

Titre: Élaboration et caractérisation de nouvelles membranes à base de
Title: nafion et d'hétéropolyacides

Auteur: Bouchra Tazi
Author:

Date: 1999

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Tazi, B. (1999). Élaboration et caractérisation de nouvelles membranes à base de
Citation: nafion et d'hétéropolyacides [Thèse de doctorat, École Polytechnique de
Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/8909/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/8909/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Oumarou Savadogo
Advisors:

Programme: Génie métallurgique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE NOUVELLES
MEMBRANES À BASE DE NAFION ET D'HÉTÉROPOLYACIDES**

BOUCHRA TAZI

**DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ET DE GÉNIE DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D.)
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)**

AVRIL 1999

© Bouchra Tazi, 1999.



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-46640-X

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

**Cette thèse intitulée:
ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE
NOUVELLES MEMBRANES À BASE DE NAFION ET
D'HÉTÉROPOLYACIDES**

présentée par: TAZI Bouchra

en vue de l'obtention du diplôme de: Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

M. AJERSCH Frank, Ph.D., président

**M. SAVADOGO Oumarou, Doctorat d'État., membre et directeur de
recherche**

M. DODELET Jean P., Ph.D., membre

M. ROBERGE Pierre, Ph.D., membre

***À mes parents
À tous les membres de
ma famille formidable***

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au département de Génie Physique et de Génie des Matériaux au laboratoire d'Électrochimie et de Matériaux Énergétiques à l'École Polytechnique de Montréal.

Je voudrais tout d'abord exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur Oumarou Savadogo pour m'avoir accueillie dans son laboratoire ainsi que pour l'aide scientifique efficace et pertinente qu'il m'a accordée tout le long de ce projet. Je voudrais également le remercier d'avoir accepté et respecté mes contraintes professionnelles.

Je remercie également Messieurs André Désilet, Gérard Guérin et Jacques Desrochers pour leur aide technique.

Je tiens à remercier particulièrement mes amis Ilham Belkoura, Lejni Nehla, Claude Gaumont, Sylvain Leclerc, Kamy Amouzgar, Ernest Enzebet et Marhfour Abdelillah pour leur amitié et leur soutien amical et désintéressé.

J'espère que tous les collègues et amis que j'ai eu le plaisir de côtoyer au cours de ces années trouvent ici le témoignage de mon amitié, je nomme: Krishna Mandal, Stephane Lesvesque, Florence et Patrick Fricotaux, Marc Lacroix, Eric Trembly, Patrick Beck, Maricella Ocampo Moreno, Christian Fillion, Abdelatif Essalik, Annet Gebert, BaoZhong Xing, Hugo Chagnon, et Sylvie Lefenievre.

RÉSUMÉ

De nouvelles membranes échangeuses de cations à base de Nafion et d'hétéropolyacides avec ou sans thiophène ont été élaborées, par deux techniques simples et peu coûteuses, pour une utilisation ultérieure dans les piles à combustibles et d'autres systèmes électrochimiques. Les différentes étapes qui permettent la fabrication des membranes ont été identifiées et optimisées.

L'étude des échanges ioniques de ces membranes a montré qu'elles possèdent des conductivités ioniques et des conductances plus élevées que celles de la membrane Nafion[®]117 dans l'acide sulfurique et dans les solutions salines NaCl et KCl et qu'elles possèdent des nombres de sites actifs beaucoup plus élevés que celui de la membrane Nafion[®]117. D'autre part, l'étude de l'hydratation des différentes membranes synthétisées a montré qu'elles possèdent des taux d'absorption d'eau maximum beaucoup plus élevés que celui de la membrane Nafion[®]117.

La caractérisation spectroscopique aux Rayons-X des membranes élaborées à base de Nafion, d'acide silicotungstique avec ou sans thiophène a montré que l'acide silicotungstique est accroché à la matrice du Nafion par une liaison W-C. Ceci a permis de conclure que l'amélioration des conductivités ioniques, des conductances, des taux d'absorption d'eau par les membranes ainsi que l'augmentation des nombres de sites

actifs dans les membranes est attribuée à une modification des propriétés chimiques des membranes par la présence d'hétéropolyacides.

L'études des performances des membranes dans une pile à combustible H_2/O_2 en utilisant un banc d'essai GT60 à différentes températures et différents rapports de pressions P_{H_2}/P_{O_2} a montré que les potentiels obtenus avec une membrane synthétisée à base de Nafion et d'acide silicotungstique avec ou sans thiophène sont supérieurs à ceux de la membrane Nafion[®]117 à chaque température et chaque rapport de pression P_{H_2}/P_{O_2} . D'autre part, les performances obtenues avec une pile utilisant une membrane Nafion[®]117 à une température T sont identiques à celles obtenues avec une pile utilisant une membrane NASTATH1 à une température $(T-15^\circ C)$. Ceci permet ainsi de diminuer de $15^\circ C$ la température de fonctionnement ainsi que les risques de déshydratation de la membrane en cours de fonctionnement lorsqu'on utilise une membrane NASTA1 ou NASTATH1 à la place de la membrane Nafion[®]117

ABSTRACT

New cation exchange membranes based on Nafion and heteropolyacids with or without thiophene were fabricated using two low cost techniques. These membranes are developed for solid polymer electrolyte fuel cells and other electrochemical systems. The different steps of the membrane preparation have been determined and optimized.

Study of ion exchange shows that the ionic conductivity and conductance of the membranes based on Nafion and Silicotungstic acid with or without thiophene measured in H_2SO_4 solution at 1M and in 10^{-2} to 3M NaCl solutions were higher than those of the Nafion[®]117 membrane. The number of the active sites for proton exchange of the synthesized membrane was higher than that of the Nafion[®]117 membrane. On the other hand, hydration study shows that the water content of the synthesized membranes was higher compared to that of the Nafion[®]117 membrane.

X-Ray photoelectron spectroscopy characterization of the synthesized membranes based on Nafion and Silicotungstic acid with or without thiophene indicates that silicotungstic acid results in a W-C bonding in the membrane matrix. This allowed us to conclude that the improvement in the ionic conductivity; conductance, hydration and also the increase of the active sites for proton exchange are due to a change in the chemical properties of the membranes by the heteropolyacids.

The performance evaluation of NASTA1 and NASTATH1 membranes in fuel cell test was carried out at different temperature and P_{H_2}/P_{O_2} pressure ratios. NASTA1 and NASTATH1 potentials were higher than those of Nafion[®] 117 at every current density, temperature were and P_{H_2}/P_{O_2} pressure ratios were. Also, this study shows that the potential obtained with NASTA1 and NASTATH1 membranes at T°C were similar to those obtained with Nafion[®] 117 membrane at (T-15)°C. This allows to reduce by 15°C the cell temperature and by the same time the risk of the membrane dehydration during the operation of the cell with NASTA1 or NASTATH1 membranes rather than with the Nafion[®] 117 membrane.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iv
REMERCIEMENTS	v
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT	viii
TABLE DES MATIERES	x
LISTE DES TABLEAUX	xxii
LISTE DES FIGURE....	xxvi
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I REVUE DE LA LITTÉRATURE	7
I-ÉTUDE GÉNÉRALE SUR LES MEMBRANES	7
I-1 MEMBRANES LIQUIDES	8
I-2 MEMBRANES MINÉRALES	10
I-3 MEMBRANES ORGANIQUES	10
I-3-1 MEMBRANES ÉCHANGEUSES D'IONS	10
I-3-2 MEMBRANES ELECTROLYTES POLYMERES SOLIDES	11
II LES MEMBRANES NAFION[®] : DÉFINITION	18

II-1 SCHEMA DE SYNTHÈSE DES MEMBRANES NAFION [®]	19
II-2 STRUCTURE DES MEMBRANES NAFION [®]	20
II-3 HYDRATATION DES MEMBRANES	23
II-4 CONDUCTIVITÉ IONIQUE DES MEMBRANES NAFION [®]	25
II-4-1 CONDUCTIVITÉ IONIQUE DE LA MEMBRANE AVEC UN CONTRE ION.....	25
II-4-2 CONDUCTIVITÉ DES MEMBRANES NAFION [®] AVEC DEUX CONTRE IONS.....	29
II-4-3 VARIATION DE LA CONDUCTIVITÉ DES MEMBRANES NAFION [®]	31
AVEC LES TRAITEMENTS THERMIQUES	
II-5 CONDUCTIVITÉ DES MEMBRANES NAFION [®] AUX BASSES TEMPÉRATURES.....	36
II-6 DÉCOMPOSITION DU NAFION [®]	39
II-7 MATÉRIAUX COMPOSITES À BASE DE NAFION [®] ET DE SILICE.....	45
II-8 CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DES MEMBRANES NAFION [®]	45
II-9 RUGOSITÉ DES MEMBRANES NAFION [®]	46
III- CONSIDÉRATIONS THEORIQUES SUR LES PHÉNOMÈNES ÉLECTRIQUES DANS LES MEMBRANES	47

III-1 POTENTIEL MEMBRANAIRE	47
IV POTENTIEL DE CONCENTRATION OU POTENTIEL MONOIONIQUE.....	49
V POTENTIEL BI-IONIQUE	50
VI MEMBRANES NAFION [®] 117 DANS LES PILES À COMBUSTIBLES.....	51
CHAPITRE II PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES	55
I- INTRODUCTION	55
II- PRÉPARATION DES MEMBRANES	55
II-1 PRÉPARATION DU NAFION [®]	56
II-2 SYNTHÈSE DES MEMBRANES	56
II-2-1 MEMBRANE À BASE DE NAFION [®] ET D'ACIDE SILICOTUNGSTIQUE	56
II-2-1-1 Première méthode	56
II-2-1-2 Deuxième méthode	57
II-2-2 MEMBRANE À BASE DE NAFION [®] ET DE THIOPHÈNE	59
II-2-3 MEMBRANES À BASE DE NAFION [®] , THIOPHÈNE ET ACIDE SILICOTUNGSTIQUE	59

II-2-4 MEMBRANES À BASE DE NAFION [®] ET DE PYROLLE	59
II-2-5 MEMBRANES À BASE DE NAFION [®] , DE PYRROLE ET D'ACIDE SILICOTUNGSTIQUE	60
II-2-6 MEMBRANES À BASE DE NAFION [®] , D'ACIDE SILICOTUNGSTIQUE ET D'ANILINE	60
II-2-7 MEMBRANE À BASE DE NAFION [®] , D'ACIDE PHOSPHOTUNGSTIQUE, ACIDE PHOSPHOMOLYBDIQUE OU ACIDE TUNGSTIQUE	60
III- CONDITIONNEMENT DES MEMBRANES	61
III-1 CONDITIONNEMENT DES MEMBRANES NAFION [®]	61
III-2 CONDITIONNEMENT DES MEMBRANES SYNTHÉTISÉES	62
IV- HYDRATATION DES MEMBRANES	62
V- DÉTERMINATION DE LA RÉSISTANCE DES MEMBRANES	63
V-1 PAR SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE -AU CONTACT D'UNE SOLUTION AQUEUSE	63
V-1-1 SCHÉMA DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL	63
V-1-2 CELLULE DE MESURE	65
V-2 PAR MESURE : POTENTIEL – COURANT	66
V-3 CONDUCTIVITÉ DES MEMBRANES AU CONTACT D'UNE SOLUTION AQUEUSE	68

VI- POTENTIEL MEMBRANAIRE	68
VI-1 POTENTIEL MONO-IONIQUE	68
VI-2 POTENTIEL BI-IONIQUE	69
VI-3 CAPACITÉ DE L'ÉCHANGE K^+/Na^+	70
VII- DÉTERMINATION DES CARACTÉRISTIQUE PHYSICO- CHIMIQUES DES MEMBRANES: CARACTÉRISATION DES SURFACES DES MEMBRANES	71
VII-1 ANALYSE SPECTROSCOPIQUE DES PHOTOÉLECTRONS ÉMIS PAR RAYONS-X	71
VII-1-1 PRINCIPE DE BASE DE L'XPS	72
VII-1-1-1 Effet photoélectrique	72
VII-1-1-2 Instrument de mesure	73
VII-1-1-3 Principe de base	74
VII-1-1-4 Analyse des spectres	74
VII-1-2 ANALYSE DES MEMBRANES	75
VII-2 ANALYSE INFRA-ROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURRIER: RÉFLECTION INTERNE MULTIPLE (MIR)	75
VII-3 DIFFRACTION AUX RAYONS X	76
VII-4 MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE	78
VIII STABILITÉ THERMIQUE ET MÉCANIQUE DES MEMBRANES	80

VIII-1 ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFÉRENTIELLE	
CALORIMÉTRIQUE (DSC)	80
VIII-2 ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE	81
VIII-3 TENUE MÉCANIQUE DES MEMBRANES	81
IX- ASSEMBLAGE ÉLECTRODE-MEMBRANE-ÉLECTRODE	82
X- ESSAIS DANS UNE PILE À COMBUSTIBLE H ₂ /O ₂	83
IX-1 CELLULE DE TEST	83
IX-2 BANC D'ESSAI GT60	83
CHAPITRE III RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION	87
I-SYNTÈSE DES MEMBRANES	88
I-1 MEMBRANE À BASE DE NAFION [®] , ACIDE SILICOTUNGSTIQUE	
AVEC OU SANS THIOPHÈNE.....	88.
I-2 MEMBRANES À BASE DE NAFION [®] , ACIDE PHOSPHOTUNGSTIQUE	
(APT) OU DE THIOPHÈNE	90
I-3 MEMBRANES À BASE D'ACIDE PHOSPHOMOLYBDIQUE	
(APM) OU DE THIOPHÈNE	91
I-4 MEMBRANES À BASE DE NAFION [®] , D'ACIDE TUNGSTIQUE,	
AVEC OU SANS THIOPHÈNE	92
I-5 MEMBRANE À BASE DE NAFION [®] , D'ACIDE SILICOTUNGSTIQUE,	
D'ANILINE OU DE PYROLE	92

I-6 CONCLUSION SUR LES PREMIERS PARAGRAPHES	
DU CHAPITRE III	94
I-7 ÉVALUATION DES COÛTS DES MEMBRANES SYNTHÉTISÉES.....	95
I-8 NOMENCLATURE DES MEMBRANES	96
II- ÉTUDE DES CONDUCTIVITÉS ÉLECTRIQUES DES MEMBRANES	98
III- HYDRATATION DES MEMBRANES SYNTHÉTISÉES	99
III-1 VARIATION DE L'HYDRATATION DES MEMBRANES	
AVEC LE TRAITEMENT THERMIQUE.....	100
III-1-1 TEMPÉRATURES DE CUISSON INFÉRIEURES 100°C....	100
III-1-2 TEMPÉRATURES DE CUISSON SUPÉRIEURES	
À 100°C	101
III-2 VARIATION DE L'HYDRATATION DES MEMBRANES	
AVEC L'ÉPAISSEUR	103
III-3 HYDRATATION DES MEMBRANES EN FONCTION	
DE LA COMPOSITION	106
III-3-1 HYDRATATION DES MEMBRANES NAPTA1	106
III-3-2 HYDRATATION DES MEMBRANES NAPMA1	109
III-3-3 HYDRATATION DES MEMBRANES NASTA1	112
III-3-4 HYDRATATION DES MEMBRANES NATHI1	112

III-3-5 HYDRATATION DES MEMBRANES NASTATHI	111
III-4 CONCLUSION SUR LES PARAGRAPHES PRÉCÉDENTS	119
IV. ÉTUDES DES CONDUCTIVITÉS IONIQUES DES MEMBRANES.....	120
IV-1 ETUDE DES CONDUCTIVITÉS IONIQUES ET DES CONDUCTANCES DES MEMBRANES AU CONTACT DES SOLUTIONS ACIDES	120
IV-1-1 CAS DES SOLUTIONS AQUEUSES H ₂ SO ₄ 1M	122
IV-1-2 CONDUCTIVITE IONIQUE ET CONDUCTANCE DES MEMBRANES AU CONTACT DE SOLUTIONS AQUEUSES HCl 1M	122
IV-1-3 COMPARAISON DU COMPORTEMENT DES MEMBRANES AU CONTACT DES SOLUTIONS AQUEUSES HCl ET H ₂ SO ₄	123
VI-2 CONDUCTIVITÉ IONIQUE DES MEMBRANES AU CONTACT DES SOLUTIONS SALINES NaCl, LiCl et KCl 1M	125
VI-2-1 CAS DE LiCl 1M	125
IV-2-2 CAS DE KCL	127
IV-2-3 CAS DE NaCl	127

IV-2-3-1 AU CONTACT DE SOLUTIONS NaCl 1M	127
IV-2-3-1-1 VARIATION DES PROPRIÉTÉS IONIQUES DES MEMBRANES AVEC L'ACIDE SILICOTUNGSTIQUE	129
IV-2-3-1-2 VARIATION DES PROPRIÉTÉS IONIQUES DES MEMBRANES AVEC LE THIOPHÈNE ET L'ACIDE SILICOTUNGSTIQUE	130
IV-2-3-1-2 VARIATION DES PROPRIÉTÉS IONIQUES DES MEMBRANES AVEC L'ÉPAISSEUR	131
IV-2-3-2 AU CONTACT DE SOLUTIONS NaCl 2M	131
IV-2-3-3 AU CONTACT DE SOLUTIONS NaCl 10^{-1} M et 10^{-2} M	134
I-2-3-3 CONCLUSION	134
V- MESURE DU POTENTIEL DE CONCENTRATION	138
VI- DIFFUSION DES IONS À TRAVERS LES MEMBRANES SYNTHÉTISÉES	138

VII- ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE D'ÉCHANGE Na^+/K^+ , K^+/Na^+	139
VIII - ETUDE DE LA STABILITE THERMIQUE ET MÉCANIQUE DES MEMBRANES	144
VIII - 1 ETUDE DE LA TENUE MÉCANIQUE DES MEMBRANES	144
VIII-2 ÉTUDE DE LA STABILITÉ THERMIQUE DES MEMBRANES	149
VIII-2-2 ANALYSE THERMO-GRAVIMÉTRIQUE	149
V-2-1 ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE	150
VIII-3 CONCLUSION	153
IX- ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DE SURFACE DES ÉLECTRODES ...	153
X- COMPORTEMENT DES MEMBRANES SYNTHÉTISÉES EN MILIEUX ACIDE, BASIQUE, ALCOOLIQUE ET DANS L'ACÉTONE	157
X-1 EN MILIEU ACIDE	157
X-2 EN MILIEU BASIQUE	159
X-3 EN MILIEU ALCOOLIQUE OU DANS L'ACÉTONE	159
X- 4 CONCLUSION	161
XI-CARACTÉRISATION DES MEMBRANES PAR SPECTROSCOPIE DES PHOTOÉLECTRONS	161
XI-1CONCULSION SUR LE PARAGRAPHE PRÉCÉDENT	172
XII CARCTÉRISATION DES MEMBRANES PAR SPECTROSCOPIE	

INFRA-ROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURRIER (F.T.I.R) EN UTILISANT LA RÉFLEXION INTERNE MULTIPLE (RIM)	181
XIII CARCTÉRISATION DES MEMBRANES PAR	
DIFFRACTION AUX RAYONS-X	185
XIV ÉTUDES DES PERFORMANCES DES MEMBRANES	
DANS UN BANC D'ESSAI GT60	188
XIV-1 COMPARAISON DES COURBES DE POLARISATION DE DEUX MEMBRANES NASTA1 DE COMPOSITION DIFFÉRENTE	196
XIV-2 COMPARAISON DES PERFORMANCES DES MEMBRANES À 65°C ET À P_{H_2}/P_{O_2} ÉGAL À 3/5	201
XIV-3 COMPARAISON DES PERFORMANCES D'UNE MEMBRANE NAFION 117 À 80°C ET À P_{H_2}/P_{O_2} ÉGAL À 3/5 ET D'UNE MEMBRANE NASTATHI À 65°C ET À P_{H_2}/P_{O_2} ÉGAL À 3/5	204
XIV-4 COMPARAISON DES PERFORMANCES D'UNE MEMBRANE NAFION 117 À 65°C ET À P_{H_2}/P_{O_2} ÉGAL À 3/5 ET D'UNE MEMBRANE NASTA1-1	

À 50°C ET À P_{H_2}/P_{O_2} ÉGAL À 3/5	207
XIV-5 CONCLUSION SUR LES PARAGRAPHES PRÉCÉDENTS	210
CONCLUSION	212
RÉFÉRENCES	217

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Différents matériaux utilisés comme électrolyte Polymère solides dans les piles à combustibles (12).....	17
Tableau 1.2	Domaines d'application des différentes membranes Nafion	21
Tableau 3.1	Nomenclature attribuée aux différentes membranes synthétisées	97
Tableau 3.2	Variation des taux d'hydratation maximum des membranes NASTA1 avec le traitement thermique	101
Tableau 3.3	Variation du taux d'hydratation maximum en fonction des épaisseurs des membranes	106
Tableau 3.4	Variation des taux d'hydratation maximum des membranes NAPTA1 avec le traitement thermique.....	108
Tableau 3.5	Variation des taux d'hydratation maximum des membranes NAPMA1 avec le traitement Thermique	110
Tableau 3.6	Variation des taux d'hydratation maximum Des membranes NASTA1 en fonction de leur Composition pour une température de cuisson de 125°C	114
Tableau 3.7	Variation des taux d'hydratation maximum des membranes NATH11 en fonction de leur composition	116
Tableau 3.8	Variation du taux d'hydratation des membrane NASTATH1 en fonction de Leur composition chimique et du traitement thermique	118

Tableau 3.9	Variation des diamètres des membranes en Fonction de l'hydratation	118
Tableau 3.10	Conductivité ionique et conductances des membranes synthétisées et de la membrane Nafion [®] 117 au contact de solutions H ₂ SO ₄ 1M	124
Tableau 3.11	Conductivité ionique et conductances des membranes synthétisées et de la membrane Nafion [®] 117 au contact de solutions HCl 1M	124
Tableau 3.12	Conductivité ionique et conductances des membranes synthétisées et de la membrane Nafion [®] 117 au contact de solutions LiCl 1M	126
Tableau 3.13	Conductivité ionique et conductances des membranes synthétisées et de la membrane Nafion [®] 117 au contact de solutions KCl 1M	126
Tableau 3.14	Conductivité ionique et conductances des membranes synthétisées et de la membrane Nafion [®] 117 au contact de solutions NaCl 1M	128
Tableau 3.15	Conductivité ionique et conductances des membranes synthétisées et de la membrane Nafion [®] 117 au contact De solutions NaCl 2M	133
Tableau 3.16	Variation des conductivités ioniques des membranes avec la concentration en NaCl	135
Tableau 3.17	Potentiel bi-ionique de la membrane NASTATH1À circuit ouvert	141
Tableau 3.18	Contraintes maximales et allongements maximums De la membrane Nafion 117 et des différentes Membranes synthétisées	148
Tableau 3.19	Pourcentage des éléments constituant une membrane Nafion [®] 117	174
Tableau 3.20	Pourcentage des éléments constituant une membrane NASTA1	174
Tableau 3.21	Pourcentage des éléments constituant une membrane NASTATH1	174
Tableau 3.22	Pourcentage des éléments constituant membrane NASTATH2 avant	

	décapage à l'argon	175
Tableau 3.23	Pourcentage des éléments constituant une membrane NASTATH2 après décapage à l'argon	175
Tableau 3.24	Décomposition d'une membrane Nafion 117, NASTA1 et NASTATH1 par XPS	176
Tableau 3.25	Températures et rapports de pression PH_2/PO_2 utilisés pour la polarisation des membranes Nafion [®] 117, Nastal-1, Nastal-2 NASTATH1 dans un banc d'essai GT.60	189
Tableau 3.26	Potentiel à circuit ouvert (E_o) et à 200mA/cm ² (E_{200}) pour une membrane Nafion [®] 117 PH_2/PO_2 à = 3/5 et à différentes températures.....	189
Tableau 3.27	Potentiel à circuit ouvert (E_o) et à 200mA/cm ² (E_{200}) pour une membrane NASTATH1 à 65°C et à $\text{PH}_2/\text{PO}_2 = 1/1, 3/3$ et $3/5$	190
Tableau 3.28	Potentiel à circuit ouvert (E_o) et à 200mA/cm ² (E_{200}) pour une membrane NASTA1-1 à 50°C et à $\text{PH}_2/\text{PO}_2 = 1/1, 3/3$ et $3/5$	190
Tableau 3.29	Potentiel à circuit ouvert (E_o) et à 200mA/cm ² (E_{200}) pour une membrane NASTA1-1 à 80°C et à $\text{PH}_2/\text{PO}_2 = 1/1, 3/3$ et $3/5$	191
Tableau 3.30	Potentiel à circuit ouvert (E_o) et à 200mA/cm ² (E_{200}) pour une membrane NASTA1-2 à 65°C et à $\text{PH}_2/\text{PO}_2 = 1/1, 3/3$ et $3/5$	191
Tableau 3.31	Comparaison des courbes de polarisation d'une membrane NASTA1-1 et NASTA1-2 à 50°C et à $\text{PH}_2/\text{PO}_2 = 1 \text{ atm}/1\text{atm}$ et $3\text{atm}/3\text{atm}$	202

Tableau 3.32	Comparaison des courbes de polarisation d'une membrane NASTATH1 et d'une membrane Nafion 117 à 65°C et à $P_{H_2}/P_{O_2} = 3\text{atm}/5\text{atm}$	202
Tableau 3.33	Comparaison des potentiels de polarisation d'une membrane NASTATH1 à 65°C et à $P_{H_2}/P_{O_2} = 3\text{atm}/5\text{atm}$ avec une membrane Nafion 117 à 80°C et à $P_{H_2}/P_{O_2} = 3\text{atm}/5\text{atm}$	205
Tableau 3.34	Comparaison des potentiels de polarisation d'une membrane NASTA1-1 à 50°C et à $P_{H_2}/P_{O_2} = 3\text{atm}/5\text{atm}$ avec une membrane Nafion 117 à 65°C et à $P_{H_2}/P_{O_2} = 3\text{atm}/5\text{atm}$	205
Tableau 3.35	Densité de courant d'échange en fonction de P_{H_2}/P_{O_2} et de la température de la cellule	209

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	(a) Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur	
	(b) Principe de fonctionnement des membranes liquides	9
Figure 1.2	(a) Structure d'une membrane Dow	
	(b) Structure des membranes Asahi	
	(c) Schéma du polymère Dias partiellement sulfoné	15
Figure 1.3	(a) Structure chimique des polyimides sulfonés	
	(b) Structure des membranes BAM1G	
	(c) Structure des membranes BAM2G	
	(d) Schéma de préparation des membranes BAM3G	16
Figure 1.4	Structure de la membrane Nafion	22
Figure 1.5	Absorption de l'eau d'une membrane Nafion 117 en fonction du poids équivalent	24
Figure 1.6	Absorption de l'eau d'une membrane Nafion 117 en fonction de la température	24
Figure 1.7	Absorption de l'eau d'une membrane Nafion 117 en fonction du temps d'hydratation	24
Figure 1.8	Limite élastique en fonction de l'eau absorbée pour une membrane Nafion 117	24
Figure 1.9	Résistance de la membrane Nafion 117, sous différentes formes ioniques en fonction de sa teneur en eau	26

Figure 1.10	Variation logarithmique de la résistance pour la membrane en fonction de sa teneur en eau dans le domaine de transition [135]	26
Figure 1.11	Variation logarithmique de la conductivité en fonction de $\log(\tau - \tau_0)$ pour le Nafion 117 [136].....	28
Figure 1.12	Modèle de transport du contre contre ion aux fortes teneurs en eau [136]	28
Figure 1.13	Modèle de transport du contre contre ion aux faibles teneurs en eau [136]	28
Figure 1.14	Variation logarithmique de la résistance de la membrane Nafion [®] 117 en fonction du taux d'hydratation pour différentes valeurs de $(\text{Na}^+, \text{H}^+)$ [135]	30
Figure 1.15	Variation logarithmique de la résistance de la membrane Nafion [®] 117 en fonction du taux d'hydratation pour différentes valeurs de x $(\text{Li}^+, \text{H}^+)$ [135]	30
Figure 1.16	$(\text{H}^+, \text{Na}^+)$ Conductivité de la membrane Nafion 117 en fonction de x pour une teneur en eau de 22 molécules par site [135]	31
Figure 1.17	Variation relative de la conductivité d'une membrane Nafion 117 en fonction de la composition ionique : Comparaison des résultats obtenus pour Li^+ et Na^+ [135]	31
Figure 1.18	Variation de la conductivité de la membrane Nafion 117 après un traitement thermique à 80°C avec une humidité relative de 80% [137].....	33

Figure 1.19	Variation de la conductivité de la membrane Nafion 117 sans traitement thermique (o) , avec un traitement thermique à : (◆) 80°C, à (□) 105% , et (▲) à 120°C [137].....	33
Figure 1.20	Conductivité de la membrane Nafion 117 en fonction de l'humidité relative [137]	34 35
Figure 1.21	Courbe d'impédance d'une membrane Nafion sous forme H ⁺ , à 292K à différents potentiels [140]	37
Figure 1.22	Courbe d'impédance d'une membrane Nafion sous forme H ⁺ , à 256K à différents potentiels [140]	37
Figure 1.23	Courbe d'impédance d'une membrane Nafion sous forme H ⁺ , à 198K et à 1.2V [140]	38
Figure 1.24	Courbe d'impédance et circuit équivalent [140]	38
Figure 1.25	Conductivité des membranes Nafion : (□) sous forme H ⁺ , (▲) sous forme Ru(bpy) ₃ ²⁺ [141]	40
Figure 1.26	Courbe DSC d'une membrane Nafion sous forme H ⁺ [141]	40
Figure 1.27	Courbe de perte de poids et de dérivée de perte de poids en fonction de la température [142]	42
Figure 1.28	Schéma -1- du mécanisme de décomposition du Nafion [142]	43
Figure 1.29	Schéma -2- du mécanisme de décomposition du Nafion [142]	44
Figure 1.30	Principe de fonctionnement d'une pile à combustible	52
Figure 1.31	Courbe de polarisation de la membrane Nafion 117 à 70°C et à PO ₂ /PH ₂ = 2/1.5 [182]	53

Figure 1.32	Courbes potentiel –courant de la RRO sur l'électrode 5%Pt/C avec une membrane Nafion 117 pour différentes températures et pressions [210]	53
Figure 1.33	Influence du taux de chargement de carbone platiné en platine sur les performances des piles à 80°C et à $P_{H_2}/P_{O_2} = 3\text{atm}/5\text{atm}$	54
Figure 2.1	Schéma de synthèse des membranes	58
Figure 2.2	Montage expérimental pour les mesures d'impédances	64
Figure 2.3	Cellule de mesure des conductivité (mesure d'impédance)	67
Figure 2.4	Cellule de mesure des conductivités (courant-potentiel)	67
Figure 2.5	Principe de l'effet photoélectrique	77
Figure 2.6	Principe des procédés par réflexion	77
Figure 2.7	Diagramme optique de la réflexion interne multiple	79
Figure 2.8	Principe du principe de fonctionnement du microscope à force atomique	79
Figure 2.9	Assemblage Électrode / Membrane / Électrode (EME)	83
Figure 2.10	Schéma de la cellule de la pile à combustible H_2/O_2	85
Figure 2.11	Schéma du banc d'essai GT60 de Globetech Inc.	86
Figure 3.1	Photo AFM d'une membrane: (a) NASTA1, (b) NASTATH1, (c) NAPTA1, (d) NAPMA1, (e) NATA1 et (f) NATATH1	93
Figure 3.2	Variation des taux d'hydratation maximum des membranes NASTA1 la température	102
Figure 3.3	Variation du taux d'hydratation maximum en fonction des épaisseurs	

	des membranes	105
Figure 3.4	Hydratation des membranes NAPTA1 dans de l'eau bouillante	107
Figure 3.5	Hydratation des membranes NAPMA1 dans de l'eau bouillante en fonction du temps	111
Figure 3.6	Hydratation des membranes NASTA1 dans l'eau bouillante en fonction du temps	113
Figure 3.7	Hydratation des différentes membranes NATHI1 dans l'eau bouillante en fonction du temps	115
Figure 3.8	Hydratation des membranes NASTATH1 dans l'eau bouillante en fonction du temps.....	117
Figure 3.9	Conductivité ionique des membranes NASTATH1 en fonction de l'épaisseur	132
Figure 3.10	Conductivité ionique des membranes Nafion 117, NASTA1 et NASTATH1 en fonction de la concentration des solutions NaCl ...	136
Figure 3.11	Conductance des membranes Nafion 117, NASTA1 et NASTATH1 en fonction de la composition des solutions NaCl	137
Figure 3.12	$E = f(\log(a/a_0))$ pour une membrane NASTATH1	140
Figure 3.13	Concentration en ions sodium, qui passent d'une membrane vers une solution KCl, en fonction du temps	142
Figure 3.14	Concentration en ions potassium, qui passent d'une membrane vers une solution NaCl, en fonction du temps	143
	(a) Courbe de traction en fonction de l'allongement pour une	

Figure 3.15	membrane (---) Nafion [®] 117, () NAPTA1 et (....)NASTA1 (b) Courbe de traction en fonction de l'allongement pour une membrane () NAPMA1, (---) NASTATH1 et (....)NATA1 (c) Courbe de traction en fonction de l'allongement pour une membrane Nafion synthétisée à partir d'un gel	147
	Pertes de poids et dérivées de perte de poids des membranes.....	
Figure 3.16	Nafion 117, ---- NASTA1 et NASTATH1	151
	(a) Flux de chaleur en fonction de la température pour une membrane	
Figure 3.17	(...)Nafion 117, (---) NASTA1 et () NASTATH1 (b) Flux de chaleur en fonction de la température de l'acide silicotungstique	152
Figure 3.18	Photo AFM d'une membrane Nafion [®] 117	154
Figure 3.19	Photo AFM d'une NASTA1	154
Figure 3.20	Photo AFM d'une NAPTA1	156
Figure 3.21	Photo AFM d'une NAPMA1	156
Figure 3.22	Photo AFM d'une NASTATH1	157
Figure 3.23	Photo AFM d'une Nafion [®] 117 après séjour dans l'acide sulfurique concentré	158
Figure 3.24	Photo AFM d'une Nafion [®] 117 après séjour dans KOH concentrée ...	158
Figure 3.25	Photo AFM d'une NASTATH1 après séjour dans l'acide sulfurique concentrée	160
Figure 3.26	Photo AFM d'une NASTATH1 après séjour dans KOH concentrée ..	160

Figure 3.27	Survol du spectre XPS de la membrane Nafion 117	163
Figure 3.28	Survol du spectre XPS de la membrane NASTA1	165
Figure 3.29	Survol du spectre XPS de la membrane NASTATH1	165
Figure 3.30	Spectre XPS des niveaux : (a) C 1S; (b) O 1S; (c) F (1S) (d) S (2P) d'une membrane Nafion 117	166
Figure 3.31	Spectre XPS des niveaux : (a) C 1S; (b) O 1S; (c) F (1S) (d) S 2P; (e) W4f; (f) W 4d d'une membrane NASTA1	167
Figure 3.32	Spectre XPS des niveaux : (a) C 1S; (b) O 1S; (c) F (1S) et (d) S 2P d'une membrane NASTATH1	168
Figure 3.33	Spectre XPS des niveaux : (e) 4f et (f) 4d du tungstène d'une membrane NASTA1	169
Figure 3.34	Spectre XPS des niveaux : (e) 4f et (f) 4d du tungstène d'une membrane NASTATH1	170
Figure 3.35	Spectre XPS des niveaux 1S du carbone des membranes Nafion 117, ---- NASTA1 et NASTATH1	177
Figure 3.36	Spectre XPS des niveaux 1S de l'oxygène des membranes Nafion 117, ----NASTA1 et NASTATH1	177
Figure 3.37	Spectre XPS des niveaux 1S du fluor des membranes Nafion 117, ----NASTA1 et NASTATH1	178
Figure 3.38	Spectre XPS des niveaux 2P du soufre des membranes Nafion 117, --- NASTA1 et NASTATH1	178
Figure 3.39	Spectre XPS des niveaux 4f du tungstène des membranes	

	----- NASTA1 et NASTATH1	179
Figure 3.40	Survol des spectres XPS d'une membrane NASTATH2 (...) avant décapage à l'argon (---) après décapage à l'argon	180
Figure 3.41	Spectre Infra-Rouge d'une membrane Nafion [®] 117	182
Figure 3.42	Spectre Infra-Rouge d'une membrane NASTA1	183
Figure 3.43	Spectre Infra-Rouge d'une membrane NASTATH1	183
Figure 3.44	Spectre Infra-Rouge d'une membrane NAPMA1	184
Figure 3.45	Spectre Infra-Rouge d'une membrane NAPTA1	184
Figure 3.46	Spectres de diffraction aux rayonsX des membranes Nafion [®] 117, NASTA1, NAPTA1, NAPMA1 et NATA1	186
Figure 3.47	Spectres de diffraction aux rayonsX d'une membrane NASTATH1 et de l'acide silicotungstique	187
Figure 3.48	Courbes de polarisation pour une membrane Nafion 117 à 65°C	192
Figure 3.49	Courbes de polarisation avec une membrane Nafion 117 à différentes températures et avec $P_{H_2}/P_{O_2} = 3\text{atm}/5\text{atm}$	193
Figure 3.50	Courbes de polarisation avec la membrane NASTATH1	194
Figure 3.51	Courbes de polarisation de la membrane NASTA1-1 à 80°C	195
Figure 3.52	Courbes de polarisation de la membrane NASTA1-2 à 50°C	197
Figure 3.53	Courbes de polarisation des membranes : Nafion 117, NASTA1 et NASTATH1 à $P_{H_2}/P_{O_2} = 3/5$ et à 50°C	198
Figure 3.54	Courbes de polarisation d'une membrane: NASTATH1 à 65°C et à	

	$P_{H_2}/P_{O_2} = 1/1, 3/3 \text{ et } 3/5$	199
Figure 3.55	Comparaison des courbes de polarisation d'une membrane NASTA1-1 avec une membrane NASTA1-2 à 50°C	200
Figure 3.56	Courbes de polarisation avec une membrane Nafion 117 et une membrane NASTATH1	203
Figure 3.57	Comparaison des courbes de polarisation avec une membrane NASTATH1 à $T = 65^\circ\text{C}$ et une membrane Nafion 117 à 80°C	206
Figure 3.58	Courbes de polarisation d'une membrane Nafion 117 à 65°C et à $P_{H_2}/P_{O_2} = 3/5$ et d'une membrane NASTA1-1 à 50°C et à $P_{H_2}/P_{O_2} = 3/3$	209

INTRODUCTION

Les procédés de séparation ionique ont commencé à se développer avec l'apparition, dans les années 40 [1,2] des premières résines synthétiques échangeuses d'ions. Ces développements se sont ensuite améliorés avec l'utilisation des membranes dans différents procédés. Cependant, bien que la fiabilité de la technologie utilisant les membranes ait permis de couvrir plusieurs domaines tels que la filtration, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'électrodialyse, la perméation gazeuse et autres, la plupart des systèmes électrochimiques sont limités par le coût et la stabilité de ces membranes. En effet, actuellement, très peu de membranes sont disponibles sur le marché pour ces systèmes. Les plus utilisées sont les membranes échangeuses d'ions perfluorées (Nafion[®] et Dow). Elles sont particulièrement utilisées comme électrolyte polymère et séparateur dans les piles à combustible H₂/O₂ qui se présentent comme une technologie d'avenir pour la production d'électricité [3-7]. En effet, leur utilisation dans ces systèmes a permis de résoudre les problèmes de corrosion liés à la présence d'électrolyte acide dans les cellules conventionnelles. Mais, bien que ces membranes présentent de bonnes conductivités protoniques, leur coût élevé et leur épaisseur relativement grande constituent un obstacle à leur commercialisation dans les voitures

électriques [8-14]. Pour résoudre ce problème, plusieurs études à travers le monde ont été effectuées [15-37]. Certaines portent sur la diminution des épaisseurs des membranes Nafion[®] ou de celles de la compagnie Gore et associés pour minimiser les coûts et les pertes ohmiques [15-16]. D'autres portent sur le développement de nouveaux matériaux non fluorés ou partiellement fluorés. Plusieurs membranes ont été élaborées par laminage, radio-greffage et autres [17-19]. En résumé, il y a actuellement trois grandes classes de membranes électrolytes polymère solide selon la nature du polymère : a) les membranes à base de polymères perfluorées, b) les membranes à base de polymère partiellement perfluoré et c) les membranes à base de polymère non perfluorés.

Les membranes à base de polymères perfluorés comprennent des chaînes plus ou moins longues au bout desquelles sont accrochés des groupements ioniques échangeurs de protons sulfonique (SO_3^-) ou carboxylique (COO^-). Dans le cas où les groupements sont des sulfoniques, les membranes sulfoniques Nafion[®] (commercialisées par la compagnie Dupont de Nemours), Dow (commercialisées par la compagnie Dow) et Acilpex (commercialisées par la compagnie Asahi) sont fabriquées [12, 14], [20-24]. Dans le cas des groupements carboxyliques, les membranes Flemion sont fabriquées par la (compagnie Asahi). Les membranes à base de groupements SO_3^- sont différentes de celles à base de groupements COO^- car le pKa de SO_3^- (<1) est nettement plus faible de celui de COO^- (pKa = 3). Ces membranes possèdent généralement de bonnes performances dans les systèmes électrochimiques comme les piles à combustibles ou l'électrolyse [12], [20], [23], [38-39]. Ces performances varient en fonction de leur longueur de chaîne, de leur poids équivalent

ainsi que de leur taux d'hydratation pendant le fonctionnement des systèmes. Cependant, à des températures voisines de 100°C, les performances de ces membranes diminuent à cause de leur déshydratation. De plus, leur coût et leur épaisseur élevés limitent leur utilisation dans différents systèmes électrochimiques.

Compte tenu de ces inconvénients, des membranes partiellement perfluorées ont été également développées. Elles sont constituées de chaînes $-CF_2-CF_2-$ auxquelles sont accrochées différents radicaux et groupements fonctionnels. C'est le cas de la membrane BAM3G [40] à base de trifluorostyrène développée par la compagnie Ballard Advanced Materials. Son coût est estimé à (5-15\$/ft²) [12] contre 70\$US/ft² pour le Nafion[®]. Elle possède des performances et des taux d'hydratation supérieurs à ceux des membranes Nafion[®] et Dow. Une durée de vie de l'ordre de 15000 heures dans une pile à combustible a été reportée [40]. L'étude détaillée des propriétés physico-chimiques de cette membrane n'est pas encore disponible. D'autres membranes à base de polystyrène ont également été développées par radio-greffage suivi de sulfonation. Bien que la conductivité de ces polymères soit comparable à celles des membranes Nafion[®] et Dow, leur stabilité est faible [41].

Pour minimiser le coût des membranes relié à l'utilisation de polymères perfluorés coûteux, plusieurs polymères non fluorés ont été également utilisés pour élaborer de nouvelles membranes peu onéreuses. C'est le cas de la membrane élaborée, par Scott et al. par sulfonation d'un polymère à base de styrène-éthylène [42,44]. S. faure

et al ont développé des membranes par sulfonation de polyimides [45,46]. Steck et al [40] ont développés des membranes BAM1G et BAM2G à base de poly phényl quinoxaline) PPQc pour la compagnie Ballard Advanced Materials [47,48]. Ces membranes ont été élaborées par polymérisation-condensation suivi de sulfonation. Ces membranes peu coûteuses [12] ont des performances comparables à celle des membranes Nafion^x et Dow. Par contre elles ne sont pas stables à long terme dans les piles à combustibles [40]. En effet, les membranes BAM3G [49,51] qui sont à base de polymères partiellement fluorés présentent une durée de vie de 15000 heures. D'autres membranes à base de divers polymères ont été synthétisées [52,78]. Pendant les dernières années, plusieurs polymères ont été utilisés pour la synthèse de membranes électrolyte polymère solide [52,78]. Ces polymères subissent généralement une sulfonation afin de greffer un ou plusieurs groupements fonctionnels sulfoniques. Cependant, jusqu'à présent, la comparaison de ces membranes avec celles de membranes perfluorées montrent qu'elles sont peu coûteuses mais que leur performance est généralement plus faible.

D'autre part, Plusieurs travaux effectués montrent que les hététopolyacides et les isopolyacides améliorent les propriétés des systèmes électrochimiques et photovoltaïques (79-90). En effet, l'électroactivation des électrodes par des hétéropolyacides (HPA) ou des isopolyacides (IPA) ont fait l'objet de plusieurs études. Ainsi, des résultats intéressants ont été obtenus lors de l'électrocatalyse de la réaction de réduction de l'hydrogène (HER) sur des métaux électromodifiés par des HPA [79-81]. Une augmentation importante de la

densité de courant d'échange a été observée pour la réaction de réduction d'hydrogène suite à la modification des métaux électrodéposés (comme par exemple le nickel, le cobalt, le cuivre, ...) par des HPA. Récemment, des électrocatalyseurs contenant 2% Pt ; 1% H_2WO_4 utilisés comme cathodes pour la réaction de l'oxygène dans 99% d'acide phosphorique ont été élaborés [87-90]. Il a été montré que les propriétés électrocatalytiques de la réaction de réduction de l'oxygène, i.e., la densité de courant d'échange, l'activité massique ainsi que l'activité spécifique des électrodes contenant 2% Pt ; 1% H_2WO_4 sont au moins 4 fois plus élevées que celles des électrodes contenant 10% de Pt. Il a été montré également que la performance de ces électrodes n'est pas due à une augmentation de la surface électrochimique active, mais plutôt à un effet synergique dû à l'augmentation de la surface active. Pour la même réaction, les paramètres électrocatalytiques des électrodes contenant 5%Pt –40% WO_3 , sont deux fois plus élevée que ceux contenant deux fois plus de platine [91]. D'autre part, les hétéropolyacides ainsi que leurs sels possèdent de bonnes conductivités protoniques ainsi que de bonnes résistances mécaniques ce qui a permis leur utilisation en tant qu'électrolytes dans certaines piles à combustible [92].

Ce travail porte sur l'élaboration par un moyen peu onéreux et la caractérisation physico-chimique de nouvelles membranes à électrolytes polymère solide à base de Nafion[®] et de différents hétéropolyacides [93,94]. Les propriétés physiques et chimiques de ces membranes seront déterminées pour les différentes conditions d'élaboration. En particulier, nous déterminerons l'effet de l'utilisation des hétéropolyacides dans la solution de synthèse sur la conductivité ionique, le taux d'hydratation, la composition chimique et

les performances dans les piles à combustible à électrolytes polymères solides des membranes qui seront élaborées. Pour étudier la composition, la concentration ainsi que le nouveau réarrangement du polymère des hétéropolyacides dans la matrice du Nafion[®], les membranes ont été caractérisées par diffraction des rayons X et par spectroscopie des rayons X (XPS). Ces différentes propriétés seront comparées à celles de la membrane Nafion[®] 117 qui sera utilisée comme référence.

L'objectif de ce travail est donc de déterminer les conditions d'élaboration de telles membranes et d'étudier les propriétés indiquées ci-dessus. C'est la première fois que cette approche est utilisée pour élaborer les membranes à base d'une solution de Nafion[®] et d'hétéropolyacides et permet de les modifier in situ.

CHAPITRE I

REVUE DE LA LITTÉRATURE

Ce chapitre passe en revue les différentes catégories des membranes. Il regroupe également une étude bibliographique des différentes membranes échangeuses d'ions et particulièrement la membrane Nafion[®] 117 utilisée comme une référence pour cette étude.

I-ÉTUDE GÉNÉRALE SUR LES MEMBRANES

Plusieurs membranes organiques, minérales ou liquides trouvent actuellement plusieurs applications dans différents domaines scientifiques. Le transport de différentes espèces chimiques à travers ces membranes est régi par des forces motrices qui peuvent être soient des gradients de pression, des gradients de potentiel chimique ou des gradients de potentiel électrique.

* La microfiltration, l'ultrafiltration et l'osmose inverse permettent de séparer des particules en appliquant des pressions allant de 0.1 à 1 bar, 0.5 à 10 bars et de 20 à 100 bars respectivement.

* En dialyse, la force motrice est un potentiel chimique qui se manifeste sous forme d'un gradient de concentration. La dialyse permet le passage d'ions ou de molécules

chargées à travers des membranes échangeuses d'ions séparant deux solutions de concentrations différentes.

* Dans le cas de la perméation gazeuse, permettant la diffusion des gaz à travers la membrane, la force motrice est également un potentiel chimique se présentant sous forme d'un gradient de pression et d'un gradient de concentration.

* L'électrodialyse permet le passage des ions à travers des membranes échangeuses d'ions sous l'effet d'un champ électrique (figure 1.1-a).

I-1 MEMBRANES LIQUIDES

Elles sont divisées en deux types selon leurs configurations :

* les membranes liquides supportées (SLMs) sont constituées de membranes solides poreuses imprégnées dans des matériaux de membranes (extractants et diluants) [95,96]. Les procédés utilisant ces membranes sont toujours au stade de laboratoire.

* les membranes liquides à émulsion (ELMs) sont essentiellement constituées de système à double émulsion soit de type [97-100]. Les deux catégories de membranes liquides sont représentés sur la figure 1.1-(b).

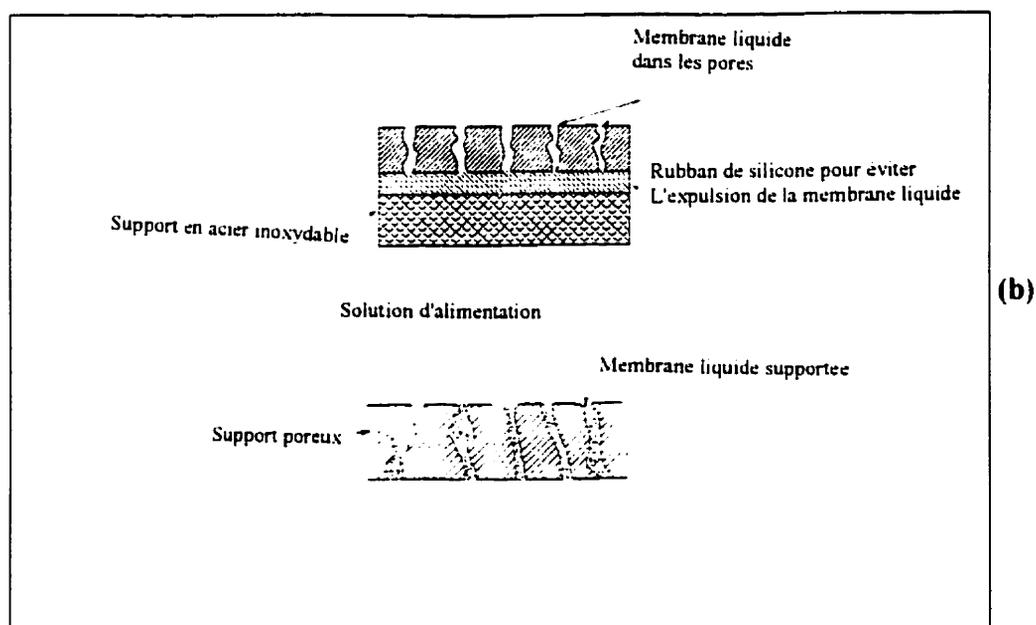
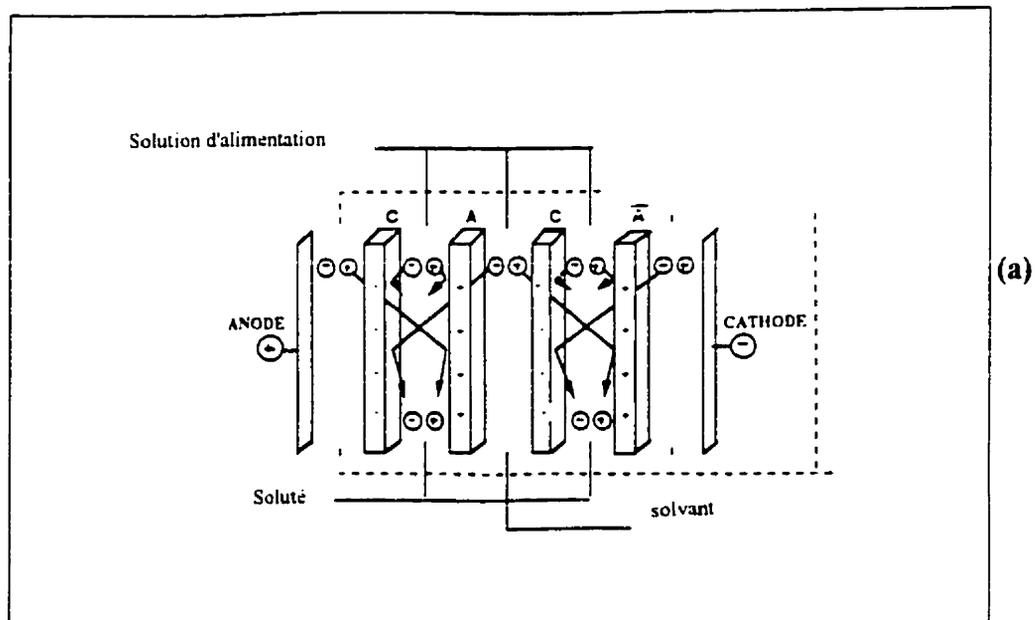


Figure 1.1 : (a) Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur

(b) Principe de fonctionnement des membranes liquides

I-2 MEMBRANES MINÉRALES

Elles existent depuis seulement une vingtaine d'années. Elles sont de type composite,

c'est à dire constituées par la juxtaposition de plusieurs couches de granulométrie et de porosité différente. La dernière couche, de faible épaisseur, constitue la membrane sélective [95-98].

I-3 MEMBRANES ORGANIQUES

Les membranes organiques sont constituées de polymères. Elles sont souvent homogènes ou asymétriques [101-104]. C'est à ce type de membranes que nous allons nous intéresser pendant ce travail et plus particulièrement aux membranes polymères échangeuses de cations. Généralement, tous les polymères peuvent être utilisés en tant que matériaux de base de préparation des membranes. Cependant, les propriétés physiques et chimiques des polymères varient tellement qu'en pratique, très peu d'entre eux sont utilisables [105].

I-3-1 MEMBRANES ÉCHANGEUSES D'IONS

On distingue les membranes échangeuses d'anions et les membranes échangeuses de cations. Les membranes échangeuses d'anions contiennent des groupements cationiques

fixés à la matrice. Elles permettent le passage des anions et empêchent celui des cations. En effet, quand une membrane échangeuse d'anions est placée dans une solution d'électrolyte, les anions de la solution peuvent s'introduire dans la matrice et remplacer les anions initialement présents alors que les cations ne peuvent pas pénétrer la matrice du fait de la répulsion provoquée par les cations fixés dans la résine. Ce type d'exclusion est généralement appelé exclusion de DONNAN. L'inverse est valable pour les membranes échangeuses de cations. Différentes catégories de membranes échangeuses d'ions sont disponibles sur le marché avec différentes matrices polymères et différents groupements fonctionnels pour leur donner les propriétés d'échange d'ions [106].

Les membranes échangeuses d'ions peuvent être classées, selon leur structure et les procédés de leur préparation, en membranes homogènes et hétérogènes. Une membrane homogène présente des charges ioniques distribuées de façon homogène sur toute la membrane. Une membrane hétérogène est constituée par des grains très fins d'échangeurs d'ions dispersés dans un milieu inerte destiné à assurer une cohésion mécanique et électrique entre les différentes particules [107].

I-3-2 MEMBRANES ÉLECTROLYTES POLYMERES SOLIDES

Ce fût Grubb qui a introduit en 1959 l'idée d'utiliser une membrane échangeuse d'ions comme électrolyte polymère et séparateur dans une cellule électrochimique [3]. Ceci a conduit à l'accroissement de la recherche pour le développement de nouvelles membranes échangeuses d'ions ayant les caractéristiques requises suivantes :

- * une conductivité protonique élevée (de l'ordre de $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à 80°C)
- * une conductivité électrique nulle
- * une grande stabilité électrochimique et chimique permettant une durée de vie élevée dans les conditions expérimentales d'utilisation d'une pile à combustible.
- * Une bonne résistance mécanique
- * Une bonne stabilité thermique à des températures de l'ordre de 100°C
- * Une longue durée de vie expérimentale
- * Une grande facilité de transport d'eau
- * Une très faible perméabilité vis-à-vis des gaz réactifs (tels que H_2 et O_2)
- * Une structure permettant l'accrochage facile des électrodes
- * Un coût de production raisonnable

Un tel développement a permis l'élaboration de nouvelles membranes pour différents systèmes. C'est le cas par exemple des membranes Nafion^x qui ont été introduites en 1966 dans les piles à combustibles alimentant les capsules spatiales Gemini. Ces membranes, présentant une bonne stabilité thermique, chimique et mécanique [108-109] et supportant des environnements chimiques agressifs, ont ensuite été introduites dans d'autres procédés, tel que l'électrolyse de l'eau [110-115] et l'électrolyse chlore-soude [115-117]. Les recherches qui ont suivi ont conduit au développement de différentes membranes perfluorées. Parmi lesquelles, les membranes Nafion^x avec différentes épaisseurs (120, 117, 115, 105,...) [118] et des membranes Dow [119-121]. Ces deux membranes sont constituées de polytétrafluoroéthylène auquel sont accrochés des groupements sulfoniques. La figure 1.2-a représente la structure d'une membrane Dow. Cependant, bien que ces

membranes présentent de bonnes performances, leur coût (de l'ordre de 70\$ US/pied² pour les membranes Nafion[®] et de 150\$ US/pied²) pour les membranes Dow sont très élevés. Pour qu'une membrane puisse être commercialisée dans les piles à combustibles destinées au marché de l'automobile, son coût devrait être inférieur à 15\$ américain /Pied². D'autres part, les épaisseurs des membranes élaborées limitent leur utilisation. Des membranes carboxyliques constituées également de polytétrafluoroéthylène de type Nafion ont été développées par la compagnie Asahi. Le groupement fonctionnel étant un groupement carboxyl (figure 1.2-b). Les études ont montré que les performances des membranes contenant des groupements sulfoniques sont supérieures à celles contenant des groupements carboxyls.

Pour diminuer les coûts des membranes reliées à l'utilisation de polymères perfluorés coûteux, différents matériaux non fluorés à base d'hydrocarbures contenant différents groupements fonctionnels ont été étudiés et ont conduit à la synthèse de nouvelles membranes. C'est le cas de la membrane DAIS (65') élaborée par sulfonation d'un polymère à base de styrène-éthylène (9) (figure 1.2-c), de la membrane élaborée par S.Faure et collaborateurs, par sulfonation de polyimides (10) (figure 1.3) ainsi que les membranes BAM1G et BAM2G développées par la compagnie Ballard à base de polyphényl quinoxaline) PPQc (11). Ces membranes ont été élaborées par polymérisation-condensation suivie de sulfonation (figure 1.3). Les études ont montré que la stabilité chimique des membranes à base d'hydrocarbures est plus faible que celles à base de polymères perfluorés. Ceci a été attribué à la faible enthalpie de la liaison C-H. Ces membranes sont peu coûteuses, mais leurs performances dans une pile à combustible sont

généralement plus faibles que celles des membranes Nafion^x ou Dow. D'autres membranes à base de divers polymères ont été également synthétisées. Le tableau 1.1 rassemble différents polymères utilisés pour la synthèse de membranes électrolyte polymère solide (13-37). Ces polymères subissent généralement une sulfonation afin de greffer un ou plusieurs groupements fonctionnels sulfoniques.

Comme l'utilisation des membranes non fluorés réduit les coûts, mais également les performances, de nouvelles membranes à base de polymères partiellement fluorées ont été élaborées. C'est l'exemple de la membrane BAM3G développées par la compagnie Ballard. Le schéma de préparation d'une membrane BAM3G est représenté sur la figure 1.3. Le coût de cette membrane se situe entre 5 -15\$/pied². Elle possède des performances et des taux d'hydratation supérieurs à ceux des membranes Nafion^x et Dow et présente une durée de vie de l'ordre de 15000 heures dans une pile à combustible. L'ensemble des membranes disponibles actuellement sont classées en trois classes de membranes électrolytes polymère solide selon la nature du polymère : a) les membranes à base de polymères perfluorées, b) les membranes à base de polymère partiellement perfluoré et c) les membranes à base de polymère non perfluorés.

La membrane Nafion^x 117, la plus présente dans les différents systèmes électrochimiques, sera utilisée à titre comparatif dans ce travail. Une étude détaillée de cette membrane est donnée ci-dessous.

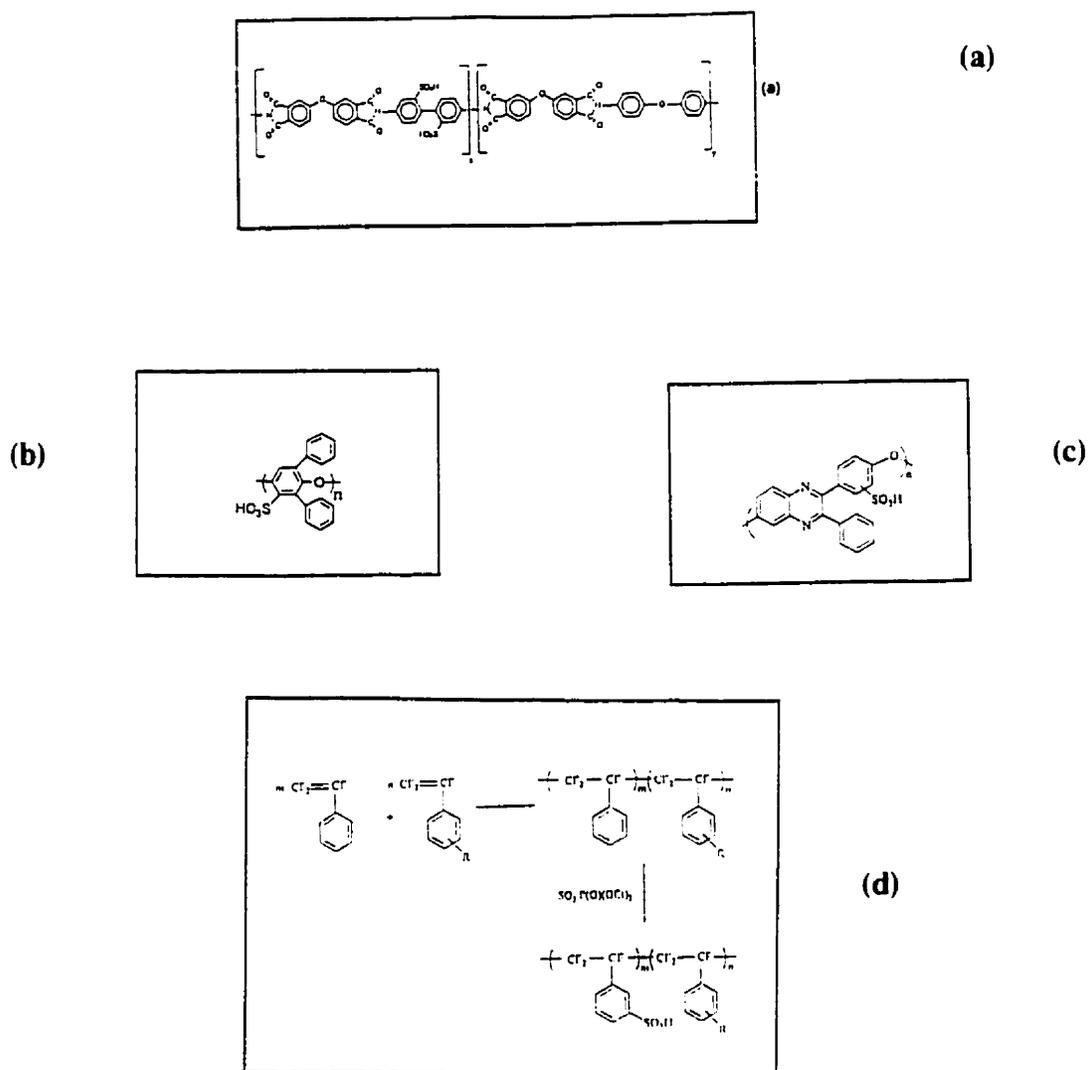


Figure 1.3 : (a) structure chimique des polyimides sulfonées
 (b) Structure des membranes BAM1G
 (c) Structure des membranes BAM2G
 (d) Schéma de préparation des membranes BAM3G

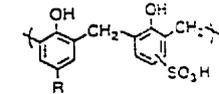
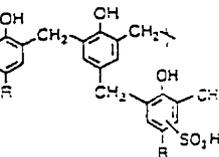
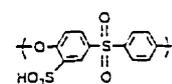
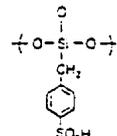
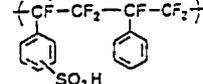
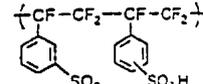
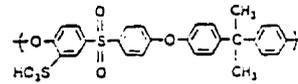
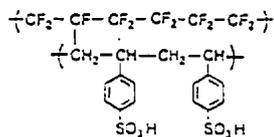
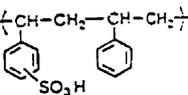
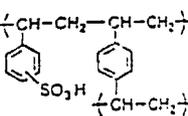
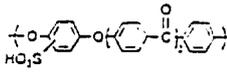
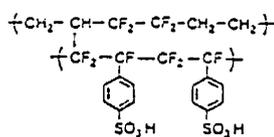
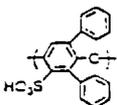
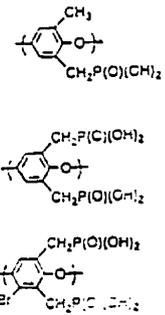
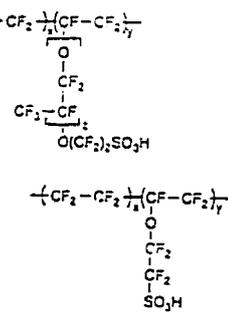
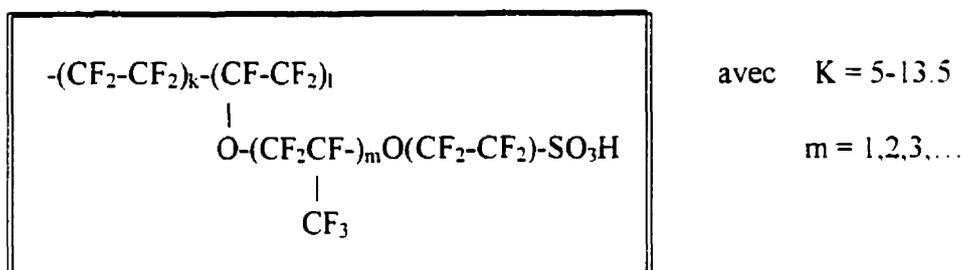
• Structure • Nomenclature • Références	• Structure • Nomenclature • Références	• Structure • Nomenclature • Références
I  II  Résine sulfonée du phénol formaldéhyde 13-14	VIII  Poly(aryl éther sulfone) sulfoné (25)	XII  Poly(aryl éther sulfone) sulfoné (25)
III  IV  Polystyrène sulfoné 15-16	IX  Poly(arylene éther sulfone) sulfoné (25,26)	XIII  Raipore R-100 (30-34)
V  VI  Poly(trifluorostyrène) sulfoné (17, 18-22)	X  Poly(aryl éther cétone) sulfoné (27)	XIV  Raymion® (25,26)
VII  Poly(oxyde de diphenyl-2,6-phénylène-1,4) sulfoné (28)	XI  Poly(diméthyl-2,6-phénylène-1,4 oxyde) phosphaté (28)	XV  Polymère perfluorés Nafion, Dow, Aciplex-S, ... (35-37)

Tableau 1.1 : Différents matériaux utilisés comme électrolytes polymères Solide pour les piles à combustibles [12]

II LES MEMBRANES NAFION[®] : DÉFINITION

Le Nafion[®] développé en 1960 par la compagnie Dupont de Nemours [123-125] est un polymère perfluoré contenant une faible proportion des groupements fonctionnels sulfoniques ou carboxyliques. Les membranes Nafion[®] font partie des membranes organiques échangeuse de cations les plus utilisées. Ces membranes se présentent sous forme de films polymères minces et sont dans certains cas renforcés par un support en téflon. La formule chimique générale des différentes membranes Nafion[®] est donnée par:



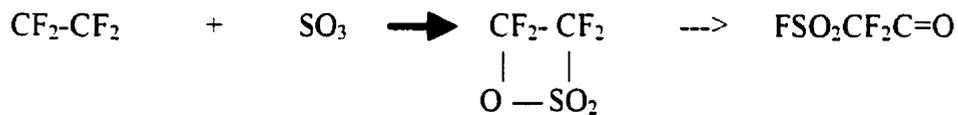
Les différentes valeurs de k, l et m conduisent à des matériaux avec des poids équivalents (grammes de polymères par moles de sites fixes $-SO_3^-$) différents et des longueurs de chaînes différentes. La détermination de la longueur de la chaîne a été réalisée par spectroscopie des rayons-X.

Le tableau 1.2 rassemble les différentes membranes Nafion[®], leurs poids-moléculaires, leurs épaisseurs et les domaines de leurs applications.

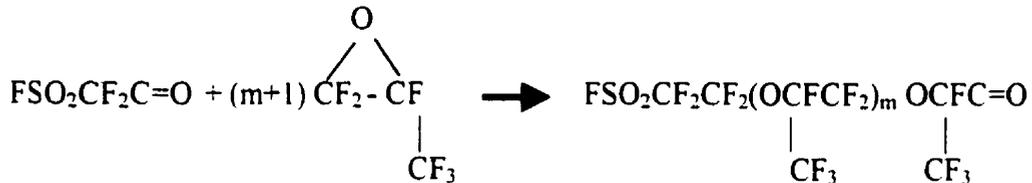
II-1 SCHÉMA DE SYNTHÈSE DES MEMBRANES NAFION[®]

La synthèse des membranes Nafion[®] par la méthode Dupont de Nemours se fait en quatre étapes :

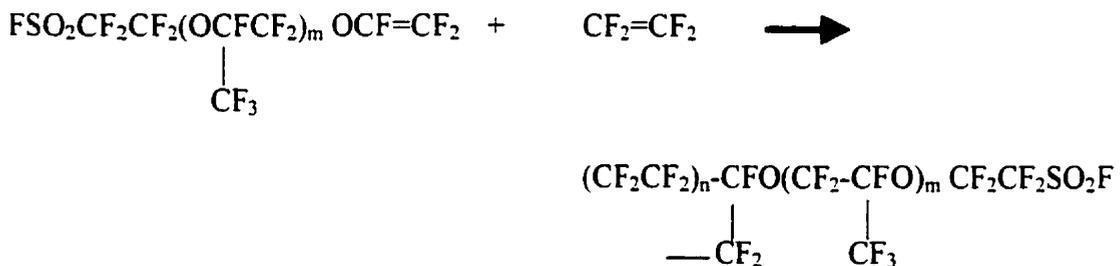
* réaction du tétrafluoroéthylène avec SO₃ donne un sulfone cyclique qui peut réagir après réarrangement avec l'époxyde d'hexafluoropropylène conduisant à des fluorures de sulfonides:



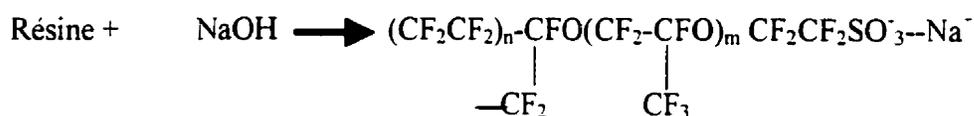
et



* condensation de ces produits avec du carbonate de sodium, ce qui donne un vinyl-éther de fluorure de sulfonyle. Ce vinyl-éther est alors copolymérisé avec du tétrafluoroéthylène pour donner un polymère insoluble (résine).



* hydrolyse de cette résine, ce qui conduit au polymère perfluorosulfonique:



* Échange du contre ion Na^+ avec le proton ou un autre cation par mise en équilibre du polymère formé dans une solution d'électrolyte appropriée.

II-2 STRUCTURE DES MEMBRANES NAFION^x

La structure du Nafion^x est complexe, dès le début des années 70, plusieurs modèles ont été proposés pour décrire la disposition des groupements anioniques dans le polymère. La permselectivité des membranes Nafion^x a rapidement suggéré l'existence d'une structure hétérogène. En effet, la diffraction aux rayons X a mis en évidence l'existence d'une micro-phase ionique séparée de la phase organique fluorocarbonnée [126-127]. Ces résultats ont par la suite été confirmés par des essais de diffraction de neutrons [128-129]. D'autre part, à partir de données spectroscopiques, Hsu et Gierk ont développé un modèle [130] selon lequel la membrane Nafion^x se présenterait sous forme d'un réseau tri-dimensionnel dans lequel sont dispersés des microdomaines de forme plus ou moins sphériques (clusters). De plus, les résultats obtenus par Lee et Maisel, en suivant par fluorescence la diffusion de cations lourds dans la membrane [131], montrent que la structure de la membrane Nafion^x serait de type micelle inverse dans laquelle une phase hydrophile serait dispersée dans une matrice hydrophobe. L'étude de la cinétique d'extinction du complexe émissif de bipyridine de ruthénium $(\text{Ru}(\text{bpy})_3)^{2+}$ révèle l'existence

Membrane	Poids en g equiv⁻¹	Description et Applications
105	1100	Épaisseur 130 µm Piles à combustible
112	1100	Épaisseur 50 µm Piles à combustible
115	1100	Épaisseur 130 µm Piles à combustible
117	1100	Épaisseur 130 µm Électrolyse de NaCl, HCl Piles à combustible, Batteries
120	1200	Épaisseur 250 µm Piles à combustible
324	1100 - 1500	Membrane renforcée, Récupération des ions métalliques, Production de NaOH, des solutions acides chromiques
417	1100	Membrane renforcée Électroplacage, Récupération des métaux et des solutions acides chromiques, Production de NaOH, KOH
966		Bi-membranes renforcées avec groupements carboxyliques et sulfoniques Production de NaOH

Tableau 1.2 : Domaines d'application des différentes membranes Nafion

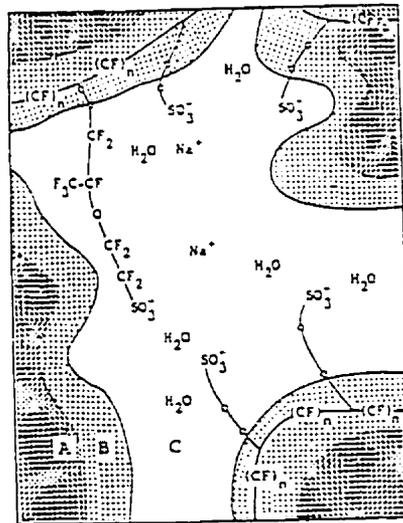
d'un milieu non homogène, très analogue à celui observé dans les systèmes micellaires. Cependant, le modèle structural le plus admis postule l'existence de trois phases A, B et C [132-133] (figure 1.4):

avec

A: réseau perfluoré.

B: zone interfaciale constituée par les extrémités des chaînes contenant une faible quantité d'eau et quelques sites SO_3^- n'ayant pas été incorporés dans les clusters.

C: Phase ionique hydrophile où les sulfonates sont regroupés au sein de micro-domaines sphériques. la concentration en sulfonate dans cette phase est plus grande que dans la phase B.



A- Réseau fluoré

B- Zone interfaciale

C- Phase ionique

Figure 1.4 : Structure de la membrane Nafion

II-3 HYDRATATION DES MEMBRANES

Les groupements fonctionnels, sites fixés, des membranes échangeuses d'ions (SO_3^- , COO^- , NR_3^+ ,...) ont tous un caractère nettement hydrophile responsable du phénomène de gonflement du polymère au contact d'une solution aqueuse. Le gonflement du polymère dépend en particulier du poids équivalent de la membrane, sa forme ionique, la durée de son traitement et la température du bain de l'hydratation. Il est donc très important de connaître la quantité de l'eau absorbée par une membrane pendant son hydratation car elle influence ses propriétés mécaniques et physico-chimiques [32]. D'autre part, la capacité d'absorption d'eau par une membrane perfluorée est très grande. En effet, une membrane Nafion[®], de poids équivalent égal à 1100g, présente une capacité d'adsorption d'eau de l'ordre de 30 à 40 % du poids du polymère sec, ce qui correspond à une augmentation de volume d'environ 80%. Les figures 1.5, 1.6 et 1.7 donnent les variations d'absorption d'eau en fonction du poids équivalent, la température et le temps d'hydratation d'une membrane Nafion[®]. La figure 1.8 donne la variation de la résistance à la traction en fonction de la teneur en eau d'une membrane Nafion[®]. De plus, l'hydratation des membranes Nafion[®] augmente avec le pouvoir de solvation du contre ion ($\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$) et diminue avec l'augmentation de la valence du contre ion.

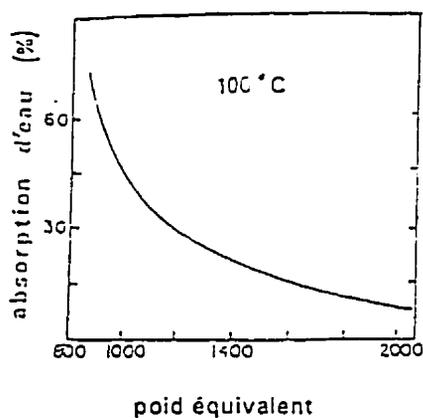


Figure 1.5 : Absorption de l'eau d'une membrane Nafion 117 en fonction du poids équivalent

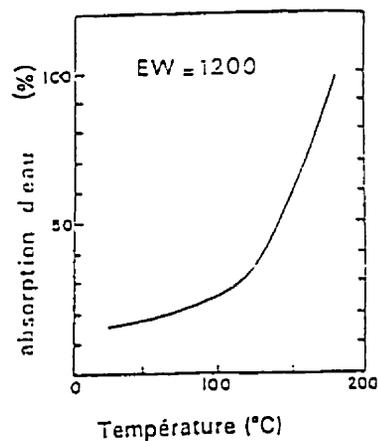


Figure 1.6: Absorption de l'eau d'une membrane Nafion 117 en fonction de la température

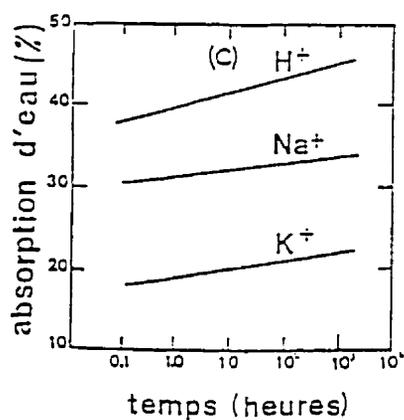


Figure 1.7 : Absorption de l'eau d'une membrane Nafion 117 en fonction du temps d'hydratation

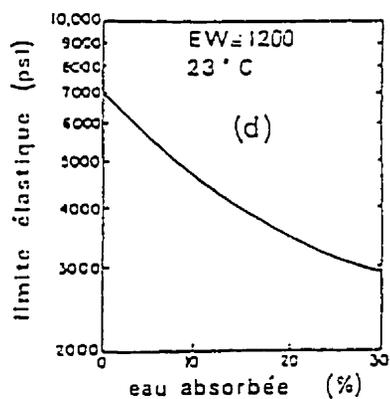


Figure 1.8: limite élastique en fonction de l'eau absorbée pour une membrane Nafion 117

II-4 CONDUCTIVITÉ IONIQUE DES MEMBRANES NAFION[®]

Plusieurs techniques ont été décrites en littérature pour la mesure de la conductivité ionique des membranes Nafion[®]. Cependant, les plus couramment utilisées sont celles basées sur la mesure de l'impédance aux hautes fréquences [133-134] ainsi que celles permettant la mesure de la conductivité de la membrane au contact avec d'une solution aqueuse. La conductivité de la membrane dépend principalement de:

- * la température

- * la nature des contre ions (ions de charges contraires à celle des sites fixés, cations): taille, charge

- * le poids équivalent

- * le taux de l'hydratation de la membrane. En effet la figure 1.9 [135] montre la variation de la résistance de la membrane en fonction de sa teneur en eau. Cette figure montre que pour des teneurs en eau de la membrane égales ou supérieures à 15 moles d'eau par site, la résistance est faible, par contre pour des taux d'hydratation plus faibles, la résistance est très élevée (membrane presque isolante).

Il est donc très important d'avoir une bonne hydratation de la membrane pour assurer une bonne conductivité ionique de cette dernière.

II-4-1 CONDUCTIVITÉ IONIQUE DE LA MEMBRANE AVEC UN CONTRE ION

Les résultats des mesures de la résistance, obtenus par calcul d'impédance [136] des membranes Nafion[®] 117 conditionnées dans des solutions $M^+Cl^-(10^{-1}M)$ avec $M^+=H^+,Li^+$,

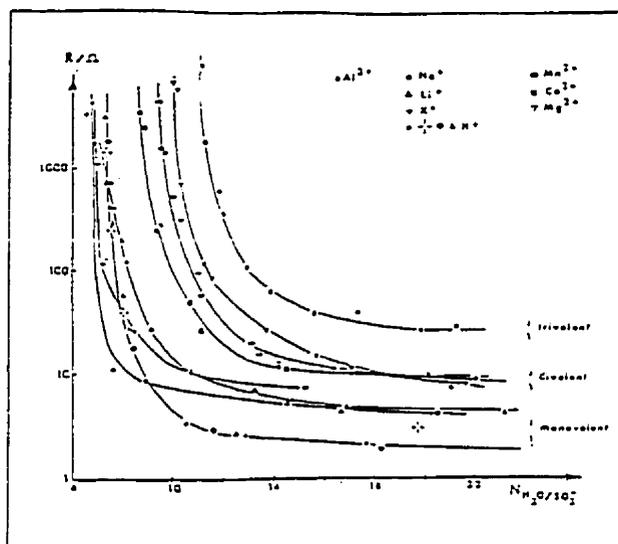


Figure 1. 9 : Résistance de la membrane Nafion 117, sous différentes formes ioniques en fonction de sa teneur en eau [135]

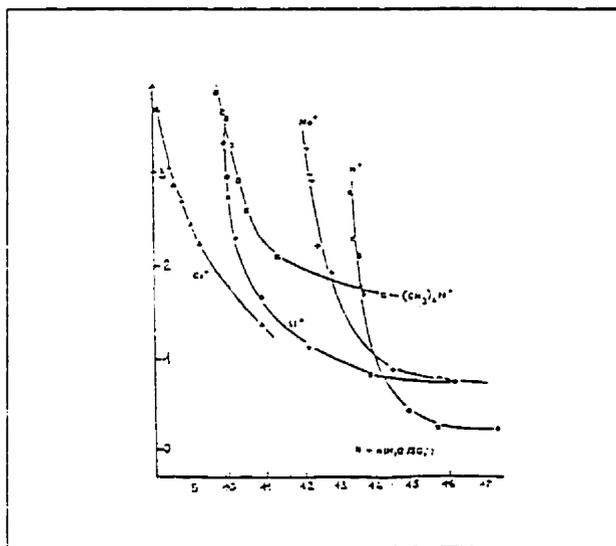


Figure 1. 10 : Variation logarithmique de la résistance pour la membrane en fonction de sa teneur en eau dans le domaine de transition [135]

Na^+ , Cs^+ et $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ en fonction de la teneur en eau de la membrane (figure 1.10) montrent dans tous les cas l'existence d'un domaine de transition séparant un domaine où la résistance de la membrane est de quelques centaines d'ohms et un autre domaine où elle est de quelques ohms. La figure 1.11 montre que la teneur en eau de la membrane correspondant à ce domaine de transition est liée à la nature du contre ion [136].

Deux mécanismes de conduction ont été proposés selon l'état d'hydratation de la membrane [136]:

* aux fortes teneurs en eau, la membrane est suffisamment homogène pour qu'il soit impossible de distinguer une séparation entre deux clusters (figure 1.12). La barrière énergétique de transfert ionique est donc la même entre deux clusters qu'au sein d'un cluster. Dans ce cas, l'impédance de la membrane est équivalente à une résistance pure (figure 1.12) [136].

* aux faibles teneurs en eau, la membrane tend à se structurer en un réseau tridimensionnel de microdomaines conducteurs reliés entre eux par des canaux. La barrière énergétique à franchir au sein d'un cluster est plus faible que celle à franchir entre deux clusters (figure 1.14). Dans ce cas, l'impédance de la membrane est une résistance pure, correspondant aux mouvements des contre ions mobiles à l'intérieur des clusters, en série avec l'impédance du canal (figure 1.13).

L'apparition de cette structure s'accompagne d'une modification du mécanisme de conduction qui peut être décrit par une loi de type percolation.

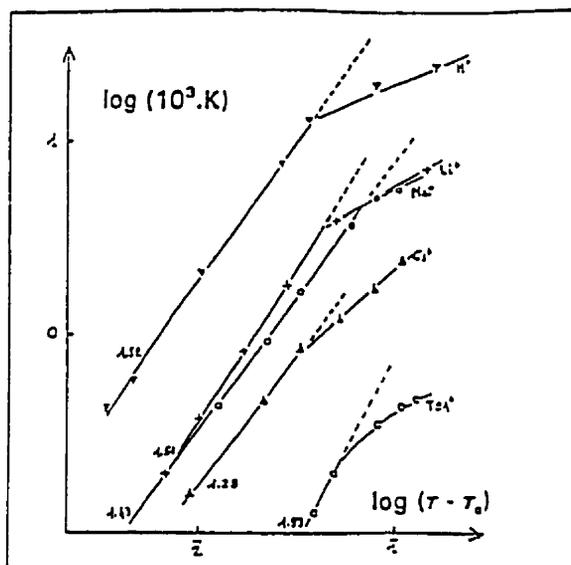


Figure 1.11 : Variation logarithmique de la conductivité en fonction de $\log(\tau - \tau_0)$ pour le Nafion 117

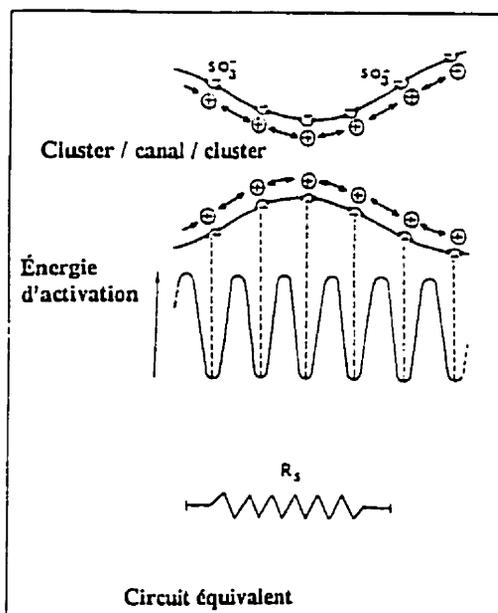


Figure 1.12 : Modèle de transport du contre ion aux fortes teneurs en eau [136]

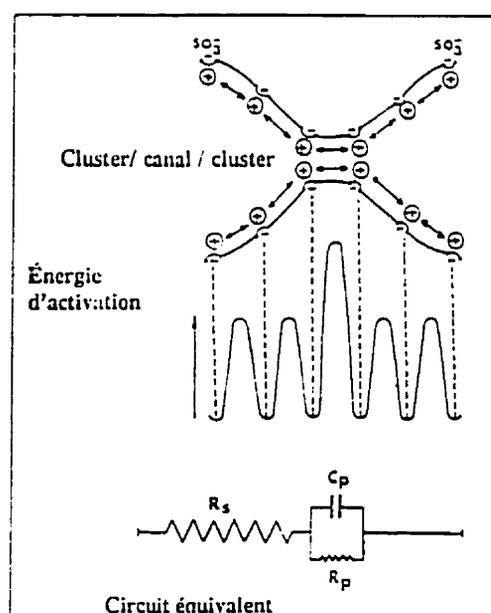


Figure 1.13 : Modèle de transport du contre ion aux faibles teneurs en eau [136]

La conductivité des différents cations dans la membrane varie en sens inverse de leur mobilité en solution aqueuse. Ce n'est pas le cas du proton pour lequel un mécanisme de transfert par saut est envisagé. En effet, la mobilité (μ°) des cations dans un milieu aqueux varie dans le sens suivant:

$$\mu^\circ \text{Li}^+ < \mu^\circ \text{Na}^+ > \mu^\circ \text{Cs}^+ > \mu^\circ (\text{CH}_3)_4\text{N}^+$$

conduisant à une variation de la conductivité (k) dans le sens suivant:

$$k \text{Li}^+ > k(\text{Na}^+) > k(\text{Cs}^+) > k(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$$

II-4-2 CONDUCTIVITÉ DES MEMBRANES NAFION[®] AVEC DEUX CONTRE-IONS

La résistance de la membrane Nafion[®] conditionnée dans une solution (MCl + HCl) de concentration $C=C_1+C_2=1\text{M}$ avec C_1 étant la concentration de MCl et C_2 celle de HCl, calculée par mesure d'impédance, est représentée sur les figures 1.14 et 1.15 [135] pour les couples d'ions (NaCl, HCl) et (LiCl, HCl) en fonction de l'état d'hydratation de la membrane pour différentes valeurs du rapport C_1/C_2 . La conductivité de la membrane, dans un état d'hydratation correspondant à 22 molécules d'eau par groupement SO_3^- est représentée sur la figure 1.16 pour le couple (Na^+ , H^+). La figure 1.17 donne les variations relatives de conductivité en fonction de la composition ionique. Les résultats montrent que la conductivité de la membrane varie lorsqu'on modifie la proportion des différents contre ions pour les deux couples étudiés. Pour le couple (Na^+ , H^+), la présence d'ions Na^+ dans la

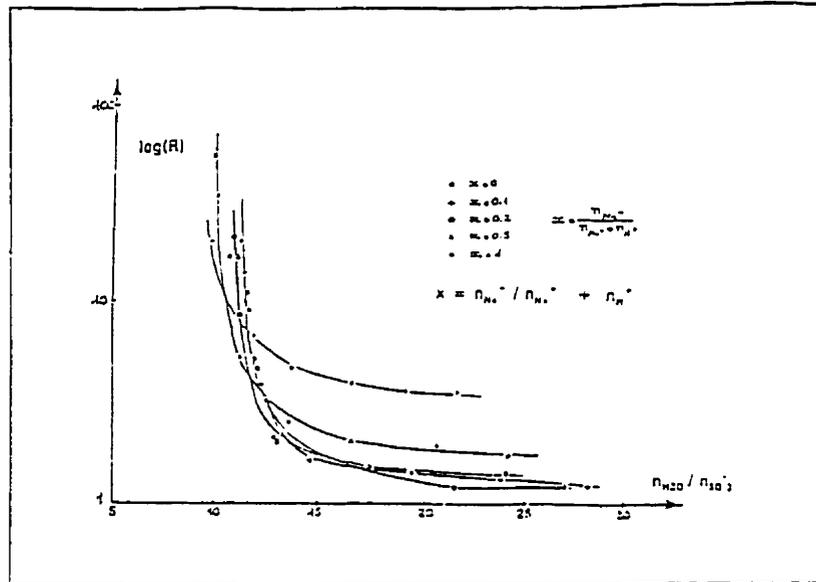


Figure 1.14 : Variation logarithmique de la résistance de la membrane Nafion[®] 117 en fonction du taux d'hydratation pour différentes valeurs de (Na^+, H^+) [135]

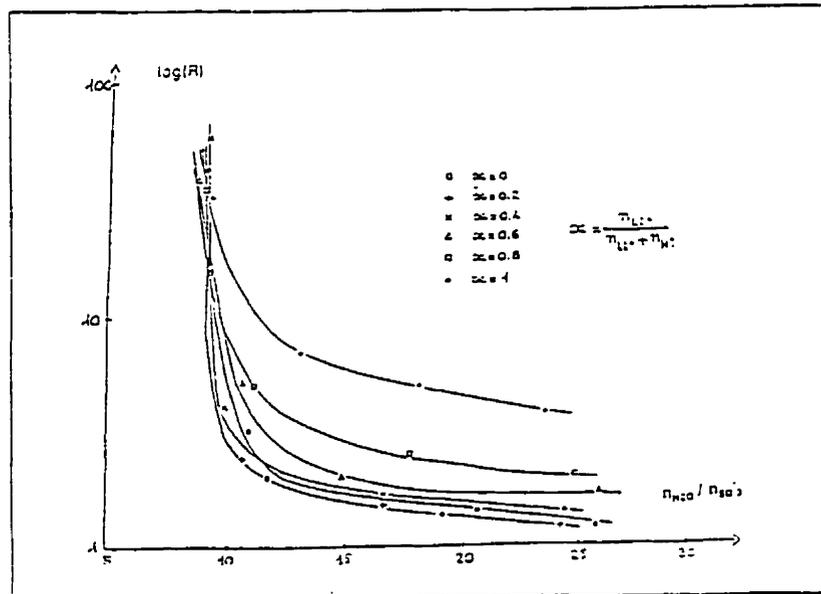


Figure 1.15 : Variation logarithmique de la résistance de la membrane Nafion[®] 117 en fonction du taux d'hydratation pour différentes valeurs de x (Li^+, H^+) [135]

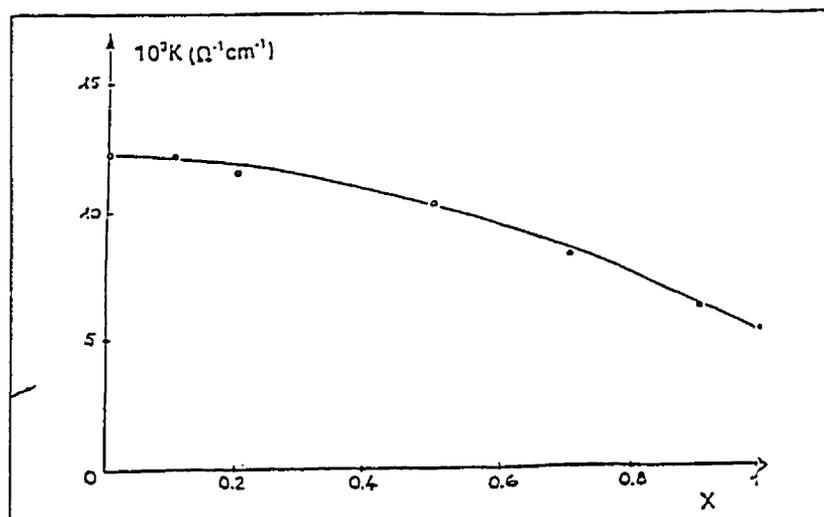


Figure 1.16 : $(\text{H}^+, \text{Na}^+)$ Conductivité de la membrane Nafion117 en fonction de x pour une teneur en eau de 22 molécules par site [135]

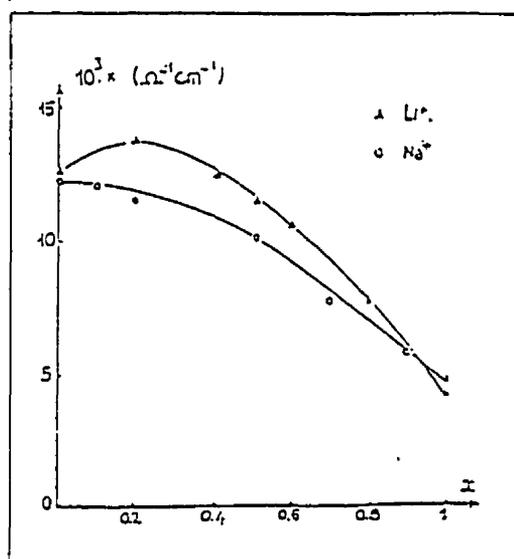


Figure 1.17 : Variation relative de la conductivité d'une membrane Nafion117 en fonction de la composition ionique : Comparaison des résultats obtenus pour Li^+ et Na^+

membrane favorise le déplacement du proton, suggérant une redistribution des molécules d'eau en faveur de ce dernier [136].

II-4-3 VARIATION DE LA CONDUCTIVITÉ DES MEMBRANES NAFION[®] AVEC LES TRAITEMENTS THERMIQUES

Les résultats des mesures de la conductivité protonique effectuées par Yoshitsugusone [137] sur des membranes Nafion[®] 117 sous des conditions variables d'humidité et à différents traitements thermiques, en utilisant la méthode d'impédance à quatre électrodes ont montré que :

* la conductivité protonique de la membrane sans traitement thermique est de l'ordre de $0.09 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour une humidité relative de 100% et que le traitement thermique de la membrane diminue sa conductivité (figures 1.18, 1.19 et 1.20) à cause du changement de la structure de la membrane.

* la conductivité de la membrane diminue avec la température entre 20 et 45°C à cause de la perte d'eau dans la membrane. Cependant, au dessus de 45°C, la conductivité augmente avec la température car la quantité d'eau dans la membrane reste plutôt constante.

La membrane possède une structure poreuse [138]. Quand la membrane subit un traitement thermique à 80°C, certains pores s'attachent à d'autres et d'autres se ferment. Quand le traitement thermique est effectué à 105°C, les membranes se contractent d'avantage. Ceci est dû à la transition vitreuse observée dans le cas du Nafion[®] aux alentours de 110°C, valeur à laquelle les mouvements moléculaires se font plus facilement.

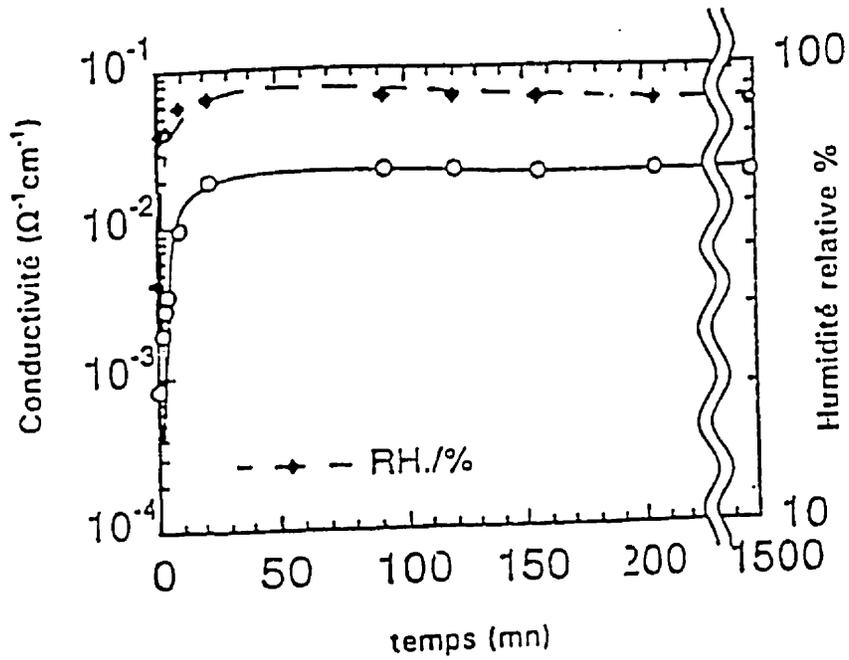


Figure 1.18 : Variation de la conductivité de la membrane Nafion 117 après un traitement thermique à 80°C avec une humidité relative de 80% [137]

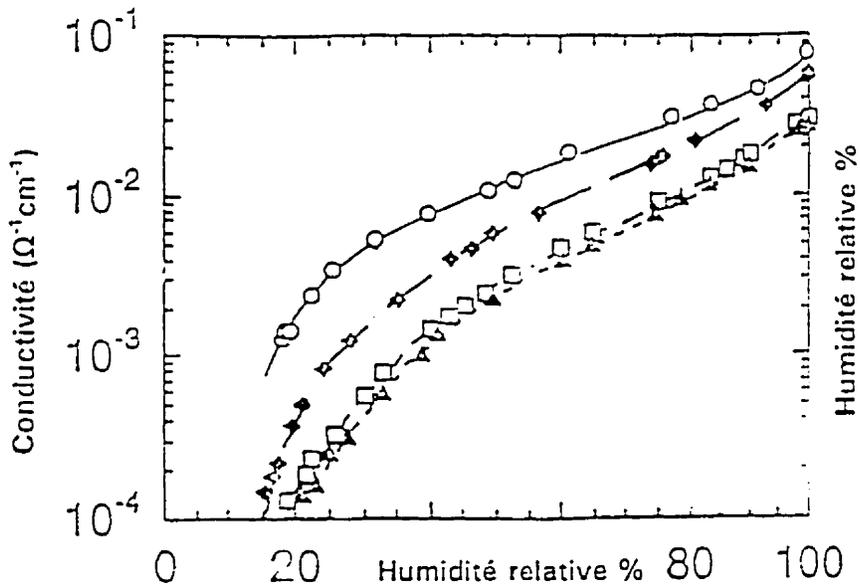
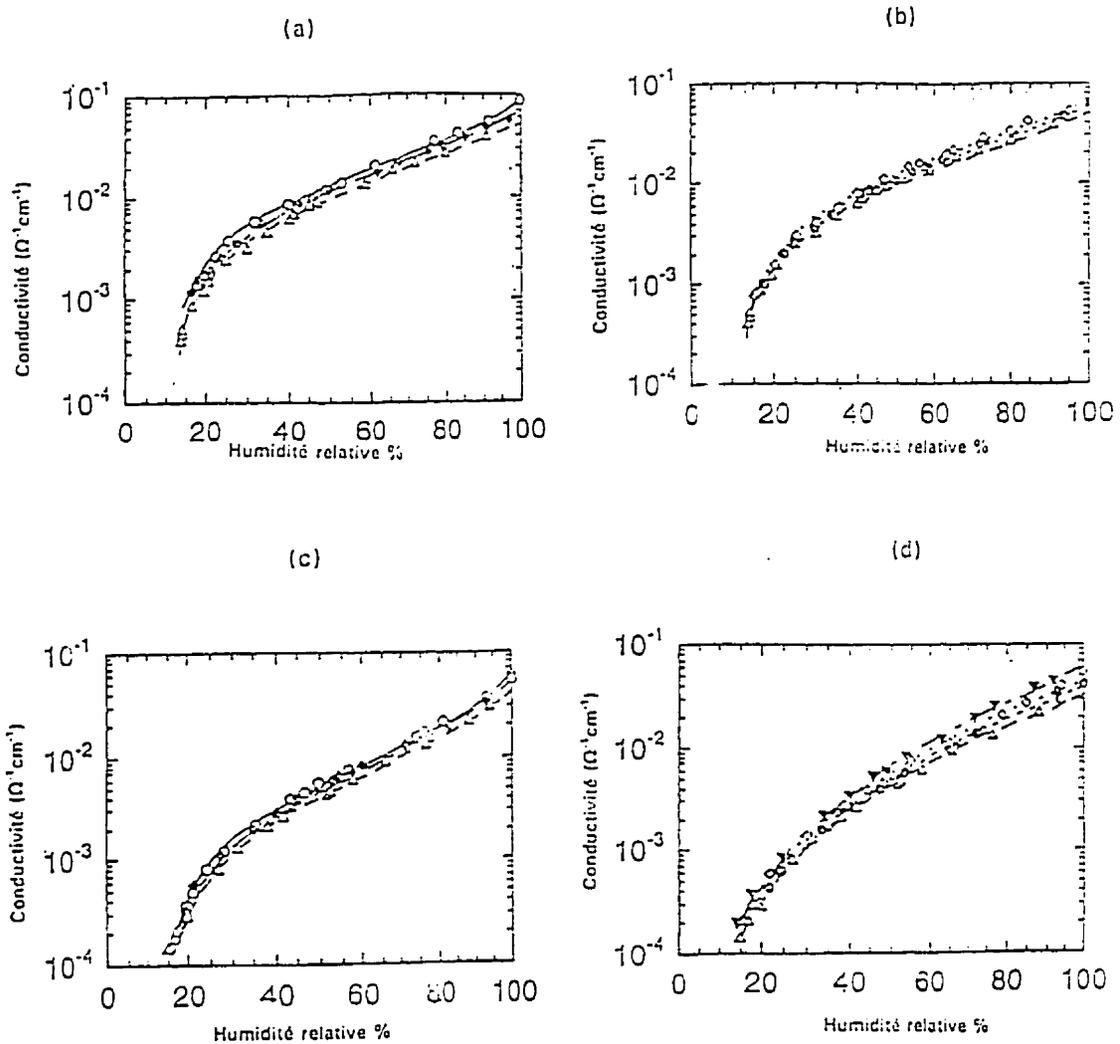


Figure 1.19 : Variation de la conductivité de la membrane Nafion 117 sans traitement thermique (o), avec un traitement thermique à : (◆) 80°C, à (□) 105°C, et (▲) à 120°C [137]



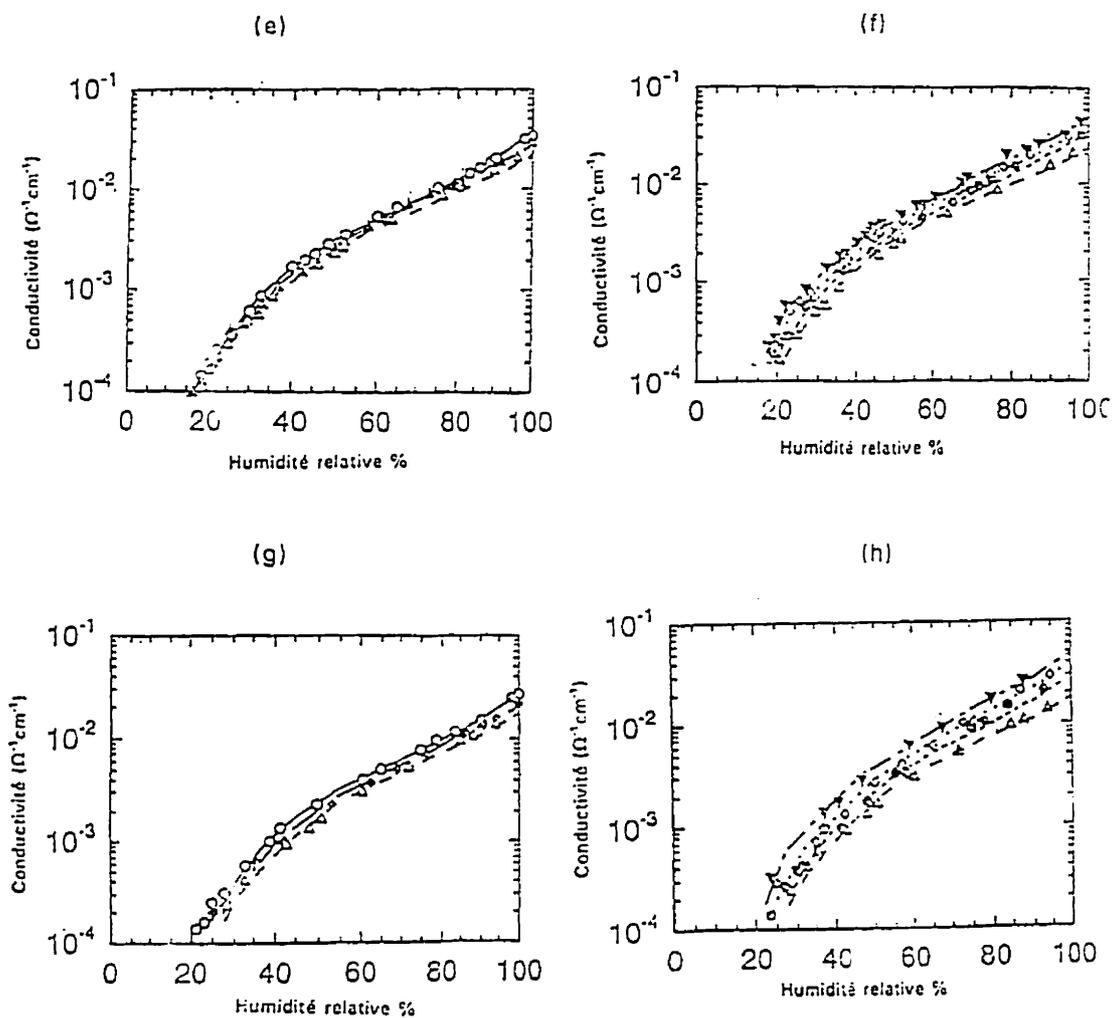
Forme E, (a) : mesurée à (o) 20 °C, à (◆) 30°C et à (Δ) 45°C

(b) : mesurée à (Δ) 45°C, à (●) 60°C et à (□) 70°C

Forme N, (c) : mesurée à (o) 20°C, à (◆) 30°C et à (Δ) 45°C

(d) : mesurée à (Δ) 45°C, à (●) 60°C, à (□) 70° et à (▼)85°C

Figure1.20 : Conductivité de la membrane Nafion 117 en fonction de l'humidité relative [137]



Forme S, (e) : mesurée à (o) 20 °C, à (♦) 30°C et à (Δ) 45°C

(f) : mesurée à (Δ) 45°C, à (●) 60°C et à (□) 70°C

Forme FS, (g) : mesurée à (o) 20°C, à (♦) 30°C et à (Δ) 45°C

(h) : mesurée à (Δ) 45°C, à (●) 60°C, à (□) 70° et à (▼)85°C

Figure1.20 : Conductivité de la membrane Nafion 117 en fonction de l'humidité relative [137]

Ce mouvement moléculaire cause un changement de la structure et entraîne une diminution de l'eau captée par les membranes traitées à 105°C par rapport à celle traitées à 80°C ou celle n'ayant pas subi de traitement thermique.

Les résultats reportés dans la référence [139] montrent que la quantité d'eau absorbée passe de 0.37 pour les membranes E à 0.22 pour les membranes N et 0.18g H₂O pour les membranes (S). La quantité d'eau absorbée de la phase vapeur est également plus faible que celle absorbée de la phase liquide et décroît également avec le traitement thermique. De plus, quand la conductivité du proton est mesurée, les protons localisés près des groupements sulfoniques migre par l'intermédiaire des molécules d'eau. La diminution de la quantité d'eau entraîne une baisse des porteurs des protons et par conséquent une diminution de la conductivité ionique.

II-5 CONDUCTIVITÉ DES MEMBRANES NAFION[®] AUX BASSES TEMPÉRATURES

Les travaux effectués par Kohei Uosaki *et al* [139], sur les conductivités des membranes Nafion[®] conditionnées sous forme H⁺ ont confirmé que la structure de l'eau dans les membranes Nafion[®] influence fortement les caractéristiques de transport des charges dans les membranes. Les résultats des mesures d'impédances des membranes Nafion[®] sous forme H⁺ et sous forme Ru(bpy)₃²⁺, obtenus par mesure d'impédances à différentes températures sont représentés sur les figures 1.21, 1.22, 1.23 et 1.24 [140]. Ces figures montrent que :

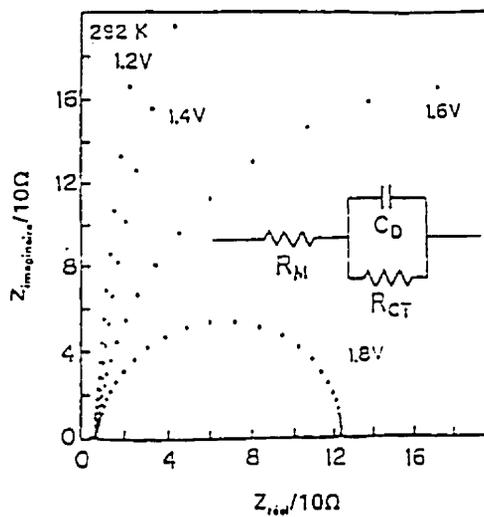


Figure 1.21 : Courbe d'impédance d'une membrane Nafion sous forme H^+ , à 292K à différents potentiels [140]

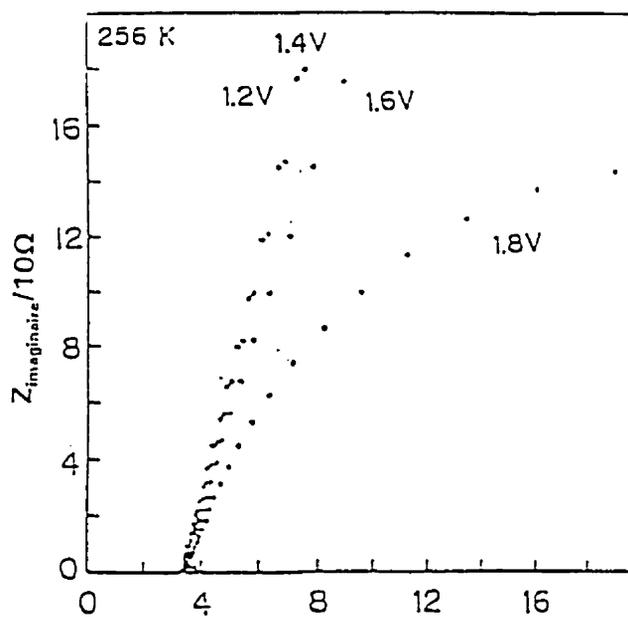


Figure 1.22 : Courbe d'impédance d'une membrane Nafion sous forme H^+ , à 256K à différents potentiels [140]

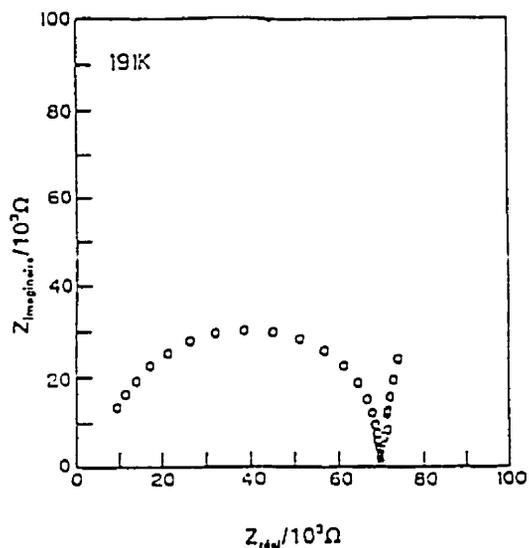


Figure 1.23 : Courbe d'impédance d'une membrane Nafion sous forme H^+ , à 198K et à 1.2 V [140]

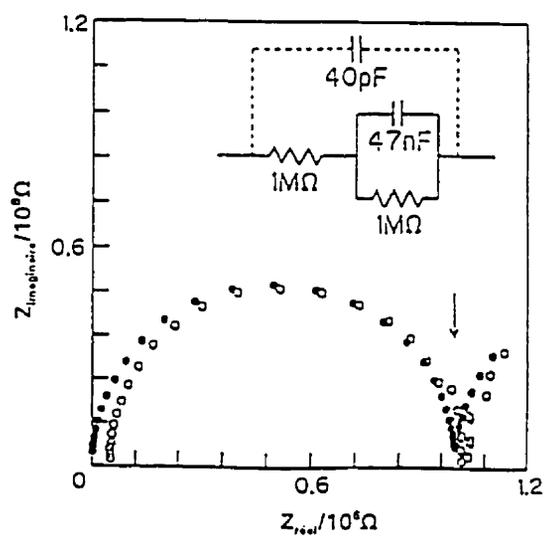


Figure 1.24 : Courbe d'impédance et circuit équivalent [140]

* R_M (résistance de la membrane) ne varie pas en fonction de la tension à une température donnée tandis que R_{ct} (résistance de transfert de charge) augmente quand la tension diminue pour une membrane Nafion^x sous forme H^+ .

* Les valeurs de R_{ct} et R_M augmentent quand T diminue. A $T = 198K$, R_{ct} et R_M sont tellement élevées que la capacité ne peut plus être négligée (ce qui explique la forme des courbes obtenues sur les ls 1.23 et 1.24).

D'autre part, la figure 1.25, qui indique la variation de la conductivité en fonction la température sous forme H^+ ou sous forme de $Ru(bpy)_3^{2+}$ montre l'existence de deux courbes avec des pentes égales à 29KJ/mol et 43 KJ/mol pour les intervalles de températures variant de 250 à 210 K et de 210 à 180 K respectivement. Ce qui permet de distinguer deux domaines avec deux énergies d'activation différentes. Ceci est en accord avec les résultats de DSC (figure 1.26) qui montre l'existence d'une transition de second ordre aux alentours de 180-210K [141]. Le mécanisme de transport de proton dans les membranes Nafion^x change avec le changement de la structure de l'eau entraînant deux énergies d'activation différentes.

II-6-DÉCOMPOSITION DU NAFION^x

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à la stabilité thermique du Nafion^x. En effet, l'étude de l'effet de la température sur la décomposition du Nafion^x dans l'azote effectuée par Year et al [142] par spectroscopie Infra-rouge a permis de conclure que le Nafion^x

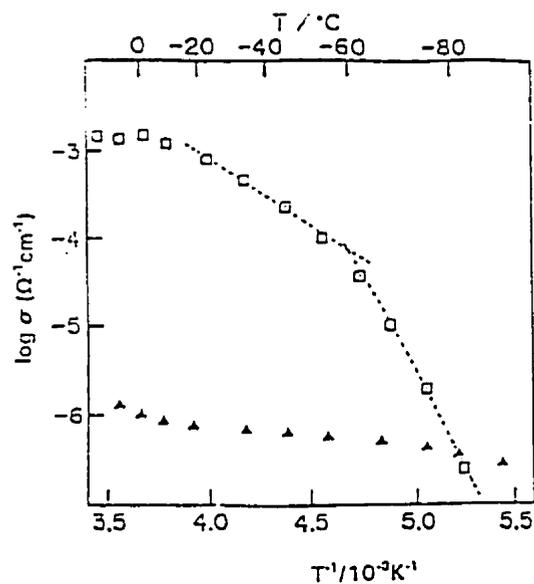


Figure 1.25 : Conductivité des membranes Nafion : (□) sous forme H⁺, (▲) sous forme Ru(bpy)₃²⁺ [141]

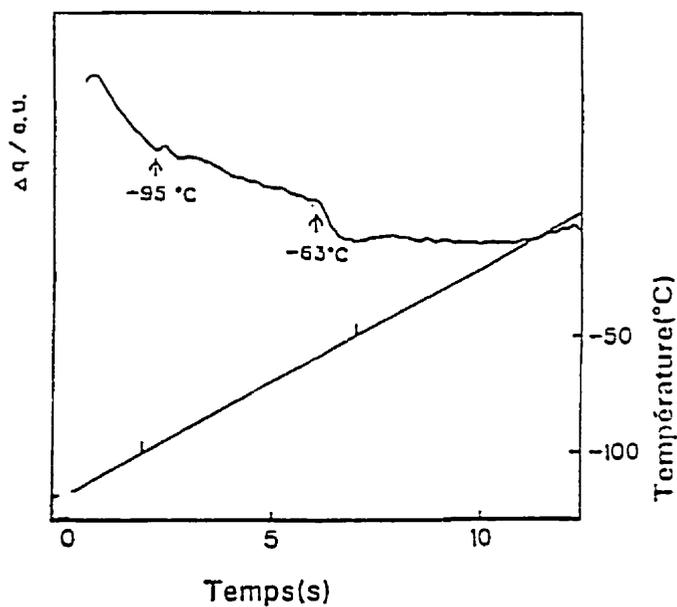


Figure 1.26 : Courbe DSC d'une membrane Nafion sous forme H⁺ [141]

perd ses groupements sulfoniques après 15 minutes de cuisson à 300°C. D'autre part, les résultats des travaux de J.Surowieec et R.Bogoczec [143] en utilisant l'analyse thermique différentielle, l'analyse thermo-gravimétrique et la spectroscopie Infra-rouge a permis de conclure que pour des températures inférieures à 280°C, le Nafion[®] perd l'eau et pour des températures supérieures à 280°C, ce sont les groupements sulfoniques qui sont perdus. L'étude menée par Wilkie et al [144] en utilisant l'ATG et le F.T.I.R montre que pour des températures supérieures à 365°C, la quantité de dioxyde de soufre et de dioxyde de carbone décroît d'une façon considérable. Au-dessus de cette température, les absorbances sont dus aux fluorures d'hydrogène, fluorures de silicium et aux fluorures de carbone.

Le travail effectué par S.R.Samms, S.Wasmus et R.F. Savinels sur l'effet de la température sur les membranes (figure 1.27), présente la décomposition du Nafion[®] comme suit :

- * des pertes de poids de 5% entre 75 et 225°C, correspondant au départ de l'eau [142-143]

- * des pertes de poids de 10% entre 275 et 400°C, correspondant au départ des oxydes de soufre [142]

- * après 400°C, la décomposition finale du polymère commence et à 600°C, toute la masse du polymère est perdue. Cet intervalle correspond au départ des groupements SOF₂, COF₂, aux molécules C_xF_yO_z et aux molécules C_xF_y [142]. Ainsi, deux schémas de décomposition du Nafion[®], dans un milieu inert, ont été proposés par Samms et all (figures 1.28, 1.29) [142]

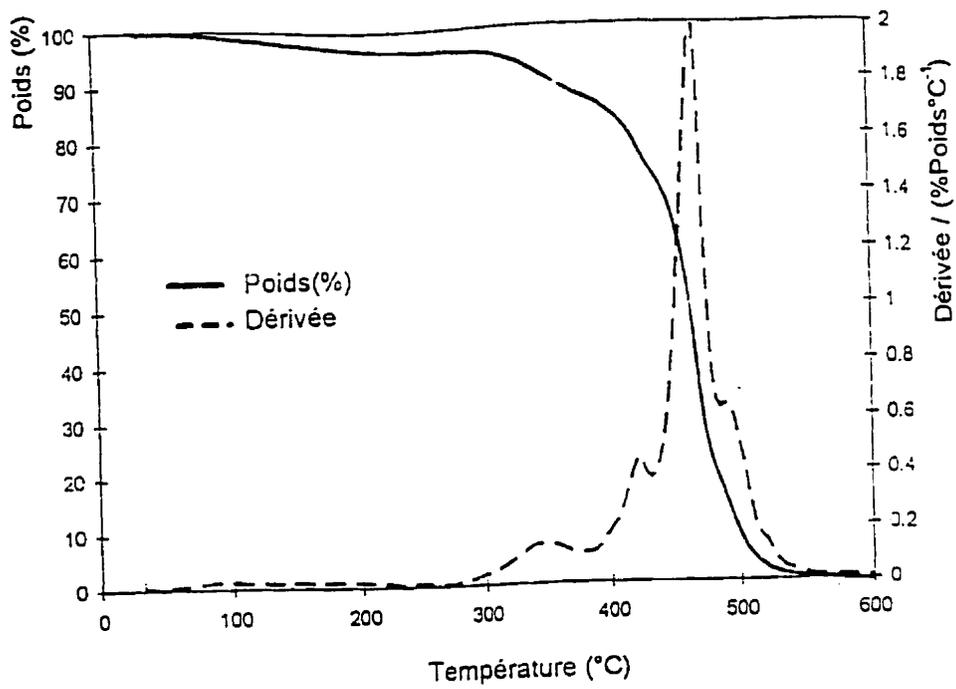


Figure 1.27 : Courbe de perte de poids et de dérivée de perte de poids en Fonction de la température [142]

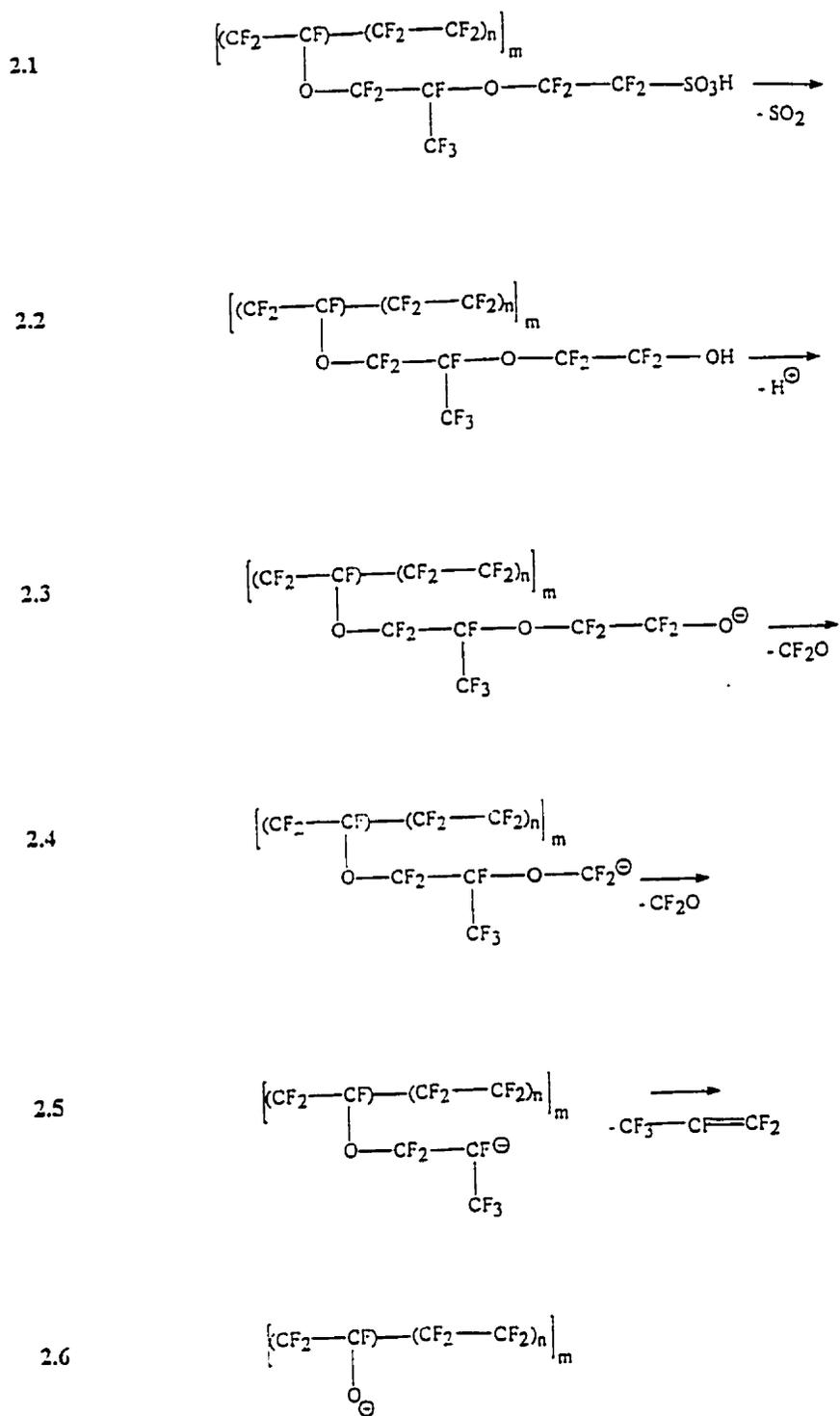


Figure 1.28 : Schéma -1- du mécanisme de décomposition du Nafion [142]

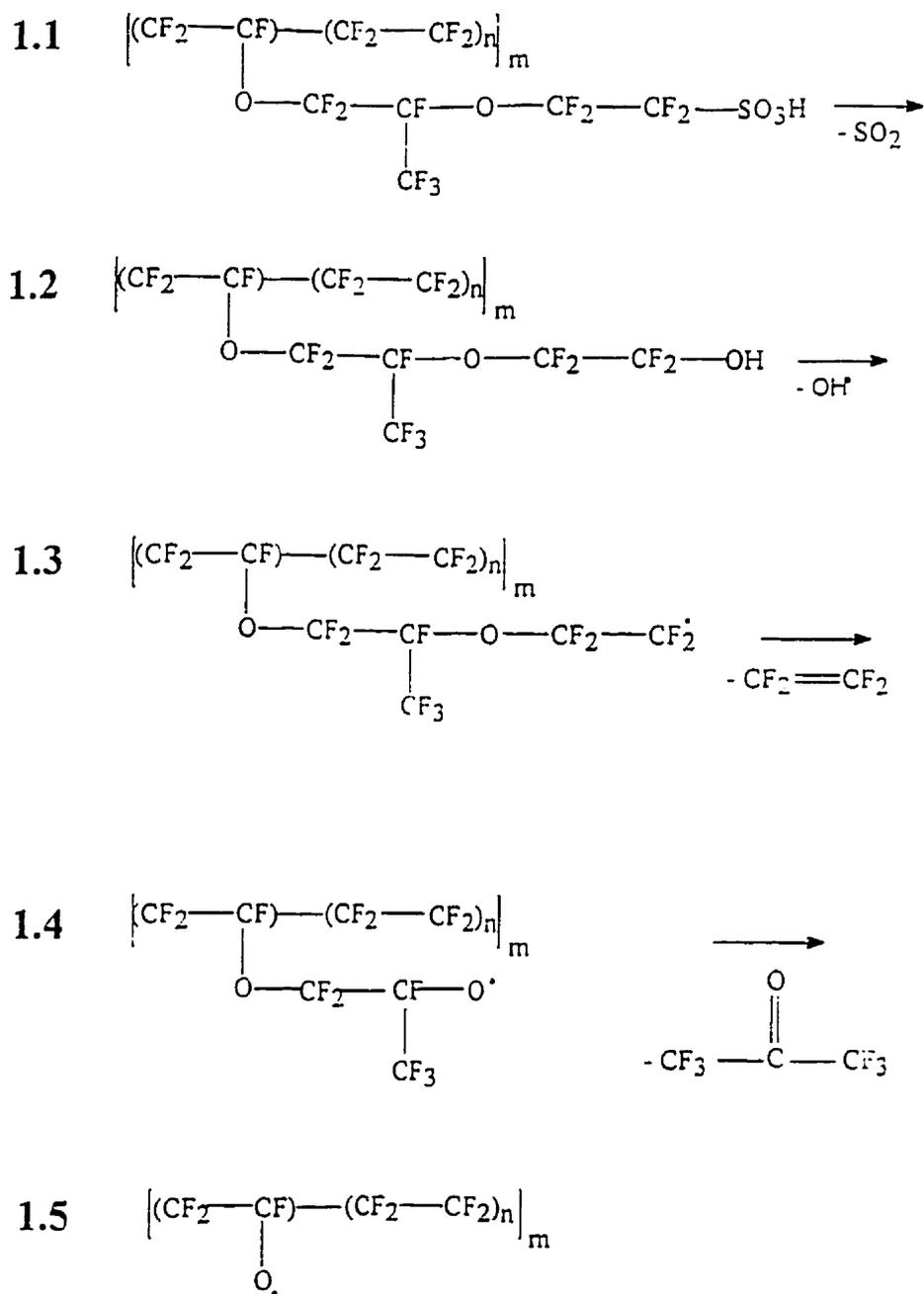


Figure 1.29 : Schéma -2- du mécanisme de décomposition du Nafion [142]

II-7 MATÉRIAUX COMPOSITES À BASE DE NAFION[®] ET DE SILICE

Les travaux effectués par Vega et al [145] ont montré que les matériaux composites constitués de Nafion[®] et de silice présentent d'excellentes propriétés de catalyseurs acide-solide. L'acidité de la surface provient du Nafion[®] contenant des groupements sulfoniques dispersés dans la matrice polymère perfluoro-carbonée. L'activité catalytique étant largement améliorée avec l'augmentation de la surface active due à la dispersion de la résine (Nafion[®]) dans les pores de silice.

II-8 CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DES MEMBRANES NAFION[®]

Les conductivités électriques des membranes Nafion[®] ont fait l'objet de plusieurs études. L'étude par Fontanella *et al.* du transport de charge et du mouvement de l'eau moléculaire dans des membranes Nafion[®] à différents poids moléculaires en utilisant la résistance magnétique nucléaire et la conductivité électrique aux hautes pressions, ont permis de déduire que:

* d'une part, pour les matériaux contenant très peu d'eau ($\approx 2.4\%$ en poids), le volume d'activation est suffisamment grand (de l'ordre de $16\text{cm}^2/\text{mol}$), et diminue rapidement quand la teneur en eau augmente. De plus, le volume d'activation est plus élevé et la conductivité électrique est plus faible pour les matériaux à poids moléculaire élevé. Ces résultats mettent en évidence le fait que le mécanisme de transport dans les matériaux à faible teneur en eau soit dominé par le mouvement des segments des polymères.

* d'autre part, pour les matériaux à forte teneur en eau, le volume d'activation mesuré par RMN est de l'ordre de $3\text{cm}^3/\text{mol}$ et ne varie pas beaucoup avec la teneur en eau. De plus, le volume d'activation est plus grand et la conductivité électrique est plus faible pour les matériaux à poids moléculaire élevé.

II-9 RUGOSITÉ DES MEMBRANES NAFION[®]

L'effet de la rugosité de la membrane Nafion[®] sur le dépôt d'électrode, les propriétés mécaniques ainsi que les performances d'une cellule d'électrolyse d'eau, a été déterminé par Saiki et al [147]:

* le décapage par une poudre de verre. Le facteur de rugosité du platine déposé ensuite sur les membranes a été contrôlé par des courbes d'adsorption-désorption de l'hydrogène sur le platine obtenues par voltamétrie cyclique dans H_2SO_4 [147]. Les résultats obtenus montrent qu'après le décapage à $1.7\text{min}/\text{dm}^2$ conduit à une surface membrane présentant une rugosité homogène et permet un élargissement de l'interface membrane-électrode. Ce décapage améliore également le voltage et la densité de courant de la cellule.

* la pulvérisation pendant 30 secondes à 200 et 400 W sous un mélange de gaz (60%argon - 40%oxygène). Les résultats obtenus montrent une augmentation de la densité de courant mais pas de la tension de la cellule.

III- CONSIDERATIONS THÉORIQUES SUR LES PHÉNOMÈNES ÉLECTRIQUES DANS LES MEMBRANES

Les membranes échangeuses de cations peuvent être caractérisées par des échanges ioniques; soit échange du même ion entre deux solutions de concentrations différentes, soit des échanges entre deux électrolytes différents.

III-1 POTENTIEL MEMBRANAIRE [148]

Le potentiel membranaire est un potentiel électrique qui s'établit à travers une membrane séparant deux solutions d'électrolytes. Ce potentiel membranaire peut être:

- * un potentiel de diffusion dû aux différences de mobilités des ions dans les solutions.

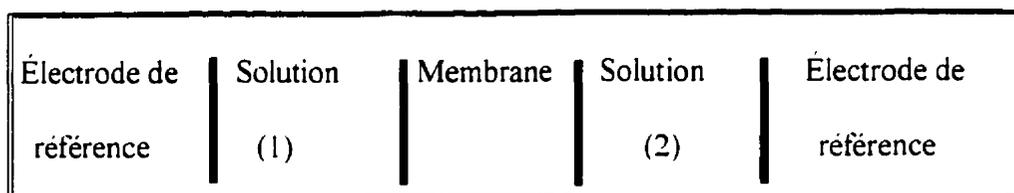
- * un potentiel statique quand les espèces chargées qui ne peuvent pas traverser la membrane sont ajoutées à l'un des compartiments séparés par la membrane. On a alors le système de GIBBS-DONNAN.

Si la membrane ne porte pas de charges fixées, le potentiel membranaire est équivalent au potentiel de diffusion [149-151]

Si la membrane porte des charges fixées et permet le passage des ions, les charges fixées de la membrane se comportent comme des ions chargés qui ne peuvent pas traverser la membrane, constituant ainsi un système de GIBBS-DONNAN [152-153]. Les ions traversant la membrane provoquent un effet de potentiel de diffusion réparti sur toute

l'épaisseur de la membrane. Dans ce cas, le potentiel membranaire est la somme du potentiel de diffusion et du potentiel de DONNAN localisé à l'interface membrane-solution. La membrane ayant cette propriété est une membrane échangeuse d'ions non idéale.

Le schéma ci-dessous schématise le système de GIBBS-DONNAN et le potentiel de diffusion.



Sous la condition de courant nul, le potentiel mesuré est la somme des différences de potentiel de chaque phase:

$$\Phi^{M2} - \Phi^{M1} = (\Phi^{M2} - \Phi^{L2}) + (\Phi^{L2} - \Phi^{L1}) + (\Phi^{L1} - \Phi^{M1}) \quad (1)$$

1 et 2 représentant les phases des solutions aqueuses.

Cl^- étant l'ion déterminant le potentiel dans les solutions des deux côtés de la membrane.

L'équation de NERNST donne:

$$\Phi^M - \Phi^L = E^{\circ} \text{Ag/AgCl} - \frac{RT}{F} \ln (a\text{Cl}^-) \quad (2)$$

avec $E^{\circ} \text{Ag/AgCl}$ = potentiel standard de l'électrode Ag/AgCl

$a\text{Cl}^-$ = activité de l'ion chlorure

La combinaison des équations (1) et (2) donne l'équation (3):

$$(\Phi^{L2} - \Phi^{L1}) = (\Phi^{M2} - \Phi^{M1}) = RT / (aC^1)_1 / (aC^1)_2 \quad (3)$$

avec: $(\Phi^{L2} - \Phi^{L1})$ = potentiel membranaire

$(\Phi^{M2} - \Phi^{M1})$ = potentiel mesuré

Ainsi, connaissant le potentiel mesuré, les concentrations des solutions contenues dans les compartiments séparés par la membrane, il est possible de déterminer le potentiel membranaire.

IV POTENTIEL DE CONCENTRATION OU POTENTIEL MONOIONIQUE

C'est le potentiel membranaire qui s'établit à travers une membrane séparant deux solutions d'un même électrolyte à des concentrations différentes.

Le potentiel de membrane est donné par la relation 4 déduite de la théorie T.M.S (développée par Teoell, Meyer et Sievers) [154-158] concernant les potentiels des membranes contenant des charges fixées, en faisant plusieurs approximations.

$$\Phi^M - \Phi^L = \frac{RT}{F} \left(\frac{(a^-)_2 (4(a^2)_1) + X^2}{(a^-)_1 (4(a^2)_1) + X^2} \right)^{1/2} + X / \left(\frac{(a^-)_2 (4(a^2)_2) + X^2}{(a^-)_1 (4(a^2)_2) + X^2} \right)^{1/2} + X \quad (4)$$

$$+ U \ln \left(\frac{(4(a^2)_1) + X^2}{(4(a^2)_2) + X^2} \right)^{1/2} + UX / \left(\frac{(4(a^2)_1) + X^2}{(4(a^2)_2) + X^2} \right)^{1/2} + UX$$

avec: a = activité de l'ion chlorure

X = concentration des groupes chargés dans la membrane

U = mobilité du cation et de l'anion

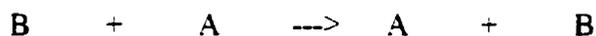
V POTENTIEL BI-IONIQUE

C'est le potentiel membranaire qui s'établit à travers une membrane séparant deux solutions d'électrolytes différents AX et BX. Dans le cas où la diffusion membranaire domine, l'équation générale du potentiel bi-ionique est donnée par la relation 5 :

$$(\Phi^{L2} - \Phi^{L1}) = \frac{RT}{F} \left(\frac{D_B - D_B / D_A Z_A - D_B Z_B}{D_A Z_A} \ln \left(\frac{D_B Z_B}{D_A Z_A} \right) + \frac{1}{Z_A Z_B} \ln K_{BA} + \right. \\ \left. \frac{Z_A - Z_B}{Z_A Z_B} \ln C / (C_A)_1 + \frac{1}{Z_B} \ln (C_A)_1 / (C_B)_2 + \ln \Gamma^{L Z_A} / \Gamma^{L Z_B} \right)$$

avec:

- * D = coefficient de diffusion de la membrane
- * C = $Z_A C_A = Z_B C_B$ = concentration totale des contre-ions
- * $(C_A)_1, (C_A)_2$ = concentration des solutions des deux côtés de la membrane
- * K_{BA} = coefficient molaire corrigé de sélectivité pour la réaction d'échange ionique entre les deux électrolytes



$$k_{BA} = \frac{\Gamma_B^{Z_A}}{\Gamma_A} = \left(\frac{C_A}{a_A} \right)_{B}^{Z_A} * \left(\frac{a_A}{C_A} \right)_{A}^{Z_A} \quad (6)$$

En supposant:

* $D_A/D_B, K_{BA}$ et C constants, c'est à dire il n'y a ni co-ion ni convection dans la membrane et L'équation 5 se réduit à:

$$(\Phi^{L2} - \Phi^{L1}) = \frac{RT}{F} \ln \frac{D_A (a_A)_1 \Gamma_B}{D_B (a_B)_2 \Gamma_A} \quad (7)$$

* Quand les valences des ions opposés sont égales et en supposant $\Gamma_B = \Gamma_A = 1$ et en choisissant : $(a_A)_1, (a_B)_2$, L'équation 7 se réduit à:

$$\Phi^{L2} - \Phi^{L1} = \frac{RT}{F} \ln \frac{D_A}{D_B} \quad (8)$$

VI- MEMBRANES NAFION[®] 117 DANS LES PILES À COMBUSTIBLES

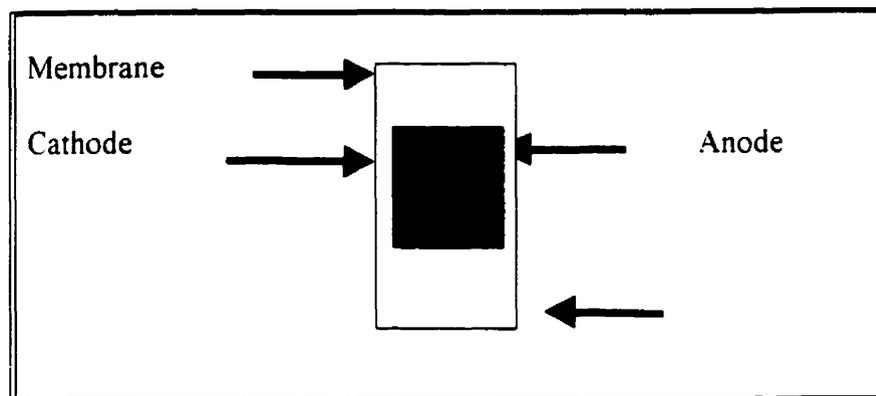
La stabilité chimique, thermique et mécanique des membranes Nafion[®], leurs propriétés ioniques, leur structure multiphasique ainsi que leur durée de vie expérimentale ont permis leur utilisation dans plusieurs systèmes électrochimiques, en particulier :

- * comme séparateur dans les procédés électrolytiques
- * Électrolyse Chlore/Soude ; Électrolyse de l'eau
- * la production d'ozone [159-160]
- * dans les piles à combustibles et les accumulateurs [161], [163-176]
- * Réduction de CO₂ [162-163]
- * Séparateur d'oxygène [161]
- * Synthèse électro-organique [177-181]

Nous nous intéressons particulièrement aux piles à combustibles H₂/O₂ dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure 1.30.

Plusieurs essais dans des piles à combustibles H₂/O₂ ont été effectués en utilisant des membranes Nafion[®], 117, 105 et autres, avec des électrodes de carbones ayant différents pourcentages en Pt/C. La figure 1.31 représente la courbe densité de courant /potentiel, en utilisant une membrane Nafion[®] 117, pour une électrode 10% Pt/C sous des pressions de gaz : H₂, O₂ égales à 2, 1.5 atmosphères respectivement et en utilisant comme électrolyte une membrane Nafion[®] 117 [182]. La figure 1.32 représente la courbe densité de courant/potentiel sur des électrodes 5%Pt/C à différentes températures et à différents

rapports de pressions H_2/O_2 (104-106). Ces résultats montrent que l'augmentation de la température ainsi que de la pression améliorent les performances de la pile. D'autre part, l'augmentation du pourcentage en platine des électrodes (figure 1.33) [184-185], améliore également les performances des piles [184,186].



Avec :

À la cathode



À l'anode :



Figure 1. 30 : Principe de fonctionnement d'une Pile à combustible

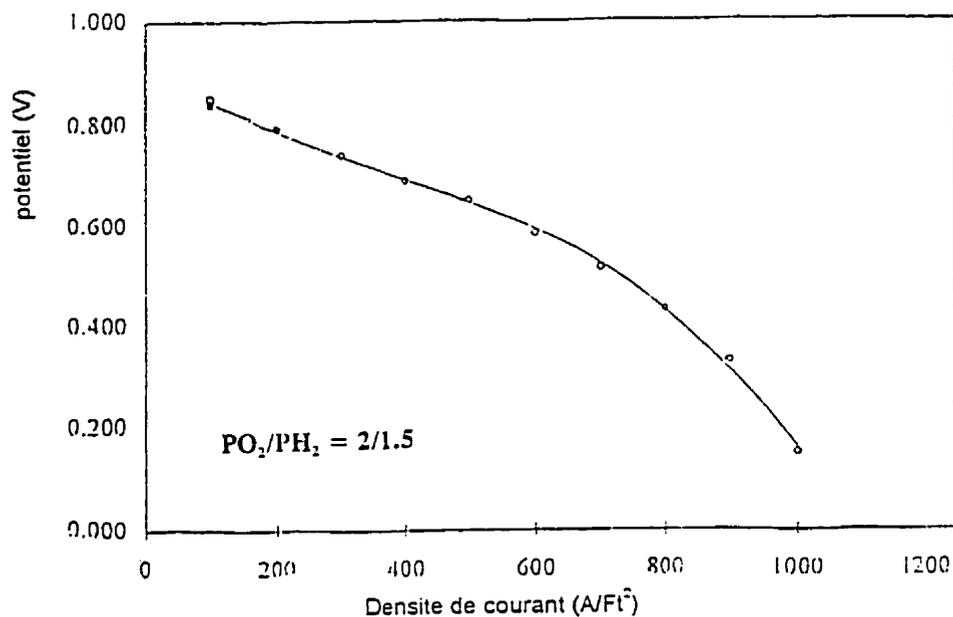


Figure 1.31: Courbe de polarisation de la membrane Nafion 117 à 70°C et à $P_{O_2} / P_{H_2} = 2 / 1.5$ [182]

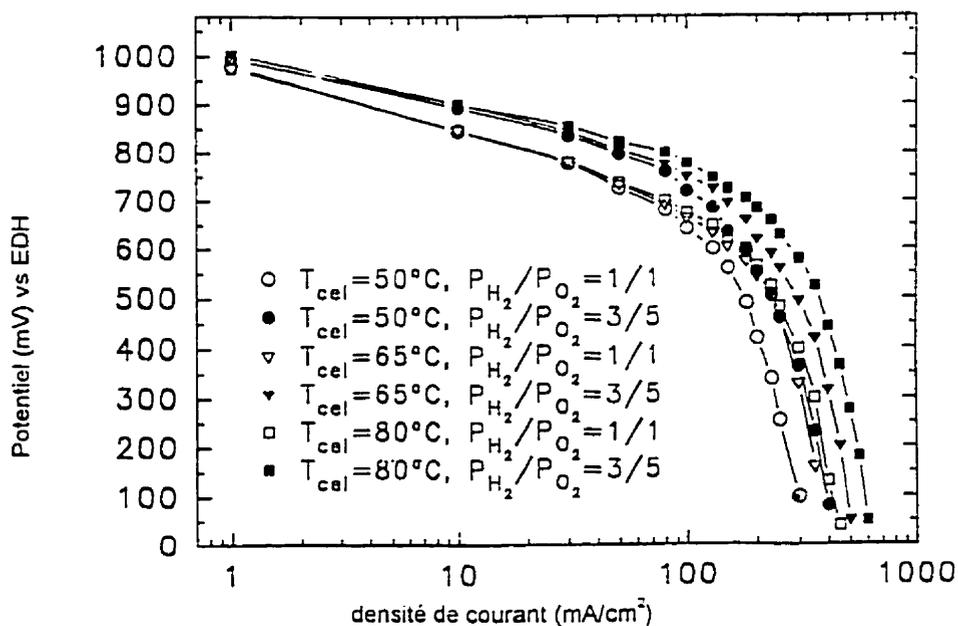


Figure 1.32: Courbe potentiel-courant de la RRO sur l'électrode 5% Pt/C avec une membrane Nafion 117 pour différentes températures et pressions à 70°C [210]

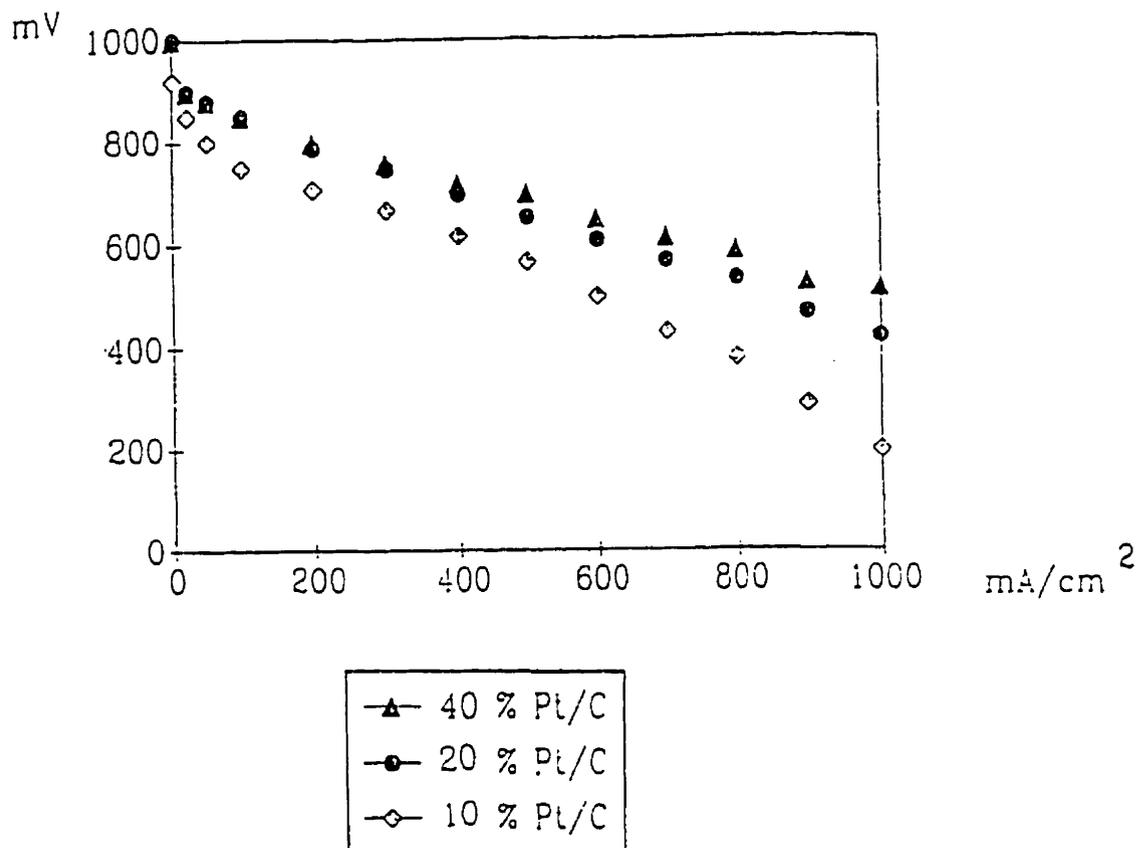


Figure 1.33 : Influence du taux de chargement de carbone platiné en platine sur les performances des piles à 80°C et à $P_{O_2} / P_{H_2} = 2 / 1.5$ [182]

CHAPITRE II

PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

Dans ce chapitre, nous allons détailler les techniques de synthèse des différentes membranes à base de Nafion[®] et d'hétéropolyacides ainsi que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de ces membranes (conductivité ionique, hydratation, tenue mécanique, performances dans une pile à combustibles, Analyses spectroscopiques (Infra-rouge, XPS, ...)).

I- INTRODUCTION

Comme indiqué dans le chapitre I, les membranes Nafion[®] présentent une conductivité ionique relativement élevée, les hétéropolyacides (Acide silicotungstique, Acide phosphotungstique, Acide phosphomolybdique) améliorent les performances de différents systèmes électrochimiques [171,173]. L'objectif de ce travail est d'élaborer de nouvelles membranes échangeuses de cations à base de Nafion[®], ayant de bonnes tenues mécaniques, des taux d'hydratation et des conductivités ioniques plus élevées que celles de la membranes Nafion[®] 117 (utilisée à titre comparatif dans ce travail).

II- PRÉPARATION DES MEMBRANES

I-1 PRÉPARATION DU NAFION[®]

La solution Nafion[®] 5% utilisée a été achetée de la compagnie Dupont de Nemours. Cette solution a été réduite au préalable à 50% en volume dans un dessiccateur, sous vide. Cette étape est très importante car elle facilite par la suite la synthèse des membranes en diminuant les risques de fissuration pendant le séchage. Dans un but comparatif, nous avons également utilisé des solutions Nafion[®] 5% fournies par Aldrich. Les différentes préparations sont données ci-dessous.

II-2 SYNTHÈSE DES MEMBRANES

II-2-1 MEMBRANE À BASE DE NAFION[®] ET D'ACIDE SILICOTUNGSTIQUE

Deux méthodes (1 et de la figure 2.1) ont été déterminées pour la synthèse des membranes.

II-2-1-1 Première méthode

A 100ml de la solution de Nafion[®] (préparée comme décrit plus haut) on ajoute 0.1 à 1.0g d'acide silicotungstique et on mélange jusqu'à dissolution totale. 5 ml, 3ml et 2ml du mélange ainsi obtenu sont versés dans des bechers, de 4 cm de diamètre, ayant des fonds 100% optiquement plats. On laisse évaporer les solvants sous la hotte. Après

environ 10 heures d'évaporation, des gels transparents sont obtenus. Après 36 heures d'évaporation additionnelle, les gels se transforment en films transparents incolores. Les films sont ensuite séchés à 50°C pendant 12 heures et cuits à des températures variant entre 80 et 150°C pendant 3 heures (figure 2.1). Les membranes ainsi obtenues sont appelées NASTA1, ont des épaisseurs qui varient évidemment en fonction de la quantité de solutions introduites dans les béchers. Ces membranes minces transparentes sont facilement retirées du fond du becher après son hydratation.

II- 2-1-2 Deuxième méthode

A 100ml de la solution de Nafion[®] (préparée comme décrit plus haut) on ajoute 0.1 à 1.0g d'acide silicotungstique et on mélange jusqu'à dissolution totale. On fait subir au mélange obtenu une évaporation très lente à l'air. La durée de cette évaporation varie en fonction du volume de la solution et de la surface d'évaporation. Après 3 à 4 mois d'évaporation, un gel transparent est obtenu. Le gel est ensuite laminé plusieurs fois à froid jusqu'à obtention d'un film ayant l'épaisseur recherchée. Le film obtenu par la suite le même cycle de cuisson que celui de la méthode a pour conduire aux membranes. Les membranes obtenues par cette méthode sont homogènes et ont des épaisseurs qui varient entre 25 et 500 μm .

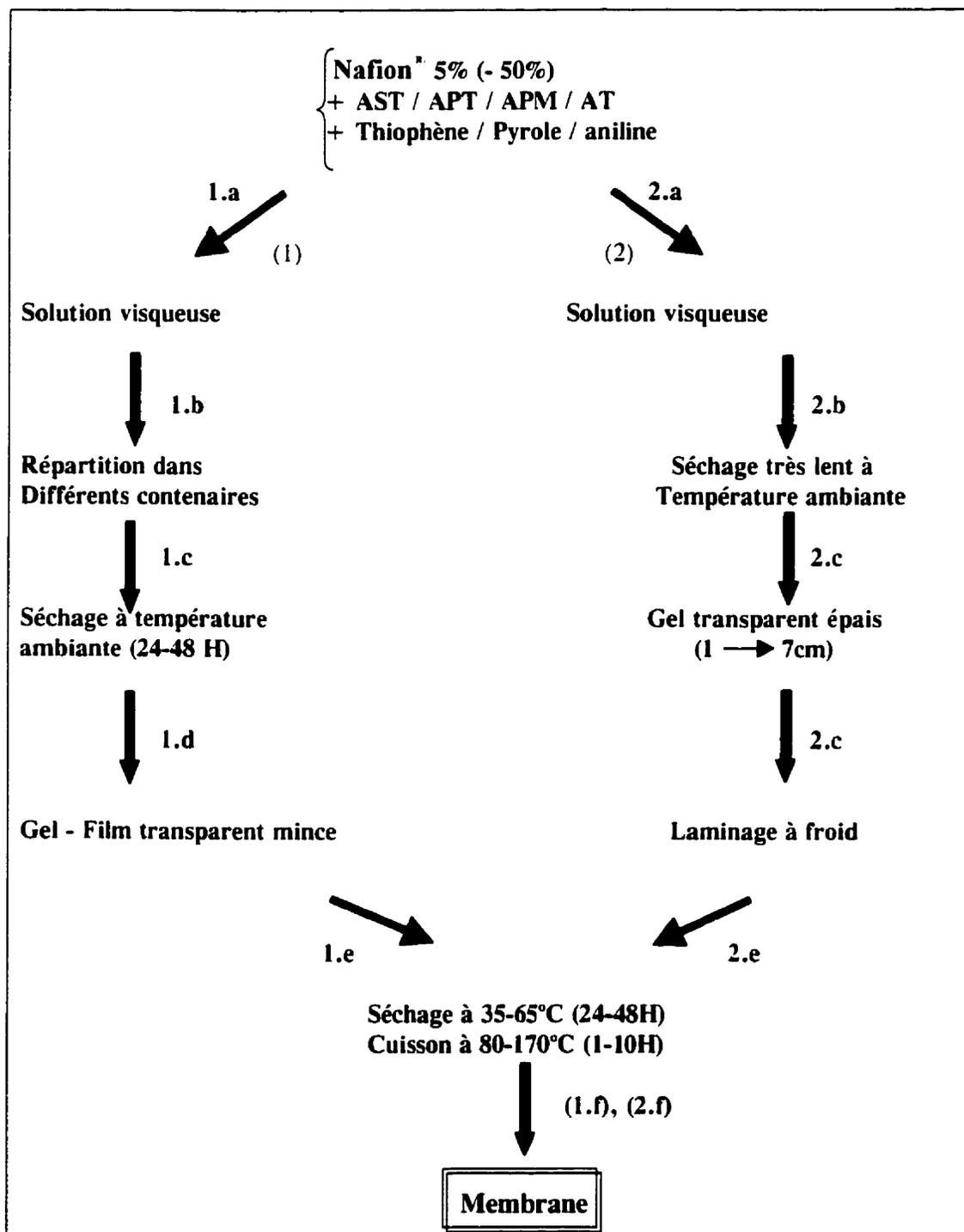


Figure 2.1 : Schéma de synthèse des membranes

II-2-2 MEMBRANE À BASE DE NAFION[®] ET DE THIOPHÈNE

A 100 ml de la solution de Nafion^x préparé comme décrit ci-dessus on ajoute entre 0.1g et 2g de thiophène et on mélange bien jusqu'à dissolution totale du thiophène. La préparation des membranes est ensuite identique à celle à des membranes NASTA-1. Cependant, les films obtenus sont de couleur marron transparent. les membranes obtenues après cuisson sont appelées NATHI-1.

II-2-3 MEMBRANES À BASE DE NAFION[®], THIOPHÈNE ET ACIDE SILICOTUNGSTIQUE

Les membranes sont obtenues en mélangeant au départ 10 ml de Nafion^x (préparation décrite au II-1) avec 0.1g d'acide silicotungstique et 0.3g de thiophène. La préparation des membranes est ensuite identique à celle décrite au (II-2-1). Les membranes ainsi obtenues sont appelées NASTATHI-1.

II-2-4 MEMBRANES À BASE DE NAFION[®] ET DE PYROLLE

Les solutions mères de la préparation des membranes sont composées de 10 ml de Nafion^x (II-1) et des quantités de Pyrole variant entre 0.1g et 3g. La préparation des membranes est ensuite identique à celle décrite au (II-2-1). Les membranes ainsi obtenues sont appelées NAPY-1.

II-2-5 MEMBRANES À BASE DE NAFION[®], DE PYRROLE ET D'ACIDE SILICOTUNGSTIQUE

Les solutions mères de préparation des membranes sont composées de 100 ml de Nafion[®] (II-1) mélangés avec 0.1g d'acide silicotungstique et de quantité de Pyrole variant de 0.1g à 3g. La préparation des membranes est ensuite identique à celle décrite au (II-2-1). Les membranes ainsi obtenues sont appelées NASTAPY-1.

II-2-6 MEMBRANES À BASE DE NAFION[®], D'ACIDE SILICOTUNGSTIQUE ET D'ANILINE

Les solutions mères de préparation des membranes sont composées de 100 ml de Nafion[®] (II-2) et de 0.1g à 2g d'acide silicotungstique. À ces solutions, on ajoute entre 0.1 et 3 grammes d'aniline. La préparation des membranes est ensuite identique à celle décrite au (II-2-1). Les membranes ainsi obtenues sont appelées NASTANII ou NANII selon l'addition ou non de l'aniline pendant la synthèse des membranes.

II-2-7 MEMBRANE À BASE DE NAFION[®], D'ACIDE PHOSPHOTUNGSTIQUE, ACIDE PHOSPHOMOLYBDIQUE OU ACIDE TUNGSTIQUE

Plusieurs membranes ont été synthétisées à base de Nafion[®] et d'acide phosphotungstique, à base de Nafion[®] et d'acide phosphomolybdique et à base de

Nafion[®] et d'acide tungstique. D'autres membranes ont été élaborées en additionnant à ces mélanges des quantités de Thiophène variant de 0.1g à 1g ou/et des quantités de pyrole variant de 0.1 à 3g ou/et des quantités d'aniline variant de 0.1 à 1g. la méthode de préparation des membranes est ensuite identique à celle décrite au (II-2-1).

III- CONDITIONNEMENT DES MEMBRANES

III-1 CONDITIONNEMENT DES MEMBRANES NAFION[®]

Les membranes Nafion[®] 117 nécessitent un bon nettoyage avant d'être utilisées. Elles doivent être pré-traitées pour éliminer les impuretés qu'elles peuvent contenir [186-187]. Cette étape est très importante également pour éliminer le jaunissement dû à leur vieillissement. Avant d'être utilisées, on fait donc subir aux membranes le traitement suivant:

- * Immersion dans une solution de peroxyde d'hydrogène (5%) à 80°C pendant une heure. Cette étape permet d'oxyder les impuretés organiques.

- * Rinçage abondant à l'eau déionisée bouillante.

- * Immersion dans une solution d'acide Chlorhydrique (1M) à 80°C pendant une heure. Cette étape permet d'éliminer les impuretés métalliques.

- * Rinçage abondant à l'eau déionisée bouillante.

- * Stockage dans de l'eau déionisée qui doit être changée régulièrement.

* Conditionnement de la membrane dans le milieu désiré pendant au moins 24 heures avant de prendre les mesures. L'eau de stockage des membranes doit être changée tous les deux jours.

III-2 CONDITIONNEMENT DES MEMBRANES SYNTHÉTISÉES

Dès que la synthèse d'une membrane est terminée, cette dernière est directement immergée dans de l'eau déionisé. Elle est ensuite conditionnée dans le milieu désiré 24 heures au moins avant de prendre les mesures. Si la membrane n'a pas été conservée dans de l'eau déionisée, un traitement analogue à celui des membranes Nafion[®] 117 est alors utilisé.

IV- HYDRATATION DES MEMBRANES

L'hydratation des membranes est une caractéristique très intéressante des membranes à base de Nafion[®] (Chap.1, II-3). Ces dernières ont généralement de grandes capacités d'absorption d'eau entraînant des grandes variations volumiques.

La membrane Nafion[®] 117, ainsi que les différentes membranes synthétisées (NASTA1, NAPAT1, NAPMA1, NATH11 et NASTATH1) ont été séchées au préalable et déshydratées au maximum dans une étuve. Ces membranes ont ensuite été immergées dans de l'eau bouillante. Des mesures de poids ont été effectuées à différents intervalles de temps d'hydratation. La variation d'eau adsorbée par chaque membrane à

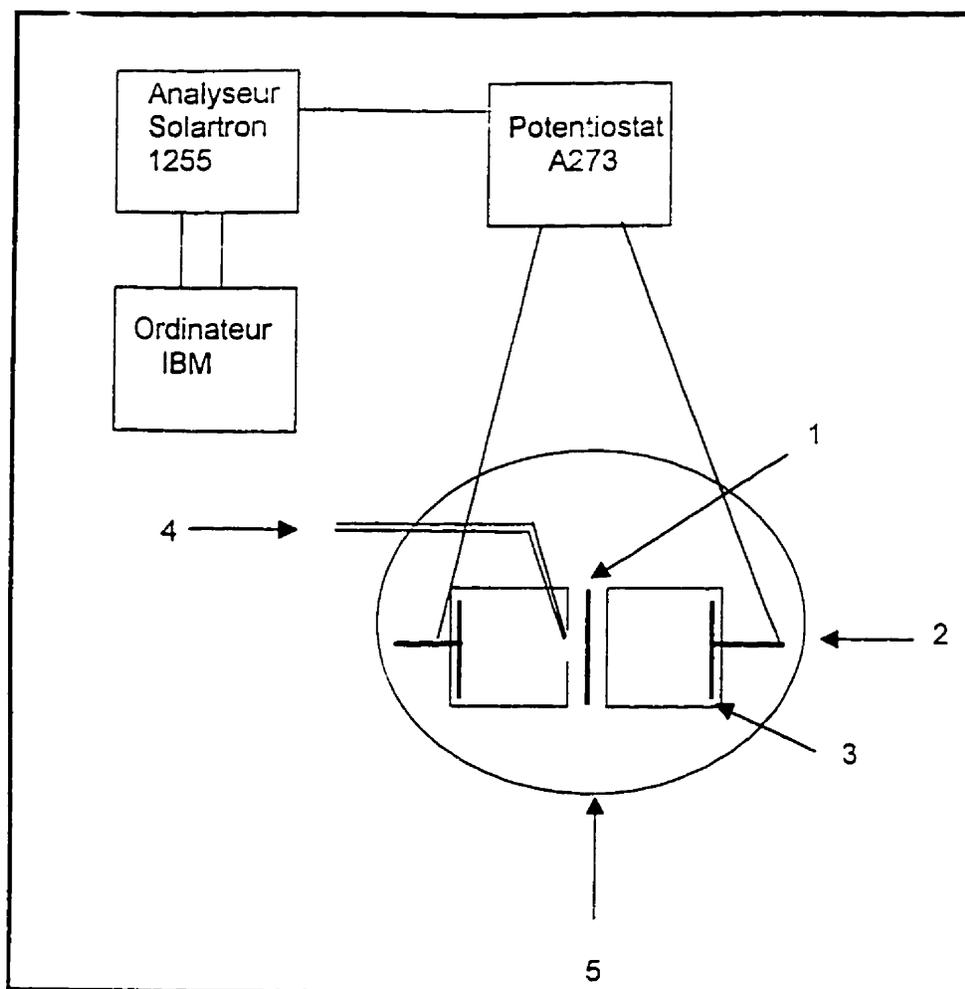
chaque instant est obtenue en faisant le rapport de la quantité d'eau adsorbée par cette dernière à cet instant par rapport au poids initial de la membrane. Les courbes d'absorption d'eau par les membranes ont ainsi été déterminées ainsi que le pourcentage limite d'absorption d'eau pour chaque membrane.

V- DÉTERMINATION DE LA RÉSISTANCE DES MEMBRANES

V-1 PAR SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE AU CONTACT D'UNE SOLUTION AQUEUSE

V-1-1 SCHÉMA DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL

La figure 2.2 représente le montage expérimental utilisé pour déterminer les résistances des différentes membranes synthétisées ainsi que celles de la membrane Nafion[®] 117 utilisée comme référence. Ces résistances ont été déterminées à partir des mesures d'impédance en utilisant un analyseur haute fréquence (modèle Solartron Schlumberger SI 1255), un potentiostat (Potentiostat/Galvanostat modèle A 273), un ordinateur IBM compatible pour faciliter le traitement des données ainsi que la cellule de mesure (figure 2.3) contenant les membranes.



- 1- Membrane
- 2- Tige en platine
- 3- Plaque de platine
- 4- Capillaire de Luggin
- 5- Cellule de mesure

Figure 2.2 : Montage expérimental pour les mesures d'impédance

V-1-2 CELLULE DE MESURE

La figure 2.3 représente le schéma de la cellule de mesure utilisée. Cette dernière est constituée de deux compartiments identiques pouvant contenir chacun 1.15cm^3 de solution et des ouvertures reliées à des conduits en teflon permettant l'alimentation de la cellule en solution ainsi que l'évacuation des solutions. Chaque compartiment contient une électrode de platine de surface égale à celle de la surface de la membrane. Ces deux électrodes jouent le rôle d'électrode de travail et de contre électrode. De plus, un capillaire de Luggin, situé près de la membrane, est relié à une électrode au calomel saturé jouant le rôle d'électrode de référence. Pendant les mesures, la membrane est disposée entre deux joints en teflon et placée entre les deux compartiments. L'étanchéité est assurée avec des vis en acier inoxydable placés aux quatre extrémités de la cellule.

Différents électrolytes tels que LiCl, HCl, NaCl, KCl et H_2SO_4 ont été utilisés pour déterminer les résistances des membranes sous différentes formes ioniques (Li^+ , Na^+ , K^+ , H^+ ...). Les résistances ont été déterminées dans des solutions LiCl, NaCl, KCl, HCl et H_2SO_4 de concentration 1M et dans des solutions NaCl de concentrations variant entre 10^{-3}M et 4M. . Les mesures ont été effectuées dans la gamme de fréquences allant de 300000HZ à 0.1HZ et à un potentiel de -100mV en utilisant respectivement la cellule contenant l'électrolyte seul et la même cellule contenant l'électrolyte et chaque membrane.

La résistance de la solution est obtenue à partir du spectre d'impédance de Nyquist correspondant. Celle de la membrane est déterminée en faisant la différence entre la résistance de l'ensemble (membrane-solution) et la résistance de la solution.

V-2 PAR MESURE : POTENTIEL - COURANT

Les résistances des membranes ont été également déterminées par des mesures Potentiel - Courant. Le schéma du montage expérimental est représenté sur la figure 3. La cellule de mesure est la même que celle de la figure 2.4. Aux extrémités de la cellule de mesure sont disposées deux électrodes de platine de même surface que la membrane. De plus, dans chaque compartiment existe un capillaire de Luggin disposé à proximité de la membrane. Ces deux capillaires sont reliés à deux électrodes au calomel saturées. Les potentiels sont obtenus pour des valeurs de courant variant entre 1 et 10 mA. Les mesures ont été effectuées également pour la solution seule et pour la solution avec chaque membrane. La résistance de la solution est déterminée à partir de la pente de la courbe (potentiel-courant) et la résistance de chacune des membranes est déterminée en faisant la différence entre la résistance de l'ensemble membrane – solution et la résistance de la solution.

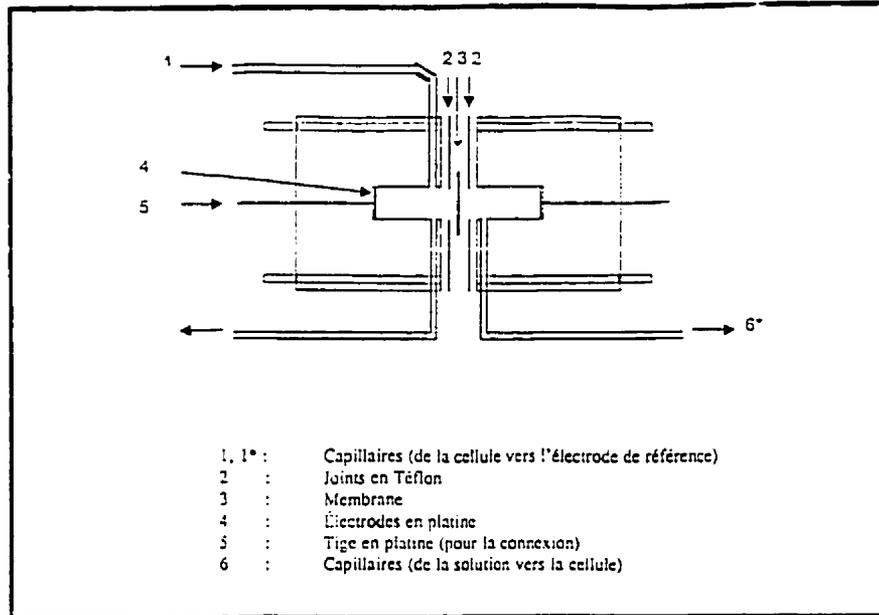


Figure 2.3 : Cellule de mesure des conductivités (mesure d'impédance)

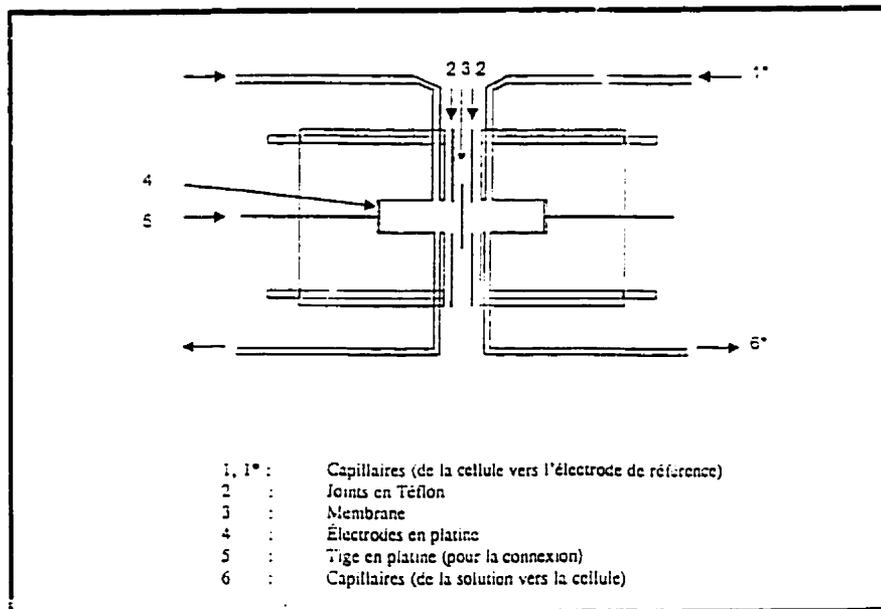


Figure 2.4 : Cellule de mesure des conductivités (courant-potentiel)

V-3 CONDUCTIVITÉ DES MEMBRANES AU CONTACT D'UNE SOLUTION AQUEUSE

Une fois la résistance d'une membrane déterminée, sa conductivité peut facilement être obtenue à partir de la relation :

$$\sigma = K(e/S)$$

avec : σ = conductivité ionique de la membrane ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)

K = résistivité de la membrane (Ω^{-1})

$K = 1/R$, avec R = résistance de la membrane (Ω)

e = épaisseur de la membrane (cm)

S = surface de la membrane au contact avec l'électrolyte (cm^2)

VI- POTENTIEL MEMBRANAIRE

Les membranes Nafion[®] 117 ainsi que les différentes membranes synthétisées portent des charges fixes SO_3^- et se comportent comme des membranes échangeuses de cations. Le potentiel membranaire est un potentiel électrique qui s'établit à travers une membrane séparant deux solutions d'électrolytes.

VI-1 POTENTIEL MONO-IONIQUE

C'est le potentiel qui s'établit à travers une membrane séparant deux solutions

d'un même électrolyte à des concentrations différentes. La cellule représentée sur la figure 2.4 a été utilisée pour la mesure du potentiel de concentration. Le schéma du montage expérimental est le même que celui de la figure 3. Le potentiel de concentration a été mesuré pour des solutions NaCl de concentrations variant entre 10^{-4} M et 4M. La membrane à étudier a été placée entre les deux compartiments. Le compartiment (1) contient une solution NaCl 10^{-4} M (solution de référence). Le compartiment (2) contient une solution NaCl de concentration variant de 10^{-4} M à 4M. Une pompe péristaltique permet la circulation et l'évacuation des différentes solutions. La cathode est placée dans le compartiment (1) et l'anode est placée dans le compartiment (2). Les mesures ont été effectuées à une température de 25°C, à courant nul. La différence de potentiel est lue, quand la stabilisation est atteinte, sur un voltmètre ayant une précision de ± 0.1 mV.

Le potentiel de concentration a été déterminé pour une membrane Nafion[®] 117, une membrane NASTA1 et une membrane NASTATH1.

VI-2 POTENTIEL BI-IONIQUE

C'est le potentiel membranaire qui s'établit à travers une membrane séparant deux solutions d'électrolytes différents. Dans le cas des mesures du potentiel bi-ionique, les expériences sont réalisées avec le même montage expérimental que celui du potentiel mono-ionique. Cependant, les deux électrolytes utilisés sont différents. le compartiment cathodique de la cellule contient une solution NaCl. Le compartiment anodique contient

une solution (HCl, KCl, LiCl, HCl, H₂SO₄, ...). Le rapport des concentrations des solutions NaCl/MCl est égal à 1. Les potentiels bi-ioniques sont mesurés pour chaque électrolyte. Ces mesures permettent d'étudier et de comparer la diffusion des différents cations (H⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺, Cs⁺, ...) à travers la membrane. Les mesures ont été effectuées à une température de 25°C, à courant nul. La différence de potentiel est obtenue quand la stabilisation est atteinte.

Le potentiel bi-ionique a été déterminé pour une membrane NASTATH1.

VI-3 CAPACITÉ DE L'ÉCHANGE K⁺/Na⁺

Pour déterminer la cinétique d'échange K⁺/Na⁺, Na⁺/K⁺, K⁺/H⁺ et Na⁺/H⁺ à travers les membranes Nafion[®]117, NASTA1, NAPMA1, NAPTA1, NATH11, NASTATH1 et une membrane Nafion[®] obtenue à partir d'un gel, ces dernières ont été conditionnées dans des solutions NaCl 1M ou KCl 1M 24 heures au moins. Les membranes conditionnées dans des solutions NaCl ou HCl ont été immergées dans des solutions KCl 1M. Celles qui ont été conditionnées dans des solutions KCl ou HCl ont été immergées dans des solutions NaCl 1M. Des prélèvements des solutions d'immersion ont été effectués à différents intervalles de temps. Les concentrations des différents ions Na⁺ ou K⁺ qui sont passés des membranes vers les solutions ont été déterminées par adsorption atomique. Les courbes donnant la variation des concentrations des ions Na⁺ et K⁺ en fonction du temps ont ainsi été obtenues.

VII- DÉTERMINATION DES CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES MEMBRANES: CARACTÉRISATION DES SURFACES DES MEMBRANES

Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser les membranes Nafion[®]. cependant, la technique d'analyse spectroscopique des photoélectrons (XPS) émis par rayons-X est celle qui a permis de déterminer les longueurs de chaînes de ces membranes..

VII-1 ANALYSE SPECTROSCOPIQUE DES PHOTOÉLECTRONS ÉMIS PAR RAYONS-X

L'analyse spectroscopique des photoélectrons émis par rayons-X (XPS) appelée également ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) est une technique d'analyse chimique de surface sur une profondeur pouvant varier de 10 à 200Å°. l'information obtenue correspond donc aux premières couches atomiques. Actuellement, l'XPS est considérée comme étant la technique la plus importante pour la caractérisation et l'analyse des surfaces des polymères [18]. En effet, elle permet une analyse élémentaire totale (exception faite pour l'hydrogène et l'hélium) de n'importe quel solide stable sous vide ou qui peut être stabilisé par refroidissement et renseigne également sur la structure et les liaisons chimiques. De plus, cette technique a l'avantage d'être quantitative, non destructive, donne les résultats les plus rapidement interprétables (en

comparaison aux autres techniques d'analyse chimique utilisées présentement) et présente une bonne sensibilité.

VII-1-1 PRINCIPE DE BASE DE L'XPS

VII-1-1-1 Effet photoélectrique

L'XPS est basée sur l'effet photoélectrique, la figure 2.5 [190] représente l'interaction d'un photon avec une orbitale atomique. Trois phénomènes peuvent se présenter:

- * le rayonnement traverse l'atome sans interaction importante
- * le photon va diffuser entraînant une perte partielle de l'énergie de photon
- * il y'a une interaction entre le photon et l'électron avec un transfert total de l'énergie de photon à l'électron. C'est le principe de base de l'XPS.

L'équation de base de l'XPS est basée sur:

$$E_b = h\nu - BE - \phi_s$$

avec : E_b = l'énergie de liaison de l'électron

KE = l'énergie cinétique de l'électron émis

$h\nu$ = l'énergie du photon X

BE = Énergie de liaison de l'électron émis

ϕ_s = Fonction de travail

La mesure de l'énergie cinétique conduit au calcul de l'énergie de liaison. Ces deux énergies sont des caractéristiques de couches électroniques déterminées de l'élément correspondant, ce qui permet d'identifier ce dernier.

VII-1-1-2 Instrument de mesure

L'instrument est composé d'une source de rayons X, un assemblage porte échantillon, un analyseur, un détecteur et un système de traitement de données.

Les rayons X habituellement utilisés sont Mg K 1,2 (1253eV) ou Al 1,2 (1486eV) qui sont presque monochromatiques. D'autres sources peuvent être utilisées telles que Ti K (4510eV) ou Cr K (5417eV) qui ont l'avantage d'avoir des énergies très élevées.

VII-1-1-3 Principe de base

La surface de l'échantillon placé sous un vide allant de 10^{-8} à 10^{-10} torr est bombardée par des rayons X d'énergie déterminée. Les photons des rayons X entrent en interaction avec les électrons des orbitales atomiques et moléculaire de l'échantillon. L'analyseur compte alors le nombre d'électrons sortant à différentes énergies et les analyse, ce qui permet d'obtenir le spectre XPS exprimé en nombre de compte en fonction de l'énergie de liaison. Cependant, en plus des pics XPS, d'autres pics peuvent apparaître sur les spectres. Ce sont généralement:

- * les pics de types Auger, leur présence est due au fait que le trou laissé par l'émission d'un photoélectron est rempli par un autre photoélectron du même atome mais situé à un niveau électronique supérieur.

- * les pics satellites, leur présence est due au fait que la source de rayons X peut ne pas être monochromatique. Ainsi, dans le cas de Mg par exemple, en plus de la raie principale Mg K 1,2 qui provient des atomes Mg ionisés une fois. Cette émission

s'accompagne d'autres émissions secondaires appelées transitions satellites [191-193] et qui proviennent des atomes Mg ionisés 2 fois, 3 fois, Ces photons ont des énergies supérieures à celle de la raie principale K 1,2.

* pics dus aux pertes d'énergie

VII-1-1-4 Analyse des spectres

*** Position des pics**

Une fois le spectre obtenu, il est possible de faire une analyse des éléments, car la position d'un pic XPS est une caractéristique d'un élément précis. Cependant, les pics peuvent être déplacés de leur positions caractéristiques. Ce déplacement peut être dû aux modifications des couches de valence [191-193] et autres. Bien que ce déplacement soit généralement très faible, l'information qu'il apporte reste cependant très intéressante [195-197].

*** Largeur des pics**

La largeur d'un pic tient compte de la largeur intrinsèque du niveau, la largeur de la raie X et de la fonction de l'analyseur. La largeur d'un pic étant une convolution de ces données, les pics obtenus sont une combinaison de lorentziennes et de gaussiennes. En plus, la mesure des largeurs des différents pics permet une analyse quantitative de la surface de l'échantillon.

VII-1-2 ANALYSE DES MEMBRANES

Les membranes Nafion[®] ainsi que les différentes membranes synthétisées ont été nettoyées à l'eau déionisée et séchées dans une étuve à 70°C pendant une heure avant de les analyser. Les mesures XPS ont été effectuées avec un appareil ESCALAB 220-IXL en utilisant une source MgK (E= 1253.6 eV) et/ou une source AlK (E=1486.6 eV). Pour chaque membrane, un survol du spectre XPS et les spectres XPS des niveaux 1S du carbone, 1S de l'oxygène, 4F du fluor, 2p^{3/2} et 2p^{1/2} du soufre, 2P du soufre et 4p^{3/2} et 4p^{1/2} du tungstène ont été obtenus. Pour tous les spectres, les valeurs des énergies de liaisons ont été corrigées par rapport à la raie 1S du carbone. Pour les membranes contenant un excès d'acide silicotungstique, nous avons en plus analysé la surface après un bombardement à l'argon pendant deux minutes.

Les spectres XPS des différentes membranes ont été comparés à ceux de la membrane Nafion[®] 117.

VII-2 ANALYSE INFRA-ROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER: RÉFLECTION INTERNE MULTIPLE (MIR)

La technique de réflexion interne multiple est largement utilisée pour l'étude des surfaces liquides et solides. Les polymères sont facilement analysés par cette technique. Généralement, les techniques par réflexion sont basées sur le fait que lorsqu'un faisceau lumineux arrive à l'interface entre deux milieux dont les indices de réfraction sont

différents, sous un angle d'incidence suffisamment grand, il subit une réflexion après avoir en partie pénétré dans ce milieu [199] (figure 2.6).

Les différentes membranes synthétisées ainsi que la membrane Nafion[®] 117 ont été séparément étalées sur un cristal KRS-5, d'indice de réfraction 2.37, sous un angle d'incidence de 45°C. Le faisceau provenant de l'interféromètre est dévié par un miroir plat M₁ (figure 2.7) [200] vers un miroir toroïdal M₂, lequel dirige le faisceau à l'entrée du cristal. À la sortie du cristal, le faisceau réfléchi divergent est collecté par un miroir M₃, qui en tournant le dirige vers les lentilles de mise au point du détecteur. Pour caractériser nos échantillons, nous avons utilisé un spectromètre Perkin Elmer 2000 à transformée de fourrier. Les deux surfaces des membranes ont été analysées dans l'intervalle allant de 4000 à 370 cm⁻¹. Les membranes Nafion[®] 117, NASTA1, NAPTA1, NAPMA1, NATH11 et NASTATH1 ainsi que l'acide silicotungstique ont été analysés par la technique d'analyse infra-rouge à transformée de fourrier.

VII-3 DIFFRACTION AUX RAYONS X

Les membranes Nafion[®] 117, NASTA1, NAPTA1, NAPMA1, et NASTATH1 ont été caractérisées par diffraction des rayons X en utilisant un appareil Xpert de Philips. Les spectres Rayons X des différentes membranes ont été obtenus en utilisant une anode de cuivre.

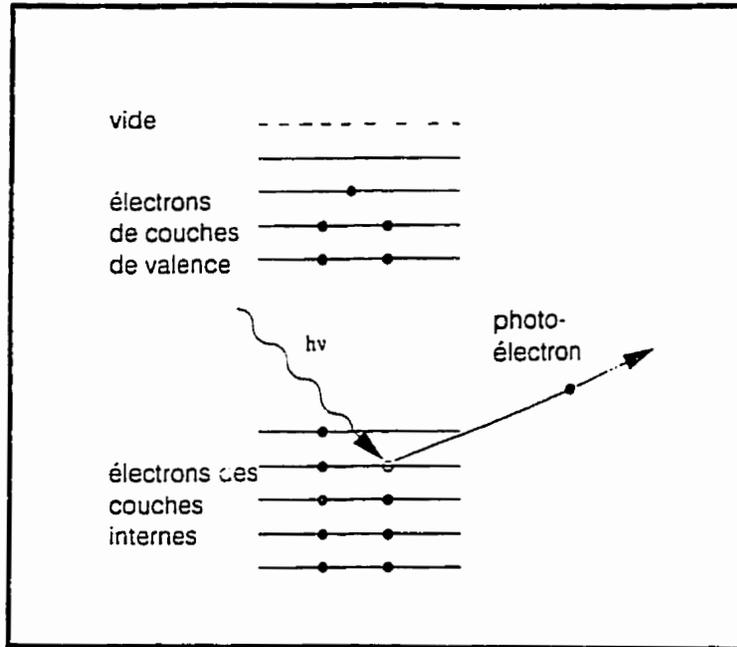


Figure 2.5 : Principe de l'effet photoélectrique

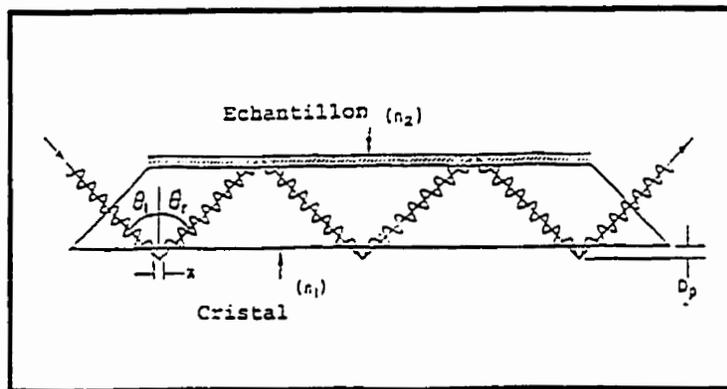


Figure 2.6 : Principe des procédés par réflexion

VII-4 MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE

les techniques d'analyse de surface, la microscopie à force atomique (AFM) occupe actuellement une place particulière. Elle permet d'étudier la topographie de surfaces conductrices ou isolantes. Elle renseigne également sur la friction, l'adhésion, les déformations et les propriétés mécaniques des surfaces [201 - 205]. L'AFM appartient à la famille des microscopes à sonde proches. Le schéma du principe du fonctionnement de l'AFM est représenté sur la figure 2.8 [206]. Le détecteur de contrainte mesure la déflexion du balancier au bout duquel est placée une aiguille dont la pointe est orientée vers l'échantillon à observer. Pour effectuer une mesure, la sonde est amenée à proximité de l'échantillon. L'interaction sonde-surface est mesurée lorsque cette dernière se déplace au-dessus de l'échantillon. En effet, au cours d'un déplacement, le faisceau de lumière provenant du laser s'oriente vers le détecteur à quatre sections et la quantité de mouvement du balancier peut être calculée à partir de la différence de l'intensité de la lumière dans les différentes sections. La loi de Hooke: $F = -Kx$ donne la relation entre le mouvement du balancier x et la force requise F , K étant une constante du balancier. Avec l'AFM, il est possible de mesurer des déplacements plus faibles que 1 \AA et des forces plus faibles que 0.1 nanonewton .

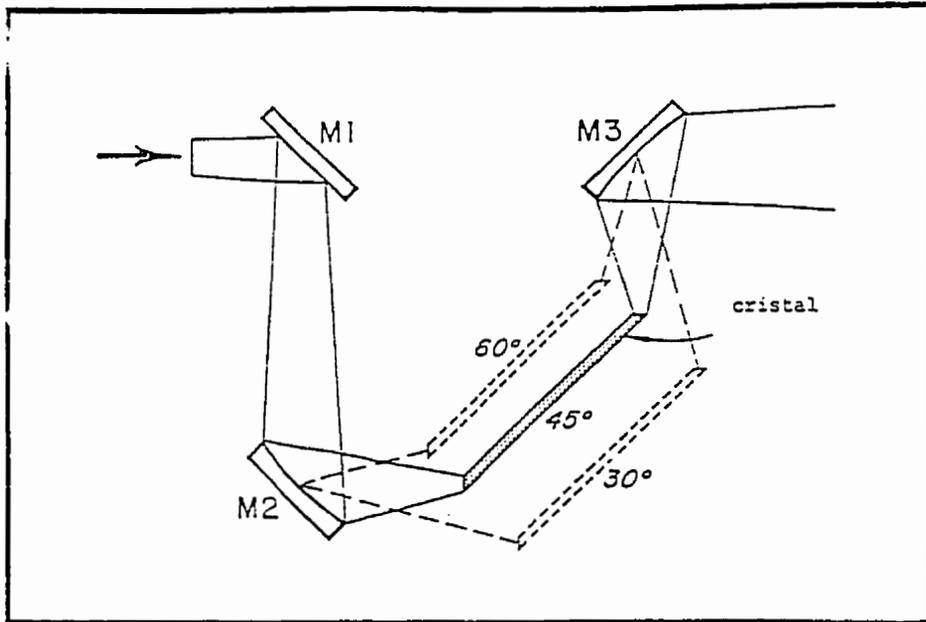


Figure 2.7 : Diagramme optique de la réflexion multiple

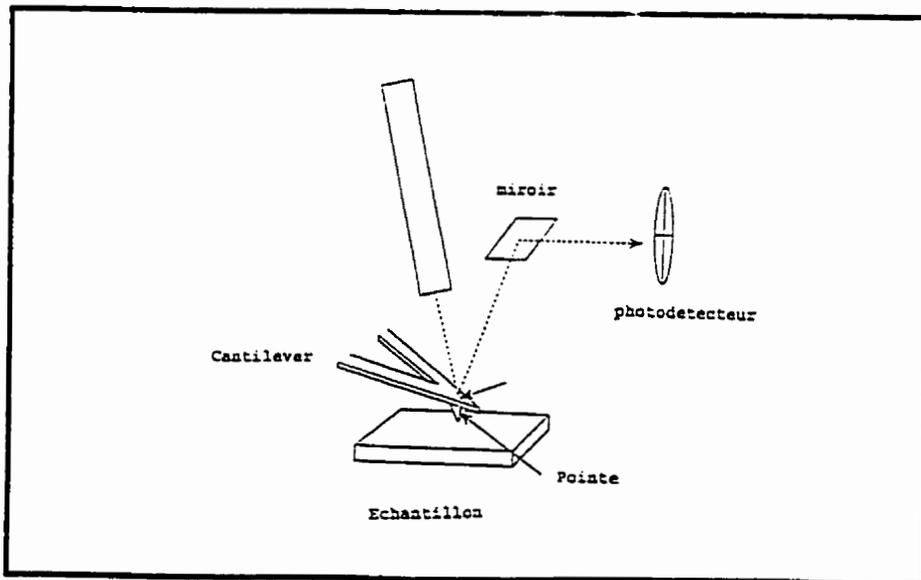


Figure 2.8 : Schéma du principe de fonctionnement du microscope
à force atomique

Les photos AFM des différentes membranes synthétisées ainsi que celles de la membrane Nafion[®] 117 ont été obtenues en utilisant un topométrix 2000 relié à un ordinateur. Les surfaces des différentes membranes ont été analysées, la largeur et la profondeur des différentes fissures ont été mesurées avec précision.

VIII STABILITÉ THERMIQUE ET MÉCANIQUE DES MEMBRANES

Pour que les membranes élaborées puissent être utilisées dans une pile à combustible hydrogène/oxygène opérant généralement à des températures variant entre 80 et 100°C et des pressions variables, elles doivent résister à des températures et des pressions élevées. Une étude de la stabilité thermique et mécanique de ces membranes s'impose pour déterminer l'intervalle de température de leur stabilité thermique ainsi que les différentes forces que puissent supporter ces membranes sans être endommagées.

VIII-1 ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFÉRENTIELLE CALORIMÉTRIQUE (DSC)

La technique d'analyse thermique différentielle micro-calorimétrique (DSC) permet de déterminer les transitions de premier ordre (transitions vitreuses, ...) et de second ordre (transformation cristallographique, fusion, ...). L'analyse a été effectuée pour une membrane Nafion[®] 117, NASTA1 et NASTATH-1. Les analyses ont été effectuées en utilisant un calorimètre DSC V4.0B 2000 de Dupont. 5mg de chaque

échantillon ont été placés et scellés dans une nacelle en aluminium. Une nacelle en aluminium scellée a été utilisée comme référence. Les analyses ont été effectuées entre – 150K et 420K. Les courbes donnant les variations des Flux thermiques en fonction de la température ont été déterminées pour les trois membranes. Les températures de transition vitreuses ont également été calculées pour chacune des membranes.

VIII-2 ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE

Une analyse thermogravimétrique a été effectuée pour chacune des membranes Nafion^x 117, NASTA1 et NASTATH1 dans un intervalle de température allant de 25C à 600°C. La vitesse de chauffe étant de 10°C par minute. Les courbes de perte de poids et les dérivées de pertes de poids ont été obtenues pour chaque membrane. À partir de ces courbes, Les intervalles de stabilité thermique de chaque membrane, les températures d'évaporation et de départ de différents groupements ainsi que la température de décomposition finale des différents polymères ont été obtenus.

VIII-3 TENUE MÉCANIQUE DES MEMBRANES

Des essais ont été effectués pour une membrane Nafion^x 117, NASTA1 et NASTATH1 et une membrane synthétisée en utilisant une machine de traction Omnitrose modèle M30K. Les courbes (traction-Allongement) ont été obtenues pour les différentes membranes. Les allongements maximums obtenus avant la rupture ont

été déterminés pour les trois membranes. Les forces maximales ont également été déterminées.

IX- ASSEMBLAGE ÉLECTRODE-MEMBRANE-ÉLECTRODE

Une fois l'étude de stabilité thermique et mécanique de chaque membrane effectuée, il est facile de fixer les conditions de température et de pression nécessaires pour réaliser l'assemblage Électrode/Membrane/Électrodes. Dans cette étude, comme les membranes ont un comportement comparable à celui des membranes Nafion[®] 117, l'assemblage a été réalisé comme suit pour les différentes membranes :

Sur une plaque métallique recouverte d'une feuille d'aluminium, on place respectivement une électrode de Pt 20% de 25 mm de côté, la face active vers le haut, on place ensuite une électrode de Pt 20% de même dimension que la première et vis à vis de la première électrode, la face active étant en contact de la membrane. L'électrode de référence, formée également en platine 20% et est placée du côté de l'hydrogène. L'ensemble est alors couvert d'une plaque d'aluminium et pressée à 150Mpa à 110°C pendant 4 minutes. L'assemblage final est représenté sur la figure 2.9.

X- ESSAIS DANS UNE PILE À COMBUSTIBLES H₂/O₂

La membrane Nafion[®] 117 ainsi que les différentes membranes synthétisées ont été testées dans une pile à combustible H₂/O₂. Pour cette étude, nous avons utilisé un banc d'essai GT60 de Globetech [207].

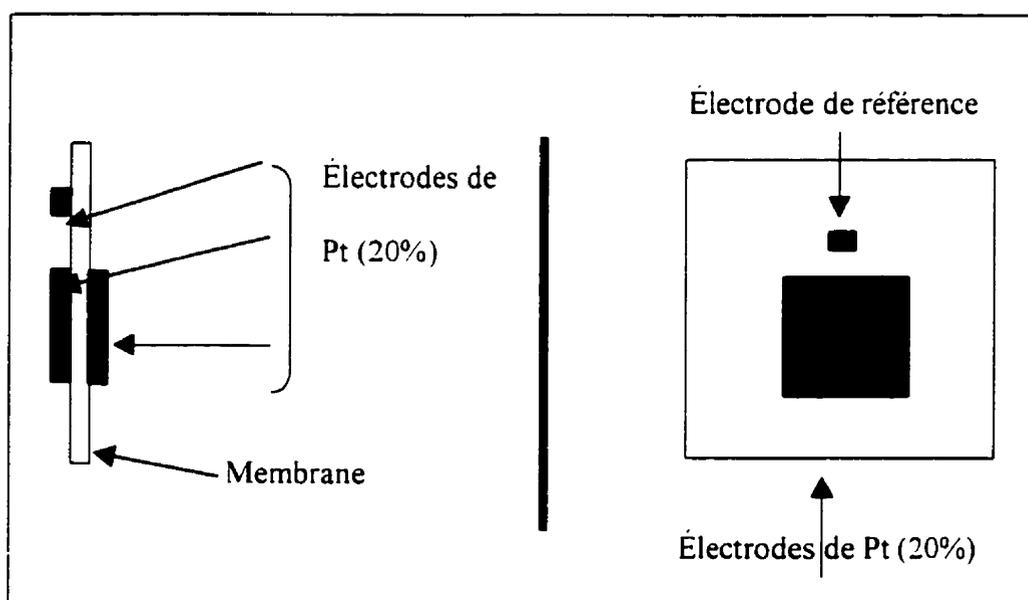


Figure 2.9 Assemblage Électrode / Membrane / Électrode (EME)

X-1 CELLULE DE TEST

La cellule de test utilisée est représentée sur la figure 2.10 (130). Elle est constituée de deux blocs en graphite (anodique et cathodiques). La distribution des gaz est assurée par un réseau de rainures gravées au centre de chaque bloc sur une surface

carrée de 6.25 cm^2 . De plus, du côté anodique se trouve également une surface de platine pour établir le contact avec l'électrode de référence.

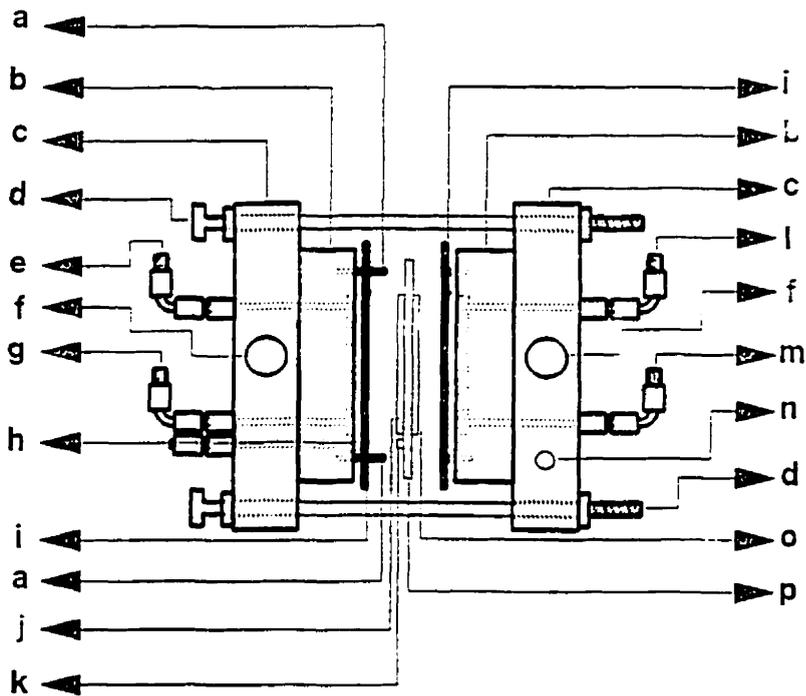
L'assemblage Électrode/membrane /électrode est placée entre les deux blocs de graphite et l'ensemble est fixé entre deux blocs de cuivre (figure 2.10) [207].

X-2 BANC D'ESSAI GT60

Ce banc d'essai GT60 de Globteck, dont le principe de fonctionnement est décrit en détail dans la référence 130 (figure 2.11), permet de contrôler la température de la cellule, la température des gaz , la pression des gaz ainsi que leur débit. Avant d'effectuer la membrane, il faut stabiliser la membrane et la saturer en eau. Pour ce traitement, la température de la cellule est fixée à 60°C , celle de l'hydrogène à 75°C et celle de l'oxygène à 80°C . Les pressions des gaz sont fixées toutes les deux à trois atmosphères. Un courant de $200\text{mA}/\text{cm}^2$ est ensuite imposé pendant 24 heures.

Après ce traitement de stabilisation, les pressions des gaz et la température de la cellule sont fixées. La température de l'oxygène est 20 degrés plus élevés que celle de la cellule, celle de l'hydrogène est quinze degrés plus élevée que la température de la cellule.

Les essais de plorisation dans une pile à combustibles H_2/O_2 ont été effectués avec une membrane Nafion^x 117, une membrane NASTAI et une membrane NASTATH1 pour des rapports de pressions H_2/O_2 et des températures de cellules égaux aux valeurs rassemblées dans le tableau 3.25.



- | | |
|---|----------------------------|
| a-tige de positionnement | i- joint d'étanchéité |
| b-bloc de carbone | j-anode |
| c-plaque de cuivre | k-électrode de référence |
| d-vis de serrage | l-entrée d'oxygène |
| e-entrée d'hydrogène | m-sortie d'oxygène |
| f-position de l'élément chauffant | n-position du thermocouple |
| g-sortie d'hydrogène | o-cathode |
| h-contact pour l'électrode de référence | p-membrane Nafion. 117 |

Figure 2.10 : Schéma de la cellule de la pile à combustible H_2/O_2

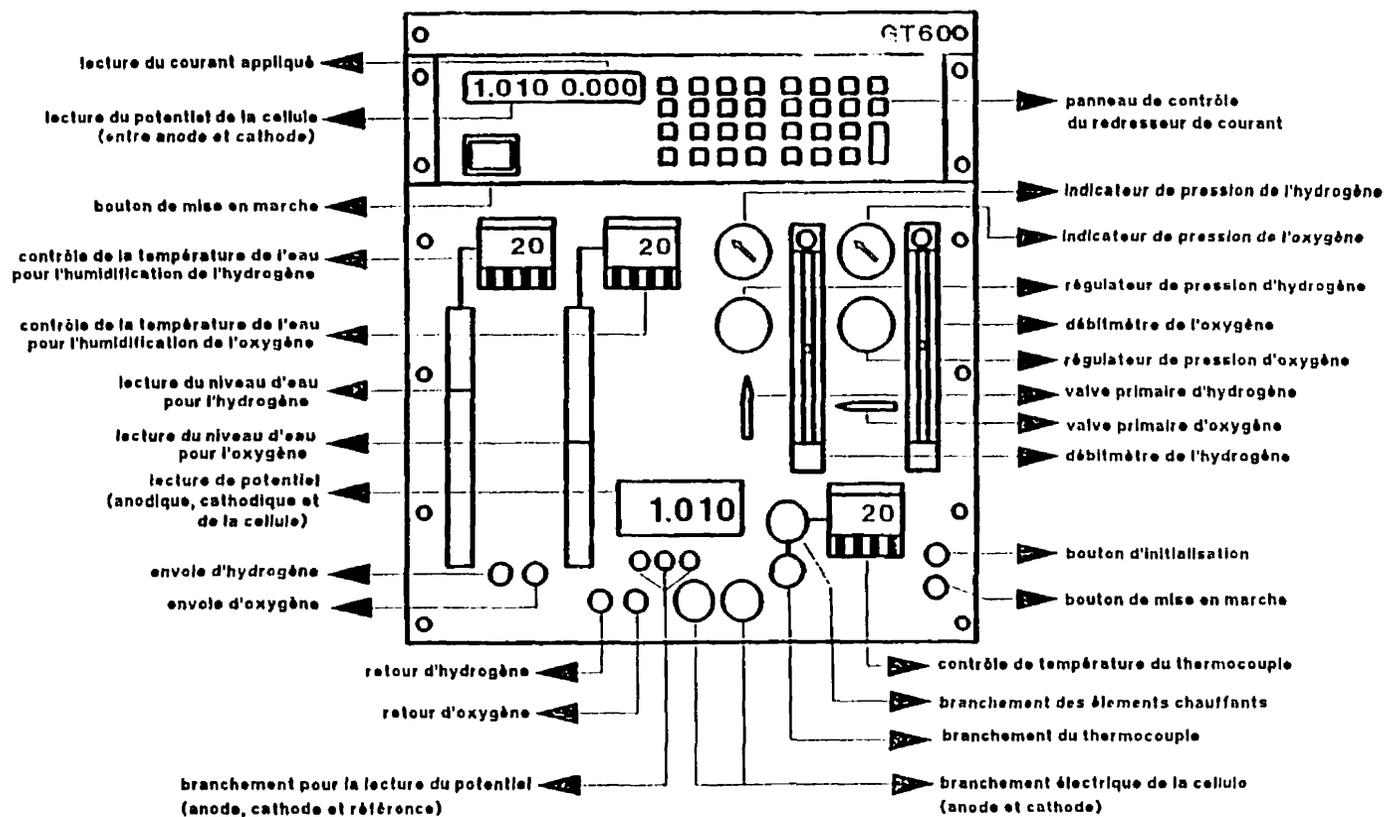


Figure 2.11 : Schéma du banc d'essai GT60 de Globetech Inc.

CHAPITRE III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

ET DISCUSSION

Le chapitre présente les différents résultats expérimentaux et discussion sur :

- a) La synthèse des membranes
- b) La capacité d'hydratation des membranes en fonction de la composition chimique des électrolytes de fabrication
- c) La détermination de la conductivité ionique et de la conductance des membranes élaborées dans différentes conditions
- d) La détermination du potentiel de concentration des membranes et des échanges ioniques à travers les membranes.
- e) L'étude des propriétés mécaniques et thermiques des différentes membranes.
- f) L'étude de la morphologie des différentes membranes et de leur résistance en milieu acide ou basique.
- g) La détermination des caractéristiques courant-potentiel des piles à combustible à électrolyte polymère solide (PEM) en présence des différentes membranes. Il s'agit de déterminer si les membranes préparées dans ce travail peuvent conduire à une amélioration des caractéristiques des piles par rapport à celles obtenues avec le Nafion[®]117.

I- SYNTHÈSE DES MEMBRANES

Les membranes sont élaborées selon les méthodes décrites au chapitre II, figure 2.1. Plusieurs membranes ont été élaborées en présence de différentes quantités de liants et d'hétéropolyacides. L'effet des traitements thermiques des membranes sur leur comportement mécanique a été également étudié. Ce paragraphe décrit simplement les observations visuelles sur les couleurs, les aspects mécaniques. Les autres propriétés sont étudiées dans les paragraphes suivants de ce chapitre. Quelques-uns de ces résultats sont indiqués dans ce paragraphe pour fin de comparaison.

I-1 MEMBRANE À BASE DE NAFION[®], ACIDE SILICOTUNGSTIQUE AVEC OU SANS THIOPHÈNE

Dans cette partie du travail, nous étudions l'effet de l'acide silicotungstique et du thiophène sur les épaisseurs et les propriétés mécaniques des membranes. Le thiophène est utilisé en très petite quantité comme liant et non comme conducteur électronique. D'ailleurs sa température d'ébullition étant de 84°C, il est éliminé pendant la cuisson des membranes. À la fin de la synthèse, les membranes obtenues sont de couleur marron clair transparentes (figure 3.1). Elles sont homogènes, ont des surfaces brillantes et présentent un aspect élastique. Leur résistance mécanique est élevée et varie en fonction de la température de cuisson. Pour un même traitement thermique et pour une même épaisseur donnée, les membranes à base de Nafion[®] et de thiophène ont une résistance mécanique beaucoup plus faible (tableau 3.18) que celles à base de Nafion[®], d'acide

silicotungstique et de thiophène ou celles à base de Nafion^x et d'acide silicotungstique. Ceci pourrait être dû à une fragilisation en présence du thiophène. En effet, le thiophène est un polymère qui présente un comportement très fragile. Le fait que la membrane fabriquée en présence de thiophène, de Nafion^x et d'acide silicotungstique soit plus fragile que celle fabriquée à base de Nafion^x seul et moins fragile que celle à base de thiophène supporte cette conclusion. D'autre part, les membranes contenant un grand excès d'acide silicotungstique sont très fragiles. Dans ce cas, une partie de l'acide silicotungstique est incorporée dans la membrane et l'excès est déposé sur la surface de cette dernière. Ceci a été mis en évidence par des analyses de surface, par spectroscopie de photoélectrons (XPS), des membranes contenant un excès d'acide silicotungstique avant et après décapage de cette surface à l'argon (Chap.III, X). Les épaisseurs des différentes membranes synthétisées dépendent évidemment du volume du mélange utilisé. Elles varient entre 40 et 500 μm . Ainsi, l'utilisation de cette méthode de fabrication simple et peu onéreuse permet d'obtenir des membranes ayant des épaisseurs qui varient dans un grand domaine d'épaisseurs. Cette méthode permet également d'élaborer des membranes ayant des propriétés physico-chimiques variables grâce à la possibilité de faire varier la composition chimique des solutions d'élaboration. Les propriétés intrinsèques des membranes comme la conduction ionique peuvent ainsi être variées. D'autres méthodes d'élaboration utilisées ailleurs (17-18) ont permis de fabriquer des membranes Nafion^x d'épaisseur variables entre 20 et 200 μm par laminage. Cependant il n'est pas possible de modifier les caractéristiques intrinsèques du Nafion^x (conductivité ionique) par cette approche. Elle permet cependant d'améliorer

ses propriétés mécaniques et de conductance grâce à cette diminution de son épaisseur. Ainsi, contrairement au cas des membranes élaborées dans ce travail qui montrent que leurs propriétés intrinsèques sont modifiées, les propriétés d'hydratation et de conductivité ionique intrinsèque du Nafion[®] ne sont pas modifiées à l'aide de l'approche d'amincissement des membranes Nafion[®] proposée par la compagnie Gore et associés [15-16].

D'autre part, les membranes synthétisées suivant les séquences (2.a) à 2.f) (figure 2.1) ont été très récemment obtenues par laminage d'un gel. Ces membranes ont été préparées par un processus long de six mois et plus. L'objectif était de montrer la faisabilité de ce principe d'élaboration des membranes. Elles n'ont pas pu subir les différents tests et analyses des membranes obtenues suivants les séquences (1.a) à (1.c). Ces matériaux doivent être assez purs car ils sont synthétisés par voie sol-gel. Ces membranes présentent également de bonnes propriétés mécaniques (tableau 3.18).

I-2 MEMBRANES À BASE DE NAFION[®], ACIDE PHOSPHOTUNGSTIQUE (APT) OU DE THIOPHÈNE

Ces membranes ont été élaborées selon les séquences (1.a) à (1.f). Les membranes obtenues sont de couleur marron Figure 3.1. Elles possédant des surfaces brillantes et non homogènes (figure 3.1). Elles se présentent sous forme de parties opaques et de parties transparentes. Ceci est dû à la faible solubilité de l'acide phosphotungstique dans la solution de Nafion[®]. En effet, pendant la synthèse des

membranes, au fur et à mesure de l'évaporation des solvants, la solubilité de l'acide phosphotungstique diminue. Ceci entraîne la précipitation d'une partie de l'acide phosphotungstique. Les conductivités ioniques et conductances des membranes élaborées en présence du thiophène sont faibles par rapport à celle du Nafion^x 117. L'addition de l'acide phosphotungstique n'améliore pas les propriétés d'échanges ioniques des membranes résultantes (voir paragraphe III de ce chapitre). Les résistances mécaniques de ces membranes sont cependant élevées (tableau 3.18). Les épaisseurs des différentes membranes varient aussi entre 40 et 500 μm .

I-3 MEMBRANES À BASE NAFION^x D'ACIDE PHOSPHOMOLYBDIQUE (APM) OU DE THIOPHÈNE

Comme les membranes ci-dessus, ces membranes ont été élaborées en utilisant les séquences (1.a) à (1.f). Les membranes obtenues sont homogènes et transparentes (figure 3.1). Elles sont brillantes, ont un aspect élastique des deux côtés et présentent de bonnes résistances mécaniques. Les conductivités ioniques et conductances de ces membranes sont faibles par rapport à celle du Nafion^x 117. L'addition de l'acide phosphomolybdique n'améliore pas les propriétés d'échanges ioniques des membranes résultantes. De plus l'acide phosphomolybdique passe en solution pendant l'hydratation des membranes dans l'eau bouillante modifiant ainsi les compositions chimiques des membranes synthétisées. Les épaisseurs des différentes membranes varient entre 40 et 500 μm .

I-4 MEMBRANES À BASE DE NAFION[®], D'ACIDE TUNGSTIQUE, AVEC OU SANS THIOPHÈNE

La préparation des membranes a été réalisée selon les mêmes étapes 1.a à 1.f. de la figure 2.1. Pendant la synthèse des membranes, le gel obtenu après l'élimination d'une partie des solvants est jaune transparent. La membrane résultante est verte transparente (figure 3.1). Cette couleur pourrait être attribuée à l'interaction entre WO_3 et le Nafion[®]. Cependant, étant donné que la solubilité de l'acide tungstique est très faible dans les solvants de la solution du Nafion[®] 5%, ce dernier précipite pendant la synthèse de chaque membrane. Ainsi, la surface de la membrane qui était au contact du bûcher pendant le séchage est rugueuse et contient l'acide tungstique solide. L'autre surface est brillante et transparente. Ces membranes ont cependant de bonnes résistances mécaniques (tableau 3.18). Les épaisseurs des membranes obtenues varient également entre 40 et 500 μm .

I-5 MEMBRANE À BASE DE NAFION[®], D'ACIDE SILICOTUNGSTIQUE, D'ANILINE OU DE PYROLE

Les membranes ont été synthétisées de manière analogue que ci-dessus sauf que l'aniline ou le pyrole est utilisé comme liant dans ce cas-ci. Pour étudier l'effet d'autres liants sur la synthèse des membranes, nous avons remplacé le thiophène par le pyrole et l'aniline. Ces deux polymères présentent également des températures de fusion assez

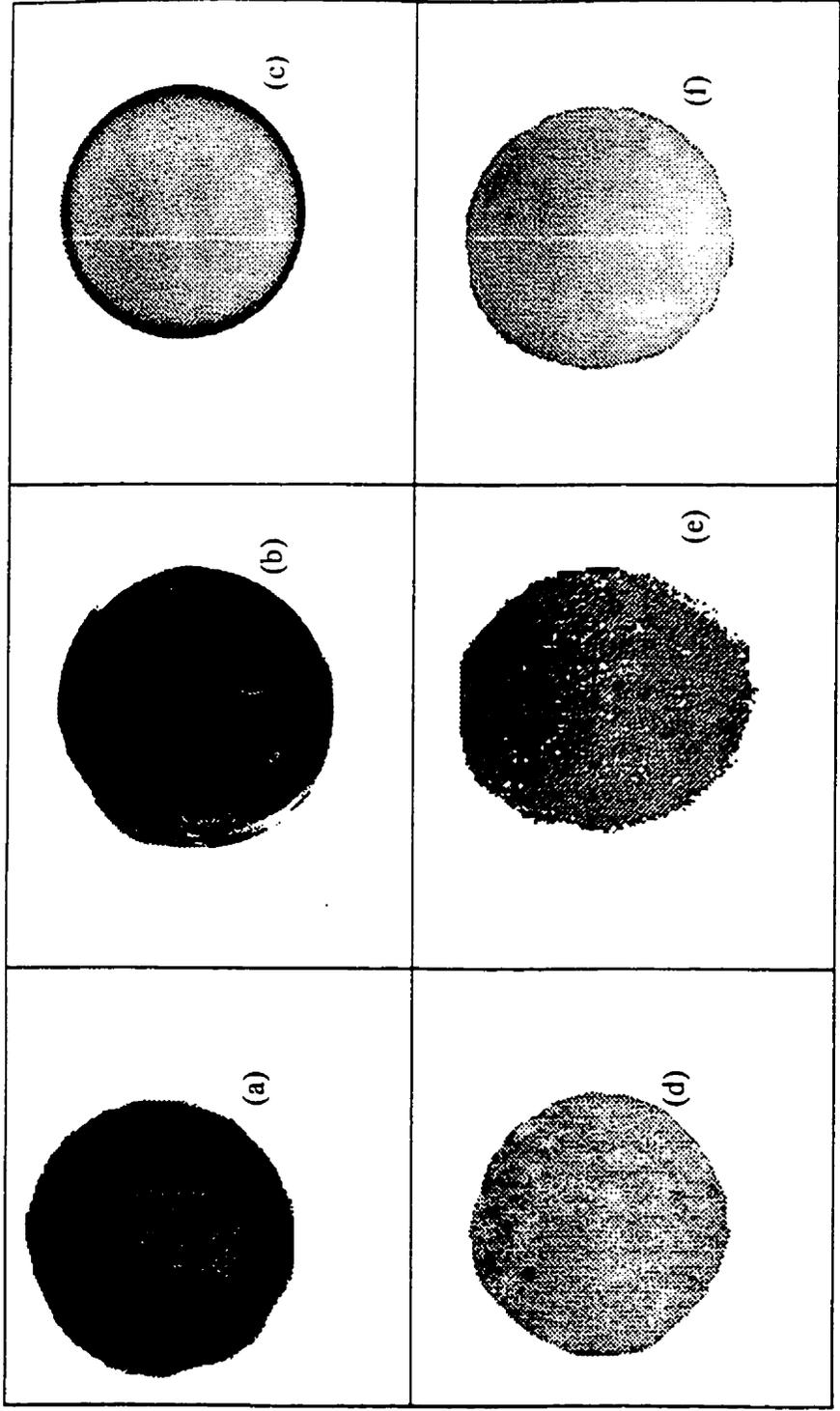


Figure 3.1 : Photo AFM d'une membrane: (a) NASTA1, (b) NASTATHI, © NAPTA1, (d) NAPMAI, (e) NATAI et (f) NATATHI

faibles. L'utilisation de l'aniline n'a pas donné de résultats satisfaisants. En effet, la formation du gel ne pose pas de problème, mais son séchage entraîne toujours son éclatement empêchant ainsi l'élaboration de membranes homogènes figure 3.1. Ceci peut être attribué à un manque de réactivité chimique entre le Nafion[®] et l'aniline par évaporation. Une autre hypothèse pourrait être liée au fait que l'aniline est très peu soluble dans la solution de Nafion[®]. Cependant, les membranes contenant le pyrole sont transparentes, homogènes et présentent de bonnes propriétés mécaniques (tableau 3.18) et des propriétés d'échange ioniques comparables à celles utilisant le thiophène comme liant. Le pyrole peut donc être utilisé comme liant lors de la synthèse des membranes. Les membranes à base de Nafion[®] contenant le pyrole et un hétéropolyacide ont des épaisseurs comprises entre 40 et 500 μm .

I-6 CONCLUSION SUR LES PREMIERS PARAGRAPHES DU CHAPITRE III

Les résultats expérimentaux dans les paragraphes précédents nous permettent d'avoir les observations suivantes :

La solubilité des différents hétéropolyacides dans la solution Nafion[®] 5% diminue dans le sens suivant :

Acide silicotungstique (AST) » Acide phosphotungstique (APT) >

Acide phosphomolybdique (APM) » acide tungstique (AT)

Ainsi, l'acide silicotungstique possède une solubilité très élevée dans la solution Nafion[®] 5%. Ceci permet d'expliquer l'homogénéité des membranes à base de Nafion[®]

et d'acide silicotungstique. Par contre comme l'APT et l'AT sont moins solubles que l'acide silicotungstique dans la solution Nafion^x 5%, les membranes élaborées en présence de l'acide phosphomolybdique ou de l'acide tungstique sont non homogènes. D'autre part, le thiophène qui possède une température d'ébullition de 84°C est éliminé lors du traitement thermique des membranes. Cependant, son utilisation comme liant lors de l'élaboration des membranes facilite la mise en forme de ces dernières. L'utilisation du pyrole comme liant a permis également d'élaborer des membranes (Chap.I, 1.5). Par contre, lorsque l'aniline est utilisée comme liant, des membranes qui présentent plusieurs défauts et fissurations ont été obtenues. L'ensemble des résultats ci-dessus montre qu'il est possible d'élaborer des membranes à base d'une solution Nafion^x contenant différents liants et hétéropolyacides. Il est donc important de déterminer les propriétés physico-chimiques de ces membranes en fonction des différentes conditions d'élaboration.

I-7 ÉVALUATION DES COÛTS DES MEMBRANES SYNTHÉTISÉES

Comme les membranes Nafion^x 117 coûtent actuellement 70\$ par 10³ pied², pour réduire le coût des ces dernières, il serait intéressant d'utiliser du Nafion^x à l'état solide. En effet, le Nafion à l'état solide est commercialisé à 1000\$ le kilogramme. Ce solide peut être facilement solubilisé dans un autoclave sous pression à une température de 200°C. La solution obtenue peut être utilisée pour la synthèse de gels contenant différents hétéropolyacides qui vont conduire après laminage et traitement thermique

aux membranes. Un kilogramme de Nation permet la synthèse de 10^3 pied² d'une membrane d'épaisseur 100 μm et $2 \cdot 10^3$ pied² d'une membrane d'épaisseur 50 μm . En tenant compte des différents coûts nécessaires pour la synthèse de ces membranes, ces membranes pourraient être commercialisées à 10 \$/ pied² pour une membrane de 100 μm d'épaisseur et à 5\$/ pied² pour une membrane de 50 μm d'épaisseur. Ces deux méthodes de synthèses permettraient donc l'élaboration de nouvelles membranes ayant des performances meilleures que celles de la membrane Nation 117 (propriétés étudiées dans les chapitres suivants) avec les coûts recherchés pour la commercialisation de ces membranes dans des piles à combustibles destinés aux véhicules électriques.

I-8 NOMENCLATURE DES MEMBRANES

Pour faciliter l'identification des différentes membranes élaborées, le tableau 3.1 rassemble la nomenclature qui leur a été attribuée.

Tableau 3.1 : Nomenclature attribuée aux différentes membranes synthétisées

COMPOSITION DES MEMBRANES SYNTHÉTISÉES	NOMENCLATURE DES MEMBRANES
Nafion ^x + Acide Silicotungstique	NASTAI
Nafion ^x + Acide Phosphomolybdique	NAPMAI
Nafion ^x + Acide Phosphotungstique	NAPTAI
Nafion ^x + Acide Tungstique	NATAI
Nafion ^x + Acide Silicotungstique + Thiophène	NASTATHI
Nafion ^x + Acide Phosphomolybdique + Thiophène	NAAPMTHI
Nafion ^x + Acide Tungstique + Thiophène	NATATHI
Nafion ^x + Acide Phosphotungstique + Thiophène	NAPTATHI
Nafion ^x + acide Tungstique	NATAI

II- ÉTUDE DES CONDUCTIVITÉS ÉLECTRIQUES DES MEMBRANES

Ce paragraphe présente les résultats obtenus sur l'effet des liants et des hétéropolyacides sur la conductivité des membranes. Le pyrole et le thiophène sont des polymères isolants mais deviennent conducteurs électroniques quand ils sont dopés avec d'autres matériaux tels que FeCl_3 [209-210]. Ceci montre l'intérêt de les utiliser comme matériaux d'électrodes pour les batteries et d'autres systèmes électrochimiques [211-222]. Comme les membranes préparées dans le cadre de ce travail sont destinées pour les piles à combustible, leur conductivité électronique doit être nulle. Il est important de déterminer l'effet des liants sur leur conductivité électronique. Ainsi, les conductivités électroniques des membranes synthétisées dans ce travail et contenant le thiophène ont été comparées à celles du Nafion[®] 117. Les conductivités électroniques des différentes membranes sont très faibles ($\sim 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) et peuvent être supposées nulles. Cette conductivité électrique a été mesurée par la méthode des quatre pointes. Aucune variation de la conductivité électronique des membranes en fonction de leur condition de fabrication n'a été observée pour les différentes membranes. Ceci nous permet de conclure que les membranes synthétisées possèdent des caractéristiques qui permettent de les utiliser dans les piles à combustible. En effet, nous avons pu étudier le comportement de ces membranes dans une pile à combustible à électrolyte polymère solide, aucun court-circuit n'a été observé lors de l'établissement des courbes courant-tension de la pile pour chacune de ces membranes. Ceci est en accord avec le fait que ni les liants, ni les hétéropolyacides ajoutés lors de l'élaboration des membranes n'ont

influencé leur conductivité électronique. Il est donc important de déterminer l'effet que pourraient avoir les liants et les types d'hétéropolyacides sur les comportements des membranes dans les piles à combustible. Le changement de leur comportement peut être étudié à la variation de leur capacité d'hydratation, leur conductivité ionique, leur tenue mécanique etc... .

III- HYDRATATION DES MEMBRANES SYNTHÉTISÉES

Le taux d'hydratation des membranes (H) est défini comme étant le rapport de la différence de masse de chaque membrane après (m) et avant (m_0) son immersion dans l'électrolyte donné après séchage et de la masse finale m : $H = (m - m_0) / m_0$.

Le pourcentage d'eau maximum absorbé par les membranes synthétisées après hydratation dans l'eau bouillante varie en fonction de leur composition, leur épaisseur (pour certaines membranes) et en fonction des températures et des durées des traitements thermiques. Les cycles thermiques utilisés étant toujours composés d'un séchage de 24 à 48 heures à une température variant entre 35 et 65°C et d'une cuisson de 1 à 10 heures à une température comprise entre 80 et 170°C.

Les résultats obtenus (les paragraphes suivants montrent les différents résultats) avec les différentes conditions expérimentales permettent de les résumer suivants :

III-1 VARIATION DE L'HYDRATATION DES MEMBRANES AVEC LE TRAITEMENT THERMIQUE

III-1-1 TEMPÉRATURES DE CUISSON INFÉRIEURES À 100°C

L'hydratation dans l'eau bouillante de deux membranes NASTA1 (membrane à base de Nafion^x et d'acide silicotungstique) et NASTATH1 (membrane à base de Nafion^x, d'acide silicotungstique et de thiophène) ayant subi chacune une cuisson à 80°C pendant 2 heures 30 minutes a conduit à l'éclatement des membranes après 5 minutes de traitement. L'hydratation de deux membranes NASTA1 et NASTATH1 ayant subi chacune une cuisson à 95°C pendant 2 heures 30 minutes a conduit à une augmentation des dimensions de la membrane de 30%. Lorsque les membranes subissent 5 à 10 minutes additionnelles d'hydratation dans l'eau bouillante, elles éclatent. Par contre, l'hydratation des membranes NASTA1 et NASTATH1 à 100°C pendant 10 heures, ou à des températures supérieures à 110°C n'entraînent pas de dégradation des membranes. Ces résultats peuvent être liés au fait que les membranes qui ont été cuites à des températures inférieures à 100°C sont inondées au cours de leur traitement dans l'eau bouillante, ce qui engendre leur fragilisation mécanique alors que pour celles qui ont subi un traitement thermique supérieur à 110°C, il n'y a pas d'inondation des membranes pendant l'hydratation. Dans ce cas, les membranes présentent de bonnes tenues mécaniques. Une longue durée de cuisson (10 H) à 100°C ou une cuisson à une température élevée comprise entre 120 et 170°C est nécessaire pour assurer une bonne tenue mécanique des membranes pendant l'hydratation.

III-1-2 TEMPÉRATURES DE CUISSON SUPÉRIEURES À 100°C

La variation du taux d'hydratation des membranes en fonction du traitement thermique qu'elles ont préalablement subi a été étudiée en détail dans le cas des membranes NASTA1. Le tableau 3.2 donne des exemples de valeurs des taux d'hydratation de différentes membranes NASTA1 ayant subi différents traitements thermiques et les taux d'hydratation maximum correspondant. Les résultats du tableau montrent que les membranes ayant été cuites à 135°C pendant 6 heures ont un taux d'hydratation maximum plus faible que celles qui ont été cuites à 120°C pendant 6 heures. Ce taux d'hydratation maximum est lui même plus faible que celui des membranes traitées à 110°C. Ces résultats nous permettent de conclure que plus la température et la durée de cuisson sont élevées, plus le taux d'hydratation maximum atteint est faible. Ce même comportement a été observé pour toutes les autres catégories de membranes synthétisées (figure 3.2).

Tableau 3.2 : Variation des taux d'hydratation maximum des membranes NASTA1 avec le traitement thermique

Membrane	Température de cuisson (en°C)	Durée de Cuisson	Taux d'hydratation maximum
Nafion[®] 117*	80	10 Heures	27%
NASTA1-1	105	5 Heures	45%
NASTA1-2	110	6 Heures	60%
NASTA1-3	120	6 Heures	45%
NASTA1-4	130	6 Heures	30%
NASTA1-5	135	6 Heures	28%

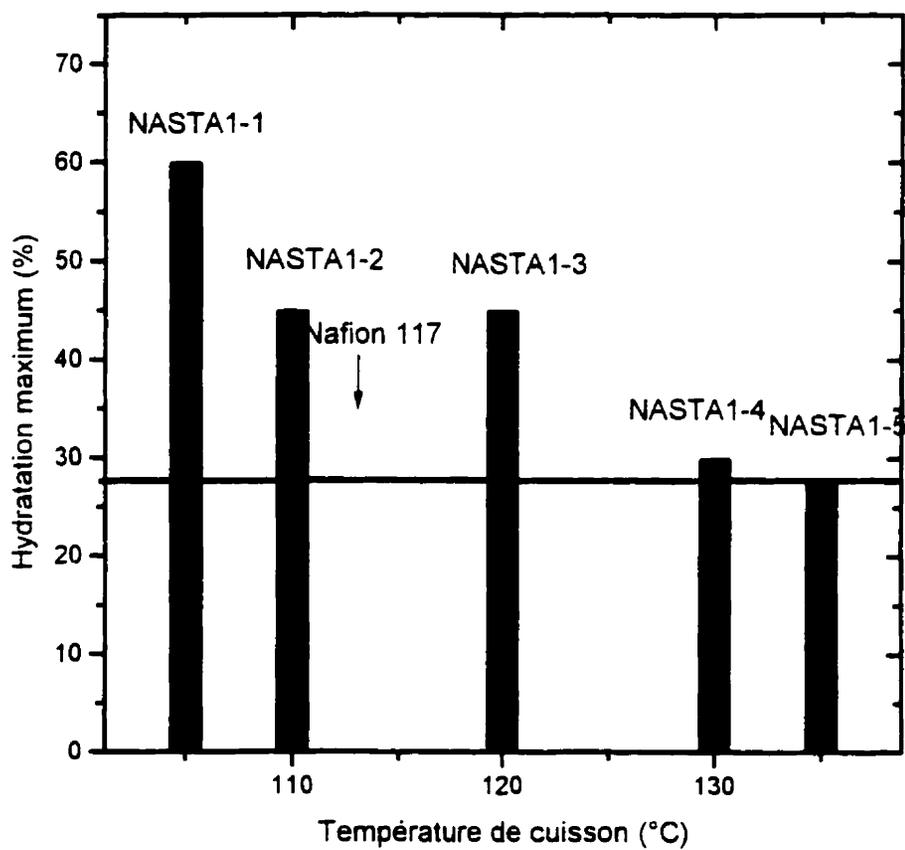


Figure 3.2 : Variation des taux d'hydratation maximum des membranes NASTA1 avec la température

Cette diminution du taux d'hydratation lorsque la température et la durée de cuisson augmentent peut être attribuée à une diminution des sites protoniques liés à l'élévation de température et à la durée du traitement thermique. La diminution des sites protoniques est une conséquence de la détérioration des propriétés chimiques du Nafion^x lorsque la température augmente. Les résultats montrent que les membranes élaborées dans ce travail possèdent des taux d'hydratation plus élevés que le taux d'hydratation du Nafion^x [117]. Cette amélioration très significative du taux d'hydratation des membranes élaborées est attribuée à une augmentation de l'hydrophobie des membranes grâce à la présence des hétéropolyacides dans les membranes.

III-2 VARIATION DE L'HYDRATATION DES MEMBRANES AVEC L'ÉPAISSEUR

L'effet de l'épaisseur des membranes sur le taux d'hydratation maximum a été étudié pour les membranes NASTA1 et NAPTA1. La variation du taux d'hydratation en fonction de l'épaisseur des membranes est indiquée dans le tableau 3.3 pour les séries des membranes NASTA1 Et NAPTA1 pour différentes températures de cuisson. Pour les membranes NASTA1-2 et NASTA1-3 qui possèdent la même composition chimique et ont subi le même traitement thermique possèdent le même taux d'hydratation malgré que leur épaisseur soit différente. (250 et 380 μm). Un comportement analogue a été observé avec les deux membranes NASTA1-1 et NASTA1-4 qui possèdent des épaisseurs de 110 μm et 300 μm respectivement. Ceci nous permet de conclure que

l'épaisseur des membranes n'influence pas le taux d'hydratation maximum des membranes à base de Nafion[®] et d'acide silicotungstique. Dans le domaine des épaisseurs étudiées, le taux d'hydratation des membranes élaborées avec l'acide silicotungstique (STA) est indépendant de leur épaisseur parce que le STA est très hydrophile et sa présence même en très faible quantité dans les membranes est suffisante pour absorber le maximum d'eau. Par contre, l'hydratation des deux membranes NAPTA1-1 et NAPTA1-2 de même composition et ayant subi le même traitement thermique ne conduit pas à des taux d'hydratation maximum comparables. En effet, la membrane NAPTA1-2 de 165 μm a un taux d'hydratation deux fois plus élevé que celui de la membrane NAPTA1-1 de 120 μm d'épaisseur (figure 3.3). Dans le cas des membranes à base de Nafion[®] et d'acide phosphotungstique, une augmentation d'épaisseur des membranes entraîne une diminution du taux d'hydratation maximum. Ceci montre évidemment que l'effet de l'épaisseur de la membrane sur son taux d'hydratation dépend du type de l'hétéropolyacide. Il est intéressant de remarquer que l'épaisseur de la membrane n'a pas d'effet sur son taux d'hydratation lorsqu'elle est élaborée avec l'hétéropolyacide (acide silicotungstique) qui possède la plus grande mobilité dans l'eau. Par contre, pour l'acide phosphotungstique qui est nettement moins soluble dans l'eau que l'acide silicotungstique, le taux d'hydratation augmente avec l'épaisseur de la membrane contenant l'acide phosphotungstique.

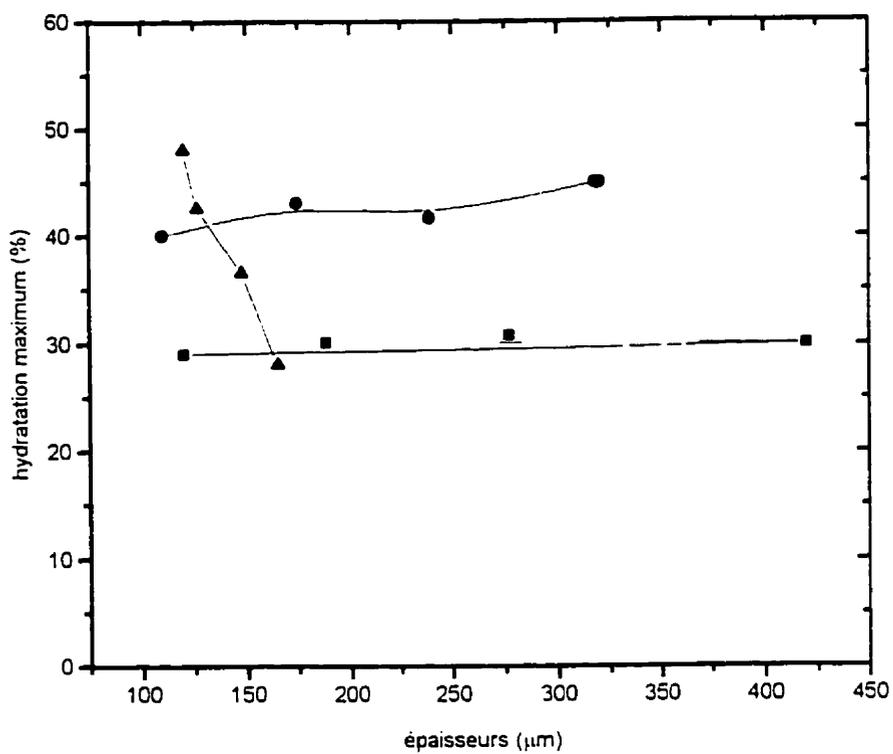


Figure 3.3 : Variation du taux d'hydratation maximum en fonction des épaisseurs des membranes
(—●—) : NASTA1 - 120°C
(—■—) : NASTA1 - 135°C
(-▲-) : NAPTA1 - 135°C

Membrane	Température et durée de cuisson	Épaisseur en (μm)	Taux d'hydratation maximum
NASTA1-1	120°C	320	45%
NASTA1-4	120°C	110	40%
NASTA1-2	135°C	420	30%
NASTA1-5	135°C	100	29%
NAPTA1-1	135°C	120	48%
NAPTA1-2	135°C	165	28%

Tableau 3.3 : Variation du taux d'hydratation maximum en fonction des épaisseurs des membranes

III-3 HYDRATATION DES MEMBRANES EN FONCTION DE LA COMPOSITION

III-3-1 HYDRATATION DES MEMBRANES NAPTA1

L'étude ci-dessus a aussi été réalisée sur les membranes élaborées avec l'acide phosphotungstique afin de pouvoir comparer leur comportement à celui des membranes élaborées avec l'acide silicotungstique. Le tableau 3.4 montre la variation du taux d'hydratation de plusieurs membranes NAPTA1 qui ont subi différents traitements thermiques. La figure 3.4 représente la variation de l'hydratation dans de l'eau bouillante en fonction du temps. Ces résultats montrent que l'addition de l'acide

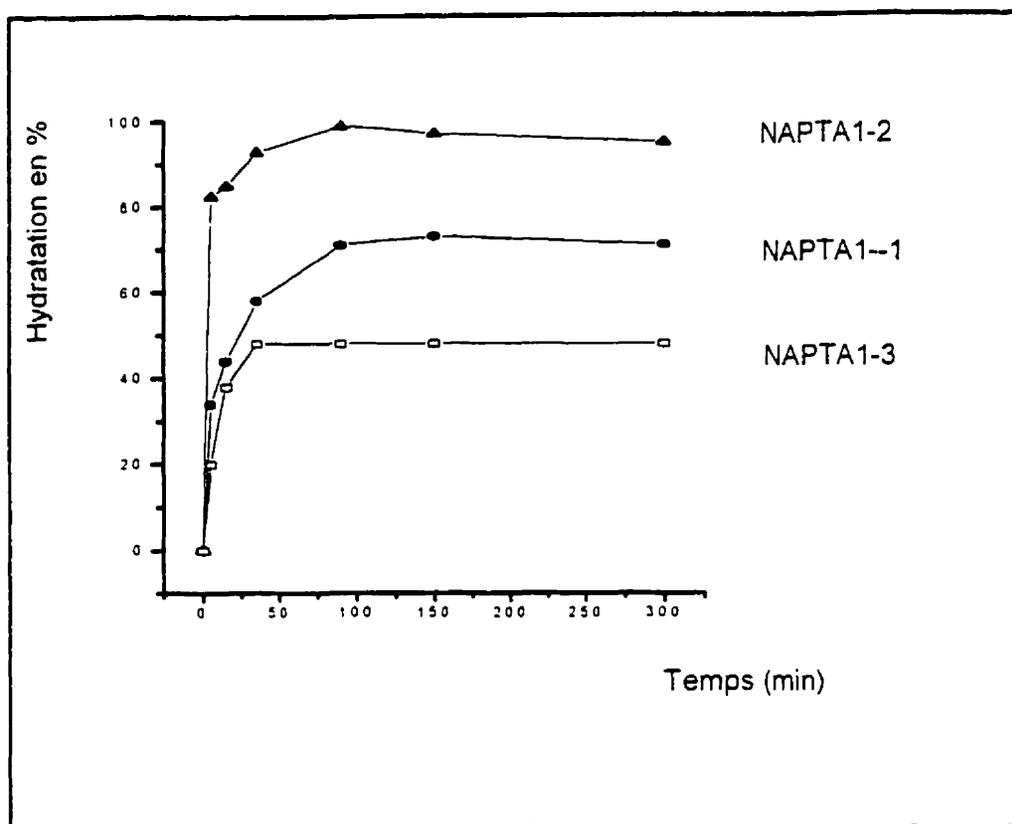


Figure 3.4 : Hydratation des membranes NAPTA1 dans de l'eau bouillante

phosphotungstique aux solutions Nafion[®] utilisées pour la préparation des membranes augmente leur taux d'hydratation et que les valeurs des températures des cycles de traitements thermiques influencent cette hydratation. Par exemple, le taux d'hydratation d'une membrane qui a été cuite à 115°C est de 70% (membrane NAPTA1-3, tableau 3.4) et celui de la membrane qui a été cuite à 135°C est de 48% (membrane NAPTA1-3, tableau 3.4). Ainsi, il est donc possible de conclure que plus la température et/ou la durée de cuisson sont élevés, plus le taux d'hydratation est faible (Chap.III, IV-1-2). Ce résultat est analogue à celui obtenu avec les membranes qui ont été élaborées à base de Nafion[®] et de STA. Cependant, les membranes NAPTA1 ayant un taux d'hydratation supérieur à 60% de leur poids initial deviennent fragiles et présentent des tenues mécaniques relativement faibles par rapport aux autres membranes. Ceci est évidemment lié à la présence d'une quantité importante d'eau dans la membrane en présence de PTA. Les membranes élaborées avec l'acide silicotungstique ne possèdent pas ce comportement.

Tableau 3.4 : Variation des taux d'hydratation maximum des membranes NAPTA1 avec le traitement thermique

Membrane	Température de cuisson (en°C)	Durée de cuisson	Taux d'hydratation maximum
NAPTA1-1	135	5 Heures	50 %
NAPTA1-2	135	6 Heures	30%
NAPTA1-3	115	6 heures	70%

De manière analogue à ce qui a été indiqué ci-dessus, des études analogues ont été également effectuées sur les membranes à base de Nafion^x et d'acide phosphomolybdique (NAPMA).

III-3-2 HYDRATATION DES MEMBRANES NAPMA1

Le tableau 3.5 montre la variation du taux d'hydratation de deux membranes NAPMA1 de même composition chimique en fonction du traitement thermique pour deux membranes NAPMA1. La figure 3.5 représente la variation de l'hydratation dans de l'eau bouillante des deux membranes en fonction du temps. La membrane NAPMA1-1 a subi une cuisson à 115°C pendant 3 heures et la membrane NAPMA1-2 a subi une cuisson à 140°C pendant 1 heure. Le taux d'hydratation de la membrane NAPMA1-1 est deux fois plus élevé que celui de la membrane NAPMA1-2. Le traitement thermique influence de façon considérable le taux d'hydratation des membranes. Ces membranes ont donc un comportement similaire à celui des membranes NAPTA1. D'autre part, les électrolytes d'hydratation des membranes NAPMA1-1 se colorent en bleu pendant l'opération d'hydratation. Ceci est attribué à la diffusion de l'acide phosphomolybdique des membranes vers les électrolytes. Ceci modifie la composition chimique de la membrane. La valeur élevée du taux d'hydratation de NAPMA1-1 peut être attribuée au départ de l'acide phosphomolybdique ou des espèces de la membrane laissant ainsi de la place libre pour les molécules d'eau. Ce comportement n'a pas été observé pour les solutions d'hydratation des membranes NAPMA1-2, ceci nous permet de déduire qu'une

cuisson à une température de l'ordre de 130-140°C pendant une heure est nécessaire pour permettre une bonne insertion de l'acide phosphomolybdique dans le Nafion[®]. En effet, les électrolytes dans lesquels les essais d'hydratation ont été effectués avec les membranes à base de PMA traitées à 130-140°C pendant une heure ne subissent aucune coloration bleue. Ceci indique que le PMA ou ses espèces incorporées dans la membrane NAPMA1-2 restent même au cours de l'hydratation. Ce fait a été confirmé par la diffraction des Rayons-X. Le taux d'hydratation est ainsi plus faible parce qu'il y a moins de sites disponibles pour l'hydratation.

Tableau 3.5 : Variation des taux d'hydratation maximum des membranes NAPMA1 avec le traitement thermique

Membrane	Température de cuisson (en°C)	Durée de Cuisson	Taux d'hydratation maximum
NAPMA1-1	115	3 Heures	95 %
NAPMA1-2	140	1 Heure	45 %

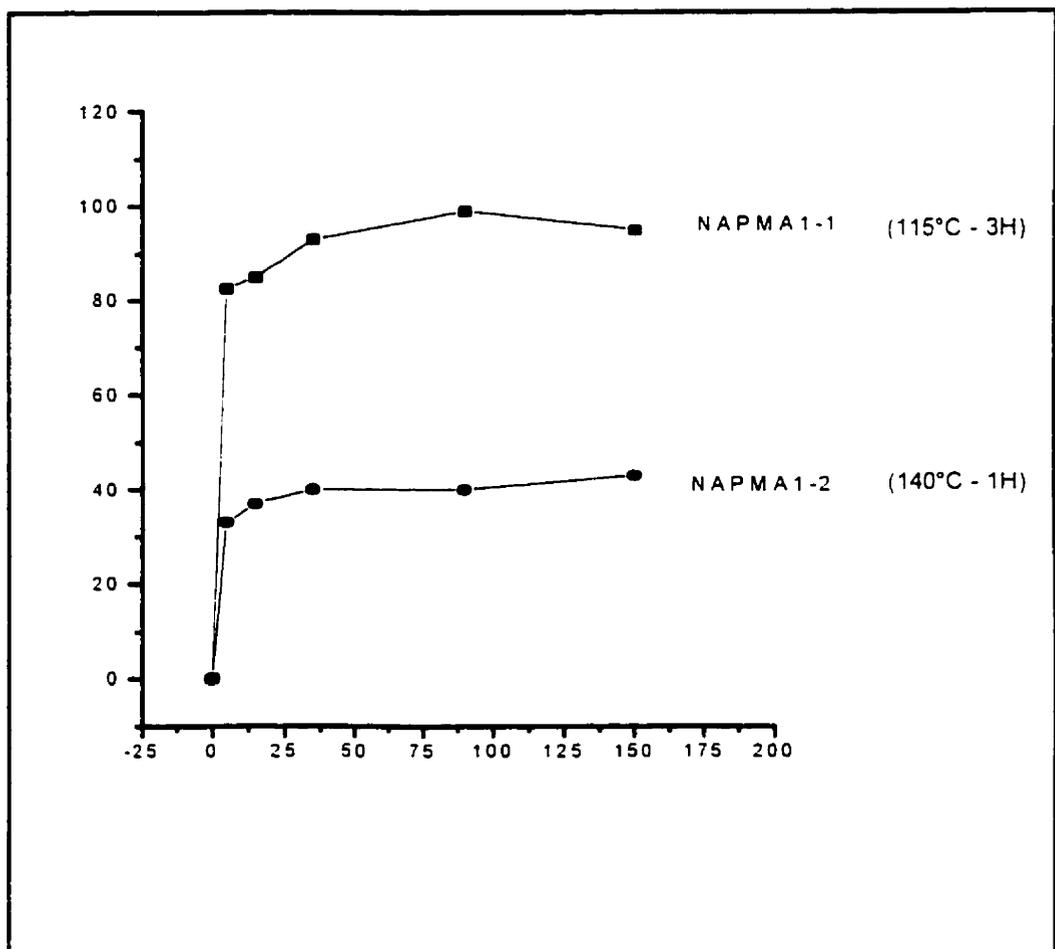


Figure 3.5 : Hydratation des membranes NAPMA1 dans de l'eau bouillante en fonction du temps

III-3-3 HYDRATATION DES MEMBRANES NASTA1

Le tableau 3.6 montre la variation du taux d'hydratation des membranes (NASTA) élaborées avec l'acide silicotungstique en fonction de leur composition chimique et traitements thermiques. La figure 3.6 montre la variation du taux d'hydratation en fonction du temps. Le tableau 3.6 montre que pour les membranes ayant subi le même traitement thermique, leur taux d'hydratation diminue lorsque la concentration de l'acide silicotungstique utilisée dans les électrolytes lors de leur élaboration augmente. Les capacités d'absorption d'eau obtenues varient, suivant la composition de la membrane, de 30 à 60% en poids de la membrane. Il est important de remarquer que les taux d'absorption obtenus sur ces membranes sont supérieurs à celui du Nafion^x seul. Ces résultats permettent de dire que l'addition de l'acide silicotungstique aux solutions Nafion^x 5% conduit à des membranes ayant des capacités d'absorption d'eau beaucoup plus élevées que celles des membranes Nafion^x 117. Ces membranes présentent des caractéristiques plus intéressantes que le Nafion^x 117 pour les piles à combustible à électrolyte polymère solide.

III-3-4 HYDRATATION DES MEMBRANES NATHI1

L'effet de l'addition du thiophène dans l'électrolyte de l'élaboration des membranes a été étudié. Le tableau 3.7 montre la variation du taux d'hydratation en fonction de la concentration de thiophène dans l'électrolyte d'élaboration des

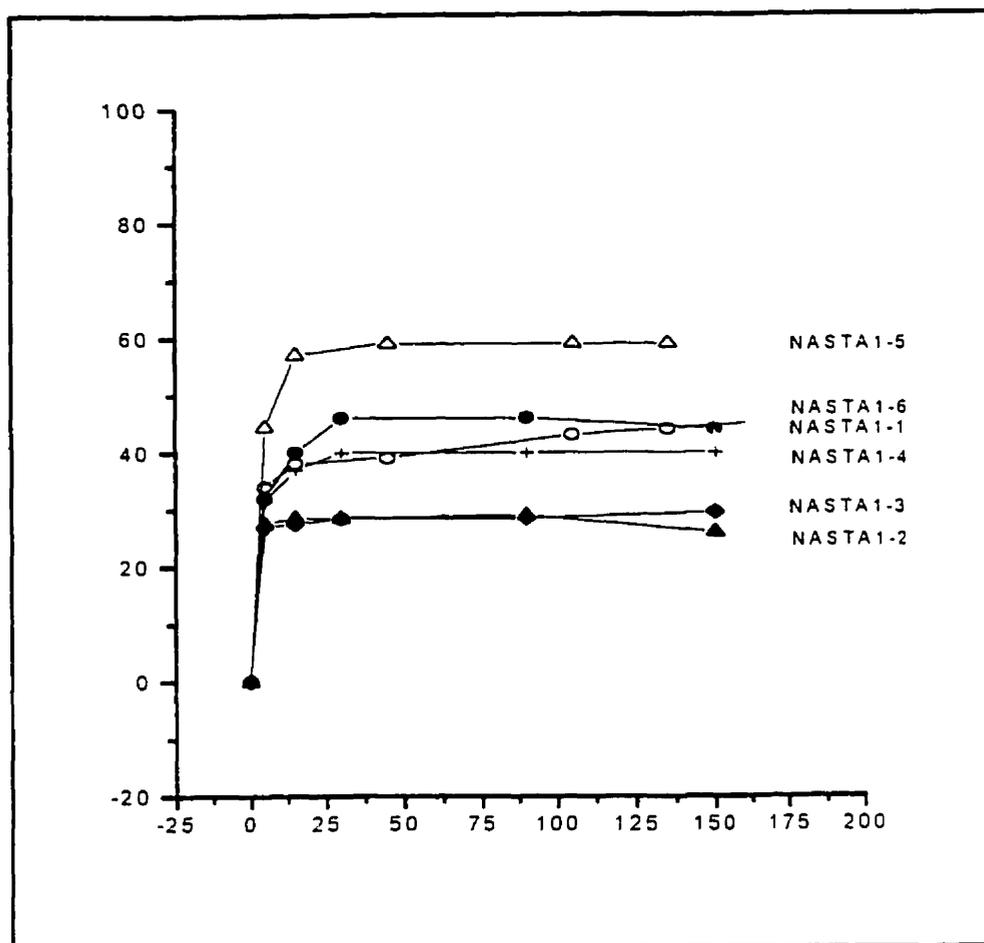


Figure 3.6: Hydratation des membranes NASTA1 dans l'eau bouillante en fonction de temps

membranes. La figure 3.7 représente les courbes d'hydratation de ces membranes dans l'eau bouillante en fonction du temps.

La membrane NATHI1-1 contient 2% en poids de thiophène, la membrane NATHI1-2 contient 6% en poids de thiophène et la membrane NATHI1-3 contient 12% en poids de thiophène. On remarque que pour chaque membrane les taux d'hydratation des membranes augmentent, avec le traitement thermique. D'autre part, pour un traitement thermique à 130°C, plus la quantité de thiophène utilisée dans l'électrolyte de fabrication de la membrane est élevée, plus le taux d'hydratation maximal de la membrane obtenue est faible et inversement (tableau 3.7).

Tableau 3.6 : Variation des taux d'hydratation maximum des membranes NASTA1 en fonction de leur composition pour une température de cuisson de 125°C

Membrane	Acide silicotungstique en % dans la solution de synthèse	Taux d'hydratation maximum
NASTA1-1	$3.4 \cdot 10^{-3}$	45%
NASTA1-2	$3.1 \cdot 10^{-3}$	40% - 45%
NASTA1-3	$2. \cdot 10^{-3}$	30%

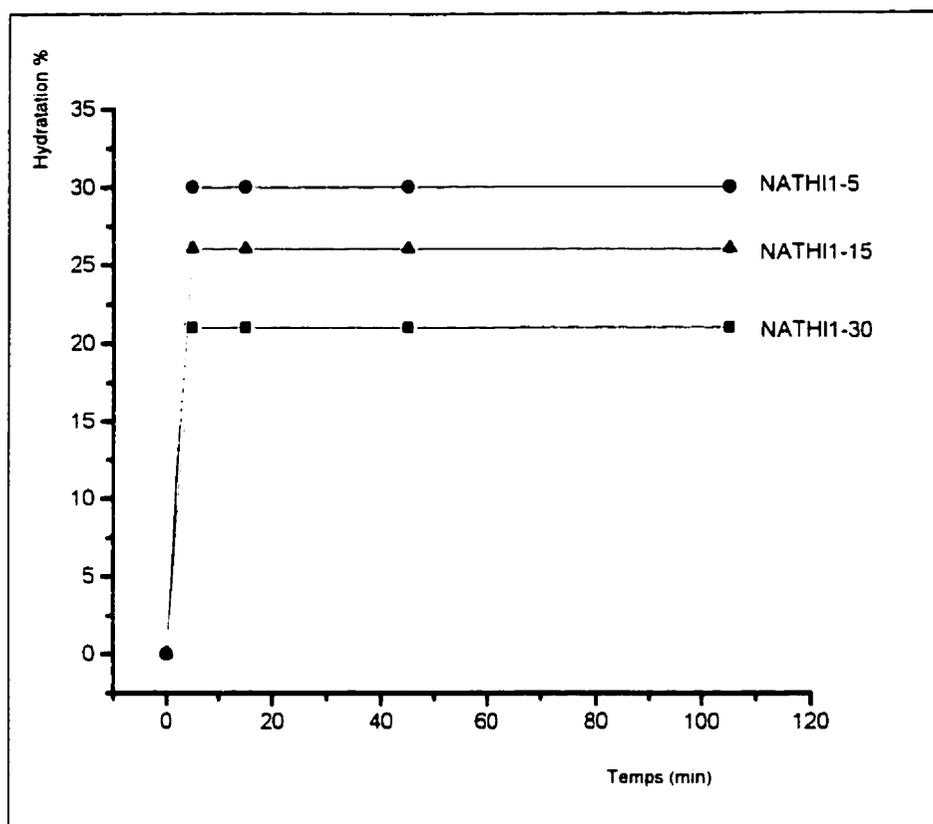


Figure 3.7: Hydratation des différentes membranes NATHI1 dans l'eau bouillante en fonction du temps

Tableau 3.7 : Variation des taux d'hydratation maximum des membranes NATHI1 en fonction de leur composition

Membrane	Thiophène en % dans la solution de synthèse	Taux d'hydratation maximum
NATHI1-1	2 %	30 %
NATHI1-2	6%	26 %
NATHI1-3	12 %	21 %

III-3-5 HYDRATATION DES MEMBRANES NASTATH1

Le tableau 3.8 montre la variation du taux d'hydratation de la membrane NASTATH1 en fonction de leur composition chimique et les traitements thermiques qu'ils ont subi. La figure 3.8 montre les courbes d'hydratation de ces membranes dans l'eau bouillante en fonction du temps. Un taux d'hydratation semblable est obtenu pour la membrane NASTATH1-1 qui contient le même pourcentage en acide silicotungstique que la membrane NASTATH1-2 mais 10 fois plus de thiophène. Par contre, la comparaison des taux d'hydratation des membranes NASTATH1-1 et NASTATH1-3 de même composition mais ayant subi des traitements thermiques différents montre que le traitement thermique influence beaucoup le taux d'hydratation des membranes NASTATH1. La membrane qui a subi un traitement thermique à une température plus élevée possède un taux d'hydratation plus faible. Ceci va dans le même sens que les résultats précédents ci-dessus.

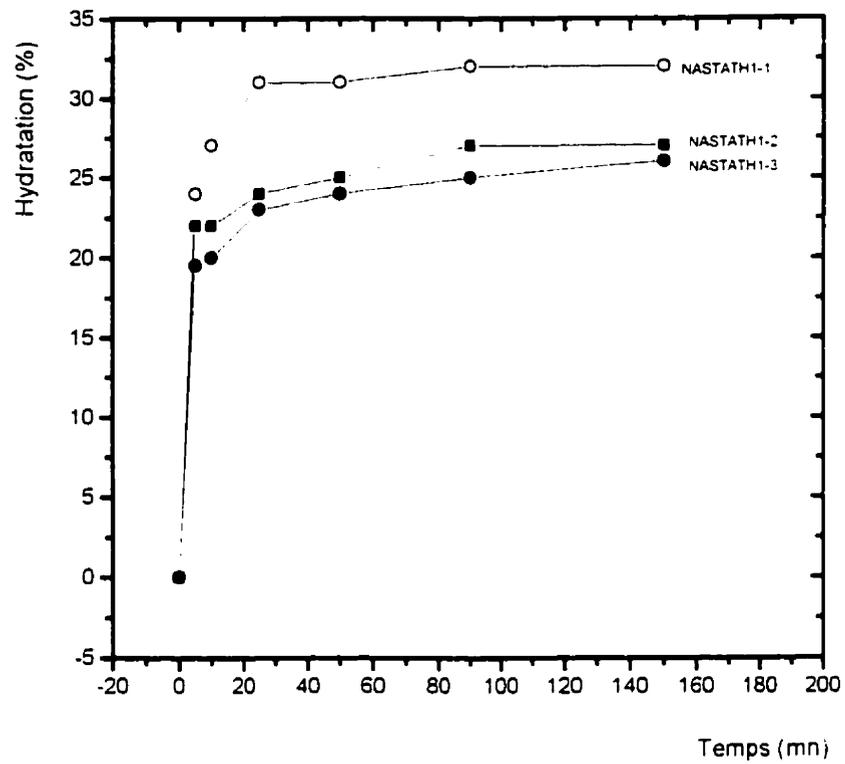


Figure 3.8 : Hydratation des membranes NASTATH1 dans l'eau bouillante en fonction du temps

Membrane	Hydratation (%)	Augmentation de l'épaisseur (%)	Augmentation du diamètre (%)
Nafion [®] 117	27%	14%	13%
NASTA1-1	30%	10%	11.5%
NASTA1-1	45%	12%	14%
NASTA1-1	58%	13	15%
NAPMA1-1	13%	12.5%	45%
NAPMA 1-1	95%	18%	%
NAPTA1-1	69%	17%	12.5%

Tableau 3.9 : Variation des diamètres des membranes en fonction de l'hydratation

III-4 CONCLUSION SUR LES PARAGRAPHES PRÉCÉDENTS

L'ensemble des résultats obtenus sur les variations des taux d'hydratation en fonction des conditions d'élaboration et de traitements thermiques permettent de conclure sur les points suivants :

1- l'addition d'hétéropolyacides aux solutions Nafion[®] 5% conduit à des membranes ayant des capacités d'absorption d'eau beaucoup plus élevée que celle de la membrane Nafion[®] 117. Cette capacité d'absorption varie en fonction de la composition chimique de la membrane dans le sens croissant suivant :



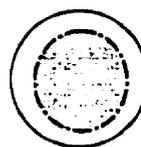
2- Plus la température et la durée de cuisson des membranes sont faibles, plus la capacité d'absorption d'eau par les membranes est élevée.

3- La couleur des membranes s'éclaircit par absorption d'eau.

Après hydratation, les membranes subissent des dilatations de leurs diamètres allant de 8 à 16% selon le taux d'hydratation des membranes (tableau 3.9) .



Avant Hydratation



Après hydratation

4- Après hydratation, les épaisseurs des membranes augmentent de 6 à 16% selon leur taux d'hydratation (tableau 3.9).

- 5- Les membranes qui présentent des taux d'hydratation élevés (»60%) possèdent des tenues mécaniques médiocres. Ceci peut être attribué à une "fragilisation des membranes" à cause de la présence d'une quantité importante d'eau.
- 6- Un séchage à la température ambiante suivi d'un cycle de cuisson adéquat (45°C pendant 10 heures, 70°C pendant 5 heures, 135-170°C pendant 3-6 heures) permet aux membranes de retrouver leur propriété mécanique avant l'hydratation.
- 7- L'hydratation des membranes doit être effectuée de manière contrôlée, en vérifiant la tenue mécanique des membranes après hydratation, pour éviter les problèmes d'éclatement des membranes quand elles sont utilisées hydratées dans des systèmes électrochimiques. Une hydratation égale ou supérieure à 60% (Chap I.III.1.1) est à recommander pour une utilisation dans une pile à combustible.

IV- ÉTUDE DES CONDUCTIVITÉS IONIQUES DES MEMBRANES

IV-1 ÉTUDE DES CONDUCTIVITÉS IONIQUES ET DES CONDUCTANCES DES MEMBRANES AU CONTACT DES SOLUTIONS ACIDES

IV-1-1 CAS DES SOLUTIONS AQUEUSES H₂SO₄ 1M

Le tableau 3.10 montre les conductivités ioniques et les conductances des membranes synthétisées et celles de la membrane Nafion[®] 117 au contact de solutions aqueuses H₂SO₄ 1M. Ces résultats montrent que les conductivités ioniques des membranes à base de Nafion[®] et d'acide silicotungstique d'épaisseur 100 µm et 420 µm ainsi que celle des membranes à base de Nafion[®], d'acide silicotungstique et de

thiophène d'épaisseur 120 μm et 280 μm sont plus élevées que celles des membranes Nafion[®] 117.

La comparaison des conductances montre que les membranes à base de Nafion[®] et d'acide silicotungstique d'épaisseur 100 μm et 420 μm ont des conductances 3 à 3.5 fois plus élevées que celles des membranes Nafion[®] 117. Celles à base de Nafion[®], d'acide silicotungstique et de thiophène d'épaisseur 120 μm et 280 μm sont 5 à 7.5 fois plus élevées que celle de la membrane Nafion[®] 117 d'épaisseur 180 μm . Ceci permet de conclure que l'addition simultanée d'acide silicotungstique et de thiophène aux solutions Nafion[®] pendant la synthèse des membranes améliore de manière considérable les conductivités protoniques de ces dernières au contact de l'électrolyte H_2SO_4 1M.

Comme la membrane à base de Nafion[®], d'acide silicotungstique et de thiophène d'épaisseur 120 ou 280 μm possède des propriétés ioniques supérieures à celle de la membrane Nafion[®] d'épaisseur 180 μm , il est possible de dire que l'amélioration des conductivités des membranes n'est pas reliée à leur épaisseur mais à leur composition chimique. L'amélioration de la conductivité et de la conductance protonique des membranes est associée à une modification de leur propriété chimique par les hétéropolyacides. Cette modification pourrait engendrer une augmentation des sites protoniques due à l'effet des hétéropolyacides. Le passage de la conductivité ionique de la membrane NASTA1 dans H_2SO_4 1M de $2.05 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à $10.10 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ lorsque son épaisseur passe de 100 μm à 420 μm montre l'importance de l'influence des

sites protoniques sur cette conductivité ionique car leur nombre doit évidemment augmenter avec l'épaisseur de la membrane.

IV-1-2 CONDUCTIVITÉ IONIQUE ET CONDUCTANCE DES MEMBRANES AU CONTACT DE SOLUTIONS AQUEUSES HCl 1M

Des résultats différents sont obtenus dans le cas des conductivités et des conductances des membranes dans HCl. Le tableau 3.11 montre les conductivités ioniques et les conductances des membranes synthétisées et celles de la membrane Nafion[®] 117 au contact de solutions aqueuses HCl 1M. Ces résultats montrent que les membranes NASTATH1 d'épaisseur 120 μm ont une conductivité ionique plus faible que celle des membrane Nafion[®] 117 alors que celle de membrane NATAl (420 μm) et NASTATH1 (280 μm) sont plus élevées que celles de la membrane Nafion[®] 117. Le comportement différent des membranes dans H₂SO₄ et dans HCl peut être relié au fait que HCl est un acide plus fort que H₂SO₄.

La comparaison des conductances montre que les membranes à base de Nafion[®] 117, d'acide silicotungstique avec ou sans thiophène ont des conductances de l'ordre de $2.5 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$ qui sont donc plus faibles que celles de la membrane Nafion[®] 117 qui est de l'ordre de $3.6 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$. Ceci permet de conclure que l'addition d'acide silicotungstique et de thiophène aux solutions Nafion[®] 117 pendant la synthèse conduit à des membranes ayant des conductances plus faibles que celles des membranes Nafion[®]

117 au contact de solutions aqueuses HCl 1M. L'acide chlorhydrique attaquerait les membranes à base de Nafion[®], d'acide silicotungstique et de thiophène.

IV-1-3 COMPARAISON DU COMPORTEMENT DES MEMBRANES AU CONTACT DES SOLUTIONS AQUEUSES HCl ET H₂SO₄

La comparaison des résultats d'étude des conductivités ioniques et des conductances des différentes membranes synthétisées ainsi que celles de la membrane Nafion[®] 117, au contact des solutions acides HCl et H₂SO₄, montre que les conductivités des membranes Nafion[®] 117 sont 5 fois plus élevées en milieu acide chlorhydrique qu'en milieu acide sulfurique. Celles des membranes NASTATH1 (20 µm et 280 µm) sont 1.3 plus élevées en milieu acide sulfurique qu'en milieu acide chlorhydrique. Celles à base de Nafion[®] et d'acide silicotungstique sont comparables à celles des membranes Nafion[®] 117. Ces résultats permettent de conclure que les membranes à base de Nafion[®], d'acide silicotungstique et de thiophène sont plus appropriées pour une utilisation en milieu acide sulfurique plutôt qu'en milieu acide HCl. Par contre, les membranes Nafion[®] 117 possèdent une conductivité plus élevée dans l'acide chlorhydrique que dans l'acide sulfurique. Les conductivités des membranes NASTA1 sont semblables dans HCl ou H₂SO₄. Ce qui indique que les membranes NASTA1 sont stables dans H₂SO₄ et dans HCl. Aucune coloration de ces deux électrolytes n'a d'ailleurs été observée durant les mesures de conductivité.

Tableau 3.10 : Conductivité ionique et conductances des membranes synthétisées et de la membrane Nafion[®] 117 au contact de solutions H₂SO₄ 1M

MEMBRANE	ÉPAISSEUR (μm)	CONDUCTIVITÉ IONIQUE ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	CONDUCTANCE ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$)
NAFION [®] 117	180	$1.23 \cdot 10^{-2}$	0.68
NASTA1	100	$2.05 \cdot 10^{-2}$	2.10
NASTA2	420	$10.10 \cdot 10^{-2}$	2.41
NASTATH1	120	$5.50 \cdot 10^{-2}$	4.60
NASTATH2	280	$9.15 \cdot 10^{-2}$	3.30

Tableau 3.11 : Conductivité ionique et conductances des membranes synthétisées et de la membrane Nafion[®] 117 au contact de solutions HCl 1M

MEMBRANE	ÉPAISSEUR (μm)	CONDUCTIVITÉ IONIQUE ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	CONDUCTANCE ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$)
NAFION [®] 117	180	$6.55 \cdot 10^{-2}$	$3.6 \cdot 10^{-2}$
NASTA1	100		
NASTA2	420	$10.55 \cdot 10^{-2}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$
NASTATH1	120	$3.12 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-2}$
NASTATH2	280	$7.28 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-2}$

VI-2 CONDUCTIVITÉ IONIQUE DES MEMBRANES AU CONTACT DES SOLUTIONS SALINES NaCl, LiCl et KCl 1M

VI-2-1 CAS DE LiCl 1M

Les valeurs des conductivités ioniques et conductances des membranes synthétisées ainsi que celles de la membrane Nafion[®] 117 au contact de solutions LiCl 1M sont indiquées dans le tableau 3.12. Les résultats obtenus montrent que les membranes à base de Nafion[®], d'acide silicotungstique avec ou sans thiophène présentent des conductivités ioniques plus faibles que celles des membranes Nafion[®] 117. Les conductances des membranes synthétisées sont plus faibles ou égales à celles de la membrane Nafion[®] 117. C'est le cas de la membrane NASTA1 (420 μ m). Ceci permet de conclure que les propriétés de conductivité ionique et de conductance ne sont pas améliorées en milieu LiCl 1M pour les membranes à base de Nafion[®], d'acide silicotungstique avec ou sans thiophène par rapport aux membranes Nafion[®] 117. Cette diminution pourrait être liée à une variation de la mobilité des cations Li⁺ ou du coefficient de diffusion des différentes membranes. Le paragraphe (IV) traite de la diffusion des ions à travers les membranes. La mobilité de Li⁺ diminuerait dans les membranes à base de Nafion[®] et d'acide silicotungstique en présence ou en absence de thiophène car l'introduction de nouvelles molécules engendre un encombrement plus dense de ces membranes. Ce qui empêche Li⁺ de se déplacer plus librement.

Tableau 3-12 : Conductivité ionique et conductances des membranes synthétisées et de la membrane Nafion^x 117 au contact de solutions LiCl 1M

MEMBRANE	ÉPAISSEUR (μm)	CONDUCTIVITÉ IONIQUE($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	CONDUCTANCE ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$)
NAFION ^x 117	180	$1.63 \cdot 10^{-2}$	0.91
NASTA1	100	$0.50 \cdot 10^{-2}$	0.50
NASTA2	420	$1.20 \cdot 10^{-2}$	0.29
NASTATH1	120	$1.08 \cdot 10^{-2}$	0.90
NASTATH2	280	$0.77 \cdot 10^{-2}$	0.28

Tableau 3.13 : Conductivité ionique et conductances des membranes synthétisées et de la membrane Nafion^x 117 au contact de solutions KCl 1M

MEMBRANE	ÉPAISSEUR (μm)	CONDUCTIVITÉ IONIQUE($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	CONDUCTANCE ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$)
NAFION ^x 117	180	$1.46 \cdot 10^{-2}$	0.81
NASTA1	100	$0.40 \cdot 10^{-2}$	0.40
NASTA2	420	$1.55 \cdot 10^{-2}$	0.37
NASTATH1	120	$0.69 \cdot 10^{-2}$	0.58
NASTATH2	280	$1.46 \cdot 10^{-2}$	0.52

IV-2-2 CAS DE KCL

Les valeurs des conductivités ioniques et conductances des membranes à base de Nafion[®], d'acide Silicotungstique avec ou sans thiophène ainsi que celles de la membrane Nafion[®] 117 au contact de solutions KCl 1M sont indiquées dans le tableau 3.13 . Les résultats obtenus montrent que les conductivités des membranes à base de Nafion[®], d'acide silicotungstique avec ou sans thiophène sont inférieures ou égales à celles des membranes Nafion[®] 117. Les conductances des membranes synthétisées sont plus faibles que celles des membranes Nafion[®] 117. Ceci permet de conclure que les propriétés de conductivité ionique et de conductance ne sont pas améliorées en milieu KCl 1M pour les membranes à base de Nafion[®], d'acide silicotungstique avec ou sans thiophène par rapport aux membranes Nafion[®] 117. Ceci pourrait être lié au fait que les comparaisons des résultats ont été faites sur des membranes dont les paramètres de fabrication n'ont pas été optimisés. Cette comparaison est donc très relative.

IV-2-3 CAS DE NaCl

IV-2-3-1 AU CONTACT DE SOLUTIONS NaCl 1M

Les valeurs des conductivités ioniques et conductances des membranes à base de Nafion[®], d'acide silicotungstique avec ou sans thiophène ainsi que celles de la membrane Nafion[®] 117 au contact de solutions NaCl 1M sont indiquées dans le tableau

3.14. Ce tableau indique également les variations des conductivités avec la concentration en thiophène ou de l'acide silicotungstique dans la membrane.

Tableau 3.14 : Conductivité ionique et conductances des membranes synthétisées et de la membrane Nafion^x 117 au contact de solutions NaCl 1M

MEMBRANE	ÉPAISSEUR (μm)	CONDUCTIVITÉ IONIQUE($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	CONDUCTANCE ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$)
NAFION ^x	180	$1.32 \cdot 10^{-2}$	0.73
NASTA1	100	$0.83 \cdot 10^{-2}$	0.83
NASTA2	420	$2.60 \cdot 10^{-2}$	0.62
NATH1	190	$0.57 \cdot 10^{-2}$	0.14
NATH2	155	$0.44 \cdot 10^{-2}$	0.28
NASTATH1	150	$0.70 \cdot 10^{-2}$	0.46
NASTATH1	230	$0.72 \cdot 10^{-2}$	0.31
NASTATH2	310	$0.75 \cdot 10^{-2}$	0.24
NASTATH3	120	$2.35 \cdot 10^{-2}$	1.96
NASTATH4	180	$0.46 \cdot 10^{-2}$	0.26

Les résultats obtenus montrent que pour la membrane NATH1 contenant 5% en poids de thiophène, la conductivité ionique et la conductance de la membrane sont plus élevées que celle de la membrane Nafion[®] 117. Cependant pour la membrane NATH2 contenant 15% de thiophène en poids, la conductivité ionique et la conductance de la membrane sont plus faibles que celles de la membrane Nafion[®] 117. Il y a donc un pourcentage limite de thiophène qu'il faut ajouter pendant la synthèse de la membrane pour permettre l'amélioration des propriétés ioniques sans modifier ses propriétés mécaniques. Les essais effectués ont permis de fixer ce pourcentage à 2% en masse de Thiophène. C'est de le cas de la membrane NATH1. Les raisons pour lesquelles ce pourcentage n'a pas passé par un optimum répond bien à un comportement synergétique.

IV-2-3-1-1 VARIATION DES PROPRIÉTÉS IONIQUES DES MEMBRANES AVEC L'ACIDE SILICOTUNGSTIQUE

Les conductivités ioniques et conductances des membranes à base de Nafion[®] et d'acide silicotungstique varient en fonction du pourcentage de l'acide silicotungstique dans la solution Nafion[®] pendant la synthèse des membranes. Les résultats montrent également qu'il y a un pourcentage limite d'acide silicotungstique dans la composition des membranes qui conduit à de bonnes conductivités ioniques et conductances. La conductance de la membrane NASTA1 (420 μ m) est plus élevée que celle de la membrane Nafion[®] 117, elle-même plus élevée que celle de la membrane NASTA1 (100 μ m). Les essais effectués montrent que les meilleurs résultats sont obtenus avec des

pourcentages de l'ordre de 3.5% en poids d'acide silicotungstique. De plus l'étude XPS effectuée sur des membranes contenant un excès d'acide silicotungstique montre que ce dernier se trouve localisé majoritairement en surface (figure 3.41). L'existence de cette concentration optimum en acide silicotungstique pourrait indiquer l'existence d'une quantité optimale de silicotungstique pouvant assurer une augmentation des sites actifs des membranes.

IV-2-3-1-2 VARIATION DES PROPRIÉTÉS IONIQUES DES MEMBRANES AVEC LE THIOPHÈNE ET L'ACIDE SILICOTUNGSTIQUE

Les conductivités ioniques et conductances des membranes à base de Nafion[®], d'acide silicotungstique et de thiophène varient en fonction du pourcentage d'acide silicotungstique et du thiophène dans les membranes. Elles varient également en fonction de leur épaisseur. Les résultats du tableau 3.14 montrent que les conductances des membranes NASTATH1 (150 et 230 μ m), et NASTATH2 (310 μ m) ont des conductivités ioniques voisines et sont de l'ordre de $0.7 \cdot 10^{-2} (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$. Elles sont plus faibles que celles de la membrane Nafion[®] 117. Par contre, la conductance de la membrane NASTATH1 (120 μ m) est plus élevée que celle de la membranes Nafion[®] 117. L'étude des différents résultats obtenus montre que les membranes contenant des pourcentages variant entre 6 et 12% en thiophène et des pourcentages supérieurs à 3.5% en acide silicotungstique conduisent à des conductivités ioniques et conductances beaucoup plus faibles que celles de la membrane Nafion[®] 117, alors que les membranes

contenant 0.2% en thiophène et 3.5% en poids d'acide silicotungstique conduisent à des conductivités ioniques et conductances beaucoup plus élevées que celles de la membrane Nafion^x 117. Ainsi, l'introduction du thiophène n'a aucun effet sur le pourcentage optimum d'acide silicotungstique utilisé pour élaborer les membranes.

IV-2-3-1-3 VARIATION DES PROPRIÉTÉS IONIQUES DES MEMBRANES AVEC L'ÉPAISSEUR

La figure 3.9 donne la variation de la conductivité ionique des membranes NASTATH1 en fonction de l'épaisseur. Cette conductivité varie en sens décroissant des membranes les plus épaisses vers les moins épaisses.

IV-2-3-2 AU CONTACT DE SOLUTIONS NaCl 2M

Les valeurs des résistances, conductivités ioniques et conductances des membranes à base de Nafion^x, d'acide Silicotungstique avec ou sans Thiophène ainsi que celles de la membrane Nafion^x 117 au contact de solutions NaCl 2M sont regroupées dans le tableau 3.15. La membrane NASTA1 a une conductivité ionique et une conductance plus élevées que celles de la membrane Nafion^x 117 dans les électrolytes NaCl 2M. La membrane NASTATH1 a une conductivité ionique et une conductance plus élevées que celles des membranes NASTATH2, NASTATH2 et NASTATH4, elles même plus élevées que celles de la membrane Nafion^x 117.

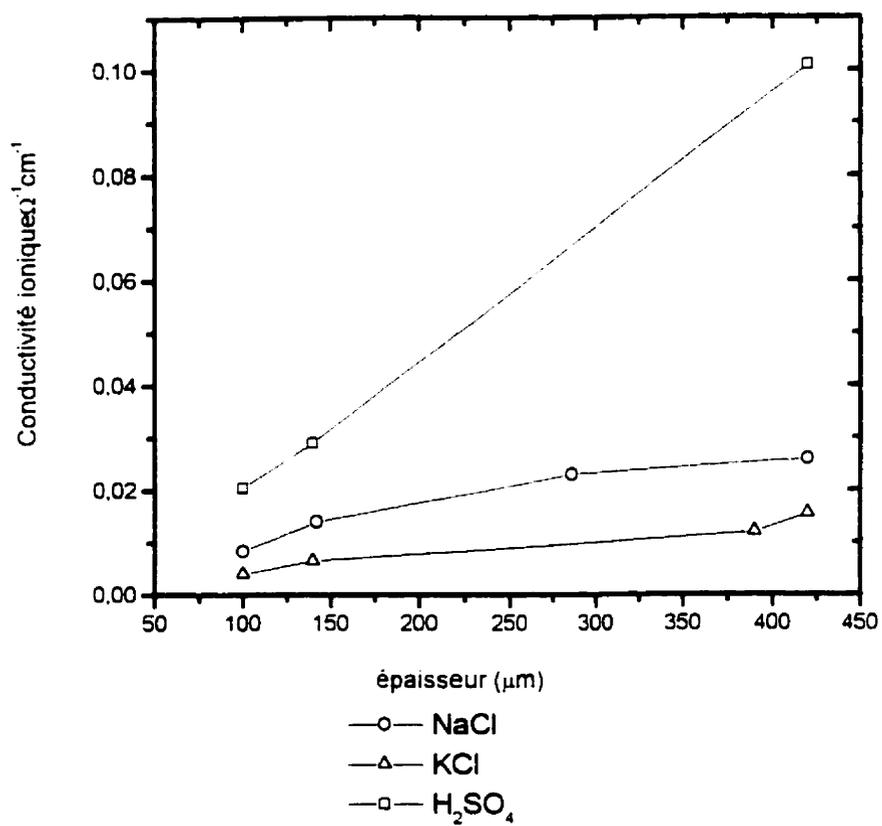


Figure 3.9 : Conductivité ionique des membranes NASTATH1 en fonction de l'épaisseur

Cependant, la conductivité ionique et la conductance de la membrane Nafion^x NASTATH1 sont plus faibles que celle de la membrane Nafion^x 117. Les variations des conductivités ioniques et des conductances des membranes varient dans le même sens au contact de solutions NaCl 1M et NaCl 2M.

Tableau 3.15 : Conductivité ionique et conductances des membranes synthétisées et de la membrane Nafion^x 117 au contact de solutions NaCl 2M

MEMBRANE	ÉPAISSEUR (μm)	CONDUCTIVITÉ IONIQUE($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	CONDUCTANCE ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$)
NAFION ^x 117	180	$1.30 \cdot 10^{-2}$	$7.4 \cdot 10^{-1}$
NASTA2	410	$2.90 \cdot 10^{-2}$	$7.1 \cdot 10^{-1}$
NATH1	150	$1.50 \cdot 10^{-2}$	1
NATH2	120	$0.55 \cdot 10^{-2}$	$0.46 \cdot 10^{-1}$
NASTATH1	120	$2.03 \cdot 10^{-2}$	1.7
NASTATH2	150	$2.55 \cdot 10^{-2}$	1.7
NAPMA1	340	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$3.8 \cdot 10^{-1}$

IV-2-3-2 AU CONTACT DE SOLUTIONS NaCl $10^{-1}M$ et $10^{-2}M$

Le tableau 3.16 regroupe les variations des conductivités ioniques et conductances des membranes Nafion^x 117, NASTA1 (390 μ m) et NASTATH1 (150 μ m) dans des solutions NaCl de concentrations comprises entre $10^{-1}M$ et 2M. Les résultats obtenus montrent que les membranes NASTA1 ainsi que les membranes NASTATH1 ont des conductivités ioniques supérieures à celle de la membrane Nafion^x 117 (Tableau 3.10-3.16. La conductance des membranes NASTA1 est de l'ordre de grandeur de la membrane Nafion^x 117, alors que la conductance de la membrane NASTATH1 est beaucoup plus élevée que celle des membranes Nafion^x 117 et NASTA1 (figure-3.10 et 3.11).

I-2-3-3 CONCLUSION

Les résultats du tableau 3.14 montrent que l'addition d'acide phosphotungstique, ou d'acide tungstique aux solutions Nafion^x pendant la synthèse des membranes n'améliorent pas leurs propriétés ioniques du moins dans le domaine de concentrations que nous avons étudié. Cependant, l'addition de l'acide silicotungstique améliore de manière intéressante les propriétés ioniques des membranes. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus pour la membrane NASTATH1 contenant 3.5% en poids de d'acide silicotungstique et 2% en poids de thiophène qui donnent les meilleures valeurs de conductivité ionique et de conductance dans NaCl. Le thiophène utilisé en faible quantité dans cette membrane joue le rôle de liant, facilitant ainsi sa mise en forme. La

Tableau 3.16 : Variation des conductivités ioniques des membranes avec la concentration en NaCl

NAFION[®] 117

SOLUTION	CONDUCTIVITÉ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	CONDUCTANCE ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$)
NaCl (10^{-2}M)	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$
NaCl (10^{-1}M)	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-1}$
NaCl (1 M)	$1.32 \cdot 10^{-2}$	$7.33 \cdot 10^{-1}$
NaCl (2 M)	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$7.22 \cdot 10^{-1}$

NASTATH1

SOLUTION	CONDUCTIVITÉ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	CONDUCTANCE ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$)
NaCl (10^{-2}M)	$3.6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$
NaCl (10^{-1}M)	$4 \cdot 10^{-3}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$
NaCl (1 M)	$2.35 \cdot 10^{-2}$	1.96
NaCl (2 M)	$2.55 \cdot 10^{-2}$	2.1

NASTA1

SOLUTION	CONDUCTIVITÉ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	CONDUCTANCE ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$)
NaCl (10^{-2}M)	$1 \cdot 10^{-1}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$
NaCl (10^{-1}M)	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-1}$
NaCl (1 M)	$2.35 \cdot 10^{-2}$	$5.7 \cdot 10^{-1}$
NaCl (2 M)	$2.9 \cdot 10^{-2}$	$7.1 \cdot 10^{-1}$

température d'ébullition du thiophène étant égale à 84°C, il est évaporé et éliminé pendant le traitement thermique de la membrane, sans toutefois endommager sa surface.

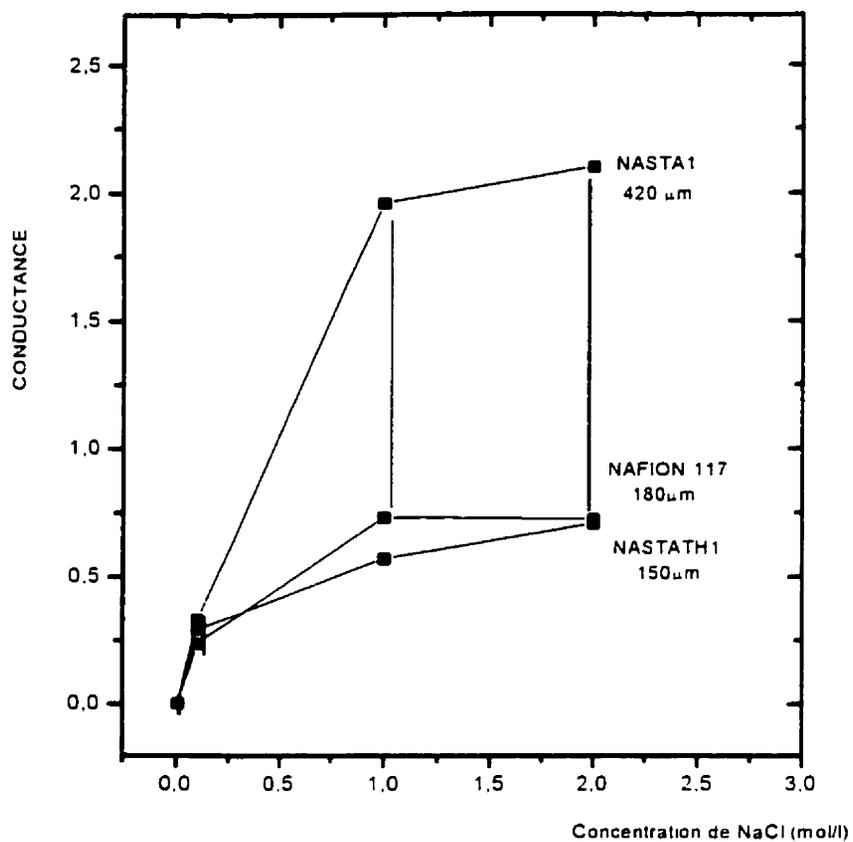


Figure 3.11 : Conductance des membranes Nafion 117, NASTA1 et NASTATH1 en fonction de la composition des solutions NaCl

V- MESURE DU POTENTIEL DE CONCENTRATION

Les résultats de mesure du potentiel de concentration de la membrane NASTATH1 de 120 μm au contact de solutions NaCl de concentration variant entre 10^{-4} M et 4M sont représentés dans la figure 3.12. La courbe obtenue peut être séparée en deux parties. La partie I comprise entre 10^{-4} M et 2M se présente sous forme d'une droite. La pente de cette droite est égale 56 mV/mA. Cette valeur est comparable à celle de la loi Nernst. Nous pouvons déduire que dans cet intervalle de concentration, la membrane présente une permselectivité idéale, elle laisse passer uniquement les cations et ne laisse pas passer les anions. La deuxième partie de la courbe, comprise à des concentrations en NaCl supérieure à 2M, n'est pas une droite et n'obéit pas à la loi de Nernst. Dans cet intervalle de concentration, la membrane n'a plus une permselectivité idéale, elle laisse passer les cations, mais peut également laisser passer les anions. Ce comportement peut être associé à une détérioration des capacités de sélectivité de la membrane aux fortes concentrations des électrolytes.

VI- DIFFUSION DES IONS À TRAVERS LES MEMBRANES SYNTHÉTISÉES

La mesure du potentiel bi-ionique de la membrane au contact de solution NaCl 10^{-1} M d'un côté et de solution NaCl, KCl, HCl, LiCl et CsCl de l'autre côté, à courant nul et après obtention d'un état stationnaire, a montré que la variation du potentiel bi-

ionique de la membrane au contact des différents ions varie dans le sens suivant (tableau 3.17) :

$$V(\text{Li}^+) > V(\text{Na}^+) > V(\text{K}^+) > V(\text{Cs}^+)$$

La vitesse de diffusion des cations dans la membrane varie dans le sens suivant :

$$\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$$

VII- ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE D'ÉCHANGE Na^+/K^+ , K^+/Na^+

Pour étudier et comparer la cinétique de diffusion des ions K^+ et Na^+ à travers une membrane NASTATH1, nous avons effectué l'échange Na^+/K^+ et K^+/Na^+ entre les membranes équilibrées sous forme Na^+ , K^+ et des solutions KCL et NaCl respectivement. Les échanges ont été suivis par dosage des ions Na^+ et K^+ qui sont passés en solution.

Les figures 3.13 et 3.14 représentent les variations des quantités d'ions Na^+ et K^+ et qui ont diffusé des membranes vers les solutions. D'après ces courbes, on remarque que la concentration en ions K^+ est supérieure à celle des ions Na^+ . Ceci est en accord avec les résultats de diffusion des ions à travers la membrane. D'autre part, les concentrations en ions sodium et potassium que peuvent contenir des membranes à base de Nafion^x et d'hétéropolyacides (STA, PTA et PMA) ainsi que celles synthétisées à partir d'un gel sont beaucoup plus élevées que celles des membranes Nafion^x 117. Ceci

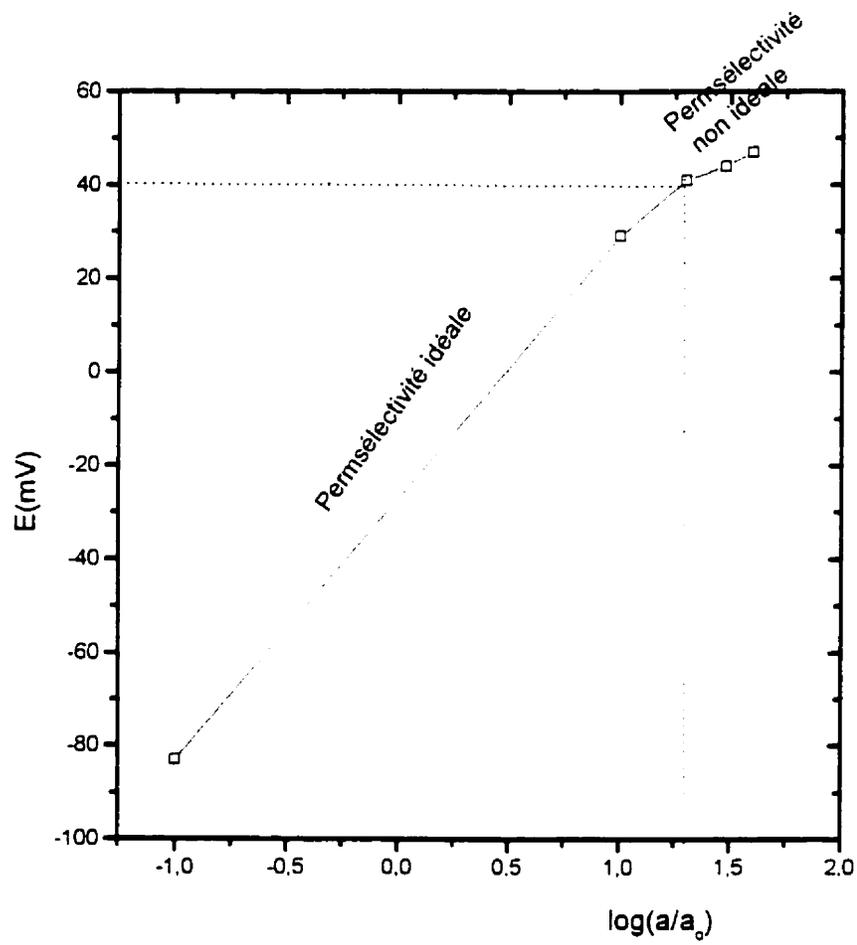


Figure 3.12 : $E = f(\log a/a_0)$ pour une membrane NASTATH1

Milieu XCl /NaCl	Potentiel (mV)
NaCl /NaCl	0
NaCl/CsCl	-
NaCl/LiCl	42.8
NaCl/KCl	- 8.9

**Tableau 3.37 : Potentiel bi-ionique de la membrane NASTATH1
à circuit ouvert**

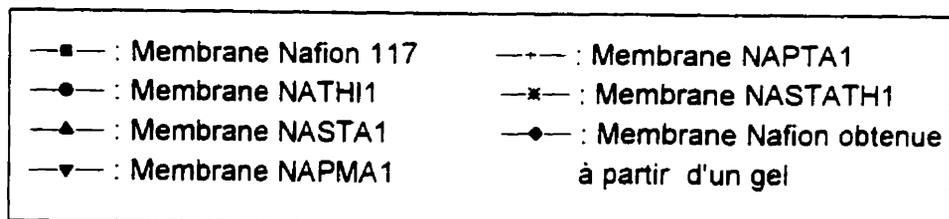
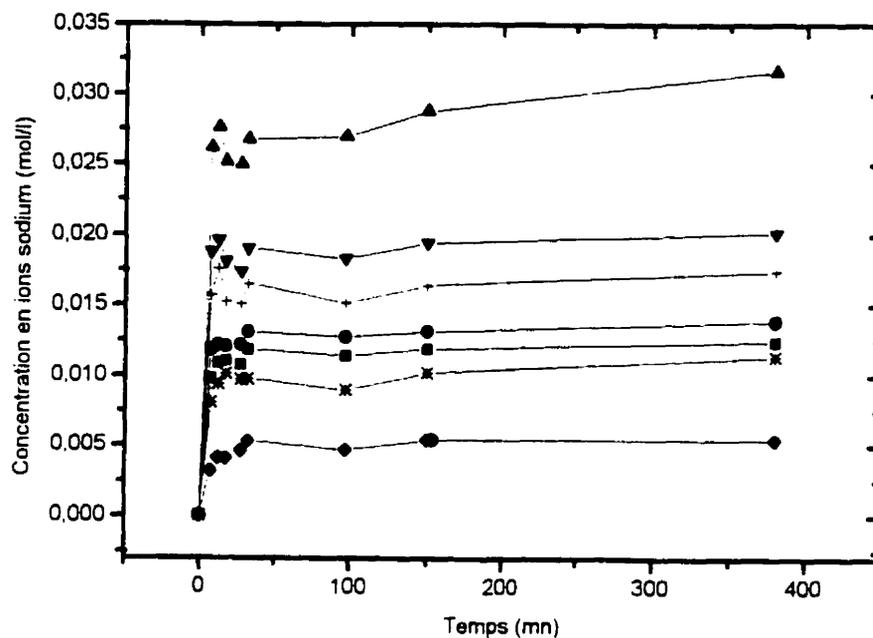


Figure 3.13 : Concentration en ions sodium, qui passent d'une membrane vers une solution KCl, en fonction de temps

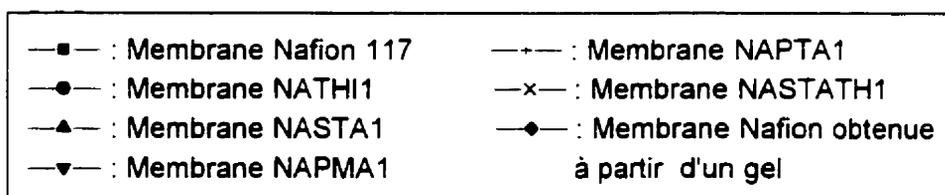
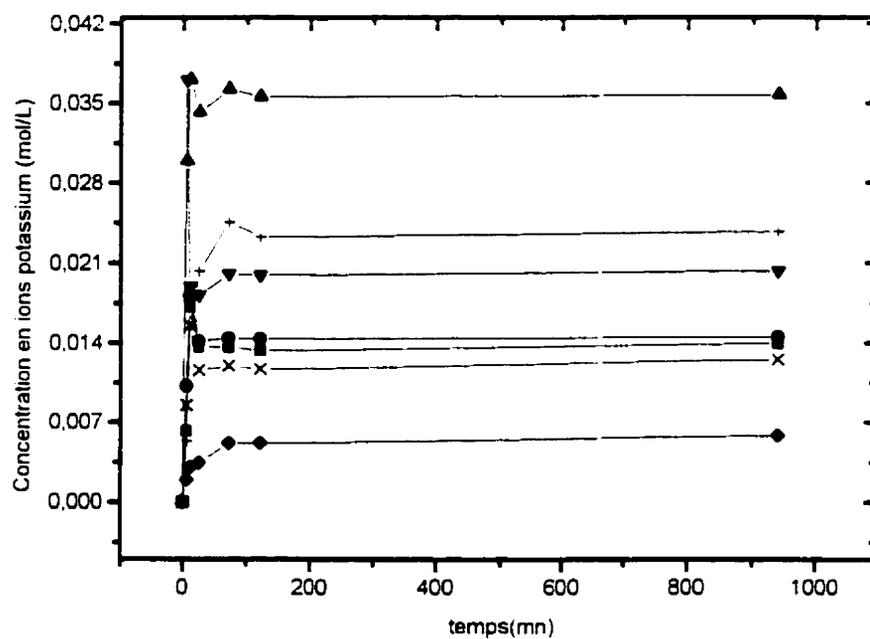


Figure 3.14 : Concentration en ions potassium, qui passent d'une membrane vers une solution NaCl, en fonction de temps

permet de conclure que ces membranes synthétisées ont des nombres de sites actifs beaucoup plus élevés que celui de la membrane Nafion[®]117.

VIII - ÉTUDE DE LA STABILITÉ THERMIQUE ET MÉCANIQUE DES MEMBRANES

VIII - 1 ÉTUDE DE LA TENUE MÉCANIQUE DES MEMBRANES

Comme l'assemblage Électrode / Membrane / Électrode s'effectue à 110°C et sous une pression de 150/MPa et que les piles à combustibles H₂/O₂ fonctionnent à des températures de l'ordre de 90°C et à des rapports de pression H₂/O₂ de 1/1, 3/3 ou de 3/5, l'étude du comportement des membranes sous l'effet de la pression et de la température est nécessaire pour déterminer leur stabilité thermique et mécanique en fonctionnement. Des tests de traction ont ainsi été effectués sur des membranes Nafion[®] 117, Nafion[®] obtenue à partir d'un gel, NAPTA1, NAPMA1, NATA1, NASTA1, et NASTATH1. Toutes ces membranes ont subi une cuisson à 150°C pendant 1 heure. Le tableau 3.18 montre la variation de l'allongement à la rupture ainsi que les contraintes à la rupture des membranes en fonction de leur composition chimique. Les courbes résultantes sont représentées sur la figure 3.15.

Les résultats obtenus montrent que le comportement des membranes varie en fonction de leur composition (figure 3.15). Les membranes NASTA1 et NAPTA1 ont un comportement similaire à celui de la membrane Nafion[®] 117 (figure 3.15-a). Pour ces membranes, la rupture s'effectue après le passage de la déformation élastique à la

déformation plastique. Le matériau manifeste une déformation plastique importante avant la rupture. La contrainte à la rupture est comparable pour les membranes Nafion^x 117 et les membranes NASTA1 contenant l'acide silicotungstique, alors qu'elle est plus faible pour les membranes NAPMA1 contenant l'acide phosphomolybdique (tableau 3.18). Les membranes NATA1, NAPMA1 et NASTATH1 ont des comportements comparables. La figure 3.15-b montre que ces membranes sont relativement rigides et que les contraintes à la rupture des membranes NASTATH1 et NATA1 sont comparables à celle de la membrane Nafion^x 117, alors que celle de la membrane (NAPMA1) est plus faible. Les membranes synthétisées à base d'un gel (figure 3.15-c) ont un comportement parfaitement plastique dans une région plus étendue, et une contrainte à la rupture assez élevée (tableau 3.18).

Cette étude nous permet de conclure que :

- * plus la température de cuisson est élevée, plus la contrainte à la rupture est élevée.

- * pour les membranes NASTATH1 et NASTA1, un traitement thermique adéquat (cuisson de 135°C à 170°C) permet aux membranes d'avoir de bonnes propriétés mécaniques (contraintes à la rupture, ...).

- * pour un même traitement thermique, la contrainte à la rupture d'une membrane à base de Nafion^x et d'acide silicotungstique est beaucoup plus élevée, et est de l'ordre de grandeur de la membrane Nafion^x 117, que celle d'une membrane à base de Nafion^x et d'acide phosphotungstique. L'addition d'acide silicotungstique ne fragilise pas les

membranes. L'amélioration remarquable des conductivités des membranes élaborées en présence d'hétéropolyacides n'affecte pas leur tenue mécanique.

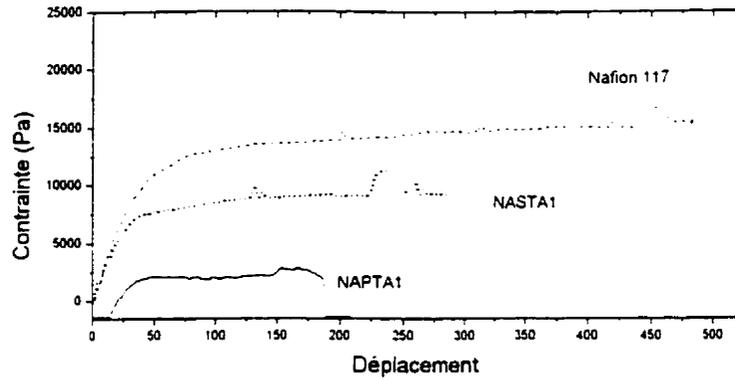


Figure 3.15 : Courbe de traction en fonction de l'allongement pour une membrane (.....) Nafion^(R) 117, (—) NAPTA1 et (-.-.-) NASTA1

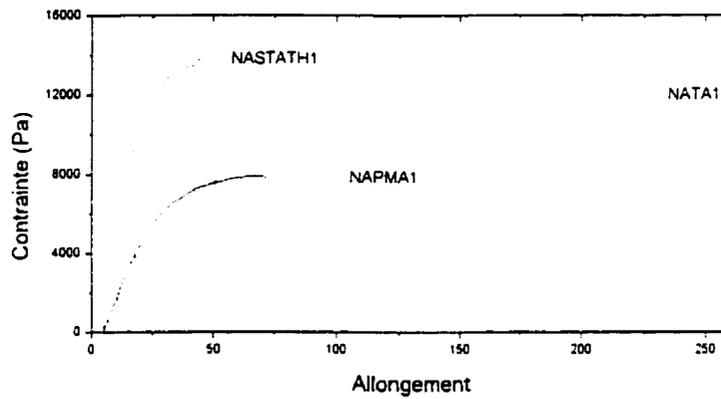


Figure 3.15-b : Courbe de traction en fonction de l'allongement pour une membrane (—) NAPMA1, (.....) NASTATH1 et (-.-.-) NATA1

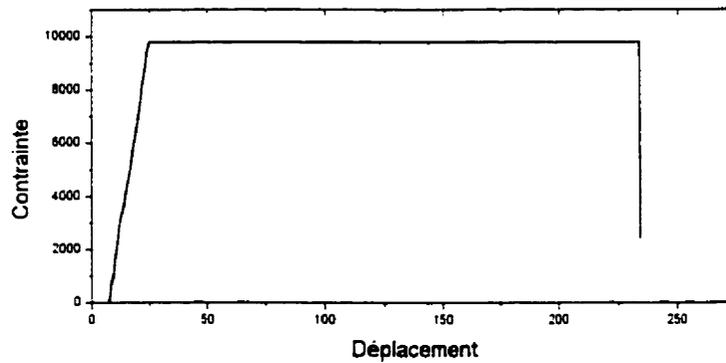


Figure 3.15-c : Courbe de traction en fonction de l'allongement pour une membrane Nafion synthétisée à partir d'un gel

Membrane	ϵ max	σmax (Pa)
Nafion 117	384	15000
NASTA1	145	10500
Membrane Nafion obtenue à partir d'un gel	25	10000
NASTATH1	44.82	14000
NAPMA1	70	8000
NAPTA1	170	3000
NATA1	216	12020

Tableau 3.18: Contraintes maximales et allongements maximums de la membrane Nafion 117 et des différentes membranes synthétisées

VIII-2 ÉTUDE DE LA STABILITÉ THERMIQUE DES MEMBRANES

La stabilité thermique des membranes jusqu'à une température largement supérieure à 150°C est une caractéristique recherchée pour les membranes destinées pour les piles à combustible H₂/O₂ car leur température de fonctionnement est voisine de 90°C. Une analyse thermo-gravimétrique (ATG) couplée à une analyse DSC a été effectuée pour une membrane Nafion[®] 117, NASTA1, NASTATH1 et l'acide silicotungstique.

VIII-2-1 ANALYSE THERMO-GRAVIMÉTRIQUE

La figure 3.16 représente les courbes de perte de poids et des dérivées de perte de poids des membranes Nafion[®] 117, NASTA1 et NASTATH1. La première perte de poids est observée entre 80 et 250°C pour les différentes membranes. La valeur de la perte de masse correspondante est égale à 18. Les pics des dérivées des poids se situent autour de 100°C pour chaque membrane. Cette perte est attribuée au départ d'eau contenue dans les membranes. La deuxième perte de poids se produit à partir de 300°C pour les trois membranes, les pics correspondants des dérivées des pertes de poids se situent aux environs de 330°C, cette perte peut être attribuée au départ des groupements sulfoniques. À partir de 425°C, le Nafion[®] commence à se décomposer alors que pour les membranes NASTA1 et NASTATH1, la décomposition commence à partir de 470°C (figure 3.16). Ceci montre qu'avec l'introduction de l'acide silicotungstique dans les

membranes Nafion[®], un gain de stabilité jusqu'à 470°C est obtenu après le départ des groupements sulfonyles.

VIII-2-2 ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

La figure 3.17-a représente les courbes du flux thermique en fonction de la température pour une membrane Nafion[®] 117, une membrane NASTAl et une membrane NASTATH1. La figure 3.17-b représente le flux thermique en fonction de la température pour poudre d'acide silicotungstique. La figure 3.17-a montre que le comportement de la membrane NASTAl est identique à celui de la membrane Nafion[®] 117. Aucune décomposition ou transition de phase n'ont été observés pour des températures inférieures à 160°C. La même figure montre que la membrane NASTATH1 est stable jusqu'à 200°C. Un gain de stabilité de 40°C donc est observé pour cette membrane comparée aux deux membranes précédentes. Cependant, bien que la figure 3.17-b montre une transformation endothermique à 140°C pour l'acide silicotungstique, le spectre de diffraction aux rayons X de l'acide silicotungstique cuit à 170°C est identique à celui de l'acide silicotungstique non cuit (Chapt. III,). Ceci nous permet de conclure qu'il n'y a pas de transformations allotropiques de l'acide silicotungstique dans le domaine de température de cuisson des membranes.

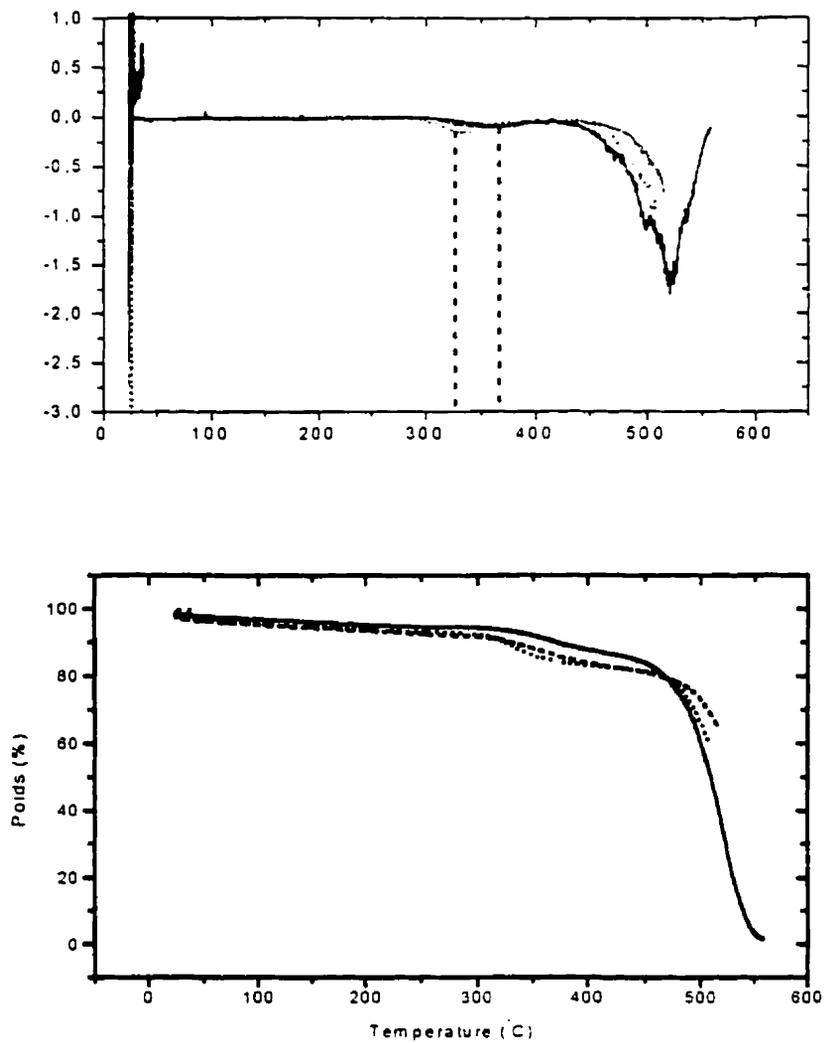


Figure 3.16 : Pertes de poids et dérivées de perte de poids des membranes
— Nafion 117, - - - NASTA1 et ··· NASTATH1

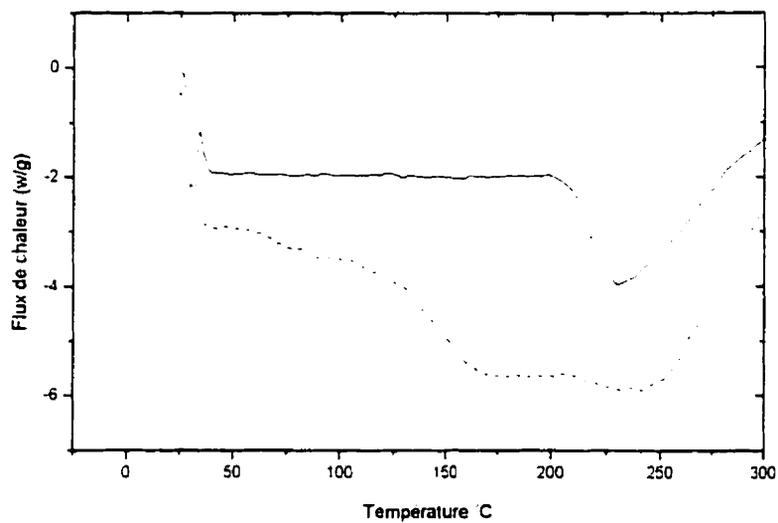


Figure 3.17-a : Flux de chaleur en fonction de la température pour une membrane (.....) Nafion 117, (-----) NASTA1 et (—) NASTATH1

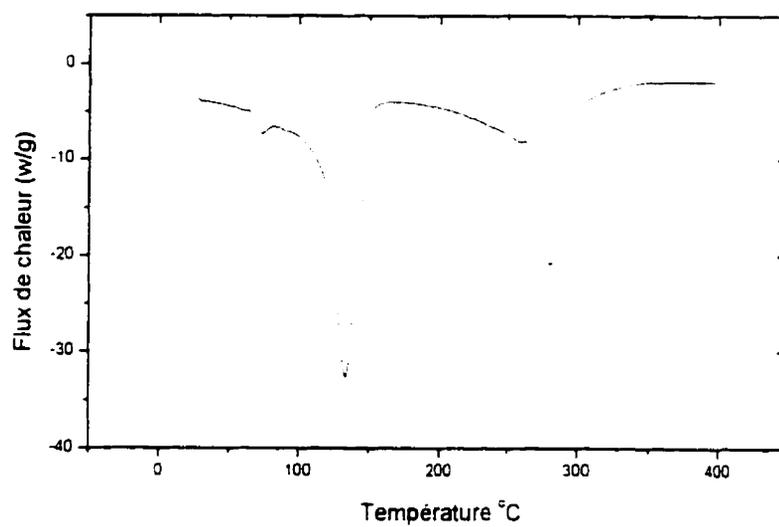


Figure 3.17-b : Flux de chaleur en fonction de la température de l'acide silicotungstique

VIII-3 CONCLUSION

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle effectués pour les membranes Nafion[®] 117, NASTA1 et NASTATH1 nous permettent de conclure que les différentes membranes synthétisées sont stables jusqu'à une température de 160°C pour les membranes NASTA1 et Nafion[®] 117 et jusqu'à 200°C pour une membrane NASTATH1. Le départ des groupements sulfoniques s'effectue aux alentours de 300°C pour les trois membranes et la décomposition finale du polymère s'effectue à 470°C pour les membranes synthétisées alors qu'elle commence à 425°C pour la membrane Nafion[®] 117. D'autre part, Les études de traction montre qu'un traitement thermique des membranes à une température comprises entre 120°C et 170°C pour une durée de 2 à 10 heures, permet aux membranes de posséder de bonnes propriétés mécaniques (résistance à la traction, ...). L'ensemble de ces résultats nous permet de conclure que ces membranes possèdent une bonne stabilité thermique et mécanique nécessaires à leur utilisation dans les piles à combustible H₂/O₂.

IX- ÉTUDE DE LA MORPHOLOGIE DE SURFACE DES ÉLECTRODES

La morphologie de la surface des membranes synthétisées a été étudiée par microscopie à force atomique. Les figures 3.18 – 3.22 représentent les photos AFM des membranes Nafion[®] 117, NASTA1, NAPTA1, NAPMA1, NATH1 et NASTATH1 respectivement. L'état de surface des différentes membranes est homogène. L'aspect

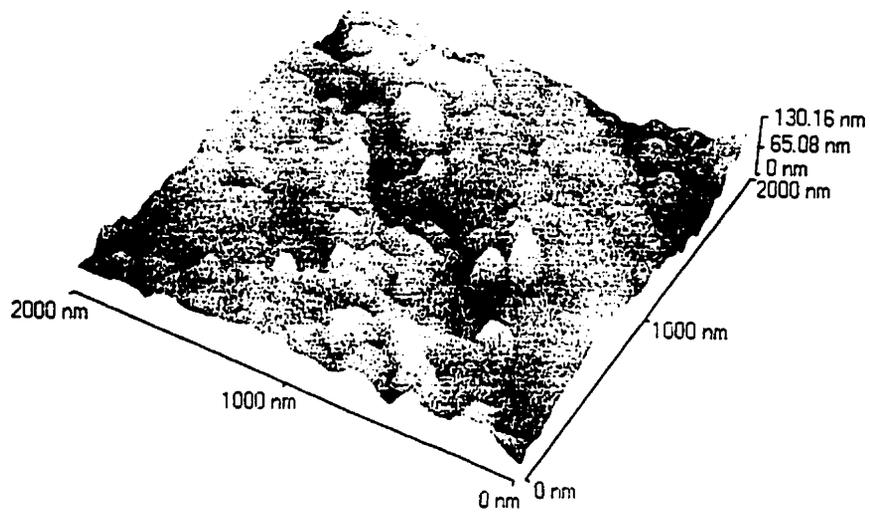


Figure 3.18 : Photo AFM d'une membrane Nafion®117

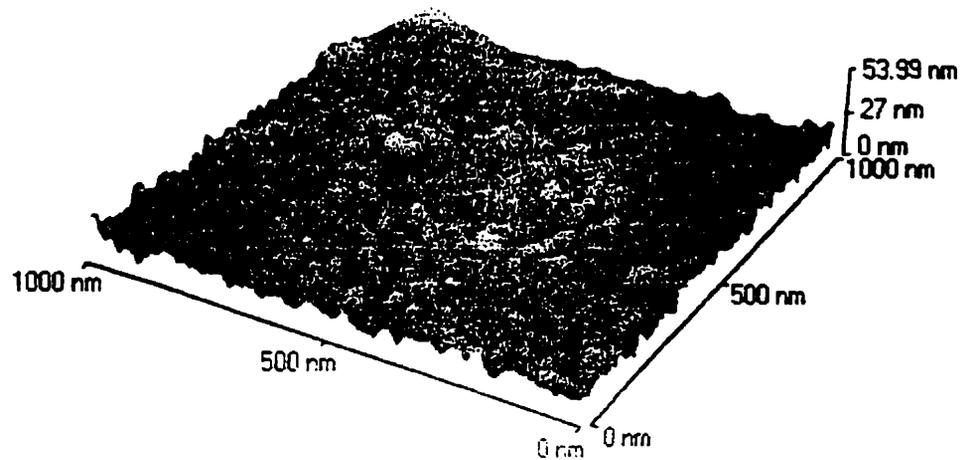


Figure 3.19 : Photo AFM d'une NASTA1

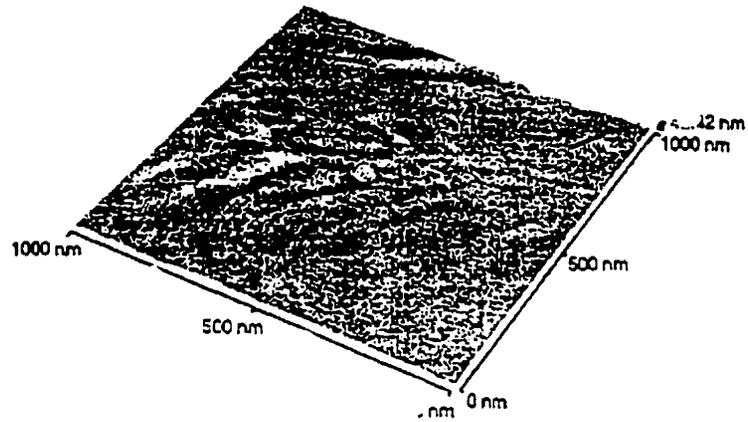


Figure 3.20 : Photo AFM d'une NAPTA1

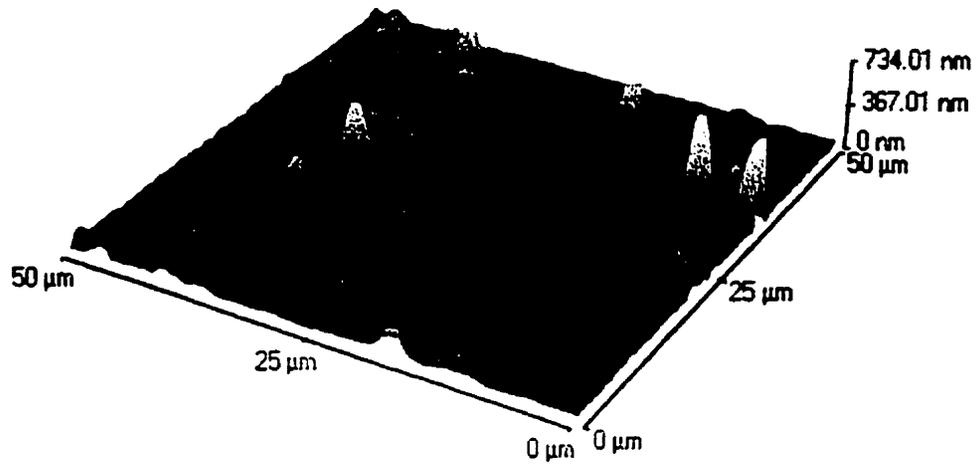


Figure 3.21 : Photo AFM d'une NAPMA1

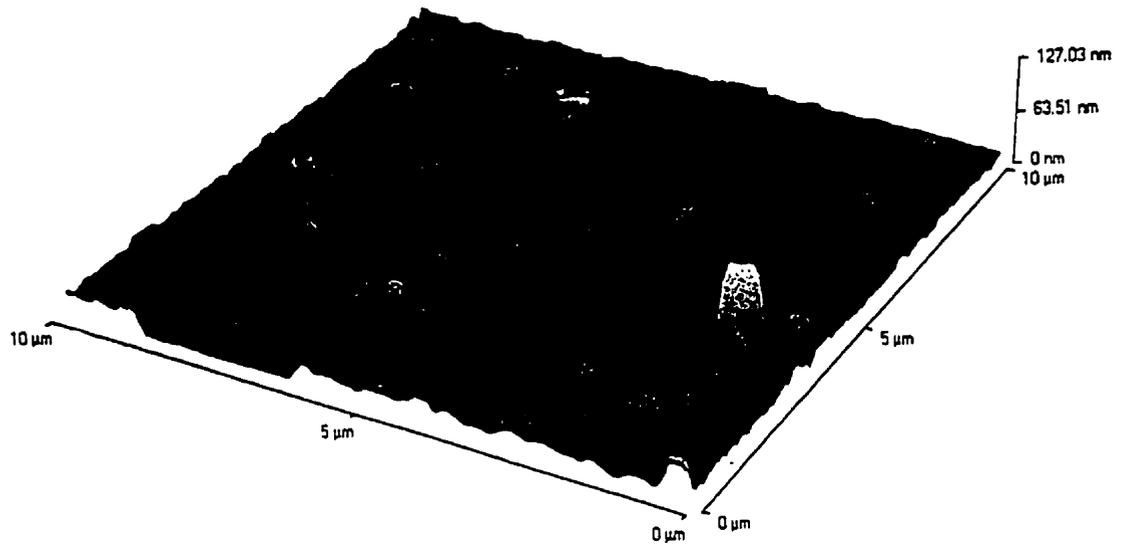


Figure 3.22 : Photo AFM d'une NASTATH1

des différentes surfaces est lisse. Dans le cas des membranes préparées à base de solutions contenant du thiophène, des petits trous superficiels ont été observés. Ces défauts sont localisés en surface, les diamètres de ces trous sont de l'ordre de 1nm et quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres de profondeur. Ceci nous permet de conclure que ces trous ne sont pas du tout endommageables pour les membranes. Ces trous sont dus au départ de thiophène dont la température d'ébullition est de 84°C.

X- COMPORTEMENT DES MEMBRANES SYNTHÉTISÉES EN MILIEUX ACIDE, BASIQUE, ALCOOLIQUE ET DANS L'ACÉTONE

X-1 EN MILIEU ACIDE

Les membranes synthétisées conditionnées dans des solutions H_2SO_4 de concentrations différentes variant de 1N à 12N pendant des périodes variant de 24 heures à deux mois ont conservé de bonnes tenues mécaniques (contrainte à la rupture, résistance à la traction, ...). L'observation en microscope à force atomique montre que les surfaces de ces membranes ne présentent pas de défauts importants après leur séjour dans les solutions acides. La comparaison de l'état de surface de ces membranes avec celles des membranes Nafion[®] 117 (figure 3.23) montre que ces dernières présentent des fissures en surface après un séjour supérieur à 9 jours dans l'acide sulfurique concentré. Ces fissures sont de 10 et 31 μm de longueur et de 0.4 à 1.4 μm de profondeur. Les membranes synthétisées ont résisté à un séjour supérieur à 2 mois en

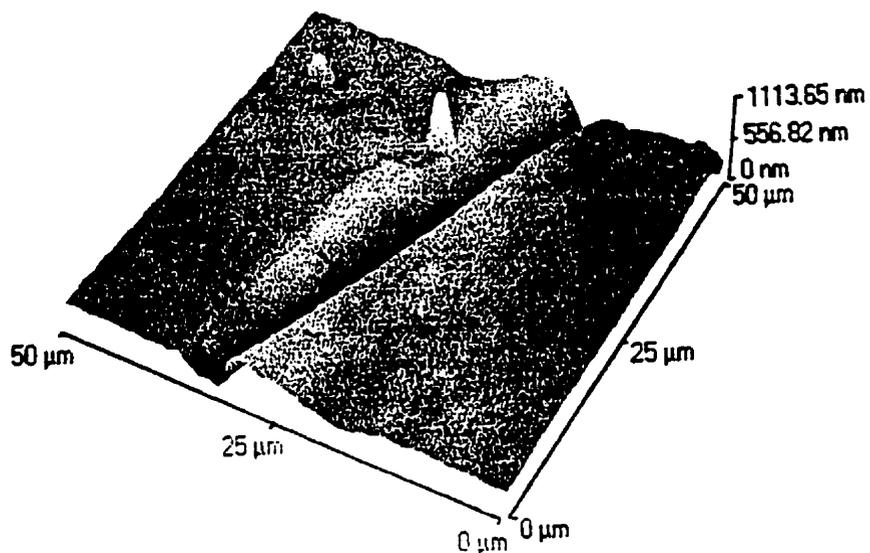


Figure 3.23 : Photo AFM d'une Nafion 117[®] après séjour dans l'acide sulfurique concentré

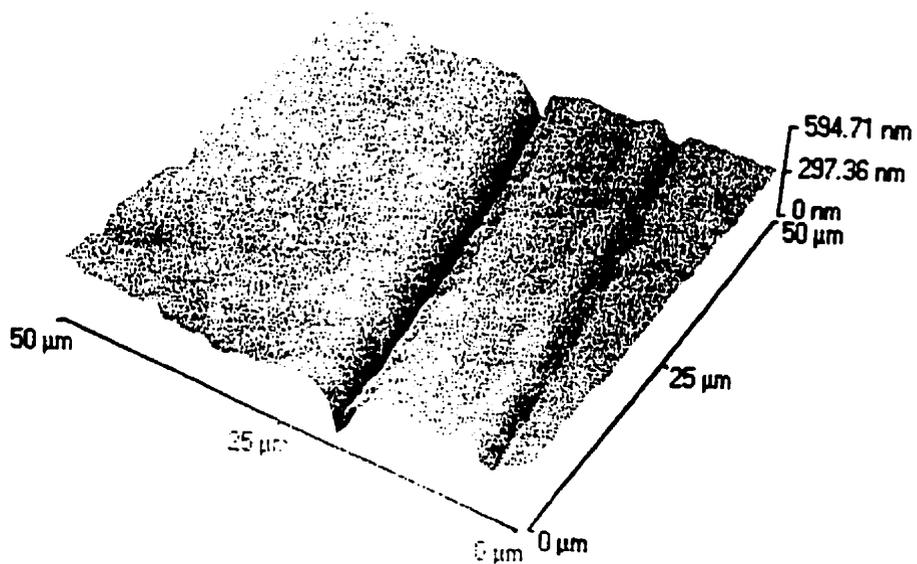


Figure 3.24 : Photo AFM d'une Nafion 117[®] après séjour dans KOH concentrée

solutions acides concentrées (figure 3.24). Dans ce cas, les défauts observés sont des défauts de surface de départ et non dus au séjour des membranes dans les électrolytes.

X-2 EN MILIEU BASIQUE

Les membranes synthétisées conditionnées dans des solutions KOH (30%) pendant des périodes variant de 24 Heures à deux mois ont un comportement similaire qu'en milieu acide. Les photos AFM (figure 3.25 – 3.26) des membranes synthétisées ainsi que celle de la membrane Nafion[®] 117 après un séjour de 9 jours pour la membrane Nafion[®] 117 et de deux mois de la membrane NASTATH1 montre que les membranes Nafion[®] 117 présentent des fissures avec des largeurs comprises entre 0.05 et 0.2 μ m et des profondeurs allant de 0.06 à 0.5 μ m des fissures de profondeur. Les membranes NASTATH1 ne présentent pas de défauts suite au séjour en milieu basique. D'autre part, ces membranes ont conservé de bonnes tenues mécaniques.

X-3 EN MILIEU ALCOOLIQUE OU DANS L'ACÉTONE

Après un long séjour, (de quelques heures à quelques jours), en milieu alcoolique ou dans l'acétone, la rigidité des membranes diminue. Cependant, des lavages successifs à l'eau suivi d'un traitement thermique permettent aux membranes de retrouver leurs propriétés mécaniques initiales. Les membranes Nafion[®] 117 ainsi que les différentes membranes synthétisées ont un comportement similaire dans ces deux milieux.

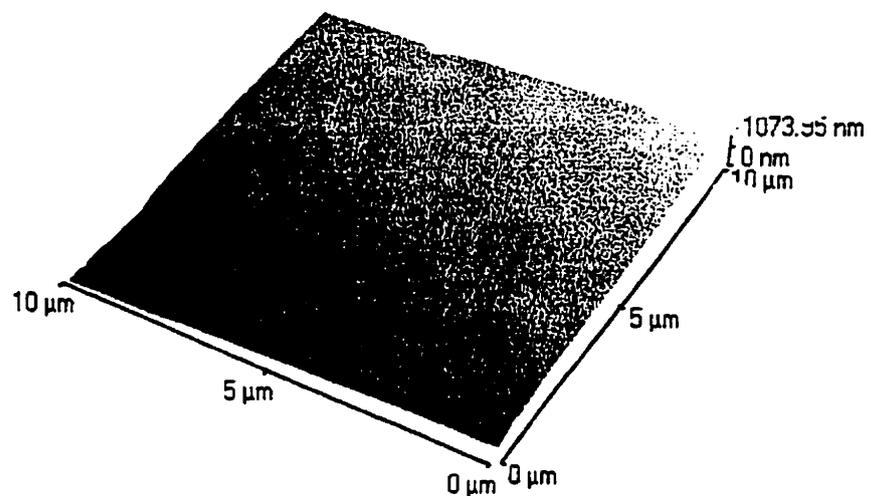


Figure 3.25 : Photo AFM d'une NASTATH1 après séjour dans l'acide sulfurique concentré

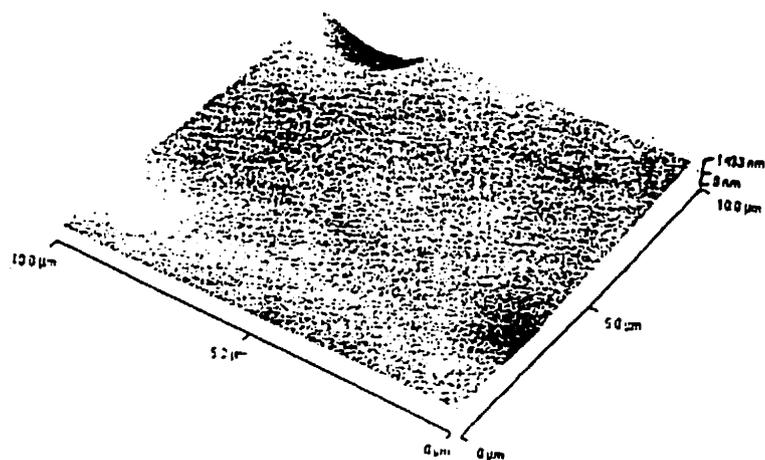


Figure 3.26 : Photo AFM d'une NASTATH1 après séjour dans KOH concentrée

X- 4 CONCLUSION

L'introduction de l'acide silicotungstique lors de la synthèse a conduit également à des membranes avec de meilleures résistances que la membrane Nafion[®] 117 dans des milieux agressifs acide ou basique.

XI- CARACTÉRISATION DES MEMBRANES PAR SPECTROSCOPIE DES PHOTOÉLECTRONS

Comme nous avons vu au chapitre II, lors de la synthèse des membranes, des hétéropolyacides sont additionnées aux solutions Nafion[®] 5% et un nouveau réarrangement du polymère est obtenu après traitement thermique des membranes. Dans le but d'identifier les différents éléments constituant les membranes (carbone, oxygène, fluor, soufre, silicium tungstène,...), de déterminer leur concentration, leur état chimique ainsi que la structure du polymère, nous avons effectué les analyses XPS sur une membrane Nafion[®] 117, et les membranes suivantes : NASTA1, NASTATH1 et NASTATH1-2 (membrane à base de Nafion[®], thiophène et un excès d'AST) . Nous avons effectué des analyses des surfaces de ces membranes et des analyses après décapage à l'argon. Pour étudier et comparer la composition de la masse de l'échantillon avec la composition en surface. Les analyses ont été effectuées dans un intervalle d'énergie compris entre 1400 et 0 eV et en utilisant une source en Magnésium. Cependant, pour tous les échantillons, des survols des spectres XPS utilisant une source

en Al ont été obtenus pour différencier les spectres XPS et les spectres Auger. Les figures 3.27-3.29 donnent les survols des spectres XPS des membranes NASTA-1, NASTATH1 et Nafion[®] 117 respectivement en utilisant une source de magnésium. Le carbone, oxygène, fluor et soufre sont facilement identifiables sur ces spectres. Par contre, le tungstène est mis en évidence après une analyse de plusieurs cycles à cause de sa faible concentration par rapport aux autres éléments. De plus, étant donné que l'énergie de liaison du fluor 2s et des composés du tungstène 4f sont très voisines, et en tenant compte de la sensibilité du fluor 2s (0.2) et au rapport des intensités F1s/F2s, le pic correspondant au fluor 2s a été situé sur le spectre et la décomposition du tungstène a été effectuée par la suite. D'autre part, étant donné que le pourcentage en tungstène est plus faible que les autres éléments, le spectre 4d du tungstène a été représenté pour s'assurer de l'existence de tungstène dans les membranes NASTA1 et NASTATH1. Le spectre XPS du silicium n'a pu être déterminé à cause de sa faible concentration et sa faible sensibilité.

Les figures 3.30-3.32 donnent les spectres XPS des niveaux 1S du carbone, 1S de l'oxygène, 4F du fluor et 2P du soufre des membranes NASTA1, NASTATH1 et Nafion[®]117 respectivement. Les groupements CF₃, CF₂CF₂, CHFCHF et C-C sont localisés sur les spectres XPS du carbone des différentes membranes à des énergies de liaisons égales à 293, 291.8, 286 et 285 eV respectivement. Les groupements SO₃ et CFOCF₃ sont identifiées sur les spectres XPS d'oxygène des membranes aux alentours de 534 et 535.8 eV respectivement. Sur les spectres du fluor, les groupements CF₃,

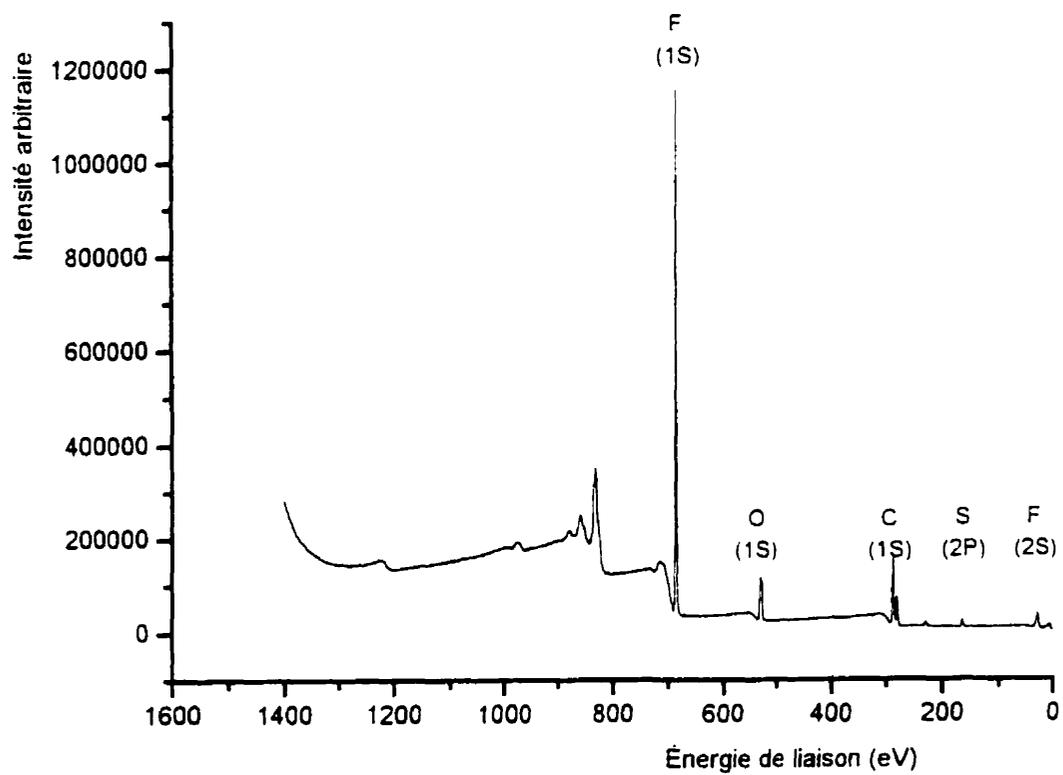


Figure 3.27 : Survol du spectre XPS d'une membrane Nafion[®] 117

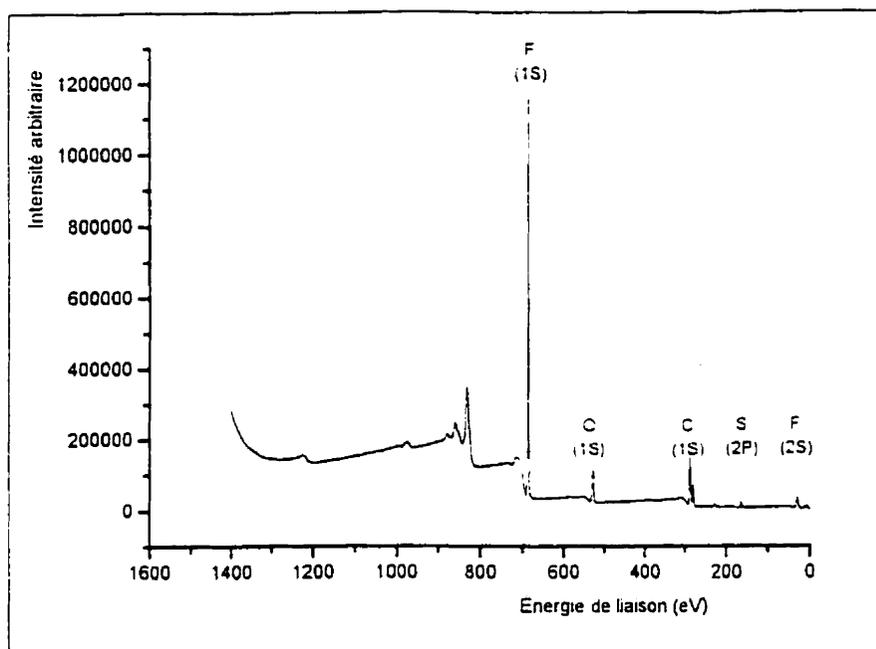


Figure 3.28 : Survol du spectre XPS d'une membrane NASTA1

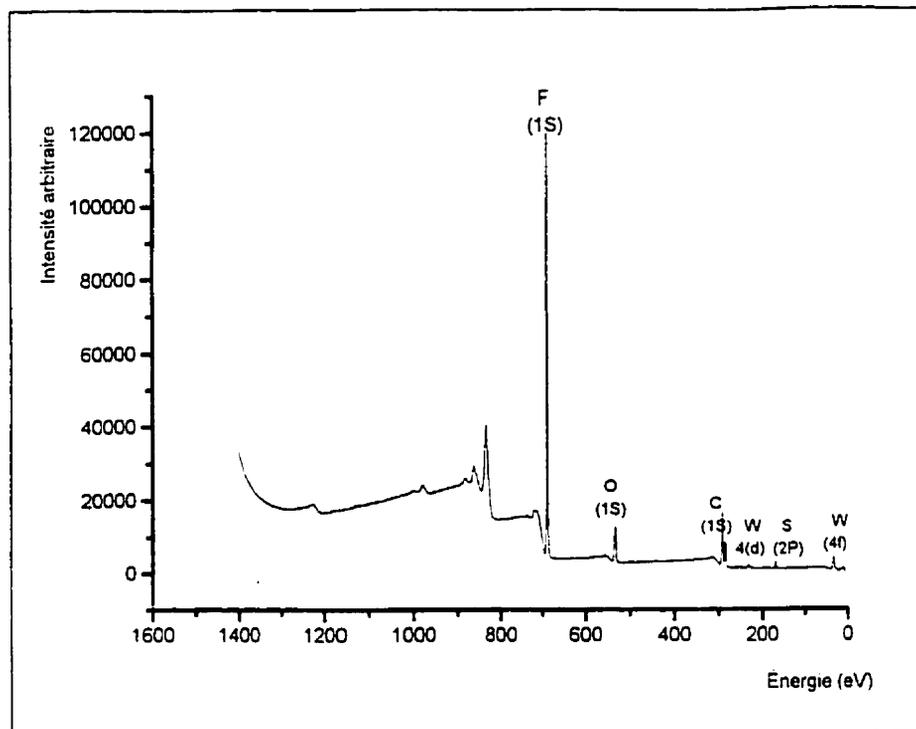


Figure 3.29 : Survol du spectre XPS d'une membrane NASTATH1

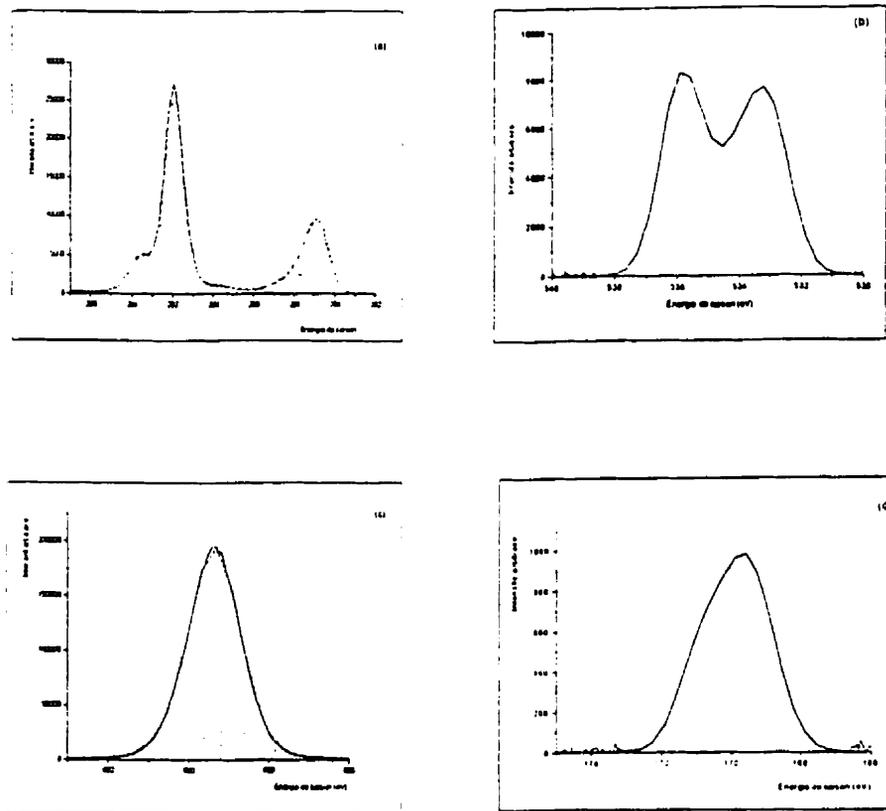


Figure 3.30 : spectre XPS des niveaux : (a) C 1S; (b) O 1S; (c) F (1S)
 (d) S (2P) d'une membrane Nafion 117

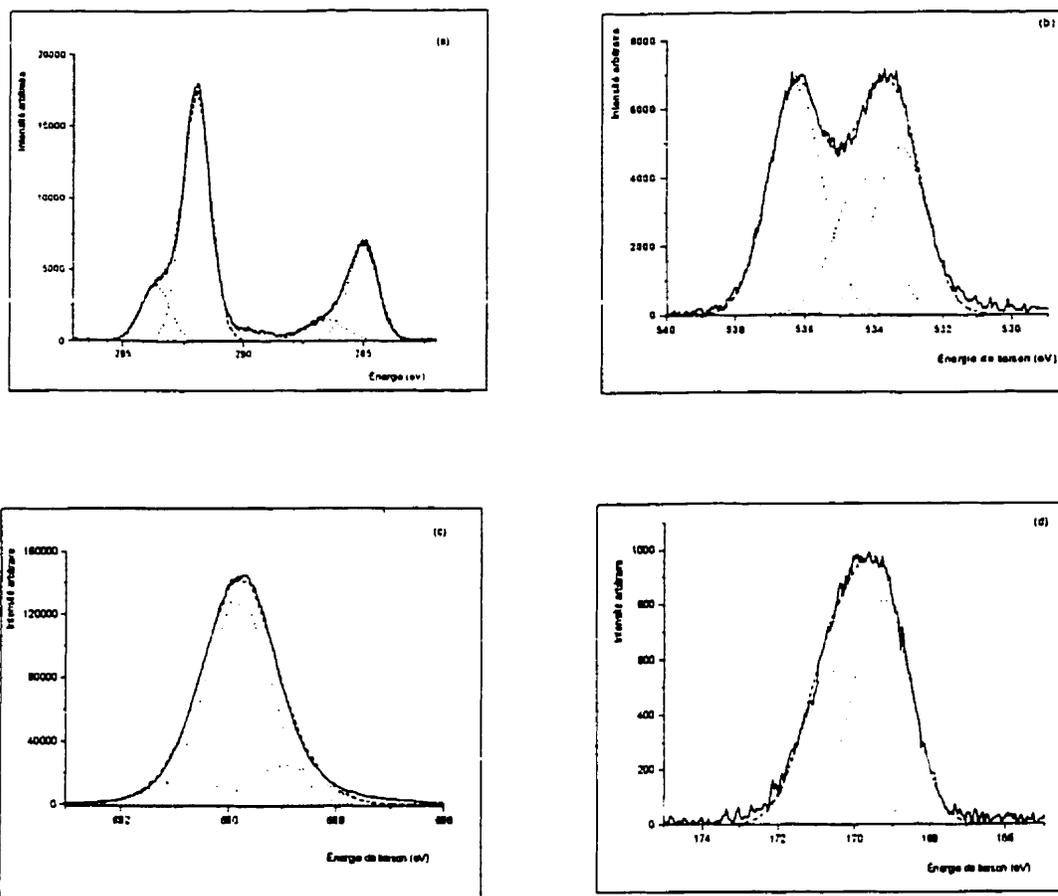


Figure 3.31 : Spectres XPS des niveaux : (a) C 1S; (b) O 1S; (c) F 1S
(d) S 2P; (e) W 4f; (f) W 4d d'une membrane NASTA1

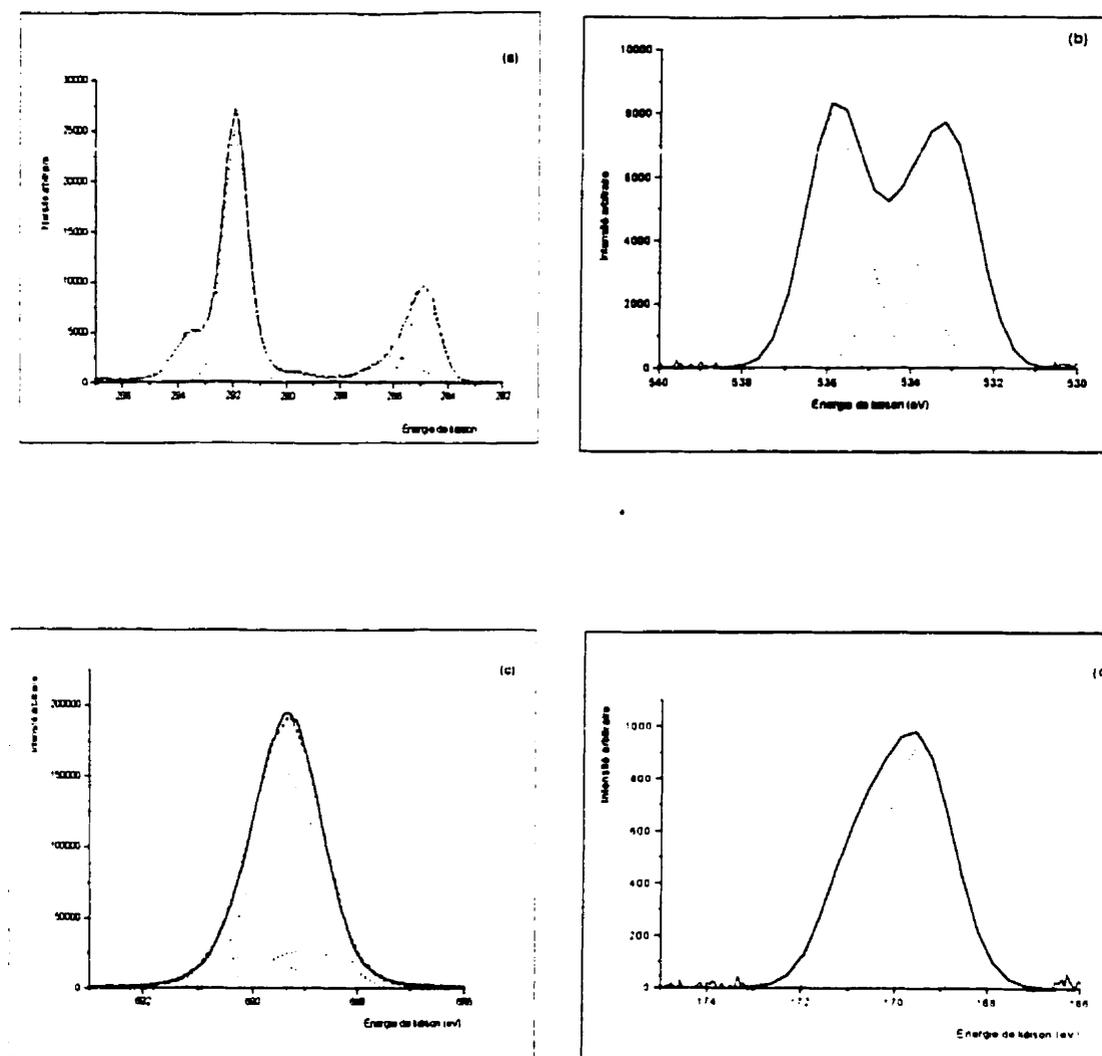


Figure 332 : Spectres XPS des niveaux : (a) C 1S; (b) O 1S; (c) F 1S et (d) S 2P d'une membrane NASTATH1

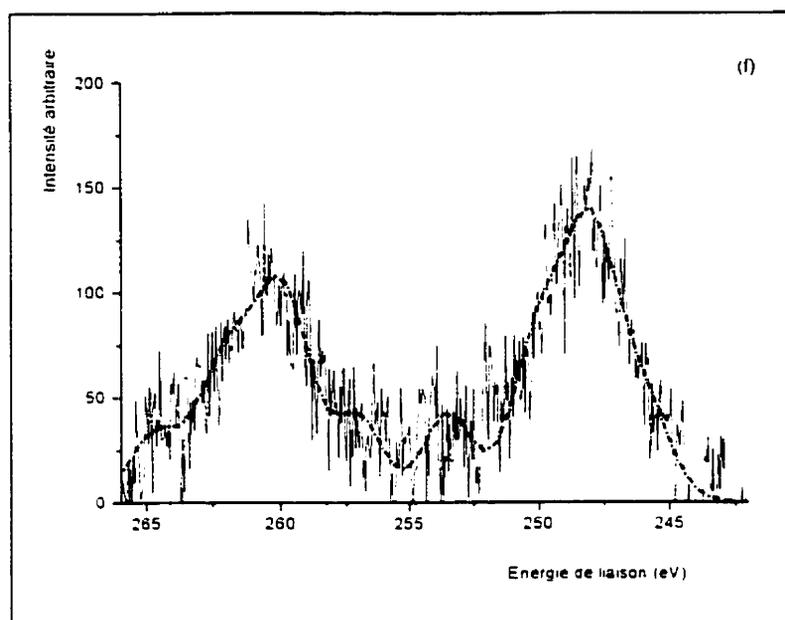
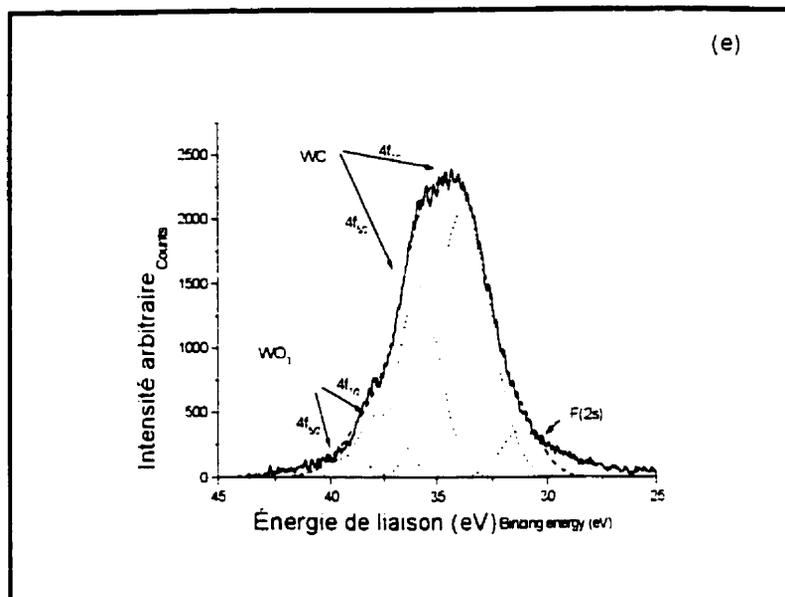


Figure 3.33 : Spectres XPS des niveaux: (e) 4f et (f) 4d du tungstène d'une membrane NASTA1

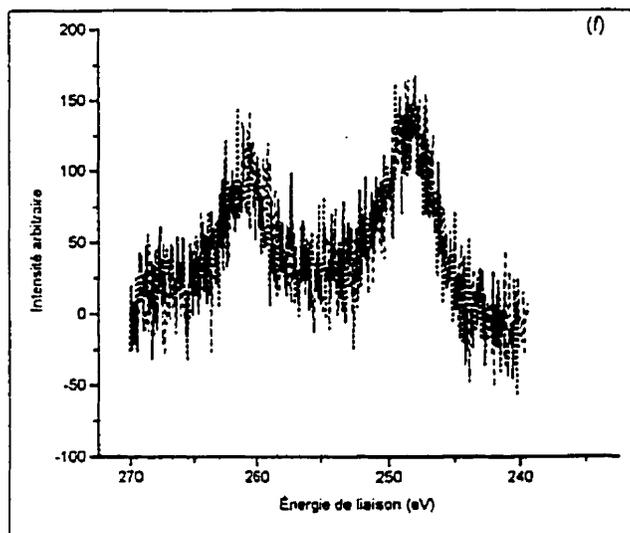
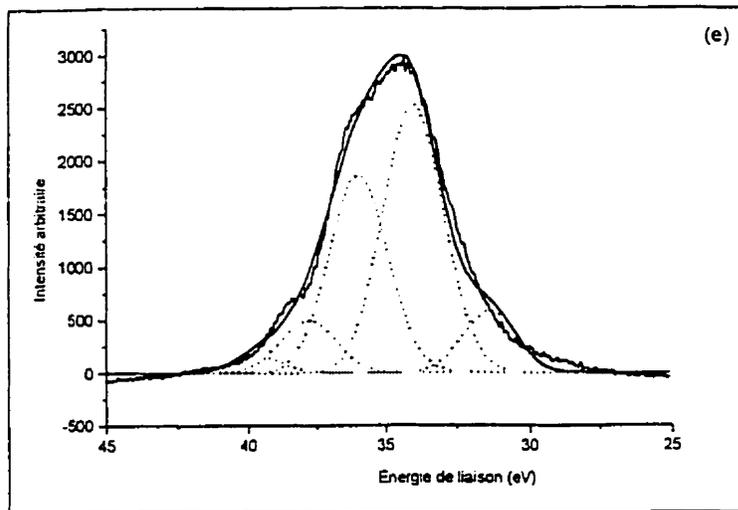


Figure 3.34 : Spectres XPS des niveaux : (e) 4f et (f) 4d du tungstène d'une membrane NASTATH1

CF_2CF_2 et CHFCF_2 sont localisés également à des énergies de liaisons égales à 691, 690 et 689 respectivement. La décomposition des pics du soufre des différentes membranes donne les deux pics dédoublés $2\text{P}_{3/2}$ et $2\text{P}_{1/2}$ du soufre. La position de ces pics (169 pour $2\text{P}_{3/2}$ et 170.5 pour $2\text{P}_{1/2}$) montre l'existence du groupement SO_3 . Les figures 3.33-3.34 représentent les spectres XPS du tungstène 4f et 4d des membranes NASTA1 et NASTATH1. Le pic situé à 31.5 correspond au niveau 2s du fluor et les deux pics dédoublés ($4\text{f}^{7/2}$; $4\text{f}^{5/2}$) dont les raies principales se situent à 34 et 37 eV correspondent aux composés du tungstène. Le premier correspond à liaison C-W [208] et le second est attribué au groupement WO_3 .

Pour les trois membranes étudiées (Nafion[®] 117, NASTA1 et NASTATH1), les positions et les pics résultants des décompositions de spectres XPS du carbone de l'oxygène, du fluor et du soufre sont comparables pour les différentes membranes, sauf pour le pic (satellite) du Nafion[®] 117 situé à une énergie de liaison de l'ordre de 289 eV qu'on ne retrouve pas dans les membranes synthétisées (figures 3.35-3.39). Les tableaux 3.19-3.21 donne les concentrations (en pourcentage massique) des différents éléments chimiques (carbone, oxygène, fluor, soufre et tungstène) des membranes Nafion[®] 117, NASTA1 et NASTATH1 respectivement. Les différents groupements définis sont rassemblés dans le tableau 3.22.

L'étude du spectre XPS de la membrane NASTATH1-2 (figure 3.40) contenant un grand excès d'acide silicotungstique montre que les pics 4f, 4d et 4p correspondant au tungstène sont tous bien définis et leur intensité sont élevées. Le pourcentage atomique en tungstène est donc plus élevé en surface, il est de l'ordre de 25% (tableau

3.23). Pour vérifier si l'excès de tungstène utilisé dans la membrane Nafion[®] 117 est localisé à la surface ou incorporé dans l'ensemble de la membrane, nous avons analysé le même échantillon après décapage à l'argon pendant 2 minutes. Ce décapage permet d'enlever une surface externe de l'échantillon de l'ordre de 20 à 30Å. Sur le survol du spectre XPS résultant (figure 3.40), seule la raie 4f du tungstène est identifiée. Ceci confirme une diminution importante de la concentration du tungstène impliquant une diminution de l'acide silicotungstique dans la membrane. Les concentrations des différents éléments (C, O, F, S et W) constituant la membrane avant et après décapage ont été calculées et rassemblées dans les tableaux 3.23 et 3.24. Avant décapage, la concentration en tungstène est de l'ordre de 25% alors qu'après décapage à l'argon pendant 2 minutes, le pourcentage atomique en tungstène diminue jusqu'à 1,2%. Cette valeur correspond au pourcentage maximum en tungstène contenu dans le volume de la membrane, et par conséquent en acide silicotungstique que peut contenir chaque membrane. L'étude comparative par XPS, en tenant compte des concentrations en tungstène (tableau 3.21 – 3.23), de la membrane avant et après décapage nous permet de déduire que le pourcentage massique en acide silicotungstique que l'on peut introduire dans les solutions Nafion[®] 5% pendant la synthèse des membranes ne doit pas excéder 3.6%.

XI-1 CONCLUSION SUR LE PARAGRAPHE PRÉCÉDENT

Les résultats d'analyse des membranes NASTA1 et NASTATH1 synthétisées et de la membrane Nafion[®] 117 par XPS nous permet de conclure que :

* Les structures des membranes synthétisées NASTA1 et NASTATH1 sont comparables à celle de la membrane Nafion[®] 117.

* L'acide silicotungstique serait accroché à la matrice du Nafion[®] par une liaison W-C. L'insertion de l'acide silicotungstique dans la membrane par cette liaison permettrait ainsi d'augmenter le nombre de sites actifs par les protons.

* Bien que l'acide silicotungstique améliore les taux d'hydratation et les propriétés ioniques des différentes membranes (Chap.III, paragraphes (III et IV)), cependant son pourcentage massique ne doit pas dépasser 3.6%, valeur au-delà de laquelle l'excès d'acide silicotungstique reste en surface et peut se dissoudre en solution pendant les différentes étapes de conditionnement des membranes ou en cours de fonctionnement. Ceci peut entraîner une modification des propriétés des membranes.

Tableau 3.19 : Pourcentage des éléments constituant une membrane Nafion® 117

Élément	Facteur de sensibilité	Aire mesurée	Aire Normalisée	Pourcentage
C	1	57801.1	57801.18	38.318
O	2.93	37807.29	12903.51	8.554
F	4.43	347469.64	78435.58	51.997
S	1.677	2860.34	1705.63	1.130
W	9.8			
Total			150845.90	100

Tableau 3.20 : Pourcentage des éléments constituant une membrane NASTA1

Élément	Facteur de sensibilité	Aire mesurée	Aire Normalisée	Pourcentage
C	1	46053.02	46053.02	37.695
O	2.93	30757.16	10497.32	8.592
F	4.43	277374.97	62612.86	51.249
S	1.677	2860.34	1705.63	1.396
W	9.8	12785.3	1304.62	1.067
Total			122173.46	100

Tableau 3.21 : Pourcentage des éléments constituant une membrane NASTATH1

Élément	Facteur de sensibilité	Aire mesurée	Aire Normalisée	Pourcentage
C	1	61356.61	61356.61	39.291
O	2.93	32378.58	11050.71	7.076
F	4.43	356731.47	80526.29	51.567
S	1.677	2731.05	1628.54	1.043
W	9.8	15638.81	1595.79	1.022
Total			156157.94	100

Tableau 3.22 : Pourcentage des éléments constituant une membrane NASTATH2 avant décapage à l'argon

Élément	Facteur de sensibilité	Aire mesurée	Aire Normalisée	Pourcentage
C	1	85176.45	85176.45	16.93
O	2.93	721974.65	246407.73	48.97
F	4.43	182551.06	41207.91	8.2
S	1.677	9898.19	5902.32	1.17
W	9.8	1220120	124505.04	24.74
Total			503196.45	100

Tableau 3.23 : Pourcentage des éléments constituant une membrane NASTATH2 après décapage à l'argon

Élément	Facteur de sensibilité	Aire mesurée	Aire Normalisée	Pourcentage
C	1	75068.78	75068.78	45.62
O	2.93	17896.19	6107.91	3.71
F	4.43	346620.62	78243.93	47.55
S	1.677	5318.35	3171.35	1.93
W	9.8	19303.75	1969.77	1.2
Total			164561.74	100

Élément	Groupements	Énergie de liaison (eV)
C	CF ₂ CF ₂	291.8
	CF ₃	293
	C-C	286
	CHFCHF	285
O	SO ₃	534
	CFOCHF	535.8
F	CF ₃	691
	CF ₂ CF ₂	690
	CHFCF ₂	689
S	SO ₃	169
W*	W-C	34
	WO ₃	37
*Uniquement pour les membranes NASTA1 et NASTATH1		

Tableau 3.24 : Décomposition d'une membrane Nafion 117, NASTA1 et NASTATH1 par XPS

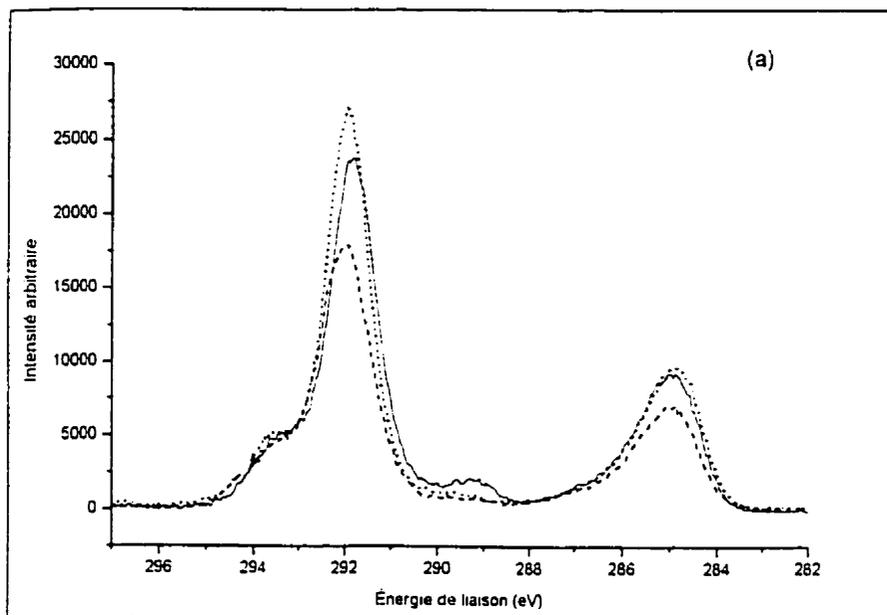


Figure 3.35 : Spectres XPS des niveaux 1S du carbone des membranes
— Nafion 117, - - - - NASTA1 et NASTATH1

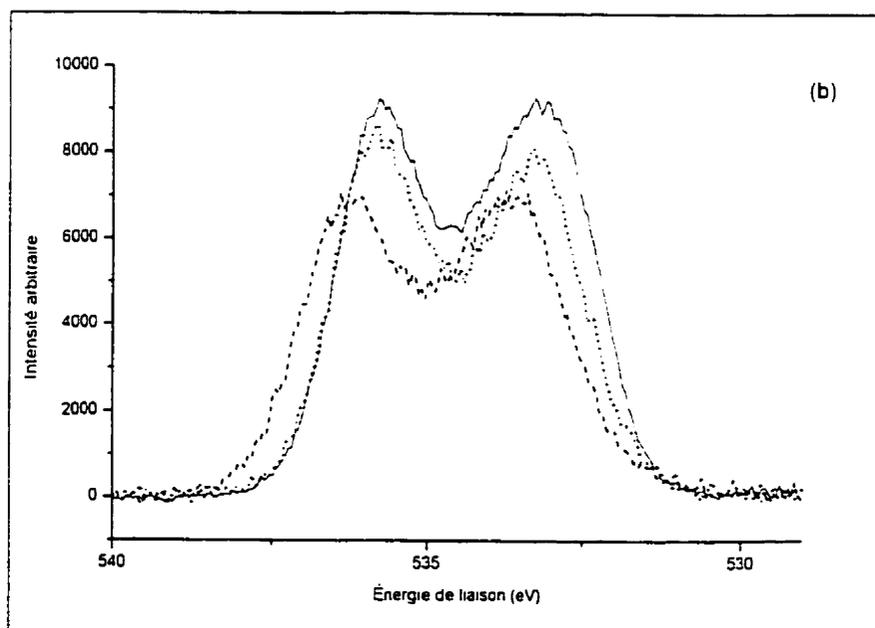


Figure 3.36 : Spectres XPS des niveaux 1S de l'oxygène des membranes
— Nafion 117, - - - - NASTA1 et NASTATH1

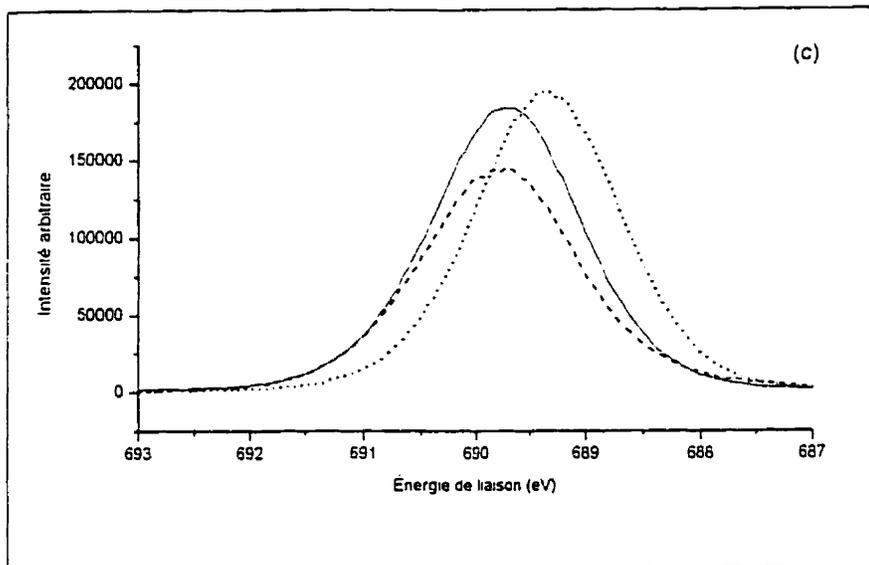


Figure 3.37 : Spectres XPS des niveaux 1s du fluor des membranes
 — Nafion 117, - - - - NASTA1 et NASTATH1

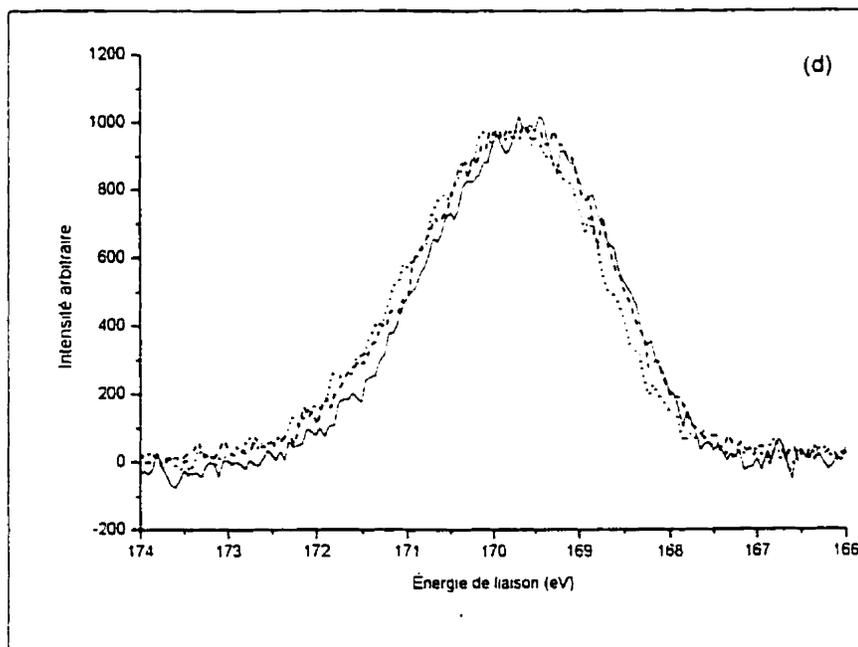


Figure 3.38 : Spectre XPS des niveaux 2p du soufre des membranes
 — Nafion 117, - - - - NASTA1 et NASTATH1

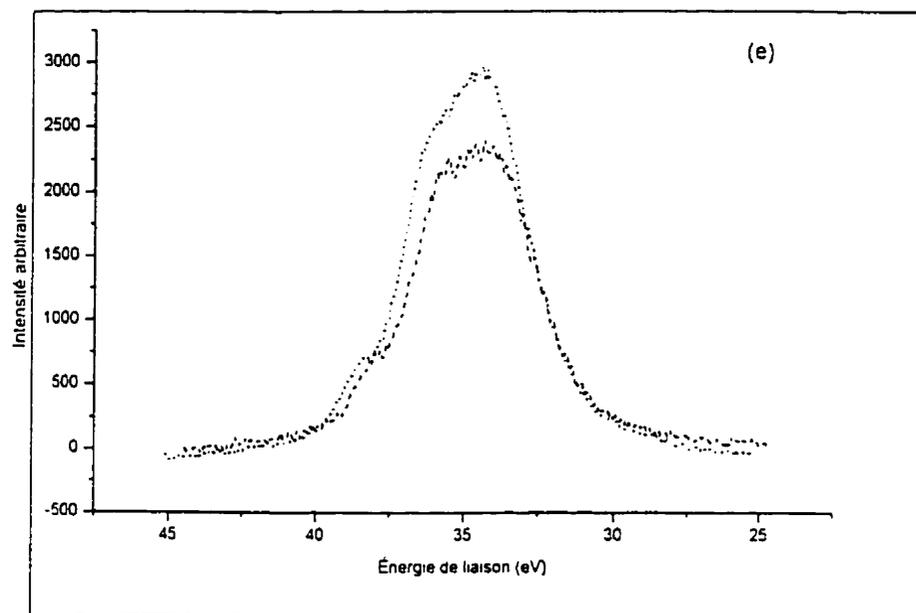


Figure 3.39 : Spectres XPS des niveaux 4f du tungstène des membranes
----- NASTA1 et NASTATH1

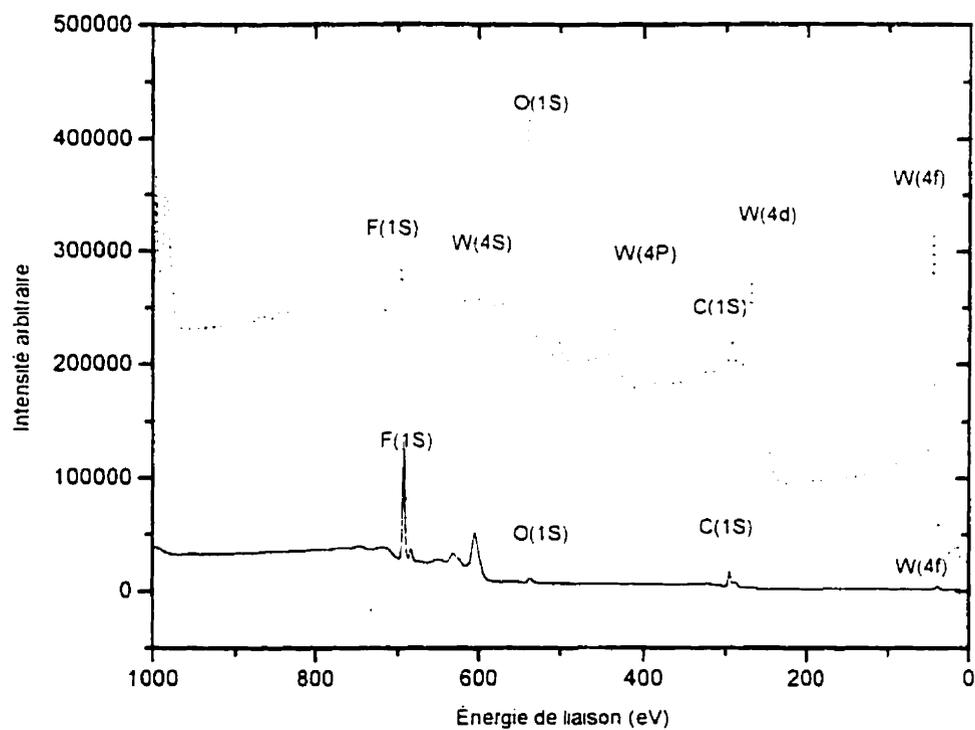


Figure 3.40 : Survol du spectre XPS d'une membrane NASTATH2
(...) avant décapage à l'argon
(—) après décapage à l'argon

XII- CARCTÉRISATION DES MEMBRANES PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURRIER (F.T.I.R) EN UTILISANT LA RÉFLEXION INTERNE MULTIPLE (RIM)

La technique de caractérisation des membranes par spectroscopie infra-rouge à transformée de fourrier a été utilisée pour déterminer les fréquences de vibrations des différentes liaisons existantes dans les membranes Nafion[®] 117 et dans les membranes synthétisées particulièrement à la surface. Les figures 3.41.3.45 représentent les spectres Infra-Rouge à transformée de fourrier pour une membrane Nafion[®] 117, NASTA1, NASTATH1, NAPMA1 et NAPTA1 dans une gamme de fréquence allant de 4000 à 370 cm^{-1} en utilisant le RIM. Les spectres obtenus pour les différentes membranes synthétisées sont comparables avec celui de la membrane Nafion[®] 117. Ainsi, les vibrations des liaisons C-F, C-O et C-C ont été observées aux environs de 981, 1205 et 1147 cm^{-1} respectivement pour chacune des membranes. Les intensités des transmissions sont cependant différentes de celles de la membrane Nafion[®] 117, ceci peut être dû à un nouveau réarrangement du polymère après introduction d'hétéropolyacide et du liant par une augmentation du nombre de liaison (Chap. III, X) ou de la cristallinité du polymère.

Les résultats obtenus à partir de la technique de réflexion interne ne nous ont pas permis de tirer des conclusions sur la nature des différentes liaisons établies suite à l'introduction de différents hétéropolyacides dans les membranes. Ceci peut être attribué à la faible concentration de ces éléments. L'utilisation de la résonance magnétique nucléaire du fluor à l'état solide donnerait beaucoup plus d'informations sur la nature

des différentes liaisons établies et renseignerait d'avantage sur la structure des différentes membranes.

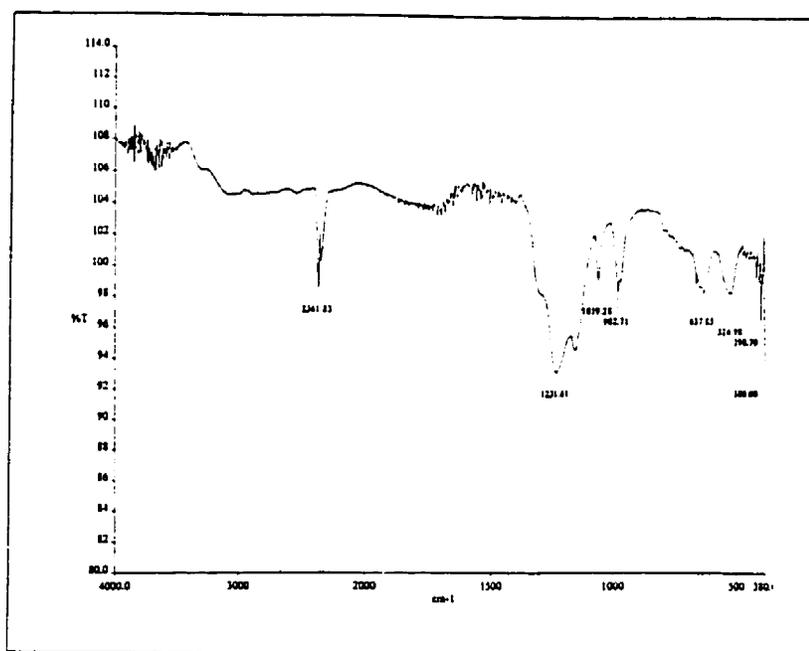


Figure 3.41: Spectre infra rouge d'une membrane Nafion[®] 117

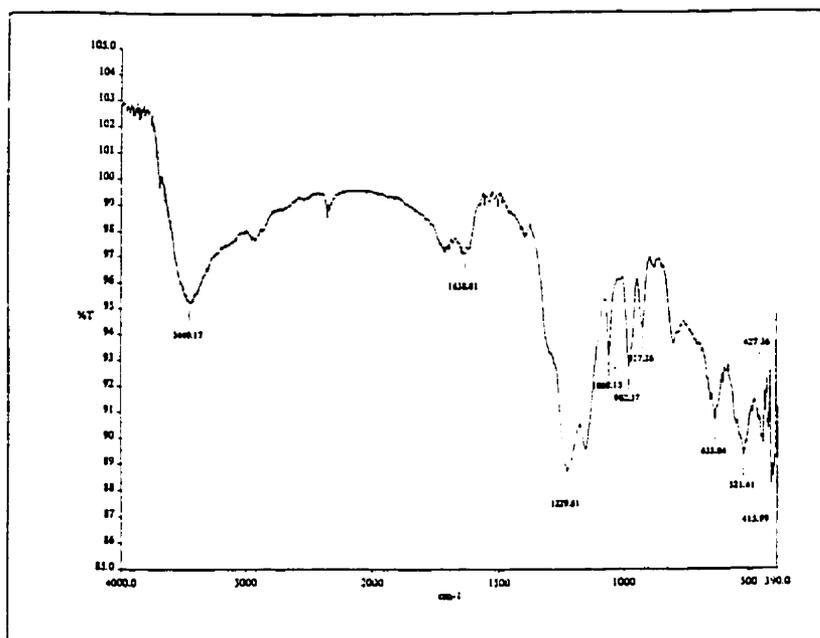


Figure 3.42: Spectre Infra Rouge d'une membrane NASTA1

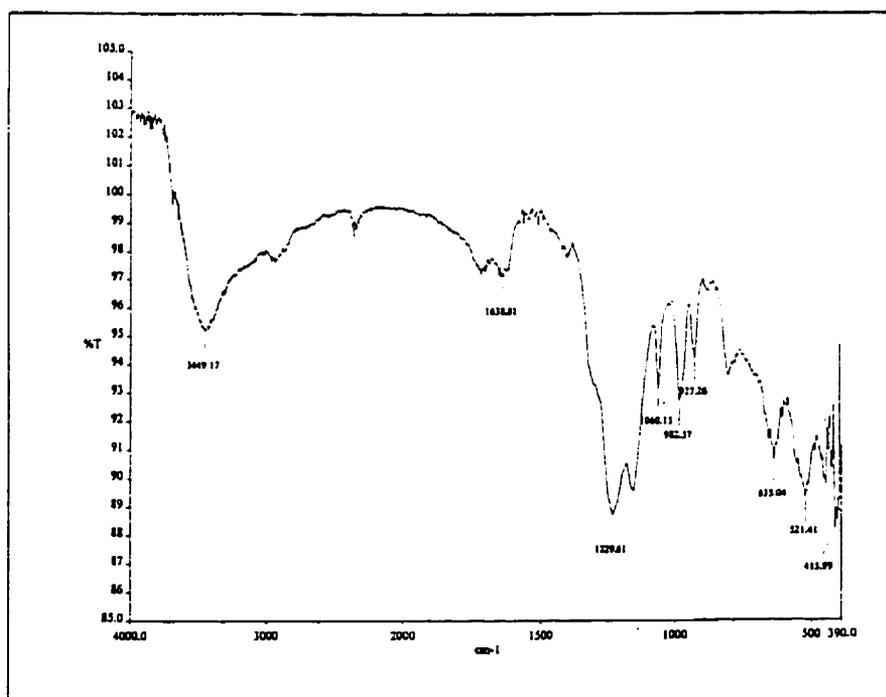


Figure 3.43: Spectre Infra Rouge d'une membrane NASTATH1

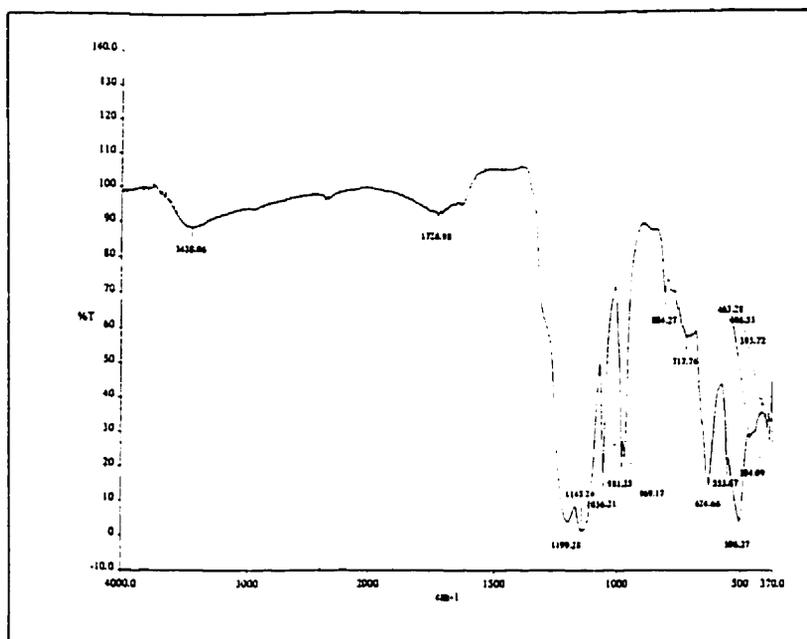


Figure 3.44: Spectre Infra Rouge d'une membrane NAPMA1

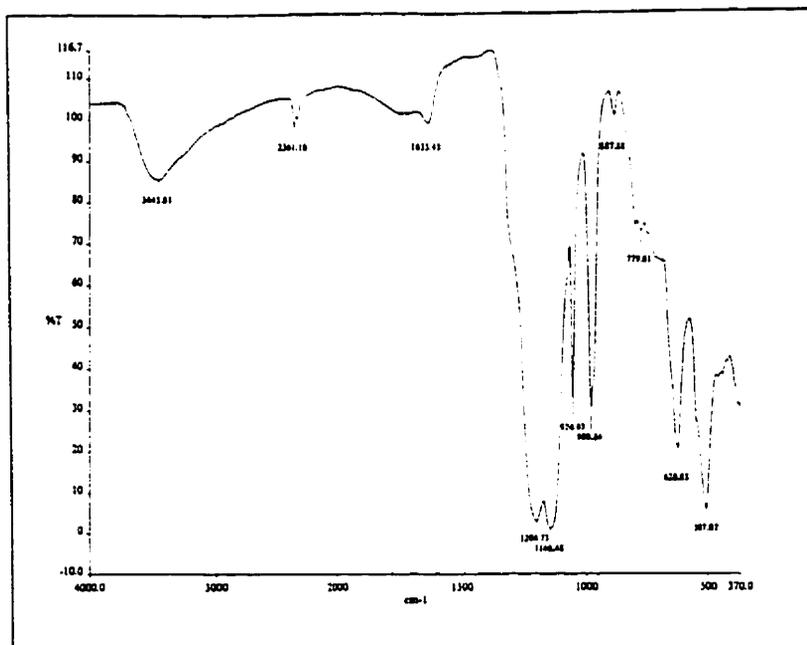
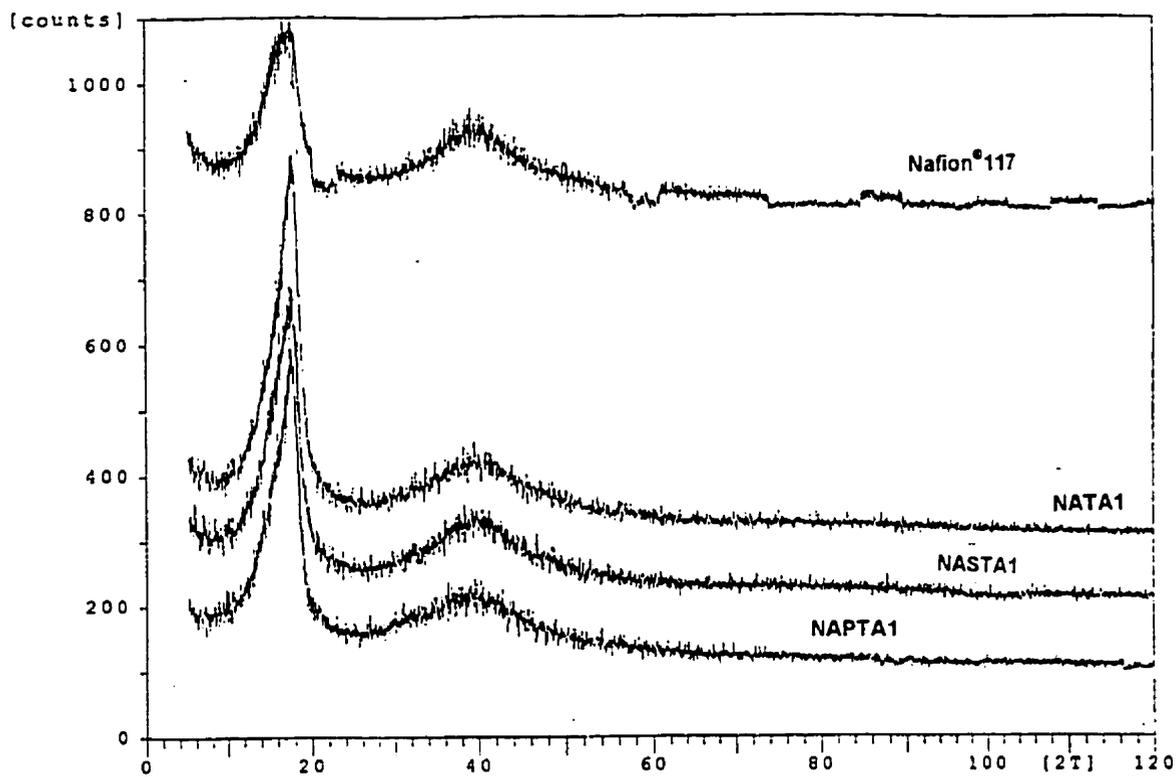


Figure 3.45: Spectre Infra Rouge d'une membrane NAPTA1

XIII CARCTÉRISATION DES MEMBRANES PAR DIFFRACTION AUX RAYONS-X

Les spectres obtenus par diffraction aux rayons-X des membranes Nafion[®] 117, NASTA1, NAPTA1, NAPMA1, NASTATH1 et l'acide silicotungstique sont représentés sur les figures 3.46 à 3.47. Les spectres des membranes Nafion[®] 117, NASTA1, NAPTA1 sont comparables. Ceci montre que la structure de ces membranes est amorphe. Cependant, le spectre de diffraction aux rayons X de la membrane NASTATH1 montre que cette dernière contient à l'intérieur de sa matrice amorphe un composé cristallisé. Les valeurs de 2θ correspondants aux positions des pics observés sont égales à 21, 26.5, 35 et 37 degrés. Ces valeurs correspondent aux positions des pics les plus intenses, décalés de un degré, de l'acide silicotungstique cuit à 160°C pendant 2 heures. On peut donc attribuer ces pics à la présence de l'acide silicotungstique dans la membrane. Ceci nous permet de conclure que l'acide silicotungstique reste présent sous sa forme dans la matrice de la membrane. Ceci est en accord avec les résultats de l'XPS qui montrent l'existence d'une liaison W-C entre le carbone du Nafion[®] et le tungstène de l'acide silicotungstique. La présence de l'acide silicotungstique dans la matrice du polymère peut expliquer l'amélioration des propriétés de conductivités, de conductances et d'hydratations de ces membranes.



**Figure 3.46: Spectre de diffraction aux rayons X des membranes Nafion[®] 117
NASTA1, NASTATH1, NAPMA1 et NAPTA1**

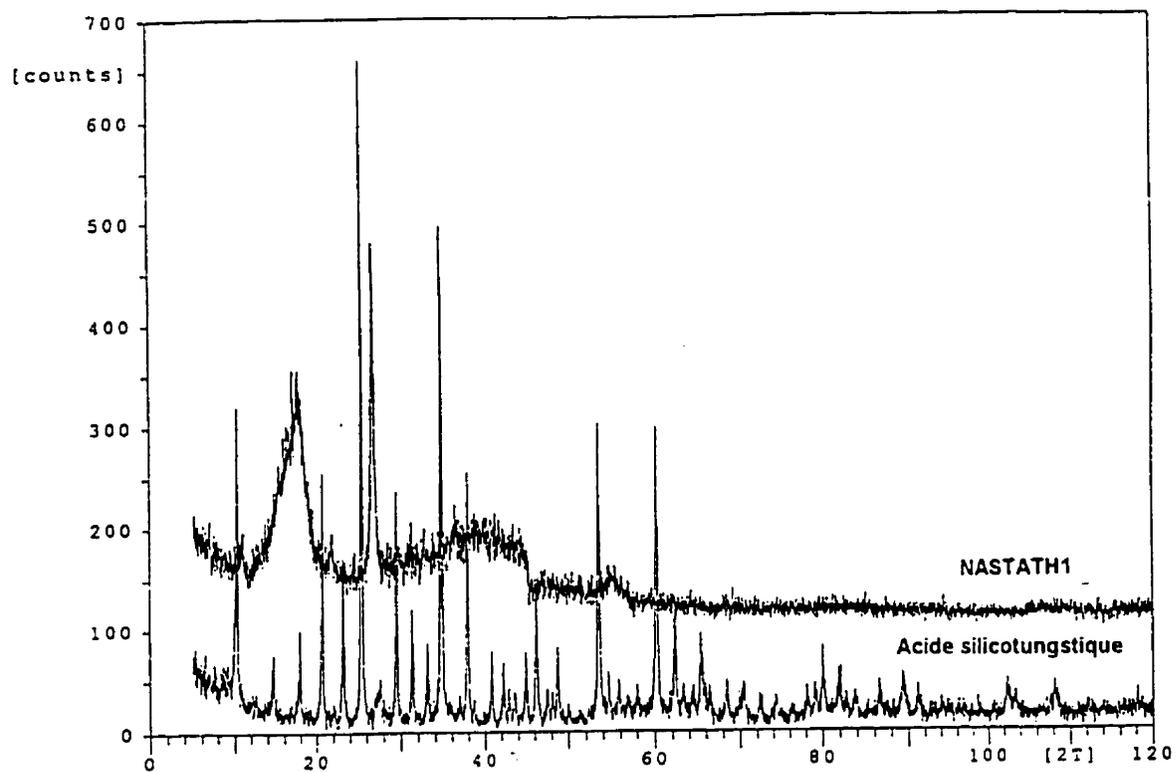


Figure 3.47: Spectre de diffraction aux rayons X d'une membrane NASTATH1 et de l'acide silicotungstique

XIV- ÉTUDES DES PERFORMANCES DES MEMBRANES DANS UN BANC D'ESSAI GT60

Nous avons vu au chapitre III que les membranes synthétisées NASTA1 et NASTATH1 élaborée à base de Nafion[®], acide silicotungstique avec ou sans thiophène possédant des conductivités ioniques et des taux d'hydratation beaucoup plus élevés que ceux de la membrane Nafion[®] 117. Ces membranes possédant également de bonnes tenues mécaniques ainsi qu'une bonne stabilité thermique et chimique (Chap III. Paragraphe VIII) permettant leur utilisation ultérieure dans une pile à combustible H₂/O₂. Il est donc important d'étudier leurs performances dans une pile à combustible pour les comparer à celle de la membrane Nafion[®] 117. Des essais de polarisation ont donc été effectués sur un banc d'essai GT60 de Globetec. Deux électrodes de platine 20%. Dans un assemblage Électrode / Membrane / Électrode a été réalisé pour chaque membrane comme cela est décrit dans le paragraphe IX du chapitre III. Plusieurs essais effectués avec les différentes membranes sont rassemblés dans le tableau 3.25.

Les figures 3.48 – 3.52 représentent les courbes (Tension/densité de courant) obtenues pour une membrane Nafion[®] 117, une membrane NASTA1 et une membrane NASTATH1 dans les conditions de température et de rapports de pression P_{H₂}/P_{O₂} donnés en-dessus (tableau 3.25).

Les potentiels à circuit ouvert et à 200mA/cm² obtenus pour la membrane Nafion[®] 117 et les membranes synthétisées NASTA1 et NASTATH1 sont rassemblées dans les tableaux 3.26 - 3.30. Les valeurs obtenues varient entre 1 volt et 860 mV pour

Tableau 3.25 : Températures et rapports de pression PH_2/PO_2 utilisés pour la polarisation des membranes Nafion[®] 117, Nasta1-1, Nasta1-2 NASTATH1 dans un banc d'essai GT.60

Membrane	Température	PH_2/PO_2
Nafion [®] 117	50°C	1/1,3/3,3/5
	65°C	3/5
	80°C	3/5
NASTA1-1	50°C	1/1,3/3,3/5
	80°C	1/1,3/3,3/5
NASTA1-2	50°C	1/1,3/3,3/5
	65°C	1/1,3/3,3/5
	80°C	1/1,3/3,3/5
NASTATH1	65°C	1/1,3/3,3/5

Tableau 3.26 : Potentiel à circuit ouvert (E_0) et à 200mA/cm² (E_{200}) pour une membrane Nafion[®] 117 PH_2/PO_2 à = 3/5 et à différentes températures

Température	$E^0(\text{mV})$ À circuit ouvert	$E(\text{mV})$ À 200mA/cm ²
50°C	960	515
65°C	995	525
80°C	980	545

Tableau 3.27 : Potentiel à circuit ouvert (E_0) et à 200mA/cm² (E_{200}) pour une membrane NASTATH1 à 65°C et à $P_{H_2}/P_{O_2} = 1/1, 3/3$ et $3/5$

P_{H_2}/P_{O_2}	E^0 (mV) À circuit ouvert	E (mV) À 200mA/cm ²
1/1	960	495
3/3	965	615
3/5	970	620

Tableau 3.28 : Potentiel à circuit ouvert (E_0) et à 200mA/cm² (E_{200}) pour une membrane NASTA1-1 à 50°C et à $P_{H_2}/P_{O_2} = 1/1, 3/3$ et $3/5$

P_{H_2}/P_{O_2}	E^0 (mV) À circuit ouvert	E (mV) À 200mA/cm ²
1/1	920	500
3/3	950	590
3/5	940	580

Tableau 3.29 : Potentiel à circuit ouvert (E_o) et à 200mA/cm² (E_{200}) pour une membrane NASTA1-1 à 80°C et à $P_{H_2}/P_{O_2} = 1/1, 3/3$ and $3/5$

P_{H_2}/P_{O_2}	E^o (mV) À circuit ouvert	E (mV) À 200mA/cm ²
1/1	925	450
3/3	930	525

Tableau 3.30 : Potentiel à circuit ouvert (E_o) et à 200mA/cm² (E_{200}) pour une membrane NASTA1-2 à 50°C et à $P_{H_2}/P_{O_2} = 1/1, 3/3$ and $3/5$

P_{H_2}/P_{O_2}	E^o (mV) À circuit ouvert	E (mV) À 200mA/cm ²
1/1	880	415
3/3	885	490
3/5	890	520

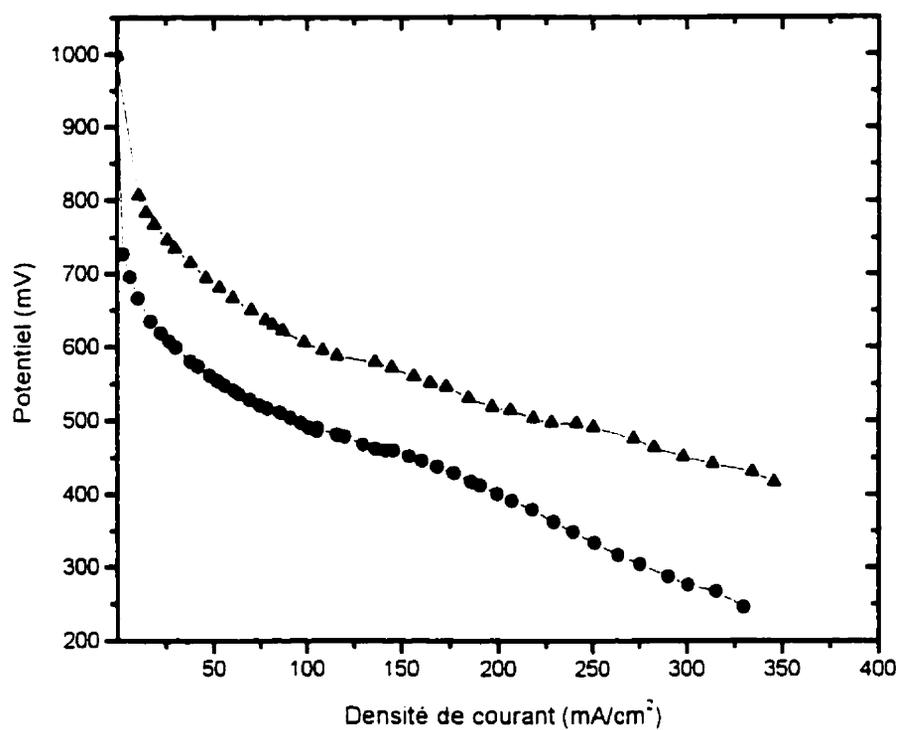


Figure 3.48 : Courbes de polarisation pour une membrane Nafion 117 à 65°C et à $\text{PH}_2/\text{PO}_2 = (\text{---}\bullet\text{---})$ 3/5 et $(\text{---}\blacktriangle\text{---})$ 1/1

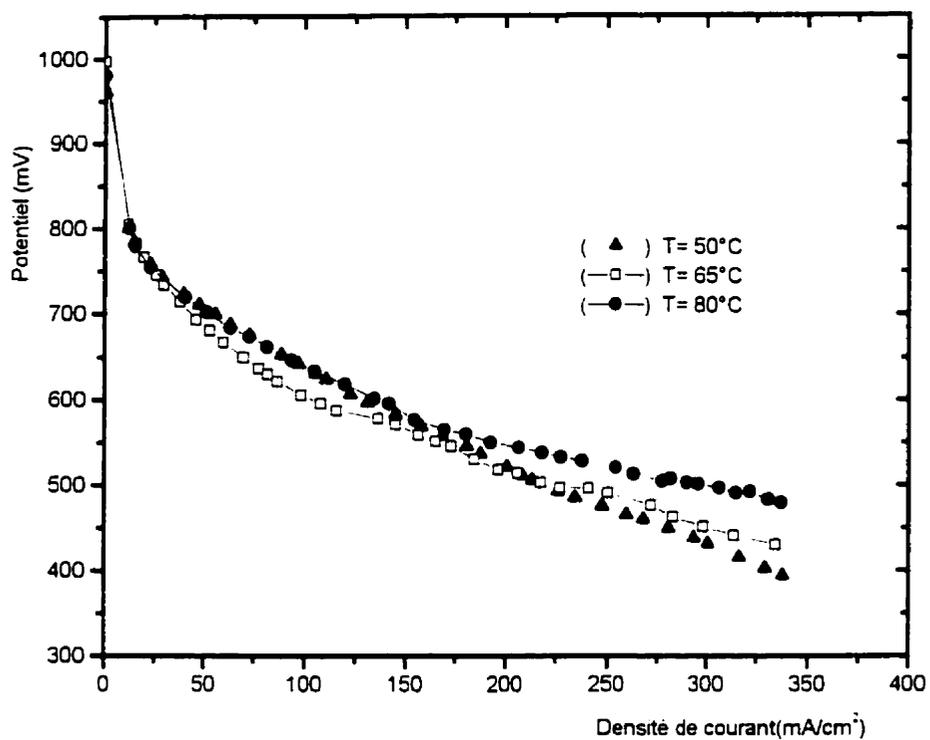


Figure 3.49 : Courbes de polarisation avec une membrane Nafion 117 à différentes températures et avec $P_{H_2}/P_{O_2} = 3\text{atm}/5\text{atm}$

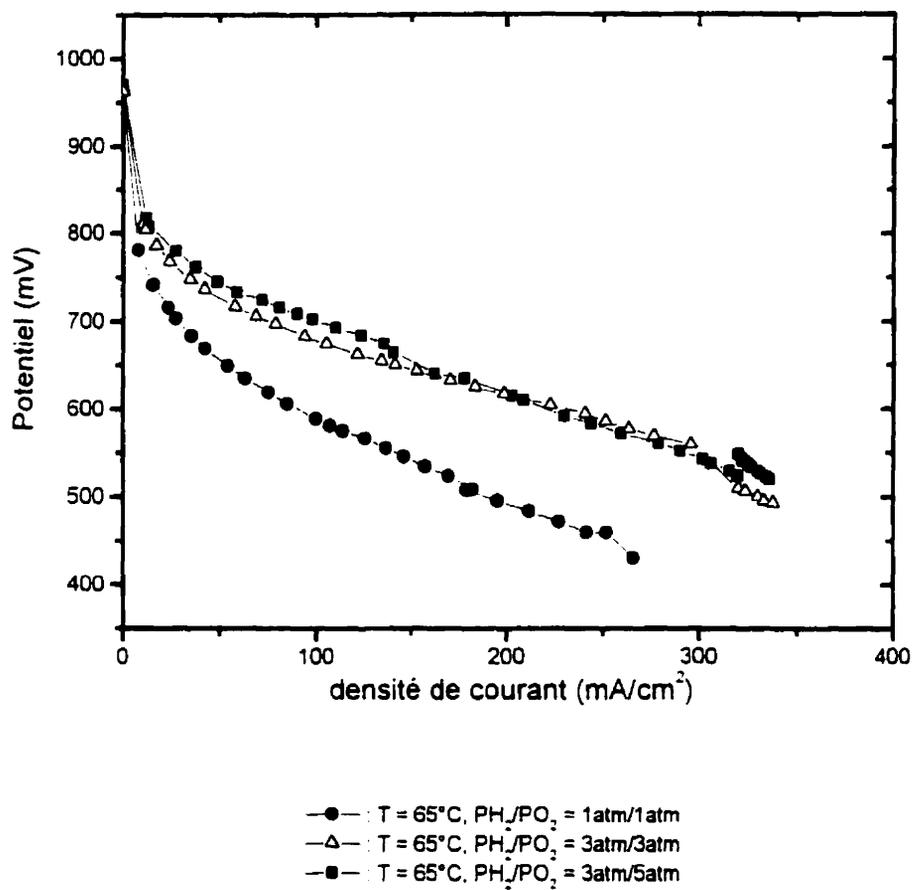


Figure 3.50 : Courbes de polarisation avec la membrane NASTATH1

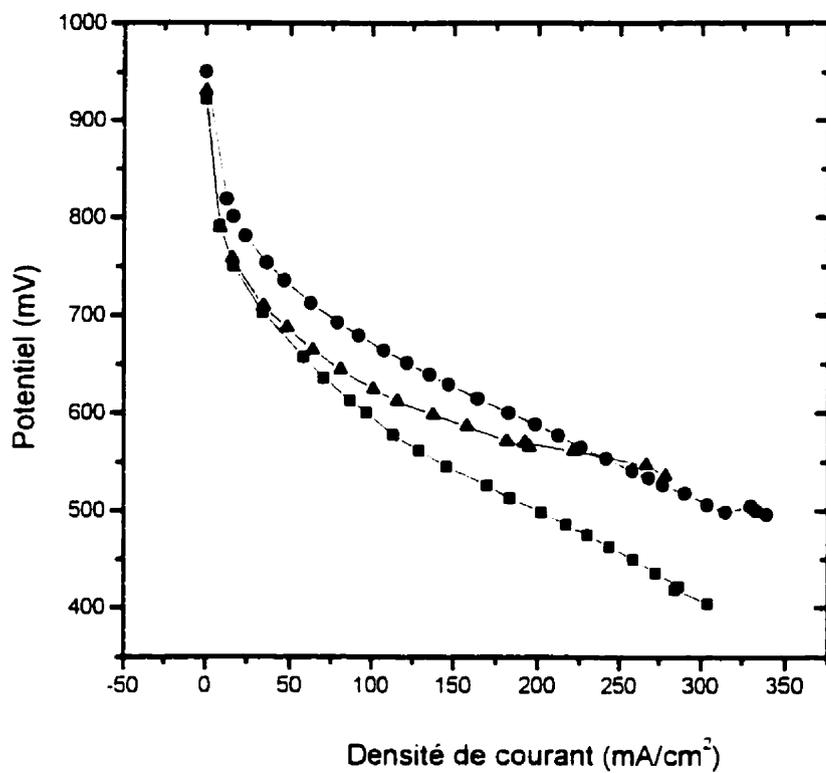


Figure 3.51 : Courbes de polarisation avec une membrane NASTA1-1 à :

- 80°C $\text{PH}_2/\text{PO}_2 = 1/1$
- 80°C $\text{PH}_2/\text{PO}_2 = 3/3$
- ▲— 80°C $\text{PH}_2/\text{PO}_2 = 3/5$

les potentiels à circuit ouvert et entre 415 mV et 615 mV pour des densités de courant de 200 mA/cm². Ces valeurs varient évidemment en fonction de la température de la cellule, du rapport des pressions des gaz P_{H_2}/P_{O_2} ainsi que la composition des membranes. Pour une même température et un même rapport de pression P_{H_2}/P_{O_2} et à une même densité de courant, les potentiels des piles réalisées avec des membranes synthétisées NASTA1 et NASTATH1 sont supérieurs à ceux obtenus avec la pile ayant la membrane Nafion^x 117 (figures 3.50-3.54).

XIV-1 COMPARAISON DES COURBES DE POLARISATION DE DEUX MEMBRANES NASTA1 DE COMPOSITION DIFFÉRENTE

Les figures 3.50 – 3.51 donnent les courbes de polarisation de deux membranes NASTA1 de composition différente (NASTA1-1 et NASTA1-2). La membrane NASTA1-1 est préparée à partir d'une solution Nafion^x contenant 0.3% en acide silicotungstique soit 3% de la composition massique de la membrane. La membrane NASTA1-2 est préparée à partir d'une solution Nafion^x contenant 0.45 % en acide silicotungstique soit 4.5 % de la composition massique de la membrane. Le tableau 3.31 représente la comparaison des potentiels à circuit ouvert et à 200 mA/cm² de ces deux membranes à 50°C et à des rapports de pressions P_{H_2}/P_{O_2} égaux à 1/1 et 3/3. La membrane NASTA1-1 présente dans ces conditions des potentiels plus élevés de 40 à 100 mV par rapport à la membrane NASTA1-2. D'autre part, la figure 3.55 représentant les courbes de polarisation des deux membranes à 50°C et à P_{H_2}/P_{O_2} égaux à 1/1 et 3/3

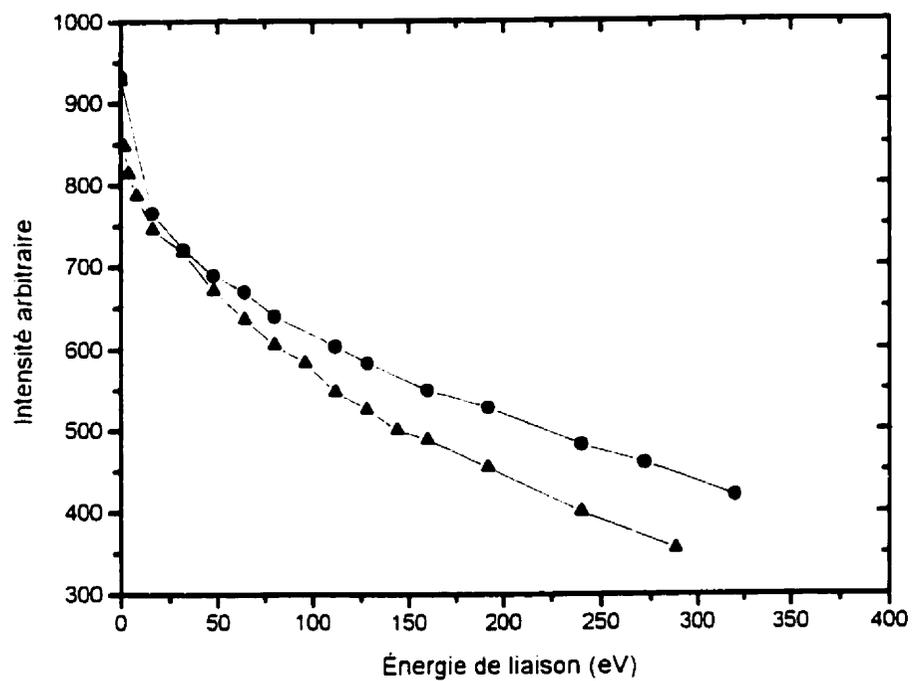


Figure 3.52 : Courbe de polarisation de la membrane NASTA1-2 à 50°C et à PH_2/PO_2 : (—▲—) = 1/1 ; (—●—) = 3/3

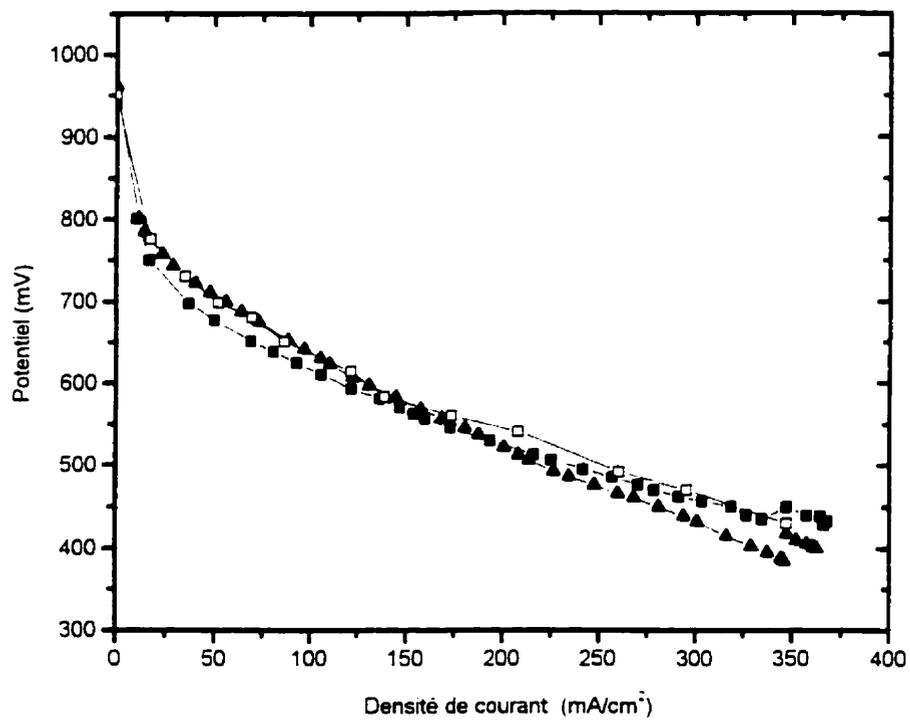


Figure 3. 53 : Courbe de polarisation des membranes : (—▲—) : Nafion 117,
(—■—) : NASTA1 et (—□—) NASTATH1 à $\text{PH}_2/\text{PO}_2 = 3/5$ et à 50°C

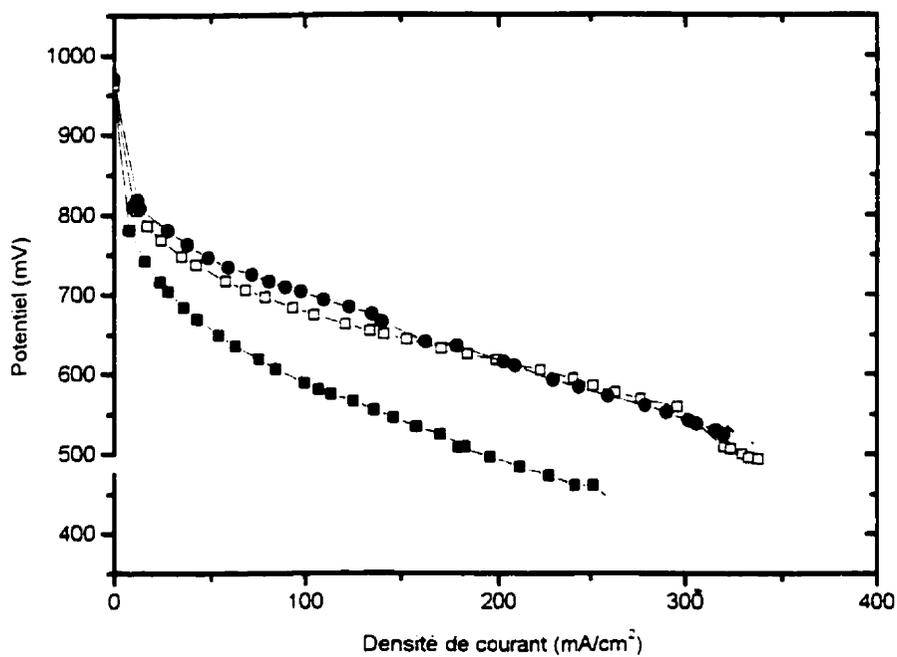
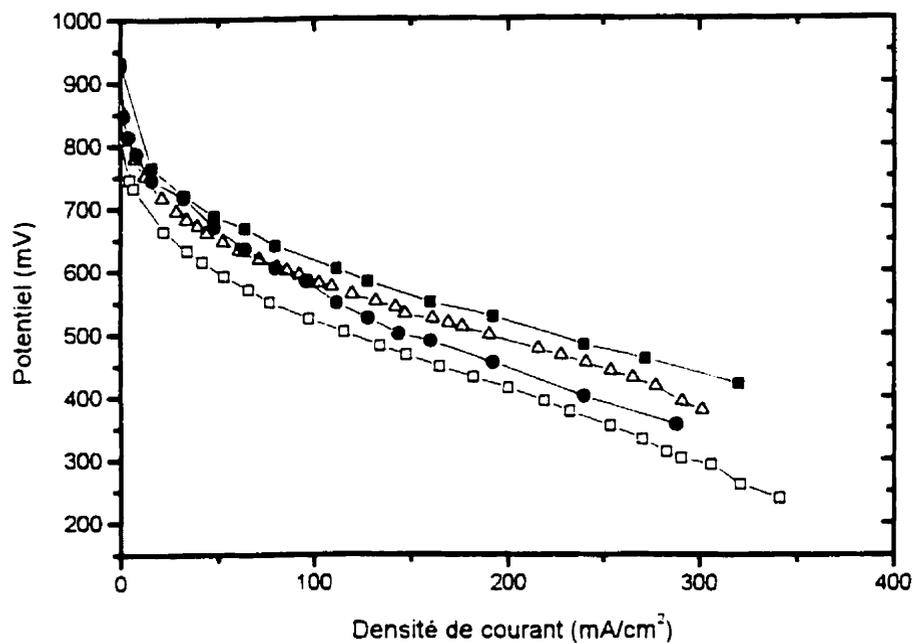


Figure 3.54 : Courbes de polarisation d'une membrane NASTATH1 à 65°C et à $\text{PH}_2/\text{PO}_2 =$ (—■—) 1/1, (—□—) 3/3 et (—●—) 3/5



- (—□—) NASTA1-2, $\text{PH}_2/\text{PO}_2 = 1/1$ (% AST) = 4.5 %
 (—△—) NASTA1-2, $\text{PH}_2/\text{PO}_2 = 3/3$
 (—●—) NASTA1-1, $\text{PH}_2/\text{PO}_2 = 1/1$ (% AST) = 3%
 (—■—) NASTA1-1, $\text{PH}_2/\text{PO}_2 = 3/3$

Figure 3.55: Comparaison des courbes de polarisation d'une membrane NASTA1-1 avec une membrane NASTA1-2 à 50°C

montre que les performances de la membrane NASTA1-1 sont meilleures que celles de la membrane NASTA1-2.

XIV-2 COMPARAISON DES PERFORMANCES DES MEMBRANES À 65°C ET À P_{H_2}/P_{O_2} ÉGAL À 3/5

La figure 3.56 Représente les performances d'une membrane Nafion^x 117 et NASTATH1 à 65°C et à P_{H_2}/P_{O_2} égal à 3/5. La membrane NASTATH1 contient 3.6% en acide silicotungstique et a une épaisseur égale à 150 μm . Le tableau 3.32 donne la comparaison des potentiels des deux membranes à circuit ouvert, à 100 mA/cm^2 et à 200 mA/cm^2 . À ces densités de courant, les potentiels de la membrane synthétisée NASTATH1 ont des valeurs de 100 mV plus élevés que ceux de la membrane Nafion^x 117. Ceci montre que l'introduction simultanée d'acide silicotungstique et de thiophène aux solutions Nafion^x pendant la synthèse des membranes améliore leur performance. Ceci est en accord avec les résultats obtenus sur les conductivités ioniques et les conductances de ces membranes (Chap.III, Paragraphe IV-1-1 et IV-2).

Les résultats d'XPS ont montré que le pourcentage en tungstène que peut contenir une membrane synthétisée est de 1.2%. Ce qui correspond à 3.6% en acide silicotungstique. Au-delà de cette concentration, l'excès d'acide silicotungstique se localise à la surface de la membrane et peut se dissoudre pendant le nettoyage, le conditionnement ou le fonctionnement. C'est le cas de la membrane NASTA1-2 contenant 4.5% d'acide silicotungstique. Ces phénomènes pourraient expliquer le fait

Tableau 3.31 : Comparaison des courbes de polarisation d'une membrane NASTA1-1 et NASTA1-2 à 50°C et à $P_{H_2}/P_{O_2} = 1 \text{ atm}/1\text{atm}$ et $3\text{atm}/3\text{atm}$

Membrane	P_{H_2}/P_{O_2}	$E^\circ(\text{mV})$ À circuit ouvert	$E(\text{mV})$ À $200\text{mA}/\text{cm}^2$
NASTA1-1	1/1	920	500
NASTA1-2		880	415
$\Delta V =$ $V_{\text{NASTA1-1}} - V_{\text{mNASTA1-2}}$		+ 40	+85
NASTA1-1	3/3	950	590
NASTA1-2		885	490
$\Delta V =$ $V_{\text{NASTA1-1}} - V_{\text{mNASTA1-2}}$		+65	+100

Tableau 3.32 : Comparaison des courbes de polarisation d'une membrane NASTATH1 et d'une membrane Nafion[®] 117 à 65°C et à $P_{H_2}/P_{O_2} = 3 \text{ atm}/5\text{atm}$

Membrane	$E^\circ(\text{mV})$ À circuit ouvert	$E(\text{mV})$ À $100\text{mA}/\text{cm}^2$	$E(\text{mV})$ À $200\text{mA}/\text{cm}^2$
Nafion [®] 117	997	605	515
NASTATH1	970	703	615
$\Delta V = V_{\text{NASTATH1}} -$ $V_{\text{Nafion}^\circledast 117}$	+ 23	+ 100	+100

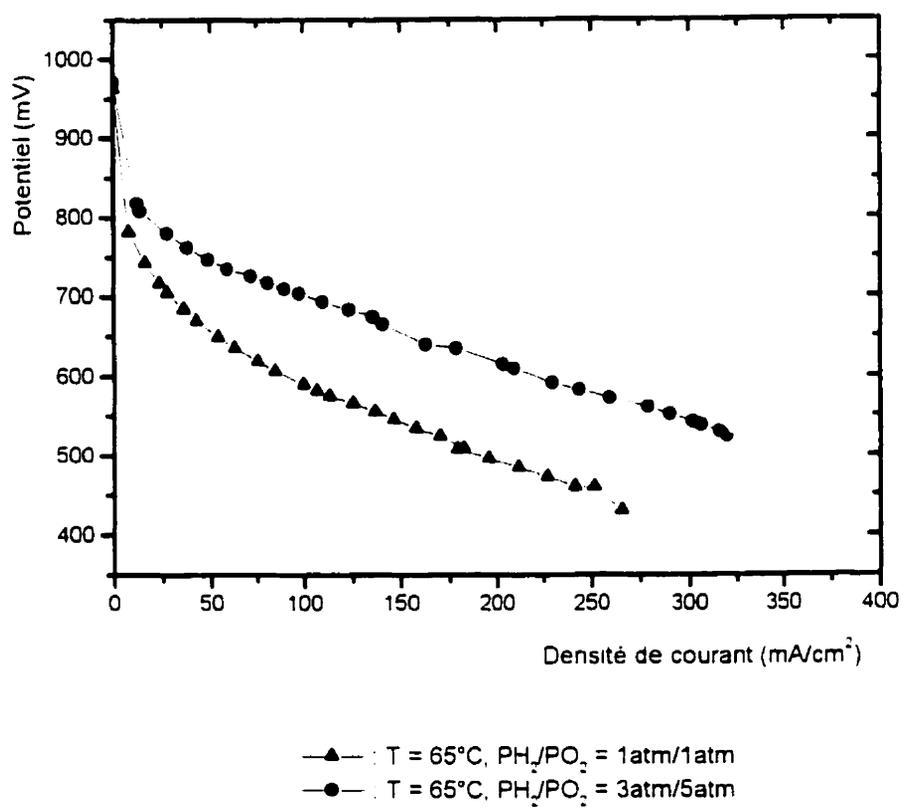


Figure 3.56 : Courbes de polarisation avec une membrane NASTATH1 à 65°C

que les performances de cette membrane soient inférieures à celles de la membrane NASTA1-1.

XIV-3 COMPARAISON DES PERFORMANCES D'UNE MEMBRANE NAFION 117 À 80°C ET À P_{H_2}/P_{O_2} ÉGAL À 3/5 ET D'UNE MEMBRANE NASTATH1 À 65°C ET À P_{H_2}/P_{O_2} ÉGAL À 3/5

Le tableau 3.33 représente la comparaison des potentiels des deux membranes NASTATH1 et Nafion[®] 117 à circuit ouvert, à 100 mA/cm² et à 200 mA/cm². Pour la membrane Nafion[®] 117, la température de la cellule est égale à 80°C. Pour la membrane NASTATH1, la température de la cellule est égale à 65°C. Pour les deux membranes, le rapport des pressions P_{H_2}/P_{O_2} est égal à 3 atm / 5atm. La figure 3.57 représente les deux courbes de polarisation correspondantes. Cette figure montre que les potentiels des piles utilisant les deux membranes deviennent identiques. Au-delà de cette valeur, les performances de la membrane NASTATH1 deviennent meilleures que celles de la membrane Nafion[®] 117. Ceci nous montre que les mêmes performances obtenues avec une pile à combustible utilisant une membrane Nafion[®] 117, à 80°C et à P_{H_2}/P_{O_2} égal à 3/5 peuvent être obtenues avec une membrane NASTATH1 à 65°C et à P_{H_2}/P_{O_2} égal à 3/5. Ceci entraîne une diminution de la température de fonctionnement de la pile de 15°C. cette diminution de température est très bénéfique pour la pile car elle permet une diminution importante du risque de déshydratation des membranes en cours de fonctionnement.

Tableau 3.33 : Comparaison des potentiels de polarisation d'une membrane NASTATH1 à 65°C et à $P_{H_2}/P_{O_2} = 3 \text{ atm}/5\text{atm}$ avec une membrane Nafion[®] 117 à 80°C et à $P_{H_2}/P_{O_2} = 3 \text{ atm}/5\text{atm}$

Membrane	$E^\circ(\text{mV})$ (circuit ouvert)	$E(\text{mV})$ (200mA/cm ²)
Nafion [®] 117	980	545
NASTATH1	970	620
$\Delta V =$ $V_{\text{NASTATH1}} - V_{\text{membrane}}$	-10	+ 100

Tableau 3.34 : Comparaison des potentiels de polarisation d'une membrane NASTA1-1 à 50°C et à $P_{H_2}/P_{O_2} = 3 \text{ atm}/5\text{atm}$ avec une membrane Nafion[®] 117 à 65°C et à $P_{H_2}/P_{O_2} = 3 \text{ atm}/5\text{atm}$

Membrane	$E^\circ(\text{mV})$ (circuit ouvert)	$E(\text{mV})$ (200mA/cm ²)
Nafion [®] 117	960	515
NASTA1-1	940	580
$\Delta V =$ $V_{\text{NASTA1}} - V_{\text{membrane}}$	-20	+65

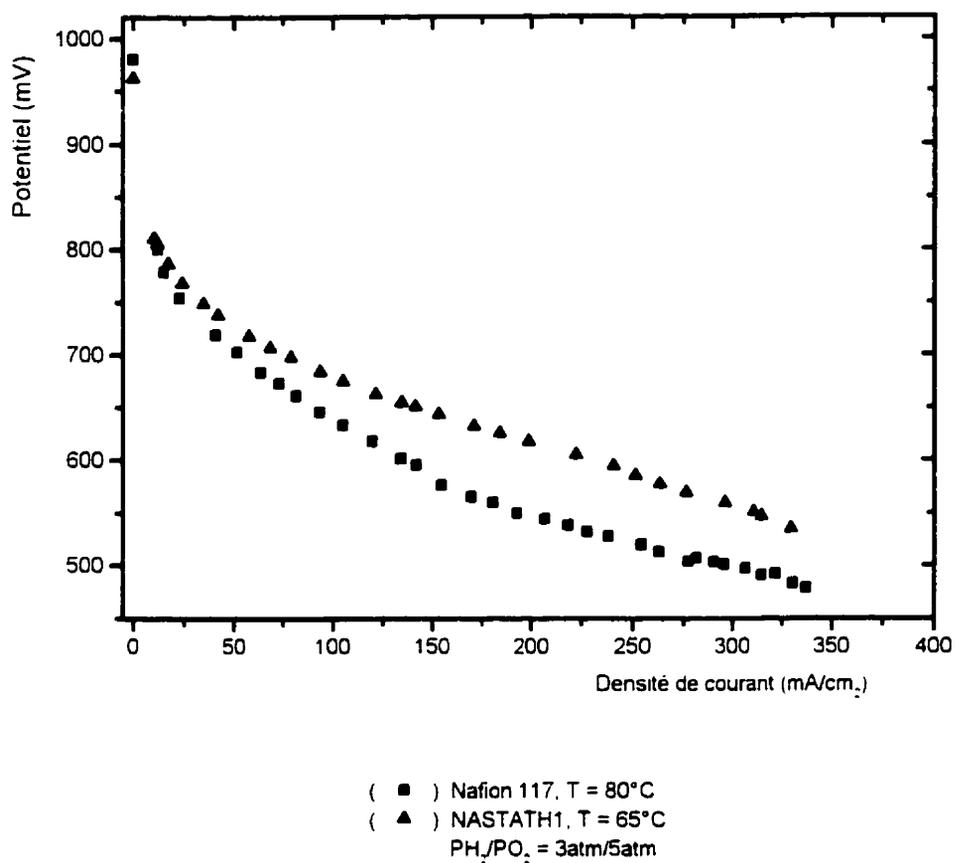


Figure 3.57 : Comparaison des courbes de polarisation avec une membrane NASTATH1 à T = 65° et une membrane Nafion 117 à T = 80°C

XIV-4 COMPARAISON DES PERFORMANCES D'UNE MEMBRANE NAFION 117 À 65°C ET À P_{H_2}/P_{O_2} ÉGAL À 3/5 ET D'UNE MEMBRANE NASTA1-1 À 50°C ET À P_{H_2}/P_{O_2} ÉGAL À 3/5

La figure 3.58 représente les courbes densité de courant-potentiel d'une membrane NASTA1-1 à 50°C et à P_{H_2}/P_{O_2} égal à 3/5 et d'une membrane Nafion[®] 117 à 65°C et à P_{H_2}/P_{O_2} égal à 3/5 . Le tableau 3.34 montre les potentiels en circuit ouvert et à 200 mA/cm² des piles utilisant ces deux membranes. Bien que les potentiels en circuit ouvert des ces piles sont comparables, les potentiels à 200 mA/cm² de la pile utilisant la membrane NASTA1-1 est plus élevé que celui de la pile utilisant la membrane Nafion[®] 117 de 65mV. La figure 3.58 montre que les potentiels de la membrane NASTA1-1 sont supérieurs à ceux de la membrane Nafion[®] 117 pour tout le domaine de courant utilisé. L'addition d'acide silicotungstique aux solutions Nafion[®] 5% pendant la synthèse des membranes conduit à des membranes NASTA1 ayant des performances dans une pile à combustibles à T = 50°C supérieures à celles de la membrane Nafion[®] 117 à 65°C. Le tableau 3.35 montre l'effet de la membrane sur les valeurs de la densité de courant d'échange de la réaction globale de la pile H₂/O₂ pour différentes pressions de H₂ et de O₂ et de plusieurs températures. Ce tableau montre que pour une membrane et une température de fonctionnement donnée, une valeur optimum de la la densité de courant d'échange est obtenue lorsque le rapport des pressions des gaz d'entrées (H₂/O₂) est de 3/3. Pour un rapport des gaz H₂/O₂ , la valeur de la densité de courant d'échange semble ne pas être affectée par la variation de température (entre 50 et 80°C) lorsque le

Membrane	PH_2/PO_2	T_{cellule}	$i_o(\text{mA}/\text{cm}^2)$
Nafion 117	3/5	50°C	0.95
	3/5	65°C	0.89
	3/5	80°C	0.59
NASTATH1	1/1	65°C	0.57
	3/5	65°C	0.79
NASTA1-1	50°C	1/1	0.25
	50°C	3/3	0.76
NASTA1-2	50°C	1/1	0.44
	50°C	3/3	1.18
	50°C	3/5	0.89
NASTA1-1	80°C	1/1	1.34
	80°C	3/3	2.14
	80°C	3/5	1.08

Tableau 3.35: Densité des courants d'échange en fonction de PH_2/PO_2 et de la température de la cellule

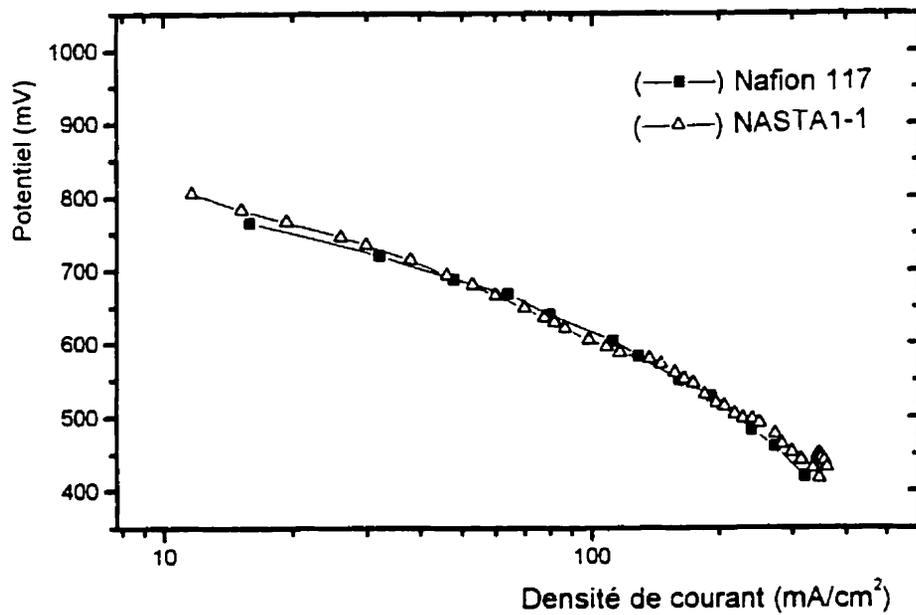


Figure 3.58 Courbes de polarisation d'une membrane Nafion 117 à 65°C et à $P_{H_2}/P_{O_2} = 3/5$ et d'une membrane NASTA1-1 à 50°C et à $P_{H_2}/P_{O_2} = 3/3$

Nafion[®] 117 est utilisé comme une membrane dans la pile. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus dans la littérature. Par contre, pour des piles à base de membranes élaborées avec le STA, la densité de courant d'échange augmente avec la température. En plus les valeurs des courants d'échange des piles à base de membranes élaborées par l'AST sont plus élevées que celles à base du Nafion[®] seul. Ceci est attribué à une amélioration des propriétés intrinsèques des membranes (augmentation de leur capacité d'adsorption de l'eau). Ce qui permet d'abaisser la température de fonctionnement de la pile de 15°C. le même résultat a été obtenu en comparant une membrane Nafion[®] 117, à 80°C et à P_{H_2}/P_{O_2} égal à 3/5 avec une membrane NASTA1 à 65°C et à P_{H_2}/P_{O_2} égal à 3/5.

XI5 CONCLUSION SUR LES PARAGRAPHES PRÉCÉDENTS

Les résultats obtenus lors de l'étude des performances des membranes utilisées dans une pile à combustible H₂/O₂ dans un banc d'essai GT-60 nous permettent de conclure que :

* Les nouvelles membranes synthétisées à base de Nafion[®] et d'hétéropolyacides avec ou sans thiophène possèdent des performances supérieures à celles de la membrane Nafion[®] 117.

* Les mêmes performances obtenues avec une pile utilisant une membrane Nafion[®] 117 à une température T sont identiques à celles obtenues avec une pile utilisant une membrane NASTATH1 à une température T-15°C. Cette diminution de 15°C de la

température de fonctionnement de la pile grâce à l'utilisation du NASTATHI à la place du Nafion[®] est très importante car elle réduit les risques de déshydratation de la membrane en cours de fonctionnement.

* La quantité d'acide silicotungstique additionnée aux solutions Nafion[®] lors de la synthèse des membranes ne doit pas dépasser 3.6%. Pour des quantités utilisées de STA supérieures à cette valeur, la performance des piles à base de ces membranes restent meilleures que celles de la membrane Nafion[®] 117, mais, elles restent moins importantes que celles des piles utilisant les membranes qui ont été synthétisées avec moins de 3.6%.

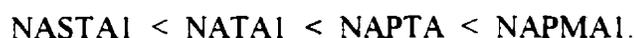
* Les caractéristiques courant-tension des piles fabriquées avec plusieurs types de membranes montrent que les performances des piles sont identiques lorsqu'on passe des pressions 3/3 à 3/5.

* Ces résultats montrent que l'influence des hétéropolyacides sur les propriétés des membranes (taux d'hydratation, conductivité, ...) se traduit par une amélioration des caractéristiques des piles utilisant ces membranes par rapport à celles des piles utilisant le Nafion[®] 117 seul.

CONCLUSION

De nouvelles membranes échangeuses de cations à base de Nafion[®] et de différents hétéropolyacides ont été élaborées. Deux méthodes simples et peu coûteuses ont été mises au point pour la synthèse de ces membranes avec des épaisseurs variant entre 40 µm et 500 µm. La première méthode consiste à mélanger les différents constituants, et à faire évaporer progressivement les solvants. Cette évaporation est suivie d'un séchage et d'une cuisson pour permettre au polymère d'avoir de bonnes propriétés mécaniques. Cette méthode de synthèse est très simple et moins coûteuse que la méthode de synthèse traditionnelle de Dupont. Les membranes résultantes possèdent de meilleures performances comparées à celles de la membrane Nafion[®] 117 utilisée comme référence dans ce travail. La deuxième méthode consiste à former un gel à partir des constituants de départ. Le laminage du gel permet d'obtenir des films minces. Le séchage et la cuisson de ce film conduisent à des membranes avec les propriétés mécaniques recherchées.

L'étude de l'hydratation des membranes dans l'eau bouillante a montré que l'addition d'Hétéropolyacides aux solutions Nafion[®] 5% conduit à des membranes ayant des capacités d'absorption d'eau beaucoup plus élevées que celles de la membrane Nafion[®] 117. Cette capacité d'absorption varie en fonction de la nature de l'hétéropolyacide contenu dans la membrane dans le sens croissant suivant :



Où NASTA1, NATA1, NAPTA1 et NAPMA1 sont respectivement les membranes élaborées à base d'acide silicotungstique, d'acide tungstique, d'acide phosphotungstique et d'acide phosphomolybdique.

L'étude des conductivités ioniques et des conductances des différentes membranes élaborées montre que l'addition d'acide phosphotungstique ou d'acide tungstique aux solutions Nafion[®] pendant la synthèse des membranes n'améliorent pas leurs propriétés ioniques (dans le domaine de concentrations que nous avons étudié). Cependant, l'addition de l'acide silicotungstique améliore de manière intéressante les propriétés ioniques des membranes. Ainsi, les membranes à base de Nafion[®] et d'acide silicotungstique d'épaisseur 100 μm et 420 μm ont des conductances 3 à 3.5 fois plus élevées que celles des membranes Nafion[®] 117 dans H_2SO_4 1M. Celles à base de Nafion[®], d'acide silicotungstique et de thiophène d'épaisseur 120 μm et 280 μm sont 5 à 7.5 fois plus élevées que celle de la membrane Nafion[®] 117 d'épaisseur 180 μm dans le même milieu. D'autre part, les conductivités ioniques et conductances de ces membranes dans des solutions NaCl de concentrations variables sont plus élevées que celles des membranes Nafion[®] 117. Ceci nous permet de conclure que l'amélioration des conductivités ioniques et des conductances des membranes n'est pas reliée à leur épaisseur mais à une modification de leur propriété chimique par les hétéropolyacides. Cette modification pourrait engendrer une augmentation des sites protoniques due à l'effet des hétéropolyacides.

Les propriétés d'échanges ioniques des membranes ont été étudiées dans différentes solutions salines. Les résultats obtenus ont montré que les membranes à base

de Nafion^x et d'hétéropolyacides (STA, PTA et PMA) ainsi que celles des membranes synthétisées à partir d'un gel ont des nombres de sites actifs beaucoup plus élevés que celles de la membrane Nafion^x 117. De plus, le calcul du potentiel de concentration montre que la membrane NASATH1 est permselective dans des électrolytes de concentrations inférieures ou égale à 2M.

Les tests de traction effectués sur les membranes synthétisées ont montré que la contrainte à la rupture d'une membrane à base de Nafion^x et d'acide silicotungstique est de l'ordre de grandeur de la membrane Nafion^x 117. L'addition d'acide silicotungstique ne fragilise pas les membranes, et par conséquent, l'amélioration remarquable des conductivités des membranes élaborées en présence d'hétéropolyacides n'affecte pas leur tenue mécanique. L'analyse DSC et ATG a montré que l'addition d'acide silicotungstique permet d'obtenir un gain de stabilité thermique de 40°C pendant la décomposition des membranes.

La caractérisation des membranes par spectroscopie aux rayons X (XPS) a montré que l'acide silicotungstique est accroché à la matrice du Nafion^x par une liaison W-C. Cette analyse a permis également de déterminer que le pourcentage maximum d'acide silicotungstique que peut contenir des membranes ne doit pas dépasser 3.6%. Au-delà de cette valeur, l'excès d'acide silicotungstique reste concentré en surface et peut se dissoudre en solution. De plus, la caractérisation des membranes NASTATH1 par diffraction aux rayons-X a montré l'existence d'acide silicotungstique sous sa forme cristalline initiale dans la matrice du Nafion^x

Les performances des membranes synthétisées NASTA1 et NASTATH1 ont été étudiées dans une pile à combustible H_2/O_2 en utilisant un banc d'essai GT-60 à différentes températures et différents rapports de pressions P_{H_2}/P_{O_2} . Les résultats obtenus montrent que ces membranes possèdent des performances supérieures à celles de la membrane Nafion[®] 117. Et que les mêmes performances obtenues avec une pile utilisant une membrane Nafion[®] 117 à une température T sont identiques à celles obtenues avec une pile utilisant une membrane NASTATH1 à une température (T-15°C). Ceci permet ainsi de diminuer de 15°C la température de fonctionnement ainsi que les risques de déshydratation de la membrane en cours de fonctionnement lorsqu'on utilise une membrane NASTA1 ou NASTATH1 à la place de la membrane Nafion[®] 117.

En résumé, au cours de ce travail, nous avons pu élaborer de nouvelles membranes échangeuses de cations par un moyen simple rapide et peu coûteux comparé aux membranes Nafion[®] 117 (de l'ordre de 10 \$/pied² pour une membrane de 100 µm d'épaisseur et de 5\$/ pied² pour une membrane de 50 µm d'épaisseur alors que celui de la membrane Nafion[®] 117 commercialisée est de 70\$/ pied²). La caractérisation de ces membranes nous permet de dire que la présence d'hétéropolyacides améliorent les propriétés de ces membranes. Nous avons étudié plus en détail les membranes utilisant l'acide silicotungstique et nous avons pu conclure que son introduction dans la membrane est responsable de l'amélioration des propriétés de conductivités ioniques, de conductances, d'échange ionique, de la capacité d'absorption d'eau par les membranes ainsi que des performances des membranes dans des piles à combustible H_2/O_2 .

RECOMMANDATIONS

Pour poursuivre ce travail, les recommandations suivantes méritent d'être considérées :

- 1- Élaborer de manière précise le coût économique lié à l'élaboration industrielle de telles membranes et le comparer à celui du Nafion^x 117.
- 2- Déterminer la composition chimique des membranes à base de Nafion^x et de d'acide silicotungstique (STA) avec la résonance magnétique du fluor (RMN) afin de déterminer le type de liaisons chimiques du STA avec le Nafion^x et la nature des espèces chimiques qui y sont impliquées.
- 3- Étudier systématiquement l'effet de la concentration du STA sur les propriétés physico-chimiques des membranes et de leurs conductivités ioniques
- 4- Déterminer le rôle exact des hétéropolyacides sur l'amélioration des propriétés des membranes.
- 5- Étudier les performances des membranes à base de Nafion^x et d'autres hétéropolyacides tel que l'acide phosphotungstique, l'acide phosphomolybdique dans une pile à combustible H₂/O₂ et comparer leur performances à celles des membranes Nafion^x et des membranes NASTAI et NASTATH1.

RÉFÉRENCES

- [1] D'ATTELIO, G.F. (1944). U.S. patent, 2,366,007.
- [2] D'ATTELIO, G.F. (1944). U.S. patent, 2,366,008.
- [3] GRUBB, W.T. (1959). J.Electrochem.Soc., 106, 275.
- [4] GRUBB, W.T. (1959). U.S.patent, 2,913, 511.
- [5] BLACKMER, R.H. (1962). U.S. patent, 3, 061,658 .
- [6] WOLFE, W.R. (1968). U.K. Patent, 1, 184,321.
- [7] NIEDRACH, L.W. (1967). U.S. patent, 3, 297, 484.
- [8] NUTTAL, L.T. et BROWN, W.A. (1971). Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis System, SAE/ASME/AIAA Conference, Los Angeles.
- [9] TITTERINGTON, W.A. et AUSTIN, J.F. (1974). Ext. Abst., ECS Fall Meeting, New York, 576.
- [10] GRUBB, W.T. (1959). U.S. Patent, 2,913,511 .
- [11] BLACKMER, R.H. (1962).U.S. Patent, 061, 658 .
- [12] STECK, A.E. (1995). New materials for fuel cell Systems I. O.Savadogo, P.R Roberge and T.N.Veziroglu, Eds., Éditions de l'École Polytechnique de Montréal, 74.
- [13] BADIR, F. et GOMEZ, (1996). Int. J.hydrogen energy., 21, 891.
- [14] SAVADOGO, O., (1998). J. New Mat. Electrochem.. Systems, 1, 47.
- [15] GOTTFESFEL, S., RAISTRICK, I.D., SRINIVASAN, S., SRINGER, T.E. TICIANELLI, E. DEROUIN, C.R. BEER, P. J.G. et SHERMAN, R.J.

- (1988). Abstracts of the fuel Cell Seminar, Long Beach, CA, October, 206.
- [16] PRATER, K. (1990). J.power Sources, 29, 239.
- [17] MASSON, J., MOLINA, R. ROTH, E. GAUSSENS, G. et LEMAIRE, F. (1980). Proc.3rd Whcc, Tokyo, 199.
- [18] YEO.R.S., CHAN, F. et LEE, J. (1981) J.Membrane Sci., 9, 273.
- [19] SCHERRER, G.G., MONOOSE, T. et TOMILE.K. (1988) J.Electrochem. Soc., 12, 3071.
- [20] EISMAN, G.A. (1987). Fuel Cell Technology and Applications, International Seminar, The Netherlands, 26,287.
- [21] G.A.EZZEL, G.A., CARL, W.P.et MOD, W.A., (1982). U.S. Patent, 4, 358, 412.
- [22] CONNOLLY, D.J., et GRECHMAN, W.F. (1966). U.S. Patent, 3,282,875 .
- [23] WATKINS, D.S. (1988). Abstracts 33rd Int.Power Sources Symp. The Electrochemical society, Pennington, NJ, 782.
- [24] SRINIVASAN, S. (1988). Program and Abstracts of Fuel Cell Seminar, Long Beach, CA, 324.
- [25] SMARZ, G.A., LACONTI, A.B. NUTTAL, L.J. (1985) 7th "Battery and Electrochemical Contractors" Conference, Crystal City 337.
- [26] WATKINS, D., DIRKS, K. EPP., D. et HARKENERS, A. (1986) 32nd Int.Power sources Symposium, ECS Publications, 590.

- [27] WATKINS, D., DIRKS, K. et EPP., D. (1988). 33nd Int.Power sources Symposium, ECS Publications, Cherry Hill, 1.
- [28] SRINIVAZAN, S., TICIANELLI, E.A., DEROUIN, C.R. et REDONDO, A., (1988). J.Power Sources, 22, 359.
- [29] TICIANELLI, E.A., DEROUIN, C.R. PAIK, W.P. et, SRINIVAZAN, S. (1988). ECS Spring Meeting, Atlanta, 2.
- [30] PAIK, W.P., TICIANELLI, E.A. SPRINGER, T.E. et SRINIVAZAN, S. (1988)., ECS Spring Meeting, Atlanta, 506.
- [31] STUCKI, S. et MULLER, R. (1980). 3rd WHEC, Tokyo, 4, 1799.
- [32] NAGEL, H., et STUCKI, S. (1982). U.S. patent, 4, 326, 930.
- [33] OBERLIN, R. et FISHER, M. (1986). Proceed. 6th WHEC, Vienne. 1333.
- [34] OHTA, T. et ABE, I. (1984). Proceed. 5th WHEC, Toronto, 1 47.
- [35] H.TAKENAKA, H., TORIKAI, E., KAWAMI, Y. et WAKABAYASHI, N. (1982). Int.J.Hydrogen Energy, 5, 397.
- [36] CAMPBELL, B.C. (1977). U.S. Patent, 4, 056, 452.
- [37] CAMPBELL, B.C. (1977). U.S. Patent, 4, 057, 479.
- [38] SRINIVAZAN, N. (1988) Orogram and abstracts of Fuel Cell Seminar. Long Beach, CA, 324.
- [39] WATKINS, D.S. (1993) Fuel Cell Systems, Eds.. BLOMEN, L.J.M.J et MUGERWA, M.N. Plenum Press, 493.

- [40] STECK, A.E. et STONE.C. (1997). New materials for fuel cell System II. O.Savadogo, P.R Roberge and T.N.Veziroglu, Eds., Éditions de l'École Polytechnique de Montréal, 792.
- [41] TAKASHI, M., KOZUO, T. HIROYUKI, H. HIROSHI, M. et HIROHO. K. (1986).U.S. Patent, .4, 605, 685.
- [42] SCOTT, S., EHENBERG, S.G. SEPICO, J.M. SHEICH-ALI, B.M. TANGREDI, T.N.ZADOR, E. et WNEK, G.E. (1997). New materials for fuel cell System II. O.Savadogo, P.R Roberge and T.N.Veziroglu, Eds., Éditions de l'École Polytechnique de Montréal, 828 .
- [43] WNEK, G.E., RIDER, J.N. SEPICO, J.M. EINSET, A.G. EHENBERG et RABOIN. (1995). First Int'l Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells, Electrochemical Society Proc, 95, 247.
- [44] EHENBERG., S.G. SEPICO, WNEK, G.E. et RIDER, J.N. (1995). U.S. Patent, 5, 468, 574.
- [45] FAURE,S., CORNET, N. GEBEL, G. , MERCIER, R. PINERI, M. et SILLION, B. New materials for fuel cell System II. O.Savadogo, P.R Roberge and T.N.Veziroglu, Eds., Éditions de l'École Polytechnique de Montréal, 818.
- [46] FAURE,S., MERCIER, R. ADBERT, P. PINERI, M. et SILLION, B. (1996). french patent, 96 05707.
- [47] BILLEMAYER,F.W. (1994). Textbook of polymer Science, 3rd ed. , Chap. 2, Wiley, N.Y.

- [48] WAINRIGHT, J.S., WANG, J.T. WENG, R.F. et LITT, M. (1994). J. Electrochem. Soc., 142 (7), L21.
- [49] PROBER, B. (1953). U. S. Patent, 2,651,627.
- [50] HODGON, R.B., ENOS, J.F. et AEIKEN, E.F. (1967). U.S. Patent 3,341,366.
- [51] WEI, J., STONE, C. et STECK, E.A., (1995). U.S. Patent, 5,422,411.
- [52] ADMAS, A., et HOLMES, E. (1935). J. Soc. Chem. Ind., 54, IT.
- [53] ADMAS, A., et HOLMES, E. (1936). Brit. Patent ,450,308.
- [54] D'ALIO, G. (1944). U.S. Patent 2,366,007 et ABRAHAMSON, I.M. (1956). Ind. Eng. Chem. 48, 1469. 1956).
- [56] HODGON, B. (1968). J. Polymer Sc., 6, 171.
- [57] RUSSEL, J.H. (1965). in "Proc. 19th Ann. Power Source Conf. ", p.35. P.S.C. Publications Committee, Red Bank, NJ.
- [58] PROBER, M. (1952). J. Am. Chem. Soc., 75, 968
- [59] HODGON, R.B. (1967). U.S. Patent ,3,341,366
- [60] NIKITINA, T.S. (1990). Russian Chemical Reviews, 59, 995 .
- [61] SOGOLVA, T.I., SAPOZHNIKOVA, I.N. ALEXANDROVA, YU et PRAVEDNIKOV, A.N. (1975). Vy. sokomol. Soyed., A17, No2,242 .
- [62] HAY, A.S. (1969). U.S. Patent. 3,432,466 .
- [63] HODGON, R.B. et HAY, A.S., (1970) U.S. Patent. 3,528,858 .
- [64] NOTLE, R., LEDJEFF, K. BAUER, M. MULHAFUT, R., (1993). J. Membrane Sci., 83, 211 .

- [65] NOTLE, R., LEDJEFF, K. BAUER, M. MULHAFUT, R., (1993). BHR Group Conf. Ser. Publ. 3,381.
- [66] HELMER-METZMAN, F., OSAN, F. SCHNELLER, A. RITTER, H. LEDJEFF, K. NOTLE, R. ET THORWITH, R. (1993). European Patent, 574 791 A2.
- [67] XIAO, X., et ISRAEL CABASSO, J. (1993). J.polym.Mat.Sci., 68.
- [68] GAUTHIER-LUNEAU, I. DENOYELLE, A. et POISIGNON, C. (1992). Electrochemica acta., 37, 1615.
- [69] MOMOSE, T., YOSHIOKA, H. SHIGAKI, I. et OKAMOTO, J. (1989). J.appl.Polym.Sci., 37, 2817.
- [70] RAINPORO PRODUCT and DATA. RAI Research Corporation, Long Island, New York.
- [71] GUZMAN -GARCIA, G. PINTAURO, N. VERBRUGGE, M.W. et SCHENEIDER, E.W. (1992). J.Appl.Polym. Sci., 22,204 (1992).
- [72] SHERRER, G., BUCHI, F.N. et GUPTA, B, (1993). Polym.Mater. Sci. Eng., 68, 114 9.
- [73] GUPTA, B., BUCHI, F.N SHERRER, G, J. (1994). Polym. Sci., 32, 1931.
- [74] GROT, W. , (1978).Chem. Ing. Tech., 50, 299.
- [75] TANT, M.R. DARST, K.P. LEE, K.D. et MARTIN, C.W. Multiphase Polymers: Blends and Ionomers., Chap.15, UTACKI, L.A. et WEISS, R.A. (1989)., eds., ACS symposium Series No. 395, washington, D.C.

- [76] EISMAN, G.A., (1987). Fuell Cell Technology and applications, International Seminar, P.287, The Netherlands.
- [77] CONNOLY, D.J. et GRESHAM, W.F. (1966). U.S.Patent 3,282,875 .
- [78] EZZEL, B.R., CARL, W.P. et MOD, W.A. (1982). U.S.Patent 4,358,412.
- [79] SAVADOGO, J., (1992). Electrochem. Soc., 139, 1082 (1992).
- [80] SAVADOGO, O., et BARTOLLUCCI, G. (1992). Inter. J.Hydrogen Energy, 17,109.
- [81] SAVADOGO, O., (1992). Electrochemica Acta., 37, 1457.
- [82] SAVADOGO, O., et MANDAL, K.C. (1992). Mater. Chem. Phys., 31, 301.
- [83] SAVADOGO, O., et MANDAL., K.C. (1992). Solar Energy Mater Solar Cells, 26,117.
- [84] SAVADOGO, O., et MANDAL., K.C. (1992). Electron. Lett., 28, 1682.
- [85] SAVADOGO, O., et MANDAL., (1993). Appl. Phys. Lett., 63,12.
- [86] SAVADOGO, O., et MANDAL., (1994). J. Appl. Phys., 27,1070.
- [87] SAVADOGO, O., et ESSALIK, A., (1994). Appl. Phys. Lett U.S.Patent 5,298,343.
- [88] ESSALIK, A., et SAVADOGO, O., A., (1994). J. Electrochem, Soc., 141, L92.
- [89] ESSALIK, A., et SAVADOGO, O., A., (1994). J. Electrochem, Soc., 142, 1368.

- [90] SAVADOGO, O., (1995). New materials for fuel cell Systems II
O.Savadogo, P.R. Roberge and T.N.Veziroglu, p.544, Eds., Éditions de
l'École Polytechnique de Montréal, Montréal, Canada.
- [91] SAVADOGO., et BECK, P., J Electrochem.Soc.,
- [92] NAKAMURA, O., KODAMA, T. OGINO, I. MIYAKE, Y. (1977).
U.S.Patent. 4.024.036.
- [93] TAZI. B., et O. SAVADOGO. 1997. New materials for fuel cell System
II. 864. O.Savadogo, P.R. Roberge and T.N.Veziroglu, p.544. Eds.,
Éditions de l'École Polytechnique de Montréal, Montréal, Canada.
- [94] TAZI. B., et O. SAVADOGO. J.New Mat.Electrochem.Systems.
(envoyée).
- [95] ZHONGMAO, Gu. Membranes handbook, Electrostatic Pseudo Liquid
Membranes., 868.
- [96] SURDIPTO, M., KAMAMESHK. Membranes Handbook, Hollow Fiber
Contaitained Liquid Membranes. 765.
- [97] VERRE, R., Filtra., 84, 150-160.
- [98] MARZE, D., CALZIA, J. Membranes d'ultrafiltration F.44, 1er congrès
mondial de la filtration.
- [99] BENNAZER, M., ROULEAU, D. MAYER, R. TARODODE LA
FUENTE, B. et GILLOT, J . (1982). J of the Society of Dairy Technol.,
35, 2.

- [100] POIRIER, D., MIGNOC, J.M. BOUDRIN, P. NENNASAR, M. TARODO DE LA FUENTE, B. et GILLOT, G. Filtra, **84**, 212-227.
- [101] WALSH, A., (1983). Desalination, **46**, 303-312.
- [102] HARJANTO, F. (1983). Préparation et Caractérisation d'une nouvelle membrane asymétrique à propriétés anticoagulante, Thèse de l'université de Montpellier, France.
- [103] MENDJEL, H., (1984). Synthèse et Caractérisation d'une nouvelle membrane asymétrique à propriétés hémocompatible, Thèse de l'université Montpellier, France.
- [104] MARZE, J., GALZIA, J. Membranes d'ultrafiltration..
- [105] KAMALESHK, S., DOUGLAS, R. (1988). New Membrane Materials and Processes for separation. **84**, 41.
- [106] EEINRICH, S., (1993). Membranes Handbook, Ion Exchange Membranes, 230.
- [107] EEINRICH, S., (1993). Membranes Handbook, Ion Exchange Membranes, 234.
- [108] EISENBERG, A. et YEAGER, H.L., 1982. Perfluorinated Ionomer Membranes, ACS Symposium Series 180, ACS, Washington, DC.
- [109] PINERI, M. et EISENBERG, A. 1987. (eds.), Structure and Properties of Ionomers, NATO ASI Series 198, Reidel Publishing Co., Dordrecht, Holland.

- [110] NUTTAL, L. (1979). 1st World Hydrogen Energy Conference (WHEC), Miami Beach, Florida 6B-21.
- [111] NUTTAL, L. et Titterington . (1976) Revue Générale d'électricité., 85, 6 542.
- [112] RUSSEL, J.H., (1978), , ECS 153rd Meet., Abs.no 479 , Seattle.
- [113] L.Nuttal and J.H.Russel, Proceed. 2nd WHEC, Zurich (1978) 391.
- [114] L.Nuttal and J.H.Russel, Int.J.Hydrogen Energy, 5(1980) 75.
- [115] PETERS, E.J. PULVER, D.R.et PRICE, E.H. (1977). ECS Fall Meeting., Abs.n°443Atlanta .
- [116] GROT, W. (1978). Chem. Ing. Tech., 50 299.
- [117] KIPLING, D. (1982) Perfluorinated Ionomer Membranes, ACS Symp. Series 180, A.Eisenberg and H.L. Year eds., 475.
- [118] WILL, F.G. (1979). J.Electrochem. Soc., 136.
- [119] EZZEL, B.R., CARL, W.P. MOD, W.A. (1982). Dow Chemical Compagny, U.S.Patent 4,330,654 .
- [120] EZZEL, B.R., CARL, W.P. MOD, W.A. (1983). Dow Chemical Compagny, U.S.Patent n°4,417,969 (1983).
- [121] EZZEL, B.R., CARL, W.P. MOD, W.A. (1983) Aiche Symposium series, 82, 45-248.
- [122] GEORGE, J.H.B., et COURANT, R.A. (1967) J.Phys.Chem., 71, 246.
- [123] SUBRAHMANYAN, V., et LAKSHMINARA, N. (1968) J.Phys.Chem.,72.

- [124] BERZING, T. (1977). ECS Fall Meeting, Abst. 437, 1137atlanta .
- [125] YEO, S.C., et EISENBERG, Eisenberg, A. (1977).J.Appl. Polymer. Sci., 21. 875.
- [126] GIERKE, T.D., (1977). ESC Fall Meeting, Atlanta, 438.
- [127] DUPLESSIS, R., ESCOUBE, M. RODMACQ, B. VOLINO, F. ROCHHE, E. M.Escoubes, EISENBERG, A. et PINERI, (1980). Water in Polymers, ACS, Symposium series, Americal Chemical Society, 28, 127.
- [128] RODMAQ, B., COEY, O.M. ESCOUBES, M. ROCHE. E. DUPLESSIS, R. PINERI, M. Pineri. (1980). Water in Polymers, ACS, Symposium series. Americal Chemical Society, 29, 127 (1980).
- [129] YEO, R.S. (1983). J. Electrochemical Soc., 130. 533.
- [130] HSU, W.Y., GIERKE, T.D. (1983). J.Memb Sci., 13, 307.
- [131] RODMAQ, B., COEY, O.M., PINERI, M. Perfluorinated Ionomer Membranes, Chapitre 9.
- [132] EINSEINBERG, A., YEAR, H.L., (1982). ASC, Symposium serie. American. Chem. Soc.
- [133] D'ALLESSANDRO, S., (1984). J.Membrane. Sci., 17, 63.
- [134] GEORGE, H.B., COURANT, R.A. (1976). J.Phys. Chem., 71, 246.
- [135] POURCELLEY, G., OIKOMO, A.GAVACH, C. HURWITZ, H.D. (1990). J.Electroanal. Chem., 287, 43.

- [136] G.PAMBOUTZOGLOU., (1989). contribution à l'étude du transport ionique dans les membranes ionomers perfluorosulfonique, Thèse de l'universié de Montpellier. France.
- [137] STONE, Y., EKDUNGE . SIMONSSON, D. (1996). *J. Electrochem. Soc.*, 143, 4, (1254-1259).
- [138] VERBRUGGE, M.W.HILL, R.F. J. (1990). *J. Electrochem. Soc.*, 137, 3770.
- [139] HINATSU, J. MIZUHATA, M. et TAKANATA,H. (1994).*J. Electrochem. Soc.*, 141, 1493.
- [140] UOSAKI, K. OKAZAKIKITA, K.O. (1990). *J. Electroanal. Chem.*, 287, 163-169.
- [141] BOYLE, N.G., COEY, J.M.D. MCBRIETY, V.J. (1982). *Chem. Phys. Lett.*, 86, 16.
- [142] SAMMS, S.R., WASMUS, S. et SAVINELL, R.F. Thermal stability of Nafion[®] in simulated Fuel Cell Environments., Document sur internet : <http://sam.cwru.edu/Research/>.
- [143] SUROWIEEC J., et BOGOCZEK, R. J. (1988). *Therm. Anal.*, 33, 1097.
- [144] WILKIE, C.A., THOMSON, J.R. et MITTLEMAN, (1991). *J.Appl.Sc.*, 42, 901.
- [145] VEGA, A.J. HARMER, M.A. et FAENETH, W.E.Faeneth, Documentation Scientifique de Dupont.

- [146] BECK, P. Document de maitrise de l'ECOLE POLYTECHNIQUE DE MONTREAL, 1997.
- [147] SAIKI, T., KAWAMI, Y. TAKENAKA, H. et TORIKAI, E. (1992) J. Electrochem. Soc., 137 3777.
- [148] FAN, T.O. (1978). Approche Physico-Chimique des propriétés des membranes Basales, Thèse de Doctorat d'état, Paris.
- [149] PLEIJEIILH., Z. (1910). Phys.Chem., 1.
- [150] JOHNSON, K.R. (1910). Phys.Chem, 14, 995.
- [151] SCHLOGL. R., (1954). Phys. Chem., 1, 305.
- [152] HARRIS, E.J. (1960). Transport and Accumulation in Biological Systems, new York.
- [153] HUGHES, E.A.M., (1961). Physical Chemistry, Pergamon, Oxford, 1106
- [154] THEORELL, T. (1953). Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 3, 282,
- [155] THEORELL, T. (1953). Natl. Acad. Sci, U.S.A. 21, 152.
- [156] THEORELL, T. (1951). J.Electrochem., Soc., 55, 460..
- [157] MEYER, K.H. et SIERVERS, J. (1936). Electrochemica. acta,18, 649, 665, 987.
- [158] THEORELL, T., (1953). Prog. Biophys. Chem, 3, 305.
- [159] Z.OGUMI., INABA, M., OHASHI, S. UCHIDA, M. et TAKEHARA, Z. (1988). Electrochim.Acta, 3, 365.
- [160] STUCKI, S., THEIS, G. KOTZ, R. DEVANTAY, H. et CHRISTEN, H.J. (1985). J.Electrochem. Soc., 132, 367.

- [161] COOK, RL , MAC-DUFF, R.C. et SAMMELS AF. (1988). J.Electrochem.Soc., 6, 1470.
- [162] LACONTI, A.B. et FRAGALA, A.R.Fragala. (1977). U.S. Patent 4,039,409 .
- [162] MAEDA, M., KITAGUSHI, Y. IKEDA, S. et ITO, K.Ito. (1987). J.Electroanal. Chem., 238, 247.
- [162] R.L.Cook, R.C.MacDuff and A.F.Sammells, J.Electrochem.Soc., 132, 367 (1985).
- [162] DEWULF, DW. Et BARD. (1988).Catal. Lett., 1, 73.
- [163] RIEKE, P.C. et VANDERBORGH, N.E. (1987). J.Electrochem.Soc., 134, 1099.
- [164] TICIANELLI, E.A., DEROUTIN, C.R. REDONDO, A. et SRINIVASAN J.Electrochem.Soc., 135, 2209.
- [165] PAIK, W., SPRINGER, T.E. et SRINIVASAN,S. (1989). J.Electrochem.Soc.,136, 644.
- [166] TICIANELLI, E.A., DEROUTIN, C.R. et SRINIVASAN, S. (1988). J.Electroanal. Chem., 251, 275 .
- [167] S.Srinivazan, E.A.Ticianelli, C.R.Derouin and A.redondo, J.Power Sources. 22 359 (1988).
- [168] SRINIVASAN, S. (1989). J.Electrochem.Soc., 136, 41C
- [169] APPELBEY, S.J. et YEAR, (1986). E.B. Energy., 11, 137 .

- [170] KITA, H., FUJIKAWA, K et NAKAJIMA, H. (1984). Electrochim Acta., 29, 1721.
- [171] KATAYAMA-ARMATA, A. et NAKAJIMA, H. (1983). J.Electrochem.Soc., 28, 777.
- [172] WANG, J., NAKAJIMA, H. et KITA, H. (1988). J.Electroanal. Chem., 250, 213.
- [173] NAKAJIMA, H. et KITA, H. (1988). Electrochim. Acta, 33, 521.
- [174] ENEA, O. (1988). J.Electroanal. Chem., 235, 393.
- [175] ARMATA, A. et OHNISHI, R. (1984). J.Electroanal. Chem., 162, 153.
- [176] KATAYAMA-ARMATA, A. et OHNISHI, R. (1983). J. Am. Chem. Soc., 105, 658.
- [177] NAKAJIMA, H. et KITA, H. (1988). Electrochim. Acta., 33, 521.
- [178] OTSUKA, K. et YAMANAKA, Z. (1986). Appl. Catal., 26, 401.
- [179] RAOULT, E. SARRASIN, J. et TELLEC, A. (1985). J.Appl. electrochem., 15, 85.
- [180] RAOULT, E., SARRASIN, J. et TELLEC, A. Tellec. (1984). J.Appl. electrochem., 14, 639.
- [181] OGUMI, Z., INABA, M., UCHIDA, S., OHASHI, M., UCHIDA, et TAKEHARA, Z. (1983). Electrochim. Acta., 33, 365.
- [182] LACONTI, A.B., FRAGALA, A.R. et BOYACK, J. (1977). Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage.

- J.D.E.McIntyre, S.Srinivasan and F.G.Will Editors, P.V.77-6. 354-374, The Electrochemical Society Softbound Proceedings series, Princeton, NJ.
- [183] TICIANELLI, E.A., DEROUTIN, C.R. et SRINIVASAN.S. (1988). J. Electroanal. Chem., 251. 275-295.
- [184] TICIANELLI, E.A., DEROUTIN, C.R. PAIK, W.K. et SRINIVASAN. S. Abs. n°2 p2-3, E.C.S. Spring Meeting, atlanta, Georgia.
- [185] TICIANELLI, E.A., DEROUTIN, C.R REDONDO, A. et SRINIVASAN, S. TICIANELLI, E.A., DEROUTIN, C.R J.Electrochem. Soc., 135, 2209.
- [186] SRINIVASAN S., DEROUTIN, C.R. et GOTTESFELD, S. (1988). 324-327, Fuel Cell seminar Long Beach CA.
- [187] PATHASARATHY,A., MARTIN,C.R. et SRINIVASAN, S TICIANELLI, E.A., DEROUTIN, C.R J.Electrochem. Soc. 138, 916 (1988).
- [188] PAIK, W. SRINGER, T.E. et SRINIVASAN, S. (1989) J.Electrochem.Soc. 136, 644.
- [189] WINDAWI,H.. et HO, F.F.L. (1983), Applied electron Spectroscopy for Chemical Analysis (1983).
- [190] WAGNER, C.D., RIGGS, W.M. DAVIS, L.E. MOULDER, J.F. et MUILENBERG, G.E. (1979) Handbook of X-Ray Photoelectron spectroscopy.
- [191] WAGNER, C.D., GALE, L.H. RAYMOND et R.H.Raymond, (1979). Two Dimentional Chemical State Plots, Anal Chem, 51, 466-482.

- [192] WAGNER, C.D. PASSOJA, D.E. HELLERY, H.F. KINISKY, T.G. ASIX, H., JANSEN et W.T. TAYLOR, J.A. (1982) AUGER and XPS of Al-O and Si-O compounds, J.Vac.Sci.Technol., 21, 933-944.
- [193] WAGNER, C.D. (1977). Combined use of Auger and Photoelectron Lines, J.Electron Spect. 10, 305-315.
- [194] C.D.Wagner, D.A.Zatko, R.H.Raymond, Use of the Oxygen KLL. Auger Lines, Anal. Chem., (1980) 52, 1445-1451.
- [195] ROUSSAC, F. (1992). Analyse Chimique, 142.
- [196] Documentation Scientifique de Perkin-Elmer sur F.T.I.R.
- [197] DAVIS, D., ELINGS, V.B. (1991). J.VAC, Sci Technol., (1991). B9, 431.
- [198] UCHIYAMA, T. et TSUKADA, M. (1994). J. Vac. Sci. Technol., B 12(3), 2205 .
- [199] S.J.Park, J.Sook Ha, J.Rae Ro, J.Ki Sim, El Hang Lee, I,Cheol Jeon, J.Vac. Sci. Technol. B 12 (3), 1623 (1994).
- [200] MATE, C.M., MCCLELLELAND, G.M. ERLANDSSON, R. et CHIANG. S. (1987). Phys.Rev.Lett. 59, 1942.
- [201] DUCKER, W.A., T.J. et SENDEN. Et R.M.PASHELEY. (1991). Nature 353, 239 .
- [202] Doceumentation Scientifique de Topometix sur l'A.F.M.
- [203] OREN, Y., LITAN, A. (1974). J.Phys. Chem., 78,1805.
- [204] A.Steck, H.L.Yeager, Anal. Chem, 52, 1215, (1980).
- [205] D'ALLESSANDRO, S. (1984). J.Mem.Sci, 17, 63.

- [206] YEAR, H.L. et STECK, A. (1979). Anal. Chem., 51, 862.
- [207] MANOHARAN, R. et SHULKA, A.K. (1985), electrochim. Acta., 30, 205.
- [208] Doumentation scientifique Globteck.