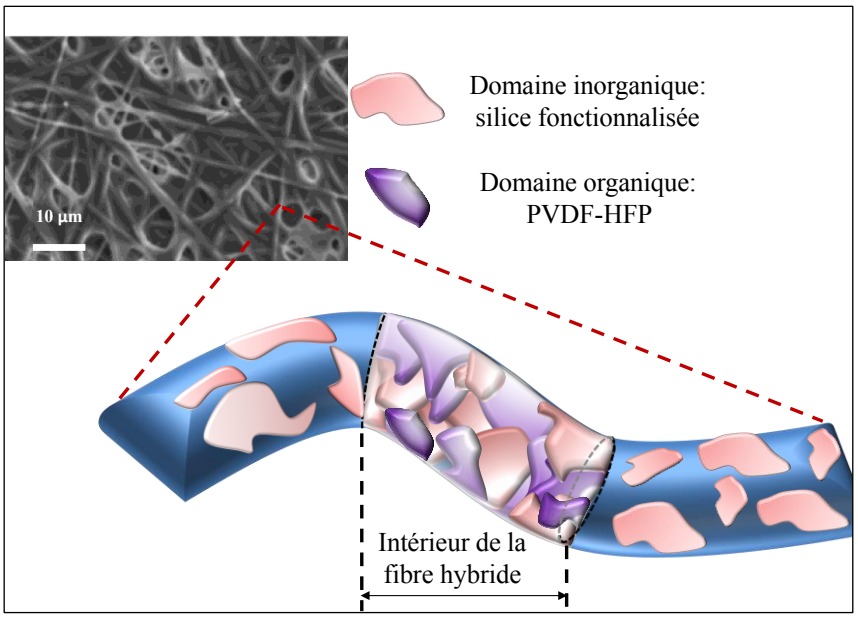


Figure I.9 : Représentation des domaines organiques et inorganiques au sein d'une fibre hybride.

5. Propriétés Mécaniques

a. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique, notée ATG, consiste à mesurer la variation de la masse de l'échantillon lors d'un cycle thermique. Elle permet donc d'étudier la gamme de stabilité thermique d'un échantillon avant sa décomposition théorique.

L'analyse thermogravimétrique de la membrane hybride de référence a été réalisée avec un instrument Netzsch STA 409 PC. Les analyses ATG ont été effectuées avec une masse d'échantillon de l'ordre de 20 mg, avec une température comprise entre 30 et 800°C sous flux d'argon et à 5°C/min.

La membrane de référence ainsi qu'une membrane sans additif obtenues par electrospinning ont été analysées par thermogravimétrie. La dérivée de chacune des courbes d'ATG est donnée à titre indicatif (Figure I.10) afin d'identifier rapidement les différents processus de dégradation. La décomposition thermique de la MHR s'effectue en quatre étapes tandis que celle sans additif n'en présente que trois. Les deux membranes présentent une première perte de masse autour de 80°C correspondant à une perte d'eau. La MHR subit une seconde perte de masse autour de 200°C (que l'on ne retrouve pas dans la membrane sans additif) résultant de la décomposition du PEO. La membrane sans additif est donc plus stable que la MHR. Les deux décompositions successives (membrane de référence : à 373 et 468°C ;

membrane sans additif : à 332 et 465°C) résultent de la décomposition du copolymère PVDF-HFP.

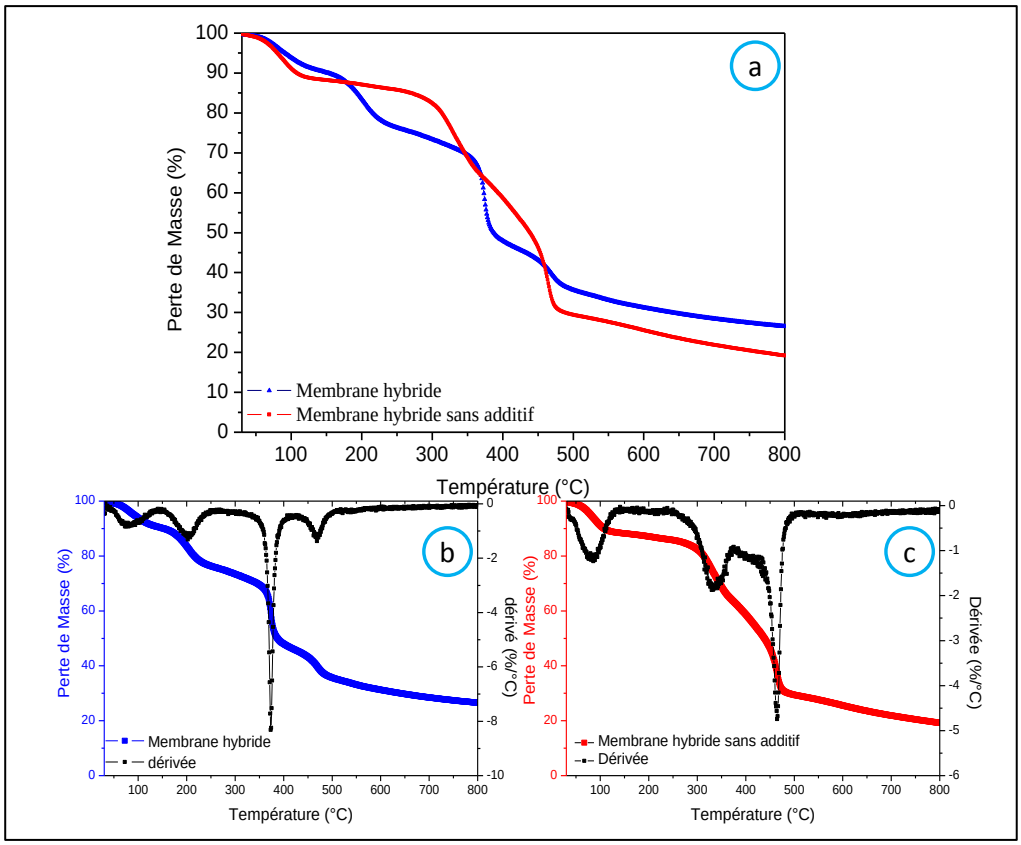


Figure I.10 : a) Courbes ATG d'une membrane hybride avec (en bleu) et sans additif (en rouge), b) courbe ATG de la membrane hybride avec additif et sa dérivée, c) courbe ATG de la membrane hybride sans additif et sa dérivée.

La MHR présente donc une dégradation thermique plus rapide que la membrane sans additif. L'ajout d'additif qui permet de moduler les interfaces organiques/inorganiques et d'améliorer les propriétés de transport conduit à une température de dégradation plus basse. Cette vulnérabilité de la membrane peut par exemple s'expliquer par la dégradation du PEO qui entraine la formation de zones de « faiblesse » et une dégradation prématurée de la membrane est observée. Cependant, cette dégradation à 200°C n'altère pas le fonctionnement de la membrane à 80°C.

b. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Lors du fonctionnement d'une pile à combustible, les cycles successifs de démarrage/arrêt peuvent entrainer une usure prématurée des membranes, engendrait par une succession de gonflement et d'assèchement de la membrane. Les membranes subissent donc

de fortes contraintes mécaniques. Une caractérisation des propriétés mécaniques des membranes est donc essentielle afin d'étudier la viabilité des membranes dans une PAC.

Les tests de traction uni-axiale ont été réalisés à l'ESPCI en collaboration avec S. Rose, à l'aide d'une machine Instron 5565 dotée d'une cellule de force de 10 N, présentant une incertitude de 0,16% dans la gamme de 0 à 0,1N. Les éprouvettes rectangulaires de traction sont découpées selon les dimensions suivantes : longueur de 5 cm et largeur de 5 mm. L'épaisseur des échantillons est mesurée à l'aide d'un pied à coulisse électronique. Les essais ont été réalisés à température ambiante, à une vitesse de déformation constante de 0,06 s^{-1}.

Au cours de l'essai, la force (F) et le déplacement (L) sont mesurés alors que la contrainte nominale (σ) et la déformation (ε) sont calculées. A partir de ces données, la représentation classique utilisée est celle de la contrainte nominale en fonction de la déformation. Cette représentation permet d'évaluer le module d'Young des membranes, seule grandeur exploitable lors de ce type d'essai. L'intervalle de déformation choisi pour cette évaluation est $\Delta\varepsilon = 0,02$ il correspond au domaine linéaire des courbes de contrainte-déformation obtenues.

Les tests de traction ont été réalisés selon deux directions représentées sur la Figure I.11 : « sens parallèle» dans le sens d'enroulement des fibres lors de l'electrospinning et « sens perpendiculaire» qui est perpendiculaire à cet enroulement. La contrainte ainsi que le module de Young d'une MHR et d'une membrane sans additif sont mesurés et sont présentés sur la Figure I.12.

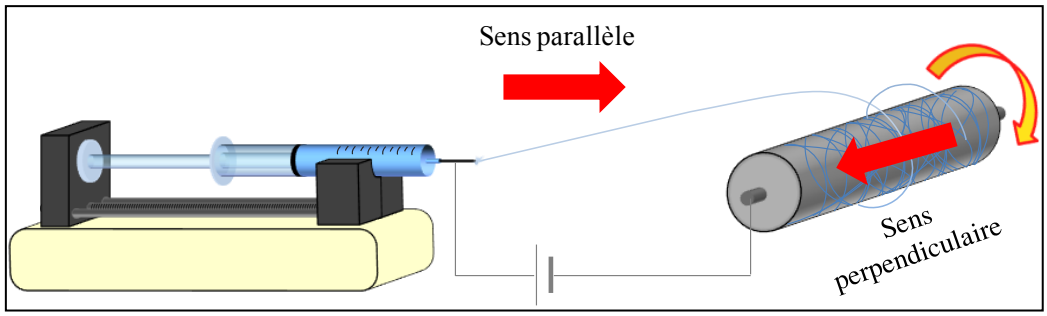


Figure I.11 : Illustration de la direction parallèle et perpendiculaire des fibres.

Les MHR avec et sans additif présentent une résistance à la contrainte plus importante dans le sens d'enroulement des fibres que perpendiculaire à ce sens (entre 16 et 20 MPa contre 7 à 8 MPa). Cette différence s'explique par le fait que lors des tests de traction dans le sens parallèle, un étirement dans le sens des fibres est effectué engendrant une résistance à la contrainte plus importante. La présence d'additif ou non ne semble pas modifier les propriétés mécaniques des membranes.

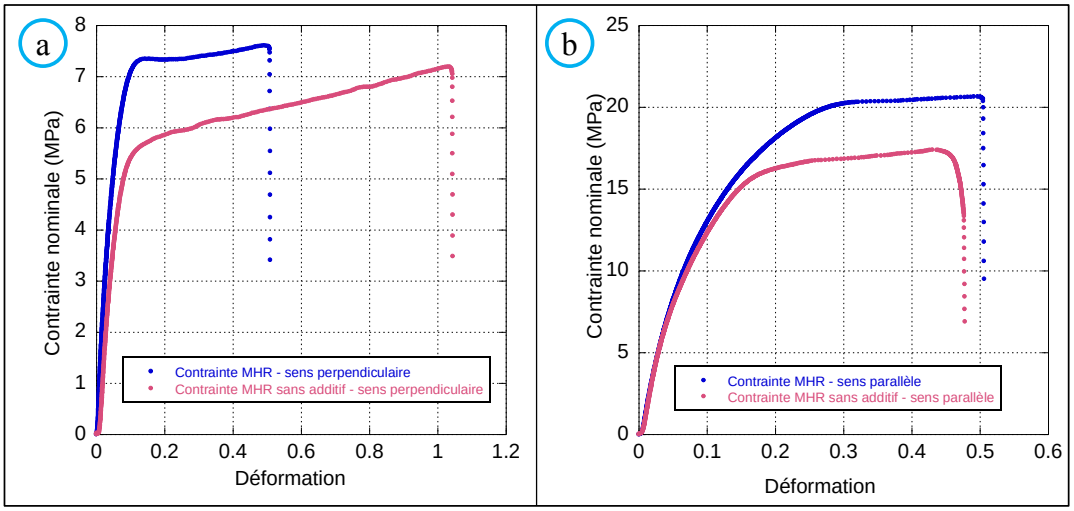


Figure I.12 : Evolution de la contrainte à la rupture d'une MHR avec (en bleu) et sans additif (en rose) a) dans le sens perpendiculaire b) dans le sens parallèle à l'enroulement des fibres.

L'effet de la vitesse d'injection a également été étudié. En effet, trois vitesses ont été testées : 0,04 ; 0,08 et 0,1 mL/min afin de comprendre si les propriétés mécaniques de la MHR sont reliées au diamètre des fibres. La Figure I.13 récapitule l'effet de la vitesse d'injection sur la microstructure des MH. Une augmentation de cette vitesse engendre l'augmentation du diamètre moyen des fibres. A partir de 0,1 mL/min, une matrice constituée de silice est observée autour des fibres et entre les fibres (cf chapitre 2).

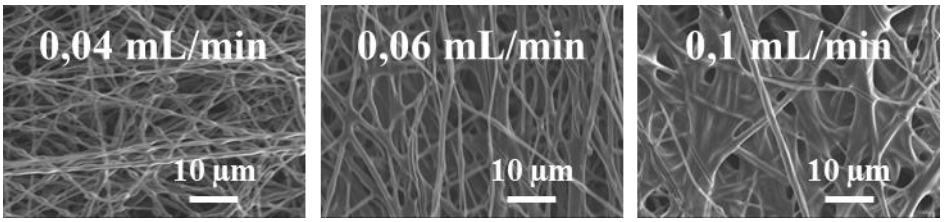


Figure I.13 : Images par MEB de MHR obtenues par electrospinning à différentes vitesses d'injection (0,04 ; 0,06 et 0,1 mL/min).

Une résistance à la contrainte supérieure dans le sens d'enroulement des fibres est observée quelle que soit la vitesse d'injection utilisée lors de l'electrospinning (Figure I.14). La membrane à 0,1 mL/min (courbe rouge) se distingue de par ses propriétés mécaniques des autres membranes. En effet, un module de Young plus important ainsi qu'une résistance à la rupture plus grand est obtenue pour la membrane à 0,1 mL/min. Ce résultat peut s'expliquer par la structuration particulière de cette membrane : un diamètre moyen des fibres plus grand et la présence d'une matrice inorganique plus importante autour des fibres (cf chapitre 2).

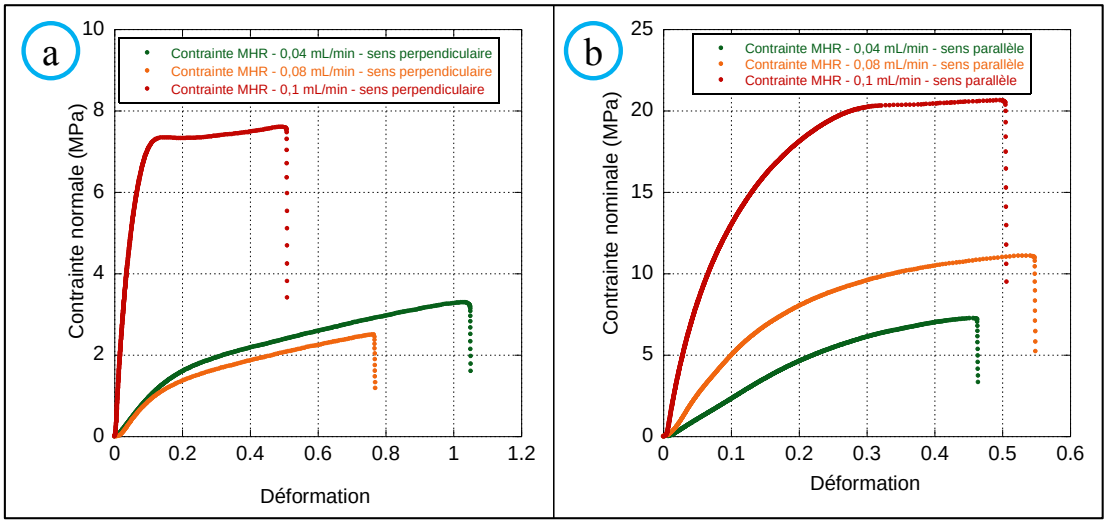


Figure I.14 : Evolution de la contrainte à la rupture d'une MHR dans le sens perpendiculaire b) dans le sens parallèle à l'enroulement des fibres à différentes vitesses d'injection : 0,04 mL/min en vert, 0,08 mL/min en orange et 0,1 mL/min en rouge.

La Figure I.15 récapitule les modules de Young calculés pour les différentes membranes. La membrane synthétisée avec une vitesse de 0,1 mL/min se distingue des autres grâce à un module de Young supérieur aux autres membranes (162 MPa à 0,01 mL/min ; 41 MPa à 0,08 mL/min et 18,5 MPa à 0,04 mL/min dans le sens parallèle).

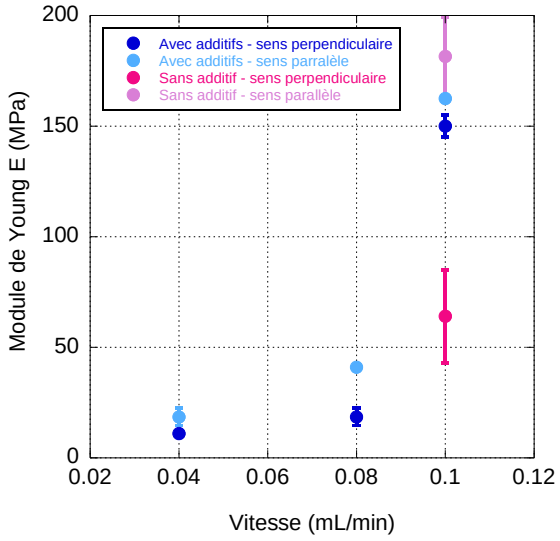


Figure I.15 : Valeur du module de Young en fonction de la vitesse d'injection.

Ces études ont tout d'abord montré que quelle que soit la MH, les propriétés mécaniques des membranes dans le sens parallèle sont meilleures que dans le sens perpendiculaire. Cette différence s'explique par le fait que dans le sens parallèle, l'étirement

se fait dans le sens d'enroulement des fibres engendrant ainsi une déformation le long des fibres. Dans le sens perpendiculaire, l'étirement provoque une cassure prématurée des fibres. De plus, ces mesures mécaniques révèlent la particularité de la MHR synthétisée à 0,1 mL/min qui présente les meilleures propriétés mécaniques. La microstructure des fibres des MHR sont constituées comme un mille-feuille, d'une alternance de domaine organique et inorganique. L'augmentation de la vitesse d'injection et par conséquent du diamètre des fibres, entraine une alternance de domaines organiques/inorganiques plus importante au sein de la fibre ce qui entraine un renforcement des propriétés mécaniques.

II. TRANSPORT DU PROTON DANS CE MATERIAU MULTI-ECHELLE

Après une caractérisation de la structure multi-échelle de la membrane hybride de référence (MHR) ainsi que de ses propriétés physico-chimiques, la seconde partie se focalisera sur la caractérisation du transport multi-échelle par spectroscopie diélectrique large bande. Avant de décrire les mesures effectuées et l'apport de cette technique pour l'étude de membranes protoniques, le principe de la technique ainsi que quelques rappels sur les notions fondamentales et générales relatives aux propriétés diélectriques d'un matériau vont être abordés.

1. Spectroscopie diélectrique large bande (BDS)

La spectroscopie diélectrique large bande permet l'étude de l'interaction entre un matériau et un champ électrique variable dans le temps. La gamme de fréquences sondées est comprise entre quelques Hz et quelques GHz. Cette technique permet donc la mesure de la réponse ou de la polarisation du matériau sous l'effet de ce champ électrique à différentes échelles. Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire de Génie Electrique de Paris (LGEP) en collaboration avec J.-C. Badot et O. Dubrunfaut.

a. Propriétés diélectriques:

Sous l'action d'un champ électrique $\overrightarrow{E(t)}$ statique, les charges libres d'un matériau conducteur se déplacent et/ou s'orientent suivant la direction de ce champ électrique créant une densité de courant et/ou une polarisation : $\overrightarrow{J_c}$. Cette polarisation peut résulter également de la création de dipôle électrique : sous l'effet du champ électrique, les charges liées, à l'intérieur des atomes et molécules, peuvent se déplacer et s'aligner selon le champ. La polarisation globale $\vec{P}$ (en $C.m^{-2}$) représente donc la densité volumique des moments dipolaires du milieu. Elle est proportionnelle au champ électrique appliqué et est définie par la relation suivante :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1)\vec{E} \qquad \text{Eq. II-1}$$

Avec ε_0 la permittivité du vide, ε la permittivité relative du milieu et χ la susceptibilité électrique du milieu étudié, décrivant la capacité du matériau à se polariser en réponse à l'application d'un champ électrique.

La densité de courant $\overrightarrow{J_c}$, est reliée au champ électrique par la loi d'ohm :

$$\overrightarrow{J_c} = \sigma_{dc}\vec{E} \qquad \text{Eq. II-2}$$

avec σ_{dc} la conductivité statique (électrique et/ou ionique) du milieu exprimée en S.m^{-1}. σ_{dc} correspond à l'aptitude du milieu à conduire l'électricité en réponse à un champ électrique.

La polarisation n'est pas une grandeur mesurable directement. La notion de déplacement électrique est alors utilisée pour caractériser la perturbation induite par un champ électrique. Le déplacement électrique $\vec{D}$ est défini, dans un milieu linéaire, homogène et isotrope, par :

$$\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P} \qquad \text{Eq. II-3}$$

D'où :

$$\vec{D} = \varepsilon\vec{E} \qquad \text{Eq. II-4}$$

Avec $\varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi)$: la permittivité du matériau. Cette grandeur caractérise donc l'aptitude du matériau à être polarisé par l'effet d'un champ électrique. En pratique, la permittivité relative (ε_r) par rapport à celle du vide est utilisée. Ce terme est également appelé constante diélectrique du matériau ou permittivité relative :

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \qquad \text{Eq. II-5}$$

Si le champ électrique est variable dans le temps (en régime harmonique, par exemple), sinusoïdalement par exemple, un mouvement oscillatoire des dipôles apparaît en raison de leur tendance à s'aligner suivant le champ. Bien qu'il n'y ait pas de réelle migration des dipôles, ce mouvement local peut être assimilé à l'existence d'un courant électrique. Ce courant résultant du déplacement alternatif des charges liées est appelé courant de

déplacement. La densité de courant associée $\overrightarrow{J_d}$ est donc liée au déplacement électrique $\vec{D}$ via la loi de Maxwell-Ampère:

$$\overrightarrow{J_D} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \qquad \text{Eq. II-6}$$

Dans le cadre d'un régime harmonique et d'un matériau non-magnétique, les grandeurs complexes sont utilisées telles que :

- La permittivité complexe : $\varepsilon(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon''$
- La conductivité complexe : $\sigma(\omega) = \sigma' + i\sigma''$

La partie imaginaire ε'' de la permittivité est appelée « pertes diélectriques ». Les relations :

- Loi d'ohm : $\overrightarrow{J_c} = \sigma(\omega)\vec{E}$
- Déplacement électrique : $\vec{D} = \varepsilon_0\varepsilon(\omega)\vec{E}$
- Relation de Maxwell-Ampère : $\overrightarrow{J_d} = i\omega\vec{D}$

permettent donc d'écrire :

$$\sigma(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon(\omega) \qquad \text{Eq. II-7}$$

La réponse fréquentielle d'un matériau diélectrique est donc liée aux différents phénomènes de polarisation qui y siègent. Chacune de ces polarisations est associée à une constante de temps qui traduit la réponse à l'alignement des différents dipôles. L'absorption d'énergie qui résulte de ces phénomènes varie en fonction de la fréquence du champ appliqué. Autour d'une fréquence spécifique, il existe une absorption d'énergie maximale par le milieu : il s'agit alors d'un phénomène de relaxation ou de résonnance.

Lors de l'application d'un champ électrique, il existe principalement quatre types de polarisation dans un solide:

- la **polarisation électronique** : elle résulte de la contribution électronique telle que des transitions interbandes dans les semi-conducteurs ou la déformation des nuages électroniques par rapport au noyau des atomes. Le déplacement des électrons est un

processus très rapide. La polarisation associée a donc lieu pour des fréquences très élevées. Ces fréquences sont situées dans le domaine UV-visible.

- la **polarisation ionique**, résulte du déplacement en sens contraires des ions de signes opposés, sous l'action d'un champ. La polarisation associée donne lieu à des résonnances dans le domaine infrarouge, c'est le cas par exemple des oscillations de réseau dues aux phonons optiques.
- la **polarisation d'orientation**, provient de l'orientation des dipôles permanents à l'échelle moléculaire et interatomique. Elle peut être due par exemple à la rotation de molécules polaires, à des mouvements locaux de charge tels que des sauts de charges sur quelques angströms. Le processus d'orientation est relativement rapide, et induit une relaxation dans le domaine des radiofréquences et des micro-ondes.
- la **polarisation d'interface** correspond à l'accumulation de charges entre deux milieux de caractéristiques diélectriques différentes. Un matériau peut présenter différent type d'interfaces telles qu'entre des grains, des clusters ou des agrégats mais également entre la membrane et les électrodes de contact utilisées pour réaliser la mesure. Ces polarisations d'interfaces sont observables à plus basse fréquence et sont classables en fonction de l'échelle caractéristique des interfaces sondées. Plus la taille caractéristique des interfaces est grande, plus la fréquence est petite (Figure II.1).

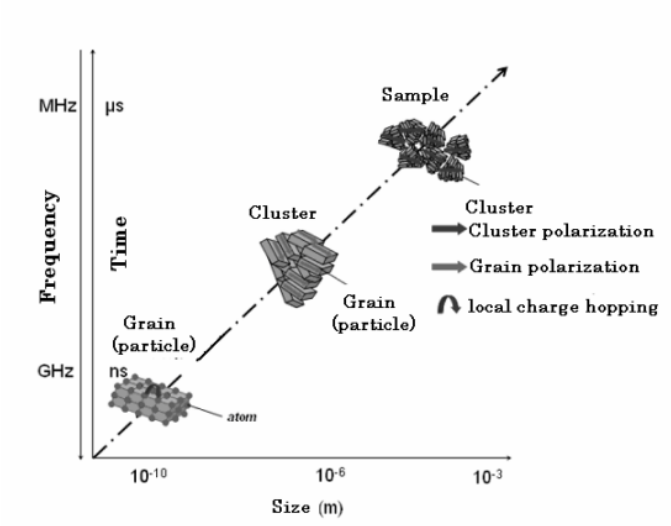


Figure II.1 : Analyse multi-échelle de la polarisation électrique dans un matériau conducteur. Figure extraite de la référence [139].

Ces fonctions sont modélisable de façon générale à l'aide de la fonction de relaxation empirique de Cole-Cole [140]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{HF} + \frac{\varepsilon_{BF} - \varepsilon_{HF}}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \qquad \text{Eq. II-8}$$

avec τ le temps de relaxation, la fréquence de relaxation correspond alors à $\nu_r = (2\pi\tau)^{-1}$. α est un paramètre compris entre 0 et 1, il correspond à une distribution de temps (ou de fréquences) de relaxation centrée en τ (ou en ν_r). ε_{BF} et ε_{HF}sont les permittivités limites de la relaxation pour ωτ << 1 et ωτ >> 1. L'incrément de permittivité Δε résultant d'une relaxation est égale à $\varepsilon_{HF} - \varepsilon_{BF}$.

Cette fonction Cole-Cole se matérialise dans le plan de Nyquist par un demi-cercle coupant l'axe des abscisses en ε_{HF} et en ε_{BF} et centrée au point de coordonnées : $\left[\frac{\varepsilon_{HF}+\varepsilon_{BF}}{2}; -\frac{\Delta\varepsilon}{2}\tan((1-\alpha)\frac{\pi}{2})\right]$ (Figure II.2).

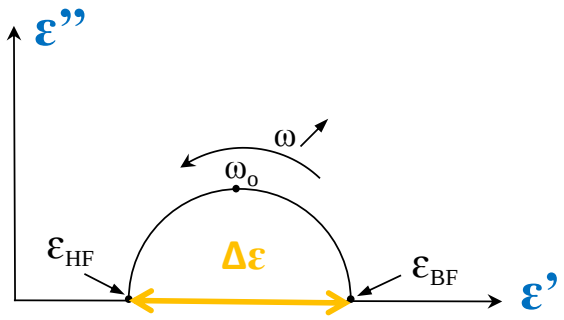


Figure II.2 : Diagramme de Nyquist de la permittivité suivant la loi de Cole-Cole.

Pour des fréquences inferieurs à 10^{11} Hz, la polarisation électrique d'un matériau est la somme des polarisations élémentaires : électronique, atomique, dipolaire et interfaciale. Cette propriété ne sera pas redémontré au cours de ces travaux [141][142]. Le diagramme diélectrique d'un matériau solide est alors la somme des relaxations diélectriques et est donné par la formule suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_j \chi_j(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_j \frac{\varepsilon_{j,L} - \varepsilon_{j,H}}{1 + (i\omega\tau_{j,\varepsilon})^{1-\alpha_{j,\varepsilon}}} \qquad \text{Eq. II-9}$$

avec ε_{∞} la permittivité du réseau. χ_j correspond à la susceptibilité des différents mécanismes (polarisation interfaciale et dipolaire) et est régulièrement décrite par les fonctions de relaxation « Cole-Cole » (fonction-CC). L'incrément de relaxation est $\Delta\varepsilon_j = \varepsilon_{j,L} - \varepsilon_{j,H}$ et

correspond à une susceptibilité électrique interfacial ou dipolaire. $\tau_{j,\varepsilon}$ est le temps moyen de relaxation associé à la fréquence de relaxation $\nu_{j;\varepsilon} = (2\omega\tau_{j,\varepsilon})^{-1}$. $\alpha_{j,\varepsilon}$est un paramètre.

Comme le spectre diélectrique est la somme de plusieurs contributions, il est nécessaire de le décomposer par l'intermédiaire des diagrammes de Nyquist de permittivité complexe. Il est souhaitable de soustraire les différentes contributions en commençant par celles de plus basse fréquence, afin d'avoir une précision maximale. Les contributions de plus basse fréquence sont dues à la conductivité statique de l'échantillon et à sa rugosité (à l'interface électrode/échantillon) qui ne donnent généralement pas lieu à des relaxations diélectriques. Quand ces contributions sont déduites, le diagramme ne fait apparaître que des relaxations diélectriques : chaque contribution sera obtenue par soustraction de la contribution voisine de plus basse fréquence (Figure II.3).

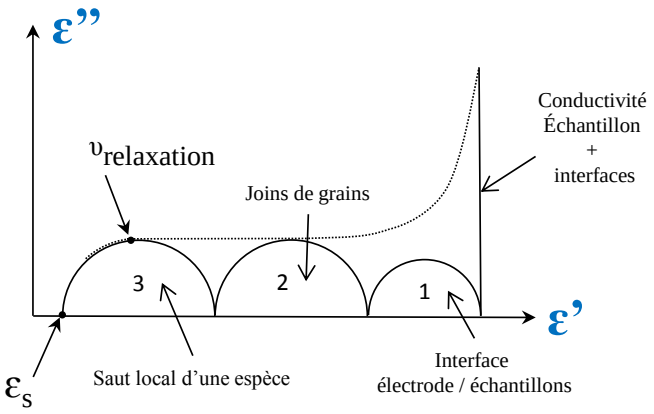


Figure II.3 : Exemple d'un diagramme de résistivité complexe d'un matériau conducteur.

Comme nous l'avons vu précédemment, les données de permittivité complexe ε(ω) peuvent être transformées en données de conductivité complexe σ(ω) ou de résistivité complexe ρ(ω) selon la relation:

$$\sigma(\omega) = [\rho(\omega)]^{-1} = i\omega\varepsilon_0\varepsilon(\omega) \qquad \textbf{Eq. II-10}$$

Le diagramme de résistivité complexe révèle les différentes résistances rencontrées le long des chemins de conduction à travers l'échantillon. Il peut s'agir de la résistance lorsque le courant traverse un grain de matériau de part en part mais également de résistances dues à des contacts entre entités telles que des résistances de contact entre grains, entre agrégats de grains ou encore entre l'échantillon et les électrodes d'argent utilisées pour la mesure. Chaque

contribution est modélisable alors par une fonction de Cole-Cole similaire à celle utilisée en permittivité. Les diagrammes de résistivité sont alors décrits par la somme des fonctions de relaxation dont chacune peuvent être décrites par l'expression suivante :

$$\rho(\omega) = \rho_{HF} + \frac{\rho_{BF} - \rho_{HF}}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \qquad \text{Eq. II-11}$$

où ρ_{BF} et ρ_{HF} sont les permittivités limites de la relaxation lorsqu'on a respectivement $\omega\tau << 1$ et $\omega\tau >> 1$. τ est le temps de relaxation, la fréquence de relaxation étant $\nu_r = (2\pi\tau)$-1. α est un paramètre compris entre 0 et 1 et signifie l'existence d'une distribution de temps (ou fréquences) de relaxation centrée en τ (ou en ν_r). A $\alpha = 0$ correspond la loi de Debye pour laquelle le temps (fréquence) de relaxation est unique. L'incrément de résistivité dû à la relaxation $\Delta\rho$ est égal à $\rho_{HF} - \rho_{BF}$. Cette fonction Cole-Cole se matérialise dans le plan de Nyquist par un demi-cercle coupant l'axe des abscisses en ρ_{HF} et en ρ_{BF} et centrée au point de coordonnées : $\left[\frac{\rho_{HF}+\rho_{BF}}{2}; -\frac{\Delta\rho}{2}\tan((1-\alpha)\frac{\pi}{2})\right]$.

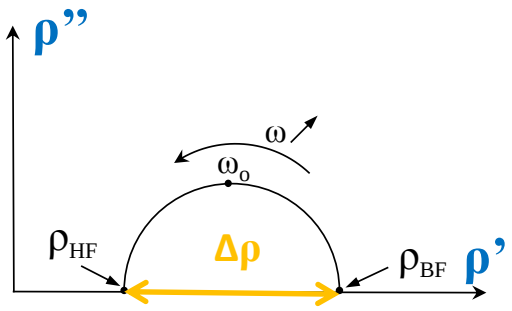


Figure II.4 : Représentation d'une relaxation dipolaire de permittivité par la loi de Cole-Cole.

Le sommet du cercle est atteint à la fréquence de relaxation caractéristique de l'échantillon et le centre du cercle est situé sous l'axe des abscisses.

Du fait de la mise en série de ces différentes résistances rencontrées le long d'un chemin de conduction, le diagramme en coordonnées complexes attendu pour la résistivité est la somme de différentes contributions qui pourront être mises en évidence par soustraction. Le plus simple, généralement, est de commencer par les basses fréquences car les contributions sont bien plus importantes en termes de $\Delta\rho$ qu'aux hautes fréquences.

b. Réflectométrie à large bande

La technique utilisée est la réflectométrie à l'aide d'une sonde coaxiale. Elle repose sur l'interaction entre une onde transverse électromagnétique (TEM) de fréquences comprise entre 40 Hz et 10 GHz et l'échantillon étudié.

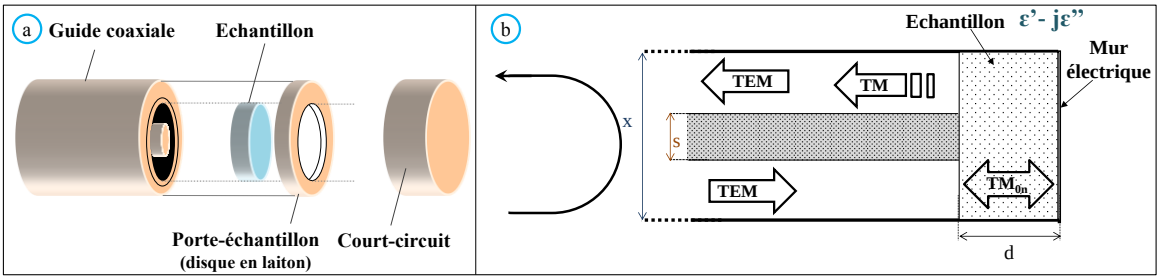


Figure II.5 : Schéma de la cellule de mesure SuperMit en mode réflexion a) vue 3D b) coupe transverse $TM_{0m\ ou\ n}$ sont les modes Transverses Magnétiques.

La méthode utilisée permet donc de mesurer le coefficient de réflexion en fonction de la fréquence sur une large bande de fréquences, de 40 Hz à 10 GHz, à l'aide de trois appareils: un analyseur de réseaux aux hautes fréquences (Agilent PNA E8364B de 10 MHz à 10 GHz), un analyseur d'impédance aux moyennes fréquences (Agilent 4291 de 1 MHz à 1,8 GHz) et un analyseur d'impédance aux basses fréquences (Agilent 4294 de 40 Hz à 110 MHz). Un commutateur (switch) permet d'utiliser successivement ces analyseurs sans démontage de la cellule, ce qui est très important lors de mesures en fonction de la température.

Le coefficient de réflexion Γ est associé à l'impédance Z par la relation suivante :

$$\Gamma = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} \qquad \text{Eq. II-12}$$

où Z_0 est l'impédance caractéristique de la ligne de transmission utilisée.

Cette méthode de mesure large bande a été développée par N.E. Belhadj-Tahar, durant sa thèse, en 1986 [140]. Elle est fondée sur l'utilisation d'une cellule, dénommée SuperMit (Figure II.5), et s'applique au cas de matériaux isotropes et homogènes. L'onde électromagnétique est alors émise par un analyseur de réseaux ou d'impédance via une sortie coaxiale et se propage le long d'un guide coaxial. L'échantillon est placé à l'extrémité de ce guide coaxiale et est suivi d'un court-circuit.

N.E. Belhadj-Tahar a montré qu'une onde incidente de type TEM se propageant dans le câble coaxial crée, sur le plan de la discontinuité, des modes TM_{0i}. A partir des équations des champs et en appliquant la méthode de raccordement modal dans le plan de la discontinuité, le coefficient de réflexion de l'onde TEM dans ce plan (et donc de l'admittance équivalente de la cellule) peut être calculé en fonction de la permittivité complexe du matériau remplissant le guide circulaire court-circuité.

Cette technique de mesure ne nécessite qu'une faible quantité d'échantillon. La calibration est de type SOL (Short, Open, Load) : (1) en circuit ouvert, (2) en court-circuit, (3) et avec une charge (50 Ohms). Cette calibration a l'avantage de ne pas être dépendante d'un échantillon de référence.

2. Identification des polarisations dans la MHR

Les diagrammes complexes de résistivité et de permittivité complexes ont été enregistrés sur une large gamme de fréquences de 40 à 10^{10} Hz. Les échantillons ont été métallisés avec un dépôt d'or afin d'assurer de bons contacts entre les échantillons et le dispositif de mesure. La Figure II.6 présente la conductivité et la permittivité mesurée en fonction de la fréquence à 293K. La conductivité mesurée de l'échantillon à température ambiante est de 3.10^{-3} S/m soit 3.10^{-2} mS/cm. Cette conductivité basse s'explique par nos conditions de mesure où le taux d'humidité ne peut être contrôlé dans ce dispositif. Cette conductivité correspond donc à un échantillon faiblement hydraté à température ambiante.

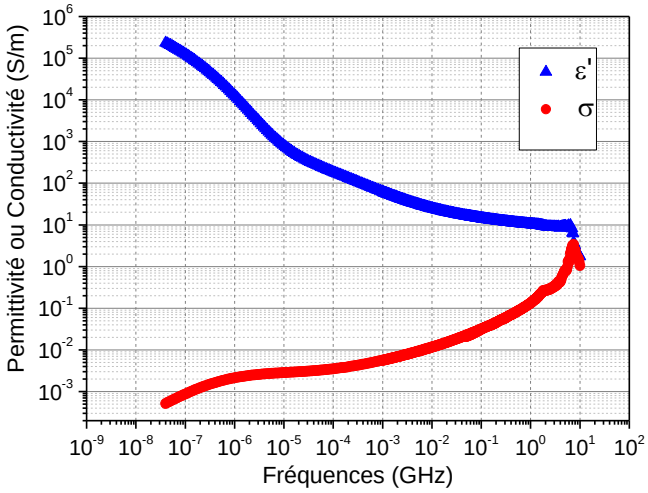


Figure II.6 : Partie réelle de la conductivité (en rouge) et de la permittivité (en bleu) en fonction de la fréquence pour une MHR à 298K.

Comme les relaxations diélectriques du matériau ne sont pas clairement visibles dans le spectre en fonction de la fréquence, il est donc plus approprié d'utiliser les représentations de Nyquist qui offrent une plus grande facilité de décomposition des spectres diélectriques. Les polarisations (relaxations) aux différentes échelles sont additives en raison de leur caractère vectoriel, leurs contributions peuvent donc être révélées par une procédure de décomposition des tracés de Nyquist (ε" vs ε ') [141]. Cette décomposition, réalisée sur les données enregistrées à l'aide d'un logiciel fait-maison (non commercial), est obtenue par soustractions successives des différentes contributions des faibles aux hautes fréquences, en utilisant les fonctions Cole-Cole nommées CC-fonction. Un exemple de décomposition successif de la permittivité est représenté Figure II.7.

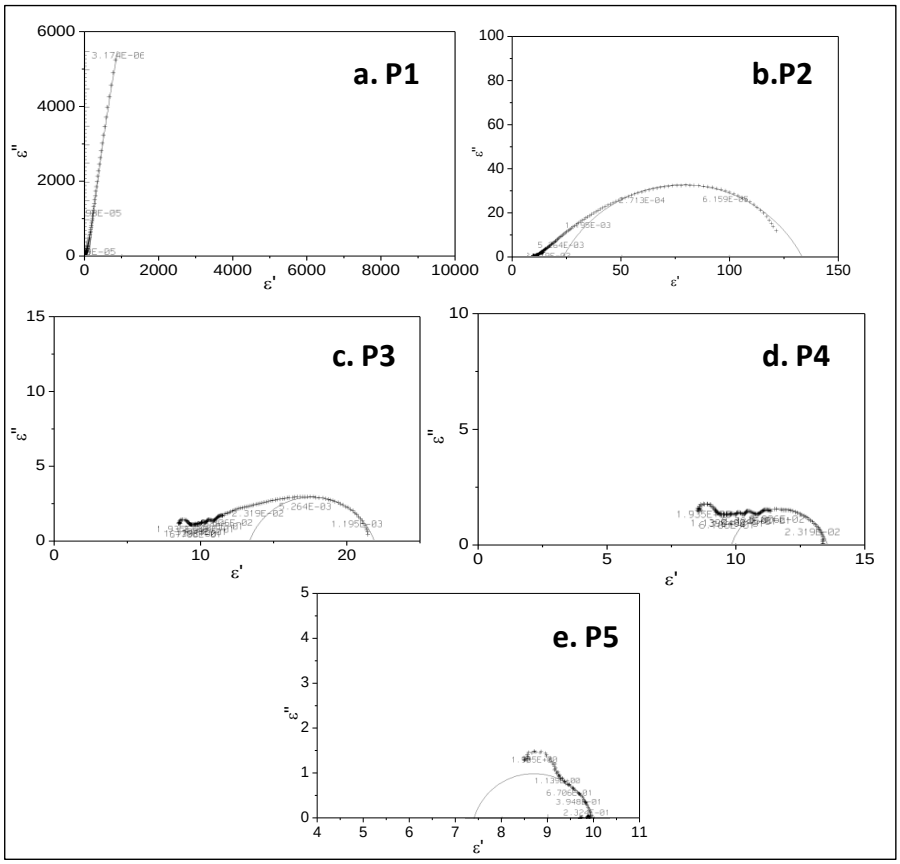


Figure II.7: Représentation Cole-Cole donnant la partie imaginaire ε "(ν) vs. la partie réelle ε '(ν) de la permittivité complexe à 283K (a) tracé de 40 à 10^{10} Hz : ν seule la contribution (D1) due à la conductivité à basse fréquence représentée par une droite est visible, (b) Tracé obtenu après soustraction de la contribution P1 révélant la relaxation P2; (c) Tracé obtenu après soustraction de la contribution P2 révélant la relaxation P3; (d) Tracé obtenu après soustraction de la contribution P3 révélant la relaxation P4.

La Figure II.7a représente l'ensemble du tracé de Nyquist à savoir ε'' en fonction de ε' pour une MHR dans la partie basse fréquence du spectre diélectrique à 293K. La première

contribution P1 est représentée avec une bonne précision par une droite. Après soustraction de cette contribution à basse fréquence, un domaine de relaxation P2 est mis en évidence et est correctement représenté par un arc de cercle correspondant à une relaxation diélectrique décrite par la fonction Cole-Cole (Figure II.7b). De la même manière, les relaxations P3, P4 et P5 sont obtenues. Cinq phénomènes diélectriques sont alors obtenus pour la MHR. La contribution P1 représentée par une droite dans le tracé Cole-Cole résulte de l'existence d'une polarisation interfaciale à la jonction de l'échantillon et de l'électrode d'or.

Les polarisations P2 à P5 se produisent à des fréquences supérieures à 10^5 Hz à température ambiante et résultent donc de polarisations générées au sein de l'échantillon. Le tableau récapitule les fréquences des polarisations caractéristiques à 293K.

Polarisations	Fréquences
P2	283 kHz
P3	8,5 MHz
P4	118 MHz
P5	3 GHz

Tableau II-1 : Fréquences caractéristiques de chaque polarisation à 293K.

Afin de comprendre l'origine de ces polarisations, les mesures diélectriques ont été réalisées en fonction de la température. Les mesures ont été effectuées à différentes températures présentées dans le Tableau II-2. Le choix s'est porté sur un refroidissement de la membrane afin de diminuer et/ou de figer les « mouvements » moléculaires dans la membrane.

°C	20	10	0	-15	-30	-65
Kelvin	293	283	273	258	243	208

Tableau II-2 : Gamme de températures étudiées.

La Figure II.8 représente la variation de la permittivité et de la conductivité en fonction de la fréquence à différentes températures. Une diminution de la conductivité et de la permittivité est observée lors de l'abaissement de la température due à un ralentissement des

mouvements moléculaires. La courbe jaune, nommée « retour 293K », représente la permittivité (Figure II.8a) et la conductivité (Figure II.8b) à 293K de l'échantillon après avoir subi les variations de température. Une superposition de la conductivité et de la permittivité est observée entre la première mesure et la dernière mesure, ce qui démontre la non-destruction de l'échantillon et la réversibilité du dispositif. La diminution de la conductivité résulte donc uniquement du ralentissement des mouvements ioniques.

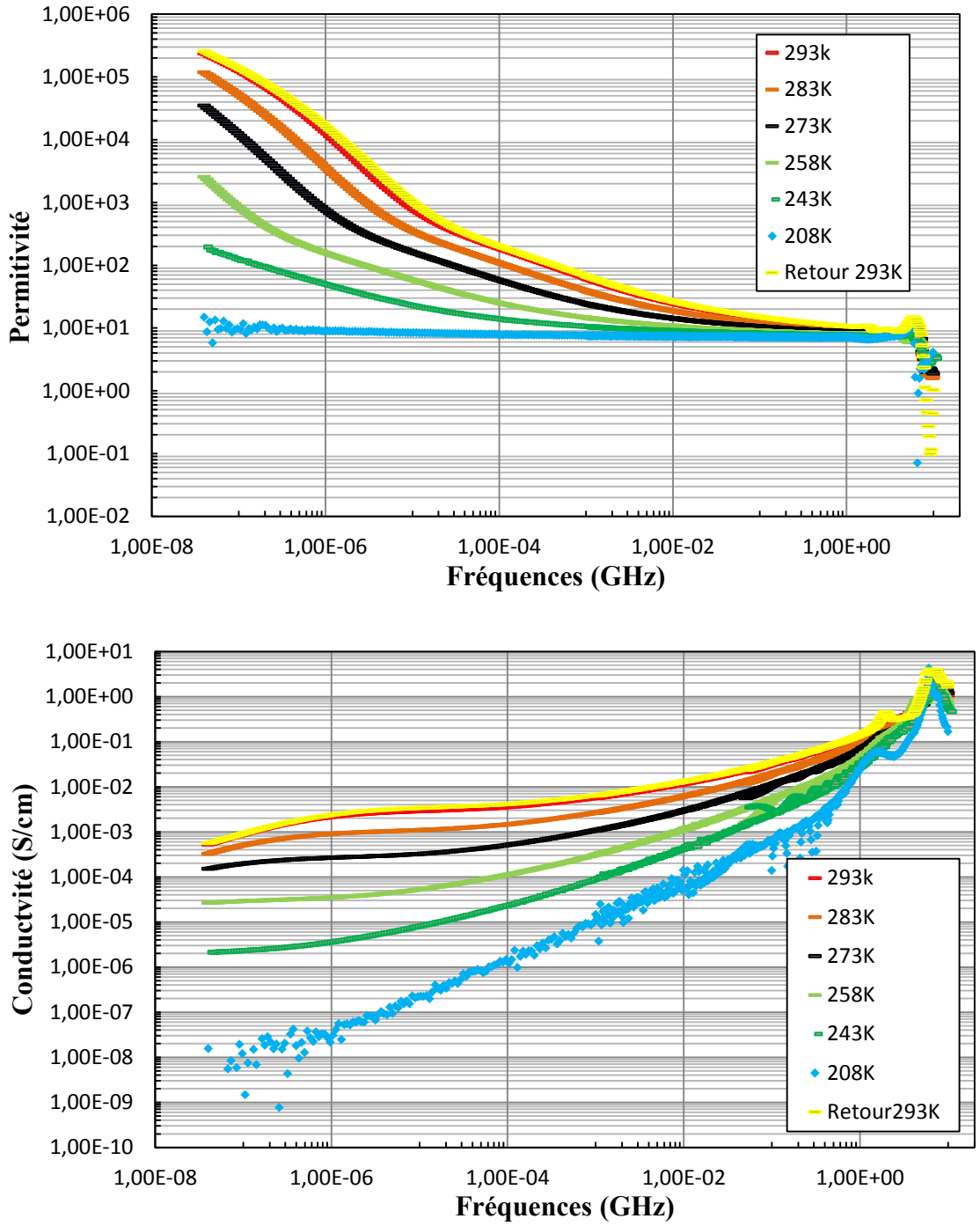


Figure II.8 : Evolution de la permittivité et de la conductivité en fonction de la fréquence pour une MHR à différentes températures.

Une décomposition de la permittivité en fonction de la fréquence a été réalisée à chaque température. L'évolution des fréquences caractéristiques des polarisations en fonction de l'inverse de la température est représentée sur la Figure II.9. Cette évolution suit une loi de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) :

$$\nu = \nu_0 e^{\left(-\frac{B}{T-T_0}\right)}$$

avec ν_0 est le facteur pré-exponentiel, T la température en Kelvin, T_0 une température caractéristique et B = Ea/k avec Ea l'énergie d'activation. La représentation logarithmique de la conductivité en fonction de l'inverse de la température permet alors de déterminer l'énergie d'activation extraite à partir de l'ajustement des données expérimentales (Tableau II-3).

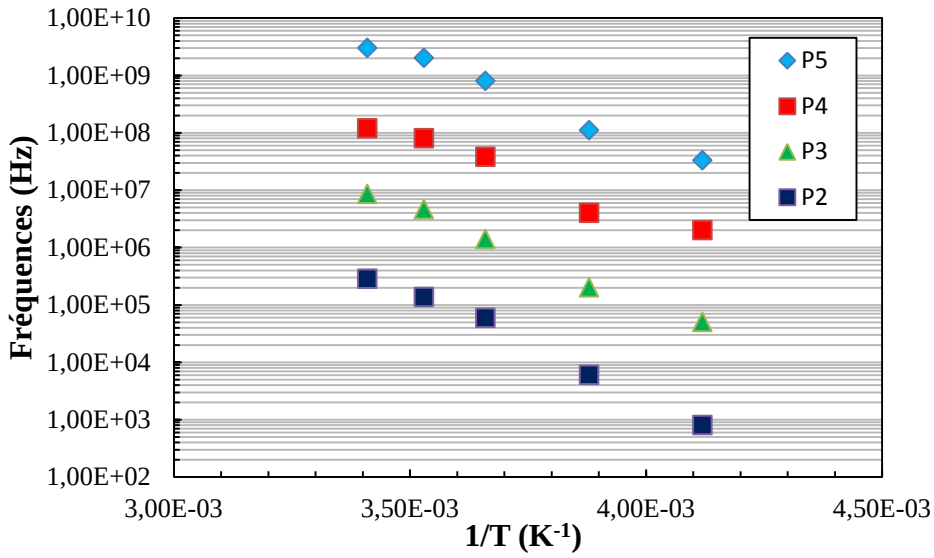


Figure II.9 : Evolution des fréquences caractéristiques en fonction de l'inverse de la température.

	ν_0	B	Energie d'activation (eV)
P2	$1{,}9.10^{8}$	659,6	0,055
P3	$5{,}3.10^{9}$	649,6	0,054
P4	$1{,}1.10^{10}$	458,3	0,038
P5	$4{,}1.10^{11}$	495,3	0,041

Tableau II-3 : Détermination des Energies d'activation de chaque polarisation.

La détermination des énergies d'activation associée à chaque polarisation permet de déduire qu'il ne s'agit pas de mouvement de molécules d'eau présentes dans la membrane.

En effet, l'énergie d'activation de la rotation d'une molécule d'eau est typiquement de l'ordre de 0,2 eV. Or les énergies d'activation calculées sont bien inférieures à celle attribuée à l'eau. Les mouvements multi-échelles du proton sont ainsi obtenus par la spectroscopie diélectrique à large bande. Une proposition d'interprétation est proposée Figure II.10. Les polarisations P2 et P3 présentent des énergies d'activation similaires au même titre que les polarisations P4 et P5. La polarisation P2 est caractéristique de la polarisation d'un segment, c'est-à-dire une polarisation le long d'un objet anisotrope [143]. La polarisation P3 à 8,5 MHz équivaut à une polarisation globale au sein d'un agrégat de silice qui est constitué de domaines inorganiques de tailles différentes. Chaque domaine est caractérisé par la polarisation P4. Enfin, ces domaines contiennent des pores responsables de la polarisation P5. Ce phénomène correspond à une polarisation intrapore.

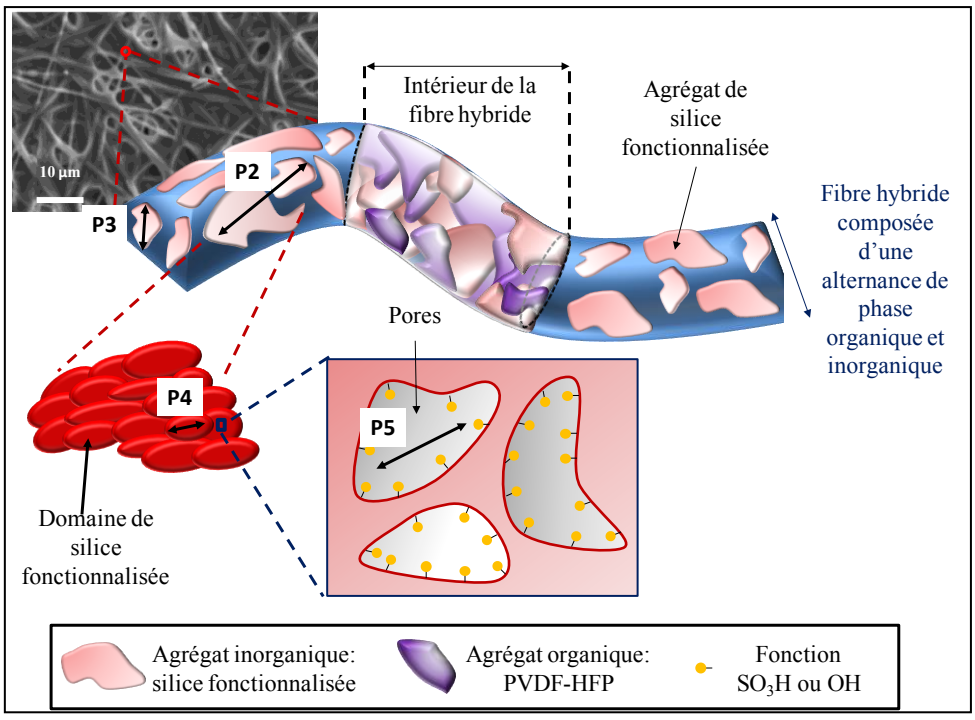


Figure II.10: Illustration du transport multi-échelle dans la MHR.

Cette étude a permis de mettre en évidence le transport protonique multi-échelle de la membrane protonique. Une relation entre la structuration multi-échelle du matériau ainsi que du transport a ainsi pu être mis en avant dans le cas d'une membrane « sèche ». Le dispositif expérimental utilisé ne nous a pas permis de contrôler le taux d'humidité. Cependant, une caractérisation en fonction de la teneur en eau, représentatif du fonctionnement d'une pile à combustible, est nécessaire.

CONCLUSION

Ce chapitre a permis de mettre en avant la structure multi-échelle de la MHR. La présence d'un réseau inorganique de silice hydrophile conduit à un faible gonflement des membranes ce qui permettrait de limiter l'usure prématurée des membranes protoniques lors des cycles de démarrage/arrêt de la pile. En effet, sous l'action de l'eau, les domaines inorganiques augmentent très peu en volume tandis que la MH gonfle légèrement. Un gonflement de la membrane est possible tout en conservant un état de confinement quasi-constant (*un faible déplacement en q du pic ionomère est observé lors de la variation du taux d'humidité*). Cette structuration spécifique de ces membranes permet d'obtenir des propriétés de transport remarquables. Une caractérisation chimique ainsi que des propriétés mécaniques a permis de confirmer et mettre en avant différents points :

- La présence de fonctions SO_3H a été confirmée par mesure Infra-rouge et Raman à transformée de Fourier révélant ainsi l'hydrolyse et la co-condensation du TEOS et du CSPTC.
- La RMN du silicium a mis en avant la présence d'unité Q_3 révélant une condensation non totale du TEOS et laissant ainsi apparaitre la présence de fonctions -OH de surface qui peuvent interagir par la suite avec les molécules d'eau et les protons mobiles.
- L'analyse thermogravimétrique a montré que la présence d'additifs engendrait une diminution de la gamme de stabilité thermique de la MHR. Cependant, cette diminution n'est pas préjudiciable au bon fonctionnement de la MHR à 80°C.
- Enfin, les mesures mécaniques ont révélé l'importance de la vitesse d'injection sur les propriétés mécaniques. En effet, pour une formulation identique, la MHR synthétisée avec une vitesse d'injection de 0,1 mL/min présente les meilleurs propriétés mécaniques dues à un diamètre de fibre plus important et à la présence d'un liant inorganique autour des fibres renforçant ainsi la MHR.

Dans une seconde partie, une caractérisation multi-échelle du matériau a été réalisée par spectroscopie diélectrique large bande. Cette technique a permis de confirmer la structuration et le transport multi-échelle des membranes obtenues par electrospinning. Quatre domaines caractéristiques ont ainsi pu être mis en évidence. Cependant, cette caractérisation ne nous a pas permis d'étudier ce transport multi-échelle en fonction d'un paramètre clef lors du fonctionnement d'une PAC : la teneur en eau, compte tenu du dispositif expérimental mis en œuvre.

CHAPITRE 4
Diffusion multi-échelle du proton et de l'eau

INTRODUCTION

Les caractérisations structurales ainsi que la spectroscopie diélectrique à large bande ont permis de mettre en avant le caractère multi-échelle de la structure des MHR élaborées par electrospinning ainsi que du transport. Cependant, une étude plus complète de la diffusion de l'eau et du proton multi-échelle en fonction de λ est nécessaire afin de mieux comprendre les mécanismes de conduction protonique au sein des MHR.

Pour ce faire, 3 techniques complémentaires permettant de sonder la diffusion de l'eau et/ou du proton à différentes échelles ont été utilisées :

- La **Spectroscopie d'Impédance électrochimique** : coefficient de diffusion macroscopique
- La **RMN à gradients de champ** : coefficient d'autodiffusion de l'eau à l'échelle du micromètre (temps caractéristique : la milliseconde)
- La **Diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS)** : étude de la dynamique moléculaire de l'eau à l'échelle de l'angström (temps caractéristique : picoseconde).

I. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

Une compréhension des mécanismes de transport du proton au sein des membranes et des phénomènes de transfert aux interfaces membrane/électrolyte est utile afin d'améliorer les performances et la durée de vie des membranes actuelles. Par exemple, lors du fonctionnement d'une pile à combustible, une formation d'eau au niveau de la cathode apparait, générant ainsi une interface liquide/solide. Des phénomènes de transfert ionique à cette interface se produisent alors. La mesure d'impédance électrique est classiquement utilisée pour déterminer la résistance d'un matériau et ainsi estimer sa conductivité. Toutefois, cette technique ne permet pas de caractériser les cinétiques de transfert des différentes espèces aux interfaces, ni les phénomènes de transport au sein du matériau. La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) permet quant à elle, d'avoir accès à ces informations et notamment de caractériser la diffusion des espèces chargées au sein d'un matériau. Cette technique impose l'existence d'un transfert électronique et donc d'un échange d'électrons. Or les membranes synthétisées au cours de cette thèse sont uniquement des conducteurs ioniques, l'utilisation d'un film médiateur conducteur mixte, électronique et ionique, est donc indispensable.

L'objectif de cette partie sera la mise en place d'un nouveau dispositif expérimental permettant l'étude des phénomènes de transport du proton dans les membranes hybrides dans une configuration analogue à celle d'une pile à combustible à température ambiante.

1. Etat de l'art

De précédents travaux menés au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) ont montré qu'un film mince électroactif de polypyrrole dopé avec des hétéropolyanions (Ppy-HPA) peut échanger des protons avec un électrolyte ($HClO_4$ 0,5M) sous polarisation [144]. A partir de ces travaux, L. To Thi Kim a développé au cours de sa thèse [145] un nouveau dispositif permettant l'étude des propriétés de transport du proton par *ac*-electrogravimétrie dans des membranes hybrides préparées par coulée-évaporation [100], [99]. Ces études basées sur des mesures d'impédance électrochimique couplées à une microbalance à quartz ont permis de mettre en évidence les phénomènes d'insertion et de

diffusion du proton au sein des membranes étudiées ainsi que l'estimation d'un coefficient de diffusion du proton en fonction du potentiel appliqué. Le dispositif est composé d'un cristal de quartz taillé en forme de disque sur lequel une électrode d'or a été déposée par évaporation sous vide sur chaque face. Puis, un film médiateur, conducteur électronique et ionique, est déposé par voie électrochimique sur cette électrode d'or afin d'assurer le transfert électronique à l'interface or/film médiateur et ionique à l'interface film médiateur/film hybride. Un système bicouche est alors créé sur l'électrode d'or : film médiateur / membrane hybride (Figure I.1). D'une manière plus précise, ce film médiateur est composé d'un hétéropolyanion (HPA-$SiMo_{12}O_{40}^{4-}$) encapsulé dans une matrice conductrice de polypyrrole. Les HPA jouent le rôle d'un couple redox, échangeur d'électrons et de protons, tandis que le polypyrrole sert de matrice support afin d'immobiliser ces hétéropolyanions. Ce film sera nommé par la suite : Ppy-HPA. Il est obtenu par synthèse électrochimique : lors de l'oxydation du pyrrole, les hétéropolyanions sont incorporés dans la structure du polymère comme contre-ions. Normalement, tous les atomes de Mo sont au degré d'oxydation +VI dans la forme la plus oxydée des HPAs. Dans une solution acide de pH compris entre 0 et 1, les HPAs réduits sont protonés et les atomes de Mo passent au degré d'oxydation +V (bleu HPA). L'ensemble de ces réactions est réversible à deux potentiels différents :

$$SiMo^{VI}_{12}O_{40}^{4-} + 2\,H^{+} + 2\,e^{-} \leftrightarrows H_2SiMo^{VI}_{10}Mo^{V}_{2}O_{40}^{4-} \quad \text{Eq. I-1}$$

(à 260 mV vs ECS)

$$H_2SiMo^{VI}_{10}Mo^{V}_{2}O_{40}^{4-} + 2\,H^{+} + 2\,e^{-} \leftrightarrows H_4SiMo^{VI}_{8}Mo^{V}_{4}O_{40}^{4-} \quad \text{Eq. I-2}$$

(à 160 mV vs ECS)

Ce film électroactif s'apparente donc à une « pompe à proton ». Dans le cas d'une polarisation cathodique, le proton présent en solution rentre et diffuse à travers la membrane jusqu'à l'interface Ppy-HPA/MH où il est inséré. Si c'est une polarisation anodique, l'effet inverse sera obtenu. Une illustration des différentes réactions se produisant aux différentes interfaces du système est donnée Figure I.1. Un transfert électronique à l'interface or/film médiateur s'accompagne d'un transfert de protons entre les interfaces film médiateur/MH et MH/électrolyte. Une diffusion du proton via la membrane hybride (MH) se produit alors.

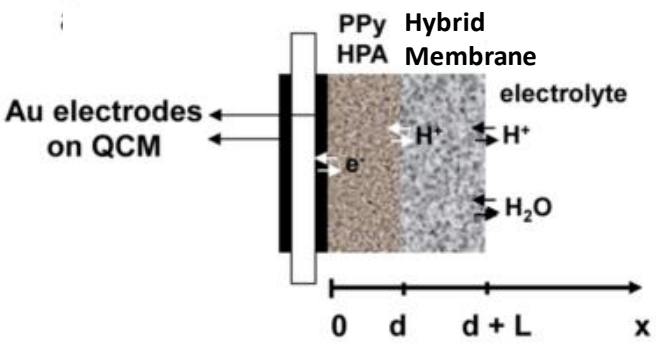


Figure I.1 : Schéma représentant les interfaces de l'électrode: Au/Ppy-HPA/HM sur l'électrode d'or d'un résonateur à quartz. Figure extraite de la référence [101].

Au cours de cette thèse, la technique *ac*-électrogravimétrie n'a pas pu été employée pour la caractérisation des membranes élaborées par extrusion électro-assistée due à une épaisseur trop importante de ces dernières, empêchant toute réponse gravimétrique du quartz. Cependant, un nouveau dispositif a été conçu, à partir des travaux cités précédemment afin de déterminer le coefficient de diffusion du proton à l'échelle macroscopique et à température ambiante. Ce dispositif sera détaillé par la suite. Il repose toujours sur l'utilisation d'un film mince électroactif médiateur, le Ppy-HPA pour caractériser les membranes hybrides en solution acide. La structure composite du film Ppy-HPA a été préalablement étudiée au LISE. L'incorporation des HPAs dans la matrice de polypyrrole a été mise en évidence par des techniques d'analyse de surface (XPS[27], RBS[28]) [146], [147] et ne sera donc pas redémontrée au cours de ces travaux. De plus, la réponse électrochimique du film de Ppy-HPA en milieu acide a également été étudiée par voltammétrie cyclique et par *ac*-électrogravimétrie [148]. Il a bien été démontré que le polypyrrole joue uniquement un rôle de matrice conductrice et les HPAs sont les seules espèces redox sollicitées pour un domaine de potentiel compris entre 0,05V et 0,4V vs ECS dans un électrolyte acide [147].

Le dispositif mis au point au cours de cette thèse est donc constitué d'un film bicouche sur une électrode d'or composée : d'un **film de Ppy-HPA** déposé par voie électrochimique et d'une **membrane hybride** (MH) directement « electrospinnée» sur le substrat modifié. On nommera cette bicouche par : **Au/Ppy-HPA/MH**. La synthèse de cette électrode modifiée sera détaillée par la suite. L'intérêt d'un tel dispositif est de contrôler l'insertion et/ou la désinsertion du proton grâce au contrôle du potentiel. A partir des résultats expérimentaux, un

[27] Spectroscopie photoélectronique par rayons X
[28] Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

coefficient de diffusion transverse macroscopique (configuration similaire à une pile à combustible) à température ambiante peut-être calculé ainsi qu'une conductivité ionique. Les coefficients de transfert ont aussi été estimés pour le proton.

2. Principe du Dispositif : Au/Ppy-HPA/MH

Lors de l'application d'un potentiel donné, le transfert électronique aura lieu uniquement entre l'électrode d'or et le film médiateur puisque la MH est uniquement un conducteur ionique. Or, l'oxydoréduction de l'hétéropolyanion s'accompagne d'une modification de la concentration du proton dans la membrane via les équations Eq. I-1 Eq. I-2. La réduction des HPA entraine donc une diffusion du proton au sein de la membrane hybride (Figure I.2).

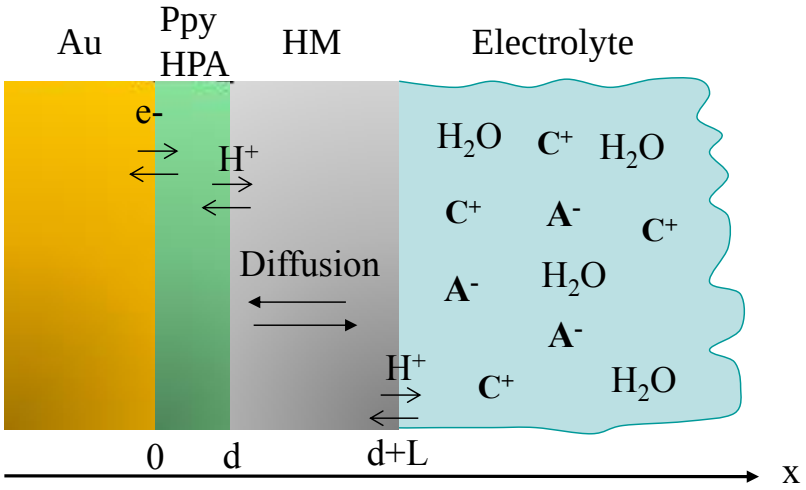


Figure I.2 : Schéma représentant les interfaces de l'électrode: Au/Ppy-HPA/HM.

a. Théorie: Le Modèle utilisé

Avant d'expliquer le modèle théorique développé au LISE afin de déterminer les coefficients de diffusion du « proton », quelques rappels sur le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique sont disponibles en Annexe.

Au niveau de l'interface Ppy-HPA/MH (x=d de la Figure I.2), les protons sont soit insérés soit expulsés du film médiateur selon la polarisation du film:

$$<>_{HPA} + H^+_{HM} + e^- \underset{k_1}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} < H >_{HPA}$$

avec H^+_{HM} correspondant au proton diffusant au sein de la MH, $<>_{HPA}$ représente les sites disponibles pour insérer des ions au sein du film médiateur, $< H >_{HPA}$ est la concentration des protons insérés dans le film médiateur, et $k_i = k_i^0 \exp(b_i E)$ sont les constantes cinétiques selon Tafel.

Le flux de protons, $J_{H^+}(d)$, entrant ou sortant dans/du film médiateur est égal à:

$$J_{H^+}(d) = k_2\left(c_{max}^{HPA} - c_{H^+}^{HPA}\right)c_{H^+}^{MH}(d) - k_1\left(c_{H^+}^{HPA} - c_{min}^{HPA}\right) \qquad \textbf{Eq. I-3}$$

où $c_{H^+}^{HPA}$ est la concentration des protons dans le film de Ppy-HPA, $c_{H^+}^{MH}(d)$ est la concentration des protons dans la MH proche de l'interface Ppy-HPA/MH (x=d) et c_{max}^{HPA} et c_{min}^{HPA} sont les concentrations maximum et minimum dans le film médiateur des protons.

Lors d'une faible perturbation ΔE, la variation du flux de proton, ΔJ_{H^+} à x = d est égal à :

$$\Delta J_{H^+}(d) = G_{H^+}^{HPA/HM}\Delta E + K_{H^+}^{HPA/HM}\Delta c_{H^+}^{HPA} + M_{H^+}^{HPA/HM}\Delta c_{H^+}^{HPA}(d) \qquad \textbf{Eq. I-4}$$

avec : $K_{H^+}^{HPA/HM} = k_1 + k_2 c_{H^+}^{HM}(d)$

$$G_{H^+}^{HPA/HM} = b_2 k_2\left(c_{max}^{HPA} - c_{H^+}^{HPA}\right)c_{H^+}^{HM}(d) - b_1 k_1\left(c_{H^+}^{HPA} - c_{min}^{HPA}\right)$$

$$M_{H^+}^{HPA/HM} = k_2\left(c_{max}^{HPA} - c_{H^+}^{HPA}\right)$$

correspondant à des constantes de transfert à l'interface Ppy-HPA/HM [99][101].

La variation de la concentration des protons dans la membrane est proportionnelle au coefficient de diffusion et est décrite selon l'équation suivante :

$$\frac{\partial c_{H^+}^{HM}}{\partial t} = D_{H^+}^{MH} \frac{\partial^2 c_{H^+}^{HM}}{\partial x^2} \qquad \text{Eq. I-5}$$

avec $c_{H^+}^{HM}$ la concentration des protons à x dans la MH et $D_{H^+}^{MH}$ le coefficient de diffusion du proton dans la MH.

Lors d'une faible perturbation, ΔE, dans le domaine des fréquences, il vient :

$$j\omega \Delta c_{H^+}^{HM} = D_{H^+}^{MH} \frac{d^2 \Delta c_{H^+}^{HM}}{dx^2} \qquad \text{Eq. I-6}$$

En considérant les conditions aux limites, x=d, on a :

$$-j\omega \Delta c_{H^+}^{HPA} = G_{H^+}^{HPA/HM} \Delta E + K_{H^+}^{HPA/HM} \Delta c_{H^+}^{HM} + M_{H^+}^{\frac{HPA}{HM}} \Delta c_{H^+}^{HM}(d) \qquad \text{Eq. I-7}$$

avec $\omega = 2\pi f$ la pulsation.

L'impédance électrochimique faradique tenant compte de la diffusion vaut alors :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I}(\omega) = \frac{1}{F G_{H^+}^{HPA/HM}} \left(1 - M_{H^+}^{HPA/HM} \frac{\tan\left(-L \sqrt{\frac{j\omega}{D_{H^+}^{MH}}} \right)}{\sqrt{j\omega D_{H^+}^{MH}}} \right) - \frac{K_{H^+}^{HPA/HM}}{j\omega G_{H^+}^{HPA/HM}} \qquad \text{Eq. I-8}$$

où L est l'épaisseur de la membrane hybride et $D_{H^+}^{MH}$ le coefficient de diffusion des protons dans la membrane hybride.

L'équationEq. I-8 a été utilisée afin de réaliser l'ajustement des courbes expérimentales et de déterminer ainsi le coefficient de diffusion. Il est à noter que la diffusion dans l'électrolyte a été négligée. En effet, Sel *et al.* [101] ont réalisé l'étude de la diffusion du proton au sein de film mince de Nafion par *ac*-electrogravimétrie en utilisant un film médiateur de Ppy-HPA. Des expériences sur électrode tournante ont révélés des résultats similaires à ces mesures statiques justifiant le retrait de la diffusion dans la solution dans le modèle présenté.

b. Elaboration du film Ppy-HPA

Le film médiateur est formé en encapsulant l'hétéropolyanion α-$H_4SiMo_{12}O_{40}$ dans un film de polypyrrole. Après nettoyage d'une feuille d'or (Goodfelow) de dimension 1cm par 2cm par une solution piranha (H_2O_2/H_2SO_4 1v : 3v) pendant 10 min, les films de Ppy-HPA sont électrodéposés sur cette électrode par méthode galvanostatique. Pour cela 3,57 mL d'α-$H_4SiMo_{12}O_{40}$ (Aldrich) est dissout dans 25 ml d'eau (la concentration en α-$H_4SiMo_{12}O_{40}$ est de 2.10^{-2}M) puis, 16,6 µL de pyrrole préalablement distillé est ajouté à la solution. Un courant de 150 µA est appliqué pendant 625 secondes. Un dépôt de couleur vert visible à l'œil nu est alors obtenu. La Figure I.3 présente une image de la surface d'un film de Ppy-HPA et une image en coupe permettant d'estimer l'épaisseur du film autour de 300 nm.

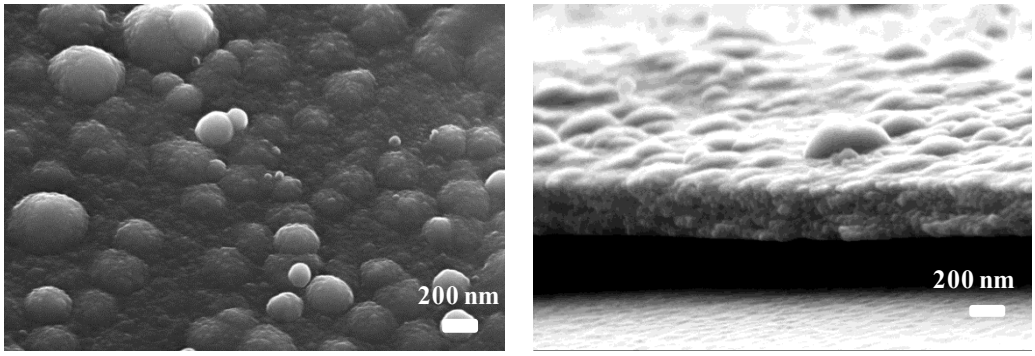


Figure I.3 : Images obtenues par MEB d'un film de Ppy-HPA.

Une stabilisation de l'hétéropolyanion dans le polypyrrole est ensuite effectuée dans une solution d'acide perchlorique ($HClO_4$) concentrée à 0,5M par voltammétrie cyclique. Vingt cycles sont alors effectués entre 0,05V et 0,40V vs ECS correspondant uniquement à la zone d'électroactivité du HPA (Figure I.4). Dans cette zone de potentiel, deux pics d'oxydo-réduction sont observés relativement au HPA (Equation Eq. I-1Eq. I-2). Il est important de noter que le polypyrrole est inactif dans cette gamme de potentiel. Lors de cette stabilisation, un déplacement des pics d'oxydoréduction est constaté lors des premiers cycles puis une stabilisation autour des potentiels 170 et 270 mV vs ECS est observée (les cycles n°19 et 20 sont superposés).

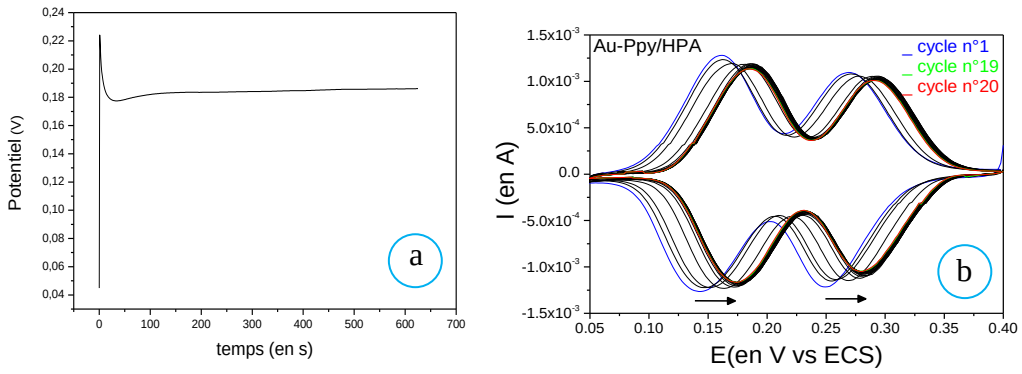


Figure I.4 : a) Dépôt du film polypyrrole-HPA par dépôt galvanostatique (150 µA pendant 625 s) b) Stabilisation du film polypyrrole-HPA par 20 cycles de voltammétrie cyclique dans une solution $HClO_4$ à 0,5M.

c. Elaboration de la bicouche Ppy-HPA/HM

La membrane hybride est ensuite déposée sur le substrat par « electrospinning » pendant 20 min à 26kV (Figure I.5). Les caractéristiques de la solution utilisée lors de l'electrospinning sont récapitulées en annexe du chapitre 2. Notre dispositif est alors composé d'une feuille d'or, d'un film de Ppy-HPA et d'une membrane hybride. L'épaisseur de la membrane hybride est de 36 µm.

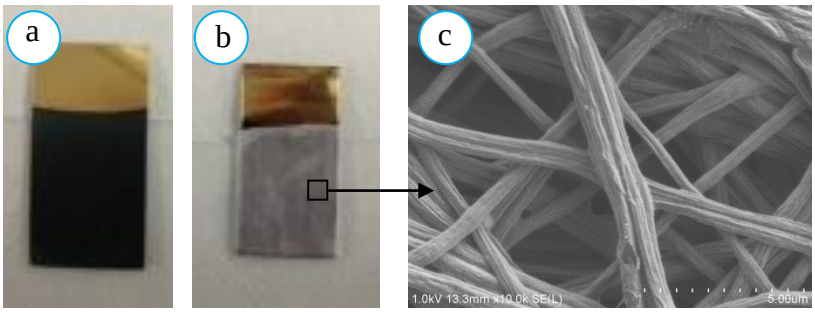


Figure I.5 : a) Or/Ppy-HPA b) Feuille d'or recouvert de Ppy-HPA/MH c) Image MEB de la MH.

3. Montage expérimentale pour les mesures de SIE

Une cellule électrochimique a été spécialement conçue au LISE afin d'effectuer ces mesures. Celles-ci ont été réalisées à partir d'un montage à trois électrodes (Figure I.6) qui est composé :

- D'une électrode de référence au calomel saturé (ECS),
- D'une contre électrode constituée d'une grille de platine de dimension 2cm par 4cm,

- D'une électrode de travail composée de l'électrode d'or recouverte du Ppy/HPA-HM. La surface « active électrochimique » est de 0,283 cm^2.

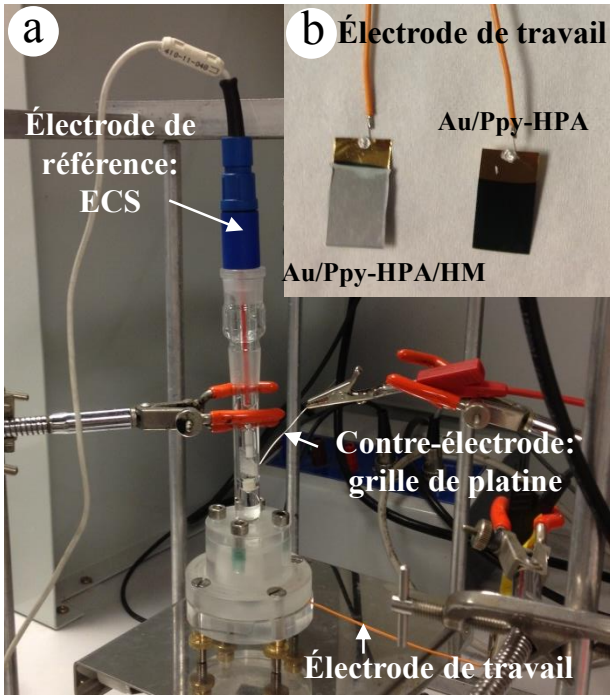


Figure I.6 : Montage expérimental à trois électrodes utilisé pour les mesures de SIE sur des films hybrides.

Le montage expérimental est relié à la cellule électrochimique à trois électrodes et se compose : i) d'un potentiostat SOTELEM-P.G-STAT.Z1 qui fonctionne en mode potentiostatique, et impose une composante continue V_s donnée, ii) d'un générateur de tension qui délivre la perturbation sinusoïdale de faible amplitude, ΔV et iii) d'un analyseur de fonction de transfert pour effectuer la mesure d'impédance électrique. L'ensemble du dispositif est relié à un ordinateur.

4. Résultats et discussion

Deux électrodes modifiées, Au/Ppy-HPA et Au/Ppy-HPA/HM ont été analysées par voltammétrie cyclique à 20 mV/s dans $HClO_4$ 0,5 M (pH = 0,3) entre [0,05 ; 0,40 V vs ECS] (Figure I.7). Les deux électrodes présentent des voltammogrammes semblables dans la forme (quatre pics d'oxydoréduction) indiquant le même type de réaction redox. Un décalage des pics d'oxydoréduction du HPA vers les potentiels anodiques est observé lors de la présence de la MH. Ce décalage résulte d'une diminution du pH local due aux propriétés acido-basique des HPA ce qui traduit une augmentation de l'acidité du film de Ppy-HPA en présence de la MH. Cependant, l'électroactivité du Ppy-HPA n'est pas trop modifiée par la présence de la

MH à sa surface. Les deux pics observés autour de 260 et 160 mV vs ECS dans la Figure I.7 correspondent aux deux réactions d'oxydoréductions associées à $SiMo^{VI}_{12}O_{40}^{4-}$ (Equation I-1 et I-2).

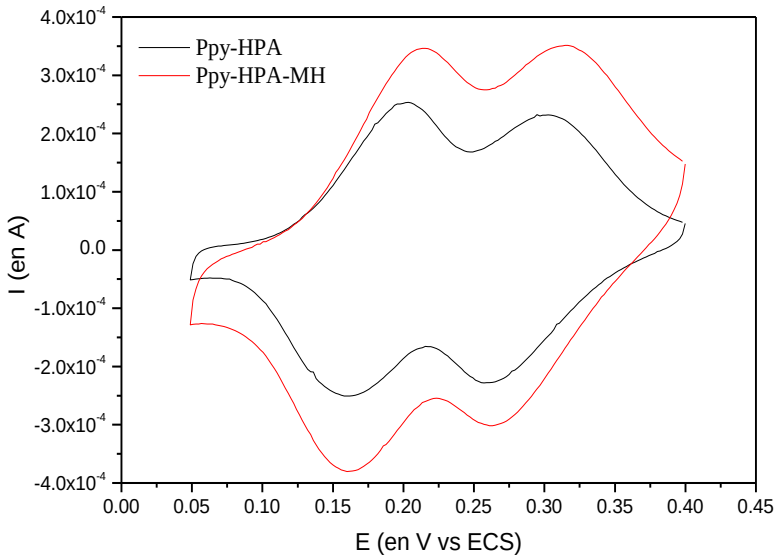


Figure I.7 : Voltammétrie cyclique d'un film de Ppy-HPA (en noir) et de Ppy-HPA-HM (en rouge) sur une électrode d'or dans $HCLO_4$ à 0,5M.

Des mesures de SIE ont ensuite été réalisées sur ces mêmes structures bicouches à 260 mV vs ECS (pic de réduction de l'HPA) dans une solution d'acide perchlorique ($HClO_4$) à 0,5M (Figure I.8). Cinq mesures successives à un potentiel donné ont été effectuées. Une superposition des cinq mesures confirme la reproductibilité des expériences. Le diagramme d'impédance obtenu peut être décomposé en 3 parties. A haute fréquence, on observe le début d'un demi-cercle suivi de deux droites à moyenne et basse fréquence ayant des pentes distinctes. A haute fréquence, le début du demi-cercle résulte de la capacité de la double couche électrique. La droite à moyenne fréquence correspond à la diffusion du proton tandis que celle à basse fréquence traduit les phénomènes de transfert aux interfaces.

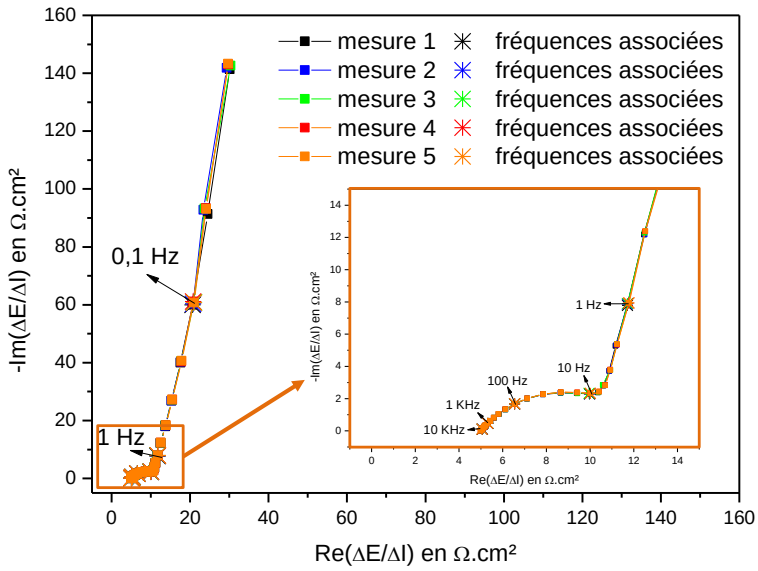


Figure I.8 : Diagramme d'impédance électrochimique d'un film d'or/PPy-HPA/HM après cinq mesures successives à 260 mV/ECS et à température ambiante.

Les résultats expérimentaux ont ensuite été ajustés en utilisant le logiciel Simad (Figure I.9). Une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et ajustés est constatée. Le coefficient de diffusion est alors calculé à partir de l'équationEq. I-8. Les résultats sont présentés dans le Tableau I-1. Un coefficient de diffusion de l'ordre de **$9{,}6.10^{-6}$ cm²/s** (+/- **$0{,}12.10^{-6}$**) est alors obtenu.

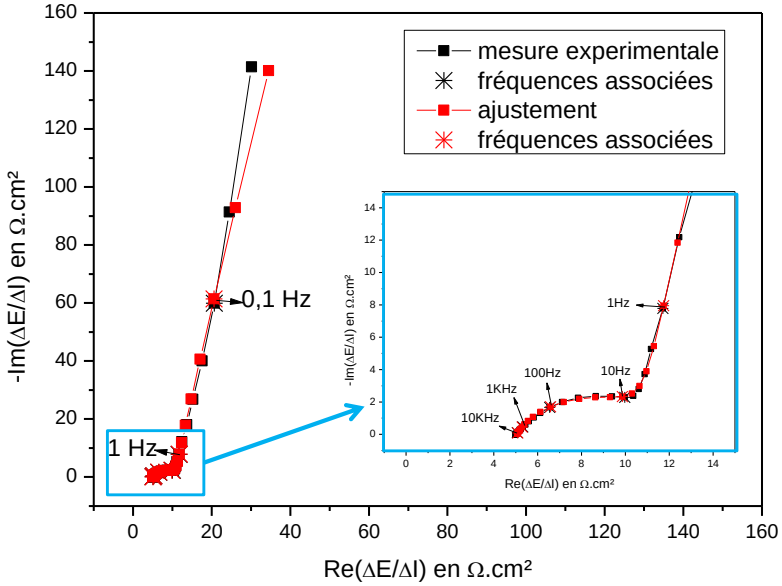


Figure I.9 : Diagramme d'impédance à 260 mV/ECS en noir les valeurs expérimentales et en rouge les résultats obtenus après l'ajustement du modèle.

Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3	Mesure 4	Mesure 5	Moyenne
$9,7.10^{-6}$	$9,6.10^{-6}$	$9,6.10^{-6}$	$9,8.10^{-6}$	$9,5.10^{-6}$	**$9,6.10^{-6}$**

Tableau I-1 : Coefficient de diffusion en cm^2/s.

Cette étude a permis de mettre au point un dispositif permettant de déterminer le coefficient macroscopique de diffusion transverse du proton pour des membranes réalisées par extrusion électro-assistée à température ambiante.

a. Effet du Solvant et du pH

Le proton mobile dans ces membranes hybrides est porté par des fonctions sulfonates. Un échange de ce dernier avec certains cations peut se produire. Afin de vérifier l'impact du solvant sur le transport des protons, des mesures ont été réalisées avec plusieurs électrolytes et à différents pH. Des études précédentes menées par Debiemme-Chouvy *et al.* [148] et par *ac*-electrogravimétrie sur un film de Ppy/HPA sur or ont montrées que lors de l'oxydoréduction de l'hétéropolyanion encapsulé dans le pyrrole, la compensation des charges se fait par l'insertion ou la désinsertion de cation accompagnée ou non de solvant. Le film a été testé avec trois solvants à des pH différents : 0,3 (*électrolyte : H_2SO_4 à 0,5 M*), 3 (*électrolyte : H_2SO_4 0,5M + KOH 0,499M*), 5,2 (*électrolyte :KCl à 0,5M*). L'insertion des cations H^+ à pH 0,3 et K^+ à pH 5,2 dans le film de Ppy-HPA a été démontré lors de la réduction des HPA. A pH 3, une insertion compétitive entre H^+ et K^+ a été mise en évidence avec une insertion préférentielle du proton, en accord avec les propriétés acido-basiques du $SiMo^{VI}_{12}O_{40}^{4-}$ réduit.

Trois électrolytes ont donc été testés, en plus de l'acide perchlorique, et les résultats sont rassemblés dans le Tableau I-2 afin d'étudier l'impact du solvant sur le dispositif élaboré. Il n'a pas été possible de faire des mesures de variations de pH en conservant l'acide perchlorique comme solvant car une diminution de la concentration de ce dernier entraine la disparition des pics d'oxydoréduction du HPA encapsulé.

Electrolyte	Concentration (M)	pH	Domaine de potentiel mV vs ECS
$HClO_4$	0,5	0,3	0,05 à 0,4
H_2SO_4	0,5	0,3	0,04 à 0,38
H_2SO_4 + KOH	0,5 + 0,5	3	0,04 à 0,38
KCl	0,5	5,2	-0,15 à 0,3

Tableau I-2 : Récapitulatif des différents électrolytes testés.

Les films de Au/Ppy-HPA et de Au/Ppy-HPA/HM ont été tout d'abord étudiés par voltammétrie cyclique à 20 mV/s vs ECS à différents pH (Figure I.10). Les voltammogrammes de la Figure I.10a présentent l'électroactivité du film Au/Ppy-HPA dans différents milieux. Une superposition des pics d'oxydoréduction de l'HPA apparait lors de l'utilisation du $HClO_4$ à 0,5M et du H_2SO_4 à 0,5M comme électrolyte. Cette similitude montre qu'il n'y a pas d'effet de l'anion sur l'oxydoréduction du HPA encapsulé dans le polypyrrole pour un pH identique. Lors d'une diminution de pH (*électrolyte : H_2SO_4 + KOH ; pH : 3*), un déplacement des pics d'oxydoréduction vers les courants « cathodiques » est observé. Ce déplacement s'explique par un changement du pH local dans le film de Ppy-HPA. L'augmentation du pH induit une diminution de l'acidité du film et un changement des propriétés acido-basiques des espèces réduites $SiMo_{12}$. A pH 5,2 (électrolyte : KCl), l'électroactivité du film Ppy-HPA est observée mais elle ne permet pas de distinguer les deux pics de réduction et les deux pics d'oxydation de l'HPA.

La Figure I.10b présente les voltammogrammes de l'électrode Au/Ppy-HPA/HM à différents pH. Quel que soit le pH, l'électroactivité du film Au/Ppy-HPA est observée malgré la configuration bicouche. Un déplacement des pics d'oxydoréduction vers les courants cathodiques de l'HPA lors de l'augmentation du pH est également observé. Ce décalage est dû à la diminution de l'acidité du film Ppy-HPA ce qui entraine une modification des propriétés acido-basiques des espèces réduites de l'HPA. Au final si le pH est acide, la réponse du Ppy/HPA est maximale, avec ou sans HM.

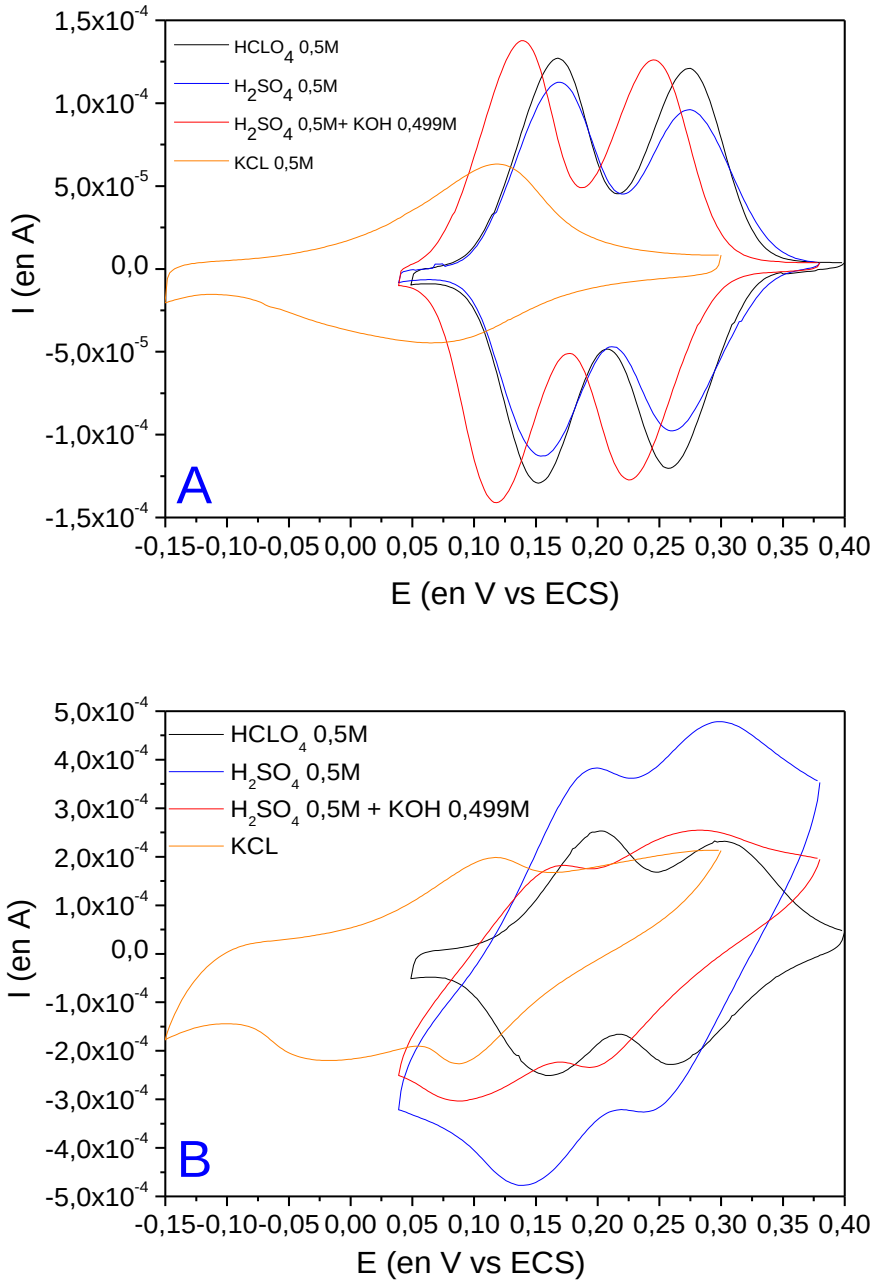


Figure I.10 : Voltammétrie cyclique d'un film a) Au/Ppy-HPA et d'un film b) Au/Ppy-HPA/HM à 20mV/s vs ECS à température ambiante.

Les mesures d'impédances électrochimiques ont été réalisées à température ambiante au maximum de chaque pic et pour chaque électrolyte utilisé (Tableau I-3). Cinq mesures successives ont été réalisées afin de vérifier la reproductibilité des mesures. Après l'ajustement des courbes expérimentales par le logiciel Simad, les coefficients de diffusion sont déterminés et sont présentés dans le Tableau I-3.

Electrolyte	pH	Potentiel (mV vs ECS)	D_{moyen} (cm^2/s)	Ecart-type
$HClO_4$	0,3	260	**$9{,}6.10^{-6}$**	$1{,}2.10^{-7}$
H_2SO_4	0,3	240	**$8{,}9.10^{-6}$**	$1{,}8.10^{-7}$
$HClO_4$+H_2SO_4	3	215	**$7{,}2.10^{-6}$**	$0{,}7.10^{-7}$
KCl	5,2	90	**$2{,}0.10^{-6}$**	$2{,}5.10^{-7}$

Tableau I-3 : Coefficient de diffusion (cm^2/s) selon les milieux de test et pour une structure bicouche.

Pour un pH compris entre 0,3 et 3 le coefficient de diffusion calculé est similaire quel que soit l'électrolyte utilisé. A pH 5,2 une légère diminution du coefficient de diffusion est observée. Cette modification s'explique par une modification de l'acidité du film de Ppy-HPA d'une part et par l'absence de proton dans l'électrolyte ce qui engendre une compensation des charges par l'insertion d'ions K^+ d'autre part. Cette étude démontre l'intérêt de cette méthode pour évaluer les coefficients de diffusion des protons dans une membrane hybride dans des conditions proche de fonctionnement d'une PEMFC.

b. Influence de l'épaisseur de la membrane

Les mesures effectuées précédemment ont été réalisées sur des membranes hybrides d'une épaisseur de l'ordre d'une trentaine de microns. Afin de démontrer que ce dispositif est indépendant de l'épaisseur de la membrane hybride, des mesures de SIE ont été réalisées sur un film composé d'une membrane hybride de 86 µm d'épaisseur. Les mesures de SIE ont été faites en utilisant l'acide perchlorique comme électrolyte à 0,5 M, à température ambiante et à 260 mV vs ECS. Dans ce cas un coefficient de diffusion de l'ordre de 6.10^{-6} cm^2/s est obtenu ce qui est en accord avec les coefficients de diffusion obtenus précédemment. Ce résultat démontre que les coefficients de diffusion estimés sont indépendants de l'épaisseur de la membrane hybride démontrant la validité du dispositif.

N.B : Dans une pile à combustible, on cherchera à minimiser l'épaisseur de cette membrane afin de diminuer la résistance ohmique de cette dernière et obtenir de meilleures performances.

c. Comparaison d'une membrane avec et sans additif

Dans le chapitre précédent, les mesures de conductivité transverse à 80°C ont révélé que les membranes synthétisées avec des additifs présentaient une conductivité supérieure par rapport aux membranes synthétisées sans additif à partir de 50% d'humidité relative. Afin de mieux comprendre l'impact de ces additifs notamment sur la diffusion de proton, des mesures de SIE ont été effectuées sur des membranes hybrides synthétisées sans additif. Après avoir vérifié la reproductibilité des mesures, le coefficient de diffusion a été estimé en ajustant les réponses expérimentales à l'aide du modèle théorique présenté auparavant. Ce coefficient de diffusion est de l'ordre de 10^{-7} cm^2/s à 270 mV vs ECS après avoir effectué 4 mesures successives (Figure I.11).

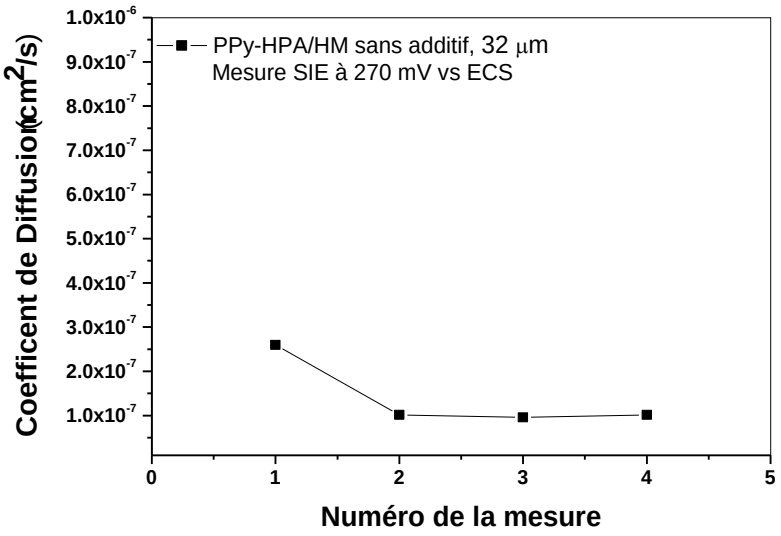


Figure I.11 : Coefficients de diffusion calculés pour une MH sans additif à 270mV/ECS.

Le coefficient de diffusion est plus grand dans le cas d'une membrane hybride avec additif que celles sans additif. Ce résultat atteste de l'importance des additifs dans la synthèse de membranes hybrides performantes par electrospinning. Par ailleurs, ces résultats sont en concordance avec les valeurs de conductivité mesurées à 80°C. En effet, les membranes synthétisées avec des additifs présentent des conductivités meilleures que les membranes sans additif pouvant, en partie, s'expliquer par un coefficient de diffusion plus élevé. Dans le chapitre 2, les résultats par diffusion de neutrons n'ont pas révélé de changement de nanostructure au niveau des interfaces en présence d'additif. Ces conductivités peuvent néanmoins s'expliquer par une chimie des interfaces différentes. En effet, les molécules de

PEO servent probablement de relai au transport du proton grâce à leurs fonctions hydroxyles et facilite donc le transport du proton aux interfaces. Une modification de la balance hydrophobe/hydrophile est obtenue ce qui est favorable à la conductivité protonique.

Cette étude met en évidence les relations qui existent entre la synthèse et les propriétés de transport. Les membranes les plus performantes sont celles qui sont synthétisées avec des additifs. La diffusion du proton dans ces membranes a été étudiée par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique avec un montage expérimental qui reproduit un environnement proche de celui vu dans une pile en fonctionnement, à l'exception de la température. Les résultats obtenus confirment que la diffusion du proton est plus rapide dans le cas des membranes hybrides contenant des additifs, ce qui est en accord avec les mesures de conductivité.

La SIE nous a ainsi permis de déterminer le coefficient macroscopique de diffusion transverse du proton pour des membranes réalisées par electrospinning à température ambiante. Cette diffusion est corrélée aux mouvements multi-échelles de l'eau dans ces membranes. Il est donc impératif de corréler les propriétés diffusives de l'eau et les échelles spatiales et temporelles accessibles par différentes techniques expérimentales. De plus, les propriétés de diffusion de l'eau dépendent fortement de la quantité d'eau contenue dans la membrane. Le choix s'est donc porté sur deux techniques complémentaires : la RMN à gradient de champ (PFG-NMR) et la diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS). Ces deux techniques sondent des gammes spatiales et temporelles diamétralement opposées : l'angström et la picoseconde pour le QENS, le micromètre et la milliseconde pour la RMN à gradient de champ. L'objectif de cette partie du travail sera de mesurer les paramètres de diffusion de l'eau et d'étudier leur dépendance en fonction des échelles spatiales et temporelles sondées, et de la teneur en eau.

Les études réalisées par RMN à gradient de champs et par diffusion quasi-élastique des neutrons ont été menées en collaboration avec le laboratoire Structure et Propriétés d'Architectures Moléculaires (SPrAM) du CEA de Grenoble.

II. LA RMN : RELAXATION ET DIFFUSION

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique classiquement utilisée pour l'identification des fonctions chimiques d'un matériau. Cet outil puissant, non destructif de l'échantillon et quantitatif permet également de caractériser la dynamique moléculaire d'un matériau. Les membranes synthétisées ont donc été caractérisées via la RMN du proton ^{1}H et du deutérium ^{2}H de l'eau afin de déterminer : *i)* la teneur en eau, *ii)* la dynamique locale de l'eau ainsi que *iii)* les propriétés de transport à « grande échelle » (échelle micrométrique). A cette fin, les propriétés des temps de relaxation T_1 et T_2 et les expériences sous gradient de champ magnétique ont été conduites sur des membranes hybrides élaborées par electrospinning et par coulée évaporation en fonction d'une humidité relative imposée (HR). Ces deux membranes de formulation identique, ne différent que par le procédé de mise en forme. Afin de comprendre l'impact des additifs sur le transport, une troisième membrane hybride élaborée par electrospinning mais sans additif sera également examinée.

Afin de pouvoir comparer les membranes entre elles, une mesure du nombre de molécules d'eau par fonction ionique acide définit par le paramètre λ, est alors indispensable. Il s'agit d'une estimation expérimentale de la capacité d'échange ionique (CEI). La CEI théorique suppose une accessibilité de toutes les fonctions $-SO_3H$ et une condensation totale de tous les précurseurs inorganiques ce qui ne reflète pas la réalité de notre système (cf Chapitre 2). De plus, la détermination de la CEI expérimentale repose sur un dosage acido-basique après un échange préalable des protons mobiles par un cation. Malgré de nombreux essais, des résultats non reproductibles ont démontré que cette technique ne pouvait s'appliquer à ce type de membrane. Ces résultats non reproductibles peuvent s'expliquer par un « piégeage » des fonctions SO_3H par la matrice empêchant une bonne accessibilité pour les échanges cationiques ou par une condensation incomplète des précurseurs inorganiques induisant des erreurs expérimentales. La mise en place d'une nouvelle méthode d'évaluation s'est alors avérée indispensable. Le choix s'est donc porté sur la détermination d'une relation par RMN entre le déplacement chimique de l'eau (CS^{29}) et le degré d'acidité de la membrane (λ). L'étalonnage CS-λ a été réalisé sur une membrane perfluorosulfonique de référence le

[29] Chemical shift

Nafion. Les paramètres RMN et le coefficient de diffusion de l'eau dans les membranes hybrides ont été mesurés et comparés à ceux de l'eau dans la membrane de référence.

Après un rappel (non exhaustif) du principe de la RMN et plus particulièrement de la RMN à gradient de champ, les résultats expérimentaux seront présentés.

1. Principe

La RMN est une technique spectroscopique fondée sur la transition entre les niveaux d'énergie associés aux moments de spin des noyaux. Seuls les noyaux possédant un moment magnétique, c'est-à-dire un spin nucléaire non nul, peuvent donner un signal par RMN. Si un système de spin est écarté de ses conditions d'équilibre thermodynamique, après l'arrêt de la perturbation le système retourne à son état d'équilibre initial. Ce retour n'est pas instantané mais se réalise pendant un temps fini, appelé temps de relaxation. Cette relaxation peut être décrite par deux composantes : i) la relaxation longitudinale caractérisée par un temps T_1 et une constante de vitesse R_1 et ii) la relaxation transverse caractérisée par un temps T_2 et une constante de vitesse R_2. La polarisation magnétique repose sur l'application d'un champ magnétique statique intense Ho qui permet d'orienter une partie des spins selon la direction du champ. Si Ho est homogène dans l'espace, la fréquence de résonance ν_o est alors directement proportionnelle au champ magnétique imposée Ho : $Ho=\omega_o/2\pi=\gamma Ho$, γ est le rapport gyromagnétique du noyau considéré et ω_o est appelée pulsation de Larmor. Cette grande homogénéité spatiale (mieux que 0,1 ppm sur 1 cm^3) est nécessaire à l'invariance du spectre sur le volume de l'échantillon.

La RMN sous gradient de champ magnétique permet d'introduire une dimension supplémentaire à la signification spectrale : la localisation dans l'espace de l'espèce résonnante [149][150]. Les gradients de champ sont à la base de l'acquisition des images en IRM. La mesure du coefficient d'auto-diffusion repose sur la mise en œuvre de deux impulsions de gradients de champ au cours d'une séquence de relaxation. La première établit une carte de la fréquence de résonance sur l'échantillon : la fréquence de résonance devient une fonction de la position $\nu o=\nu o(z)$. Un délai d'évolution fait suite à cette impulsion de gradient au cours duquel les molécules changent de position dans l'échantillon. A la fin de ce temps de diffusion est appliquée une seconde impulsion de gradient qui permet de mesurer l'écart de fréquence de résonance produit par le déplacement moléculaire : $\nu o(z_2, t_2)- \nu o(z_1, t_1)$. L'effet de ce déplacement sur le signal de résonance acquis juste après la seconde

impulsion de gradient permet de différencier le type de déplacement : un déplacement à vitesse constante génère une atténuation en G (si G est l'intensité du gradient), une atténuation en G^2 est la marque d'un processus diffusif brownien.

Les expériences ont été réalisées avec un spectromètre Bruker Avance 200. Les fréquences de résonance du proton et du deutérium sont respectivement 200,1 et 30,7 MHz. La sonde diffusion est une sonde Bruker Diff30 (30 Gauss/cm/A) alimentée par une alimentation Bruker GREAT (60 A). Les spectres de relaxation du deutérium ont été acquis avec une sonde large bande ^{1}H-XBB. La température de l'échantillon est régulée via un régulateur Bruker BVT3000 (+/- 0,1K). Le conditionnement en humidité de l'échantillon est assuré via le dispositif de régulation de température de la sonde. Le fluide caloporteur (ici l'azote) est contrôlé en humidité en mélangeant deux flux à débit réglable (Gas flow controller Bronkhorst), l'un à humidité relative 100%, l'autre étant le gaz sec. Le taux d'humidité relative du mélange injecté dans la sonde RMN est mesuré par un capteur HygroClip2 (Rotronic). Une gamme 0-99% est accessible. L'échantillon est conditionné dans un tube RMN de diamètre 5mm (hauteur d'échantillon 35 mm). La base du tube est coupée permettant au gaz humidifié de traverser l'échantillon. Afin de pallier les imperfections du montage « *Relative Humidité in situ* », un contrôle régulier du degré d'hydratation de l'échantillon est effectué par pesée.

La séquence gradient pulsé utilisée est l'écho stimulé (PFGSTE[1]) [167] représenté sur la Figure II.1. Les mesures du coefficient de diffusion sont réalisées en variant l'intensité du gradient sur une séquence de délai donnée. Selon les conditions de relaxation et de diffusivité, la longueur des impulsions de gradient varie de 1,5 ms à 2,5 ms avec des intensités de gradient entre 10 et 700 Gauss/cm. Le temps d'observation de la diffusion varie entre 9 et 15 ms. Dans ces conditions, les propriétés de relaxation (T_1 et T_2 relativement courts) n'ont pas permis de mesurer les coefficients de diffusion sur de long délais d'observation (~ 100ms).

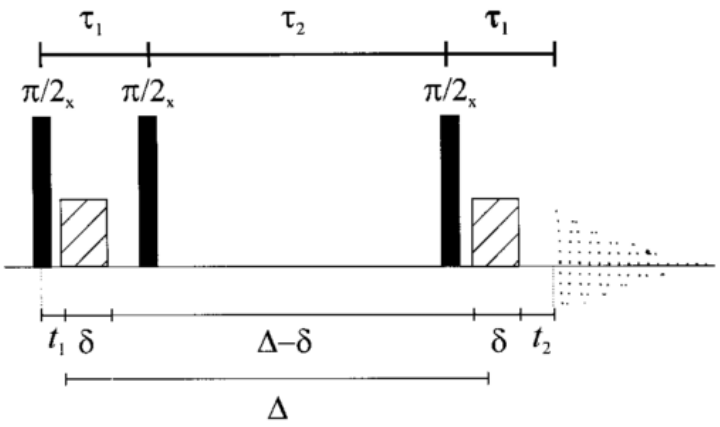


Figure II.1 : Représentation schématique de la séquence d'écho stimulé ou PFGSTE. Figure extraite de la référence [150].

2. Résultats et discussion

a. Propriétés des spectres ^{1}H de MH élaborées par coulée évaporation et par electrospinning

Les spectres RMN du ^{1}H d'une membrane hybride élaborée par coulée évaporation et par electrospinning sont présentés sur la Figure II.2. Le spectre du proton présente une série de pics. L'attribution de ces pics est effectuée à partir des données de la littérature [151]. Les membranes élaborées par coulée évaporation présentent des pics fins et séparés tandis qu'un élargissement de toutes les raies est observé pour les membranes élaborées par electrospinning. Ces différences traduisent des environnements chimiques du proton différents, vraisemblablement liées à des interfaces variables en fonction du procédé d'élaboration. Cet élargissement traduit un nombre d'interfaces polymère/silice hydratée plus importants dans le cas des MH élaborées par electrospinning. En effet, l'electrospinning permet de générer des fibres composées d'une succession de domaines de polymère et de silice fonctionnalisée. Le nombre d'interfaces polymère/silice est alors plus important dans une MH réalisée par electrospinning que lors de l'élaboration d'une membrane par coulée évaporation, engendrant ainsi un nombre d'effet de paroi plus important et donc un élargissement des raies.

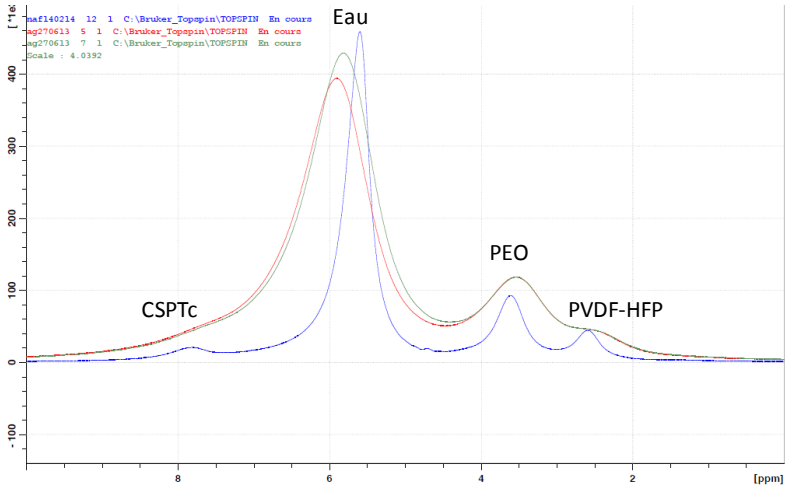


Figure II.2 : Spectre RMN du ^{1}H d'une Membrane Hybride élaborée par Electrospinning (en rouge avec c_{eau}=0,3g/g de MH et en vert avec c_{eau}=0,33g/g de MH) et par coulée élaboration (en bleu avec c_{eau}=0,32g/g de MH) à température ambiante. Les raies de résonance du PEO (3,55ppm) et du PVDF-HFP (2,60 ppm) sont utilisées comme calibration des déplacements chimiques.

La raie de l'eau se situe à 5,99 et 5,91 ppm pour la membrane réalisée par electrospinning contre 5,61 ppm pour celle réalisée par coulée évaporation pour des

concentrations équivalentes. Il y a donc un effet différent de la concentration macroscopique sur le déplacement chimique de l'eau. Le positionnement de la raie de l'eau varie en fonction de la concentration massique en eau.

b. Détermination de la teneur en eau grâce au déplacement chimique de la raie de l'eau

Une méthode de calibration permettant de mesurer la quantité d'eau dans la membrane par des mesures de RMN en fonction de l'humidité relative a été mise en place. Pour cela, le déplacement chimique du signal de l'eau a été étudié en fonction de l'humidité relative dans le cas d'un film de Nafion et des MH, deux matrices présentant la même fonction acide sulfonique. La Figure II.3A présente ainsi les spectres RMN ^{1}H de la molécule d'eau dans le Nafion 117 en fonction de l'humidité relative (HR). Lors de l'augmentation de HR, un déplacement du signal de l'eau de 8,6 ppm (à 6% HR) à 5,9 ppm (à 84% HR) est observé. Une diminution de la largeur à mi-hauteur ainsi que l'augmentation de l'intégrale du pic sont observés en fonction de l'HR. L'affinement du pic traduit une augmentation de la mobilité de l'eau dans le Nafion et l'augmentation de l'intégrale des pics résulte d'une quantité d'eau plus importante dans l'échantillon. Pour une HR nulle, le signal de l'eau est attendu à 11 ppm [152] tandis qu'à 100% d'HR le signal est à 5,2 ppm. La Figure II.3B représente la variation de déplacement chimique de la raie de l'eau en fonction de l'humidité relative pour deux types de géométrie pour le conditionnement de la membrane.

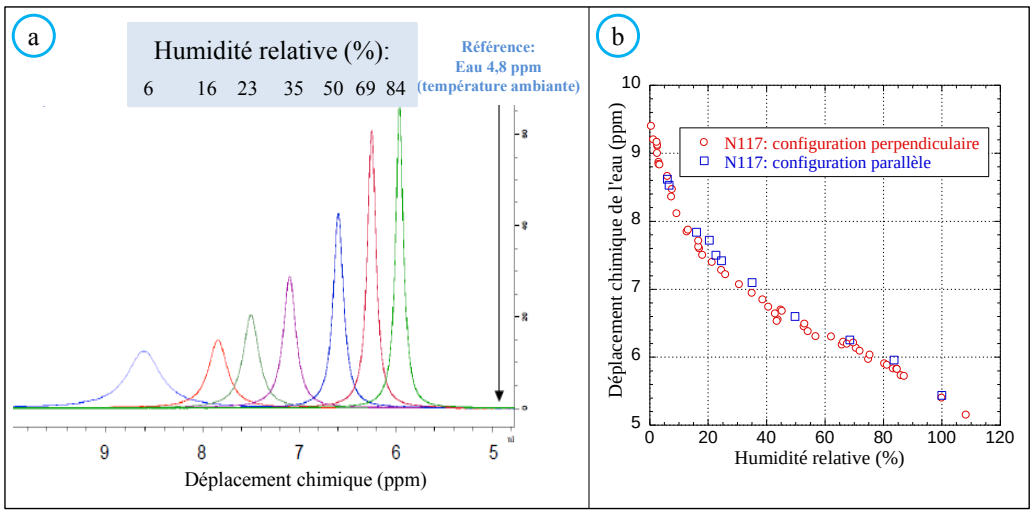


Figure II.3 : a) Spectre RMN ^{1}H du signal de l'eau dans le Nafion 117 à plusieurs pourcentages d'humidité relative. b) Variation du déplacement chimique de l'eau en fonction de l'humidité relative : pour deux échantillons de Nafion 117 : en rouge la surface de membrane est perpendiculaire au flux d'azote hydraté, en bleu la surface de la membrane est parallèle au flux et pour lequel la teneur a aussi été mesurée à partir de l'intégrale de la raie de l'eau.

Une représentation de la relation déplacement chimique en fonction du rapport molaire λ dans le Nafion est donnée Figure II.4B. Les valeurs de λ sont calculées d'après la relation λ=f(RH) mesurée par balance de sorption au SPrAM (Figure II.4A). Les résultats obtenus sont en cohérence avec ceux de la littérature [153].

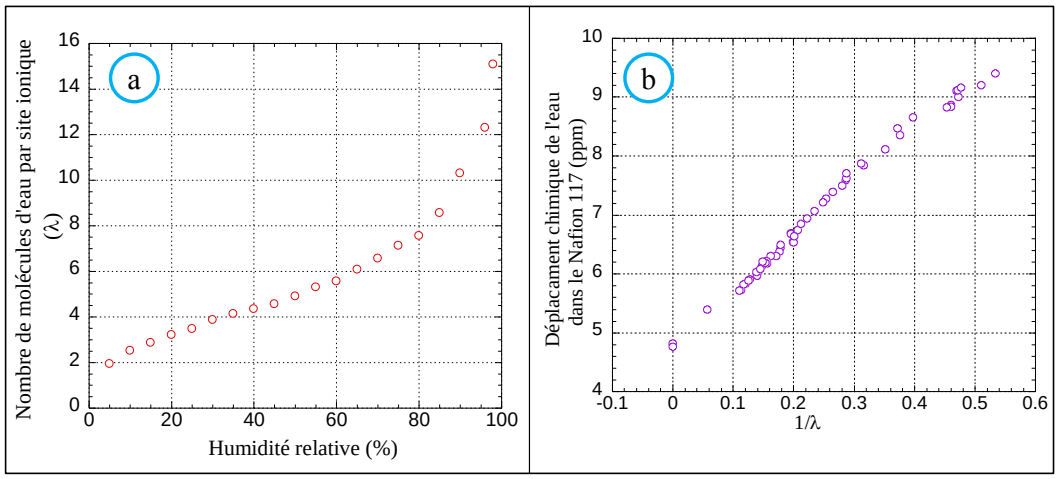


Figure II.4 a) Courbe de sorption du Nafion 117 mesurée par balance de sorption b) Relation entre le rapport molaire λ et le déplacement chimique.

Une variation linéaire du déplacement chimique (CS) en fonction de 1/λ est observée. Cette variation linéaire suggère une interprétation en terme d'échange moléculaire rapide entre un état « eau-dans-eau » (contribution (λ-1)/λ) et un état « eau-hydronium » (H_3O^+ - SO_3^-) de proportion 1/λ dans la solution. Il vient alors:

$$CS(\lambda) = CS(H_2O) + 1/\lambda\ (CS\ (H_3O^+ - SO_3^-) - CS(H_2O))$$

La variation s'écarte de la linéarité à faible taux d'hydratation marquant la limite du modèle d'échange simple considéré ici (Figure II.4b).

i. Test de validité de l'approche

La détermination du taux d'hydratation $\lambda_{mesuré}$ obtenu via le déplacement chimique RMN a été comparée, pour une membrane Nafion 117 à température ambiante, à celui obtenu directement à partir de la concentration en eau mesurée par pesée, $\lambda_{calculé}$. La Figure II.5 présente $\lambda_{calculé}$ en fonction de $\lambda_{mesuré}$. L'égalité des deux paramètres permet de valider l'approche de la détermination du rapport molaire λ par RMN à partir du déplacement chimique de la raie de l'eau.

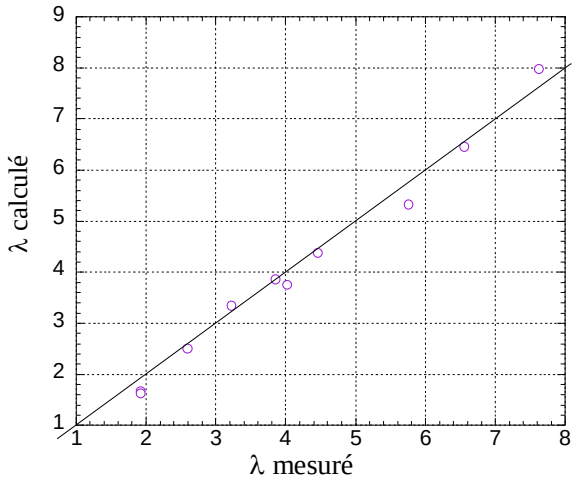


Figure II.5 : Validité de l'approche RMN de la détermination du rapport molaire λ via le déplacement chimique de la raie de l'eau : λ calculé en fonction du λ mesuré pour un film de Nafion 117 à température ambiante.

ii. Application aux membranes hybrides

Le déplacement chimique de la raie de l'eau dans les membranes hybrides a été mesuré en fonction du taux d'humidité relatif appliqué à l'échantillon dans la sonde RMN. Parallèlement, l'état d'hydratation de l'échantillon a été contrôlé par pesée. Les mesures sont réalisées à température ambiante (25°C). Le déplacement chimique de l'eau en fonction de la concentration macroscopique en eau est représenté Figure II.6. Cette concentration en eau est égale au rapport de la masse d'eau dans la membrane sur la masse totale de l'échantillon. Les membranes obtenues par electrospinning se distinguent des membranes obtenues par casting. D'après la relation établit précédemment λ=f(CS), il résulte que pour une concentration donnée en eau, la teneur locale en eau λ diffère entre les deux types de membrane. Par exemple, pour une concentration d'eau dans la membrane de 0,09 g d'eau / g de membrane, le déplacement chimique de l'eau pour une MHR par coulée évaporation est de 7,3 ppm tandis que pour une MHR par electrospinning ce déplacement est de 8,1 ppm. D'une manière générale, pour une même prise en masse d'eau, le déplacement chimique d'une MHR obtenue par electrospinning est supérieur à celui d'une membrane par coulée évaporation. De plus, une dispersion plus importante sur l'évaluation de la teneur en eau de la membrane obtenue par electrospinning est observée vis-à-vis des membranes par coulée évaporation. Cette difficulté peut s'expliquer par des interfaces organique/inorganique différentes entre une membrane obtenue par electrospinning et par coulée évaporation. En effet, dans une membrane par electrospinning, ces interfaces sont beaucoup plus entremêlées (cf chapitre 2).

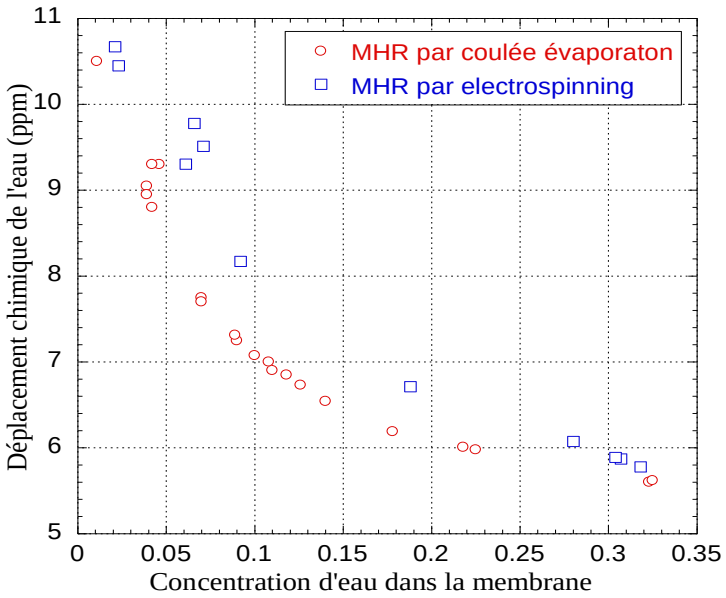


Figure II.6 : Déplacement chimique de la raie de l'eau dans une MHR par coulée évaporation (cercle rouge) et dans une MHR par electrospinning (carré bleu) en fonction de la concentration en eau dans la membrane. Cette concentration en eau correspond au rapport de la masse d'eau sur la masse totale de l'échantillon.

a. Détermination de la masse équivalente (M_{eq})

Les masses équivalentes des membranes élaborées par coulée évaporation et par electrospinning ont été déterminées à partir des mesures précédentes. La masse équivalente d'une MH M_{eq}, correspond à la masse de polymère et de composé inorganique par mole de site ionique. Pour cela, λ est représenté en fonction de la concentration d'eau dans la membrane, c. La concentration locale λ, c'est-à-dire le nombre de molécules d'eau par groupe sulfonique, a été déterminée via la relation établie entre le déplacement chimique et λ sur le Nafion. La masse équivalente, la concentration c d'eau et le rapport λ sont reliés par l'équation suivante en supposant une répartition homogène de l'eau sur l'ensemble de l'échantillon:

$$\lambda = \frac{M_{eq}}{18} * \frac{c}{(1-c)} \qquad \text{Eq. II-1}$$

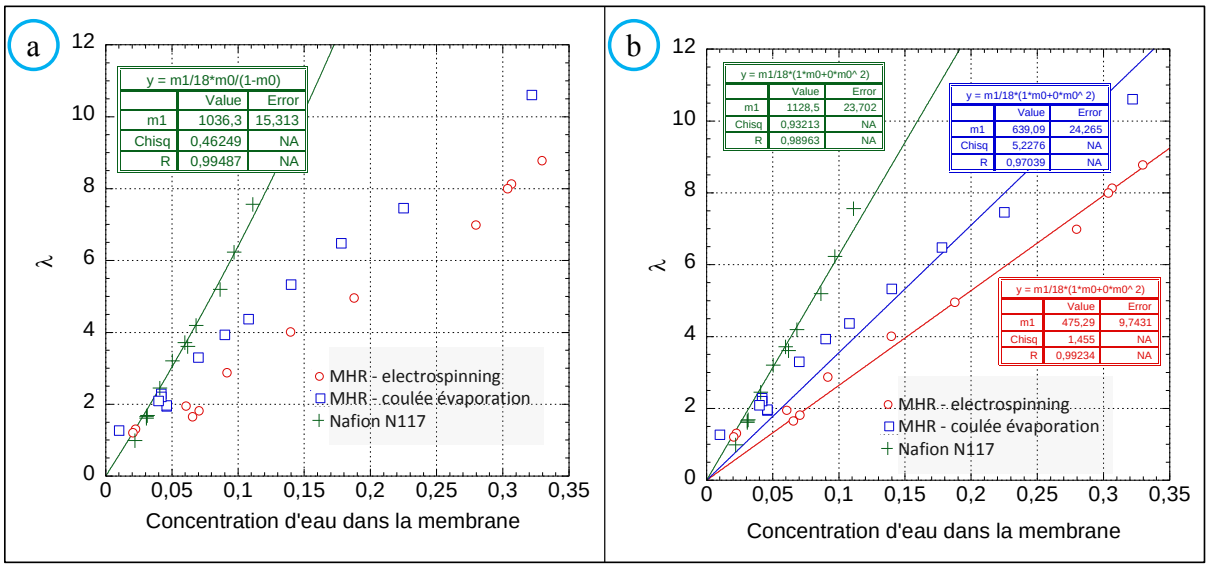


Figure II.7 : Variation de λ en fonction de la concentration d'eau dans la membrane pour 3 membranes : MHR par electrospinning (cercle rouge), MHR par coulée évaporation (carré bleu) et Nafion 117 (croix verte) a) le fit du Nafion a été réalisé par l'équation Eq. II-1 b) fit linéaire passant par zéro.

Une estimation de la masse équivalente des membranes est alors possible à partir de λ, de la concentration d'eau dans la membrane et de l'équation Eq. II-1. La courbe verte de la Figure II.7a représente le traitement appliqué au Nafion N117. Le « fit » à partir des données expérimentales et de l'équation Eq. II-1 permet de remonter à une masse équivalente de l'ordre de 1040 g/mol au lieu de 1100 g/mol. Cette méthode permet donc une estimation raisonnable de la masse équivalente du Nafion par RMN. Néanmoins, la courbure des données expérimentales des membranes hybrides n'est pas favorable à l'équation Eq. II-1. Cependant, une simple régression linéaire permet une estimation qualitative des masses équivalentes (Figure II.7b) pour une membrane élaborée par coulée évaporation une valeur de 640 g/mol a été obtenue tandis que pour une membrane « electrospinnée », la masse équivalente est de 475 g/mol. La masse équivalente d'une membrane élaborée par coulée évaporation est donc plus grande que celle d'une membrane obtenue par electrospinning. Une modification des processus de condensation résultant de la méthode d'élaboration peut expliquer cette différence. Lors de l'electrospinning et plus précisément lors de la formation de la fibre, une « perte » de précurseur peut être envisagée résultant d'une mauvaise co-condensation entre le TEOS et le CSPTC. De plus, le post-traitement thermique de la membrane (séchage de la membrane) peut également entrainer une perte des précurseurs dû à l'évaporation des molécules de CSPTC non condensé au réseau de silicium. Ces deux hypothèses ont été mises en évidence par RMN du ^{29}Si au cours du Chapitre 3.

b. Dynamique locale et transport à grande échelle de l'eau : confinement de la matrice

i. Confinement et Relaxations Magnétiques Nucléaires

Dans les matrices nanostructurées telles les matrices Nafion, la position du pic ionomère qui décrit dans les expériences SANS et SAXS la nanoséparation des phases hydrophobes hydrophiles, dépend du degré d'hydratation de la membrane. L'accroissement de la taille caractéristique de la zone hydrophile est linéaire en fonction de λ [84]. Une façon d'évaluer la contrainte de confinement exercée par la structure sur la molécule d'eau est de caractériser sa dynamique à l'échelle locale. Pour cela nous avons choisi de mesurer la vitesse de relaxation longitudinale (R_1) de l'aimantation deutérium de l'eau lourde dans les membranes. Les particularités de cette relaxation magnétique nucléaire est d'être *i)* pilotée par une interaction quasi-intramoléculaire et *ii)* peu affectée par la présence d'impuretés paramagnétiques électroniques dans l'échantillon. Le mouvement moléculaire caractérisé sera la rotation de la molécule d'eau. Les vitesses de relaxation $^2H_R_1$ et le temps de corrélation de rotation τ_{rot} sont reliés selon l'équation :

$$R_1 = HQ^2(I(\omega_o, \tau_{rot}) + 4\, I(2\omega_o, \tau_{rot})) \qquad \text{Eq. II-2}$$

HQ est la constante de couplage quadripolaire du deutérium dans la molécule d'eau, $HQ^2 \approx 1.10^{11} s^{-2}$. Les fonctions $I(\omega_o, \tau_{rot})$ sont des densités spectrales d'énergie, transformées de Fourier de la fonction d'autocorrélation de la rotation moléculaire. Si la corrélation orientationnelle de la molécule est décrite par $g(t)=\exp(-t/\tau_{rot})$, alors $I(\omega_o, \tau_{rot})=2\tau_{rot}/(1+\omega_o^2 \tau_{rot}^2)$. Ces densités spectrales sont plus particulièrement utilisées pour décrire les liquides simples. Pour ces systèmes, le produit $\omega_o \tau_{rot}$ est petit et la mesure de R_1 est une mesure directe de τ_{rot} : $10\tau_{rot} = 1.10^{-11} R_1$. Ainsi, pour l'eau deutérée la valeur de R_1 à température ambiante est de 0,45 s ce qui rend compte d'un temps de corrélation de rotation de 2 ps. La vitesse de relaxation transverse R_2 est donnée par :

$$R_2 = HQ^2(3\, I(0, \tau_{rot}) + 5\, I(\omega_o, \tau_{rot}) + 2\, I(2\omega_o, \tau_{rot})) \qquad \text{Eq. II-3}$$

Selon ce modèle, les conditions de rétrécissement extrêmes ($R_2 \approx R_1$; R_1 et R_2 indépendants de la fréquence de résonance ω_o) sont valides tant que $\omega_o \tau_{rot} \leq 0{,}1$. Pour des expériences faite à 30,7 MHz (ω_o=1.9310^8 rd/s) cette condition est vérifiée tant que $\tau_{rot} \leq 5.2\ 10^{-10}$ soit $R_1 \leq 520\ s^{-1}$.

La Figure II.8 présente la variation de la vitesse de relaxation longitudinale ^{2}H-R_1 en fonction de $1/\lambda$ ce qui permet de caractériser le nano confinement des molécules d'eau à l'échelle moléculaire. Lorsque le degré de confinement augmente, la vitesse de relaxation croit de manière continue à partir de l'état non contraint (l'eau liquide standard, λ infini). Pour la membrane Nafion, $1/\lambda$=0,15 correspond à une épaisseur de la phase hydrophile d'environ trois molécules d'eau, la vitesse de relaxation y est cinq fois celle de l'eau lourde libre, soit τ_{rot} à λ=7 de l'ordre de 10 ps. Une variation linéaire entre log(R_1) et $1/\lambda$ est observée pour les MH comme pour le Nafion. Sur le domaine de concentration observé, les vitesses de relaxation longitudinale de l'eau lourde dans les MH sont supérieures à celles mesurées dans les Nafion et Aquivion[30]. En conséquence, le temps de corrélation rotationnel caractéristique τ_{rot} est donc plus long pour l'eau des MH, ce qui traduit un mouvement rotationnel des molécules d'eau plus lent dans les MH que dans le Nafion. En supposant une interaction eau-matrice équivalente dans les deux systèmes, le ralentissement de la dynamique rotationnelle de l'eau indiqueraient un système plus confinés dans les MH. Cependant les expériences de diffusion de neutrons et de rayons X n'ont pas révélé de variation significative du pic ionomère. Une autre hypothèse est l'interaction des molécules d'eau avec les fonctions -OH, présentent à la surface de la silice, révélée par RMN du ^{29}Si, entrainant un ralentissement de ces molécules d'eau.

[30] l'Aquivion est un nafion qui a une chaine pendante plus courte et de Meq plus faible 750 g/mol.

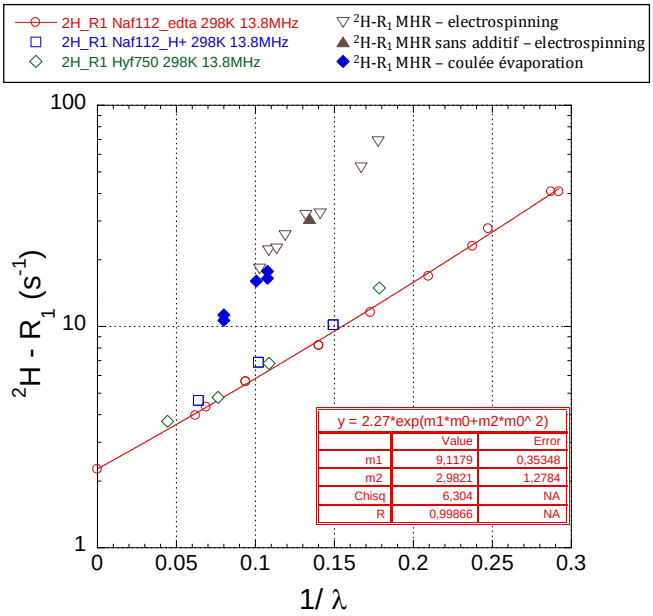


Figure II.8 : Variation des vitesses de relaxation en fonction de 1/λ (taux de confinement croissant) pour 3 MH : MHR, MHR sans additif obtenue par electrospinning et MHR obtenue par coulée évaporation. 1/λ=0 correspond à l'eau libre. Les mesures sont faites à température ambiante. La fréquence de résonance est de 30,7 MHz. Les vitesses de relaxations sont mesurées via la séquence standard d'inversion-récupération.

Pour évaluer l'origine des vitesses de relaxation R_1 élevées dans les membranes hybrides, il convient de comparer les propriétés des vitesses de relaxation transverse et longitudinale. Dans la Figure II.9, nous avons représenté les variations respectives de R_1 et R_2 pour les trois types de membrane hybrides étudiées. Bien que les vitesses de relaxation R_1 soient bien inférieures à la limite 500 s^{-1}, les vitesses de relaxation R_1 et R_2 ne vérifient pas la condition de rétrécissement extrême $R_1 \approx R_2$ prévue par le modèle d'une perte exponentielle de corrélation orientationnelle. Il apparait clairement que la vitesse de relaxation transverse est bien supérieure à la vitesse de relaxation longitudinale. Le modèle dynamique réduisant l'effet de confinement à un simple ralentissement de la diffusion rotationnel ne s'applique pas pour l'eau dans les membranes hybrides. Un mode de ralentissement supplémentaire comprenant un mécanisme d'adsorption temporaire de l'eau aux interfaces des phases hydrophiles doit être envisagé. Prenant en compte l'ordre de grandeur qui sépare les valeurs des vitesses de relaxation R_1 et R_2 il vient que le premier terme générique $I(0, \tau)$ de R_2 est prépondérant dans l'expression de la valeur de R_2 :

$$R_2 \cong 3\, HQ^2 .\, I(0) \qquad \text{Eq. II-4}$$

où I(0) est homogène à un temps rendant compte de la composante la plus lente de la dynamique de la molécule d'eau. Ce temps caractérise le ralentissement global de la molécule d'eau. Pour λ=7, (1/λ=0,15), la vitesse de relaxation R_2 dans les membranes hybrides est de 400 s^{-1} ce qui correspond à un temps caractéristique de l'ordre de 10^{-9} s. Ce temps est largement supérieur à celui mesuré pour l'eau à la même concentration que dans le Nafion, soit τ_{rot} à λ=7 de l'ordre de 10 ps. La prise en compte d'un mécanisme spécifique d'adsorption eau/matrice n'avait pas été nécessaire pour interpréter les propriétés de relaxation de l'eau dans les membranes Nafion[86]. Ce ralentissement peut donc s'expliquer par une adsorption des molécules d'eau sur la matrice de silice dû la présence de fonction hydroxyles. En effet, la matrice de Nafion est plus hydrophobe que dans le cas de la silice.

De manière générale, les membranes élaborées par coulée évaporation présentent des vitesses de relaxation R_1 comparable et une vitesse de relaxation R_2 supérieure aux membranes élaborée par electrospinning. La présence ou non d'additif ne modifie pas les temps de relaxation R_1 et R_2. Les différences observées entre une MHR par electrospinning et par coulée évaporation peuvent s'expliquer par des interfaces hydrophiles/hydrophobes différentes. Alors que dans les membranes obtenues par coulée évaporation présentent une ségrégation de phase de l'ordre de plusieurs microns, les membranes obtenues par electrospinning sont constituées d'une alternance de domaine hydrophobe/hydrophile plus importante ce qui engendre des vitesses de relaxation plus petites et donc des temps de relaxation plus ralentis par rapport aux membranes obtenues par coulée évaporation.

Remarque : Les expressions analytiques des densités spectrales d'énergie associées aux relaxations R_1 et R_2 n'ont pas été identifiées dans ce travail, les propriétés de relaxation en fonction de l'intensité du champ magnétique (relaxométrie) devront être déterminées à cet effet.

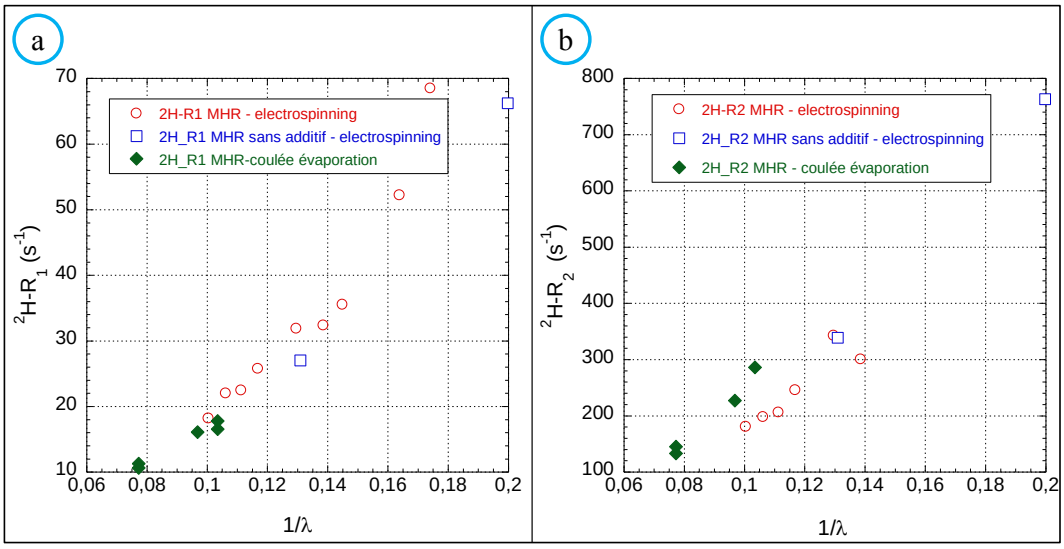


Figure II.9 : a) Evolution de la vitesse de relaxation R_1 déterminé à partir de la RMN du 2H en fonction de 1/λ et b) évolution de la vitesse de relaxation R1 déterminé à partir de la RMN du 2H en fonction de 1/λ pour les trois membranes étudiées : MHR (cercle rouge), MHR sans additif (carré bleu) obtenue par electrospinning et MHR obtenue par coulée évaporation (losange vert).

L'énergie d'activation apparente associée à la dynamique de l'eau dans une membrane perfluorosulfonique telle que le Nafion n'est que faiblement supérieure à celle de l'eau libre et dépend peu de λ tant que $\lambda \geq 3$ - 4 [154]. Entre 20°C et 80°C on trouve pour l'eau dans le Nafion une énergie d'activation E_a variant de 23 à 20,5 kJ/mol si λ varie de 5 à 16, l'eau libre étant à 17 kJ/mol. Les variations en température des vitesses de relaxation de l'eau dans deux membranes hybrides à λ= 6,3 et 7,8 sont représentées Figure II.10. Les deux types de relaxation n'ont pas les mêmes dépendances en température. Les propriétés dynamiques locales de l'eau n'impactent pas de la même façon les relaxations R_1 et R_2. La nature multi-mode de la dynamique de l'eau dans ces membranes est confirmée. La vitesse de relaxation longitudinale dépend d'avantage de la température avec une dépendance en température traduisant une énergie d'activation de 23,4+/-1,3 kJ/mol et 21+/-0,6 kJ/mol à λ=6,3 et 7,8 respectivement – cette évaluation suppose que les R_1 mesurés soient faiblement dépendants de la fréquence de résonance. Ce type de dépendance en température est très proche de celle observée pour l'eau dans le Nafion. Le mécanisme impactant majoritairement la vitesse de relaxation R_2 (adsorption temporaire) suit une dépendance en température à plus faible énergie d'activation, de l'ordre de 13+/-0,5 kJ/mole.

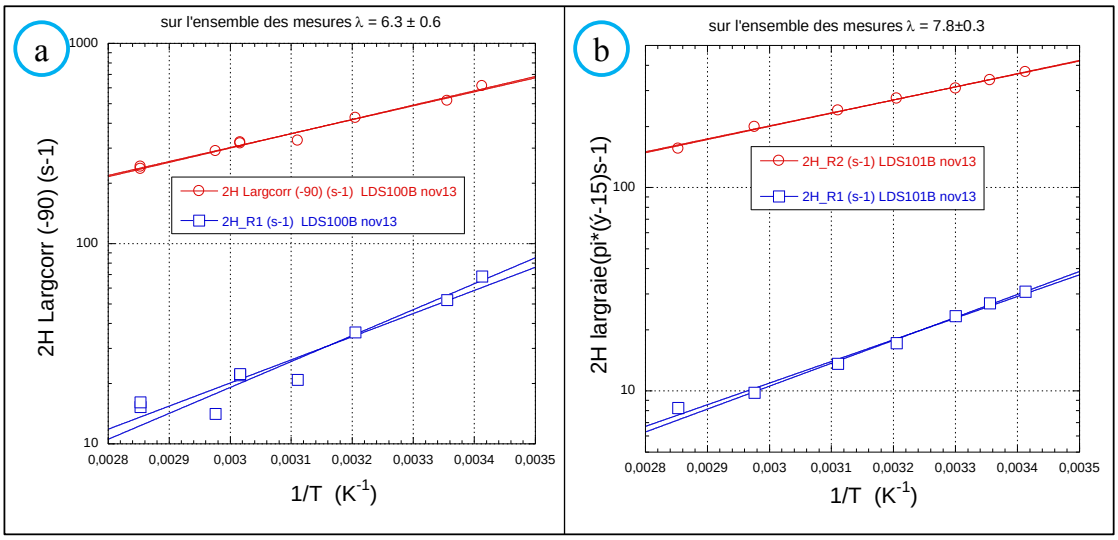


Figure II.10 : Evolution des vitesses de relaxation R_2 (en rouge) et R_1(en bleu) de la raie du deutérium en fonction de la température : A) membrane electrospinnée avec additifs avec λ=6,3±0,6 b) membrane electrospinnée sans additifs avec λ=7,8±0,3.

3. Self diffusion (ou auto-diffusion) à l'échelle micronique : connectivité de la matrice

La Figure II.11 présente le coefficient d'auto-diffusion de l'eau à l'échelle micronique en fonction de λ. Le coefficient d'autodiffusion de l'eau des MH est équivalent au coefficient d'autodiffusion de l'eau dans le Nafion malgré un ralentissement des mouvements rotationnels des molécules d'eau soulignés par l'analyse des R_1 et des R_2.

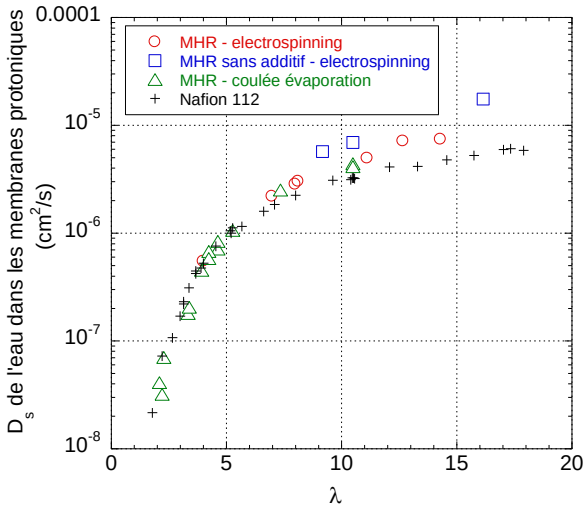


Figure II.11 : Coefficient d'autodiffusion de l'eau à température ambiante en fonction de λ pour une MHR obtenue par electrospinning, par coulée évaporation et d'une MHR sans additif obtenue par electrospinning. Le coefficient d'autodiffusion de l'eau du Nafion 112 est donné à titre indicatif à 25°C.

Les propriétés de relaxation révèlent que les membranes élaborées par electrospinning présentent localement un nano-confinement des molécules d'eau plus important que dans le Nafion. Ce nano-confinement engendre un ralentissement local du mouvement rotationnel des molécules d'eau. Cependant, ce confinement n'entrave pas la diffusion de l'eau à l'échelle micronique. En effet, des coefficients d'autodiffusion similaire/comparable au Nafion ont été retrouvés à l'échelle micronique. Ainsi un ralentissement des molécules d'eau à l'échelle du nanomètre n'est pas gênant à condition que le transport longue-distance soit assuré.

Afin de mieux comprendre ce ralentissement des molécules d'eau à l'échelle nanométrique, des mesures de diffusion quasi-élastique des neutrons ont été réalisées sur une MHR à différents taux d'humidité (sec, 50% et 90%). Cette technique permet d'étudier les mouvements de la molécule d'eau à l'échelle de l'angström et de la picoseconde. Une introduction et une description de la technique sera effectuée avant la présentation des résultats expérimentaux.

III. LA DIFFUSION QUASI-ELASTIQUE DES NEUTRONS : QENS

1. Intérêt de la diffusion QENS pour l'étude de la dynamique du proton et de l'eau dans les membranes hybrides

La diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS) est une technique spectroscopique permettant d'étudier la dynamique moléculaire des ions et des molécules dans un matériau. En effet, la longueur d'onde incidente des neutrons (quelques Angstrom) est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques en milieu condensé. De plus, l'énergie des neutrons (quelques meV) est comparable aux énergies mises en jeu dans les mouvements de diffusion ou de relaxation moléculaire. La technique QENS est particulièrement adaptée pour l'étude de la dynamique des protons et de l'eau dans des matrices polymères fluorés puisque l'atome d'hydrogène (ou le proton H^+) est un diffuseur incohérent naturel dont la section efficace de diffusion est un ordre de grandeur supérieur à la section efficace de tous les autres atomes (cohérente ou incohérente).

	H	C	O	F	Si	F	Cl
Section efficace cohérente (barn)	1,70	5,55	4,23	4,02	2,16	1,02	11,53
Section efficace incohérente (barn)	79,91	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	5,20

Tableau III-1 : Section efficace cohérente et incohérente des éléments constitutifs de la MHR.

Le QENS est une technique basée sur la mesure du moment et de l'énergie des neutrons diffusés par les noyaux atomiques des molécules constituant l'échantillon [155][156]. La gamme spatiale et temporelle analysée est comprise entre l'angström et le nanomètre et entre la picoseconde et la nanoseconde. Une description succincte du principe de la technique sera donnée dans ce chapitre pour permettre la compréhension des résultats.

2. Principe de la diffusion quasi-élastique des neutrons

Une expérience de diffusion quasi-élastique des neutrons consiste à irradier l'échantillon étudié par un faisceau monochromatique de neutrons. Les neutrons diffusés sont

ensuite collectés sur plusieurs détecteurs situés à différents angles. L'interaction des neutrons avec le matériau engendre une éventuelle modification du moment et de l'énergie des neutrons. Le transfert de moment, appelé également vecteur de diffusion est alors noté $\vec{Q} = \overrightarrow{k_f} - \overrightarrow{k_i}$ et le transfert d'énergie est défini par $\hbar\omega = E_i - E_f$ avec E_i , $\vec{k}_i$ l'énergie et le vecteur d'onde initiale et E_f , $\vec{k}_f$ l'énergie et le vecteur d'onde final des neutrons.

Au cours d'une expérience de QENS, la grandeur mesurée est notée :

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\omega\partial\Omega} = N\frac{k_f}{k_i}\sigma S(Q,\omega) \qquad \text{Eq. III-1}$$

avec $\partial\Omega$: l'angle solide dans lequel les neutrons sont diffusés, N le nombre de diffuseurs, σ la section efficace totale de diffusion et $S(Q,\omega)$ le facteur de structure dynamique (grandeur qui contient toute l'information sur la dynamique des atomes dans l'échantillon).

Un spectre expérimental de diffusion QENS est la convolution de la fonction de résolution Re(Q, ω) et de la fonction de diffusion théorique de l'échantillon :

$$S_{exp}(Q, \omega) = S_{th}(Q, \omega) * Re(Q, \omega) \qquad \text{Eq. III-2}$$

Un spectre quasi-élastique typique est représenté sur la Figure III.1 à un vecteur Q donné. Il est composé de deux parties : un pic élastique centré sur hω=0, et un élargissement quasi-élastique. Le *pic élastique* correspond aux neutrons diffusés sans transfert d'énergie avec les atomes de l'échantillon. Il quantifie donc le nombre d'atomes « immobiles » à l'échelle de la mesure, c'est-à-dire la réponse structurale de l'échantillon où les composantes ayant une dynamique trop lente, ne peuvent être détectées (lorsque le temps de relaxation du mouvement moléculaire est supérieur à la résolution temporelle). Le signal quasi-élastique situé de part et d'autre du pic élastique correspond à un faible transfert d'énergie (inferieur à quelques meV). Il est dû aux neutrons ayant perdu ou gagné de l'énergie après interaction avec les atomes mobiles de l'échantillon. Ce signal contient l'information sur la dynamique locale et traduit l'existence de processus dynamiques. Les mécanismes de diffusion moléculaire peuvent être identifiés en étudiant la dépendance en Q de la largeur et de l'intensité de ce signal.

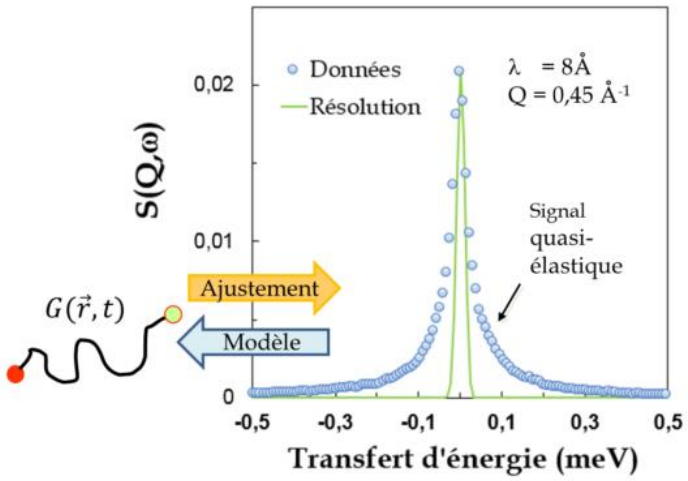


Figure III.1 : Spectre de diffusion quasi-élastique typique d'une membrane perfluorée hydratée, obtenu a Q = 0,45 Å^{-1} sur le spectromètre à temps de vol IN5. La courbe verte correspond à la résolution expérimentale de l'appareil et de part et d'autre, le signal quasi-élastique. Figure extraite d'après la référence [84].

La fonction de diffusion totale S(Q, ω) s'écrit ainsi de manière générale:

$$S_{tot}(Q, \omega) = S(Q, \omega=0) + S_{dynamique}(Q, \omega) \qquad \text{Eq. III-3}$$

Dans le cas d'un processus simple (par exemple un seul type de mouvements), la composante $S_{dynamique}(Q, \omega)$ est approximée par une fonction Lorentzienne. Sa demi-largeur à mi-hauteur (HWHM[31]) est notée Γ et est inversement proportionnelle au temps caractéristique τ de la dynamique observée. Ainsi, plus le signal quasi-élastique est large plus les mouvements sont rapides. Dans le cas de systèmes complexes où plusieurs types de mouvements ayant des temps caractéristiques différents peuvent coexister, l'utilisation de plusieurs Lorentziennes peut s'avérer nécessaire.

Lors d'une expérience de diffusion de neutrons la fonction mesurée correspond à la double transformée de Fourier de la fonction de corrélation totale G($\vec{r}$,t) (probabilité de trouver une particule à la position $\vec{r}$ et au temps t):

$$S_{exp}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int G(\vec{r}, t) e^{i(\vec{Q}\vec{r} - \omega t)} d\vec{r} dt \qquad \text{Eq. III-4}$$

[31] Half Width at Half Maximun

Afin de connaitre le mouvement du proton et/ou de l'eau dans l'espace réel de l'échantillon, il est nécessaire d'effectuer un ajustement des données expérimentales avec une fonction modèle théorique. Tout d'abord, l'hypothèse d'un modèle de diffusion est impératif afin d'expliciter la forme de la fonction $G(\vec{r},t)$. Ensuite, la fonction théorique $S_{th}(Q,\omega)$ correspondante est calculée et convoluée avec la résolution expérimentale. Enfin, une comparaison avec la fonction mesurée $S_{exp}(Q,\omega)$ est effectuée (procédure d'ajustement).

Chaque atome est caractérisé par une section efficace de diffusion cohérente et incohérente (Tableau III-1). L'intensité diffusée s'écrit ainsi :

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\omega\partial\Omega} = \left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial\omega\partial\Omega}\right)_{incoh} + \left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial\omega\partial\Omega}\right)_{coh} \qquad \text{Eq. III-5}$$

La fonction de corrélation de paires peut également se scinder en deux termes : i) la corrélation temporelle et spatiale d'un atome donné (terme de « *self-correlation* », $G_s(\vec{r},t)$) ou ii) de deux atomes distincts (terme de « *distinct correlation* », $G_d(\vec{r},t)$) :

$$G(\vec{r},t) = G_s(\vec{r},t) + G_d(\vec{r},t) \qquad \text{Eq. III-6}$$

$S(Q,\omega)_{incoh}$ est la double transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation $G_s(\vec{r},t)$ et $S(Q,\omega)_{coh}$ est la double transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paire $G_d(\vec{r},t)$.

La diffusion cohérente (incohérente) permet de caractériser les mouvements moléculaires collectifs (individuels). Dans le cas des matériaux hydrogénés, la diffusion est essentiellement incohérente et on peut ainsi mesurer la dynamique individuelle des protons

3. Modèles existants pour étudier la dynamique de l'eau libre et confinée dans un materiau

En plus des informations relatives à la dynamique moleculaire des ions ou molécules dans un matériau, la diffusion quasi-elastique permet de distinguer l'état de confinement d'un fluide. Deux états sont possible : a) la dynamique libre (le fluide n'est pas confiné) b) une mobilité restreinte dûe au confinement du fluide.

a. Dynamique de l'eau libre : le mécanisme translationnel et rotationnel

La dynamique de l'eau libre est un processus complexe basé sur la réorientation et la diffusion des molécules d'eau dans le réseau dense de liaisons hydrogène. Le spectre QENS de l'eau liquide libre mesuré par Teixeira *et al.* a été analysé à l'aide de deux composantes quasi-élastiques [157] , en supposant un découplage des mouvements rotationnels et de la diffusion **translationnelle** du centre de masse. Ce modèle considère que les molécules d'eau se réorientent de manière indépendante et exclut les processus coopératifs. Le mécanisme rotationnel, qui correspond à la rotation de la molécule d'eau autour de son axe, peut être décrit par le modèle de Sears [158], tandis que la diffusion en masse est un processus Fickien caractérisé par un coefficient de diffusion D et un temps caractéristique élémentaire τ (modèle de jump diffusion). La largeur G de la composante Lorentzienne associée à la diffusion translationnelle varie en DQ^2 à petits Q (loi de diffusion en milieu infini). A grands Q, une déviation à la loi de Fick est observée (granularité du milieu), avec une limite asymptotique G>1/t.

b. Dynamique de l'eau confinée

Lors du confinement des molécules d'eau, le comportement dynamique de ces molécules est fortement affecté. Les mouvements de rotation ou de translation sont « gênés » par l'existence d'une interface, qui impose une contrainte géométrique et/ou porte des fonctions chimiques interagissant avec l'eau. Le facteur de structure dynamique $S_{dynamique}(Q,\omega)$ est fortement affecté à cause de la diffusion de l'eau dans des volumes restreints. Les modèles classiques (diffusion Fickienne ou rotations libres) ne sont plus applicables. Un modèle de diffusion moléculaire adapté à la situation du confinement doit être élaboré pour exploiter les résultats expérimentaux. La fonction $S_{dynamique}(Q,\omega)$ a ainsi été calculée pour différentes géometries de confinement : diffusion sur un segment [159], sur un cercle [160], sur un cylindre [161], sur une sphère [162]. Des informations sur la géometrie de la matrice hôte sont accessibles à partir des variations relatives des intégrales quasi-élastique et élastique. Le facteur de structure incohérent élastique (EISF) permet de quantifier la géométrie du confinement, il correspond à la portion d'espace accessible à l'atome ou à la molécule dont la dynamique est étudiée [163].

Les modèles de confinement classiques existants et largement utilisés ne sont pas adaptés à la description de l'eau confinée dans une membrane ionomère. Dans le Nafion, par

exemple, l'eau forme un réseau tri-dimensionnel confiné par la matrice polymère dans une géometrie irregulière à forme molle (non sphérique). En 2006, un nouveau modèle : le « *Modele Gaussien de diffusion translationnelle localisée* » appropié à ce type de dynamique complexe a été developpé au laboratoire PCI[32] [164]. Il est basé sur une statistique gaussienne : le déplacement du proton est considéré comme une variable aléatoire gaussienne de variance σ. La diffusion translationnelle est confinée dans une gouttelette d'eau de taille 2σ (Figure III.2a). Ce modèle permet le calcul de trois parametres: σ, D_{loc} (coefficient de diffusion locale) et τ_{mi} (temps élementaire associé).

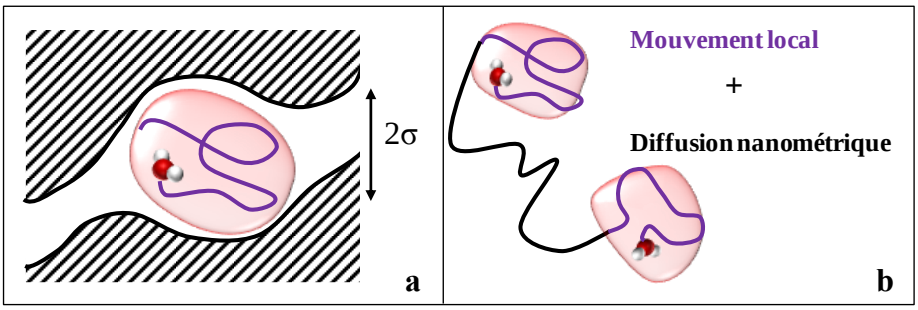


Figure III.2 : Représentation du a) modèle gaussien et du b) modèle gaussien généralisé.

Une généralisation de ce modèle, nommé le *modèle gaussien généralisé*, prend en compte l'existence d'une éventuelle diffusion à plus longue distance (de l'ordre du nanomètre) en incluant un mécanisme de diffusion Fickien standard entre deux gouttelettes de confinement (Figure III.2b).

4. Partie expérimentale et résultats

Les expériences de diffusion quasi-élastique des neutrons ont été réalisées en collaboration avec Lyonnard S., Garcin J., et Maréchal M. à l'Institut Laue Langevin sur le spectromètre à temps de vol (ToF) IN5, avec une longueur d'onde incidente du faisceau de neutrons de 8 Å. La résolution spectrale est alors de 20 µeV et la gamme de Q accessible comprise entre 0,2 $Å^{-1}$ et 1,3 $Å^{-1}$. Les temps caractéristiques sondés sont ainsi situés entre 0,1 et 50 ps, échelle de temps classique pour observer la diffusion confinée des protons.

La membrane hybride de référence a été étudiée dans trois conditions d'hydratation : membrane sèche, membranes équilibrées à 50% et 90% d'HR. Il est important de noter qu'une membrane dite sèche contiendra toujours une faible portion d'eau résiduelle. Le Tableau III-2 récapitule les caractéristiques des échantillons étudiés.

[32] Polymères Conducteurs Ioniques

Echantillon	Prise en masse d'eau (en g d'eau / g de MH sèche)	λ
Membrane sèche	0	0
50% HR	0,11	2,4
90% HR	0,36	6.4

Tableau III-2 : Caractéristique de sorption des 3 échantillons étudiés.

Les données QENS ont été traitées et analysées en utilisant le programme LAMP développé à l'ILL[33]. Les paramètres de la mesure sont la position de chaque détecteur (en angle) et le temps de vol, i.e. le temps de parcours de chaque neutron depuis l'échantillon jusqu'au détecteur considéré. Le traitement des données requiert plusieurs étapes : i) **Soustraction de la cellule vide**, un récipient en aluminium a été utilisé comme porte-échantillon, le signal issu de la cellule doit donc être soustrait des données brutes en tenant compte de la transmission des membranes ii) **Correction de l'efficacité du détecteur** ; les détecteurs n'étant pas idéaux, leur efficacité n'est pas strictement égale à 1. Ainsi, un échantillon purement élastique composé de vanadium est utilisé. Pour chaque échantillon, l'intensité mesurée dans chaque détecteur est alors divisée par l'intensité du vanadium pour tenir compte des variations d'efficacité de détection iii) **Corrections d'auto-absorption** spécifiques à l'instrument et à chaque échantillon, iv) **Transformation de l'angle de mesure en vecteur Q**, et du temps de vol en énergie transférée (**obtention de S(Q,ω)**) .

La correction d'auto-absorption nécessite la quantification de la masse moléculaire du matériau étudié, ainsi que des sections efficaces de diffusion et d'absorption totale Les sections efficaces ont été calculées pour les trois échantillons en utilisant la composition chimique de l'échantillon et le Tableau III-1.

Les valeurs des sections efficaces cohérente et incohérente, ainsi que les sections efficaces totales d'absorption, sont résumées dans le Tableau III-3 pour 100 g de membrane sèche:

[33] Institut Laue-Langevin

	RH 0%	RH 50%	RH 90%
Section efficace cohérente (barn)	38	43	53
Section efficace incohérente (barn)	338	436	649
Section efficace totale d'absorption (barn)	14.7	15.1	16

Tableau III-3 : Sections efficaces cohérente, incohérente et d'absorption des 3 échantillons pour 100 g de membrane sèche.

On remarque que la diffusion incohérente dans les membranes est toujours au moins un ordre de grandeur plus importante que la diffusion cohérente.

a. Le facteur de structure S(Q)

Avant de procéder à l'analyse dynamique, il est important de contrôler la forme du facteur de structure, S(Q), qui est obtenu par intégration des spectres sur toute la gamme en énergie, et en particulier l'éventuelle présence de pics cohérents dus à une structuration du matériau aux échelles spatiales considérées (sur la gamme de Q accessible). La Figure III.3 représente le facteur de structure S(Q) normalisé pour les 3 échantillons étudiés (membrane sèche, hydratées à 50 et 90%), obtenu par intégration des spectres S(Q,ω) sur toute la gamme en énergie. Globalement, S(Q) présente un signal pratiquement plat, dont l'intensité augmente avec l'hydratation. Le niveau mesuré à grands Q provient essentiellement de la diffusion incohérente des protons, et on vérifie bien qu'il est proportionnel à l'hydratation des membranes. A faibles Q, un pic apparait autour de 0,25 $Å^{-1}$ pour les membranes à 50 et 90% Il correspond au pic ionomère, mesuré à Q = 0,27 $Å^{-1}$ sur les spectres de diffusion des rayons X aux petits angles. Il est très mal défini ici car la résolution en Q est médiocre, et ne s'avère pas trop gênant pour l'analyse de la composante quasi-élastique car son intensité reste modérée.

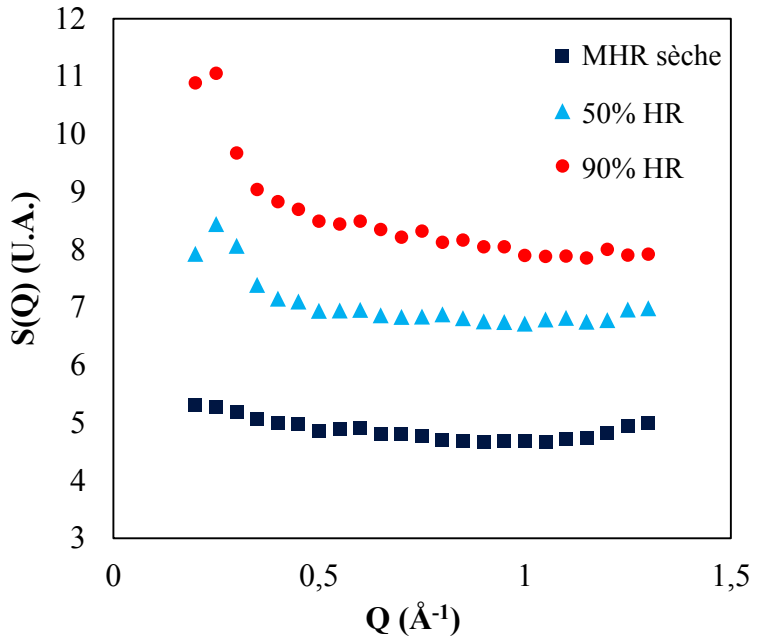


Figure III.3 : Facteur de structure S(Q) en fonction de l'hydratation des membranes.

b. Les données brutes

Une normalisation des données brutes par la section efficace totale a été effectuée (afin de pouvoir comparer les différents échantillons, de masse différente, entre eux). La Figure III.4 présente les spectres QENS obtenus à deux valeurs de Q. Afin de mettre en évidence le signal de diffusion quasi-élastique, qui est faible par rapport au pic élastique, on utilise une représentation en semi-échelle logarithmique. Lorsque la quantité d'eau dans la membrane augmente, on observe clairement une augmentation ainsi qu'un élargissement du signal quasi-élastique, ce qui traduit l'accélération des mouvements moléculaires avec l'hydratation. Le spectre « QENS » de la membrane sèche présente une intensité signal quasi-élastique détectable, quoique très faible, du fait de la présence d'une eau résiduelle dans l'échantillon.

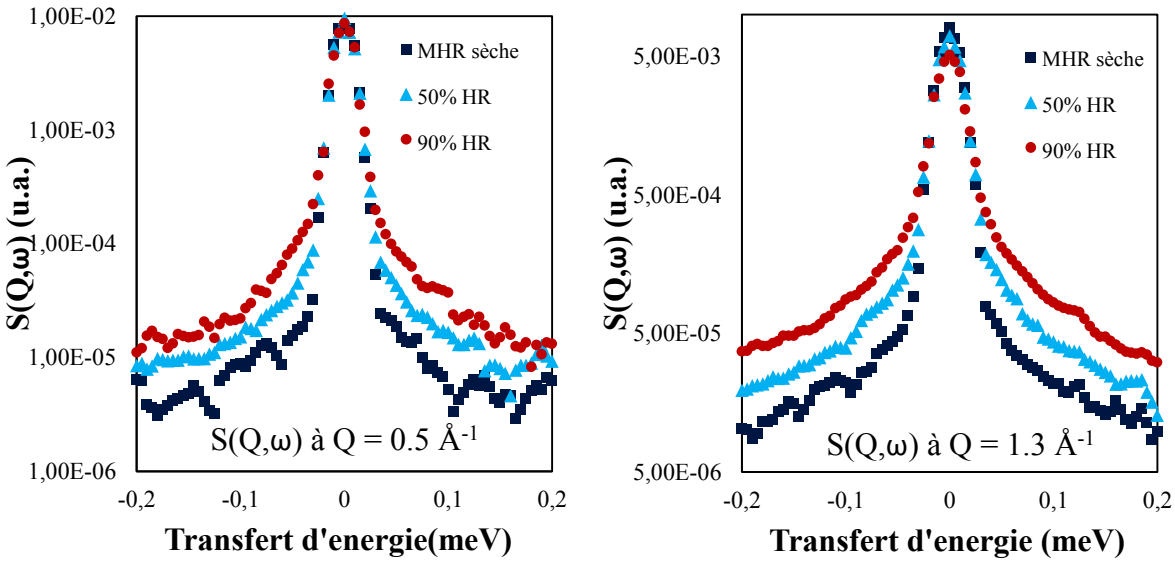


Figure III.4: Spectres quasi-élastiques de la membrane de référence sous 3 conditions d'humidités (sec, 50% et 90% d'HR) à Q= 0,5 Å^{-1} et Q= 1,3 Å^{-1}.

c. Analyse des données : approche PHENOMENOLOGIQUE

La première étape d'une analyse de données QENS consiste à ajuster le signal quasi-élastique avec un seul processus de relaxation, de temps caractéristique τ. On utilise alors une fonction contenant un terme élastique et une Lorentzienne de largeur Γ:

$$S = \left(f1(Q)\delta(\omega) + f2(Q)\frac{\Gamma(Q)^2}{\Gamma(Q)^2 + \omega^2} \right) * Res(\omega) \qquad \text{Eq. III-7}$$

où Res(ω) est la fonction de résolution expérimentale (obtenue en mesurant un échantillon de Vanadium purement élastique), et * est le produit de convolution. Nous avons ajusté les données avec le logiciel LAMP QENSFIT de l'ILL.

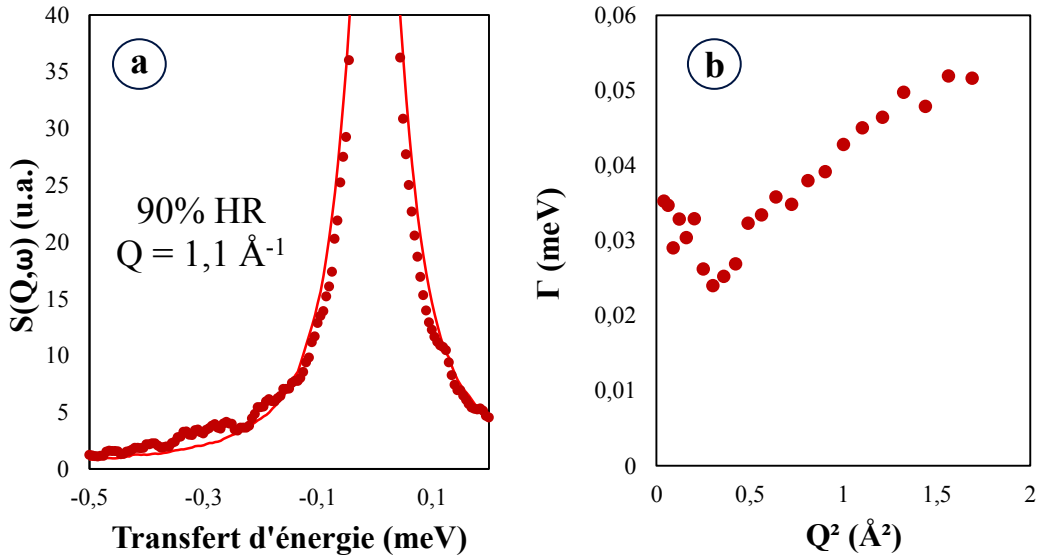


Figure III.5 : a) S(Q,ω) de l'échantillon hydraté à 90% pour Q=1,1 Å^{-1} (points) et ajustement avec l'équation Eq. III-7 (ligne). b) Variation de la demi-largeur à mi-hauteur (HWHM) en fonction de Q^2 obtenue à partir de l'ajustement des données avec une fonction Lorentzienne.

La Figure III.5a montre un exemple d'ajustement à Q=1,1 Å^{-1} pour la membrane à 90% HR. La Figure III.5b montre les variations de la demi-largeur à mi-hauteur Γ en fonction de Q^2. Un comportement linéaire dans cette représentation traduit l'existence d'une diffusion Fickienne (loi en DQ^2). Une augmentation de la largeur, typiquement de 0,025 à 0,05 meV, est observée à grands Q ainsi que la présence d'un pseudo-plateau à Q^2 <0,7 Å^{-2} ce qui est typique de l'existence d'une diffusion confinée. Toutefois, comme le montre la Figure III.5a, les ajustements ne sont pas satisfaisants, et clairement une seule composante Lorenzienne ne permet pas de décrire correctement la forme du spectre dans la région quasi-élastique.

L'étape suivante consiste alors naturellement à utiliser deux composantes Lorentziennes, en supposant donc qu'il existe deux types de mouvements dans le matériau (de nature différente et/où avec des temps caractéristiques bien distincts). Les données sont alors ajustées avec la fonction S(Q,ω):

$$S = \left(f0(Q)\delta(\omega) + f1(Q)\frac{\Gamma_1(Q)^2}{\Gamma_1(Q)^2 + \omega^2} + f2(Q)\frac{(\Gamma_2(Q))^2}{(\Gamma_2(Q))^2 + \omega^2} \right) * Res(\omega) \qquad \text{Eq. III-8}$$

Dans un premier temps, on laisse tous les paramètres du modèle libres (intensité élastique, intensités et largeurs quasi-élastiques Γ_1 et Γ_2 des composantes L_1 et L_2). Les ajustements sont nettement meilleurs qu'avec une seule Lorentzienne.

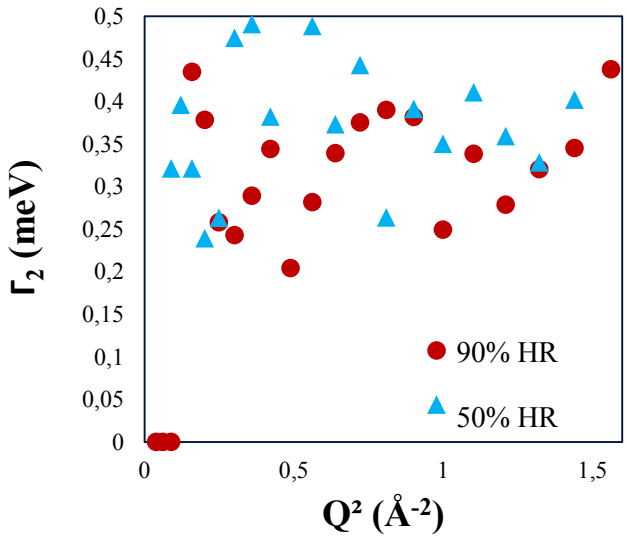


Figure III.6 : Variation de Γ_2 en fonction de Q^2 obtenues par l'ajustement des données de la MHR à 50% et 90% d'humidité relative en utilisant deux composantes quasi-élastiques (Equation Eq. III-8).

Dans l'échantillon sec, il est assez difficile de déterminer des paramètres fiables (en particulier Γ_2, et Γ_1 à petits Q à cause des données bruitées et du signal quasi-élastique trop faible et trop étroit). Pour les deux échantillons hydratés, en revanche, on obtient une composante étroite (dans la gamme de Γ_1 ~ 0,03 meV) et une composante large (dans la gamme de Γ_2 ~ 0,3 meV) (Figure III.6). La première composante est donc associée à des mouvements environ dix fois plus lents que la seconde. Les valeurs de Γ_2 sont distribuées de manière plutôt aléatoire autour de la valeur moyenne de 0,35 meV. Malgré les fluctuations importantes, l'absence de structuration et de tendance permet de faire l'hypothèse que nous avons un signal de largeur constante sur la gamme en Q, c'est-à-dire des mouvements de type localisés (des sauts, ou bien des rotations, typiquement). Le temps caractéristique associé vaut τ_2=1,9 picosecondes, compatible avec la valeur de 1,5 picosecondes trouvée par Teixeira *et al.* [3] pour le temps rotationnel de la molécule d'eau en phase liquide.

A ce stade, l'ajustement des données est donc repris en fixant Γ_2 à la valeur moyenne 0,35 meV, afin d'évaluer plus précisément la Lorentzienne étroite. L'évolution de Γ_1 en fonction de Q^2 est reportée sur la Figure III.7. Les variations obtenues sur la gamme de Q accessible et pour les trois états d'hydratation considérés ne sont pas évidentes à interpréter :

- D'abord, l'analyse à petits Q est compliquée à cause des intensités faibles, d'une part, et de la présence du pic de structure d'autre part (ce qui accentue la difficulté à ajuster l'élargissement quasi-élastique au pied d'un pic élastique intense).
- Ensuite, la HWHM de l'échantillon sec est plus importante que celle des membranes hydratées, ce qui signifierait que l'eau diffuse plus rapidement alors que le confinement est plus important.
- Il est difficile de dégager une tendance et en particulier de déterminer s'il existe un plateau à petits Q (signature de la diffusion confinée, décrite dans les modèles de diffusion dans une sphère ou modèle gaussien).

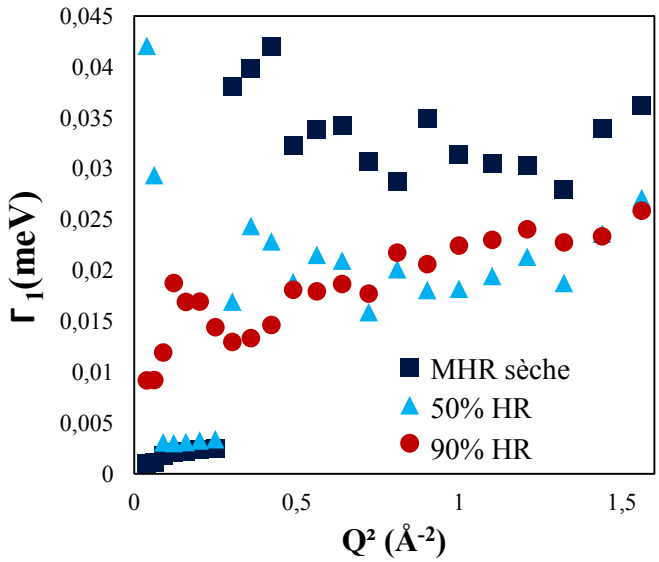


Figure III.7 : Représentation de Γ en fonction de Q^2 en fixant Γ_2 à la valeur moyenne 0,35 meV.

En conséquence, cette approche phénoménologique a ses limites mais elle est utile car on peut en déduire que :

- Une analyse mono-Lorentzienne ne convient pas : il existe donc plusieurs types de mouvements moléculaires dans les membranes (aux échelles de temps et d'espace sondées)
- Des mouvements de rotation rapides de la molécule d'eau sont probablement identifiés, et analysés sous la forme d'une Lorentzienne de largeur constante et égale à 0,35 meV.
- Un processus de nature diffusive coexiste avec les rotations, sur une échelle de temps caractéristique dix fois plus lente.

- L'approche bi-Lorentzienne permet d'ajuster correctement les données mais conduit à une interprétation peu physique en fonction de l'hydratation.
- Il est nécessaire d'employer un modèle plus adapté pour décrire la composante diffusive (étroite).

d. Analyse avec le modèle Gaussien.

La composante diffusive (lorentzienne étroite) est analysée ici avec un modèle de diffusion translationnelle localisée (modèle gaussien). La fonction totale s'écrit alors :

$$S = N * DW\left(f0(Q)\delta(\omega) + frot(Q)\frac{\Gamma_{rot}(Q)^2}{\Gamma_{rot}(Q)^2 + \omega^2} + Sgauss(Q,\omega) \right) * Res(\omega) \qquad \text{Eq. III-9}$$

avec N un facteur de normalisation, DW le terme de Debye Waller, f0(Q)δ(w) la composante élastique globale (contenant la diffusion cohérente par la matrice et les termes élastiques liés aux mouvements localisés rapides), une composante Lorentzienne de largeur Γ_{rot} (mouvements rapides de rotation) et la fonction de diffusion du modèle Gaussien, $S_{gauss}(Q,\omega)$, qui s'écrit sous la forme générale :

$$Sgauss(Q,\omega) = e^{-Q^2\sigma^2}.\left(\delta_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(Q^2\sigma^2)^n}{n!} \frac{n.\Gamma_0}{\omega^2 + (n.\Gamma_0)^2} \right) \qquad \text{Eq. III-10}$$

où σ représente la variance de la densité de distribution de la variable déplacement (et 2σ correspond ainsi à la taille de la gouttelette d'eau dans laquelle les mouvements du proton sont confinés). Γ_0 vaut $1/\tau_0$, où τ_0 est le temps caractéristique de la diffusion dans une gouttelette. On note que la fonction de diffusion contient un terme élastique et une somme infinie de Lorentziennes de largeurs $\Gamma_n = n\Gamma_0$. A petits Q, seuls les deux premiers termes de la décomposition (n=1,2) ont une intensité significative, et l'on peut négliger les autres. Cette approximation se justifie dans la gamme expérimentale de Q accessible ici.

Ainsi, on ajuste désormais les données avec la fonction totale :

$$S(Q,\omega) = \left(f0(Q)\delta(\omega) + f1(Q)\frac{\Gamma_1(Q)^2}{\Gamma_1(Q)^2 + \omega^2} + f2(Q)\frac{(\Gamma_2(Q))^2}{(\Gamma_2(Q))^2 + \omega^2} + f3(Q)\frac{\Gamma_3(Q)^2}{\Gamma_3(Q)^2 + \omega^2} \right) * Res(\omega) \qquad \text{Eq. III-11}$$

avec $\Gamma_2=2\Gamma_1$, $f_1(Q) = e^{-Q^2\sigma^2}.Q^2\sigma^2$, $f_2(Q) = e^{-Q^2\sigma^2}.\frac{1}{2}(Q^2\sigma^2)^2$, l'indice 3 correspond à la composante de rotation. Γ_3 est fixée à la valeur 0,35 meV trouvée dans l'étude phénoménologique.

Le résultat des ajustements est très bon pour les échantillons hydratés, comme le montre la Figure III.8. Les meilleurs ajustements sont obtenus avec une valeur de Γ_1 = 0,015 meV.

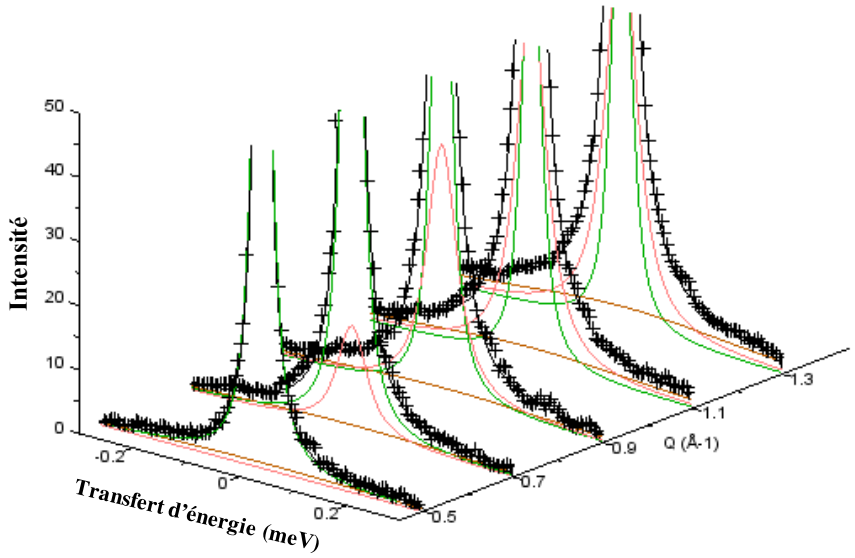


Figure III.8 : Variations en Q des spectres QENS de l'échantillon à 90% RH (croix), et ajustement avec la fonction théorique de l'équation Eq. III-11(trait noir). Les deux premières composantes de la fonction gaussienne sont tracées en vert et rouge. La composante large rotationnelle est en marron.

Les variations d'intensité des deux composantes diffusives de largeur Γ_1 et $2\Gamma_1$ (multipliées par un Debye-Waller) sont représentées sur la Figure III.9 et la Figure III.10 pour les membranes hydratées à 90% et 50% respectivement. Bien que les variations en Q^2 soient bruitées, l'accord avec le modèle gaussien est très satisfaisant.

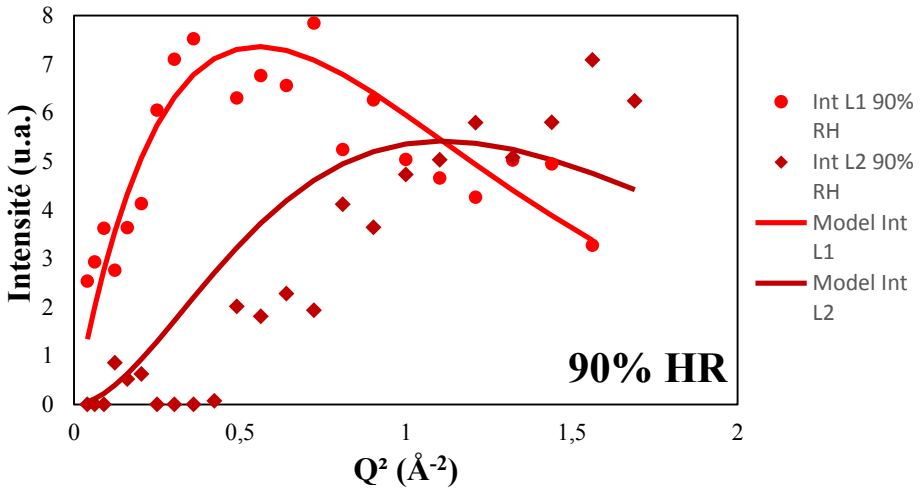


Figure III.9: Intensités des deux premiers termes du modèle gaussien (Lorentziennes de largeur Γ_1 et $\Gamma_2=2\Gamma_1$) en fonction de Q^2 pour la membrane à 90% RH. Points : résultats de l'ajustement. Traits : $f_1(Q)$ et $f_2(Q)$théoriques.

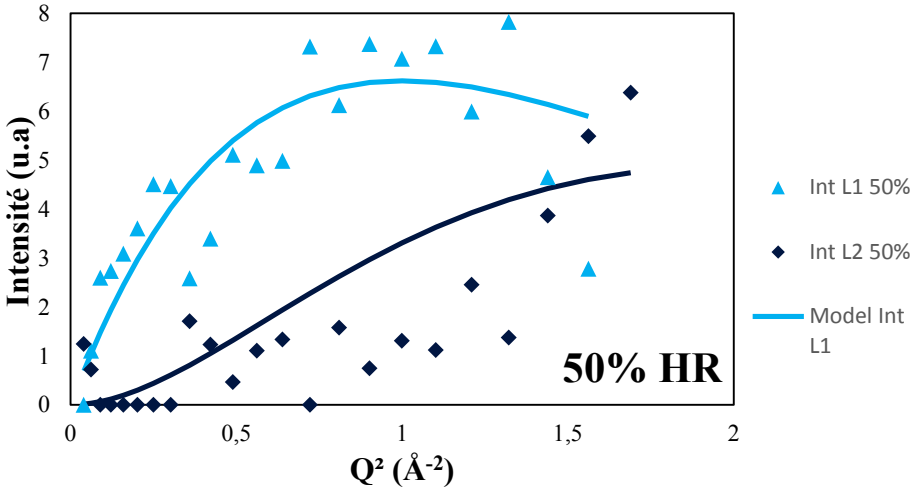


Figure III.10: Intensités des deux premiers termes du modèle gaussien (Lorentziennes de largeur Γ_1 et $\Gamma_2=2\Gamma_1$) en fonction de Q^2 pour la membrane à 50% RH. Points : résultats de l'ajustement. Traits : $f_1(Q)$ et $f_2(Q)$ théoriques.

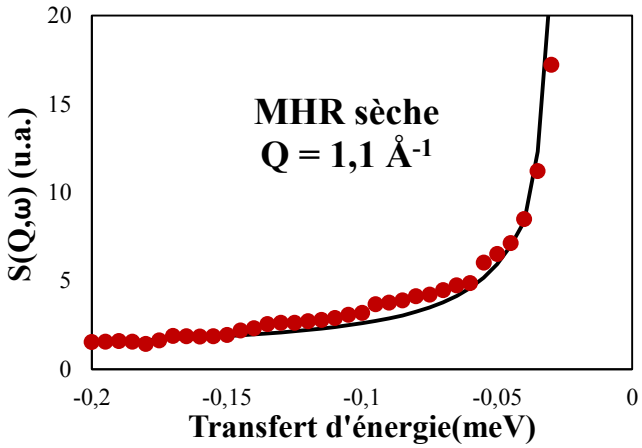


Figure III.11: Ajustement du spectre de l'échantillon sec à Q = 1,1 $Å^{-1}$ avec deux Lorentziennes seulement.

En ce qui concerne l'échantillon "sec", on ne peut pas appliquer une procédure d'ajustement à trois Lorentziennes car le signal est trop faible et mal défini aux petits Q. Deux composantes sont simplement fixées. Le résultat obtenu est cohérent. Les ajustements obtenus sont raisonnables avec les valeurs de Γ_1=0,015 et Γ_2=0,35 meV. Toutefois, à grands Q notamment, il existe un écart significatif entre les données et les valeurs théoriques dans une région autour de $\hbar\omega$=0,1 meV (Figure III.11).

En résumé, les données peuvent être bien reproduites en considérant le modèle gaussien (limité aux deux premières Lorentziennes) pour analyser la composante diffusive rapide. La Figure III.12 montre les variations d'intensités élastiques et quasi-élastiques (Lorentzienne 1) sur la gamme de Q pour les trois membranes considérées. On observe que :

- Le signal quasi-élastique augmente avec l'hydratation, ce qui traduit l'augmentation du nombre de protons mobiles.
- Le maximum de l'intensité quasi-élastique se déplace vers les petits Q quand l'hydratation augmente (pour l'échantillon sec, on observe un profil monotone). Ceci traduit, dans le cadre du modèle Gaussien, l'augmentation du paramètre de confinement σ.
- Les intensités élastiques sont proches des S(Q) mesurés mais pas directement comparables car le terme de Dirac dans l'équation générale (Eq. III-11) contient la contribution élastique des atomes du squelette mais également le terme dit d'EISF[34] dû à la diffusion confinée.

[34] Elastic Incoherent Structure Factor

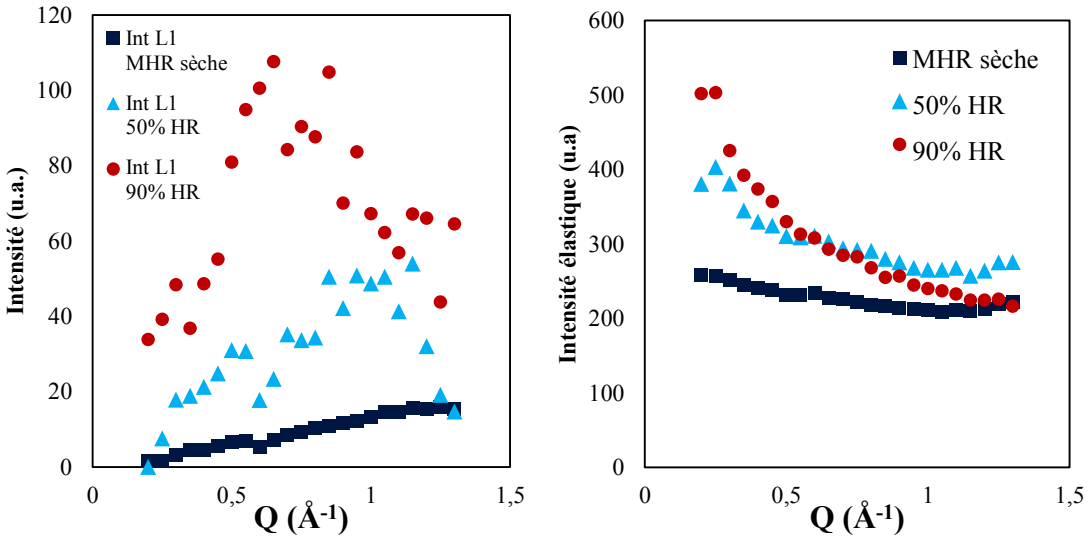


Figure III.12: Intensités quasiélastiques (Lorentzienne 1) et élastiques obtenues en ajustant les spectres des trois membranes avec le modèle gaussien et une composante rotationelle (Eq. III-11).

5. Conclusions et discussion

Les résultats expérimentaux ont été modélisés en considérant l'existence de deux mouvements découplés : une diffusion confinée et un processus rapide localisé pouvant être attribué aux rotations des molécules d'eau. Les échantillons hydratés à 50% et 90% ont été ajustés en utilisant Γ_1 = 0,015 meV, Γ_2 = 0,03 meV, Γ_3 = 0,35 meV tandis que, pour l'échantillon sec, on a utilisé Γ_1 = 0,015 meV et Γ_3 = 0,35 meV. Les paramètres du mécanisme de diffusion, σ et τ_0, peuvent être directement extraits des valeurs des largeurs (Γ_1) et intensités quasiélastiques ($f_1(Q)$ et $f_2(Q)$). On définit le coefficient de diffusion local, D_{loc}, comme le ratio σ^2/τ_0. Les valeurs de σ et D_{loc} sont reportées dans le tableau suivant :

λ	σ (Å)	D_{loc} (10^{-5} cm^2s^{-1})
0	0,6	0,1
2,4	1	0,2
6,4	1,3	0,4

Tableau III-4 : Coefficient de diffusion local D_{loc} et taille de la région de confinement σ dans une MHR en fonction du taux d'humidité relative.

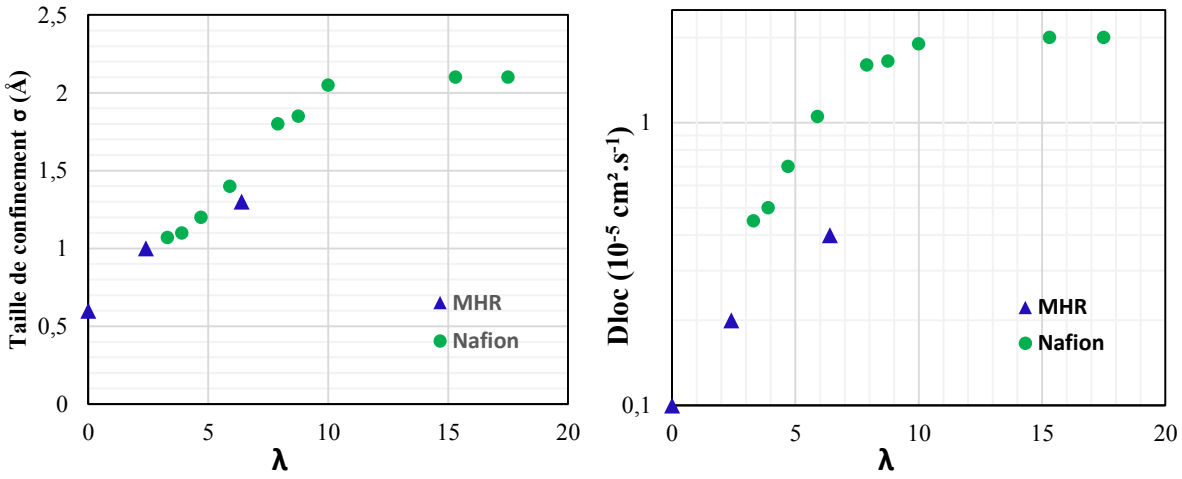


Figure III.13: Evolution de σ et Dloc en fonction de l'hydratation du Nafion (données provenant de la référence [93]) et des membranes étudiées.

Lors de l'augmentation de l'hydratation des membranes, le coefficient de diffusion local, D_{loc}, ainsi que la taille de la région de confinement, σ, augmentent de $0{,}1.10^{-5}$ à $0{,}4.10^{-5}$ cm²/s et de 0,6 à 1,3 Å, respectivement. La mobilité des protons est donc fortement accélérée avec la prise en eau, comme attendu. Il est intéressant de comparer les paramètres σ et D_{loc} à ceux mesurés dans le Nafion par QENS (et obtenue via une analyse avec le modèle Gaussien) [85] (Figure III.13). On observe :

- La taille caractéristique σ est très similaire dans les deux types de membranes, et l'évolution en hydratation (pour des λ faibles) est également très comparable. Notons que la taille de confinement (équivalent sphérique) vaut $2\sigma\sqrt{5}$ soit 2,7 Å dans le sec et 5,8 Å à 90% HR (λ=6.4). Cette taille de gouttelette peut être reliée à la zone de ralentissement fort des protons au voisinage des charges dans une membrane ionomère. Elle est donc essentiellement due à deux facteurs : la nature du groupe terminal (acides sulfoniques) et la densité de charge.
- Le coefficient de diffusion de l'eau à l'intérieur d'une gouttelette d'eau est plus faible dans les MHR que dans le Nafion. La mobilité est réduite de moitié environ. Ceci indique que le proton est confiné dans des espaces « mous » de même dimension que dans le Nafion, mais plus longtemps. Ce résultat peut s'expliquer par la présence de groupements hydroxyles dans la matrice inorganique. En effet, les molécules d'eau peuvent interagir au travers de la formation de liaisons hydrogènes avec ces fonctions ce qui provoque un ralentissement des molécules d'eau.

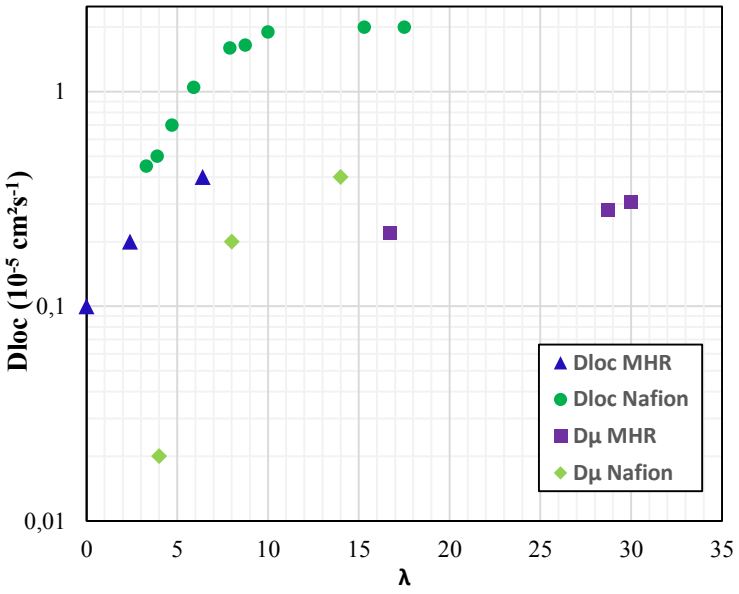


Figure III.14: Comparaison des coefficients de diffusion à l'échelle locale (déterminés par QENS) et micronique (déterminés par RMN à gradient de champ) de la MHR et du Nafion en fonction de λ. Les données du Nafion proviennent de la référence [93].

CONCLUSION

Une comparaison des coefficients de diffusion obtenus par RMN à gradient de champs et par QENS permet de constater un ralentissement de la mobilité des molécules d'eau de l'échelle locale à l'échelle micrométrique (Figure III.14). Ce phénomène a été également observé dans le Nafion, et correspond aux effets de connectivité des domaines ioniques à des échelles supérieures au nanomètre, et de tortuosité de la matrice polymère. Il est toutefois difficile dans nos membranes de comparer en détail les coefficients D_{loc} et D_s car les mesures ont été faites dans le premier cas à faible hydratation (QENS), et dans le second cas à fortes hydratations (RMN). On peut constater que la mobilité de l'eau dans les membranes MHR est réduite par rapport à celle du Nafion aux deux échelles spatiales sondées. La perte de mobilité par rapport au Nafion est déjà effective à l'échelle locale où la diffusion moléculaire est fortement affectée par le confinement spatial et les interactions avec les charges. Sachant que la matrice de silice est bien moins hydrophobe que le Nafion, et que les molécules d'eau interagissent avec les fonctions hydroxyles de la silice, nos résultats paraissent cohérents. Cependant, les MHR présentent une conductivité protonique à 80°C similaire voir meilleure que celle du Nafion à forte humidité relative. Or le mécanisme de transfert protonique est étroitement lié à la quantité d'eau et à ses propriétés dynamiques. Le proton peut-être véhiculé

par l'eau (diffusion en masse d'ions hydronium), et/ou transféré par des basculements de liaisons hydrogène dans des complexes protoniques hydratés. Le ralentissement de la diffusion que nous avons observé à l'échelle locale dans les MHR par rapport au proton n'est pas un obstacle, apparemment, à l'obtention d'une excellente conductivité protonique macroscopique des MHR. Notons que les mesures de QENS et RMN ont été effectuées à température ambiante et pas à 80°C. Ceci dit, ce résultat indique probablement que d'autres facteurs que la mobilité de l'eau, entrent en jeu pour déterminer in fine les performances d'une membrane

Les mesures par SIE ont permis quant à elle de mesurer un coefficient de diffusion macroscopique transverse dans une configuration proche de fonctionnement d'une PAC. Cette technique a permis de mettre en avant le rôle majeur des additifs pour la conduction protonique à l'échelle macroscopique. En effet les MHR avec additifs présentent un coefficient de diffusion supérieur à celle sans additif pouvant expliquer les différences de conductivités mesurées. Cependant à l'échelle du micron, les résultats par RMN à gradient de champs non pas relevés des différences notable entre une MHR avec et sans additif obtenue par electrospinning.

Conclusion Générale et Perspective

L'objectif de ce travail de thèse était la compréhension des mécanismes de conduction au sein de membranes PEMFC. Afin d'y parvenir, une membrane originale a été mise au point et synthétisée. Une étude structurale a permis de mettre en évidence la structuration multi-échelle de ces membranes et l'utilisation de techniques complémentaires a démontré la nature multi-échelle du transport des protons et de sa dépendance avec la teneur en eau.

Ainsi au cours de cette thèse, une nouvelle membrane électrolyte pour pile à combustible a été conçue. Le nafion, membrane électrolyte de référence pour PEMFC, de par son cout et son efficacité réduite au-delà de 100°C, entrave le développement de ces piles. L'élaboration de nouvelles membranes s'impose. Les membranes hybrides organiques/inorganiques sont l'une des alternatives prometteuses. En effet, l'association de deux matériaux complémentaires permet d'améliorer les propriétés physico-chimiques, mécaniques et les performances de ces dernières.

Les membranes synthétisées au cours de ce travail, sont composées d'une matrice organique assurée par un copolymère fluoré bas cout et non conducteur, le PVDF-HFP, associée à de la silice fonctionnalisée par des groupements sulfoniques. La matrice organique assure les propriétés mécaniques de la membrane tandis que la matrice inorganique permet la conduction protonique. Un découplage des propriétés mécaniques, de celle de transport est recrée ainsi qu'une nanoségrégation entre domaine hydrophile/hydrophobe. Or cette nanoségrégation joue un rôle clef dans les propriétés remarquables du Nafion.

L'élaboration de la MH s'est effectuée en combinant la chimie « sol–gel » et l'electrospinning. L'intérêt de ce couplage est multiple : procédé bas cout, facilité de mise en œuvre, modulation, au travers du contrôle des conditions expérimentales de dépôt, des propriétés structurales de la membrane, de la ségrégation de phase hydrophile/hydrophobe et *in fine* des propriétés de transport. Un contrôle de ces interfaces devient alors possible grâce à un choix judicieux des paramètres de synthèse.

Après une première partie consacrée à l'étude de l'impact de la formulation sur les propriétés de transport, une combinaison judicieuse des paramètres sol-gel et procédés pour la synthèse de la membrane hybride a permis d'élaborer une membrane présentant des résultats comparables voir supérieurs à ceux du Nafion à forte humidité relative à 80°C et 100% d'humidité relative. Une caractérisation structurale par microcopie électronique à balayage et par diffusion de neutrons a mis en avant la structuration multi-échelle de ces membranes composées de fibres à l'architecture comparable à celle d'un mille-feuille (c'est-à-dire la fibre est composée d'une alternance de domaines organiques et inorganiques).

Des caractérisations par spectroscopie infrarouge et Raman à transformée de Fourier ont confirmé la présence de chacun des composés essentiels à la membrane, notamment les groupements sulfoniques responsables de la conduction protonique. Une étude par RMN du silicium a souligné une condensation partielle du réseau TEOS engendrant la présence de fonctions hydroxyles rendant ainsi la matrice de silice moins hydrophobe que la matrice de Nafion.

Le caractère multi-échelle du transport a été révélé par spectroscopie diélectrique à large bande. Quatre tailles caractéristiques de déplacement ont ainsi pu être mis en avant. Une relation entre la structuration multi-échelle du matériau ainsi que du transport a ainsi pu être montré. De plus, au cours de cette thèse une nouvelle technique pour l'estimation du coefficient de diffusion macroscopique transverse de membrane obtenue par electrospinning a

été mise en place. Une comparaison du coefficient de diffusion entre différentes membranes est alors possible. Cette technique a ainsi pu souligner l'effet des additifs sur le coefficient de diffusion.

La conductivité protonique dépend fortement de la teneur en eau présent dans la membrane. L'utilisation de technique complémentaire s'est donc imposé afin de caractériser le transport protonique de l'échelle micronique à l'angström en fonction de la teneur en eau. Ainsi, les propriétés de relaxation déterminées par RMN, révèlent que les membranes élaborées par electrospinning présentent localement un nano-confinement des molécules d'eau plus important que dans le cas du Nafion. Ce nano-confinement qui induit un ralentissement local du mouvement rotationnel des molécules d'eau, n'entrave pas la diffusion de l'eau à l'échelle micronique. En effet, des coefficients d'autodiffusion de l'eau comparable à ceux du Nafion ont été retrouvés à l'échelle micronique. Le transport longue-distance est donc toujours assuré.

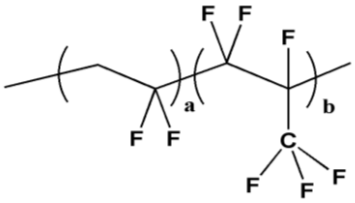
La diffusion quasi-élastique des neutrons a montré une mobilité réduite de l'eau de moitié environ dans la MHR vis-à-vis du Nafion. Ce résultat indique que le proton est confiné dans des espaces « mous » de même dimension que dans le Nafion, mais plus longtemps. La présence de groupements hydroxyles dans la matrice inorganique explique ce résultat. En effet, les molécules d'eau peuvent interagir au travers de la formation de liaisons hydrogènes avec ces fonctions ce qui provoque un ralentissement des molécules d'eau.

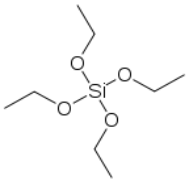
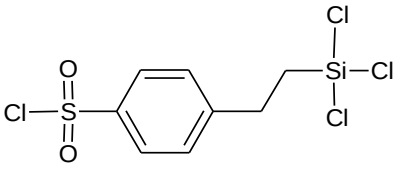
L'élaboration de nouvelle membrane fonctionnant à plus haute température permettrait de réduire significativement les couts des PEMFC. Une voie prometteuse serait la synthèse de membrane bifonctionnelle: SO_3H et PO_3H_2, une nouvelle classe de membrane fonctionnant à des températures intermédiaires serait ainsi conçue. Le fonctionnement des PEMFC a des températures supérieures à 100°C, limiterait l'utilisation du platine et les problèmes de gestion de l'eau. Des premiers essais couplant la chimie sol-gel et l'electrospinning ont permis de mettre en avant la faisabilité et la viabilité de ces membranes. Néanmoins une étude complète afin d'ajuster la formulation serait judicieuse ainsi qu'une étude approfondi sur la structuration et le transport permettrait d'améliorer et de mieux comprendre le fonctionnement de ces nouvelles membranes.

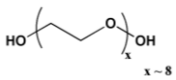
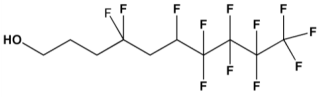
Annexe

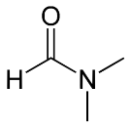
I. ELABORATION DES MEMBRANES HYBRIDES

Le polymère :



Précurseur inorganique	CAS	Masse molaire	Température ébullition	Pureté
Tetraethyl orthosilicate 	78-10-4	208,33 g/mol	168°C	99,99 %
[2-(4-Chlorosulfonylphenyl)ethyl]trichlorosilane 	79793-00-3	338,11 g/mol	39°C	50 %

Additif	CAS	Masse molaire	Température ébullition
Polyéthylène glycol 300 	25322-68-3	285-315 g/mol	305°C
RF PVDF 2 Hydroxy 	932747-90-5	392,16 g/mol	221°C

Solvant N,N-Diméthylformamide	**CAS**	**Masse molaire**	**Température ébullition**	**Pureté**
	68-12-2	73.09	153°C	99,8 %

Protocole d'élaboration :

i) Préparation de la solution sol-gel : le polymère, PVDF-HFP, est dissout préalablement dans le diméthylformamide (600 mg dans 7 mL de DMF) puis les précurseurs de silicium ainsi que les additifs sont ajoutés. Classiquement, le pourcentage volumique de la phase inorganique est de 61% et le rapport molaire TEOS/CSPTC est de ½.

ii) Vieillissement de la solution : la solution est mise sous agitation pendant 3h à 70°C afin d'effectuer une pré-hydrolyse des précurseurs de silicium.

iii) Electrospinning de la solution pendant 20 min à 26 kV à 0,1 mL/min.

iv) Post traitement : la membrane est séchée à 70°C pendant 24h afin d'améliorer la condensation des réseaux de silicium.

II. DIFFUSION DES NEUTRONS AUX PETITS ANGLES

Les spectres de diffusion de neutrons aux petits angles ont été réalisés au Laboratoire Léon Brillouin (CEA, Saclay) sur les spectromètres PAXY et PAXE. Un spectromètre à diffusion de neutrons classique est représenté sur la Figure II.1 et est constitué i) d'un monochromateur (*permet la sélection des neutrons ayant la longueur d'onde désirée et l'élimination des autres*) ii) d'un guide de neutrons iii) d'un dispositif de collimation (*qui sert à réduire la divergence angulaire à la sortie du guide des neutrons et permet de régler le diamètre du flux de neutrons*) iv) de l'échantillon v) d'un détecteur.

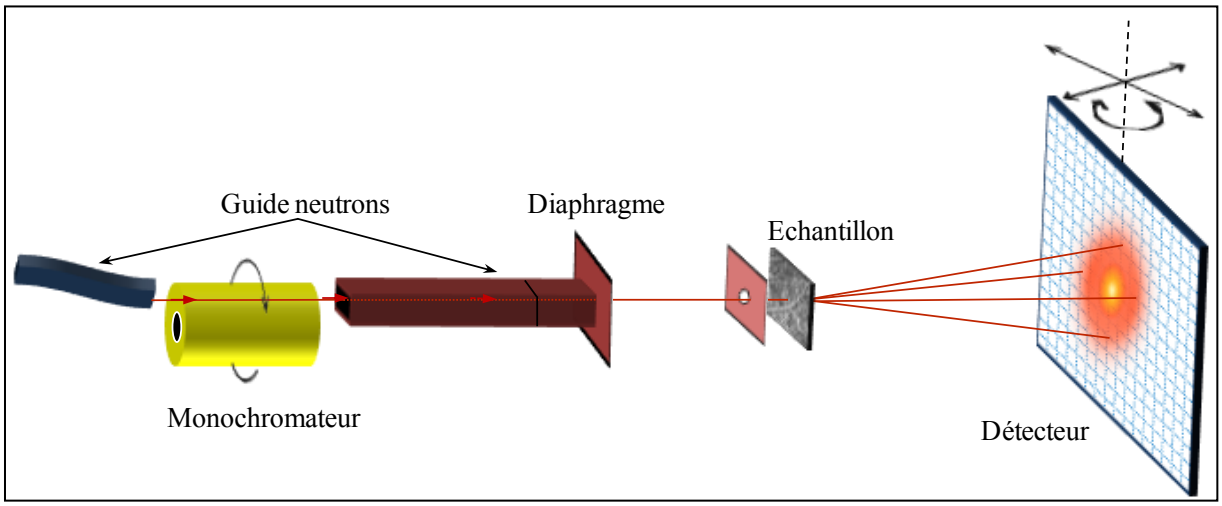


Figure II.1 : Schéma d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles.

La diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) est une technique qui permet d'accéder à des informations structurales (*taille, forme, organisation des particules…*) du nanomètre jusqu'au micromètre d'un échantillon. Lors de l'interaction d'un rayonnement monochromatique de neutrons avec un matériau, la diffusion des neutrons suit la loi de Bragg : $\boxed{\lambda = 2D \sin\theta}$ avec λ : longueur d'onde, D : distance entre deux plans cristallographiques, 2θ : angle diffusé. L'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion q est alors mesuré sur le détecteur (Figure II.2). Le vecteur de diffusion q correspond à la soustraction du vecteur incident par le vecteur diffusé : $\boxed{\vec{q} = \overrightarrow{k_i} - \overrightarrow{k_s}}$. Le module de q est alors défini par la relation suivante : $\boxed{q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin\theta}$.

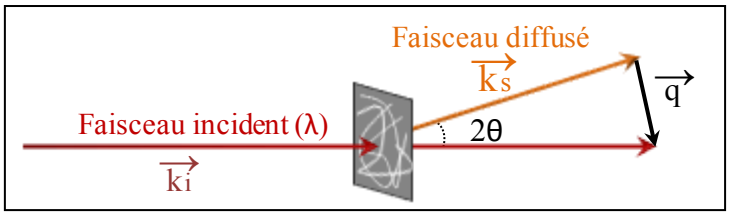


Figure II.2 : Schéma du principe de la diffusion de neutrons.

L'intensité absolue de diffusion I(q) est obtenue directement à partir du flux incident de neutrons et de l'angle solide de la cellule. L'efficacité du détecteur est normalisée par l'intensité d'une cellule contenant de l'eau distillée d'épaisseur 1 mm. L'intensité diffusée de la phase cohérente est obtenue par soustraction de la contribution du solvant (eau) utilisé. Après traitement numérique, l'intensité élastique diffuse des neutrons est tracée en fonction du module du vecteur d'onde q. Deux configurations ont été utilisées sur le spectromètre PAXE et trois configurations sur le spectromètre PAXY. Elles sont récapitulées dans le Tableau II-1 permettant de recouvrir la gamme de q allant de 0,004 à 0,44 $Å^{-1}$ sur PAXE et de 0,004 à 0,42 nm^{-1} sur PAXY.

Spectromètre	Distance Détecteur-échantillon (m)	Longueur d'onde : λ (Å)
PAXE	4	12
	1,5	5
PAXY	6,75	12
	3	12
	1	5

Tableau II-1 : Configuration utilisée lors des mesures de diffusion de neutrons.

III. MESURE DE CONDUCTIVITE DANS LE PLAN

Les mesures de conductivité dans le plan ont été réalisées par un banc de conductivité BekkTech (BT-512). Le dispositif est représenté sur la Figure III.1 et est composé d'un saturateur (3) relié à une pompe (1), d'une cellule de conductivité (4), d'un appareil Keithley 2400 (5), d'un contrôleur de température (6), d'un dispositif contrôlant l'arrivée et le mélange des gaz (2) et d'un ordinateur contrôlant l'ensemble (7).

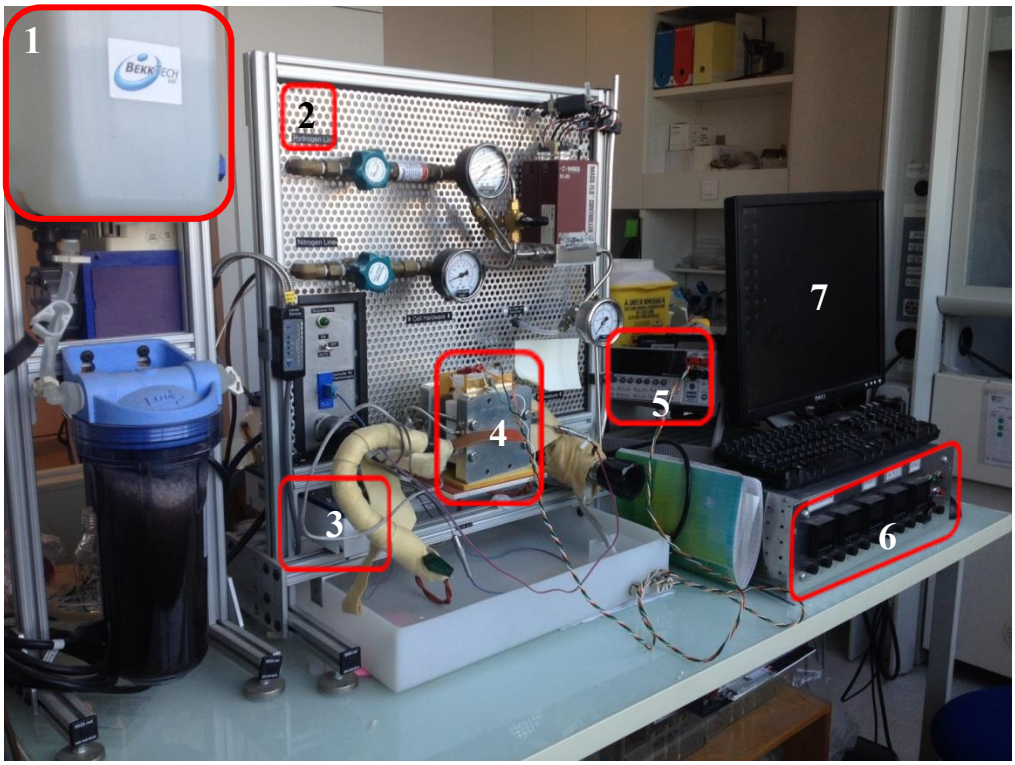


Figure III.1 : Banc de Conductivité BekkTech BT-512.

Les mesures sont effectuées sur une membrane prédécoupée selon les dimensions suivante : 2cm×0,5cm. Il s'agit d'un montage à quatre électrodes. Le principe consiste à mesurer le courant après l'application d'une plage de potentiel (-110 mV à +110 mV). La cellule de conductivité ainsi que le montage à quatre électrodes est représenté par la Figure III.2.

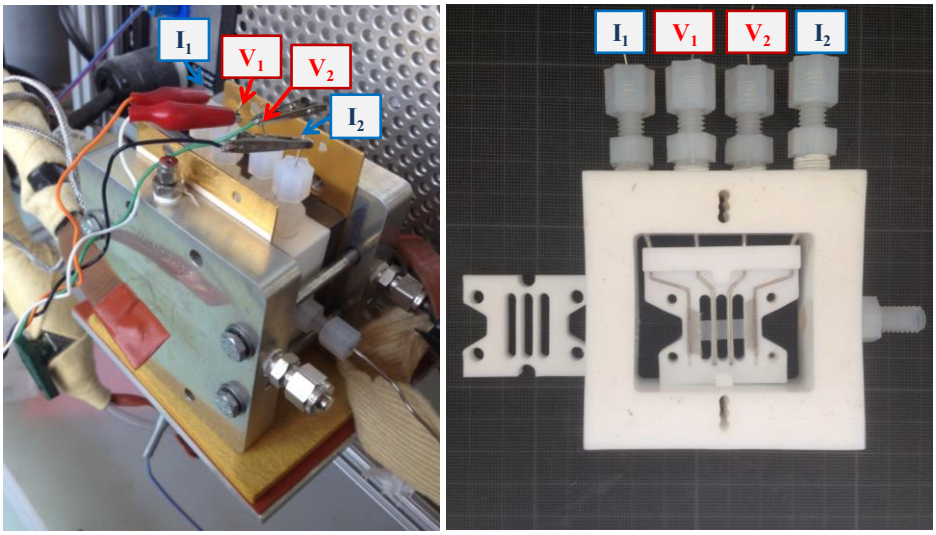


Figure III.2 : Cellule de conductivité.

Une résistance est alors calculée d'après la loi d'ohm (R= U/I). Or la résistance (R) d'un matériau est défini par :

$$R = \frac{\rho * L}{A} = \frac{\rho * L}{e * l} \qquad \text{Eq. III-1}$$

Avec R : résistance (Ω)

ρ : résistivité (Ω/cm)

L : distance entre les deux électrodes (cm)

A : aire de la section perpendiculaire au courant (cm^2)

l : largeur de la membrane (cm)

e : épaisseur de la membrane sèche (cm)

La résistivité du matériau peut être alors calculée :

$$\rho = \frac{R * e * l}{L} \qquad \text{Eq. III-2}$$

La conductivité (σ en S/cm) d'un matériau est déduite d'après l'inverse de la résistivité :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{R * e * l} \qquad \text{Eq. III-3}$$

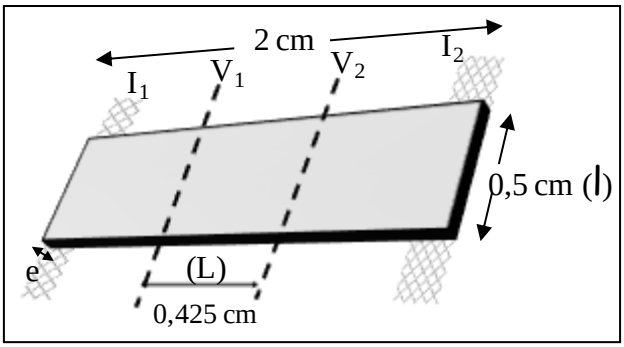


Figure III.3 : Schéma des contacts pour mesure de conductivité.

Les mesures de conductivités sont effectuées à 80°C et sous humidité relative variable. La Figure III.4 présente la variation de la conductivité à 80°C d'une membrane en fonction du temps et montre la dépendance de cette variation avec l'humidité relative. Apres une stabilisation de la cellule à 80°C et à 75% d'humidité relative, une diminution de cette humidité est réalisée jusqu'à 20% puis une augmentation jusqu'à 100% d'humidité relative est effectué.

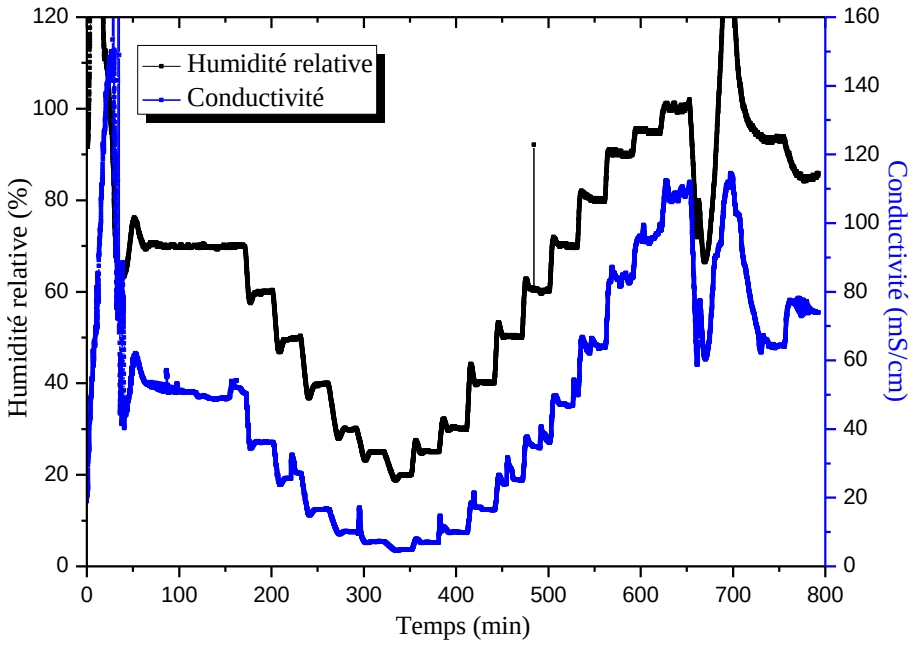


Figure III.4 : Conductivité dans le plan à 80°C.

IV. MESURE DE SORPTION

Les mesures de sorption ont été réalisées au SPrAM (CEA Grenoble). Les isothermes de sorption ont été déterminées à température ambiante (25°C) pour une humidité relative variant de 0 à 95% et après équilibration de la masse. Un *Symmetric Vapor Soprtion Analyser SGA-100* de la marque VTI (TA Instruments) a été utilisé. La membrane est dans un premier temps séchée in-situ pendant 48h à 25°C. L'humidité relative de l'enceinte est tout d'abord fixé à 0% puis elle est augmentée jusqu'à atteindre 95%. Un palier est effectué tous les 5 ou 10% d'humidité relative. Le changement de palier est effectué dès que la masse de la membrane mesurée atteint un point d'équilibre (variation inférieur à 0,001%). Puis une courbe de désorption est réalisée avec les mêmes paramètres. La Figure IV.1 présente ainsi la variation de la masse en fonction du temps et de l'humidité relative.

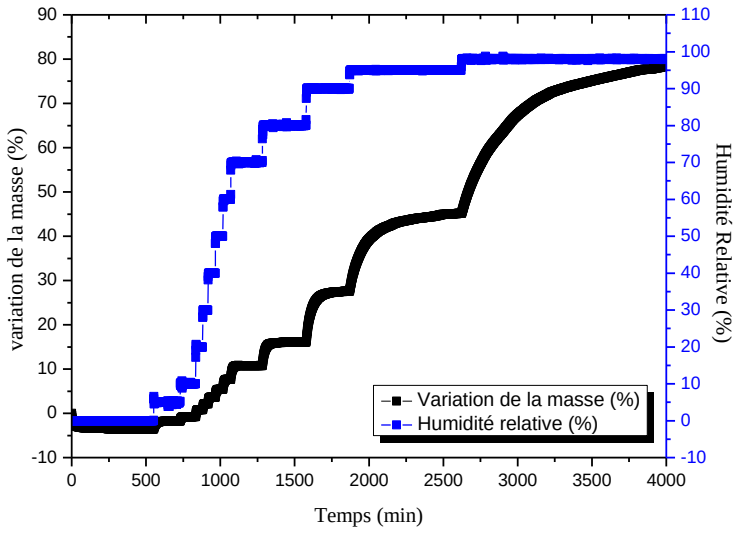


Figure IV.1 : Isotherme de Sorption classique à température ambiante.

V. LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

Une réaction électrochimique peut être composée d'une succession d'étapes élémentaires avec des cinétiques différentes. Afin de mieux comprendre les différents mécanismes d'un système électrochimique, une caractérisation de chaque réaction peut être nécessaire. Or les techniques classiques bien souvent ne permettent pas de distinguer les étapes élémentaires les unes des autres. Ainsi l'impédance électrochimique peut apporter des informations supplémentaires pour mieux comprendre ces réactions [8] [9].

L'impédance électrochimique consiste à appliquer au système un potentiel stationnaire auquel s'ajoute une perturbation sinusoïdale de faible amplitude et d'une fréquence, dite de modulation, donnée. Le système électrochimique est alors dans un état stationnaire. Cette perturbation de faible niveau doit permettre de séparer les réactions ayant des cinétiques différentes. La plupart des systèmes électrochimiques ont généralement une courbe courant-tension (I=f(V)) caractéristique non linéaire. Cependant, en considérant uniquement une petite portion de cette courbe, une relation linéaire de I=f(V) peut être alors admise (Figure V.1). Ainsi, lors de l'application d'une perturbation sinusoïdale de faible amplitude ΔV autour d'un potentiel stationnaire V_s au système, la réponse en courant sera également sinusoïdale, de faible amplitude ΔI, autour d'une valeur stationnaire I_s.

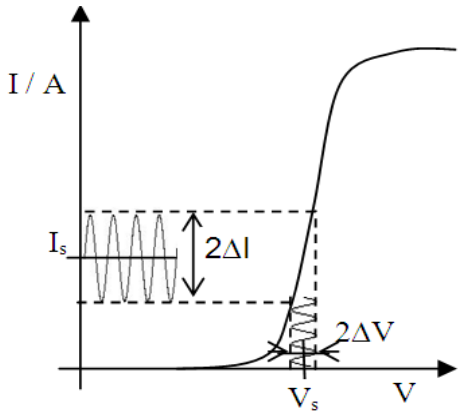


Figure V.1 : Réponse linéaire en courant à une perturbation sinusoïdale en potentiel de faible amplitude autour d'une valeur stationnaire Vs.

Pour un système linéaire, il existe une relation linéaire entre ΔV et ΔI. En effet, lorsque l'on applique une différence de potentiel (constante) ΔV aux bornes d'un composant électronique résistif (de résistance R), celui-ci est traversé par un courant ΔI, qui vérifie la loi d'Ohm. Une relation de linéarité entre un signal d'entrée ΔV, et un signal de sortie ΔI apparait alors. Le concept d'impédance est une généralisation de ce concept de résistance, applicable aux fonctions sinusoïdales (et par extension, à toutes les fonctions dont il existe une transformée de Fourier).

La fonction de transfert $\frac{\Delta V}{\Delta I}(\omega)$ appelée impédance électrochimique $Z(\omega)$ peut alors être défini avec $\omega = 2\pi f$ correspondant à la pulsation. L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui est représenté soit en coordonnées polaires $(|Z|, \varphi)$, soit en coordonnées cartésiennes (Re Z, Im Z) : $Z(\omega) = |Z| \exp j\varphi = \mathrm{Re}\, Z + j\, \mathrm{Im}\, Z$

Les relations entre ces données sont :

$$|Z|^2 = (\mathrm{Re}\, Z)^2 + (\mathrm{Im}\, Z)^2 \qquad \text{et} \qquad \varphi = \arctan \frac{\mathrm{Im}\, Z}{\mathrm{Re}\, Z}$$

$$\mathrm{Re}\, Z = |Z| \cos\varphi \qquad \text{et} \qquad \mathrm{Im}\, Z = |Z| \sin\varphi$$

avec $|Z|$: le module de l'impédance

j : le nombre complexe (tel que $j^2 = -1$)

φ ; la phase, représentative du déphasage entre ΔV et ΔI

Re Z et Im Z les parties réelle et imaginaire de $Z(\omega)$.

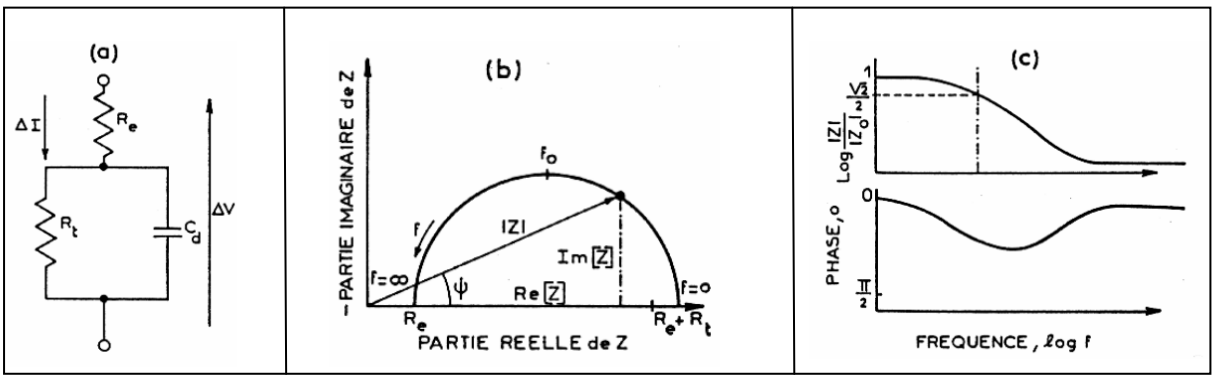


Figure V.2 : Circuit équivalent et tracés de l'impédance d'une cellule électrochimique : a) circuit équivalent, b) tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist) c) tracé dans le plan de Bode.

Pour représenter une fonction complexe, deux représentations existent: la représentation de Bode ou de Nyquist (Figure V.2).

- La représentation de Bode consiste à représenter log |Z| et φ en fonction de log (f). Dans cette représentation, les phénomènes capacitifs sont matérialisés par des droites de pente -1, et une phase constante à -90°.

- La représentation de Nyquist, consiste à représenter l'ensemble des Z(ω) dans le plan complexe orthonormé. – Im(Z(ω)) en fonction de Re(Z(ω)) est alors tracé. Comme les phénomènes capacitifs sont plus fréquents que les phénomènes inductifs, il convient de représenter l'opposé de la partie imaginaire, pour que la courbe soit dans le quadrant principal du plan.

Références

[1] W. R. Grove, “XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum,” *Philos. Mag. Ser. 3*, vol. 14, no. 86, pp. 127–130, Feb. 1839.

[2] C. Laberty-Robert, K. Vallé, F. Pereira, and C. Sanchez, “Design and properties of functional hybrid organic-inorganic membranes for fuel cells.,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 2, pp. 961–1005, Feb. 2011.

[3] B. C. Steele and a Heinzel, “Materials for fuel-cell technologies.,” *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 345–52, Nov. 2001.

[4] N. Yoshida, T. Ishisaki, a. Watakabe, and M. Yoshitake, “Characterization of Flemion® membranes for PEFC,” *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 24, pp. 3749–3754, Aug. 1998.

[5] M. Wakizoe, O. A., Velev, and S. S., “Analysis of proton exchange membrane fuel cell performance with alternate membranes,” *Electrochim. Acta*, vol. 40, no. 3, pp. 335–344, 1995.

[6] M. C. Wintersgill and J. J. Fontanella, “Complex impedance measurements on Nafion,” *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 10–11, pp. 1533–1538, Apr. 1998.

[7] M. Rikukawa and K. Sanui, “Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 25, no. 10, pp. 1463–1502, Dec. 2000.

[8] T. D. Gierke, G. E. Munn, and 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.*, vol. 19, pp. 1687–1704, 1981.

[9] G. Gebel and J. Lambard, “Small-Angle Scattering Study of Water-Swollen Perfluorinated Ionomer Membranes,” *Macromolecules*, vol. 30, no. 25, pp. 7914–7920, Dec. 1997.

[10] G. Gebel, “Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution,” *Polymer (Guildf).*, vol. 41, no. 15, pp. 5829–5838, 2000.

[11] K. a Mauritz and R. B. Moore, “State of understanding of nafion.,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4535–4585, Oct. 2004.

[12] M. Litt, “A reevaluation of Nafion (R) morphology.,” in *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, AMER CHEMI., vol. 213, 1997, p. 33–POLY.

[13] H.-G. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth, and P. Hiller, “Nano structure of NAFION: a SAXS study,” *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 10–11, pp. 1559–1563, Mar. 2001.

[14] K. D. Kreuer, “On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells,” *J. Memb. Sci.*, vol. 185, no. 1, pp. 29–39, 2001.

[15] A. Eisenberg, “Clustering of Ions in Organic Polymers.,” *Macromolecules*, vol. 3, no. 2, pp. 147–154, 1970.

[16] A. Eisenberg and R. B. Moore, “A New Multiplet-Cluster Model for the Morphology of Random Ionomers,” *Macromolecules*, vol. 23, no. 18, pp. 4098–4107, 1990.

[17] T. D. Gierke and W. Y. Hsu, “Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 13, pp. 307–326, 1983.

[18] W. Y. Hsu and T. D. Gierke, “Elastic Theory for Ionic Clustering in Perfluorinated Ionomerst,” *Macromolecules*, vol. 15, pp. 101–105, 1982.

[19] B. Loppinet, G. Gebel, and C. E. Williams, “Small-Angle Scattering Study of Perfluorosulfonated Ionomer Solutions,” *J Phys Chem B*, vol. 101, no. 10, pp. 1884–1892, 1997.

[20] G. Gebel and R. B. Moore, “Small-Angle Scattering Study of Short Pendant Chain Perfuorosulfonated Ionomer Membranes,” *Macromolecules*, vol. 33, no. 13, pp. 4850–4855, Jun. 2000.

[21] D. a. Mologin, P. G. Khalatur, and A. R. Khokhlov, “Structural Organization of Water-Containing Nafion: A Cellular-Automaton-Based Simulation,” *Macromol. Theory Simulations*, vol. 11, no. 5, p. 587, Jun. 2002.

[22] J. F. Blachot, O. Diat, J. Putaux, A. Rollet, L. Rubatat, C. Vallois, M. Müller, and G. Gebel, “Anisotropy of structure and transport properties in sulfonated polyimide membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 214, pp. 31–42, 2003.

[23] L. Rubatat and O. Diat, “Stretching Effect on Nafion Fibrillar Nanostructure,” *Macromolecules*, vol. 40, no. 26, pp. 9455–9462, Dec. 2007.

[24] L. Rubatat, A. L. Rollet, G. Gebel, and O. Diat, “Evidence of Elongated Polymeric Aggregates in Nafion,” *Macromolecules*, vol. 35, no. 10, pp. 4050–4055, May 2002.

[25] L. Rubatat, “Nouveau modèle structural des membranes Nafion, polymère de référence pour l’application pile à combustible basse température,” Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2003.

[26] G. Gebel and O. Diat, “Neutron and X-ray Scattering: Suitable Tools for Studying Ionomer Membranes,” *Fuel Cells*, vol. 5, no. 2, pp. 261–276, Apr. 2005.

[27] K. Schmidt-Rohr and Q. Chen, “Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes.,” *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 1, pp. 75–83, Jan. 2008.

[28] K.-D. Kreuer and G. Portale, “A Critical Revision of the Nano-Morphology of Proton Conducting Ionomers and Polyelectrolytes for Fuel Cell Applications,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 43, pp. 5390–5397, Nov. 2013.

[29] P. Costamagna and S. Srinivasan, “Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I . Fundamental scientific aspects $,” vol. 102, pp. 242–252, 2001.

[30] K. . Kreuer, “On the development of proton conducting materials for technological applications,” *Solid State Ionics*, vol. 97, no. 1–4, pp. 1–15, May 1997.

[31] T. Zawodzlnski, T. E. Springer, F. Urlbe, and S. Gottesfeld, “Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications,” *Solid State Ionics*, vol. 60, pp. 199–211, 1993.

[32] T. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R. Sherman, V. Smith, T. Springer, and S. Gottesfeld, “Water Uptake by and Transport Through Nafion® 117 Membranes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 4, pp. 1041–1047, 1993.

[33] M. a. Hickner and B. S. Pivovar, “The Chemical and Structural Nature of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Properties,” *Fuel Cells*, vol. 5, no. 2, pp. 213–229, Apr. 2005.

[34] P. Choi, N. H. Jalani, and R. Datta, “Thermodynamics and Proton Transport in Nafion,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 3, p. E84, 2005.

[35] T. Awatani, H. Midorikawa, N. Kojima, J. Ye, and C. Marcott, “Morphology of water transport channels and hydrophobic clusters in Nafion from high spatial resolution AFM-IR spectroscopy and imaging,” *Electrochem. commun.*, vol. 30, pp. 5–8, May 2013.

[36] K.-D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, and M. Schuster, “Transport in proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology.,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4637–78, Oct. 2004.

[37] E. Board, L. I. Manners, and T. B. Voit, *Fuel Cells I*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, pp. 15–54.

[38] M. H. Eikerling and K. Malek, “Physical modeling of materials for PEFCs: A balancing act of water and complex morphologies,” *Prot. Exch. Membr. Fuel Cells*, pp. 343–426, 2006.

[39] K. Kreuer, A. Rabenau, and W. Weppner, “Vehicle Mechanism , A New Model for the Interpretation of the Conductivity of Fast Proton Conductors Photochemical Oxidative Addition of Chlorine from,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 122, no. 3, pp. 1981–1982, 1982.

[40] K. Kreuer, “Proton Conductivity: Materials and Applications,” *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 19, pp. 610–641, 1996.

[41] B. Smitha, S. Sridhar, and a. a. Khan, “Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review,” *J. Memb. Sci.*, vol. 259, no. 1–2, pp. 10–26, Aug. 2005.

[42] M. a Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and J. E. McGrath, “Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs).,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4587–611, Oct. 2004.

[43] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, *Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications*, vol. 35, no. 17. Elsevier Ltd, 2010, pp. 9349–9384.

[44] A. M. Herring, “Inorganic–Polymer Composite Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells,” *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, vol. 46, no. 3, pp. 245–296, Sep. 2006.

[45] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum, “Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C,” *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 26, pp. 4896–4915, Dec. 2003.

[46] K. A. Mauritz and R. B. Moore, “State of Understanding of Nafion,” 2004.

[47] D. J. Jones and J. Rozière, “Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications,” *J. Memb. Sci.*, vol. 185, no. 1, pp. 41–58, Apr. 2001.

[48] J. Kerres, W. Cui, and S. Reichle, “New Sulfonated Engineering Polymers via the Metalation Route . 1 . Sulfonated Poly (ethersu1fone) PSU UdeP via.”

[49] L. Li, “Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell,” *J. Memb. Sci.*, vol. 226, no. 1–2, pp. 159–167, Dec. 2003.

[50] S. D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, P. Xing, G. P. Robertson, and M. D. Guiver, “Proton conducting membranes based on cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK),” *J. Memb. Sci.*, vol. 233, no. 1–2, pp. 93–99, Apr. 2004.

[51] C. Marestin, G. Gebel, and D. Régis, *Fuel Cells II*, no. July. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, pp. 185–258.

[52] Q. F. Li, H. C. Rudbeck, a. Chromik, J. O. Jensen, C. Pan, T. Steenberg, M. Calverley, N. J. Bjerrum, and J. Kerres, “Properties, degradation and high temperature fuel cell test of different types of PBI and PBI blend membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 347, no. 1–2, pp. 260–270, Feb. 2010.

[53] A. Chandan, M. Hattenberger, A. El-kharouf, S. Du, A. Dhir, V. Self, B. G. Pollet, A. Ingram, and W. Bujalski, “High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) – A review,” *J. Power Sources*, vol. 231, pp. 264–278, Jun. 2013.

[54] V. Di Noto, N. Boaretto, E. Negro, P. E. Stallworth, S. Lavina, G. a. Giffin, and S. G. Greenbaum, “Inorganic–organic membranes based on Nafion, [(ZrO2)·(HfO2)0.25] and [(SiO2)·(HfO2)0.28] nanoparticles. Part II: Relaxations and conductivity mechanism,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 7, pp. 6215–6227, Apr. 2012.

[55] A. K. Sahu, G. Selvarani, S. Pitchumani, P. Sridhar, and A. K. Shukla, “A Sol-Gel Modified Alternative Nafion-Silica Composite Membrane for Polymer Electrolyte Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 2, p. B123, 2007.

[56] A. Saccà, A. Carbone, E. Passalacqua, A. D’Epifanio, S. Licoccia, E. Traversa, E. Sala, F. Traini, and R. Ornelas, “Nafion–TiO2 hybrid membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells (PEFCs),” *J. Power Sources*, vol. 152, pp. 16–21, Dec. 2005.

[57] S. Hara, S. Takano, and M. Miyayama, “Proton-Conducting Properties and Microstructure of Hydrated Tin Dioxide and Hydrated Zirconia,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 18, pp. 5634–5639, May 2004.

[58] R. R. Abbaraju, N. Dasgupta, and A. V. Virkar, “Composite Nafion Membranes Containing Nanosize TiO[sub 2]⁄SnO[sub 2] for Proton Exchange Membrane Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 12, p. B1307, 2008.

[59] E. Chalkova, M. V. Fedkin, D. J. Wesolowski, and S. N. Lvov, “Effect of TiO[sub 2] Surface Properties on Performance of Nafion-Based Composite Membranes in High Temperature and Low Relative Humidity PEM Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 9, p. A1742, 2005.

[60] Y.-H. Liu, B. Yi, Z.-G. Shao, D. Xing, and H. Zhang, "Carbon Nanotubes Reinforced Nafion Composite Membrane for Fuel Cell Applications," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 9, no. 7, p. A356, 2006.

[61] R. Kannan, B. a Kakade, and V. K. Pillai, "Polymer electrolyte fuel cells using nafion-based composite membranes with functionalized carbon nanotubes.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 47, no. 14, pp. 2653–6, Jan. 2008.

[62] M. L. Di Vona, D. Marani, A. D'Epifanio, E. Traversa, M. Trombetta, and S. Licoccia, "A covalent organic/inorganic hybrid proton exchange polymeric membrane: synthesis and characterization," *Polymer (Guildf).*, vol. 46, no. 6, pp. 1754–1758, Feb. 2005.

[63] S. J. Paddison, K.-D. Kreuer, and J. Maier, "About the choice of the protogenic group in polymer electrolyte membranes: Ab initio modelling of sulfonic acid, phosphonic acid, and imidazole functionalized alkanes.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 39, pp. 4530–42, Oct. 2006.

[64] M. Schuster, T. Rager, a. Noda, K. D. Kreuer, and J. Maier, "About the Choice of the Protogenic Group in PEM Separator Materials for Intermediate Temperature, Low Humidity Operation: A Critical Comparison of Sulfonic Acid, Phosphonic Acid and Imidazole Functionalized Model Compounds," *Fuel Cells*, vol. 5, no. 3, pp. 355–365, Aug. 2005.

[65] K.-D. Kreuer, "On solids with liquidlike properties and the challenge to develop new proton-conducting separator materials for intermediate-temperature fuel cells.," *Chemphyschem*, vol. 3, no. 9, pp. 771–5, Sep. 2002.

[66] P. Jannasch, "Recent developments in high-temperature proton conducting polymer electrolyte membranes," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 96–102, Mar. 2003.

[67] O. Sel, T. Azais, M. Maréchal, G. Gébel, C. Laberty-Robert, and C. Sanchez, "Sulfonic and phosphonic acid and bifunctional organic-inorganic hybrid membranes and their proton conduction properties.," *Chem. Asian J.*, vol. 6, no. 11, pp. 2992–3000, Nov. 2011.

[68] O. Sel, C. Laberty-Robert, T. Azais, and C. Sanchez, "Designing meso- and macropore architectures in hybrid organic-inorganic membranes by combining surfactant and breath figure templating (BFT).," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 19, pp. 3733–41, May 2009.

[69] O. Sel, A. Soulès, B. Améduri, B. Boutevin, C. Laberty-Robert, G. Gebel, and C. Sanchez, "Original Fuel-Cell Membranes from Crosslinked Terpolymers via a 'Sol-gel' Strategy," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 7, pp. 1090–1098, Mar. 2010.

[70] J. Mosa, a. Durán, and M. Aparicio, "Proton conducting sol–gel sulfonated membranes produced from 2-allylphenol, 3-glycidoxypropyl trimethoxysilane and tetraethyl orthosilicate," *J. Power Sources*, vol. 192, no. 1, pp. 138–143, Jul. 2009.

[71] K. Vallé, P. Belleville, F. Pereira, and C. Sanchez, “Hierarchically structured transparent hybrid membranes by in situ growth of mesostructured organosilica in host polymer.,” *Nat. Mater.*, vol. 5, no. 2, pp. 107–11, Feb. 2006.

[72] K. A. Mauritz and R. M. Warren, “Microstructural evolution of a silicon oxide phase in a perfluorosulfonic acid ionomer by an in situ sol-gel reaction. 1. Infrared spectroscopic studies,” *Macromolecules*, vol. 22, no. 4, pp. 1730–1734, Jul. 1989.

[73] K. A. Mauritz and R. Ju, “Poly[(ether ether sulfone)-co-(ether sulfone)]/Silicon Oxide Microcomposites Produced via the Sol-Gel Reaction for Tetraethylorthosilicate,” *Chem. Mater.*, vol. 6, no. 12, pp. 2269–2278, Dec. 1994.

[74] Q. Deng, W. Jarrett, R. B. Moore, and K. a. Mauritz, “Novel Nafion/ORMOSIL hybrids via in situ sol-gel reactions: 2. Probe of ORMOSIL phase nanostructure by 29Si solid state NMR spectroscopy,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 7, no. 3, pp. 177–190, 1996.

[75] S. Agarwal, A. Greiner, and J. H. Wendorff, “Functional materials by electrospinning of polymers,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 6, pp. 963–991, Jun. 2013.

[76] A. Greiner and J. H. Wendorff, “Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers.,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 46, no. 30, pp. 5670–5703, Jan. 2007.

[77] S. Cavaliere, S. Subianto, I. Savych, D. J. Jones, and J. Rozière, “Electrospinning: designed architectures for energy conversion and storage devices,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 12, p. 4761, 2011.

[78] A. Laforgue, L. Robitaille, A. Mokrini, and A. Ajji, “Fabrication and Characterization of Ionic Conducting Nanofibers,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 292, no. 12, pp. 1229–1236, Nov. 2007.

[79] H. Chen, J. D. Snyder, Y. A. Elabd, V. Pennsyl, R. V April, V. Re, M. Recei, and V. September, “Electrospinning and Solution Properties of Nafion and Poly (acrylic acid),” pp. 128–135, 2008.

[80] S. Subianto, S. Cavaliere, D. J. Jones, and J. Rozière, “Effect of side-chain length on the electrospinning of perfluorosulfonic acid ionomers,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 51, no. 1, pp. 118–128, Jan. 2013.

[81] J. Choi, K. M. Lee, R. Wycisk, P. N. Pintauro, and P. T. Mather, “Nanofiber Network Ion-Exchange Membranes,” *Macromolecules*, vol. 41, no. 13, pp. 4569–4572, Jul. 2008.

[82] J. Choi, K. M. Lee, R. Wycisk, P. N. Pintauro, and P. T. Mather, “Sulfonated Polysulfone/POSS Nanofiber Composite Membranes for PEM Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 6, p. B914, 2010.

[83] V. Maneeratana, J. D. Bass, T. Azaïs, A. Patissier, K. Vallé, M. Maréchal, G. Gebel, C. Laberty-Robert, and C. Sanchez, “Fractal Inorganic−Organic Interfaces in Hybrid

Membranes for Efficient Proton Transport," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 22, pp. 2872–2880, Jun. 2013.

[84] Q. Berrod, "Relation structure - transport dans des membranes et matériaux modèles pour pile à combustible," Université de Grenoble, 2013.

[85] J.-C. Perrin, "Etude expérimentale multi-échelle de la dynamique de l'eau dans les membranes ionomères utilisées en piles à combustible.," Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2006.

[86] J.-C. Perrin, S. Lyonnard, A. Guillermo, and P. Levitz, "Water dynamics in ionomer membranes by field-cycling NMR relaxometry.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 11, pp. 5439–44, Mar. 2006.

[87] A. Guillermo, G. Gebel, H. Mendil-Jakani, and E. Pinton, "NMR and pulsed field gradient NMR approach of water sorption properties in Nafion at low temperature.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 19, pp. 6710–7, May 2009.

[88] J. Zhang, M. V. Giotto, W.-Y. Wen, and A. a. Jones, "An NMR study of the state of ions and diffusion in perfluorosulfonate ionomer," *J. Memb. Sci.*, vol. 269, no. 1–2, pp. 118–125, Feb. 2006.

[89] P. Batamack and J. Fraissard, "Proton NMR studies on concentrated aqueous sulfuric acid solutions and Nafion-H," vol. 49, pp. 129–136, 1997.

[90] Q. Chen and K. Schmidt-Rohr, "19F and 13C NMR Signal Assignment and Analysis in a Perfluorinated Ionomer (Nafion) by Two-Dimensional Solid-State NMR," *Macromolecules*, vol. 37, pp. 5995–6003, 2004.

[91] T. A. Zawodzinski, M. Neeman, L. O. Sillerud, and S. Gottesfeld, "Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 15, pp. 6040–6044, Jul. 1991.

[92] F. Volino, M. Pineri, A. J. Dianoux, and A. De Geyer, "Water mobility in a water-soaked nafion® membrane: A high-resolution neutron quasielastic study," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 20, no. 3, pp. 481–496, Mar. 1982.

[93] J.-C. Perrin, S. Lyonnard, and F. Volino, "Quasielastic Neutron Scattering Study of Water Dynamics in Hydrated Nafion Membranes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 8, pp. 3393–3404, Mar. 2007.

[94] S. Lyonnard, "Membranes pour piles à combustible : structure et transport. Apport de la diffusion neutronique," *École thématique la Société Française la Neutron.*, vol. 11, pp. 177–197, Dec. 2010.

[95] V. Di Noto, M. Piga, G. a Giffin, E. Negro, C. Furlan, and K. Vezzù, "New nanocomposite hybrid inorganic-organic proton-conducting membranes based on functionalized silica and PTFE.," *ChemSusChem*, vol. 5, no. 9, pp. 1758–66, Sep. 2012.

[96] V. Di Noto, E. Negro, J.-Y. Sanchez, and C. Iojoiu, “Structure-relaxation interplay of a new nanostructured membrane based on tetraethylammonium trifluoromethanesulfonate ionic liquid and neutralized nafion 117 for high-temperature fuel cells.,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 7, pp. 2183–95, Feb. 2010.

[97] V. Di Noto, E. Negro, S. Lavina, S. Chimiche, U. Padova, and P. Pd, “Broadband Dielectric Spectroscopy and Conductivity Mechanism of Nafion 117 and Nafion /[ZrO 2] Hybrid Inorganic-Organic Membranes,” *Fuel Cell Chem. Oper.*, 2010.

[98] M. K. Hassan and K. A. Mauritz, “Broadband Dielectric Spectroscopic Studies of Nafion ® / Silicate Membranes,” 2010.

[99] O. Sel, L. T. T. Kim, C. Debiemme-Chouvy, C. Gabrielli, C. Laberty-Robert, H. Perrot, and C. Sanchez, “Proton Insertion Properties in a Hybrid Membrane/Conducting Polymer Bilayer Investigated by AC Electrogravimetry,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 7, pp. F69–F76, 2010.

[100] L. To Thi Kim, O. Sel, C. Debiemme-Chouvy, C. Gabrielli, C. Laberty-Robert, H. Perrot, and C. Sanchez, “Proton transport properties in hybrid membranes investigated by ac-electrogravimetry,” *Electrochem. commun.*, vol. 12, no. 8, pp. 1136–1139, Aug. 2010.

[101] O. Sel, L. To Thi Kim, C. Debiemme-Chouvy, C. Gabrielli, C. Laberty-Robert, and H. Perrot, “Determination of the diffusion coefficient of protons in Nafion thin films by ac-electrogravimetry.,” *Langmuir*, vol. 29, no. 45, pp. 13655–60, Nov. 2013.

[102] V. Maneeratana, J. D. Bass, T. Azaïs, A. Patissier, and K. Vallé, “Fractal Inorganic − Organic Interfaces in Hybrid Membranes for Effi cient Proton Transport,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, pp. 2872–2880, 2013.

[103] G. Prentice, *Electrochemical Engineering Principles*. 1990.

[104] V. Maneeratana, J. D. Bass, T. Azaïs, A. Patissier, K. Vallé, M. Maréchal, G. Gebel, C. Laberty-Robert, and C. Sanchez, “Fractal Inorganic−Organic Interfaces in Hybrid Membranes for Efficient Proton Transport,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 22, pp. 2872–2880, Jun. 2013.

[105] L. Crouzet, D. Leclercq, and P. H. Mutin, “Hybrid Organic-Inorganic Materials by Nonhydrolytic Sol-Gel Processes: Organosilsesquioxane-Metal Oxide Hybrids,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 26, pp. 335–338, 2003.

[106] J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, “Sol-gel Chemistry of transition metal oxides,” *Prog. Solid St. Chem*, vol. 18, pp. 259–341, 1988.

[107] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, and M. Popall, “Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites,” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 35–36, pp. 3559–3592, 2005.

[108] L. L. Hench and J. K. West, “The sol-gel process,” *Chem. Rev.*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, Jan. 1990.

[109] Brinker, “Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 100, pp. 31–50, 1988.

[110] C. J. Brinker and G. Scherrer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1990.

[111] V. Di Noto and M. Vittadello, “Two new siloxanic proton-conducting membranes,” *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 19, pp. 3998–4006, Jun. 2005.

[112] V. S. Tripathi, V. B. Kandimalla, and H. Ju, “Preparation of ormosil and its applications in the immobilizing biomolecules,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 114, no. 2, pp. 1071–1082, Apr. 2006.

[113] U. Schubert, N. Husing, and A. Lorenz, “Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides,” *Chem. Mater.*, pp. 2010–2027, 1995.

[114] K. Haas and H. Wolter, “Synthesis , properties and applications of inorganic – organic copolymers (ORMOCERs),” *Solid State Mater. Sci.*, vol. 4, no. 1999, pp. 571–580, 2000.

[115] C. Sanchez and F. Ribot, “DESIGN OF HYBRID ORGANIC-INORGANIC MATERIALS SYNTHESIZED VIA SOL-GEL CHEMISTRY,” *NEW J. Chem.*, vol. 18, no. 10, pp. 1007–1047, 1994.

[116] C. Sanchez, F. Ribot, T. Lalot, and C. R. Mayer, “Designed Hybrid Organic - Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks,” *Chem. Mater.*, vol. 13, pp. 3061–3083, 2001.

[117] D. F. Evans and H. Wennerström, *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*, Wiley-VCH. 1999.

[118] S. K. Tiwari and S. S. Venkatraman, “Importance of viscosity parameters in electrospinning: Of monolithic and core–shell fibers,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, no. 5, pp. 1037–1042, Jul. 2012.

[119] J. Geltmeyer, L. Schueren, F. Goethals, K. Buysser, and K. Clerck, “Optimum sol viscosity for stable electrospinning of silica nanofibres,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 67, no. 1, pp. 188–195, May 2013.

[120] M. E. Helgeson and N. J. Wagner, “A Correlation for the Diameter of Electrospun Polymer Nanofibers,” *AIChE J.*, vol. 53, no. 1, pp. 51–55, 2007.

[121] Z. Zhao, J. Li, X. Yuan, X. Li, Y. Zhang, and J. Sheng, “Preparation and properties of electrospun poly(vinylidene fluoride) membranes,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 97, no. 2, pp. 466–474, Jul. 2005.

[122] P. Gupta, C. Elkins, T. E. Long, and G. L. Wilkes, “Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): exploring relationships between fiber

formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent," *Polymer (Guildf).*, vol. 46, no. 13, pp. 4799–4810, Jun. 2005.

[123] C. J. Thompson, G. G. Chase, a. L. Yarin, and D. H. Reneker, "Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model," *Polymer (Guildf).*, vol. 48, no. 23, pp. 6913–6922, Nov. 2007.

[124] J. H. Yu and G. C. Rutledge, "Electrospinning," *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, no. 1, 2007.

[125] H. Fong and D. Reneker, "Elastomeric nanofibers of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer," *J. Polym. Sci. PART B-POLYMER Phys.*, vol. 37, no. 24, pp. 3488–3493, 1999.

[126] A. L. Yarin, S. Koombhongse, and D. H. Reneker, "Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 9, p. 4836, 2001.

[127] S. Singh, V. Singh, M. Vijayakumar, and V. V. Bhanu Prasad, "ZrO2 fibers obtained from the halide free synthesis of non-beaded PVA/Zr n-propoxide electrospun fibrous composites," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 2, pp. 1153–1161, Mar. 2013.

[128] J. H. Yu and G. C. Rutledge, "Electrospinning," *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, no. 1, 2007.

[129] C. Sanchez, C. Boissiere, S. Cassaignon, C. Chaneac, O. Durupthy, M. Faustini, D. Grosso, C. Laberty-Robert, L. Nicole, D. Portehault, F. Ribot, L. Rozes, and C. Sassoye, "Molecular Engineering of Functional Inorganic and Hybrid Materials," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 1, pp. 221–238, Jan. 2014.

[130] R. Souzy and B. Ameduri, "Functional fluoropolymers for fuel cell membranes," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 6, pp. 644–687, Jun. 2005.

[131] C. Song, "Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century," *Catal. Today*, vol. 77, no. 1–2, pp. 17–49, Dec. 2002.

[132] M. Ji and Z. Wei, "A Review of Water Management in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *Energies*, vol. 2, no. 4, pp. 1057–1106, Nov. 2009.

[133] J. Ostrowska and A. Narebska, "Infrared study of hydration and association of functional groups in a perfluormated Nation membrane . - Part 2," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 262, no. 4, pp. 305–310, 1984.

[134] M. Ludvigsson, J. Lindgren, and J. Tegenfeldt, "FTIR study of water in cast Nafion films," *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 14, pp. 2267–2271, Mar. 2000.

[135] R. Buzzoni, S. Bordiga, G. Ricchiardi, G. Spoto, and A. Zecchina, "Interaction of H2O, CH30H, (CH3)20, CH&N, and Pyridine with the Superacid Perfluorosulfonic Membrane Nafion: An IR and Raman Study," *J Phys Chem*, vol. 99, pp. 11937–11951, 1995.

[136] S. Radice, C. Oldani, L. Merlo, and M. Rocchia, “Aquivion® PerfluoroSulfonic Acid ionomer membranes: A micro-Raman spectroscopic study of ageing,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 6, pp. 1138–1143, Jun. 2013.

[137] A. Gruger, A. Régis, T. Schmatko, and P. Colomban, “Nanostructure of Nafion® membranes at different states of hydration,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 26, no. 2, pp. 215–225, Nov. 2001.

[138] W. J. Malfait and W. E. Halter, “Increased 29Si NMR sensitivity in glasses with a Carr–Purcell–Meiboom–Gill echotrain,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 34, pp. 4107–4114, Sep. 2008.

[139] J.-C. Badot, É. Ligneel, O. Dubrunfaut, D. Guyomard, and B. Lestriez, “A Multiscale Description of the Electronic Transport within the Hierarchical Architecture of a Composite Electrode for Lithium Batteries,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 17, pp. 2749–2758, Sep. 2009.

[140] N. Belhadj-Tahar, “Mise au point de matériaux d’anodes pour la dépollution d’effluents organiques: dégradation du phénol en solution aqueuse sur une anode en dioxyde de plomb,” Université Toulouse III- Paul Sabatier, 1996.

[141] A. R. von Hippel and S. O. Morgan, “Dielectrics and Waves,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 102, no. 3, p. 68C, 1955.

[142] C. F. J. Botcher and P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarization, Vol. II: Dielectric in Time-Dependent Fields*, Elsevier. 1996.

[143] A. Mansingh, T. V. Ramakrishnan, and M. R. Laksmi, *Non-Debye Relaxation in Condensed Matter*. 1987, pp. 249–278.

[144] C. Gabrielli, J. J. Garcia-jaren, M. Keddam, H. Perrot, and M. Curie, “Ac-Electrogravimetry Study of Electroactive Thin Films . II . Application to Polypyrrole,” *J Phys Chem B*, vol. 106, pp. 3192–3201, 2002.

[145] L. To Thi Kim, “Etude de films électroactifs par couplage de techniques électrochimique et gravimétrique: application à la caractérisation de membranes à conduction protonique,” Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, 2009.

[146] C. Debiemme-chouvy, M. Bernard, H. Cachet, and C. Deslouis, “XPS and RBS characterizations of electrosynthesized polypyrrole films doped with a heteropolyanion , SiMo12O404−,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 38, pp. 531–534, 2006.

[147] C. Debiemme-Chouvy, H. Cachet, and C. Deslouis, “Investigation by EQCM of the electrosynthesis and the properties of polypyrrole films doped with sulphate ions and/or a Keggin-type heteropolyanion, SiMo12O404−,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 18, pp. 3622–3631, May 2006.

[148] C. Debiemme-Chouvy, a. Rubin, H. Perrot, C. Deslouis, and H. Cachet, “ac-Electrogravimetry study of ionic and solvent motion in polypyrrole films doped with an

heteropolyanion, SiMo12O404−,” *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 11, pp. 3836–3843, Apr. 2008.

[149] W. S. Price, “Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part 1. Basic theory,” *Concepts Magn. Reson.*, vol. 9, no. 5, pp. 299–336, Aug. 1997.

[150] W. S. Price, “Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part II. Experimental aspects,” *Concepts Magn. Reson.*, vol. 10, no. 4, pp. 197–237, 1998.

[151] Q. T. Pham, R. Pétiaud, H. Waton, and M.-F. Llauro-Darricades, *Proton and Carbon NMR Spectra of Polymers*. London, 1991.

[152] C. Wakai, T. Shimoaka, and T. Hasegawa, “Analysis of the hydration process and rotational dynamics of water in a Nafion membrane studied by 1H NMR spectroscopy.,” *Anal. Chem.*, vol. 85, no. 15, pp. 7581–7, Aug. 2013.

[153] N. Jalani, P. Choi, and R. Datta, “TEOM: A novel technique for investigating sorption in proton-exchange membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 254, no. 1–2, pp. 31–38, Jun. 2005.

[154] A. Guillermo, G. Gebel, H. Mendil-Jakani, and E. Pinton, “NMR and pulsed field gradient NMR approach of water sorption properties in Nafion at low temperature.,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 19, pp. 6710–7, May 2009.

[155] M. Bée, *Quasielastic Neutron Scattering*. 1988.

[156] M. Bée, “La diffusion quasiélastique des neutrons; introduction et principes généraux,” *Le J. Phys. IV*, vol. 10, no. PR1, pp. Pr1–1–Pr1–14, Jan. 2000.

[157] S. Chen, J. Teixeira, and R. Nicklow, “Incoherent quasielastic neutron scattering from water in supercooled regime,” *Phys. Rev. A*, vol. 26, no. 6, pp. 3477–3482, Dec. 1982.

[158] Sears, “Theory of cold neutron scattering by homonuclear diatomic liquids I. Free rotation,” *Can. J. Phys.*, vol. 44, no. 6, p. 1279, 1966.

[159] P. L. Hall and D. K. Ross, “Incoherent neutron scattering function for molecular diffusion in lamellar systems,” *Mol. Phys.*, vol. 36, no. 5, pp. 1549–1554, Nov. 1978.

[160] A. J. Dianoux and F. Volino, “Random motion of a uniaxial rotator in an N -fold cosine potential: Correlation functions and neutron incoherent scattering law,” *Mol. Phys.*, vol. 34, no. 5, pp. 1263–1277, Nov. 1977.

[161] A. J. Dianoux, M. Pineri, and F. Volino, “Neutron incoherent scattering law for restricted diffusion inside a volume with an anisotropic shape,” *Mol. Phys.*, vol. 46, no. 1, pp. 129–137, May 1982.

[162] F. Volino and A. J. Dianoux, “Neutron incoherent scattering law for diffusion in a potential of spherical symmetry: general formalism and application to diffusion inside a sphere,” *Mol. Phys.*, vol. 41, no. 2, pp. 271–279, Oct. 1980.

[163] M. Bée, “A physical insight into the elastic incoherent structure factor,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 182, no. 4, pp. 323–336, Dec. 1992.

[164] F. Volino, J. Perrin, and S. Lyonnard, “Gaussian model for localized translational motion: application to incoherent neutron scattering.,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 23, pp. 11217–23, Jun. 2006.

[165] C. Gabrielli, *Méthodes électrochimiques - Mesures d’impédances*, Technique . 1994.

[166] C. Gabrielli and M. Keddam, “Contribution of electrochemical impedance spectroscopy to the investigation of the electrochemical kinectics,” *Electrochim. Acta*, vol. 41, no. 2, pp. 957–965, 1996.

[167] J. E. Tanner, “Use of the Stimulated Echo in NMR Diffusion Studies,” *J. Chem. Phys.*, vol. 52, no. 5, p. 2523, 1970.