T H E S E

présentée et soutenue publiquement

le 27 Novembre 2012

par

Zhé PENG

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Ecole supérieure nationale de Chimie de Montpellier

Discipline : Chimie et Physicochimie des Matériaux

Etude des propriétés du transport d'eau et Développement d'une nouvelle structure de polymère pour l'optimisation de la gestion de l'eau d'une PEMFC

JURY

Pr. Laurent SERVANT, rapporteur
Pr. Olivier LOTTIN, rapporteur
Dr. Félix BUCHI, examinateur
Dr. Renaud MOSDALE, examinateur
Pr. Patrice HUGUET, directeur de thèse
Dr. Arnaud MORIN, encadrant
Dr. Stefano DEABATE, co-encadrant
Dr. Gérard GEBEL, invité

Thèse préparée au
Laboratoire des Composants de Piles à combustible Et Modélisation (LCPEM)
Laboratoire d'innovation pour les Technologies des Energies nouvelles et les Nanomatériaux (LITEN)
CEA-Grenoble
Et
Institut Européen de membranes (IEM) – Montpellier

Remerciements

Pour moi, il n'existe pas de succès « solo ». Le passage jusqu'à la phase de réussite est certainement rempli de travails collectifs. Cette règle est également adaptée à ma thèse pendant laquelle j'ai eu des immenses aides de mes collègues. Sincèrement, je tiens ici à remercier toutes les personnes que j'ai côtoyées pendant cette période de trois ans qui me sont remarquables.

Tout d'abord, je remercie mes rapporteurs, Laurent Servant et Olivier Lottin, qui ont accepté d'examiner mon travail et m'ont attribué les rapports pertinents me permettant de mieux compléter le fond de cette thèse. Je remercie également Félix Büchi et Renaud Mosdale pour leur participation au jury de thèse.

Je tiens également à remercier Nicolas Bardi, Olivier Lemaire, successivement chefs de mon laboratoire d'accueil à Grenoble, et Gérald Pourcelly, chef du laboratoire à Montpellier, pour m'avoir accepté et mis à ma disposition des matériels pour un bon déroulement de la thèse, et surtout une ambiance adorable pour mon intégration facile aux laboratoires.

Ensuite, Patrice, mon directeur de thèse, merci pour tout ce que tu m'as appris sur l'aspect spectroscopique du Raman, et dans un sens plus général, sur l'attitude et la responsabilité que doit prendre un homme, pour la vie de recherche et la vie personnelle.

Arnaud, mon encadrant du CEA, merci d'abord pour toutes les connaissances que tu m'as apportées sur la membrane et la pile à combustible. Ensuite, merci pour toutes tes confiances en moi. C'est toi qui m'as donné les courages pour montrer mes résultats face à la résistance des « grands monsieur » qui n'ont pas envie d'y croire.

Stefano, mon encadrant de l'IEM, du type « saint maitre », merci pour ton rigueur et ton humeur apportés à nos discussions scientifiques et … Merci également pour tes efforts sur la correction de mes articles.

Pour l'équipe d'IEM, Anna et Yannick (Lantery), nous avons passé ensemble une période merveilleuse, au labo et ailleurs. Merci à votre accompagnement pendant mon séjour à Montpellier. J'ai trop aimé nos bavardes qui ne pouvaient pas s'arrêter pour une seconde. Philippe (Da costa et Sista), Stella, Marc, Florence et tous les autres que je n'ai pas pu citer ici, merci pour votre accueille chaleureuse qui m'a fait sentir une ambiance de la famille.

Particulièrement, je veux aussi dire grand merci aux gens de l'équipe PCI à l'INAC. Gérard, merci pour m'avoir accepté pour mes stages de master qui m'ont ouvert la porte au monde de la membrane, merci également pour tes efforts donnés à me faire participer aux manips en grand instrument. Armel, merci pour m'avoir encadré pendant mon stage du master 1 et surtout pour ce que tu m'as appris en RMN. Sandrine et Hakima, merci pour votre patience de m'expliquer le principe de SAXS et SANS.

Enfin, pout l'équipe LCPEM, je tiens mon grand merci à Anne Gaëlle, ma collègue qui partageait le bureau avec moi tout le long de ma thèse, merci de m'avoir supporté pendant trois ans. Grâce à toi, je pouvais toujours avoir une ambiant soulagée après les angoisses rencontrées pendant la thèse.

Angèle, ton dynamisme m'avait toujours impressionné et merci de m'avoir fait découvrir le vin et le fromage français. Pascal, merci pour tes aides en simulation sur mes résultats et tes conseils apportés à mes manips. Sylvie, Joël et Nicolas (Guillet), Ludo merci pour vos aides avec vos expériences « expertise ».

Les membres du « big band », Mohamed, Samir, Seng kian, Jenny, Fédrigo, merci à votre présence qui me permettait de m'interagir avec vous. Notre discussion qui couvrait toute la gamme de notre univers était énorme et impressionnant, n'est ce pas ?

La bande du H1, Juju Tard, Christelle, « ministre » Rostand, « mamie » Dominique, « braseuse de l'air » Samira, Adrien « qui dit rien », « photoshopper » Mathieu, à cause de vous, je ne peux plus m'habituer de manger tout seul à midi.

Les gens sur la table ronde du café, Galdric, Guillaume, Benoit, Denis, Aurore, Karine, Eric, Fred, Pierre André, Sylvain, Thomas, Boris, Rémy, Virginie, Yannick (Molemeret), Caroline, Sophie, Florica, José, Christine, Sander, merci pour l'ambiance dynamique que vous avez produite tous les matins.

Les dames « secrétaires », Géraldine, Kim, Aline, Charlène, merci pour m'avoir aidé à monter les différents dossiers qui me semblaient plus compliqués que la recherche.

à mes parents et ma femme, pour ce que je vous dois …

Table des matières

Introduction **1**

1 Gestion de l'eau dans PEMFC - Contexte et motivation **3**
1.1 La PEMFC . . . 5
1.1.1 Contexte et enjeux économiques et environnementaux . . . 5
1.1.2 Introduction générale de PEMFC . . . 6
1.2 L'eau dans la PEMFC . . . 7
1.2.1 L'eau dans les plaques bipolaires . . . 7
1.2.2 L'eau dans les électrodes . . . 8
1.2.3 L'eau dans la membrane . . . 9
1.3 La répartition hétérogène et la gestion de l'eau dans la PEMFC . . . 16
1.3.1 Existence de la répartition d'eau hétérogène pendant le fonctionnement . . . 17
1.3.2 Transport de l'eau dans la pile . . . 18
1.3.3 Conclusion . . . 19
1.4 Positionnement d'étude . . . 20
1.4.1 Motivation . . . 20
1.4.2 Démarches expérimentales . . . 20

2 Transport de l'eau et des protons **23**
2.1 Rétrodiffusion - le coefficient de diffusion équivalente . . . 25
2.1.1 Méthodes et résultats antérieures . . . 25
2.1.2 Introduction de la nouvelle méthode . . . 30
2.1.3 Diffusion dans les membranes . . . 34
2.1.4 Diffusion dans l'AME . . . 41
2.1.5 Conclusion . . . 42
2.2 Électroosmose - l'eau transportée par les protons . . . 43
2.2.1 Méthodes et résultats antérieures . . . 44
2.2.2 Introduction et vérification de la nouvelle méthode . . . 49
2.2.3 Effet de l'hydratation et de la température : Mécanisme de Grotthus ou Véhiculaire ? 58
2.2.4 Effets de la structure . . . 61
2.2.5 Effet de l'épaisseur : accumulation des zones bundles ou limitation à l'interface ? . 62
2.2.6 Modélisation . . . 64
2.2.7 Conclusion . . . 65
2.3 Couplage des flux de rétrodiffusion et d'électroosmose . . . 66
2.4 Transfert de l'eau et Conductivité de proton . . . 67
2.4.1 Lien entre les activités du proton et de l'eau . . . 67
2.4.2 Mécanisme du transport proton/eau et état de l'hydratation . . . 69
2.4.3 Différentes structures . . . 69
2.4.4 Différentes épaisseurs . . . 70
2.5 Conclusion . . . 71

3 Études *ex-situ* des membranes bicouches : propriétés du transport d'eau et répartition d'eau hors fonctionnement **73**
3.1 Contexte des matériaux alternatifs électrolytiques pour PEMFC . . . 75
3.2 Propriétés de transport de l'eau des membranes bicouches . . . 75
3.2.1 Préparations expérimentales . . . 75
3.2.2 Diffusion équivalente . . . 76
3.2.3 Electroosmose . . . 77
3.3 Profils d'eau *ex-situ* hors fonctionnement en pile dans le matériau polymère . . . 78

3.3.1 Attribution des bandes caractéristiques de membranes PFSA à partir de spectres Raman. Méthodologie de détermination des profils de concentration d'eau 79
3.3.2 Profils de concentration d'eau dans les membranes soumises à un gradient de concentration d'eau externe 89
3.4 Conclusion 94

4 Études *in-situ* des membranes bicouches : performances électrochimiques et répartition d'eau en fonctionnement 97
4.1 Réponse électrochimique des membranes bicouches 99
4.1.1 Introduction aux méthodes de caractérisations électrochimiques des PEMFC . . . 99
4.1.2 Conditions expérimentales 101
4.1.3 Résultats expérimentaux 102
4.1.4 Conclusion 106
4.2 La répartition *in-situ* de l'eau dans la membrane bicouche hétérogène 106
4.2.1 État de l'art de la mesure de la répartition de l'eau *in-situ* et *operando* 106
4.2.2 Configuration expérimentale 108
4.2.3 Introduction du modèle pour la simulation du fonctionnement de pile 109
4.2.4 Résultats 110
4.2.5 Conclusion 115

Conclusion générale 119

Annexes 123

Introduction

Dans le domaine des technologies alternatives de production et de conversion d'énergie à faible impact environnemental, les piles à combustible (PAC) constituent une grande opportunité scientifique et industrielle. La PAC à membrane échangeuse de proton (PEMFC) est reconnue comme l'une des candidates les plus prometteuses au remplacement du moteur thermique dans la mesure où elle n'émet pas de CO_2 en fonctionnant et où sa gamme de puissance lui permet d'étendre son domaine d'utilisation aux applications automobile, portative et stationnaire.

Dans la PEMFC, la circulation du courant électrique dans le circuit externe s'accompagne d'une migration de protons à l'intérieur de la pile, au sein de la membrane échangeuse de proton. La capacité à laisser migrer les protons, quantifiée par la conductivité protonique, est donc un des critères prioritaires à l'intégration d'une membrane dans la PEMFC. Cependant, les protons ne sont pas seuls à migrer dans la membrane. Le déplacement des molécules d'eau est aussi important que celui des protons. Étant donné que les protons restent quasiment immobiles dans une membrane sèche, l'importance de la présence des molécules d'eau est systématiquement annoncée tout au long du développement de la PEMFC. En outre, les transports du proton et de l'eau sont intimement liés du fait que ceux-ci sont partiellement véhiculés par les molécules d'eau.

Les performances et la durée de vie des PEMFC sont fortement dépendantes de la répartition de l'eau dans les assemblages membrane-électrodes (AME). Cette répartition est conditionnée d'une part, par le choix des conditions opératoires et d'autre part, par les propriétés de transport des membranes vis à vis de l'eau. Or, ces propriétés, fondamentales pour le fonctionnement des PEMFC, dépendent elles-mêmes de la quantité d'eau contenue dans la membrane mais également de la température. Elles sont encore mal connues et font l'objet de débats malgré les intenses recherches menées sur le sujet. La détermination et la quantification des mécanismes de transport d'eau dans les différents composants, et notamment dans les membranes, ainsi que l'étude de leur couplage sont des étapes indispensables pour améliorer la gestion de l'eau dans les PEMFC et aboutir au développement d'AME performants et durables.

Dans ce contexte, ce travail a pour premier objectif d'étudier les différents mécanismes du transport de l'eau dans le Nafion®, qui est la membrane de référence pour les PEMFC. En faisant évoluer les conditions hygrothermiques, la première partie de l'étude consiste à quantifier les phénomènes de transport de l'eau dans la membrane en fonction des paramètres de fonctionnement usuels de la pile que sont la température et l'humidité. Beaucoup d'études ont montré une séparation de phase entre matrice polymère et zones ioniques dans les ionomères utilisés comme électrolyte dans les PEMFC et, en particulier, dans le Nafion®. Toutefois, en dehors de cette caractéristique, il n'y a pas de représentation claire faisant consensus au sein de la communauté scientifique de la structure physique complète des membranes, et ce même sur le Nafion® pourtant étudié depuis plus de 30 ans. De plus, les études sur les autres types de membranes sont quasiment inexistantes. Afin de tenter de corréler les propriétés de transport de l'eau des membranes à leur structure, ce travail a également été mené sur d'autres types de membranes, ayant une structure chimique similaire à celle du Nafion®, comme l'Aquivion^{TM}, ou très différente comme les poly (éther éther cétone) sulfonés (S-PEEK).

Du fait des conditions de fonctionnement des systèmes, des propriétés de transport des divers composants et des phénomènes électrochimiques, des hétérogénéités de répartition d'eau sont toujours présentes au cours du fonctionnement d'une PEMFC ; d'une part, dans l'épaisseur de l'AME, et plus particulièrement de la membrane, entre l'anode et la cathode, et d'autre part, dans le plan de l'AME, à l'échelle de la cellule entre l'entrée et la sortie des gaz (plusieurs cm) mais également à l'échelle des dimensions des canaux d'alimentation en réactifs (de l'ordre du mm). Étant donné que les pertes électrochimiques ainsi que les mécanismes de dégradation dépendent également de la quantité d'eau présente dans les divers composants, le fonctionnement et la dégradation de l'AME sont hétérogènes. Ainsi, s'il est difficile de comprendre la performance moyenne d'une pile en connaissant seulement les valeurs des conditions moyennes de fonctionnement (température, débits, pressions et humidités des gaz) il l'est encore plus d'avoir des informations sur les mécanismes de dégradation par la simple étude de l'évolution des caractéristiques électrochimiques moyennes. La connaissance des conditions locales par des méthodes de mesures non intrusives est donc indispensable à une meilleure maîtrise du fonctionnement des PEMFC.

A ce stade, le deuxième objectif de la thèse est de déterminer la répartition d'eau à la fois hors fonctionnement (ex-situ) et dans une pile en fonctionnement (in-situ), en focalisant l'étude sur la répartition transversale, c'est-à-dire au travers de la membrane. Par l'emploi de techniques faiblement intrusives à forte résolution spatiale et temporelle, la détermination de la répartition d'eau doit présenter un réel caractère in-situ. L'étape suivante consiste à relier au moins qualitativement les propriétés de transport d'eau des membranes à la répartition in et ex-situ. Le but étant d'établir un lien entre la structure et la teneur locale en eau de la membrane, la conductivité ionique de la membrane et les performances électrochimiques de la pile PEMFC. Ces travaux n'ont pas qu'une vocation descriptive visant à une meilleure compréhension des mécanismes fondamentaux de transport de matière dans les PEMFC, mais ils ont également un but prédictif via l'alimentation de modèles comportementaux.

A l'heure actuelle, la recherche de matériaux alternatifs pour remplacer le Nafion® se focalise essentiellement sur l'amélioration de la tenue mécanique, de la conduction protonique à faible teneur en eau (en particulier pour des températures du fonctionnement plus élevées) ou simplement sur la réduction du coût. Malheureusement, aucune nouvelle membrane ne rassemble les caractéristiques fonctionnelles lui permettant de rivaliser avec les membranes de type Nafion®. Néanmoins, il existe très peu de travaux dont l'objectif est de développer des membranes en vue d'optimiser la gestion de l'eau, c'est-à-dire d'optimiser et d'homogénéiser la quantité d'eau dans l'AME. Cette approche semble être une voie innovante et constitue le troisième objectif de ce travail, à savoir, plus précisément, proposer de nouvelles structures de membrane permettant d'optimiser la gestion de l'eau dans le but d'accroître les performances ainsi que la durée de vie des PEMFC.

Le **chapitre 1** du présent manuscrit est consacré à l'état de l'art sur le rôle de l'eau dans l'ensemble du système PEMFC : plus précisément, les mécanismes du transport de l'eau, sa répartition ainsi que son impact avec les différents composants du système. Cet état de l'art est un préalable à la définition des verrous scientifiques et technologiques actuels et à la mise en place de la démarche expérimentale.

La démarche expérimentale de ce travail a été établie à partir du constat du manque de méthodes fiables pour déterminer l'importance des deux principaux mécanismes du transport d'eau dans les membranes dans l'environnement de la pile, à savoir la diffusion et l'électroosmose. Ainsi, deux nouvelles méthodes ont été mises en place pour répondre aux questions laissées en suspens par les méthodes antérieures et obtenir des données aussi univoques et fiables que possible. L'introduction des deux méthodes ainsi que l'interprétation des résultats sont présentés dans le **chapitre 2**.

En ce qui concerne la nouvelle structure de membrane pour l'optimisation de la gestion de l'eau, des membranes multicouches ont été fabriquées et testées. En utilisant les deux méthodes introduites dans le chapitre 2, une étude des propriétés du transport d'eau a été menée sur ces membranes multicouches. En outre, afin de mieux comprendre les phénomènes du transport de l'eau s'établissant au sein des membranes multicouches, la microscopie Raman confocale a été utilisée pour la détermination de la répartition de l'eau hors fonctionnement. Cette technique a été retenue pour sa capacité à sonder d'une façon directe tous les composants chimiques à travers l'épaisseur de la membrane. Afin de pouvoir déterminer correctement le profil de concentration d'eau dans la membrane par cette technique, une étude fondamentale préalable a été menée afin d'attribuer correctement les différentes bandes du spectre Raman aux groupements chimiques de la membrane. Ce travail préalable est indispensable pour avoir une compréhension plus fine de la structure chimique de la membrane et, en conséquence, une conversion plus fiable du signal Raman en teneur en eau. Ainsi, l'étude des propriétés du transport et la détermination de la répartition de l'eau ex-situ au travers de l'épaisseur des membranes multicouches sont exposées dans le **chapitre 3**.

Le **chapitre 4** débute par une étude des performances électrochimiques en pile des membranes multicouches. Ces tests sont réalisés à l'aide de cellules PEMFC conventionnelles. Issue de l'influence capitale de l'état d'hydratation locale de la membrane sur les performances électrochimiques du système, la deuxième partie de ce chapitre porte sur l'intégration d'un système PEMFC opérationnel à un instrument très peu intrusif. C'est la microscopie Raman confocale qui est choisie pour déterminer le véritable état d'hydratation local de la membrane soumis aux contraintes du fonctionnement réel en pile à combustible. Cette étude de la répartition de l'eau dans une pile opérationnelle est présentée en fin de chapitre.

Ces résultats sur l'eau dans une pile PEMFC sont synthétisés dans une dernière partie qui vient conclure ce manuscrit. Elle fait le lien entre le comportement de l'eau dans les membranes, sa répartition dans la pile en fonctionnement et son impact sur les performances. Elle permet de dégager tous les paramètres pertinents en vue d'une meilleure optimisation de la gestion de l'eau dans les PEMFC.

Chapitre 1

Gestion de l'eau dans PEMFC - Contexte et motivation

Ce chapitre a pour objectif d'introduire la problématique de la gestion de l'eau dans une PEMFC au cours du fonctionnement. En examinant le rôle de l'eau dans chaque composant de la pile (les plaques bipolaires, les électrodes, la membrane), on constate que chacun apporte sa contribution ou son aspect technologique orienté vers la thématique de la gestion de l'eau. L'autre partie de cet état de l'art apporte la preuve de l'existence d'une forte hétérogénéité de la répartition de l'eau. En outre, cette répartition d'eau est principalement conditionnée par les conditions opératoires et les propriétés de transport des différents composants et notamment, de la membrane. Plus particulièrement, la singularité structurelle de la membrane conduit à des interactions complexes entre l'eau et le polymère. En raison de la réduction des performances et de la durée de vie de la pile par un manque ou un excès d'eau, nous pouvons conclure que l'optimisation de la quantité d'eau et son homogénéisation est d'une importance fondamentale.

Sommaire

1.1 La PEMFC **5**
1.1.1 Contexte et enjeux économiques et environnementaux 5
1.1.2 Introduction générale de PEMFC 6
1.2 L'eau dans la PEMFC **7**
1.2.1 L'eau dans les plaques bipolaires 7
1.2.2 L'eau dans les électrodes 8
1.2.3 L'eau dans la membrane 9
1.3 La répartition hétérogène et la gestion de l'eau dans la PEMFC **16**
1.3.1 Existence de la répartition d'eau hétérogène pendant le fonctionnement 17
1.3.2 Transport de l'eau dans la pile 18
1.3.3 Conclusion 19
1.4 Positionnement d'étude **20**
1.4.1 Motivation 20
1.4.2 Démarches expérimentales 20

1.1 La PEMFC

1.1.1 Contexte et enjeux économiques et environnementaux

Les efforts menés dans le monde pour développer de nouvelles sources et de nouveaux modes de distribution d'énergie sont favorisés par de nombreuses raisons de nature économique et environnementale. Du point de vue économique, la croissance de la population et des besoins énergétiques à l'échelle mondiale engendre une accélération considérable de l'épuisement des ressources d'origine fossile (Figure 1.1 a) alors qu'elles constituent une part majeure de la consommation globale actuelle (Figure 1.1 b). Du point de vue environnemental, les effets néfastes dus à la consommation d'énergie d'origine fossile constituent également un problème important. Enfin, le développement d'une nouvelle économie basée sur les sources d'énergie durables, avec les technologies et l'organisation sociétale qu'elle sous-entend, constitue une opportunité pour les pays cherchant à promouvoir le développement durable à long terme.

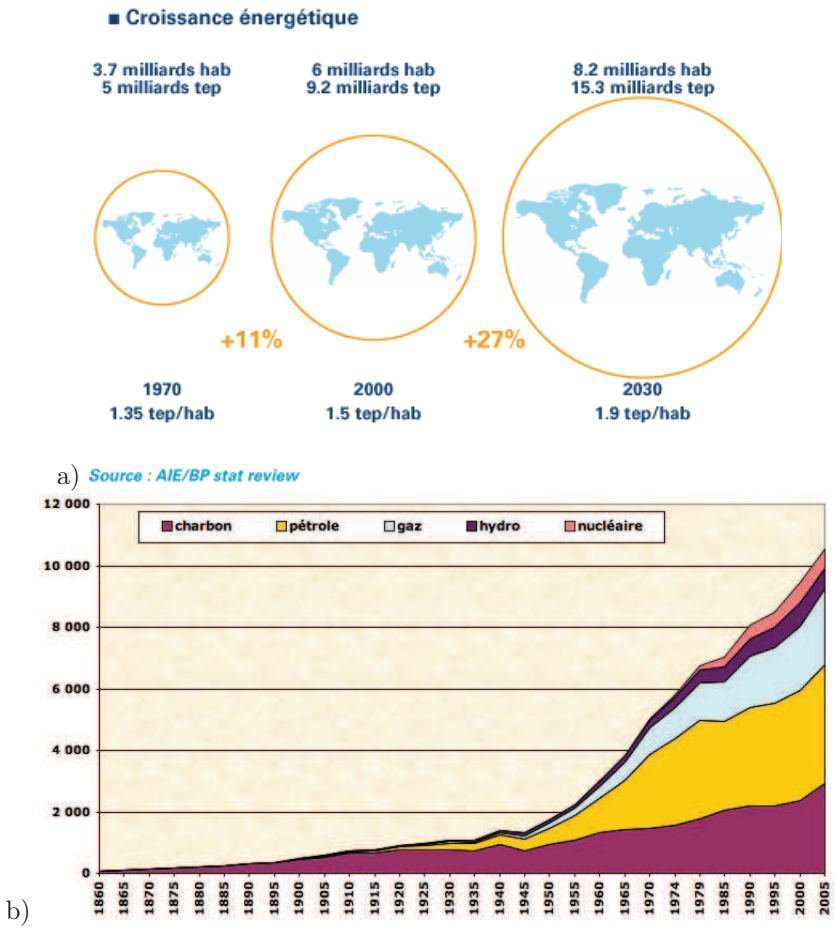


FIGURE 1.1 – a) Croissance de la population mondiale et la consommation énergétique moyennée (source : AIE/BP stat review) ; b) croissance de la consommation énergétique en fonction de l'année, source :Schilling&AI. 1977, IEA, Observatoire de l'Energie.

La filière énergétique basée sur le vecteur hydrogène paraît être une des solutions viables à long terme, tant du point de vue économique qu'écologique. Économiquement, le dihydrogène, H_2, existe en grande quantité, combiné à l'oxygène (eau, H_2O), au soufre (sulfure d'hydrogène, H_2S) et au carbone (combustibles fossiles de types gaz naturel ou pétroles) [16]. Si la production de dihydrogène est assurée par des procédés à faible coût, il pourra effectivement remplacer le rôle joué par les ressources fossile. Écologiquement, si la production de dihydrogène est assurée par des technologies non polluantes ou faiblement émettrices de dioxyde de carbone, CO_2, telles que l'électrolyse de l'eau à partir d'électricité provenant des énergies renouvelables ou du nucléaire, cette filière pourra réduire considérablement l'émission de dioxyde de carbone. En effet, l'utilisation de dihydrogène dans les piles à combustible (PAC), (surtout dans la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)) induit une émission zéro de dioxyde de carbone.

La PEMFC constitue le convertisseur d'énergie incontournable du fait de son rendement élevé mais également de sa souplesse d'utilisation, ce qui lui permet d'être disponible dans une large gamme de puissance. Ainsi, son utilisation est envisageable aussi bien pour des applications stationnaires telles que des installations de forte puissance pour la production décentralisée d'électricité [90], que pour les

véhicules électriques [92, 93], ou tout autre dispositif nécessitant une source d'énergie autonome [91] (groupe électrogène, électronique portable, etc.).

Dans ce cadre, la PEMFC fait l'objet d'efforts de recherche et de développement importants depuis de nombreuses années, afin de diminuer son coût mais aussi et surtout en vue d'augmenter ses performances et sa durée de vie, pour finalement rendre réaliste la généralisation des systèmes PEMFC.

1.1.2 Introduction générale de PEMFC

Au début des années 1960, les PEMFC ont été inventées par Willard Thomas Grubb et Lee Niedrach de General Electric. Des membranes en polystyrène sulfoné étaient initialement utilisées comme électrolyte, mais elles ont été remplacées en 1966 par la membrane perfluorosulfonée, Nafion®, fabriquée par la société Dupont de Nemours, supérieure en performance et durabilité [141]. Malgré les succès dans les programmes spatiaux Gemini de la NASA, les applications des piles à combustible PEMFC étaient limitées en raison de leur coût élevé. Malgré une forte réduction des coûts de fabrication, les PEMFC restent toujours très onéreuses, notamment à cause de l'utilisation du platine, nécessaire à l'augmentation des cinétiques des réactions électrochimiques, et du coût des membranes échangeuses d'ions [141].

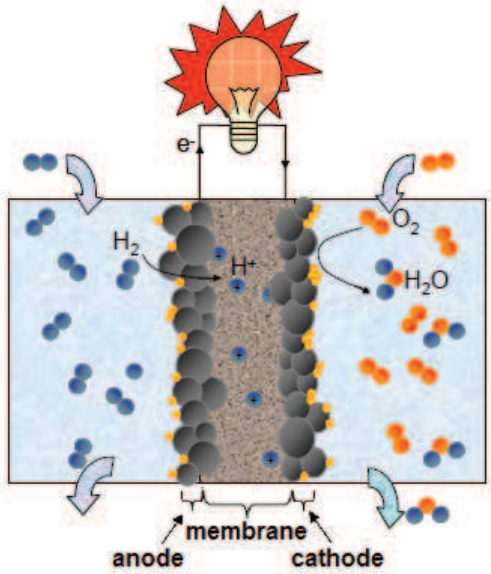


FIGURE 1.2 – Schéma du principe de fonctionnement d'une PEMFC.

Pendant le fonctionnement, la PEMFC se comporte comme un convertisseur électrochimique transformant l'énergie chimique en énergies électrique et calorifique. Elle est constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte : l'anode est alimentée par un combustible (H_2) et la cathode est alimentée par un comburant (O_2 ou air). Le dihydrogène est catalytiquement oxydé à l'anode en protons et électrons. Les protons passent au travers de la membrane électrolyte et les électrons passent dans le circuit électrique externe pour fournir l'énergie électrique. Les deux espèces chargées se rejoignent ensuite à la cathode et réagissent avec le dioxygène pour produire de l'eau et de la chaleur (Figure 1.2). Les équations chimiques accompagnant le fonctionnement de PEMFC sont données ci-dessous [141] :

$$anode : H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^- \tag{1.1}$$

$$cathode : \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O \tag{1.2}$$

Le fait d'utiliser un électrolyte polymère dans la PEMFC implique un fonctionnement à basse température, inférieure à 100°C. La densité de puissance des PEMFC est élevée : le rendement peut atteindre 50% avec pour les meilleures densités de puissance actuelle des valeurs de $1,8kW/L$ et $1,2kW/kg$. Cependant, l'autre verrou, à part le coût onéreux des matériaux utilisés, est la durée de vie. Idéalement, pour l'application automobile, il faudrait disposer d'une PEMFC fonctionnant en gaz secs, entre 20°C et 120°C, présentant une durée de vie d'environ 5000 heures et supportant 10 000 cycles marche/arrêt [35]. L'application stationnaire/cogénération constitue également un marché potentiel très important, notamment en vue de décentraliser la production d'énergie [36]. Elle requiert quant à elle une température de fonctionnement supérieure à 100°C et une durée de vie de l'ordre de 40 000 heures.

A l'heure actuelle, aucune PEMFC ne présente des performances et des durées de vie suffisantes dans les conditions d'utilisation des applications stationnaire et automobile. Le rendement électrochimique d'une PEMFC est sensiblement limité par les pertes ohmiques et plus particulièrement celles liées à la

membrane polymère utilisée en tant qu'électrolyte solide. Elles sont associées d'une part à la résistance que rencontre le flux de protons et d'autre part aux phénomènes de polarisation de concentration aux électrodes. Or, quel que soit le mode de transport du proton dans la membrane, l'efficacité et donc la conductivité ionique dépend en grande partie de sa teneur en eau, ce qui pose le problème fondamental de la PEMFC : la **gestion de l'eau**. L'introduction de la problématique de la gestion de l'eau fait ainsi l'objet de la prochaine partie.

1.2 L'eau dans la PEMFC

Dans la PEMFC, l'eau est un élément omniprésent, provenant à la fois de la réaction électrochimique et de l'humidification des gaz en entrée de la cellule. Elle est présente, sous forme liquide ou vapeur, dans tous les éléments de la pile. La dualité du rôle de l'eau implique un bon contrôle de sa quantité dans chaque composant : des quantités excessives ou au contraire insuffisantes, peuvent conduire dans les deux cas à la diminution des performances et de la durée de vie. D'une manière générale, la compréhension des effets (positifs ou négatifs) de l'eau dans les composants d'une PEMFC est essentielle.

Une PEMFC est généralement constituée de plusieurs cellules élémentaires superposées, ou en série. Chaque cellule est elle-même composée de différentes couches superposées (cf. Figure 1.3) : une membrane (l'électrolyte polymère conducteur protonique), des électrodes (anode et cathode), et des plaques bipolaires (cas de l'empilement en série des cellules élémentaires) ou monopolaires (cas d'une seule cellule élémentaire). L'ensemble formé de la membrane et des électrodes est appelé Assemblage Membrane Électrode (AME) et constitue le cœur de la pile à combustible. Chacun de ces éléments a une fonction dédiée.

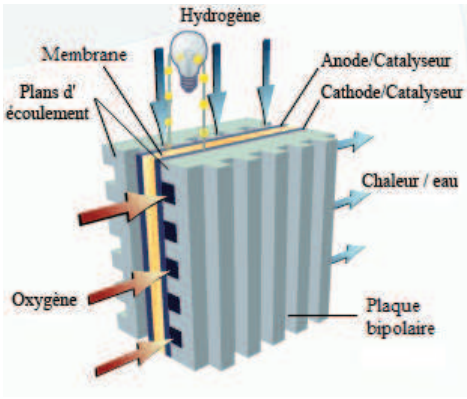


FIGURE 1.3 – Schéma des composants d'une monocellule de PEMFC.

1.2.1 L'eau dans les plaques bipolaires

Les plaques mono ou bipolaires, support mécanique des électrodes, assurent tout d'abord l'alimentation des AME par la distribution du dihydrogène à l'anode et du dioxygène ou de l'air à la cathode. L'autre rôle indispensable joué par les plaques mono ou bipolaires est la collection du courant électrique. Ceci nécessite une bonne conductivité électrique de la plaque. Enfin, elles permettent d'évacuer la chaleur par l'acheminement du fluide de refroidissement, l'eau produite à la cathode et l'excès de gaz réactif. Celui-ci est acheminé ensuite vers le système de recyclage [27, 142, 148].

L'accumulation d'eau liquide dans les canaux des plaques mono ou bipolaires empêche l'accès des gaz réactifs aux sites électroactifs et sature le gaz en vapeur d'eau. L'évacuation d'eau peut être améliorée en réduisant les risques de condensation par l'ajustement de l'humidification et des débits des gaz. L'évacuation de l'eau et l'homogénéité de sa répartition sur la surface de l'AME peuvent aussi être améliorées grâce à l'optimisation de la géométrie des plaques mono ou bipolaires qui dépend entre autre du nombre de canaux en parallèle, de leurs largeurs, de leurs profondeurs et de la distance entre canaux adjacents [103].

A l'heure actuelle, trois types de configuration pour l'apport du gaz sont couramment utilisés pour la fabrication des plaques mono ou bipolaires (Figure 1.4) : a) dans le cas des canaux parallèles, la perte de charge est très faible, l'écoulement du gaz réactif passe essentiellement dans les canaux (il ne passe pas sous les dents au travers des électrodes). Lors d'un noyage, condensation sous les dents de la plaque, l'évacuation de l'eau par le gaz est peu efficace dans cette configuration [146, 159] ; b) dans le cas des canaux en serpentins, le gaz circule tout le long du canal de l'entrée vers la sortie. Par conséquent, la perte de charge est beaucoup plus importante que dans la configuration précédente. De plus, cette perte de charge, pour deux points côte à côte séparés par une dent, est plus importante que pour deux points situés dans le canal à la même distance. Par conséquent, une partie du gaz passe sous la dent

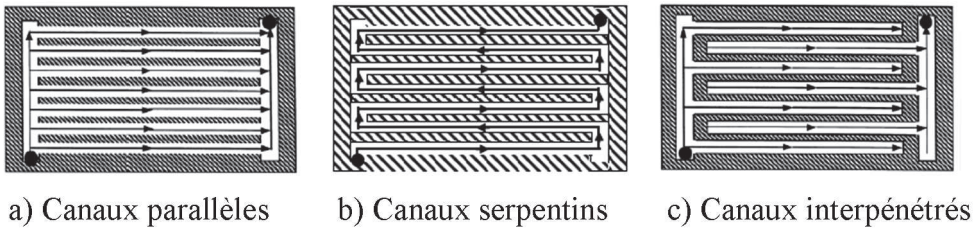


FIGURE 1.4 – Configuration de l'apport du gaz par les canaux de mono ou bipolaire [224].

entre deux passes adjacentes au travers de l'électrode. Ce flux convectif permet ainsi une distribution du gaz réactif sur une surface effective plus grande et une évacuation de l'eau plus efficace sous les dents. Grâce à cette caractéristique, les canaux en serpentins sont largement utilisés dans la conception des cellules PEMFC [108, 163]. Néanmoins, l'inconvénient de cette configuration est que le parcours du gaz est très long. La concentration du gaz réactif évolue fortement du fait de sa consommation, notamment du côté de la cathode, et par l'augmentation de la pression partielle de l'eau. Ceci engendre une perte de performance électrochimique ; c) le cas des canaux interpénétrés est plutôt une version extrême des canaux en serpentins. Le gaz est obligé de passer sous la dent pour arriver à la sortie de la plaque. Cette configuration permet une évacuation d'eau efficace mais elle engendre néanmoins une perte de charge très forte [224].

1.2.2 L'eau dans les électrodes

Les électrodes sont le siège des réactions d'oxydo-réduction qui sont à l'origine du courant électrique. Pour accomplir cette fonction les électrodes sont constituées par un empilement de deux couches : la couche active et la couche de diffusion [112].

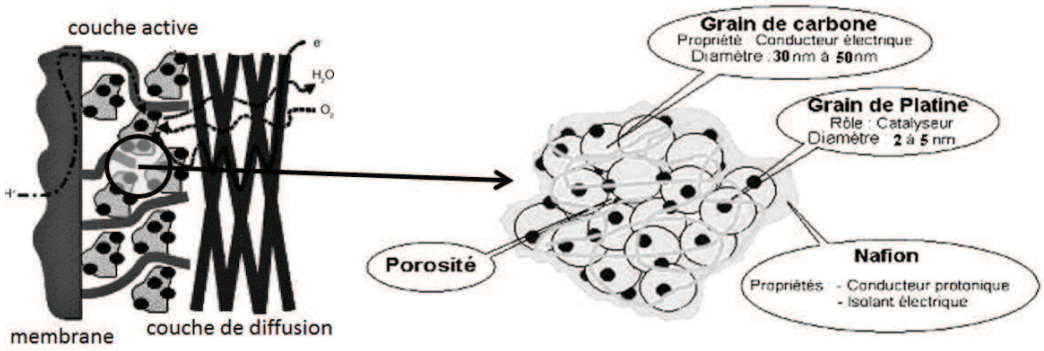


FIGURE 1.5 – Schématisation de la structure d'une électrode de PEMFC.

Toutes les réactions électrochimiques dans une PEMFC ont lieu dans les électrodes, plus précisément, au niveau de la couche active. Ces réactions font intervenir les gaz réactifs, les produits de réaction (eau), les électrons et les ions. Il est donc nécessaire que cette couche permette de transporter toutes ces espèces (cf. Figure 1.5). Pour ce faire il faut qu'elle soit poreuse, conductrice d'électrons et que le déplacement des protons soit possible. Il est indispensable que cette couche contienne un catalyseur servant à augmenter la vitesse des réactions électrochimiques au sein de la pile. En effet, en raison d'une température de fonctionnement inférieure à 100°C, la réaction non catalysée serait trop lente. Le catalyseur le plus utilisé actuellement est le platine.

La couche de diffusion (acronyme anglais, gas diffusion layer, GDL) doit être à la fois poreuse et hydrophobe pour favoriser l'acheminement des gaz et l'évacuation de l'eau liquide [189]. De plus, la GDL doit être un bon conducteur électronique et thermique car elle se trouve entre le lieu des réactions et les plaques collectrices de courant et de chaleur que sont les plaques mono ou bipolaires. La couche de diffusion se présente généralement sous forme de deux couches superposées. La première est un support poreux constitué de fibres de carbone, qui offrent une bonne conductivité électronique. Ces fibres sont arrangées sous forme de tissu, d'intissé ou de papier offrant une porosité très élevée (70 à 80%). La deuxième est une couche dite « microporeuse » composée de particules de carbone et d'un liant polymère hydrophobe (généralement PTFE).

La présence d'eau est nécessaire pour assurer un fonctionnement correct des électrodes car l'ionomère (la membrane) en contact avec les sites actifs doit être hydraté pour conduire les protons. Dans le cas contraire, l'assèchement des électrodes conduit à une augmentation de la résistance au transfert protonique et donc à une utilisation partielle de la surface de catalyseur disponible [54, 128]. Dans la majorité des cas,

l'hydratation des électrodes est assurée par l'humidification des gaz réactifs et la production d'eau. La diminution de l'humidité des gaz réactifs et de la quantité d'eau produite conduit donc à un mauvais fonctionnement des électrodes. En revanche, l'accumulation d'une quantité excessive d'eau provoque ce qui est communément appelé un noyage, c'est-à-dire que les sites catalytiques ne sont plus accessibles aux gaz réactifs et s'arrêtent alors de fonctionner ou de produire du courant. Par conséquent, les performances chutent [103]. Ce noyage peut avoir lieu bien entendu dans les pores de la couche active, au niveau des sites catalytiques, mais également dans la couche de diffusion, que ce soit dans la couche microporeuse ou dans le support à base de fibres de carbone. Malgré le caractère hydrophobe de la couche microporeuse [172] et de la GDL [76, 106] de l'eau liquide peut subsister dans la structure poreuse [82, 157]. La présence d'eau liquide est due à une humidification élevée à l'entrée de la cellule et/ou à la saturation du gaz induite par un faible débit par rapport à la quantité d'eau produite (ce rapport entre le courant, donc le débit d'eau produite, et le débit de gaz est communément appelé la stœchiométrie et il sera décrit plus précisément dans un prochain paragraphe). L'eau liquide peut être présente dans toute l'électrode ou uniquement dans les couches de diffusion, mais aussi dans les canaux des plaques mono ou bipolaires. En effet, il existe un gradient de température entre la couche active et la plaque mono ou bipolaire. L'AME est ainsi refroidie. Les gaz peuvent alors être saturés en vapeur d'eau dans les canaux ou dans la couche de diffusion sans l'être dans la couche active.

Le noyage de l'électrode, conséquence de la saturation du gaz par l'eau, conduit à une perte de performance [157, 189]. À pression constante, l'augmentation de la pression partielle de l'eau, induite par la saturation, se traduit par une diminution de la pression partielle des gaz réactifs et donc de leur activité. Par ailleurs, le volume de la porosité occupé par l'eau liquide, n'est plus disponible pour le transport des réactions. Ainsi, la chute de performance est induite par une diminution de l'activité de gaz réactif au niveau du catalyseur, résultant à la fois d'une diminution de concentration dans les canaux (pression partielle) et de limitations au transport dans l'électrode. Ceci est dû à la diminution de la pression partielle du gaz réactif, notamment du côté cathodique. Ce problème est moins marqué pendant le fonctionnement à haute température car pour une même densité de courant, la quantité d'eau produite est la même quelle que soit la température. Cependant, la quantité d'eau pour atteindre la saturation est plus importante à haute température (augmentation de la pression de vapeur saturante de l'eau). Ainsi, il est plus difficile d'atteindre la saturation à haute température pour une densité de courant, une stœchiométrie et des humidités relatives d'entrée fixées.

Non seulement les performances des électrodes dépendent de leur état d'hydratation mais c'est également le cas des mécanismes de dégradation. Kim *et al.* [110] ont montré que la diminution de la quantité de platine au cours du fonctionnement dépend de l'humidité relative et donc de la teneur en eau dans les électrodes : pour un même nombre de cycles démarrage/arrêt, les électrodes perdent plus facilement du platine à l'état hydraté qu'à l'état sec (Figure 1.6). Ceci se traduit par une diminution des performances des électrodes quantifiable par la résistance au transfert de charges.

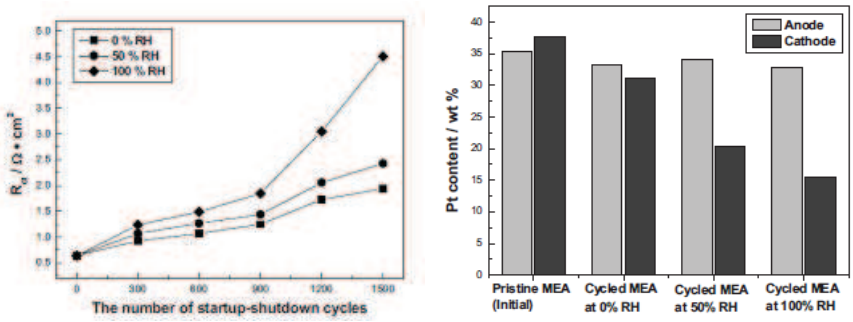


FIGURE 1.6 – Effet de l'humification sur la dégradation des électrodes : évolution de la quantité de platine et de la résistance au transfert de charge. Figures issues de la référence [110].

1.2.3 L'eau dans la membrane

La sélection d'une membrane pour PEMFC est sévère puisqu'elle doit satisfaire de nombreuses exigences :

- conduction protonique élevée pour assurer le transfert des protons de l'anode à la cathode ;
- isolant électrique pour éviter le court-circuit ;
- faible perméabilité gazeuse afin d'éviter la rencontre directe de H2/O2, dont la réaction est explosive ;
- bonne stabilité mécanique pour éviter les déformations induites par les contraintes mécaniques résultantes de l'assemblage de la pile (différence entre dent/canal), et d'une différence de pression

éventuelle entre anode et cathode ;
– bonne stabilité chimique pour résister à la dégradation [131].

Le choix des membranes est très vaste et il existe un nombre important de membranes commerciales pouvant être utilisées comme électrolyte pour l'application PEMFC. Dans cette partie de l'introduction, deux membranes de type PFSA (Perfluorosulfoné acide) Nafion® et Aquivion^{TM} et une membrane aromatique de poly(éther éther cétone) sulfonée (sPEEK) sont présentées et seront étudiées plus loin dans ce travail pour évaluer leurs propriétés vis à vis du transport d'eau. Le choix de ces matériaux a été fait pour les raisons suivantes :

1. grâce à ses excellentes propriétés mécaniques, de conduction protonique et de stabilité chimique, le Nafion® est devenu et est toujours la membrane de référence pour l'application PEMFC. Le choix du Nafion® est incontournable en particulier pour une étude comparative ;
2. présentant de meilleures performances que celles du Nafion®, l'Aquivion^{TM} constitue un concurrent en plein essor commercial. Par ailleurs, étant disponible avec deux CEI différentes mais inférieures à celle du Nafion® et une structure quasi-identique, il va permettre une étude plus complète du lien entre structure chimique et propriétés, étude impossible à mener avec le Nafion® ;
3. parmi les membranes aromatiques, le sPEEK constitue la membrane alternative la plus prometteuse, pour sa synthèse relativement simple, pour ses excellentes propriétés thermomécaniques, pour sa bonne conductivité protonique ainsi que pour sa faible perméabilité aux gaz. Néanmoins, bien qu'elle ait fait l'objet de nombreuses recherches, elle a beaucoup moins été étudiée que le Nafion®, ainsi sa structure et ses propriétés fonctionnelles sont beaucoup moins bien connues et encore moins comprises. Sa structure est significativement différente de celle des membranes du type PFSA. Elle a donc été intégrée dans ce travail pour améliorer la connaissance et la compréhension des propriétés de ces membranes alternatives par rapport aux membranes PFSA mais également pour avoir une vision plus globale du lien structure/propriétés des membranes polymères conductrices protoniques.

1.2.3.1 Structure physico-chimique liée à l'eau

Structure chimique Le Nafion® et l'Aquivion^{TM} sont tous deux constitués d'une chaîne perfluorocarbonée de type Poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) sur laquelle viennent se greffer des chaînes pendantes, chacune terminée par un groupe acide sulfonique. La chaîne pendante est dite courte pour l'Aquivion^{TM} et longue pour le Nafion® (Figure 1.7). Il s'agit de copolymères statistiques d'un monomère perfluoré et d'un monomère perfluorosulfoné.

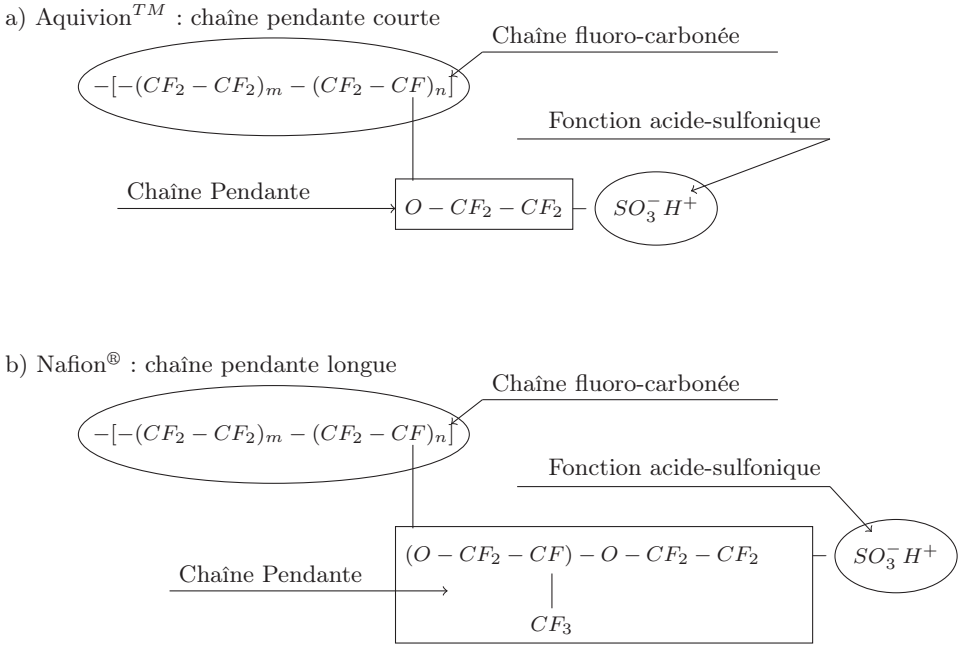


FIGURE 1.7 – Structure chimique de a) l'Aquivion^{TM} et du b) Nafion®.

Les nombres m et n dans la structure chimique (Figure 1.7) dépendent de la distance moyenne entre chaînes pendantes sur la chaîne principale. La distance moyenne entre chaines pendantes détermine la masse équivalente (EW : acronyme anglais de equivalent weight) en $g.mol^{-1}$. Cette valeur de EW correspond à la masse de polymère sec nécessaire pour neutraliser une mole d'équivalent basique. Son

inverse définit la capacité d'échange ionique en $mol.g^{-1}$ (IEC : acronyme anglais de ionic exchange capacity) (CEI). Dans le cas du Nafion®, la longueur des chaînes pendantes est de l'ordre de 10Å et leur espacement sur la chaîne principale est en moyenne de 20Å. La chaîne polymère principale a une longueur comprise entre $100nm$ et $1\mu m$ [168]. Des groupements CF_2 de la chaîne de PTFE extrêmement hydrophobes, et des groupements acide sulfonique (SO_3H) très hydrophiles coexistent dans les PFSA. En raison de la présence des groupements hydrophiles la membrane absorbe de l'eau, ceci conduit à une séparation de phase entre les domaines hydrophobes et hydrophiles à l'échelle nanométrique. La distance entre les domaines hydrophiles et les domaines hydrophobes dépend directement de la quantité d'eau absorbée.

Le sPEEK possède un squelette aromatique constitué par des unités phényles disubstituées et trisubstituées séparées par des fonctions éther et cétone [124] (Figure 1.8). Contrairement aux PFSA, les groupes sulfoniques sont directement greffés sur le squelette. La chaîne polyaromatique du sPEEK lui confère, du fait de sa rigidité, une meilleure stabilité thermomécanique que les PFSA dont la chaîne PTFE est très flexible. La présence des groupements acide sulfonique ne dégrade pas significativement cette stabilité mécanique à l'état sec [104]. Cette caractéristique donne donc un avantage au sPEEK par rapport aux PFSA en particulier pour un fonctionnement au-dessus de 100°C, température visée pour l'application automobile. Cependant, la rigidité de la chaîne, associée à l'absence de chaînes pendantes qui améliorent la mobilité, explique que le sPEEK ne conduise quasiment pas de proton à faible teneur en eau. De plus, la séparation de phase entre domaines hydrophobes et hydrophiles en fonction de la quantité d'eau est beaucoup moins marquée que dans les membranes du type PFSA.

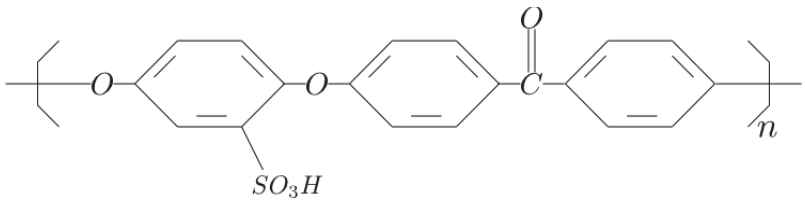


FIGURE 1.8 – Structure chimique du sPEEK.

Structure physique La description physique de la structure du Nafion® a été menée à l'aide de nombreux modèles [37, 69, 70, 74, 75, 83, 89, 230]. Malgré les divergences, tous ces modèles sont d'accord sur la présence de domaines hydrophiles dans lesquels les groupes ioniques s'agrègent et où une séparation de phases à l'échelle nanométrique est induite entre ces domaines ioniques et la matrice polymère. Un modèle récent qui a étendu la structure du Nafion® à une très grande gamme de dimensions comprises entre l'échelle nanométrique et l'échelle micrométrique a été décrit par Rubatat *et al.* (Figure 1.9) [179, 180] :

- à l'échelle nanométrique ($1 - 10nm$) : les chaînes polymères hydrophobes sont agrégées sous forme de rubans avec, en surface, les groupements acide sulfonique qui sont plongés dans le milieu ionique ;
- à l'échelle intermédiaire ($\sim 50nm$) : une partie des rubans allongés s'arrangent entre eux et forment des paquets ou des faisceaux relativement bien ordonnés ;
- à l'échelle mésoscropique ($80nm - 2\mu m$) l'organisation n'est pas encore parfaitement définie, les paquets de faisceaux pourraient ensuite être aléatoirement distribués dans la membrane et séparés par des zones dans lesquelles les rubans ne sont pas organisés.

Bien qu'il nécessite encore des études pour établir d'une façon définitive l'organisation structurale à grande échelle, ce modèle démontre son importance essentiellement en expliquant la conduction protonique à faible taux d'hydratation grâce à la présence permanente du réseau ionique percolé. Une partie des résultats de ce travail est interprétée à l'aide de ce modèle et ceci pour le Nafion® mais également pour l'Aquivion^{TM}.

Peu d'études structurales ont été menées sur les membranes sPEEK. Une séparation de phase hydrophile/hydrophobe existe comme dans les membranes PFSA, cette séparation de phase est toutefois susceptible d'être plus faible et plus désordonnée dans le sPEEK. Ceci provient de sa structure chimique, notamment de la rigidité de la chaîne polymère [116].

Quelle que soit la description de la structure, chimique ou physique, les propriétés des membranes sont toutes fortement dépendantes de la quantité d'eau.

Une des propriétés très importantes de la membrane électrolyte PEMFC est sa capacité à absorber de l'eau ou propriété de sorption qui dépend de la valeur de l'activité de l'eau à l'extérieur de la membrane. En effet, la capacité à transporter les protons (ou propriété de conduction protonique de la membrane) est directement fonction du taux d'hydratation, comme nous le verrons plus loin. Ainsi, l'état d'hydratation de la membrane a une influence directe sur les performances de la pile. Dans les paragraphes suivants nous décrirons plus en détail l'effet de l'activité de l'eau sur ces propriétés.

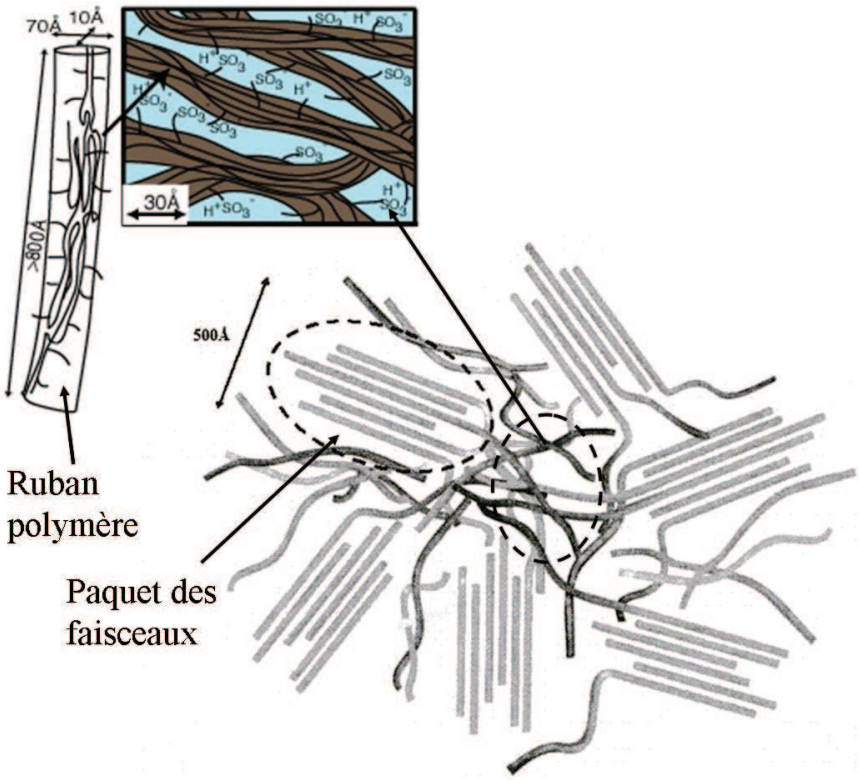


FIGURE 1.9 – Modèle de la structure physique proposé par Rubatat *et al.* [179, 180].

1.2.3.2 Propriétés de sorption

L'introduction de fonctions ionisables confère au polymère sa capacité de sorption d'eau. Dans le cas des membranes qui font l'objet de cette étude il s'agit de la fonction acide sulfonique greffée en bout de chaîne pendante (Nafion® et Aquivion^{TM}) ou sur le cycle aromatique pour le sPEEK. Cette fonction super-acide est très facilement ionisable. La nature polaire de la molécule d'eau lui permet d'hydrater et donc de stabiliser facilement les ions ou groupement ioniques. Dans le cas du Nafion®, il s'agit du groupement sulfonate et du proton de la fonction acide sulfonique $SO_3^- H^+$. La très forte acidité de cette fonction sulfonique permet à la membrane d'absorber de l'eau même pour de très faibles valeurs de l'activité. Ceci explique qu'il est très difficile de déshydrater totalement ce type de matériau.

La capacité de sorption d'une membrane dépend de la composition chimique de la chaîne polymère, de la longueur moyenne des chaînes, de la concentration en sites acide sulfonique, de l'acidité de ces fonctions (paramètre dépendant de la structure chimique de l'ionomère) et de la morphologie du matériau final (susceptible de dépendre des paramètres du procédé de fabrication). Cette capacité de sorption est caractérisée par un isotherme correspondant à la prise en masse d'eau en fonction de l'activité de l'eau extérieure au matériau pour une température donnée [121, 169, 182, 201, 234].

La méthode la plus couramment utilisée pour déterminer une isotherme de sorption est la méthode gravimétrique. Elle consiste à mesurer la variation de masse entre l'état sec et l'état hydraté (membrane à l'équilibre sous une pression de vapeur d'eau connue). La quantité d'eau ainsi quantifiée et présente dans la membrane peut ensuite être convertie en rapport appelé λ, ce rapport est égal au nombre de molécules d'eau dans le matériau par le nombre de sites ioniques (ceci sous-entend de connaître avec précision la masse équivalente de l'ionomère). Dans ce calcul on considère que la prise en eau est due uniquement aux sites sulfoniques (on néglige les interactions entre le polymère lui-même et l'eau) et que chaque site sulfonique est accessible et donc équivalent :

$$\lambda = \frac{EW}{M_{H_2O}} \times \frac{m_{hydrat} - m_{sec}}{m_{sec}} \tag{1.3}$$

M_{H_2O} : masse molaire de l'eau $18 g.mol^{-1}$;
EW : masse équivalente de la membrane, en $g.mol^{-1}$.

Malgré l'apparente simplicité de la méthode gravimétrique, les résultats diffèrent souvent d'un auteur à l'autre, et ceci pour deux raisons simples :

i) la différence de prétraitement : même si les causes ne sont pas encore très claires, il a été montré que le prétraitement de la membrane par des immersions successives dans des solutions (eau, acide,

eau oxygénée) modifie sa capacité de sorption. Cette modification dépend à la fois de la nature des solutions d'immersion et de la température. La température de séchage est aussi un paramètre important [87] ;

ii) la masse à l'état sec : comme la masse de la membrane sèche intervient dans le calcul de λ, une quantité d'eau résiduelle peut donc mener à sous-estimer la capacité de sorption. Or, il est tout particulièrement difficile de sécher totalement une membrane. Dans la méthode gravimétrique, avant la mesure, la membrane est séchée par un balayage de gaz sec à température modérée (25 à 60°C) et ceci jusqu'à ce que la masse de l'échantillon soit stable. Néanmoins, rien n'indique alors qu'il n'y ait plus de molécules d'eau dans la membrane. En effet Hussey *et al.* ont montré que cette méthode de séchage ne permet pas de déshydrater totalement le matériau [98].

Pour surmonter ce problème inhérent à la méthode gravimétrique, des techniques permettant de sonder directement la quantité de l'eau dans la membrane ont été utilisées. Comme le montre la Figure 1.10, Tabuchi *et al.* [199] ont tracé un isotherme de sorption en utilisant les résultats obtenus par spectroscopie Raman Confocale, Ochi *et al.* [160] ont utilisé les données fournies par la RMN. Cependant, ces auteurs n'ont pas mis en évidence de différences importantes entre ces méthodes et la méthode gravimétrique, elles restent faibles et peuvent être négligées en première approximation. Il faut noter qu'à faible teneur en eau les techniques précédentes peuvent se révéler imprécises en raison de la faiblesse du signal ou de la réponse de l'espèce recherchée. Ceci signifie que la quantité d'eau résiduelle après séchage est souvent négligeable. Par contre, les isothermes de sorption tracés dans ces deux études ne sont pas identiques. La différence provient de la différence de protocole de prétraitement employé par chacun des auteurs, protocole qui n'est pas toujours décrit par les auteurs.

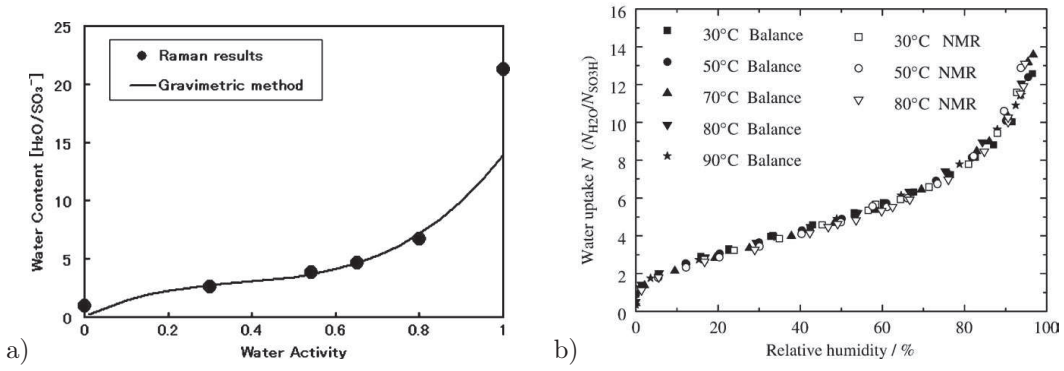


FIGURE 1.10 – Isothermes de sorption du Nafion® mesurées par a) Raman Confocal [199], et par b) RMN [160] comparées aux résultats obtenus par la méthode gravimétrique. Figures issues des références [160, 199].

Bien que les valeurs de la prise en eau soient différentes d'une étude à l'autre, l'allure de l'isotherme de sorption est toujours très similaire avec trois régions qui se distinguent [24, 84] :

a) au-dessous de 20%HR la courbe est concave. L'eau prise dans cette région est dite fortement liée et participe à la solvatation des groupements acide sulfonique $SO_3^- H^+ + H_2O \longrightarrow SO_3^- + H_3O^+$;
b) entre 20 et 70% HR, la quantité d'eau augmente linéairement avec l'activité ;
c) au-dessus de 70%, la courbe est convexe, la croissance de la teneur en eau est très rapide et elle augmente avec la teneur en eau. L'eau prise dans cette région est dite faiblement liée et se comporte comme dans l'eau liquide.

En revanche, le nombre et la nature des mécanismes participant à la sorption dans ces trois régions fait encore débat actuellement.

Jalani and Datta [101] ont étudié de façon extensive l'effet de la masse équivalente et de la température sur le Nafion®. Ils en ont conclu que la quantité d'eau était identique pour des EW de 960, 1100 et 1200 $g.mol^{-1}$ lorsqu'elle est exprimée en λ. Ceci signifie que tous les groupements acide sulfonique sont équivalents et, à priori, tous accessibles dans ces différentes membranes Nafion®. Ce sont eux qui, au premier ordre, gouvernent la quantité d'eau dans la membrane en fonction de l'activité de l'eau. Pour une valeur d'EW fixe et égale à 1100 $g.mol^{-1}$, ils ont également observé une légère augmentation de λ, toujours inférieure à l'unité, lorsque la température passe de 30°C à 90°C pour une valeur de HR donnée.

Il convient de noter que pour une même valeur de λ, la quantité d'eau absorbée pour une quantité de polymère donnée est plus grande lorsque la valeur de EW est plus faible. A priori, il est préférable d'avoir une valeur d'EW la plus faible possible pour absorber une quantité d'eau plus importante pour une condition donnée. Néanmoins, comme les membranes du type PFSA sont des polymères semi-cristallin dont le taux de cristallinité dépend de la valeur de EW et diminue lorsque la valeur d'EW diminue, un compromis entre la capacité de la sorption d'eau et la tenu mécanique est nécessaire d'être ajusté

(il faut également noter que le taux de cristallinité dépend aussi du procédé de fabrication). Grâce à sa chaine pendante plus courte, l'Aquivion^{TM} possède une masse équivalente plus faible que le Nafion® pour une distance moyenne entre chaînes pendantes identique. Dans le cas du Nafion®, le meilleur compromis se situe pour une valeur d'EW égale à 1100 $g.mol^{-1}$. Dans le cas de l'Aquivion^{TM}, la valeur d'EW la plus faible pour une membrane commerciale est $790 g.mol^{-1}$. Pour cette dernière valeur d'EW le Nafion® devient amorphe, et même complètement dissous dans l'eau [204, 205].

Il est important de noter que les mesures d'isotherme de sorption sont réalisées en phase vapeur.

Certains auteurs ont montré que la quantité d'eau absorbée est plus importante lorsque la membrane est en contact avec de l'eau liquide plutôt qu'avec une phase gaz saturée en vapeur d'eau alors que dans les deux cas l'activité de l'eau est égale à l'unité. Pour une membrane Nafion® équilibrée dans l'eau liquide à la température ambiante, la valeur de λ peut être supérieure à 20 alors qu'elle n'est que d'environ 14 à 100%HR [121, 234, 237]. Cette différence de prise en eau entre l'état vapeur et l'état liquide [28] est appelée paradoxe de Schroeder. Néanmoins, les explications ou justifications apportées à ce phénomène dans la littérature restent toujours hypothétiques et intensément discutées. Une hypothèse a été proposée : l'existence d'une peau à la surface du Nafion®, qui possèderait un caractère hydrophobe en contact avec la vapeur d'eau et deviendrait hydrophile par contact avec de l'eau liquide [8, 57, 235]. Ceci sous-entendrait donc une restructuration de la surface de l'ionomère avec une réorientation des groupements sulfoniques. Par conséquent, la limitation de la sorption à l'interface devient nettement plus faible en contact avec de l'eau liquide qu'en contact avec de la vapeur d'eau. Pour l'aspect pile à combustible, la résistance de la membrane et donc les performances de la pile dépendent fortement de la valeur de l'activité de l'eau mais elles dépendent également de l'état physique de cette eau lorsque son activité est égale à l'unité.

Enfin, la sorption d'eau entraine un gonflement de la membrane, c'est-à-dire que les chaînes de polymère s'écartent les unes des autres. Ceci signifie que l'eau ne comble pas des pores ou des volumes libres existants, mais vient se placer entre les domaines hydrophobes et les écartent. Microscopiquement, l'état du gonflement est couramment caractérisé par la distance de Bragg, D_{Bragg}, qui quantifie l'écart statistique des micro-domaines ioniques entre eux [65]. Cette distance se déduit de la positon du pic ionomère sur les spectres de diffusion aux petits angles des rayons X (SAXS) ou des neutrons (SANS), ($D_{Bragg} = 2\pi/Q_{pic-ionomere}$). Un spectre SAXS sur le Nafion® est reporté dans l'annexe 2) [65, 81, 121, 127, 169]. Comme le montre la Figure 1.11, cette taille caractéristique varie de 5 à 20Å en fonction des différents taux d'hydratation. Macroscopiquement, la variation dimensionnelle peut aller jusqu'au 15% en épaisseur et environ 50% en volume en supposant un gonflement isotrope [66, 67, 203].

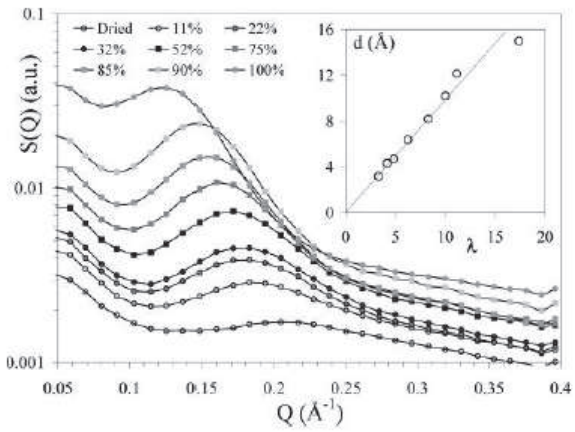


FIGURE 1.11 – Évolution du pic ionomère en fonction du taux d'hydratation. La distance de Bragg est calculée à partir de la position du pic ionomère sur le spectre de diffusion des neutrons aux petits angles. Figure issue de la référence [169].

1.2.3.3 Conductivité protonique

Bien que le matériau Nafion® se présente comme le meilleur candidat pour réaliser une membrane de PEMFC, notamment du point de vue de la conductivité protonique, sa conductivité ne devient intéressante, pour des applications en pile, que lorsqu'elle est suffisamment hydratée [39, 40, 115, 119, 121, 234]. Deux régimes apparaissent sur la courbe de conductivité en fonction du taux d'hydratation (Figure 1.12) : I) au dessous de $\lambda = 4$, la conductivité augmente très vite avec la teneur en eau ; II) au dessus de $\lambda = 4$, la croissance de conductivité devient modérée avec la teneur en eau.

Il est clair que la dynamique du transfert protonique est fortement corrélée à l'eau dans la membrane, du fait même des mécanismes de transfert protonique possibles. La nature de ces mécanismes de transfert

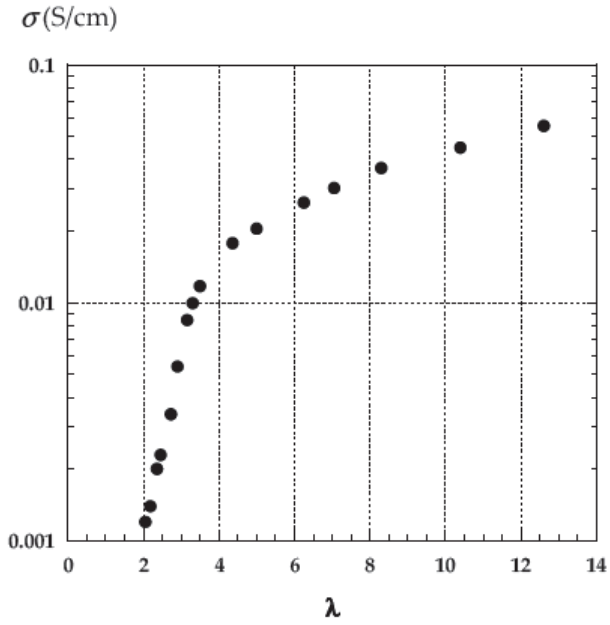


FIGURE 1.12 – Evolution de la conductivité protonique en fonction du taux d'hydratation : deux régimes se distinguent, une montée très rapide pour λ compris entre 2 et 4 et une croissance plus modérée pour λ supérieur à 4 [192]. Figure issue de la référence [192].

protonique est toujours sujette au débat. Néanmoins, l'ensemble des études sont d'accord sur le fait qu'un réseau d'eau percolant est nécessaire pour assurer la conduction protonique.

Dans le cas du Nafion® hydraté, la membrane représente un système « polymère/eau » mais ce n'est que dans la phase « eau » que les protons peuvent migrer. A l'état faiblement hydraté, les ions résultants de la dissociation des groupements acides sulfoniques sont peu solvatés et les domaines ioniques sont de faibles dimensions, la migration des protons est donc très difficile [164]. D'un point de vu macroscopique, il en résulte une conductivité protonique très faible [171].

Des modèles ont également été développés pour décrire les mécanismes du transfert protonique. Différents auteurs [12, 13, 195, 214, 218] tentent de décrire l'écoulement de la solution électrolytique (eau + protons) par la résolution analytique des équations de Poisson-Boltzmann, de Nernst-Planck et de Navier-Stokes dans la zone hydrophile de la membrane. Cependant, la résolution des équations est souvent basée sur des modèles structuraux relativement simples, comme un milieu poreux homogène composé de microcanaux [75, 89] ou microsphère [230] remplis par l'eau surfacique ou « bulk ». Par changement d'échelle, les comportements microscopiques se généralisent à l'échelle macroscopique. On peut alors comparer les résultats issus de ces modèles à ceux obtenus par les mesures, de conductivité, de flux d'eau, voire des performances en pile. Cependant, les résultats des modélisations ne sont pas toujours en accord avec ceux obtenus expérimentalement, et diffèrent également d'un auteur à l'autre. Les microstructures simples utilisées dans la modélisation ne permettent pas de rendre compte de l'organisation spatiale réelle des zones hydratées. Le manque de connaissance sur la vraie structure microscopique peut être une explication aux désaccords entre la modélisation et les résultats expérimentaux.

1.2.3.4 Impact de l'état d'hydratation de la membrane sur la PEMFC

Nous pouvons conclure, en tenant compte des dernières propriétés de la membrane, que pendant le fonctionnement d'une PEMFC, l'état d'hydratation du matériau Nafion® est un des points clés pour les performances et la durée de vie des PEMFC. D'une part, la mobilité des protons et des molécules d'eau dépendent fortement de ce paramètre. La loi de conservation de charge nous indique que le transfert électronique est directement lié au transfert protonique. Une augmentation de la limitation du transfert protonique dû à une mauvaise hydratation, réduit simultanément la puissance électrique fournie par la pile. D'autre part, le gonflement de la membrane en fonction du taux d'hydratation peut conduire à un problème technologique lors du fonctionnement de la pile. En effet, au cours du fonctionnement de la pile, une répartition d'eau variable dans l'espace (assèchement/noyage) ou dans le temps (démarrage/arrêt) induit des contraintes mécaniques dans la membrane en raison de sa variabilité dimensionnelle [47, 94, 111, 202]. Soumise à ces contraintes mécaniques, la membrane se fragilise progressivement, parfois jusqu'à la rupture. D'ailleurs, les successions de gonflement/dégonflement de la membrane peuvent également induire une fissuration de la GDL et la délamination de l'interface couche active/membrane, et même atteindre la rupture des fibres de carbone de la GDL [55]. L'hydrophobie de la GDL peut en être diminuée, par

conséquent elle peut alors accumuler de l'eau plus rapidement [219].

Pour que la résistance protonique de la membrane soit minimale et pour que son état mécanique soit stable, l'hydratation de la membrane doit être homogène et maximale. Or, ceci est quasiment impossible au cours du fonctionnement d'une pile dans les conditions représentatives des diverses applications. L'existence d'une répartition d'eau hétérogène et les phénomènes associés à la formation de cette répartition hétérogène font ainsi l'objet de la prochaine partie de l'état de l'art.

1.3 La répartition hétérogène et la gestion de l'eau dans la PEMFC

La complexité de l'architecture de la pile, des processus électrochimiques aux électrodes et des phénomènes de transport d'eau et de protons intrinsèques à la membrane, implique une distribution fortement hétérogène de l'eau. Cette répartition est hétérogène dans l'épaisseur et sur toute la surface de la zone active de l'AME, plus particulièrement sur la surface de la membrane (Figure 1.13).

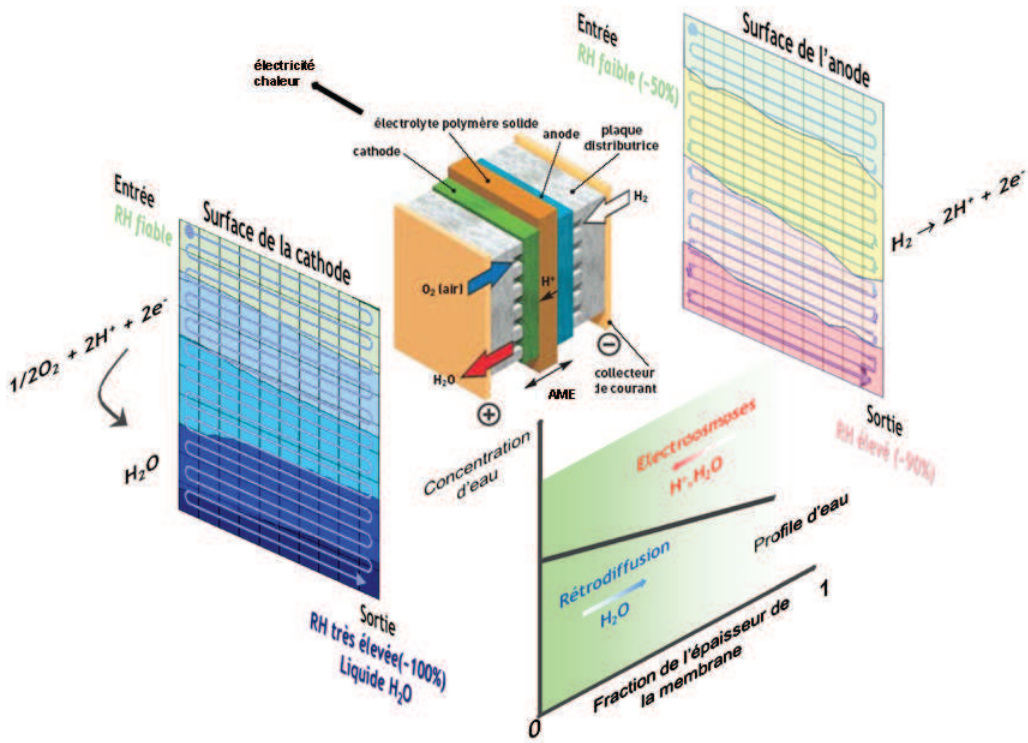


FIGURE 1.13 – Représentation schématique de la répartition de l'eau dans une pile PEMFC en fonctionnement.

Cette répartition varie en fonction du régime opératoire (permanent ou transitoire). Deux configurations sont à distinguer. La configuration « co-flux » où les gaz réactifs entrent du même coté de la pile de part et d'autre de l'AME, ils circulent dans le même sens dans les canaux de distribution en vis à vis. La configuration en « contre-flux » où les gaz réactifs entrent dans la pile par les cotés opposés mais toujours bien sûr de part et d'autre de l'AME, ils circulent en sens inverse dans les canaux de distribution. Dans les deux cas, avec des gaz partiellement hydratés, la consommation des réactifs à l'anode et à la cathode ainsi que la production de l'eau à la cathode se produisent progressivement tout le long de l'écoulement. La pression partielle des réactifs diminue par consommation alors que celle de l'eau augmente par production. Ainsi, la valeur de l'humidité relative, HR, du gaz est certainement inhomogène dans le plan de l'AME.

De plus, parmi les phénomènes physiques associés au transport de l'eau au sein du cœur de pile, un certain nombre ne sont pas parfaitement connus. Par exemple, il est généralement admis que la répartition de l'eau au travers de l'épaisseur de l'AME dépend majoritairement des propriétés physiques de la membrane, et plus précisément, de la compétition entre deux phénomènes : la rétrodiffusion et l'électroosmose. Mais, le comportement aux interfaces et les coefficients d'électroosmose (supposés être dépendant de la teneur locale en eau et de la température) sont à ce jour mal connus. Par ailleurs, l'origine même du phénomène de rétrodiffusion, diffusif et/ou convectif, est encore l'objet de débats dans la communauté scientifique.

Toutes les valeurs des grandeurs mesurables en sortie d'une pile en fonctionnement sont des valeurs résultant d'une moyenne des phénomènes se déroulant sur toute la surface de l'AME. Il est donc difficile

d'établir des relations entre les propriétés de transport mesurées *ex-situ*, notamment la conductivité « *ex-situ* » de la membrane et leurs effets *in-situ* sur le fonctionnement d'une pile en opération. Ainsi, la répartition de l'eau dépend d'un nombre important de paramètres mal connus et résulte d'un équilibre complexe difficile à connaître sans la mesurer, même en utilisant des modèles.

Cette partie de l'état de l'art vise à introduire, d'une part, l'étude antérieure sur la répartition hétérogène de l'eau pendant le fonctionnement de la pile, et d'autre part, les phénomènes pouvant avoir une influence sur cette répartition d'eau.

1.3.1 Existence de la répartition d'eau hétérogène pendant le fonctionnement

Généralement, la gestion de l'eau dans les PEMFC est étudiée par des mesures globales et moyennes (performances électrochimiques, spectroscopie d'impédance, bilan d'eau) qui sont couplées à une modélisation des transferts de matière. Toutefois, la modélisation est obligatoirement basée sur de nombreuses hypothèses simplificatrices, étant donné le grand nombre de paramètres nécessaires pour décrire un système aussi complexe. De plus, les mesures globales ne permettent pas une validation véritable des modèles. La visualisation de la répartition d'eau *in situ* apparaît donc comme une nécessité pour progresser dans la compréhension de ces phénomènes et permettre ainsi une optimisation des modèles du système PEMFC.

Au cours de cette dernière décennie, de nombreux travaux ont été menés pour déterminer la répartition d'eau dans une pile en fonctionnement par des méthodes *in-situ* et *operando*. Pour cela, une grande variété de techniques ont été mises en œuvre :

- neutrographie ou radiographie par Neutron [11, 14, 15, 71, 85, 97, 100, 107, 114, 156, 165, 181, 186, 238] ;
- imagerie RMN [52, 109, 210, 211] ;
- diffraction de rayons X [2] ;
- diffusion de rayonnements (neutron et Rayons X) aux petits angles SANS/SAXS [68, 149, 150, 152, 226] ;
- microscopie Raman Confocale [80, 96, 137] ;
- ou bien par des mesures d'humidité relative (HR) [145] ou de résistance [20] ponctuelles ou discrétisées dans la volume de pile.

Un état de l'art détaillé sur l'utilisation des différentes techniques sera présenté dans le Chapitre 4. Il est clair qu'une comparaison des comportements ou des performances des piles reportées dans ces différentes études a peu de sens, et même peu d'intérêt, puisqu'elle dépend de la composition et du procédé de fabrication de l'AME, de la géométrie de la plaque mono ou bipolaire, des conditions opératoires et des paramètres d'assemblage de la pile. Néanmoins, la synthèse des résultats présentés ici illustre de façon assez exhaustive l'inhomogénéité de la répartition de l'eau qui est mise en évidence par des moyens expérimentaux, ceci dans le plan et/ou dans l'épaisseur de la pile.

Concernant la répartition dans l'épaisseur, Bellows *et al.* [11] ont utilisé la radiographie par Neutrons pour déterminer le profil d'eau dans une membrane de $500\mu m$ constituée par un empilement de membranes commerciales (Nafion®). La raison pour laquelle les auteurs ont choisi une épaisseur aussi importante est due à la faible résolution spatiale de la technique utilisée. Ils ont mis en évidence, sur cette membrane très épaisse, une diminution de la quantité d'eau du côté anodique pour une densité de courant de $200mA.cm^{-2}$ (Figure 1.14 a). Cette méthode a été ensuite utilisée par Boillat *et al.* [15] en utilisant un AME dont l'épaisseur est estimée entre $400\mu m$ et $600\mu m$ (l'épaisseur exacte de la membrane n'est pas donnée). Avec l'architecture et le positionnement de cellule (la cellule possède une surface active de $0,5cm \times 1cm$ avec quatre canaux parallèles sur la plaque monopolaire, les détailles des canaux ne sont pas données), ils ont montré une accumulation d'eau préférentielle dans le canal et non sous la dent, vers le bas de la cellule posée verticalement sur la tranche dont les passes des canaux sont parallèles au plan de support (Figure 1.14 d). Par l'imagerie de RMN, Kazuhiro *et al.* [109] ont montré l'assèchement progressif vers l'anode dans une membrane Asahi Kasei Aciplex-S de $340\mu m$ d'épaisseur avec une EW de $1024g.eq^{-1}$, par augmentation de la densité de courant. Un assèchement progressif est également observé pour une densité de courant constante. Contrairement à ce qui est observé par Kazuhiro, Tsushima *et al.* [210] ont plutôt observé une augmentation de la teneur en eau avec la densité de courant dans une membrane Nafion® N1110 (Figure 1.14 b). En utilisant la technique SANS qui est la technique la moins intrusive, Mosdale *et al.* [152] ont démontré qu'il était possible de déterminer un profil d'eau dans une membrane (Nafion® N117) en fonctionnement, par une méthode de reconstruction du profil initialement développée par Thomas *et al.* [207] sur des mesures de perméabilité de l'eau dans le Nafion®. Dans cette étude, les auteurs ont montré qu'un démarrage de la pile est possible mais très lent avec une membrane sèche conditionnée sous gaz sec. L'évolution du profil de concentration d'eau de la cathode vers l'anode est très lente, cette évolution se produit via l'hydratation de la membrane par l'eau produite (Figure 1.14 c). Récemment, P. Huguet *et al.* [96] ont utilisé pour la première fois la spectroscopie Raman Confocale pour mesurer le profil de concentration d'eau dans l'épaisseur de la membrane (Nafion® N115) au cours du fonctionnement d'une pile à combustible. Une conclusion importante de cette étude est que la teneur en eau à l'interface membrane/canal est directement liée à l'humidité relative locale du gaz et, que le

profil de concentration d'eau est quasiment linéaire (Figure 1.14 e). Il s'agit de la première mesure directe de la quantité d'eau dans la membrane d'une pile en fonctionnement.

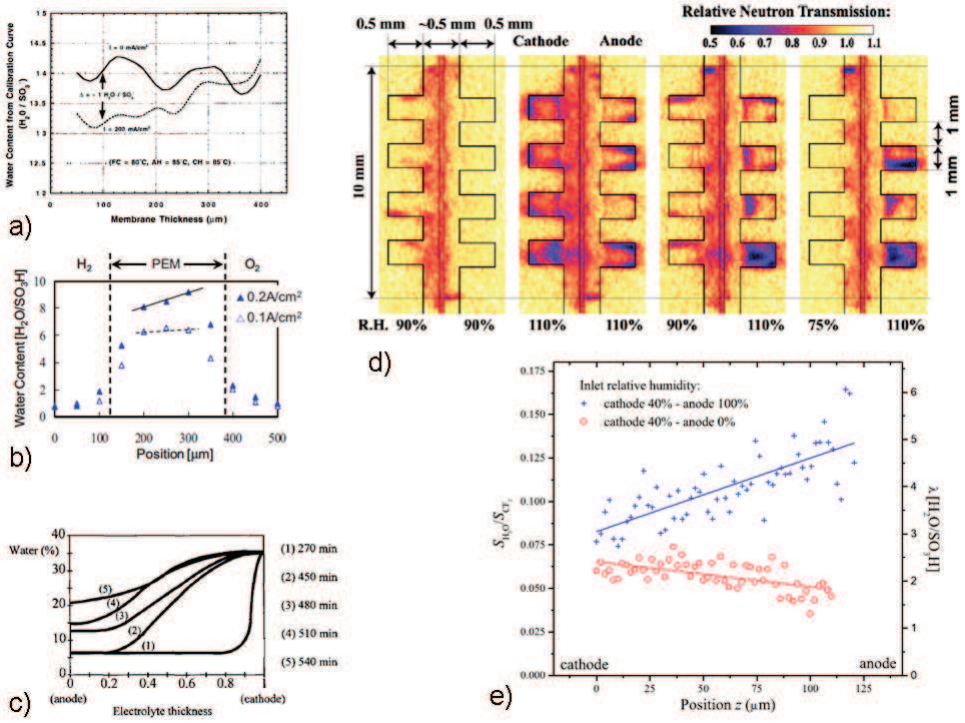


FIGURE 1.14 – Visualisation des profils d'eau par différentes techniques et auteurs : a) assèchement de la membrane (empilement de Nafion®, $500\mu m$) vers l'anode entre 0 et $200mA.cm^2$ [11] ; b) hydratation de la membrane (Nafion® N1110, $250\mu m$) avec l'augmentation de courant [210] ; c) démarrage progressif avec du gaz sec et l'hydratation de la membrane (Nafion® N117) par l'eau produite [152] ; d) Production et accumulation d'eau du côté cathodique et vers le bas de cellule [15] ; e) quantité d'eau imposée par le HR local à l'interface membrane/canal [96]. Figures issues des références [11, 15, 96, 152, 210].

Quand à la répartition dans le plan, R. Satija *et al.* [181] ont visualisé par radiographie neutronique le comportement de l'eau en temps réel dans les canaux de chaque électrode. Ils ont observé que l'eau liquide était majoritairement présente à la cathode même si de faibles quantités ont été détectées à l'anode. De plus, la distribution de l'eau est plutôt centrée au milieu du plan des électrodes. Dans leur cellule, les gaz réactifs étaient H_2 et O_2. Néanmoins, la configuration en co ou contre-flux n'a pas été précisée. Par la même technique, Schneider *et al.* [186] ont mis en évidence pour la configuration co-flux H_2/O_2 la coexistence de l'assèchement et le noyage localisés respectivement en entrée et en sortie des canaux distributeurs. Par la méthode SANS, F. Xu *et al.* [226] ont étudié le profil d'eau dans la membrane en différents points de l'AME entre l'entrée et la sortie des gaz. Ils ont montré que le gonflement de la membrane est moins marqué en entrée qu'en sortie. En suivant les cinétiques pendant le fonctionnement de la pile, ils ont également mis en évidence l'effet de la gravité sur la répartition de l'eau du haut vers le bas de la cellule. Ce sont les premiers résultats quantitatifs dans une pile totalement représentative.

Il est donc clair que, quelle que soit la technique utilisée, la répartition de l'eau est fortement hétérogène dans une PEMFC, spatialement mais également temporellement lors des variations de courant.

1.3.2 Transport de l'eau dans la pile

La répartition d'eau dépend à la fois des conditions de fonctionnement (débits, pressions, hydratations des gaz réactifs, courant et température) et de tous les phénomènes liés au transport de l'eau dans chaque composant (membrane, couche active, GDL et plaque mono ou bipolaire). Dans ce paragraphe nous allons décrire les phénomènes de transport d'eau dans le plan et dans l'épaisseur de l'AME ceci pour donner une vision précise mais globale de sa répartition.

Le transport d'eau s'effectue à la fois dans l'épaisseur et dans le plan d'un AME dans une PEMFC. Dans l'épaisseur, le flux d'eau est principalement gouverné par les propriétés de transport vis à vis de l'eau des différents composants, notamment de la membrane avec deux mécanismes antagonistes : la rétrodiffusion et l'électroosmose. Dans le plan, l'eau est essentiellement transportée par l'écoulement du gaz tout le long des canaux.

1.3.2.1 Transport de l'eau dans le plan

Dans le cas de l'utilisation de canaux en serpentins (notre cas), même si un flux peut s'établir dans le plan de la GDL sous la dent entre deux passes adjacentes du canal, le transport de l'eau dans le plan est principalement gouverné par l'écoulement des fluides le long du canal. Ceci dépend des conditions opératoires (humidité relatives des gaz, pressions et débits des gaz, température).

La capacité de transport d'eau du gaz dépend de la valeur du HR en entrée du système : un gaz dont l'humidité relative est élevée en entrée permet d'hydrater suffisamment la membrane pour maintenir une conductivité de celle-ci élevée et homogène tout le long du canal. Cependant, un flux de gaz trop hydraté se sature très vite par l'ajout de l'eau produite et par conséquent évacue moins ou plus difficilement l'eau produite. Au contraire, un gaz sec peut drainer plus facilement l'eau produite, mais assèche l'ionomère sur une zone en entrée de pile, ce qui conduit à une répartition hétérogène entre l'entrée et la sortie du gaz.

La température impose aussi un effet sur le transport de l'eau. L'augmentation de la température réduit la tension de surface et la viscosité de l'eau [82]. L'eau provenant de la GDL peut être plus facilement évacuée par l'écoulement du gaz.

La stœchiométrie relie le débit de gaz réactif au courant. Plus la stœchiométrique est grande, plus le débit de gaz réactif est élevé pour un même courant et donc, l'évolution relative de l'humidité du gaz entre l'entrée et la sortie est d'autant plus faible. Par conséquent, l'hydratation dans le plan sera d'autant plus homogène que la stœchiométrie sera élevée.

1.3.2.2 Transport de l'eau dans l'épaisseur

Comme cela a déjà été dit, le transport de l'eau dans l'épaisseur résulte notamment de la compétition entre deux flux de sens opposé :

- d'une part, la production d'eau à la cathode induit un gradient de concentration d'eau croissant de l'anode à la cathode. Ce gradient engendre un flux diffusif de la cathode vers l'anode qui peut être décrit par la loi de Fick et qui est, le plus souvent, appelé flux de rétrodiffusion ;
- d'autre part, sous l'effet du champ électrique, les protons produits à l'anode se déplacent collectivement vers la cathode. Ce flux de protons entraine avec lui son cortège de molécules d'eau. Ce phénomène est connu sous le nom d'électroosmose.

La quantité d'eau passant d'une électrode à l'autre est donc le flux net résultant de ces deux flux. Lorsque la rétrodiffusion prédomine l'électroosmose, le flux net d'eau se dirige donc de la cathode vers l'anode, en entrainant l'eau produite. Dans ce cas là, l'eau présente à la cathode participe à l'hydratation du côté anodique, le gradient de concentration d'eau s'aplatit entre les deux électrodes. En revanche, si le flux d'électroosmose est plus important que le flux de rétrodiffusion, un assèchement se produit au niveau de l'anode, le profil de concentration est alors beaucoup plus marqué. Par conséquent, il semble souhaitable d'avoir un flux de rétrodiffusion moyen plus important que le flux d'électroosmose moyen pour atteindre une répartition d'eau plus homogène. Les conditions de fonctionnement peuvent être ajustées afin de favoriser la rétrodiffusion par rapport à l'électroosmose.

1.3.3 Conclusion

Une bonne gestion de l'eau est donc cruciale pour les performances et la durée de vie de la pile. D'une part, le noyage, conséquence d'une mauvaise évacuation de l'eau liquide, empêche l'accès des gaz réactifs aux sites catalytiques dans les électrodes. Au contraire, une quantité d'eau insuffisante conduit à un assèchement de l'AME, la membrane mais aussi les électrodes. Dans les deux cas de figure, le rendement de pile est nettement réduit.

Or, la répartition de l'eau dans une PEMFC est très hétérogène en raison de son principe même de fonctionnement mais aussi par les conditions imposées par les applications. Cette hétérogénéité a été mise en évidence par différentes techniques. Afin d'accroître les performances et la durée de vie des PEMFC, il est nécessaire d'optimiser et d'homogénéiser cette répartition d'eau, ce qui nécessite de bonnes connaissances sur les phénomènes de transport d'eau dans le système. Néanmoins, les résultats disponibles dans la littérature, permettant potentiellement de quantifier les deux principaux phénomènes concernant le transport de l'eau au sein de la PEMFC, à savoir l'électroosmose et la rétrodiffusion, sont très dispersés et varient suivant la technique de détermination utilisée. Ce constat est d'ailleurs valable d'un auteur à un autre utilisant la même technique. En résumé, les mécanismes fondamentaux régissant la quantité et la répartition d'eau dans une PEMFC, sont sujets à débats et sont encore mal décrits et mal quantifiés. Ceci engendre des difficultés à comprendre le comportement et les performances de la pile, et bien entendu de les prédire via la modélisation.

Une analyse critique et approfondie des méthodes de quantification des mécanismes d'électroosmose et de rétrodiffusion qui sont reportées dans la littérature est menée dans le Chapitre 2, afin de discuter des

phénomènes réellement caractérisés et de la fiabilité de la quantification. Cette étude a permis de dégager les limitations de chacune des méthodes et finalement d'aboutir à la mise au point de méthodes robustes permettant de quantifier d'une façon fiable les coefficients d'électroosmose et de diffusion équivalente.

1.4 Positionnement d'étude

1.4.1 Motivation

Il apparaît donc au regard de cet état de l'art que l'eau joue un rôle très important dans une pile PEMFC car elle constitue le dénominateur commun à tous les phénomènes physiques et électrochimiques se déroulant dans la pile. Elle est l'entité physique couplant l'ensemble de ces phénomènes alors que sa répartition est hétérogène au cœur même du système. D'une part, la présence de l'eau est indispensable pour maintenir un bon fonctionnement au travers de tous les composants ; d'une autre part, une mauvaise gestion de l'eau peut conduire à la chute de performance et à la dégradation du système.

Bien que la gestion de l'eau soit un sujet de recherche intensivement exploré depuis plusieurs décennies, il reste encore beaucoup de points à éclaircir, et c'est le cas en particulier des mécanismes du transport d'eau dans la membrane. Une étude de cette problématique présente de multiples intérêts :

Du point de vue fondamental, le transport de l'eau dans la membrane est fortement lié aux autres propriétés comme la sorption d'eau et le transport des protons. En outre, toutes ces propriétés sont liées à la structure multi-échelle du polymère. Au niveau de la science des matériaux, une compréhension plus fine entre la structure et les propriétés permettrai d'envisager une sélection plus pertinente des polymères pour les applications demandées et confèrerait une expertise générique.

Du point de vue technologique et applicatif, la méconnaissance actuelle du véritable état d'hydratation local de la membrane, soumise aux contraintes du fonctionnement réel, entrave le bon développement de la PEMFC. La bonne compréhension des phénomènes de transport mis en jeu et leurs effets sur la répartition de l'eau au cours du fonctionnement de la pile permettra de proposer des solutions au niveau des matériaux ou des conditions opérationnelles pour aboutir à une répartition d'eau homogène et optimisée, nécessaire à un fonctionnement durable de la pile. Une bonne quantification des mécanismes de transport pourra servir de base de données pour les modèles et les méthodes de diagnostic du système PEMFC.

Du point de vue de l'innovation, il existe peu d'études sur le développement de membranes permettant de gérer au mieux la répartition d'eau. Le potentiel d'innovation de cette voie est encore loin d'être exploité. Le développement d'une membrane gérant au mieux la répartition de l'eau peut éventuellement s'inspirer des connaissances sur les mécanismes de transport de l'eau.

1.4.2 Démarches expérimentales

L'analyse fine des phénomènes de transport, hautement couplés et complexes, qui ont lieu dans le cœur des PEMFC et qui en déterminent le comportement électrochimique, requiert la mise en œuvre parallèle de plusieurs techniques expérimentales *ex* et *in situ*, hors et en fonctionnement. L'approche proposée dans ce travail consiste donc à la fois à utiliser des techniques émergentes, capables de fournir des profils locaux de concentration d'eau au sein de la membrane et à découpler l'ensemble des phénomènes physiques mis en jeu au moyen d'expériences complémentaires dédiées. La comparaison des résultats obtenus *ex* et *in situ* devra permettre d'établir des liens entre les caractéristiques structurales de la membrane, ses propriétés physiques et les conditions expérimentales. L'ensemble des techniques permettra également de caractériser des nouveaux matériaux alternatifs pour l'application PEMFC.

Pour répondre à la problématique du sujet, cette thèse se divise en trois grandes parties :

a) Une première partie est axée sur la détermination des coefficients d'électroosmose et de diffusion équivalente. Deux méthodes ont été développées pour caractériser séparément les deux mécanismes en s'affranchissant des contraintes et limites inhérentes aux techniques déjà existantes. Des membranes de structure chimique et physique différentes doivent être caractérisées afin de comprendre au mieux l'effet de la structure sur les propriétés de transport. Cette partie de l'étude consistera à étudier les propriétés du transport de quatre matériaux commerciaux : une membrane Nafion®, deux membranes Aquivion^{TM} de capacités d'échange (CEI) différentes, et une membrane sPEEK. L'exploitation croisée de cet ensemble d'informations permettra de progresser dans la compréhension des relations qui existent entre la structure du matériau, la CEI des polymères ioniques, les propriétés de transport d'eau et les différents mécanismes de conduction protonique possibles. Les résultats obtenus pourront également être utilisés pour améliorer les capacités prédictives des modèles théoriques actuels en fournissant de nouvelles informations et pour élaborer de nouvelles stratégies de mise en forme d'électrolytes polymères à performances accrues.

b) Une deuxième partie a pour objet le développement d'une nouvelle structure de membrane pour l'optimisation de la gestion de l'eau. Cette nouvelle structure doit permettre de minimiser le flux moyen d'électroosmose et de maximiser le flux moyen de diffusion. Pour ce faire, nous avons choisi d'étudier les propriétés de transport, la répartition de l'eau dans l'épaisseur et les performances en pile d'une membrane

bicouche constituée de deux couches d'ionomère dont les masses équivalentes diffèrent. Les mesures ***hors fonctionnement*** en pile ont pour objectif l'étude indépendante des phénomènes de transport d'eau (diffusion, électroosmose) pour en quantifier les effets en utilisant les deux méthodes développées au préalable dans la première partie. L'analyse fine des phénomènes de transport au sein de ces membranes bicouches sera réalisée hors fonctionnement en pile, en utilisant une technique expérimentale innovante et peu intrusive, la spectroscopie Raman confocale. Cette étude sera conduite dans une cellule modèle (conditions précises et homogènes pour les fluides en contact de part et d'autre de la membrane) afin obtenir des profils d'eau sous gradients d'activité d'eau ainsi que leurs cinétiques d'établissement.

c) Enfin, la troisième partie de cette thèse vise à établir le profil de concentration d'eau dans l'épaisseur d'une membrane multicouche *in situ* et *operando*, soit en fonctionnement en pile par microscopie Raman confocale. Une étude préalable est réalisée avec une membrane monocouche, la membrane bicouche est ensuite testée. Dans cette étude ***en fonctionnement***, la membrane est intégrée entre deux électrodes, elle est traversée par un flux macroscopique de protons et elle se trouve sous l'influence d'un champ électrique. Le but étant la détermination de l'évolution des profils de concentration en eau dans la membrane en fonction du régime opératoire de la pile (taux d'hydratation des gaz, température et performances électrochimiques). Par le couplage de cette partie à la précédente partie, nous pensons pouvoir mettre en évidence, voire quantifier le lien existant entre la structure et la teneur locale en eau de la membrane, la conductivité protonique au sein du réseau ionique plus ou moins hydraté et les performances électrochimiques de la PEMFC. Le but final est de prouver que les matériaux à gradient de propriétés (la membrane bicouche en est le prototype) ont un grand intérêt mais aussi de proposer de meilleures conditions opératoires pour que la pile fonctionne avec une répartition d'eau la plus homogène possible.

En fin de ce travail, il sera donc possible de connaître :

- les propriétés physico-chimiques et les paramètres associés (coefficients de diffusion, cinétiques de sorption et de désorption aux interfaces, coefficients d'électroosmose) des principales membranes utilisées en tant qu'électrolytes dans les PEMFC. La connaissance de ces propriétés est indispensable pour comprendre et modéliser le comportement d'une PEMFC. Plus particulièrement, la détermination des cinétiques des phénomènes de transport d'eau à l'intérieur et à la surface de la membrane permettra de savoir dans quelles conditions les phénomènes diffusifs internes ou les phénomènes d'interfaces sont limitants ;
- dans quelle mesure une stratégie de mise en forme de membranes à gradient de masses équivalentes peut être envisagée comme étant une voie efficace à l'amélioration des performances des PEMFC ;
- le comportement réel en pile de membranes bicouche et notamment la répartition d'eau dans ces membranes au cours du fonctionnement en pile à combustible dans des conditions représentatives des applications ainsi que l'influence sur cette répartition d'eau des paramètres de fonctionnement.

Tous ces efforts ont pour objectif final d'améliorer les performances et la durée de vie des PEMFC.

Chapitre 2

Transport de l'eau et des protons

Dans une pile en fonctionnement, les phénomènes de rétrodiffusion et d'électroosmose ont lieu simultanément et sont indissociables. Malgré une longue période de recherches sur les phénomènes de rétrodiffusion et d'électroosmose, les résultats publiés dans la littérature sont toujours très dispersés. De plus, ces résultats différent d'un auteur à l'autre pour un même matériau, et dépendent de la méthode de détermination ainsi que des conditions expérimentales. Par ailleurs, la nature même des mécanismes mis en jeu dans la pile sont sujet à débat, et ceux rentrant en jeu dans les différentes méthodes de mesures des propriétés de transport des membranes sont assez mal décrits et peuvent différer significativement de ceux régissant le comportement de la pile. Ceci remet en question la fiabilité des méthodes utilisées et justifie l'objet de notre travail à savoir développer des méthodes « pertinentes » permettant de quantifier proprement les deux mécanismes. La synthèse des connaissances manquantes de la littérature a conduit à orienter le travail sur le développement de méthodes expérimentales permettant de quantifier les mécanismes de diffusion et d'électroosmose dans l'environnement de la pile et d'évaluer la présence des phénomènes interfaciaux, en améliorant certaines techniques déjà décrites dans la littérature en vue de s'affranchir de leurs limitations. Ainsi, deux méthodes développées dans ce travail pour étudier ces deux derniers phénomènes sont introduites. Ces mesures *in-situ* mais hors fonctionnement ont pour objectif la détermination d'une part, des coefficients de diffusion de l'eau et d'autre part, des coefficients d'électroosmose ; et ceci de façon indépendante. Les deux phénomènes seront donc étudiés et discutés indépendamment : I) concernant l'étude de la rétrodiffusion, les questions s'articulent autour de la tendance du coefficient de diffusion équivalente D_e en fonction de la teneur en eau, l'effet de l'épaisseur de la membrane sur la valeur de ce coefficient dû au transport à l'interface, ainsi que sur l'effet de la présence des électrodes ; II) l'étude de l'électroosmose portera sur l'influence de la température, la teneur en eau, et l'épaisseur. L'effet de la structure de l'ionomère est aussi discuté à partir des résultats obtenus avec différents matériaux (Nafion®, Aquivion^{TM}, et sPEEK). Comme les deux phénomènes sont mesurés sous flux de gaz dans une mono-cellule PEMFC, l'effet des pertes de charge induites par la géométrie de la cellule est également pris en compte. Enfin, le couplage entre les mécanismes du transport des protons et de l'eau est discuté à la fin du chapitre.

Sommaire

2.1 Rétrodiffusion - le coefficient de diffusion équivalente 25
2.1.1 Méthodes et résultats antérieures 25
2.1.2 Introduction de la nouvelle méthode 30
2.1.3 Diffusion dans les membranes 34
2.1.4 Diffusion dans l'AME 41
2.1.5 Conclusion 42
2.2 Électroosmose - l'eau transportée par les protons 43
2.2.1 Méthodes et résultats antérieures 44
2.2.2 Introduction et vérification de la nouvelle méthode 49
2.2.3 Effet de l'hydratation et de la température : Mécanisme de Grotthus ou Véhiculaire ? 58
2.2.4 Effets de la structure 61
2.2.5 Effet de l'épaisseur : accumulation des zones bundles ou limitation à l'interface ? 62
2.2.6 Modélisation 64
2.2.7 Conclusion 65
2.3 Couplage des flux de rétrodiffusion et d'électroosmose 66
2.4 Transfert de l'eau et Conductivité de proton 67
2.4.1 Lien entre les activités du proton et de l'eau 67
2.4.2 Mécanisme du transport proton/eau et état de l'hydratation 69
2.4.3 Différentes structures 69
2.4.4 Différentes épaisseurs 70
2.5 Conclusion 71

2.1 Rétrodiffusion - le coefficient de diffusion équivalente

Le terme de diffusion de l'eau est souvent abusivement employé pour parler de deux mécanismes de transport distincts :

i) sans gradient de concentration d'eau, ou dans un milieu fermé homogène à l'équilibre, le déplacement des molécules d'eau est aléatoire (mouvement brownien) et leur libre parcourt moyen est nul, ce phénomène est souvent caractérisé par le coefficient d'autodiffusion D_s, mesuré par RMN à champs pulsé [39–42, 53, 77, 86, 88, 115, 118, 176, 197, 212, 222, 234, 236, 237] ;

ii) Dans un milieu fermé, avec gradient de concentration d'eau ou d'activité interne, la diffusion des molécules d'eau tend à annuler le gradient de concentration, conformément à la loi de Fick avec une dynamique également caractérisée par le coefficient d'autodiffusion. Les mécanismes de dynamique de l'eau sont identiques dans ce cas et le précédent.

iii) Dans un système ouvert soumis à un gradient d'activité externe, le mouvement global des molécules d'eau dans un sens unique au travers de l'épaisseur de la membrane est alimenté par une force motrice externe et non par des fluctuations locales d'origine thermique. Par ailleurs, même si à l'état stationnaire le bilan de masse est nul, c'est-à-dire que tout ce qui rentre dans le système (la membrane) en ressort, le système est ouvert et des molécules d'eau traversent l'interface. Ce flux global incluant le transport au travers des interfaces est caractérisé par une dynamique moyenne de l'eau a l'échelle macroscopique quantifiée par un coefficient spécifiquement nommé dans ce travail, le coefficient de diffusion équivalente, D_e. Dans ce cas la force motrice diffère de la précédente. Par ailleurs, au moins un mécanisme de transport de l'eau diffère par rapport au cas précédent, avec le transfert, sorption et désorption aux interfaces. Néanmoins rien n'indique que le transport de l'eau au sein de la membrane ne soit pas de type Fickien également dans ce cas.

Bien que les deux types de diffusion ne soient pas définis de la même façon, ils informent tous deux sur la mobilité de la molécule d'eau au sein de la membrane et dépendent d'interactions avec leur environnement. Dans ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement à la diffusion équivalente qui est induite, au cours du fonctionnement de la pile, par l'apparition d'une répartition inhomogène d'eau de part et d'autre de la membrane, c'est-à-dire entre l'anode et la cathode. Dans la majorité des cas, cette diffusion équivalente va de la cathode vers l'anode car, la concentration d'eau est, en général, plus élevée du côté cathodique. Cette diffusion est aussi appelée rétrodiffusion.

Théoriquement la loi de Fick ne s'applique pas pour décrire la rétrodiffusion induite par un gradient d'activité d'eau de part et d'autre de la membrane alors qu'elle est utilisée dans la plupart des modèles [143, 155]. Cependant, dans le cas d'une pile opérationnelle, un flux de convection induit par un gradient de pression interne dans la membrane peut potentiellement s'ajouter au flux de rétrodiffusion. L'existence de ce flux fait néanmoins débat. En effet, une membrane présentant un gradient de concentration d'eau au travers de son épaisseur présente également un gradient de déformation de la matrice et donc un gradient de contrainte interne. La matrice exerce une force élastique plus importante sur la zone hydratée et peut induire un flux d'eau vers le côté plus sec où le gonflement est moins important. Ainsi, ce qui est communément appelé rétrodiffusion inclut potentiellement à la fois un flux diffusif lié au gradient d'activité et un flux convectif induit par un gradient de pression interne, ainsi que les transferts aux interfaces.

Bien que la rétrodiffusion inclut trois phénomènes distincts (diffusion, convection, transfert aux interfaces), elle est généralement considérée comme un flux unique moyennant les trois phénomènes et nous choisissons de la décrire par une équation de Fick avec un coefficient de diffusion équivalente :

$$J_{retro} = D_e \times \frac{S \times \Delta C}{L} \tag{2.1}$$

J_{retro} : flux de rétrodiffusion en $mol.s^{-1}$;
D_e : coefficient de diffusion équivalente, en $cm^2.s^{-1}$;
ΔC : différence de concentration d'eau, en $mol.cm^{-3}$;
S : section efficace du flux traversant, en cm^2 ;
L : épaisseur du matériau traversé, en cm.

Dans les paragraphes à venir, nous allons introduire les méthodes antérieures employées pour déterminer le coefficient D_e. Ceci va également nous servir de préambule pour le développement de notre méthode.

2.1.1 Méthodes et résultats antérieures

Différentes méthodes ont été décrites dans la littérature pour déterminer ce coefficient de diffusion que nous appellerons « équivalente ». Elles se divisent généralement en trois catégories :

a) Cinétique de sorption/désorption d'eau lors de l'établissement des isothermes [21, 29, 62, 122, 125, 134, 151, 177, 182, 200, 209] ;
b) Mesure de permeation de l'eau [58, 63, 133–135, 158, 177, 216, 229] ;
c) Méthode de conversion du coefficient d'autodiffusion au coefficient de diffusion équivalente [153, 231, 236].

Dans les paragraphes à venir, les trois méthodes seront présentées en détail afin de définir le cahier des charges que doit respecter une « bonne » méthode de détermination de D_e.

2.1.1.1 Méthode a) : par la cinétique de sorption/désorption de l'eau

Introduction de la méthode Le principe de cette méthode est basé sur la seconde loi de Fick. Par la loi de conservation des espèces (l'eau dans notre cas), la variation en quantité par unité de temps dans un volume V dépend du flux entrant ou sortant :

$$\pm\frac{\partial}{\partial t}\int\int\int_V C_{eau}\cdot dV = \int\int_S \overrightarrow{j_{eau}}\cdot d\overrightarrow{S} = \int\int\int_V div\overrightarrow{j_{eau}}\cdot dV \tag{2.2}$$

j_{eau} : flux d'eau surfacique, en $mol.s^{-1}.cm^{-2}$;
C_{eau} : concentration d'eau, en $mol.cm^{-3}$;

En prenant la deuxième égalité, l'expression devient :

$$\mp\frac{\partial C_{eau}}{\partial t} + div\overrightarrow{j_{eau}} = 0 \tag{2.3}$$

En appelant la première loi de Fick, et en supposant que D_e est uniforme dans l'espace étudiée, la deuxième loi de Fick est donc obtenue par la suite :

$$\mp\frac{\partial C_{eau}}{\partial t} + div\overrightarrow{j_{eau}} = \mp\frac{\partial C_{eau}}{\partial t} + div(-D_e\cdot\overrightarrow{grad}C_{eau}) = \mp\frac{\partial C_{eau}}{\partial t} - D_e div(\overrightarrow{grad}C_{eau}) = 0 \tag{2.4}$$

En supposant que l'échange de matière se produit sur une seule dimension, et que le flux entrant ou sortant est perpendiculaire au plan de l'échantillon (hypothèse communément admise dans la quasi-totalité des cas reportés dans la littérature), l'expression devient uniquement une fonction de la concentration d'eau :

$$\mp\frac{\partial C_{eau}}{\partial t} = D_e\frac{\partial^2 C_{eau}}{\partial x^2} \tag{2.5}$$

Le signe dépend de la cinétique soit en sorption, soit en désorption. Il est donc clair que la solution à cette équation différentielle dépend des conditions aux limites. En supposant qu'à l'instant initial $C_{eau}^{t=0}$ est uniforme dans l'échantillon et la concentration aux interfaces $C_{eau}^{x=L/2}$ est égale à celle obtenue par la courbe de sorption, la solution la plus souvent utilisé dans la littérature [21, 29, 122, 125, 209] est la suivante (la concentration a été convertie en gain de mass) :

$$\frac{\Delta m_t}{\Delta m_\infty} = \frac{4}{L}\sqrt{\frac{D_e t}{\pi}} \tag{2.6}$$

Δm_t : gain de mass à l'instant t ;
Δm_∞ : gain de mass à l'équilibre ;
L : épaisseur de la membrane.

Il existe plusieurs études dans lesquelles les auteurs ont utilisé des solutions analytiques plus développées et compliquées [62, 134, 182] :

$C_{eau}(x,t) = C_{eau}^{t=0} + \sum_{n=1}^{n=\infty} A_n exp^{-\frac{n^2\pi^2 D_e}{L^2}t} cos(\frac{n\pi x}{L})$ par Gates *et al.* [62]
$\frac{\Delta m_t}{\Delta m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{m=1}^{m=\infty}\frac{1}{(2m+1)^2}exp(\frac{-D_e(2m+1)^2\pi^2}{4L^2}t)$ par Barclay Satterfield *et al.* [182]
... ...

La Figure 2.1 montre un exemple typique de courbes de cinétique de sorption en fonction du temps, ce qui met en évidence les différents temps de cinétique pour différents états d'hydratation.

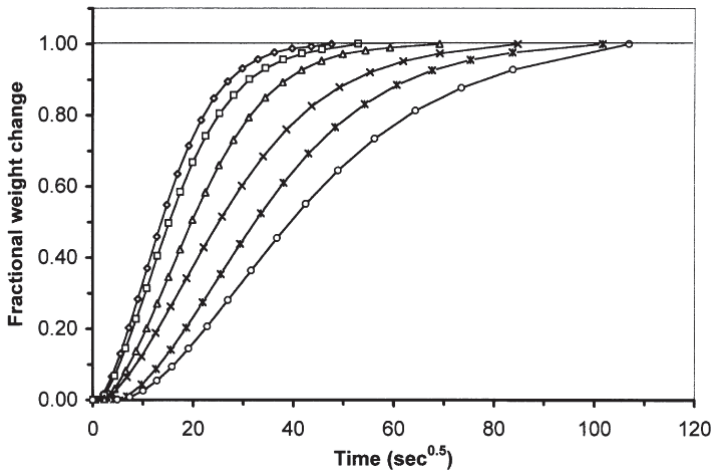


FIGURE 2.1 – Un exemple de l'évolution de la prise en masse relative d'eau d'une membrane Nafion® N117 en fonction du temps, initialement de masse à l'état sec, à l'équilibre (la masse n'évolue plus) à l'état hydraté pour différentes valeurs de HR. De la gauche vers la droit : 40%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%. Figure issue de la référence [177]

Problématique liée à la méthode a) Bien que la méthode de sorption/désorption soit relativement facile à mettre en œuvre, par la mesure de masse et le comptage de temps, plusieurs points sont néanmoins discutables lors de l'utilisation des coefficients D_e obtenus par cette méthode pour décrire la rétrodiffusion dans la pile :

1) Les phénomènes étudiés dans cette méthode ne représentent pas le flux de rétrodiffusion en pile, qui est un flux net traversant toute la membrane par des cinétiques de sorption à l'interface d'entrée, de migration dans l'épaisseur, et de désorption à l'interface de sortie ;

2) La valeur du coefficient D_e est supposé constant pendant la cinétique de sorption entre la masse initiale et la masse finale. Ceci est certainement faux car les mesures en RMN ont bien montré la variation de la mobilité de l'eau en fonction de la teneur en eau de la membrane. Par conséquent, le coefficient déterminé par la méthode de sorption/désorption est plus certainement une valeur moyenne entre deux états d'hydratation différents.

3) On suppose que le phénomène mesuré par cette méthode représente uniquement la diffusion de Fick, et dans ce cas, la cinétique de sorption et désorption doit être symétrique. Autrement dit, les valeurs du coefficient D_e calculées à partir d'une sorption et d'une désorption entre deux états donnés doivent être les mêmes. Or, toutes les études ont montré une cinétique nettement plus rapide en désorption qu'en sorption. Ceci implique donc que d'autres phénomènes, différents de la diffusion Fickienne, sont mis au jeu dans ce type de mesures. Plusieurs auteurs [177, 182] ont tenté d'expliquer cette différence par un anisotherme à l'interface : pendant la phase de sorption, un changement de phase de l'eau se produit entre l'état vapeur en dehors de la membrane et l'état liquide dans celle-ci par la condensation de l'eau à l'interface de la membrane avant d'être absorbée. Ce changement de phase dégage de la chaleur et chauffe localement la surface de la membrane. Par conséquent, près de l'interface de la membrane, la pression saturante de la vapeur d'eau est augmentée et l'activité de l'eau pour la phase gazeuse est réduite, et la cinétique est ralentie ; Contrairement, pendant la phase de désorption, l'évaporation de l'eau refroidit la surface de la membrane, et l'activité de l'eau augmente alors. La cinétique de désorption est accélérée [177].

4) Comme les mesures sont basées sur l'évolution de la masse en fonction du temps, si la masse initiale est mal définie, le temps caractéristique de cinétique ainsi que la valeur du coefficient D_e seront eux aussi très imprécis. Ceci est surtout marqué pour les mesures commençant par la membrane à l'état « sec ».

5) Mathématiquement, il existe de très nombreuses solutions à l'équation décrivant la seconde loi de Fick. Selon les différentes solutions utilisées, les résultats pourrons être très dispersés.

2.1.1.2 Méthode b) : mesure de perméation à l'état stationnaire

Introduction de la méthode Par rapport à l'équation du second ordre dans la méthode a), l'équation à résoudre dans la méthode b) est plus simple, elle est basée sur la première loi de Fick :

$$\overrightarrow{j_{eau}} = -D_e \cdot \overrightarrow{grad} C_{eau} \tag{2.7}$$

L'équation à une dimension a été donnée précédemment (Équation 2.1). Afin de créer le gradient de concentration d'eau de part et d'autre de la membrane, les auteurs imposent soit une différence de valeur de HR, soit une différence de pression.

Dans le cas d'une différence en pression, les valeurs de HR et de température sont fixées. Les auteurs écrivent ensuite l'expression du flux sous la forme suivante :

$$\overrightarrow{j_{eau}} = -\frac{k_P}{V_{Std}} \cdot \Delta P (= -D_e \cdot \frac{\Delta C(P)}{L}) \tag{2.8}$$

k_P : coefficient de transfert de masse, en $cm^3_{Std}.cm^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$;
V_{Std} : volume molaire d'un gaz parfait dans les conditions standards (température de 0°C et pression d'1 atmosphère), $22,4.10^3 cm^3.mol^{-1}$;
ΔP : gradient de pression, en Pa.

Problématique liée à la méthode b) La méthode b) semble être plus pertinente que la méthode a) pour notre étude, pour une raison simple : elle mesure un flux d'eau au travers de la membrane en présence d'un gradient externe comme dans le cas d'une rétrodiffusion dans la pile. Cependant, plusieurs points importants ne semblent pas avoir été pris en compte dans la littérature :

1) Dans le cas utilisant le gradient de pression comme force motrice, le flux induit par cette condition correspond plutôt à l'association d'un flux diffusif et d'un flux convectif d'eau. Dans une pile en fonctionnement, une différence de pression entre les deux faces de la membrane n'est pas une conditions recherchée, la rétrodiffusion est générée par la présence d'un gradient externe d'humidité.

2) Dans le cas utilisant le gradient en HR, il faut éviter un gradient trop important de part et d'autre de la membrane engendrant une hétérogénéité de quantité d'eau au travers de l'épaisseur de la membrane. Si c'est le cas, le coefficient D_e obtenu ne correspond pas à une valeur de λ précise. Néanmoins, dans la littérature, c'est souvent le cas soit par l'admission d'eau liquide ou de gaz saturé en vapeur d'eau d'un côté de la membrane et en faisant varier le HR du gaz de l'autre côté (de sec à saturé en vapeur d'eau), soit par l'admission du gaz sec d'un côté et en faisant varier le HR du gaz de l'autre côté. Dans les deux cas, l'incertitude sur la valeur de λ est très grande.

3) Il faut que la quantité d'eau fournie soit suffisante par rapport à la quantité d'eau pouvant traverser la membrane, en particulier dans le cas où la diffusion est très importante, si cette condition n'est pas remplie le gradient de HR disparaît avant que le gaz atteigne la sortie du compartiment de mesure. Par conséquent, le coefficient D_e est sous-estimé.

2.1.1.3 Méthode c) : conversion de D_s à D_e

Introduction de la méthode Le coefficient d'autodiffusion D_s peut être converti en coefficient D_e en lui attribuant un « Darken » facteur [30, 221, 236] :

$$D_e = (\frac{\partial Ln(a_{eau})}{\partial Ln(\lambda)}) \cdot D_s = W \cdot D_s \tag{2.9}$$

a_{eau} : activité de l'eau ;
W : « Darken » facteur.

Le « Darken » facteur peut s'écrire sous la forme d'une fonction de λ ; La valeur du coefficient $W(\lambda)$ est déduite de la relation empirique entre a_{eau} et λ sur une courbe de sorption.

Problématique liée à la méthode c) Weppner et Huggins [221] ont donné une description très théorique sur cette conversion entre les coefficients D_e et D_s. En effet, D_s inclut dans cette expression était initialement utilisée pour décrire la mobilité des espèces chargées (loi de Nernst-Einstein). Sa validité repose sur la présence de dipôles électriques comme les molécules d'eau.

L'autre problème se situe indirectement sur la courbe de sorption. En effet, les auteurs utilisent la courbe de sorption pour obtenir l'expression $W(\lambda)$. On constate, d'après l'allure de la courbe de sorption l'existence systématique d'une tangente minimale $\frac{d\lambda}{da_{eau}}$ (c'est-à-dire un maximum de $\frac{da_{eau}}{d\lambda}$) vers la valeur λ d'environ 3. Suivant les résultats de la littérature (voir plus loin dans le paragraphe à venir), il existe un maximum de D_e vers cette valeur de $\lambda = 3$, or l'évolution du coefficient D_s est monotone en fonction de λ. Il est donc important de savoir si ce maximum provient des caractéristiques intrinsèques de la mobilité de l'eau ou simplement du traitement mathématique impliqué par l'existence du maximum sur la courbe de sorption, et donc plutôt sur des considérations thermodynamiques indépendantes de la dynamique de l'eau.

2.1.1.4 Résultats antérieurs

Les résultats obtenus par ces différentes méthodes sont très dispersés et différents selon les techniques utilisées ; les valeurs des coefficients peuvent différer d'un à deux ordres de grandeur (Figure 2.2) :

Par la méthode a), Morris et Sun [151] ont observé à 25°C une augmentation de la valeur du coefficient D_e très rapide à faible hydratation (de l'état sec à $\lambda = 3$), et la valeur du coefficient D_e atteint un maximum de $4.10^{-7} cm^2.s^{-1}$ pour λ proche de 3 et diminue pour des valeurs de λ plus grandes. Yeo *et al.* [231] ont mesuré une valeur du coefficient D_e atteignant $1,7.10^{-6} cm^2.s^{-1}$ dans l'eau liquide à 25°C. Toujours dans l'eau, Gates and Newman [62] ont trouvé une valeur du coefficient D_e de l'ordre de $10^{-7} cm^2.s^{-1}$. Rivin *et al.* [177] ont déterminé les valeurs de ce coefficient avec une sorption de 0%HR à 50%HR, les valeurs sont $1,67.10^{-7} cm^2.s^{-1}$ et $8,98.10^{-8} cm^2.s^{-1}$ dans une membrane épaisse ($356\mu m$) et dans une membrane fine ($178\mu m$) respectivement. La même tendance a été observée par Krtil *et al.* [122], dans une membrane ultrafine de $0,02\mu m$. Selon l'auteur, la microbalance à cristal de quartz utilisé dans ce travail est capable de fournir un signal significatif même sur une épaisseur aussi fine. La valeur du coefficient D_e, déduite d'une sorption de 11%HR à 75%HR, est de 7 ordres de grandeur plus faible que dans une membrane de $200\mu m$. Burnett *et al.* [21] ont à la fois comparé l'effet de l'épaisseur et de la température sur le coefficient D_e. Ils ont montré que ce coefficient augmente avec la température et l'épaisseur. Tsonos *et al.* [209] ont comparé, pour une membrane Nafion® échangée sous forme potassium ($-SO_3K$), les coefficients D_e calculés à partir des cinétiques de sorption et de désorption à 22°C. Ils ont trouvé pour la sorption un coefficient D_e égal à $2,8.10^{-9} cm^2.s^{-1}$ et pour la désorption $3.10^{-8} cm^2.s^{-1}$. Legras *et al.* [125] ont mis en évidence que ce coefficient D_e devient plus grand lorsque la taille de contre-ion devient plus petite.

Par la méthode b), Rivin *et al.* [177] ont trouvé une augmentation continue du facteur D_e avec la teneur en eau pour atteindre une valeur de $2,62.10^{-6} cm^2.s^{-1}$ en vapeur saturée. Fuller [58] a aussi montré une variation croissante de ce coefficient D_e entre l'état sec et l'état complètement hydraté dans un matériau Nafion®. Ye [229] a trouvé par contre l'existence d'un maximum pour ce coefficient, $D_e = 8.10^{-6} cm^2.s^{-1}$ pour $\lambda = 3,3$. Toujours vers $\lambda = 3$, Ge *et al.* [63] ont trouvé que la valeur de ce maximum variait entre 6.10^{-6} à $12.10^{-6} cm^2.s^{-1}$ pour une température comprise entre 30 à 80°C.

Par la méthode c), Zawodzinski *et al.* [236] ont également trouvé un maximum pour la valeur du coefficient D_e vers $\lambda = 3$ à 25°C, mais avec une valeur de $4.10^{-6} cm^2.s^{-1}$, ce qui est dix fois plus grand que la valeur trouvée par Morris *et al.* [151] en utilisant la méthode a).

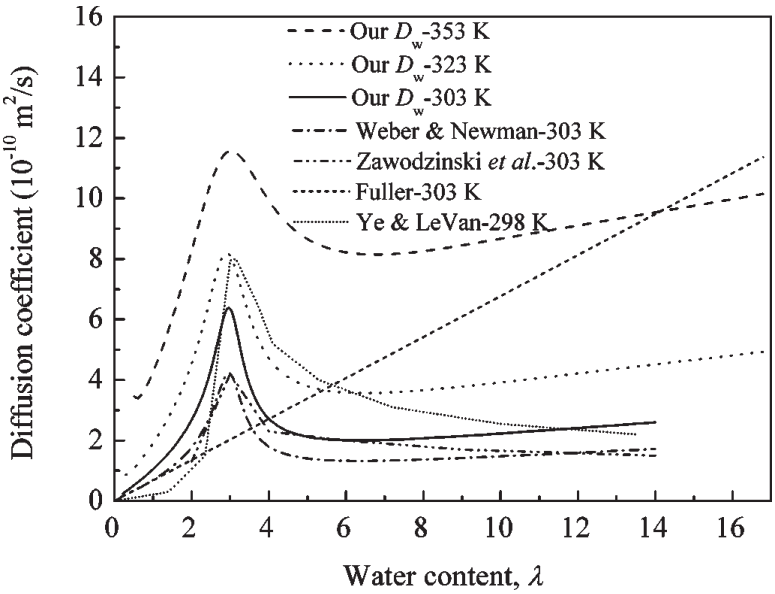


FIGURE 2.2 – Coefficients de diffusion équivalente du Nafion® reportés par les différentes études. La figure est issue de la référence [63].

Il se dégage de l'état de l'art les tendances suivantes pour l'évolution des valeurs du coefficient D_e en fonction de la quantité d'eau et de la température :

- pour une température donnée, les valeurs du coefficient D_e soit augmente avec λ soit passe par un maximum à λ faible (vers $\lambda = 3$), selon l'état de la membrane ou la méthode de mesure ;
- pour une valeur de λ donné, le coefficient D_e augmente avec la température ;
- pour une valeur d'humidité relative, HR, et une température données, le coefficient D_e augmente avec l'épaisseur.

2.1.1.5 Conclusion

En comparant les trois méthodes, il semble que la méthode b) convienne mieux à notre étude sur le transport d'eau dans l'épaisseur de la membrane (ou de l'AME), pour les raisons suivantes :

- le flux mesuré par cette méthode traverse toute l'épaisseur de la membrane, ce qui est représentatif de ce qui se passe dans une pile ;
- c'est une mesure à l'état équilibre. Le temps de cinétique qui dépend beaucoup des états initial et final n'intervient pas dans cette méthode ;
- les données sont relativement faciles à traitées par rapport à la méthode a), même s'il faut vérifier par des simulations la discrétisation de l'évolution du coefficient D_e dans le volume de l'échantillon.

Cependant, des précautions expérimentales doivent être prises et nous devons en tenir compte pour développer la nouvelle méthode. En particulier :

- il faut contrôler précisément les valeurs HR de chaque côté de la membrane pour éviter un gradient trop important ce qui engendrait une grande incertitude sur la valeur de λ ;
- il faut fournir une quantité d'eau suffisante pour que la diffusion soit toujours présente sur toute la surface de la membrane. On peut s'en assurer en contrôlant le HR en sortie de chaque compartiment.

Enfin, en tenant compte de tous ces critères, les mesures ont pour objectif de répondre aux questions suivantes :

1. l'évolution du coefficient D_e en fonction de λ est-elle monotone croissante ou présente-t-elle un maximum ?
2. les valeurs reportées dans la littérature sont toutefois inférieures à celles du coefficient D_s, ce qui impliquerait une limitation de la diffusion à l'interface. Est-ce que ceci est vrai ou cela provient-il seulement d'incertitudes expérimentales ?
3. si l'effet de l'interface existe, comment évolue-t-il avec l'épaisseur de la membrane et avec la quantité d'eau ?
4. quel est l'effet de la structure du polymère ?
5. quel est l'effet de la présence des électrodes sur ce coefficient ? est-ce que les électrodes imposent des limitations du transport d'eau dans leurs épaisseurs ?

Une nouvelle méthode expérimentale basée sur la mesure du flux sous gradient d'activité conforme aux critères énumérés précédemment a été développée et est présentée dans le prochain paragraphe.

2.1.2 Introduction de la nouvelle méthode

2.1.2.1 Configuration de l'expérience

La cellule est une mono-cellule PEMFC couramment utilisée pour les tests de performances en pile, elle est constituée, de part et d'autre de l'AME, d'une plaque de serrage en acier inoxydable, plaque isolante en PEEK, d'une plaque collectrice en cuivre doré, de plaques d'alimentation dite mono-polaire en graphite dans laquelle est usiné un monocanal en serpentin (Figure 2.3). Les largeurs de la dent et du canal sont respectivement $0,8mm$ et $1,4mm$. Cette cellule est également utilisée pour la détermination du coefficient $K_{electro}$.

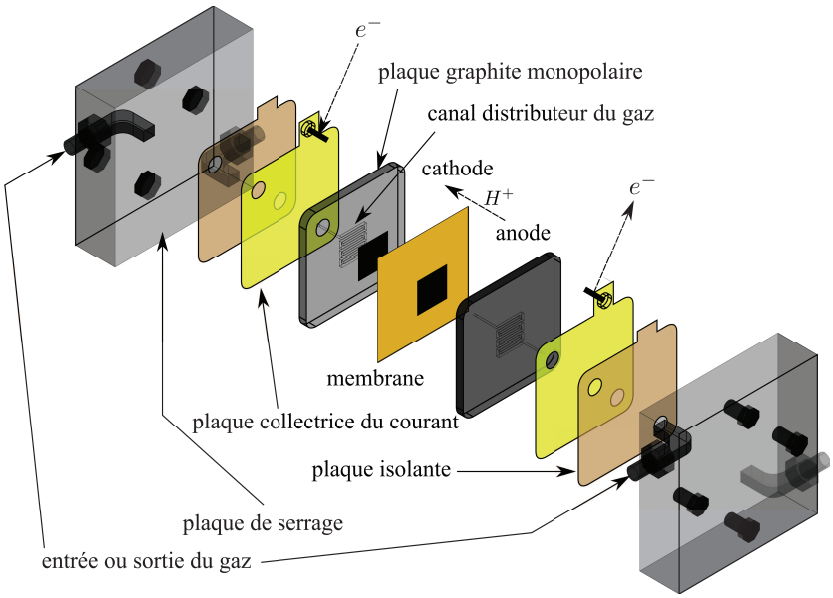


FIGURE 2.3 – Mono-cellule PEMFC utilisée pour la détermination des coefficients D_e et $K_{electro}$.

Les mesures sont effectuées sur les membranes seules et sur les AME :

- Dans le cas de la mesure avec une membrane, la surface diffusive est constituée par la surface développée des canaux, ce qui représente une surface de $3,8cm^2$.
- Dans le cas de la mesure avec un AME, la surface diffusive dépend de la zone de diffusion. Il convient de noter que la surface active des électrodes, $2,9 \times 2,9cm^2$, est plus grande que la surface de distribution du gaz sur les plaques en graphite, $2,5 \times 2,5cm^2$. Si la diffusion se passe sur toute la surface active des électrodes, la surface diffusive est égale à $2,9 \times 2,9cm^2$. Si la diffusion se passe uniquement sur la surface de distribution du gaz, la surface diffusive est dans ce cas égale à $2,5 \times 2,5cm^2$. Une troisième possibilité est que la diffusion se passe sur une surface intermédiaire entre ces deux dernières, dans ce cas-là, la surface exacte nous est inconnue, et nécessite une modélisation pour estimer la valeur de cette surface, ceci sera présenté plus loin dans une partie concernant la modélisation.

La configuration expérimentale de la méthode est donnée sur la Figure 2.4. Deux flux de H_2, avec le même débit sont envoyés en co-flux dans la cellule. La valeur de l'humidité relative (HR) du gaz est contrôlée en mélangeant un flux de gaz sec avec un flux de gaz saturé d'eau à la température de mesure. Quatre capteurs de HR (Rotronic HygroPalm) sont installés à l'entrée et à la sortie de chaque compartiment de la cellule. Avant l'utilisation, les quatre capteurs ont été étalonnés à l'aide d'un capteur, Piezocon (Lorex Industries, Inc.), qui permet de mesurer la fraction molaire d'eau comprise dans le gaz.

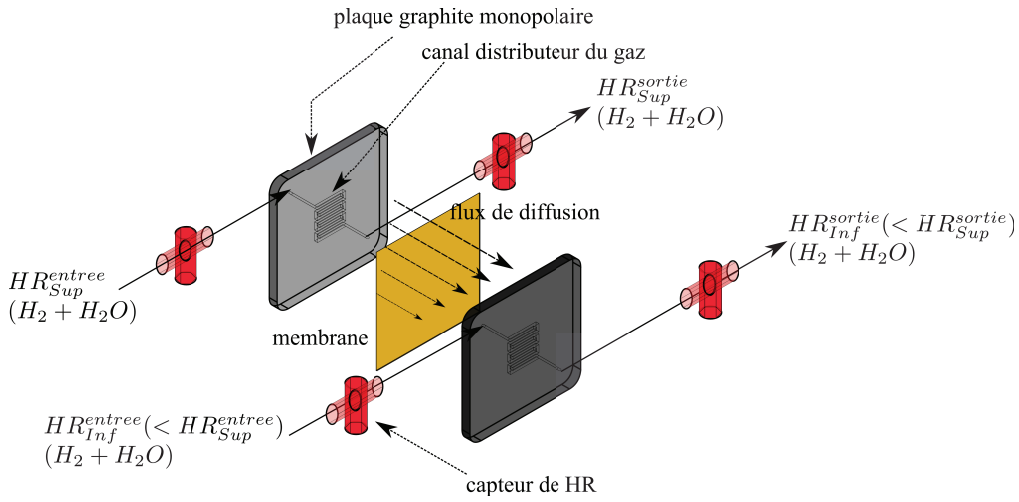


FIGURE 2.4 – Configuration expérimentale du montage pour la mesure du flux du coefficient de diffusion équivalente.

Les valeurs de HR à l'entrée sont choisies de façon à ce que la valeur du HR du côté supérieur soit toujours plus grande que celle du côté inférieur, et ceci tout au long du parcourt du gaz, et plus particulièrement en sortie. De cette façon, un flux d'eau est toujours présent, entre le côté supérieur et le côté inférieur, de l'entrée jusqu'à la sortie du système (Figure 2.4). L'utilisation de la configuration en co-flux a pour l'objectif de maintenir une hydratation homogène en chaque point du parcourt du gaz. Bien que le gradient de concentration d'eau, proportionnel à la différence de HR, soit plus importante à l'entrée qu'à la sortie, la valeur moyenne des HR, de part et d'autre de la membrane, (HRsup + HRinf)/2, est toujours le même en un point quelconque entre l'entrée et la sortie du système. Par exemple, si les valeurs de HR à l'entrée sont de 55% et 45% donc, avec une valeur moyenne de 50%, les valeurs de HR à la sortie sont, par exemple, de 52% et 48% avec toujours une valeur moyenne de 50%. Ceci provient de l'utilisation du même débit de gaz des deux côtés. La loi de conservation de masse impose que la quantité d'eau perdue d'un côté soit récupérée de l'autre côté. Bien entendu, l'hydratation locale n'est pas la même sur toute l'épaisseur traversée, la différence d'hydratation sera prise en compte dans le calcul de l'incertitude de λ moyen relié aux valeurs de HR moyennes mesurées par les quatre capteurs.

2.1.2.2 Principe de détermination

Selon la loi de conservation de la masse, la quantité d'eau perdue du côté supérieur doit être égale à celle récupérée du côté inférieur. Le flux de diffusion équivalente peut être obtenu en faisant le bilan de matière du côté supérieur et du côté inférieur.

Pour le côté supérieur :

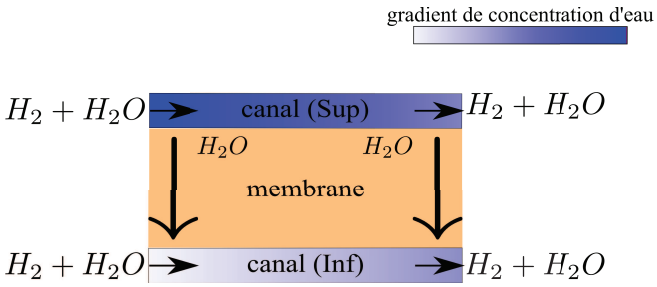


FIGURE 2.5 – Représentation schématique des flux d'eau dans le système, dans le cas où la diffusion est toujours présente tout au long du parcourt du gaz.

$$HR_{Sup}^{entree} = \frac{\phi_{Sup/H_2O}^{entree}}{\phi_{Sup/H_2O}^{entree} + \phi_{H_2}} \times \frac{P_{tot}}{P_{vap}^{sat}(T_{cellule})} \Rightarrow \phi_{Sup/H_2O}^{entree} = \frac{HR_{Sup}^{entree}}{\frac{P_{tot}}{P_{vap}^{sat}(T_{cellule})} - HR_{Sup}^{entree}} \times \phi_{H_2} \tag{2.10}$$

$$HR_{Sup}^{sortie} = \frac{\phi_{Sup/H_2O}^{sortie}}{\phi_{Sup/H_2O}^{sortie} + \phi_{H_2}} \times \frac{P_{tot}}{P_{vap}^{sat}(T_{cellule})} \Rightarrow \phi_{Sup/H_2O}^{sortie} = \frac{HR_{Sup}^{sortie}}{\frac{P_{tot}}{P_{vap}^{sat}(T_{cellule})} - HR_{Sup}^{sortie}} \times \phi_{H_2} \tag{2.11}$$

$$\phi_{diffusion} = \phi_{Sup/H_2O}^{entree} - \phi_{Sup/H_2O}^{sortie} \tag{2.12}$$

Pour le côté inférieur :

$$HR_{Inf}^{entree} = \frac{\phi_{Inf/H_2O}^{entree}}{\phi_{Inf/H_2O}^{entree} + \phi_{H_2}} \times \frac{P_{tot}}{P_{vap}^{sat}(T_{cellule})} \Rightarrow \phi_{Inf/H_2O}^{entree} = \frac{HR_{Inf}^{entree}}{\frac{P_{tot}}{P_{vap}^{sat}(T_{cellule})} - HR_{Inf}^{entree}} \times \phi_{H_2} \tag{2.13}$$

$$HR_{Inf}^{sortie} = \frac{\phi_{Inf/H_2O}^{sortie}}{\phi_{Inf/H_2O}^{sortie} + \phi_{H_2}} \times \frac{P_{tot}}{P_{vap}^{sat}(T_{cellule})} \Rightarrow \phi_{Inf/H_2O}^{sortie} = \frac{HR_{Inf}^{sortie}}{\frac{P_{tot}}{P_{vap}^{sat}(T_{cellule})} - HR_{Inf}^{sortie}} \times \phi_{H_2} \tag{2.14}$$

$$\phi_{diffusion} = \phi_{Inf/H_2O}^{sortie} - \phi_{Inf/H_2O}^{entree} \tag{2.15}$$

HR_{Sup}^{entree}, HR_{Sup}^{sortie}, HR_{Inf}^{entree}, et HR_{Inf}^{sortie} : valeurs de HR mesurées à l'entrée et la sortie du côté supérieur et inférieur, en % ;

ϕ_{Sup/H_2O}^{entree}, ϕ_{Sup/H_2O}^{sortie}, ϕ_{Inf/H_2O}^{entree}, et ϕ_{Inf/H_2O}^{sortie} : flux d'eau à l'entrée et la sortie du côté supérieur et inférieur, en $mol.s^{-1}$;

ϕ_{H_2} : flux de H2 sec, en $mol.s^{-1}$;

$\phi_{diffusion}$: flux de diffusion équivalente, en $mol.s^{-1}$;

P_{tot} : pression totale du flux de gaz, en bar ;

$P_{vap}^{sat}(T_{cellule})$: pression saturante de vapeur d'eau à la température de la cellule, en bar.

Enfin, le coefficient D_e moyen sur toute la surface diffusive est relié au flux de diffusion par la relation suivante :

$$\phi_{diffusion} = D_e \times \frac{S}{L(\lambda)} \times \Delta C_{eau} = D_e \times \frac{S}{L(\lambda)} \times \frac{dC_{eau}(\lambda)}{d\lambda} \times \Delta\lambda \tag{2.16}$$

Avec

$$C_{eau}(\lambda) = \frac{\frac{V_{eau} \times d_{eau}}{M_{eau}}}{V_{eau} + V_{polymere}} = \frac{\frac{d_{eau}}{M_{eau}}}{1 + \frac{V_{polymere}}{V_{eau}}} \tag{2.17}$$

et

$$\lambda = \frac{V_{eau} \times d_{eau} \times EW}{V_{polymere} \times d_{polymere} \times M_{eau}} \tag{2.18}$$

$$\Rightarrow C_{eau}(\lambda) = \frac{\frac{d_{eau}}{M_{eau}}}{1 + \frac{d_{eau} \times EW}{d_{polymere} \times M_{eau} \times \lambda}} = \frac{1}{\frac{M_{eau}}{d_{eau}} + \frac{EW}{d_{polymere} \times \lambda}} \tag{2.19}$$

S : surface de diffusion, en cm^2 ;

$L(\lambda)$: épaisseur de la membrane, en cm (il faut bien compter le gonflement de la membrane en état hydraté, or, ce gonflement peut être calculé à partir de λ, en supposant un gonflement isotrope. Le calcul de gonflement dans l'épaisseur est reporté dans l'annexe 6) ;
$C_{eau}(\lambda)$: concentration d'eau en fonction de λ, en $mol.cm^{-3}$;
$\Delta\lambda = \lambda_{Sup} - \lambda_{Inf}$: différence entre les valeurs de λ moyen du côté supérieur et du côté inférieur ;
d_{eau}, $d_{polymere}$: densités de l'eau et du polymère, en $g.cm^{-3}$;
M_{eau} : masse molaire de l'eau, $18g.cm^{-3}$.

Il est clair que cette détermination de D_e ne donne qu'une valeur moyenne sur toute la surface de diffusion, car les valeurs des termes λ, $C_{eau}(\lambda)$ et D_e évoluent entre l'entrée et la sortie de chaque côté de la membrane. Pour quantifier plus précisément ce coefficient De en fonction de λ, un modèle discrétisant le calcul de D_e tout le long du parcourt du gaz a été utilisé. Cette partie sera présentée dans un prochain paragraphe.

2.1.2.3 Conditions expérimentales

Toutes les mesures de diffusion sont effectuées à la température ambiante et sous la pression atmosphérique. Deux paramètres, la valeur de HR et le débit de H_2 à l'entrée de chaque côté, sont utilisés et ajustés pour satisfaire aux conditions de mesure. Les valeurs de HR sont choisies pour avoir une différence de HR d'environ 10% à l'entrée du système ; les débits sont choisis pour que la différence de HR en sortie soit supérieure à 2%. En effet, pour une condition (température, HR à l'entrée) et un échantillon donnés, l'écart de HR en sortie dépend du débit de gaz. Plus le débit est important, plus la quantité d'eau diffusée est négligeable par rapport à la quantité apportée par le gaz, et donc une évolution de HR plus faible entre l'entrée et la sortie de chaque côté.

Pour connaître la valeur du λ de la membrane, les courbes de sorptions obtenues par une balance de sorption sont utilisées. Les membranes du Nafion® NRE212, de l'Aquivion^{TM} E79-05s et du sPEEK sont testées. Les conditions expérimentales et les résultats de la sorption sont reportés dans l'annexe 3.

2.1.2.4 Correction de la perte de charge

La présence d'une perte de charge peut conduire à un bilan d'eau faussé. En effet, pour une valeur de HR donnée, la quantité d'eau amenée par le gaz n'est pas la même avec ou sans perte de charge.

Avec une perte de charge, la pression en amont de la cellule, et donc, la quantité de l'eau est inférieure par rapport au cas où il n'y a pas de perte de charge. La perte de charge peut dépendre à la fois de la géométrie de la cellule, du débit de gaz, de la proportion de flux humidifié qui passe dans le bulleur. Par une mesure *ex-situ* dans la cellule vide, nous avons vérifié que cette perte de charge ne dépasse pas $10mbar$ pour chaque compartiment du parcourt du gaz. Dans certaines conditions où le bilan d'eau est faussé (la quantité d'eau perdue du côté supérieur n'est pas égale à la quantité récupérée du côté de HR inférieur), les valeurs ont été corrigées en tenant compte de la perte de charge. Des exemples sont montrés dans l'annexe 5.

2.1.2.5 Avantages et limitations

Compte tenu de la configurations présentée ci-dessus, cette méthode présente des avantages par rapport aux méthodes antérieures :

- le flux d'eau est mesuré dans un état stationnaire, la quantification du coefficient D_e n'est pas influencé par le temps. Ceci est avantageux par rapport à la méthode basée sur les mesures de sorption ou désorption, qui dépendent beaucoup des états initial et final, et du temps de comptage.
- les valeurs de HR sont contrôlées des deux côtés de l'échantillon, la précision en teneur en eau de la membrane est meilleure par rapport aux méthodes qui sont similaires mais contrôlent seulement l'humidification du gaz d'un seul côté (l'autre côté est conditionné soit par du gaz sec, soit par du gaz saturé en vapeur d'eau).
- l'utilisation du gaz en co-flux permet une évolution monotone du HR (croissante pour le côté inférieur et décroissante pour le côté supérieur) et symétriques des deux côtés de la membrane, la teneur en eau moyenne de la membrane est constante le long du l'écoulement du gaz.

Néanmoins, des limitations sont toujours présentes :

- même si les écarts sont très faibles, la quantité d'eau n'est pas homogène dans la membrane. Elle peut néanmoins être amélioré en augmentant le débit du gaz afin de réduire l'écart d'humidité relative entre l'entrée et le sortie tout en évitant l'égalisation du HR de part et d'autre de la membrane avant la sortie du compartiment. Toutefois, l'augmentation du débit induit une augmentation de perte de charge.

– Cette méthode ne permet pas d'étudier une membrane totalement hydratée. Pour que la membrane soit totalement hydratée, il faut que la membrane soit conditionnée à 100%HR ou dans l'eau pure. Dans ce cas-là, le bilan d'eau ne peut plus être mesuré.

2.1.3 Diffusion dans les membranes

Dans les prochains paragraphes, différentes membranes sont utilisées pour étudier les effets de l'hydratation, de la structure et de l'épaisseur. Seule la membrane sPEEK a subit un prétraitement dans l'acide sulfurique de $1mol.L^{-1}$ pendant 4h, et ensuite rincé dans l'eau distillée (prétraitement recommandé par le fournisseur). Toutes les autres membranes sont utilisées sans prétraitement.

2.1.3.1 Effet de l'hydratation

Dans ce paragraphe, nous allons comparer nos résultats, évaluation du coefficient de diffusion équivalente, à ceux obtenus par mesure de la diffusion sans gradient de concentration.

Une série de mesures concernant le coefficient D_e dans le matériau Nafion® NRE212 en fonction de λ est représentée sur la Figure 2.6. Les coefficients de diffusion sans gradient de concentration D_s (évalué par Armel Guillermo, DSM/INAC/SPRAM/PCI, CEA Grenoble), les coefficients de diffusion locale D_{local} et à longue distance $D_{longue-distance}$ dans la zone hydrophile (données de la thèse de Jean-Christophe Perrin [168]) ont été ajoutés pour comparaison. Une introduction sur ces trois coefficients de diffusion sans gradient de concentration est nécessaire avant de les comparer au facteur D_e :

Selon les résolutions temporelles des techniques de caractérisation, D_s (déterminé par RMN à champs pulsé) [39–42, 53, 77, 86, 88, 115, 118, 176, 197, 212, 222, 234, 236, 237], D_{local} et $D_{longue-distance}$ (déterminé par Diffusion quasi-élastique des neutrons, DQEN) [32, 169, 170, 178, 217] correspondent à différents types de comportement : à l'échelle moléculaire, i) D_{local} illustre la diffusion locale dans une zone ionique hydrophile, et ii) $D_{longue-distance}$ illustre la diffusion translationnelle à longue distance au travers des zones ioniques hydrophiles ; à une échelle plus grande, c'est-à-dire à l'échelle micrométrique iii) D_s illustre la diffusion moyenne dans des zones dont la microstructure est différente (zones inter-agrégats ioniques/polymères et organisés/désorganisés).

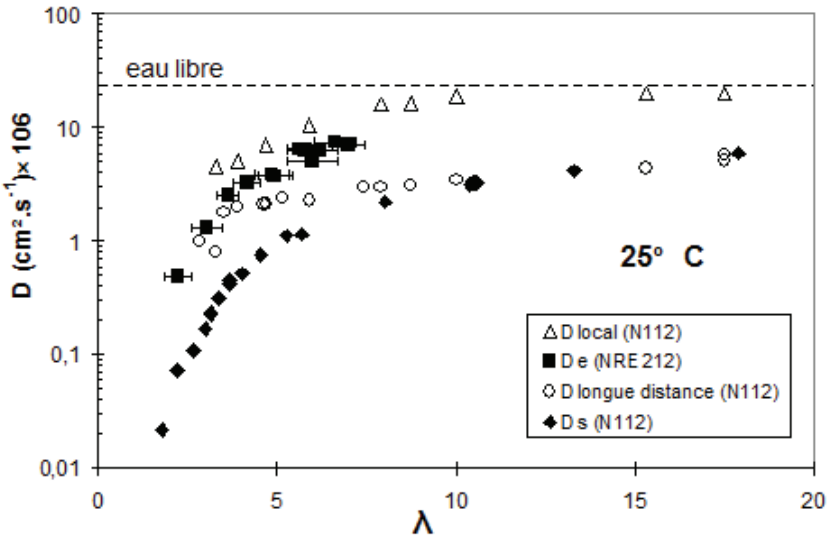


FIGURE 2.6 – Comparaison du coefficient D_e aux coefficients D_{local}, $D_{longue-distance}$ et D_s en fonction de λ. Le facteur D_e est mesuré par la méthode développée dans ce travail, les facteurs D_{local} et $D_{longue-distance}$ sont déterminés a partir de mesures de diffusion quasi élastique de neutrons (DQEN) [168], et le facteur D_s est mesuré par RMN à champ pulsé.

Il est important de noter que dans toutes ces techniques (RMN et DQEN), c'est essentiellement la dynamique des protons qui est étudiée, que ce soit ceux de l'eau des ions hydroniums (H_3O^+), ou ceux issus des groupements acide sulfoniques ($SO_3^-H^+$). La diffusion quasi-élastiques des neutrons, utilisée pour la détermination des coefficients D_{local} et $D_{longue-distance}$, est sensible essentiellement aux protons compris dans la molécule d'eau H_2O ; La RMN à champ pulsé qui donne les valeurs de D_s est sensible à tous les protons, c'est-à-dire les protons compris dans H_2O, H_3O^+, ou même $SO_3^-H^+$. Sur la Figure 2.6, la comparaison des valeurs D_{local}, $D_{longue-distance}$ et D_s révèlent plusieurs informations importantes :

Au dessous de $\lambda = 7$, les valeurs du coefficient D_s s'écarte de plus en plus de celles de D_{local} et de $D_{longue-distance}$ au fur et à mesure de l'assèchement de la membrane. Comme mentionné

précédemment, le facteur D_s est sondé à l'échelle micrométrique, échelle à laquelle la diffusion subit toutes les contraintes liées à la structure. Au contraire, les coefficients D_{local} et $D_{longue-distance}$ représentent le comportement à l'échelle nanométrique. Par conséquent, dans le cas de D_s, et à faible teneur en eau, l'orientation aléatoire des domaines agrégats ordonnés implique un ralentissement de la diffusion. La valeur de D_s est beaucoup faible que celle des deux autres coefficients. Par ailleurs, la difficulté à mesurer ces trois coefficients au dessous de $\lambda = 2$, semble indiquer que les H_3O^+ formés par les premières molécules d'eau absorbées ne diffusent quasiment pas quelque soit l'échelle spatiale (l'autre possibilité de cette difficulté de mesure au dessous de $\lambda = 2$ peut provenir de la faiblesse du signal mais, ceci n'est pas précisé par l'auteur). Les coefficients deviennent mesurables au dessus de $\lambda = 2$ pour D_s, et $\lambda = 3$ pour $D_{longue-distance}$. Ceci signifie que même à l'état faiblement hydraté, l'eau peut parcourir des distances micrométriques.

Au dessus de $\lambda = 7$, les coefficients D_s et $D_{longue-distance}$ convergent. A partir de $\lambda = 10$, D_s et $D_{longue-distance}$ sont confondus. Ceci met en évidence deux points importants : i) l'eau diffuse aussi vite dans les domaines ioniques qu'au travers de l'ensemble de la structure de la membrane y compris lorsqu'elle doit traverser et/ou contourner les agrégats de polymère ii) la diffusion des protons compris dans $H_2O + H_3O^+$ donnée par le facteur D_s devient similaire à celle des protons seulement compris dans H_2O qui est donnée par $D_{longue-distance}$, ceci montre que l'interaction électrostatique ne se fait plus sentir sur les H_3O^+ avec l'accroissement de la taille du domaine hydrophile. Autrement dit, la mobilité des H_3O^+ ne sont plus affectée par la force électrostatique entre ceux-ci et les sites sulfoniques, SO_3^-.
Par rapport au comportement libre dans l'eau pure, la mobilité de la molécule d'eau dans la membrane est restreinte par la tortuosité de la microstructure [236]. Néanmoins, à l'état fortement hydraté, la valeur du coefficient D_{local} ($2.10^{-5} cm^2.s^{-1}$) de l'eau dans la membrane devient quasiment identique à celle dans l'eau libre ($2,3.10^{-5} cm^2.s^{-1}$). Ceci signifie que dans le Nafion® complètement gonflé l'eau diffuse aussi rapidement à l'échelle locale que dans l'eau liquide. Autrement dit, un domaine « bulk » composé d'une dizaine molécules d'eau par site sulfonique fournit localement un environnement presque identique à celui de l'eau liquide libre.

La valeur du coefficient D_e, pour un λ donné, est comprise entre les valeurs des coefficients D_{local} et $D_{longue-distance}$, et plus grande que la valeur de D_s. Ce résultat est intéressant pour mettre en évidence deux points suivants :

I) les études antérieures ont souvent déterminé des valeurs de D_e inférieures à celles de D_s. Sans parler de la fiabilité des méthodes utilisées, les auteurs en ont souvent conclut que la valeur inférieure de D_e par rapport à D_s est due à la limitation du transport à l'interface, pour la raison suivante : le facteur D_s n'illustre que la diffusion aléatoire d'eau au sein de la membrane, à une échelle qui ne voit pas l'effet de l'interface ; contrairement, le facteur D_e illustre la diffusion d'eau induite par une force motrice externe qui lui impose un parcourt au travers de la membrane, dans lequel sont compris l'absorption à l'interface d'entrée et la désorption à l'interface de sortie. Tous ces processus aux interfaces conduisent donc, selon les auteurs, un ralentissement de diffusion d'eau ainsi qu'une valeur de D_e plus faible que celle de D_s. Or, dans ce travail, nous avons déterminé la valeur de D_e supérieure à celle de D_s, pour une valeur de λ donnée. Bien entendu, ceci ne peut définitivement mettre en évidence que la limitation aux interfaces n'existe pas. En effet, comme les valeurs de λ pour la série de D_e sont déterminées à partir de la courbe de sorption (contrairement pour les valeurs de λ de la série de D_s qui sont directement déterminées par RMN), et comme mentionné dans le chapitre 1, une courbe de sorption peut éventuellement sous-estimer la valeur de λ, par conséquent, il est possible d'avoir un décalage de la série de D_e vers les valeurs de λ plus grandes. Dans ce cas-là, nous allons peut-être voir la superposition des deux courbes. Selon la Figure 2.6, un écart de λ d'environ 2-3 est présent entre ces deux courbes. Autrement dit, il faut que notre mesure de sorption présente une sous-estimation de λ de 2-3 pour que ces deux courbes du coefficient de diffusion convergent. En décalant la courbe du facteur D_e vers les valeurs plus grande de λ de 2, les valeurs de D_e sont partiellement superposées à celles de D_s (pour les valeurs petites de λ) et toujours supérieures à celles de D_s pour les valeurs grandes de λ (Figure 2.7). Dans ce cas, nous supposons que les valeurs de D_e sont au moins égales voir supérieures à celles de D_s. Bien que la limitation soit toujours existante (discutée dans un prochain paragraphe), cette limitation peut ne pas avoir d'impact pour le transport de l'eau au travers de la membrane. Enfin, comme le mentionne dans la partie de l'introduction, le flux de diffusion équivalente peut éventuellement comprendre deux phénomènes du transport, la diffusion du Fick et la convection due à la déformation du polymère, si ceci est vrai, il est naturel que la valeur du coefficient D_e soit plus grande que celle du coefficient D_s, puisque nous mesurons en réalité deux flux qui s'ajoutent dans le même sens pour la diffusion équivalente ;

II) en supposant que les valeurs de λ pour la courbe de $D_e(\lambda)$ sont correctes, comme précisé précédemment, les facteurs D_{local} et $D_{longue-distance}$ représentent respectivement : la diffusion de l'eau locale dans les zones hydrophiles et la diffusion transitionnelle entre zones hydrophiles voisines. Dans notre cas, la diffusion mesurée par notre méthode est une diffusion macroscopique dans laquelle les molécules d'eau

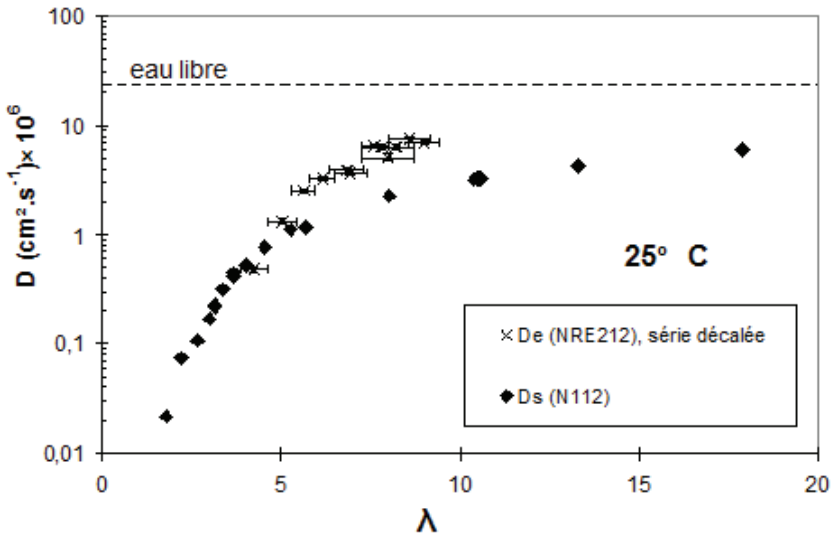


FIGURE 2.7 – Comparaison des coefficients D_e et D_s en fonction de λ. La série du facteur De a subit un décalage en valeur de λ de 2 par rapport aux valeurs issues des isothermes de sorption afin de tenir compte de la quantité d'eau résiduelle.

sont soumises à une force motrice externe et elles se déplacent statistiquement dans un même sens. Pour les faibles valeurs de λ, les valeurs proches des facteurs D_e et $D_{longue-distance}$ justifient probablement que les molécules d'eau se translatent via des mécanismes « saut » à longue distance en franchissant (ou simplement traversant) les percolations étroites entre les zones hydrophiles, avec une probabilité beaucoup plus faible par rapport au mouvement brownien dans une zone hydrophile locale. Au fur et à mesure de l'augmentation de λ, les valeurs de D_e et D_{local} se rapprochent et montrent que le mécanisme de transport d'eau devient un mécanisme plutôt « continu », l'eau se déplace assez facilement dans un réseau hydrophile bien défini, vers la valeur du coefficient de diffusion la plus grande (Figure 2.8).

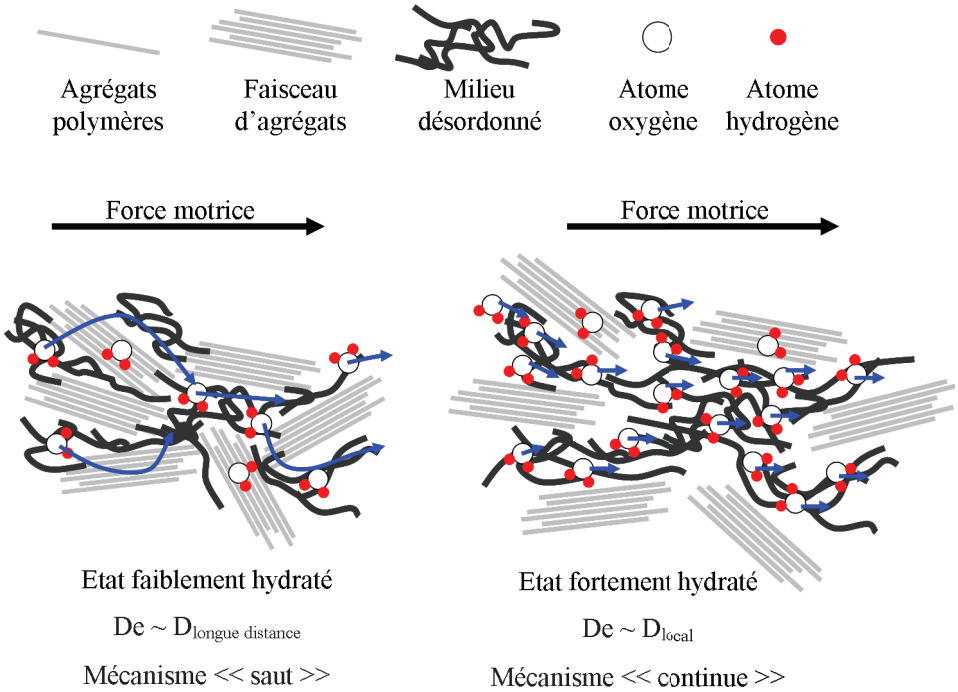
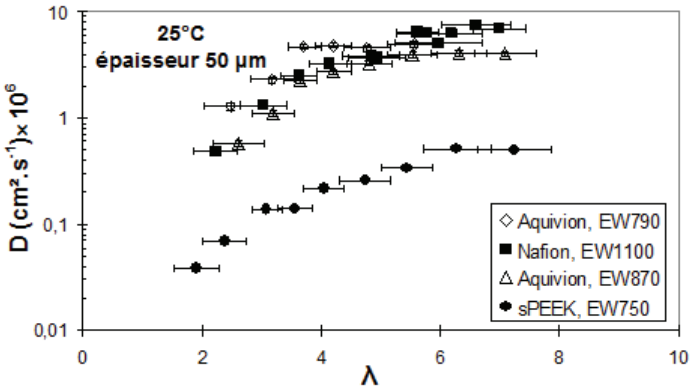


FIGURE 2.8 – Représentation schématique des mécanismes de diffusion de l'eau pour différents états d'hydratations dans une membrane Nafion®.

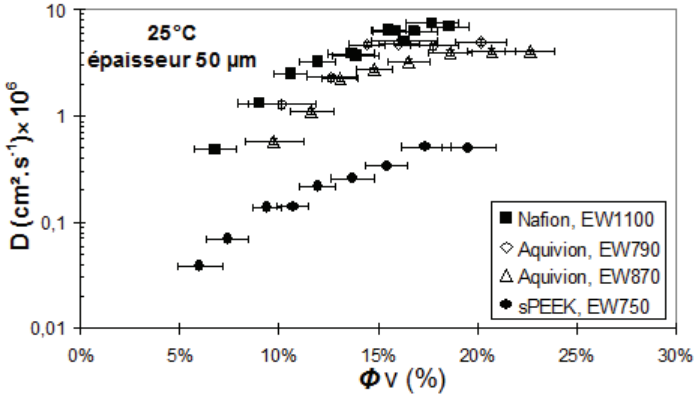
2.1.3.2 Effet de la structure

Sur la Figure 2.9 a), les valeurs de D_e mesurées pour les différentes membranes sont comparées. Une différence très nette est observée entre les membranes PFSA et sPEEK. La valeur du coefficient D_e pour

le sPEEK est environ dix fois plus faible que celui des membranes PFSA, et ceci quelles que soient les valeurs de λ. Comme décrit dans le chapitre 1, la principale différence structurale entre les membranes PFSA et le sPEEK provient de la nature de la chaine polymère. Cette différence structurale explique que les propriétés thermomecaniques de la membrane sPEEK soient meilleures et plus stables que celles des membranes PFSA. En contrepartie, la rigidité supérieure des membranes sPEEK n'est pas favorable à la formation d'un milieu hydrophile continu [116]. Comme il est mentionné dans le dernier paragraphe, si les molécules d'eau sont obligées de diffuser par le mécanisme de « saut » entre zones hydrophiles, alors la mobilité globale de l'eau sera notablement diminuée par la déconnexion entre zones hydrophiles. Ainsi, pour une valeur de λ donnée, la valeur de D_e dans le sPEEK est très inférieure à celle des membranes PFSA.



a)



b)

FIGURE 2.9 – Comparaison des valeurs de D_e dans différentes membranes à la température ambiante, a) en fonction de λ (sans décalage en valeur de λ de 2 par rapport aux valeurs issues des isothermes de sorption) ; b) en fonction de la fraction volumique d'eau, $\Phi_V(\%)$.

Pour les membranes Nafion® et Aquivion^{TM}, la comparaison devient plus subtile. Si la différence ne provient que de la valeur de masse équivalente, on ne peut pas expliquer pourquoi la valeur de D_e pour le Nafion® ayant une EW de $1100 g.mol^{-1}$ est comprise entre les deux Aquivion^{TM} (EW de 790 et $870 g.mol^{-1}$). Dans ce cas, la différence structurale induite par les chaines pendantes longue ou courte joue probablement un rôle important. Il convient de noter que la cristallinité pour une EW donnée est supérieure dans l'Aquivion^{TM} que dans le Nafion®. Si la valeur de D_e dépend de la cristallinité (qui joue potentiellement un rôle dans la rigidité des agrégats de polymère et donc dans les propriétés mécaniques), il faudrait que la valeur de masse équivalente de l'Aquivion^{TM} soit plus faible que celle du Nafion® pour avoir des rigidités des agrégats de polymère similaires ainsi que des D_e voisins. Ceci est cohérent avec nos résultats. D'après la littérature [121], la température de transition vitreuse de l'Aquivion^{TM} est supérieure à celle du Nafion®, indiquant également une structure globalement plus rigide, indépendamment de la cristallinité. Des mesures effectuées par Armel Guillermo (DSM/INAC/SPRAM/PCI CEA Grenoble) montrent que le D_s des membranes Nafion® N112 et NRE212 sont identiques alors que leur fraction cristalline est différente et plus précisément plus grande pour NRE212. Ceci doit aussi être pris en compte pour le cas du coefficient D_e et montre finalement que la rigidité du polymère est un facteur plus pertinent que la cristallinité qui affecte le coefficient de diffusion équivalente. L'autre possibilité est peut-être la taille relative du domaine hydrophobe par rapport au domaine hydrophile. Dans ce cas-là, il convient de comparer les coefficients D_e en fonction de la fraction volumique d'eau, $\Phi_V(\%)$ (Figure 2.9 b). Sur cette comparaison, pour une fraction volumique donnée, la valeur du coefficient D_e la plus grande devient celle de la membrane Nafion® NRE212. Ceci indique que l'Aquivion^{TM} permet une meilleure diffusion de l'eau

pour une même activité d'eau uniquement parce que la fraction volumique d'eau est plus grande. Ceci est certainement du au confinement légèrement plus important de l'Aquivion^{TM}, ou de la plus grande rigidité de l'Aquivion^{TM}.

2.1.3.3 Effet de l'épaisseur

L'effet de l'épaisseur a été étudié en mesurant la valeur de D_e sur trois épaisseurs différentes de membrane Nafion® (NRE212, N117 et N1110 pour $50\mu m$, $175\mu m$ et $250\mu m$). Il semble qu'il existe une corrélation entre la valeur de D_e et l'épaisseur. Plus la membrane est épaisse, plus la valeur de D_e est élevé (Figure 2.10). Cette tendance a également été observée dans des études antérieures. Les auteurs l'ont expliquée par le fait de limitation aux interfaces qui est fonction de l'épaisseur de la membrane [177]. Dans le cas d'ici, ces trois membranes sont réalisées avec le même matériau, donc à priori présentent la même structure et notamment le même degré de sulfonation. Le coefficient de diffusion équivalente est une grandeur intrinsèque, il ne doit pas dépendre de la géométrie du matériau. Il faut donc faire intervenir d'autres phénomènes, autres que la simple diffusion dans la membrane pour tenter d'expliquer ce fait. Nous proposons ici d'évaluer l'effet de l'interface.

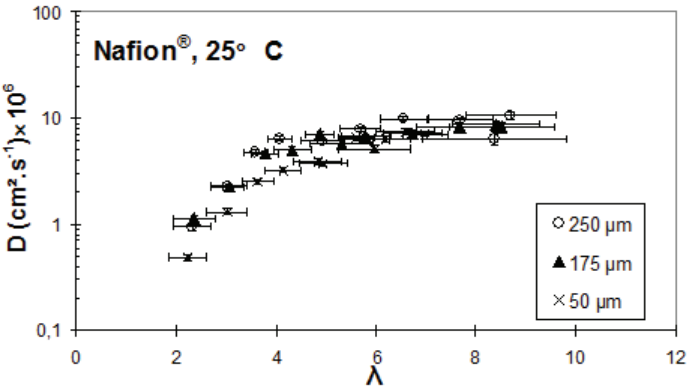


FIGURE 2.10 – Valeurs de D_e mesurées dans les membranes Nafion® pour différentes épaisseurs (sans décalage en valeur de λ de 2 par rapport aux valeurs issues des isothermes de sorption).

En écrivant différemment l'équation de Fick, on peut exprimer le flux de diffusion en fonction d'une résistance diffusive :

$$\phi_{diffusion} = D_e \times \frac{S}{L} \times \Delta C_{eau} = \frac{S \times \Delta C_{eau}}{R_e} \tag{2.20}$$

Avec

$$R_e = \frac{L}{D_e} \tag{2.21}$$

R_e : résistance diffusive, en $s.cm^{-1}$.

Dans notre mesure, la surface S qui est la même dans tous les cas n'est pas incluse dans l'expression de R_e. En convertissant le facteur D_e mesuré pour les différentes épaisseurs en R_e pour une valeur de λ donnée, nous pouvons alors tracer R_e en fonction de l'épaisseur L. Si nous considérons que $R_e(L)$ est une relation linéaire, nous pourrons extrapoler la valeur de R_e à $L = 0$, en supposant que cette résistance diffusive pour une épaisseur nulle représente la résistance de l'interface. Un exemple est montré sur Figure 2.11. La Figure 2.12 représente $R_e(L = 0)$ pour différentes valeurs de λ.

Tout d'abord, cette résistance de l'interface diminue d'un ordre de grandeur entre $\lambda = 2,3$ et $\lambda = 6,6$. Selon Duplessix *et al.* [38], la chaleur latente de condensation pour une quantité d'eau absorbée aux faibles valeurs de λ est beaucoup plus élevée qu'aux fortes valeurs de λ. Ceci est cohérent avec nos études et indique probablement une diminution de la limitation de sorption à l'interface lorsque le taux d'hydratation augmente.

Ensuite, pour expliquer la différente valeur de D_e pour les différentes épaisseurs, nous avons calculé le rapport $R_e(L = 0)/R_e(L)$ pour estimer l'impact de la diffusion à l'interface par rapport à la diffusion totale. La Figure 2.13 montre que ce rapport décroit avec l'augmentation de l'épaisseur. On peut donc penser que l'influence de l'interface, plus précisément à la sorption a d'autant plus d'impact que les membranes sont fines. Par conséquent, la valeur de D_e apparent est plus faible pour une membrane plus fine. Ceci est cohérent avec nos résultats.

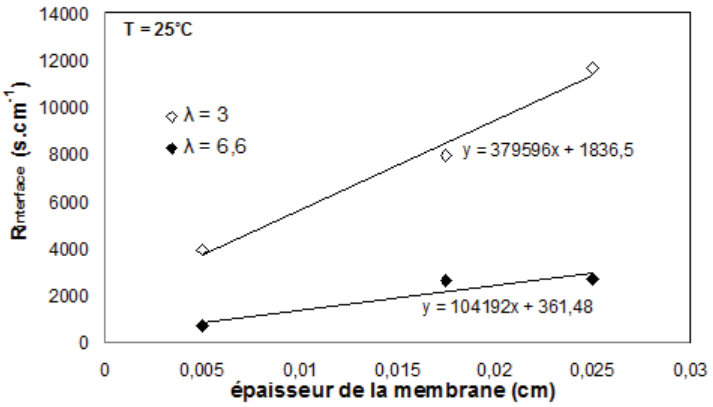


FIGURE 2.11 – Exemple pour obtenir la résistance diffusive pour une épaisseur nulle $R_e(L = 0)$ de la membrane Nafion®, aux différents états d'hydratation.

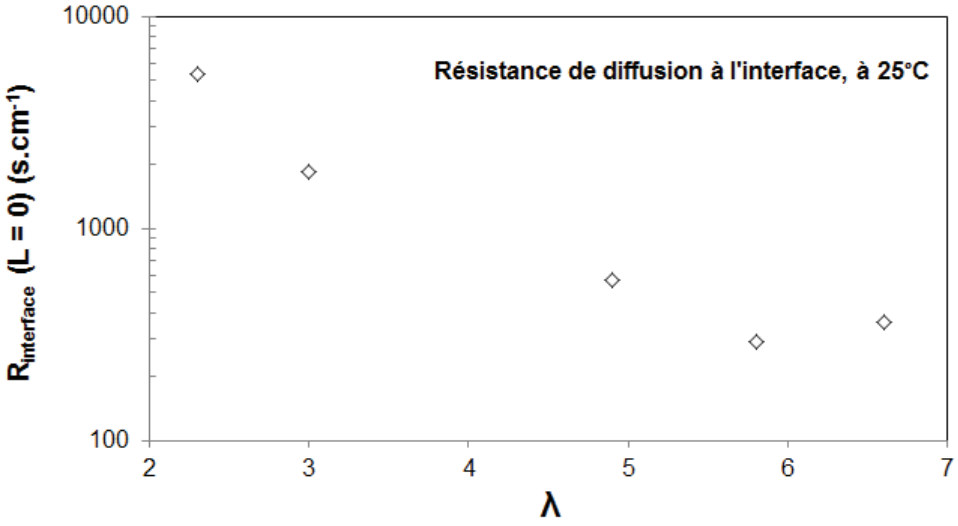


FIGURE 2.12 – Valeurs de $R_e(L = 0)$ obtenues pour différentes valeurs de λ, dans le matériau Nafion®.

2.1.3.4 Comparaison entre les résultats obtenus par le calcul simple et par la modélisation

Tous les D_e montrés ci-dessus sont obtenus par le calcul simple à partir des équations données dans le paragraphe du principe de détermination. Comme ce calcul est basé sur un bilan d'eau macroscopique déterminé avec les quatre points de mesure de HR (entrée et sortie de chaque compartiment), et un gradient de concentration d'eau moyen sur toute la surface de diffusion (λ_{Sup} moyen du côté supérieur et λ_{Inf} moyen du côté inférieur), tous les phénomènes de l'écoulement du gaz et l'évolution de la HR le long du canal ne peuvent pas être pris en compte. Dans ce cadre, la question se pose de l'influence de ces derniers éléments sur la détermination de D_e. Pour obtenir la réponse de cette question, un modèle basé sur une géométrie simple à deux dimensions a été programmé par P. Schott dans notre laboratoire (DRT/LITEN/DEHT/LCPEM, CEA Grenoble), développé sous combinaison de Comsol Multiphysics simulation et Matlab.

Un système maillé sur l'ensemble des canaux avec une membrane comprise au milieu est montré sur la Figure 2.14. Ainsi, l'écoulement du gaz le long des canaux et la diffusion de l'eau dans l'axe vertical qui coupe la membrane et également la profondeur des canaux sont tous pris en compte dans ce modèle. Les équations de Navier-Stockes et de Stephan-Maxwell sont utilisées pour décrire l'écoulement du gaz dans les canaux. La diffusion de l'eau se passe à la fois dans la membrane (avec le gradient de concentration d'eau au travers de la membrane), et dans la profondeur du canal (avec un gradient de concentration d'eau entre deux points respectivement au niveau de la membrane et de la paroi extérieure du canal). Les coefficients de diffusion binaires de l'eau/H_2 et de l'eau/membrane (c'est-à-dire, D_e) sont respectivement utilisés pour décrire la diffusion de l'eau dans la profondeur du canal et dans l'épaisseur de la membrane. La température a été supposée d'être uniforme et constante. Les conditions aux limites sont le débit et la HR en entrée et la pression en sortie du système. Enfin, pour une condition donnée, le D_e est supposé d'être uniforme et constant, et est déterminé en tournant le modèle jusqu'à l'obtention de la même valeur de HR en sortie qui a été obtenue par l'expérience. Dans ce modèle, les limitations aux interfaces ne sont

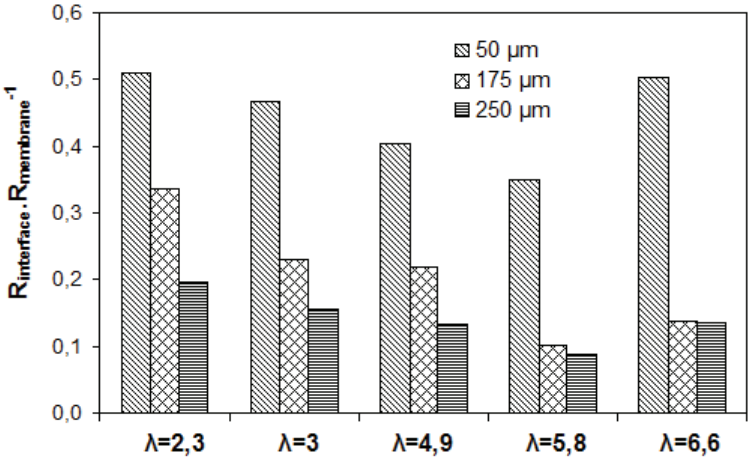


FIGURE 2.13 – Rapport des valeurs de $R_e(L = 0)/R_e(L)$ pour les membranes Nafion® à différentes épaisseurs.

pas prisés en compte et la concentration d'eau dans la membrane à l'interface avec le canal est calculée à partir de la courbe de sorption en considérant l'équilibre avec l'humidité relative dans le canal. La diffusion dans le plan de la membrane, c'est-à-dire d'une passe du canal en serpentin à l'autre que ce soit du même côté de la membrane que de part et d'autre, est négligée. Cette hypothèse est valable pour deux raisons. D'une part, la largeur d'une dent est de $800\mu m$, et est donc 5 à 16 fois plus grande que l'épaisseur de la membrane (175 et $50\mu m$). Pour un même gradient le flux d'eau est donc beaucoup plus important au travers de la membrane que dans le plan. D'autre part, sous la dent la membrane est comprimée et peut plus difficilement absorbée l'eau [198]. La diffusion de l'eau y est donc plus faible que la partie dans le canal.

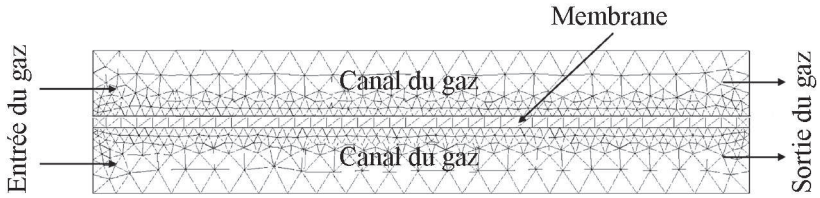


FIGURE 2.14 – Représentation schématique du modèle à deux dimensions utilisé pour la détermination de D_e.

Les résultats obtenus par le modèle sont comparés aux résultats précédemment obtenus par le calcul simple (Figure 2.15). Les valeurs sont très proches. Ainsi les phénomènes d'écoulement du gaz et la distribution de HR dans les canaux et la membrane ne présentent pas d'effet particulier sur la valeur de D_e. il était donc justifié de les négliger dans le calcul simple.

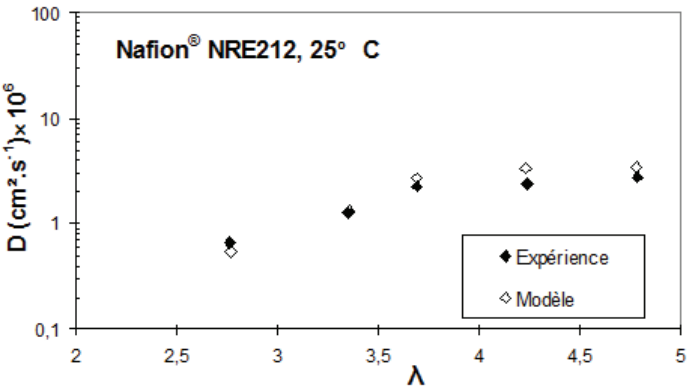


FIGURE 2.15 – Comparaison des résultats de D_e obtenus par le modèle et par le calcule simple.

2.1.4 Diffusion dans l'AME

Dans un AME, la présence des électrodes dont les structures sont très complexes (porosité, tortuosité, épaisseur) influence éventuellement la diffusion de l'eau par rapport à une membrane seule. L'intérêt de mesurer la diffusion dans l'AME est de vérifier si la structure des électrodes présente un effet sur la diffusion de l'eau de façon à savoir si les mesures de D_e dans la membrane peuvent directement être utilisés pour décrire la diffusion dans un AME ainsi que dans une pile.

2.1.4.1 Préparation de l'AME

Dans cette partie, une série des membranes Nafion® avec différentes épaisseurs (NRE211, NRE212, N115 et N117, épaisseurs = 25, 50, 125 et 175μm, EW = 1100$g.mol^{-1}$) est utilisée. La membrane a été utilisée sans aucun prétraitement. Afin d'assembler l'AME, les électrodes commerciales Johnson Matthey (Johnson Matthey fuel cell) ont été assemblées de part et d'autre de la membrane sous une pression de $3,5MPa$ à 135°C pendant 210 s. Ce type d'électrode est constitué d'une GDL, d'une couche microporeuse et d'une couche active dont le chargement en platine est environ $0,4mg.cm^{-2}$.

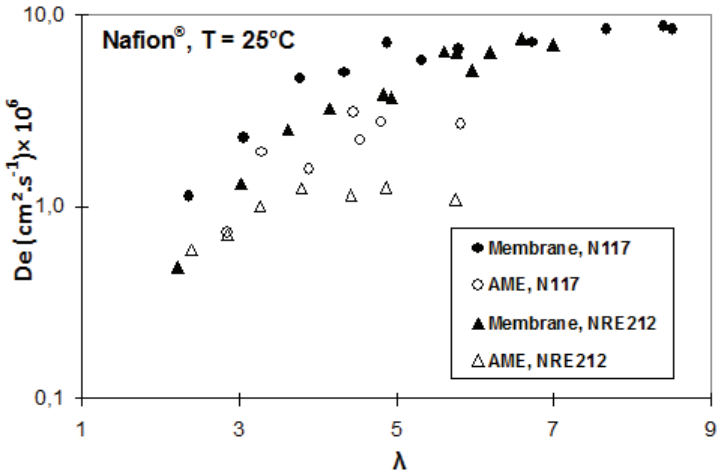


FIGURE 2.16 – Comparaison des résultats de D_e obtenus avec la membrane et avec l'AME.

2.1.4.2 Comparaison des D_e obtenus dans une membrane et dans un AME

Les comparaisons des D_e obtenus dans la membrane seule et dans l'AME sont montrées sur la Figure 2.16. La surface diffusive prise pour la diffusion dans les AME est de $2,5 \times 2,5cm^2$, afin de surestimer le coefficient D_e. Malgré cette surestimation du coefficient D_e dans les AME, sa valeur est toujours inférieure à celle dans les membranes seules. Il parait donc que la présence des électrodes, par leur porosité et leur tortuosité limite la diffusion de l'eau par rapport au milieu vide. En revanche, plus la membrane est épaisse, plus cette limitation est faible. Ceci semble logique car pour un même gradient de HR, le flux d'eau est plus faible pour une membrane plus épaisse et par conséquent, les électrodes ont moins d'incidence sur le flux qui passe. Plus le flux est faible, moins les électrodes vont le limiter. Pour étudier cet effet de limitation des électrodes à la diffusion, il faut dissocier les phénomènes de diffusion dans les électrodes et dans la membrane. En connaissant les D_e dans la membrane seule et les mesures de diffusion dans un AME avec le même type de membrane, il devient possible d'étudier les paramètres de diffusion dans les électrodes par le modèle.

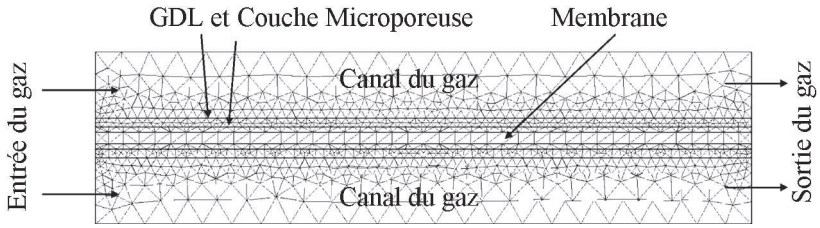


FIGURE 2.17 – Représentation schématique du modèle à deux dimensions de la diffusion au travers de l'AME.

2.1.4.3 Dissociation du coefficient de diffusion de l'eau dans les électrodes par le modèle

Afin de modéliser la diffusion dans un AME, le même modèle précédemment utilisé pour la diffusion dans la membrane est réutilisé ici en lui ajoutant les couches de GDL et microporeuse (Figure 2.17). Dans les GDL et couche microporeuse, la diffusion de l'eau est décrite par les fluides de Stephan-Maxwell et Darcy-Brinkman. Comme précédemment, les phénomènes transport dans le plan, c'est-à-dire d'une passe du canal en serpentin à l'autre que ce soit du même côté de la membrane que de part et d'autre, est négligé. On peut citer la diffusion dans le plan de la couche de diffusion et de la membrane mais également le flux convectif de gaz dans la couche de diffusion dû aux pertes de charges de l'ordre de $1mbar$.

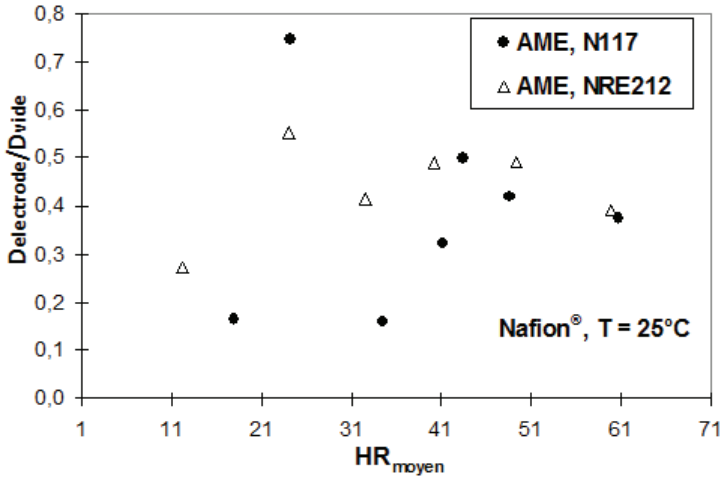


FIGURE 2.18 – Rapport du coefficient de diffusion d'eau dans l'électrode sur le coefficient de diffusion d'eau dans le milieu vide.

En séparant la diffusion de la membrane de la diffusion dans l'AME, le modèle a pu comparer le coefficient de diffusion de l'eau dans le milieu d'électrode par rapport au milieu vide. Le rapport entre les deux types de coefficient montre effectivement que le coefficient de l'eau dans le milieu vide est plus élevé que celui dans le milieu d'électrode (Figure 2.18). Néanmoins, ce rapport ne présente pas de tendance régulière en fonction de l'état de l'hydratation. Ceci montre que la capacité diffusive d'eau dans les électrodes n'est pas affectée par l'hydratation, résultat très différent de la membrane dans laquelle la capacité diffusive d'eau augmente considérablement avec l'état d'hydratation. La limitation des électrodes calculée à partir des résultats expérimentaux obtenus avec deux membranes d'épaisseurs différentes (Nafion® NRE212, $50\mu m$ et Nafion® N117, $175\mu m$) est similaire. En fixant une porosité de l'ordre de 0,7 - 0,8, la tortuosité a pu être évaluée par le modèle et donne une valeur logique et supérieure à 1. Néanmoins, il parait que la valeur de la tortuosité dépend fortement de la surface diffusive. Dans notre cas, la valeur de la surface diffusive a été prise d'être égale à la section totale de la surface active des électrodes ($2,9 \times 2,9cm^2$). Il faut noter que cette surface est plus large que la surface parcourue par les canaux sur la plaque monopolaire ($\sim 2,5 \times 2,5cm^2$). A priori, la diffusion doit s'effectuer sur une section entre la surface active des électrodes et la surface constituée par les canaux de la plaque monopolaire. Le modèle ne peut pas malheureusement prédire cette surface de diffusion exacte.

2.1.5 Conclusion

Dans cette partie d'étude, nous avons d'abord étudié le coefficient de diffusion équivalente D_e dans différentes membranes. Pour une membrane donnée, le coefficient de diffusion équivalente D_e augmente considérablement avec l'état d'hydratation de la membrane (qui peut aller jusqu'à deux ordre de grandeur entre l'état sec et l'état hydraté). Ce coefficient D_e a été comparé aux plusieurs types de coefficient de diffusion obtenus à l'échelle microscopique. Entre le coefficient de diffusion équivalente D_e et le coefficient d'autodiffusion D_s mesuré par le RMN, pour une valeur de λ fixe, la valeur du coefficient de diffusion équivalente se trouve supérieur à celle du coefficient d'autodiffusion D_s. Néanmoins, comme ce qui est déjà mentionné dans le chapitre 1, si λ à l'état « sec » pendant la mesure de la sorption est différent de 0, tous les λ obtenus doivent être décalé par rapport à λ nul et par conséquent, la courbe de D_e se décale vers les teneurs en eau plus élevées et s'approche de la courbe de D_s sur laquelle les λ sont directement déterminés par le RMN et présentent des valeurs correctes. Avec le décalage de valeur de λ, les valeurs du coefficient de diffusion équivalente D_e sont toujours égales ou supérieures à celles du coefficient d'autodiffusion D_s. Ceci nous permet de conclure que les phénomènes des sorption ou désorption d'eau aux interfaces ne se présentent pas comme des facteurs limitants à la diffusion d'eau au travers de la membrane. D'ailleurs, la valeur supérieure du coefficient de diffusion équivalente D_e indique l'existence du flux convectif induit

par la pression élastique interne du polymère qui s'ajoute au flux diffusif dans le même sens, car D_e ne peut pas physiquement être plus grand que D_s si le mécanisme n'était que diffusionnel.

En supposant que les valeurs de λ sont correctes, sans décalage par rapport aux valeurs issues des isothermes de sorption, la valeur du coefficient de diffusion équivalente D_e est compris entre celles du coefficient de diffusion local D_{local} et du coefficient de diffusion à longue distance $D_{longue-distance}$ déterminés par la diffusion quasi-élastique des neutrons DQEN. Une première interprétation sur cette comparaison est qu'à l'état faiblement hydraté, les déplacements des molécules d'eau se font au travers des zones intermédiaires dont la taille est plus petite par rapport à celle des zones hydrophiles locales, ainsi, la diffusion est relativement restreinte et le coefficient de diffusion équivalente D_e est plutôt proche du coefficient de diffusion à longue distance $D_{longue-distance}$. Contrairement, à l'état bien hydraté, les zones intermédiaires se distinguent de moins en moins des zones hydrophiles locales, ainsi, les molécules d'eau voient moins d'obstacles à franchir pour diffuser, et le coefficient de diffusion équivalente D_e s'approche du coefficient de diffusion local D_{local} qui représente la diffusion de l'eau dans un milieu hydrophile voir l'état de l'eau pure.

Le coefficient de diffusion équivalente du sPEEK est environ dix fois plus faible que celui des membranes PFSA. Ceci est attribué à des domaines hydrophiles plus confinés (taille caractéristique plus petite) et moins bien connectés dans le sPEEK par rapport aux PFSA, en raison de la rigidité du squelette polymère et de l'absence de chaines pendantes. Pour une même activité d'eau, la valeur du coefficient de diffusion équivalente du Nafion® de masse équivalente $1100 g.mol^{-1}$ est inférieure à celle de l'Aquivion^{TM} de masse équivalente $790 g.mol^{-1}$ mais très proche de celle de masse équivalente $870 g.mol^{-1}$. Les conclusions sont différentes si les résultats sont comparés à même fraction volumique. Dans ce cas là, le coefficient de diffusion équivalente du Nafion® devient supérieur à ceux des Aquivion^{TM} de masse équivalentes 790 et $870 g.mol^{-1}$. Il conclut que l'Aquivion^{TM} permet une meilleure diffusion de l'eau pour une même activité d'eau uniquement parce que la fraction volumique d'eau est plus grande. Ceci est certainement dû au confinement légèrement plus important de l'Aquivion^{TM}, ou de la plus grande rigidité de l'Aquivion^{TM}.

L'effet de l'épaisseur a également été étudié en déterminant le coefficient de diffusion équivalente de plusieurs Nafion® de différentes épaisseurs ($50\mu m$, $175\mu m$ et $250\mu m$). Les résultats montrent que, pour une valeur du λ fixe, la valeur du coefficient de diffusion équivalente augmente avec l'épaisseur. Ceci est cohérent avec les études antérieures de la littérature. Une analyse comparant l'importance relative de la résistance de diffusion ($R_e = L/D_e$, en $s.cm^{-1}$) des interfaces par rapport à cette résistance de la membrane montre que, plus la membrane est épaisse, plus l'importance relative de cette résistance des interfaces est faible par rapport à celle de la membrane. Nous en concluons que la limitation des interfaces est moins marquée pour une membrane épaisse que pour une membrane fine. Ainsi, la diffusion apparente, donc le coefficient de diffusion équivalente est plus grand pour une membrane épaisse que pour une membrane fine. Nous avons également montré que cette résistance des interfaces augmente lorsque la quantité d'eau diminue. Ceci est attribué à l'augmentation de la chaleur latente aux interfaces qui conduit au changement de phase d'eau ainsi que les adsorption/désorption plus difficiles.

Enfin, un modèle à deux dimensions a été développé pour étudier les effets de l'écoulement du gaz et la diffusion de l'eau dans les canaux de la plaque monopolaire sur la détermination du coefficient de diffusion équivalente. La comparaison entre les résultats obtenus par le calcul simple (sans prendre en compte tous les effets hydrodynamiques du gaz) et par le modèle ne présentent pas de différences significatives. Ensuite, le modèle a été généralisé à la diffusion dans un AME afin de quantifier l'impact des électrodes sur la diffusion de l'eau au travers de l'AME. Il a montré que la présence des électrodes impose une limitation à la diffusion de l'eau du fait de la porosité et de la tortuosité des couches GDL et microporeuse. En revanche, cette limitation ne dépend pas de son hydratation, ni l'épaisseur de la membrane comprise dans l'AME.

2.2 Électroosmose - l'eau transportée par les protons

Le phénomène d'électroosmose est un phénomène important de la gestion de l'eau des PEMFC. Du point de vue applicatif, il conduit à l'assèchement de la membrane, et réduit les performances de la pile ; Du point de vue fondamental, il résulte de tous les mécanismes de transport protonique (voir plus loin dans ce chapitre). Il est primordial de comprendre ce phénomène afin d'aboutir à une meilleure compréhension du fonctionnement global de la pile.

Le phénomène d'électroosmose est étudié en déterminant le coefficient d'électroosmose, $K_{electro}$, c'est à dire le nombre moyen de molécules d'eau véhiculé par proton :

$$K_{electro} = \frac{J_{electro}}{J_{H^+}} \tag{2.22}$$

$J_{electro}$: flux d'électroosmose en $mol.s^{-1}$;
J_{H^+} : flux de proton en $mol.s^{-1}$.

Comme pour la partie rétrodiffusion, un état de l'art des méthodes actuelles et des résultats antérieurs, est développé ci-dessous.

2.2.1 Méthodes et résultats antérieures

2.2.1.1 Méthodes antérieures

Par rapport aux méthodes de détermination du coefficient d'autodiffusion, les méthodes utilisées pour estimer le coefficient d'electroosmose sont plus variées. Il est donc plus difficile de classer ces méthodes par catégorie. Chacune d'elle a sa méthode propre :

1) Dans la méthode utilisée par Fuller et Newman [59] et Zawodzinski *et al.* [233] le dispositif expérimental est constitué d'une cellule à deux compartiments partiellement remplis de solutions aqueuses de $LiCl$ de concentrations différentes et contrôlées séparés par une bande de membrane (Figure 2.19). En imposant une différence de concentration de la solution $LiCl$ entre les deux compartiments, un gradient d'activité est créé, un flux d'eau traverse donc la membrane par diffusion. Ainsi, la vraie force motrice du flux d'eau provient du gradient d'activité de l'eau conditionné par les deux solutions $LiCl$. En parallèle, ils mesurent une différence de potentiel électrique. Deux électrodes de platine sont placées aux bouts de l'échantillon de membrane. Le remplissage des compartiments par H_2 permet ensuite cette mesure de différence de potentiel électrostatique. Par des traitements mathématiques basés sur les lois de la thermodynamique, les auteurs en déduisent le coefficient $K_{electro}$ sans qu'aucun courant ne traverse le système. Comme ce que nous allons montrer plus loin dans ce chapitre, dans une membrane, l'activité du proton est reliée à l'activé de l'eau. Autrement dit, un gradient d'activité de l'eau induit aussi un gradient d'activité du proton ainsi qu'une différence de potentiel. Par conséquent, un flux diffusif d'eau peut être induit par le gradient, et ceci ne représente pas du tout le phénomène d'électroosmose. Cette méthode est très similaire à celle utilisée par Xie and Okada [225]. La seule différence est que dans le cas de Xie, le flux d'eau est induit par une différence de pression. Comme aucun courant n'a été appliqué pendant l'expérience, l'absence même de flux de protons jette un doute sur la pertinence de cette méthode.

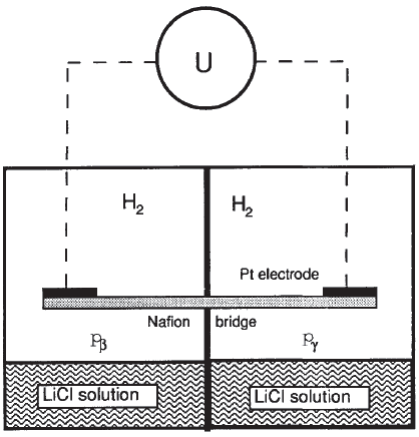


FIGURE 2.19 – Cellule utilisée par Fuller et Newman [59] et Zawodzinski *et al.* [233] pour la détermination du coefficient $K_{electro}$. Figure issue de la référence [59].

2) Dans la méthode de Weng *et al.* [220], une enceinte thermostatée est constitué d'un grand réservoir de $2200cm^3$ et d'une petite chambre de $175cm^3$ (Figure 2.20). Les deux réservoirs sont mis en contact par un AME (surface active $= 1,27cm^2$). Les deux réservoirs sont d'abord remplis de dihydrogene à la pression désirée, et ensuite remplis partiellement d'eau liquide par injection. A l'équilibre, la pression totale et la pression partielle de chaque constituant est identique dans les deux réservoirs. En appliquant un courant constant de protons (entre 10 et $80mA.cm^{-2}$) du grand réservoir vers la petite chambre, une différence de pression est induite par la consommation ou production de H_2 et le flux d'eau résultant dans la membrane. Or, l'auteur précise que le flux d'eau est le résultat du flux d'électroosmose suivant le sens du courant, et du flux de permeation, dans le sens opposé. Cependant, par cette méthode on ne peut mesurer que l'évolution de la différence de pression totale, et non les pressions partielles d'eau et d'hydrogène, qui dépendent de tous les phénomènes de transport entrant en jeu (consommation ou production de H_2, flux d'électroosmose et de permeation). Pour quantifier la valeur du coefficient $K_{electro}$, les auteurs doivent résoudre des équations différentielles pour retrouver l'expression de l'évolution de la pression partielle de l'eau en fonction du temps. De plus, la pression partielle de l'eau évoluant avec le temps dans les deux compartiments engendre une évolution de l'hydratation de la membrane dans chaque compartiment et donc un flux de retrodiffusion. Par conséquent, le flux d'électroosmose ne peut

pas être directement mesuré par cette méthode et l'état de l'hydratation de la membrane n'est pas fixe pour chaque mesure.

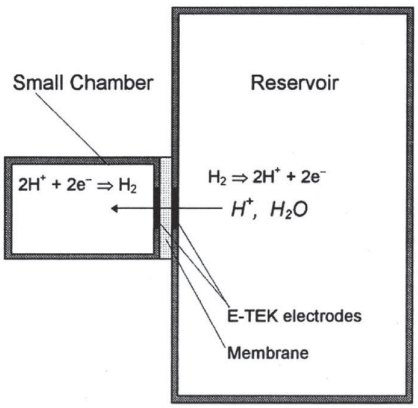


FIGURE 2.20 – Cellule utilisée par Weng *et al.* [220] pour la détermination du coefficient $K_{electro}$. Figure issue de la référence [220].

3) LaConti *et al.* [123], Meier et Eigenberger [143] ont déterminé le coefficient $K_{electro}$ en utilisant une cellule constituée de deux compartiments remplis d'une solution de $0,1M\ HCl$ (Figure 2.21). Deux électrodes $Ag/AgCl$ sont séparément immergées dans chaque compartiment. En fixant un capillaire dans les compartiments, l'évolution du niveau de solution due au flux d'électroosmose peut être mesurée pendant l'application d'un courant. Cependant, les auteurs ont donné l'évolution du coefficient $K_{electro}$ en fonction de λ, Or, ceci est étrange puisque la membrane est en permanence en contact avec une solution de HCl de concentration précise, donc λ devrait être constant dans ce cas là.

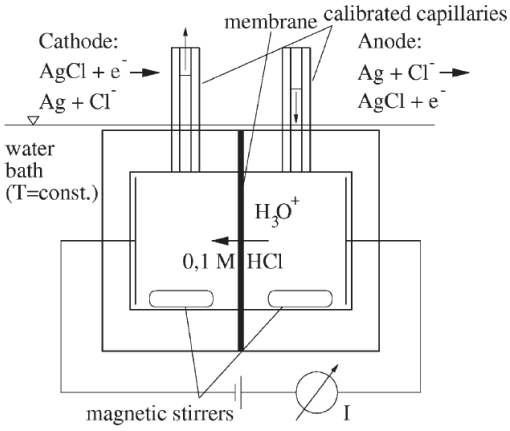


FIGURE 2.21 – Cellule utilisée par LaConti *et al.* [123], Meier et Eigenberger [143] pour la détermination du coefficient $K_{electro}$. Figure issue de la référence [123].

4) Ge *et al.* [64] ont mesuré le flux d'électroosmose dans une vraie mono-cellule de PEMFC (Figure 2.22). Ils ont utilisé deux flux de H_2 ayant des valeurs de HR différentes et en appliquant un courant orienté du compartiment ayant le HR le plus élevé vers le compartiment ayant le HR le moins élevé. Les réactions électrochimiques sont donc l'oxydation de l'hydrogène à l'anode et la réduction du proton à la cathode. Ce type d'utilisation d'un montage en pile est souvent appelé « pompe à protons ». L'avantage est l'absence de production d'eau ce qui simplifie l'analyse globale du bilan en eau du montage. Il faut noter que dans ce mode de fonctionnement, le système n'est qu'un récepteur de courant et ne fournit pas d'énergie. Cependant, dans l'étude de Ge un flux de diffusion est induit par le gradient d'HR, le flux est dans le même sens que le flux de proton. Le flux net traversant la membrane est donc la somme des flux de diffusion et d'électroosmose. Dans ce cas précis, il est difficile de dissocier les deux flux pour déterminer l'importance du flux uniquement lié au phénomène d'électroosmose. De plus, selon les bilans d'eau donnés par les auteurs (seulement les valeurs d'humidité à l'entrée du système sont données), il semble que la quantité d'eau amenée par le gaz à l'entrée du système n'est pas suffisante pour maintenir à la fois les flux de diffusion et d'électroosmose dans le même sens et par conséquent, il est impossible de dissocier et quantifier séparément les deux flux.

5) Luo *et al.* [129] ont aussi déterminé le coefficient $K_{electro}$ grâce à un montage que l'on peut qualifier de « pompe à protons » (Figure 2.23). La membrane est en contact, d'un côté, avec un réservoir d'eau

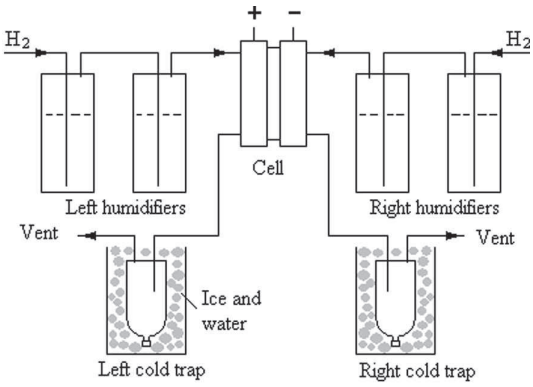


FIGURE 2.22 – Cellule PEMFC utilisée par Ge *et al.* [64] pour la détermination du coefficient $K_{electro}$. Figure issue de la référence [64].

et, de l'autre côté avec une électrode, présentant un canal en serpentin, permettant un contact avec de l'hydrogène. Ce dispositif est répété une seconde fois pour avoir un système avec deux électrodes. L'application d'une tension constante de $1,23V$ induit, un flux de proton qui entraine une quantité d'eau par l'électroosmose. Cette quantité d'eau peut être évaluée par la mesure du niveau d'eau dans le capillaire équipant chaque réservoir. Néanmoins, il est difficile de maintenir un courant suffisant et constant pendant l'évolution du niveau dans le capillaire et ceci pour deux raisons : I) la résistance de la membrane est grande, c'est une résistance transversale, les protons migrent dans le plan de la membrane ; II) le flux de H_2 initialement sec envoyé sur la membrane est hydraté par l'eau ayant diffusée du côté supérieur (réservoir d'eau) vers le côté inférieur (serpentin d'alimentation du gaz). Autrement dit, le flux de H_2 (sortant) présente une certaine valeur de HR non nulle. Ceci engendre donc une hydratation inhomogène de la membrane ainsi qu'un flux d'eau parasite, et on ne peut pas connaitre la quantité d'eau dans la membrane entre les deux compartiments.

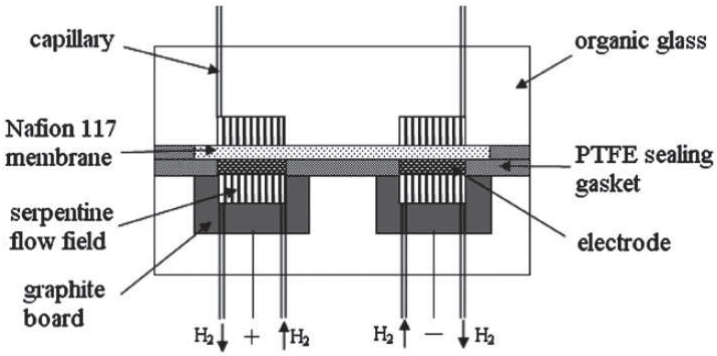


FIGURE 2.23 – Cellule PEMFC utilisée par Luo *et al.* [129] pour la détermination de $K_{electro}$. Figure issue de la référence [129].

6) la seule méthode mesurant le phénomène d'électroosmose à l'échelle microscopique est celle proposée par Ise *et al.* [99], en utilisant l'ENMR (Electrophoretic Nuclear Magnetic Resonance) (Figure 2.24). Ils déduisent le facteur $K_{electro}$ d'un déphasage du signal de la mobilité de l'eau entre les mesures sans ou avec l'application du courant. Dans leurs tubes d'ENMR, plusieurs couches membranes ont été superposées pour avoir un signal significatif. L'épaisseur totale est égale à $8mm$, une tension de $300V$ a donc été appliquée pour déclencher le mouvement collectif des protons. Cette tension est très, voire trop grande pour permettre une quantification correcte du coefficient $K_{electro}$, non seulement parce qu'elle est très supérieure à la tension normale d'une PEMFC, de l'ordre d'$1V$, mais aussi parce que de très nombreux phénomènes parasites peuvent se produire sous cette tension (électrolyse de l'eau, par exemple). Ainsi, le courant n'est pas seulement dû au mouvement des protons. Enfin, rien n'empêche la formation d'un gradient d'hydratation au sein de la membrane.

7) Ren *et al.* [175, 176] utilisent une cellule DMFC pour déterminer le coefficient $K_{electro}$ d'une membrane en contact avec une solution de méthanol d'un côté et d'oxygène sec de l'autre côté. Il convient de noter que les membranes utilisées dans une PEMFC, notamment le Nafion®, possèdent une perméabilité non négligeable au méthanol. Le phénomène d'électroosmose se produit aussi avec le méthanol [79]. Par conséquent, le flux d'électroosmose mesuré dans ce cas comprend à la fois le flux d'eau et le flux de méthanol.

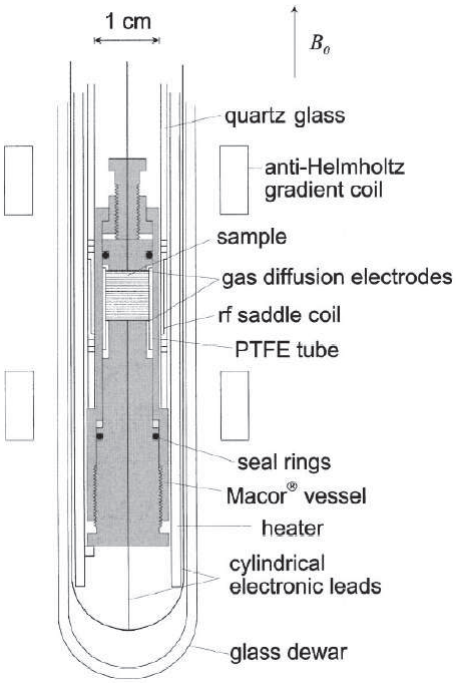


FIGURE 2.24 – Cellule PEMFC utilisée par Ise *et al.* [99] pour la détermination du coefficient $K_{electro}$ par ENMR. Figure issue de la référence [99].

Il est donc évident que toutes ces mesures présentent un manque de maîtrise des phénomènes entrant en jeu, voire des incohérences qui expliquent la dispersion des résultats et les remettent parfois profondément en question.

2.2.1.2 Résultats antérieurs

Il a été mis en évidence que ce coefficient dépend de la température et de la teneur en eau de la membrane [17, 59, 64, 79, 99, 123, 129, 143, 154, 175, 176, 195, 215, 220, 225, 228, 233, 237]. Cependant, les valeurs trouvées dans la littérature sont relativement dispersées (Figure 2.25).

Par la méthode 1), Fuller et Newman [59] ont mesuré à la température ambiante une valeur de $K_{electro}$ constante, égal à 1,4 pour λ compris entre 5 et 14, et une valeur de $K_{electro} = 0$ pour la membrane sèche. Zawodzinski *et al.* [233] ont trouvé à 30°C un coefficient $K_{electro}$ constant égal à 1 pour λ compris entre 2 et 14. La même équipe a obtenu à température ambiante un facteur $K_{electro} = 0,9$ pour $\lambda = 11$ [237] et un facteur $K_{electro} = 2,5$ à l'état complètement hydraté ($\lambda = 22$) [195].

Par la méthode 2), Weng *et al.* [220] ont observé à 125°C l'augmentation de $K_{electro}$ de 0,2 à 0,7 pour une humidité relative comprise entre 3% et 33%.

Par la méthode 3), LaConti *et al.* [123] ont trouvé une variation linéaire de $K_{electro}$ entre 0 à 4 ou 5 entre l'état sec et complètement hydraté d'une membrane Nafion®. La même technique a été réutilisée par Meier et Eigenberger [143] qui ont observé sur un λ compris entre 12 et 40, une augmentation de la valeur du coefficient $K_{electro}$ entre 1,3 à 6.

Par la méhode 4), Ge *et al.* [64] ont déterminé une augmentation de $K_{electro}$ de 0,3 à 1,1 pour une augmentation de λ de 2 à 12. En outre, ils ont trouvé une augmentation de $K_{electro}$ de 1,8 à 2,7 lorsque la température augmente entre 15°C et 85°C pour $\lambda = 16,8$. Braff et Mittelsteadt [17] ont mesuré $K_{electro}$ pour des membranes de différente épaisseur. Pour λ compris entre 3 et 13 à 95°C, $K_{electro}$ varie de 0,3 à 0,6 pour une épaisseur de $50\mu m$, et de 0,3 à 1,4 pour une épaisseur de $500\mu m$. Cependant, par la même méthode, Ye *et al.* [228] ont trouvé un $K_{electro}$ constant = 1,07 entre λ de 3 à 13 à 80°C pour un empilement des membranes Nafion® N115 (épaisseur totale = $250\mu m$).

Par la méthode 5), Luo *et al.* [129] ont trouvé une augmentation linéaire de $K_{electro}$ de 1,1 à 1,9 pour λ compris entre 11 et 18. Pour $\lambda \sim 22,5$, $K_{electro}$ augmente de 1,7 à 2,5 lorsque la température augmente de 20 à 80°C.

Par la méthode 6), Ise *et al.* [99] ont mesuré $K_{electro}$ en fonction de la température et de la concentration en eau. Pour λ compris entre 11 et 20, $K_{electro}$ augmente de 1,6 à 2,7. Pour $\lambda = 13$, $K_{electro}$ passe de 1,7 à la température ambiante à 2,5 pour 77°C.

Par la méthode 7), Ren *et al.* [175, 176] ont étudié l'effet de la température sur $K_{electro}$. Pour une membrane Nafion® N117 hydratée dans l'eau, le $K_{electro}$ croit de 1,9 à 5,1 lorsque la température augmente de

15°C à 130°C. La même tendance a été observée sur plusieurs membranes de différente masse équivalente.

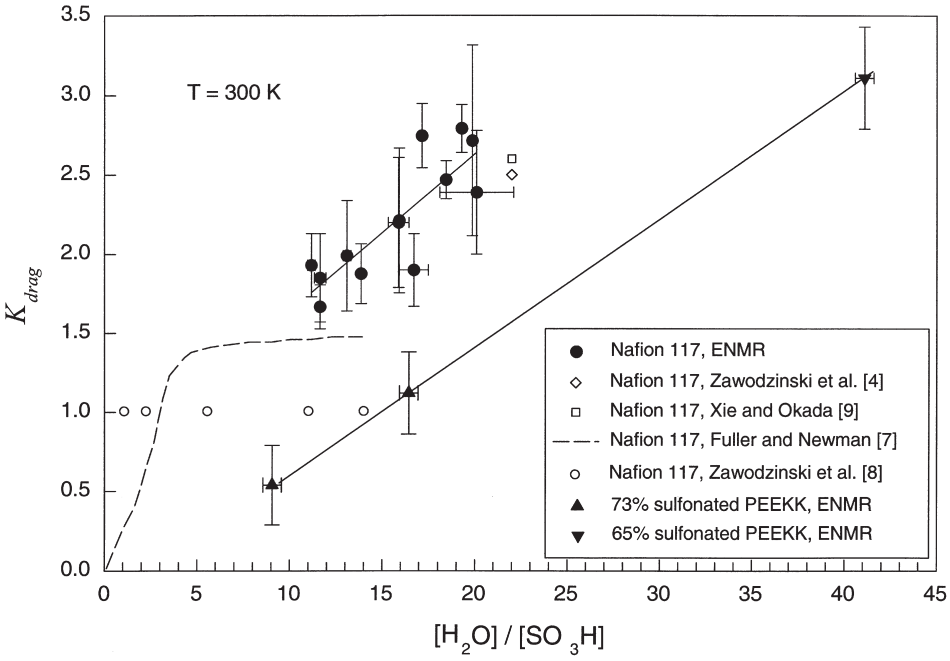


FIGURE 2.25 – Évolution du coefficient d'électroosmose avec la quantité d'eau mesurée dans différentes études. Figure issue de la référence [99].

Il y a donc une grande dispersion dans la valeur du coefficient $K_{electro}$ reportée dans toutes ces études. Les différences entre les techniques utilisées, l'historique des échantillons ainsi que les fortes incertitudes sur les mesures peuvent expliquer cette forte dispersion. Néanmoins, plusieurs tendances communes se dégagent :

- à température donnée, le coefficient d'électroosmose ne diminue jamais lorsque la quantité d'eau dans la membrane augmente : soit il est constant, soit il augmente ;
- à quantité d'eau donnée, le coefficient d'électroosmose augmente avec la température ;
- pour une humidité relative et une température données, le coefficient d'électroosmose augmente avec l'épaisseur.

Il faut bien noter que la valeur du coefficient d'électroosmose, fonction de la quantité d'eau et la température, utilisée dans la plupart des modèles de transport dans les PEMFC est issue de relations empiriques obtenues à partir de ces mesures expérimentales. Bien entendu, la dispersion des valeurs de $K_{electro}$ induit aussi une forte dispersion des résultats obtenus par modélisation. Par conséquent, une mesure fiable de ce coefficient $K_{electro}$ est importante, pour modéliser de façon pertinente le flux d'eau accompagnant le transport du proton.

2.2.1.3 Conclusion

Une critique synthétique des méthodes publiées dans la littérature permet d'établir le cahier de charges suivant que se doit de remplir une bonne méthode expérimentale de détermination du coefficient $K_{electro}$:

- il faut que le phénomène étudié provienne bien de l'électroosmose, c'est-à-dire le flux d'eau entrainé par un flux de proton. Le flux de proton doit être parfaitement connu ;
- le phénomène étudié est exclusivement l'électroosmose, en évitant tous les flux parasites (diffusion de l'eau dans le même sens ou dans le sens opposé du flux d'électroosmose, diffusion d'autre espèce à part l'eau et les protons) ;
- l'hydratation homogène de la membrane doit être rigoureusement contrôlée, pour que le coefficient $K_{electro}$ mesuré corresponde bien à un λ donné ;
- il faut que la configuration de l'expérience soit la plus proche possible d'une vraie cellule PEMFC, et les conditions expérimentales les plus proches possibles des conditions représentatives du fonctionnement de la pile.

Dans ce cadre, une nouvelle méthode a été développée pour détermination du coefficient $K_{electro}$ dans une véritable cellule PEMFC. Les mesures sont entreprises dans une configuration « pompe à protons » spécifique, les flux parasites sont, à priori, éliminés. Cette méthode permet de mesurer la valeur du coefficient $K_{electro}$ en fonction de λ et de la température. L'exploitation de cette méthode devrait nous

permettre de répondre aux questions suivantes :

1) Les résultats très dispersés de la littérature montrent toutefois que le coefficient $K_{electro}$ reste soit pratiquement constant soit peut-être décrit comme une fonction croissante de λ. Dans ce dernier cas, comme peut-on expliquer, comme nous le verrons plus loin, la prédominance du mécanisme de Grotthus pour le transport du proton à λ élevé sachant que l'eau n'est pas transportée par les protons dans ce mécanisme ?

2) Il est généralement admis que le facteur $K_{electro}$ augmente avec la température pour une valeur de λ donnée. Cette tendance a été expliquée par une contribution plus importante du transport véhiculaire à haute température. Mais pourquoi cette contribution augmente-t-elle avec la température ?

3) Il existe qu'une seule étude [17] qui a comparé l'effet de l'épaisseur sur le coefficient $K_{electro}$. Les auteurs ont montré une augmentation de $K_{electro}$ avec l'épaisseur. Comme dans le cas de D_e, si un tel facteur intrinsèque dépend de la structure intrinsèque du matériau (épaisseur), il sera possible qu'un autre facteur intrinsèque comme le coefficient $K_{electro}$ dépende aussi de cette structure. Il est donc intéressant de faire une série de mesures sur des membranes de différentes épaisseurs pour vérifier s'il existe cet effet de l'épaisseur sur le coefficient $K_{electro}$;

4) la structure des membranes a-t-elle une influence sur ce coefficient ? La comparaison du comportement de membranes de structures différentes devrait apporter des éléments de réponse.

Nous allons essayer de répondre à ces différentes questions, en utilisant une nouvelle méthode que nous présentons dans les paragraphes suivant.

2.2.2 Introduction et vérification de la nouvelle méthode

2.2.2.1 Introduction de la méthode

Configuration de l'expérience La détermination du coefficient $K_{electro}$ par cette méthode est basée sur l'utilisation de la même mono-cellule PEMFC que celle employée pour la détermination de D_e. La membrane est assemblée avec des électrodes Johnson Matthey dont la surface active est égale à $2,9 \times 2,9cm^2$ (Figure 2.3). Le protocole de l'assemblage des AME est déjà introduit dans la partie des mesures de rétrodiffusion dans les AME.

La cellule fonctionne en mode « pompe à protons », avec un flux de H_2 dont l'humidité est contrôlée via le même système de mélange de flux sec et flux humidifié décrit dans la partie concernant la détermination du facteur D_e. Le courant est imposé à l'aide d'un un potentiostat/galvanostat/impedancemetre VSP associé à un booster de courant $20V/20A$ (Bio-Logic SAS). L'originalité du montage est la suivante : la sortie du flux gazeux à la cathode est directement injectée à l'entrée de l'anode en contre-flux (Figure 2.26). Un capteur de fraction molaire de gaz, Piezocon (Lorex Industries, Inc.) est positionné dans ce bouclage pour mesurer la valeur de la fraction molaire d'eau avec et sans courant à l'état stationnaire. La sensibilité du capteur est d'environ $\pm 0,05\%$ de la valeur mesurée, avec une résolution temporelle inférieure à la seconde.

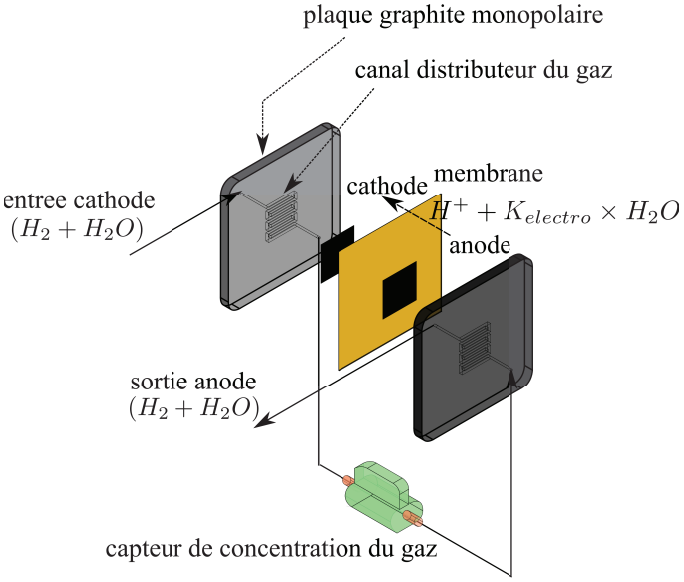


FIGURE 2.26 – Configuration du montage permettant la détermination du coefficient $K_{electro}$. La sortie de la cathode est reliée à l'entrée de l'anode en configuration contre-flux.

Grâce à ce bouclage, la concentration d'eau dans les canaux est identique de part et d'autre de la

membrane en tout point de l'écoulement (Figure 2.27). En effet, la concentration d'eau dans le canal de la cathode augmente de l'entrée vers la sortie, ceci est dû à la quantité d'eau emmenée par le flux d'électroosmose. De même, une diminution de la concentration d'eau, dans le canal de l'anode, apparait entre l'entrée et la sortie, variation due au même phénomène. Soumis au même courant et même flux de gaz, l'augmentation cathodique et la diminution anodique de concentration d'eau sont symétriques. Par conséquent, le gradient de concentration d'eau transversal dans la membrane est, à priori, nul, ce qui permet d'éviter, ou pour le moins minimiser tous les flux parasites. Le seul phénomène mesuré dans cette configuration est l'électroosmose étant donné qu'il n'y a aucun gradient externe d'activité de l'eau.

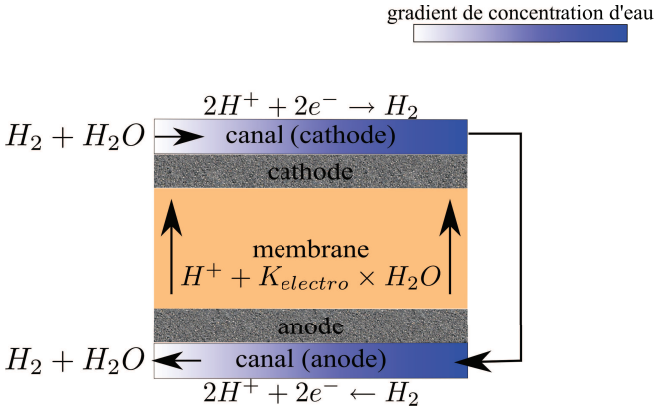


FIGURE 2.27 – Représentation schématique des flux d'eau dans les canaux de la cellule pour la détermination du coefficient $K_{electro}$.

Principe de détermination Le facteur $K_{electro}$ peut être déterminé par les mesures de fraction molaire d'eau avec courant et sans courant.

En absence de courant, la fraction molaire $x^{i=0}$ est la même partout dans la cellule. Ceci a été vérifié en effectuant la mesure à l'entrée de la cathode, dans la boucle et à la sortie de l'anode. Ainsi, le flux d'eau à l'entrée du système peut être calculé par la mesure de la fraction molaire d'eau à la sortie de la cathode où s'installe le capteur et ceci en absence de courant :

$$x^{i=0} = \frac{\phi_{H_2O}^{entree}}{\phi_{H_2O}^{entree} + \phi_{H_2}} \Rightarrow \phi_{H_2O}^{entree} = \frac{x^{i=0}}{1 - x^{i=0}} \times \phi_{H_2} = \phi_{H_2O}^{i=0} \tag{2.23}$$

$x^{i=0}$: fraction molaire de l'eau à courant nul, sans unité ;
ϕ_{H_2} : flux de H_2, en $mol.s^{-1}$;
$\phi_{H_2O}^{entree}$, $\phi_{H_2O}^{i=0}$: flux d'eau à l'entrée du système, en $mol.s^{-1}$.

Une fois $\phi_{H_2O}^{i=0}$ est déterminé, un courant $I(A)$ est appliqué pour déclencher le phénomène d'électroosmose qui fait augmenter la fraction molaire d'eau à la sortie de cathode. A l'état stationnaire, la valeur de la fraction molaire d'eau à courant donné permet ainsi de déterminer le flux d'électroosmose :

$$x^{i\neq 0} = \frac{\phi_{H_2O}^{entree} + \phi_{electro}}{\phi_{H_2O}^{entree} + \phi_{electro} + \phi_{H_2} + \frac{I}{2 \times N_A \times e^-}}$$

$$\Rightarrow \phi_{electro} = \frac{x^{i\neq 0}}{1 - x^{i\neq 0}} \times (\phi_{H_2} + \frac{I}{2 \times N_A \times e^-}) - \phi_{H_2O}^{entree} = \phi_{H_2O}^{i\neq 0} - \phi_{H_2O}^{i=0} \tag{2.24}$$

$x^{i\neq 0}$: fraction molaire d'eau à courant donné, sans unité ;
$\phi_{electro}$: flux d'électroosmose, en $mol.s^{-1}$;
N_A : nombre d'Avogadro, $6,022 \times 10^{23} mol^{-1}$;
e^- : charge élémentaire, $1,6 \times 10^{-19} C$.

Le terme $\frac{I}{2 \times N_A \times e^-}$ représente la production de H_2 à la cathode.
Le $K_{electro}$ peut enfin être déterminé par la suite :

$$K_{electro} = \frac{\phi_{electro}}{\phi_{proton}} = \frac{\phi_{electro}}{\frac{I}{N_A \times e^-}} \tag{2.25}$$

ϕ_{proton} : flux de protons, en $mol.s^{-1}$.

Conditions expérimentales Pour chaque mesure, la stœchiométrie est fixée à une valeur très grande (entre 275 et 2200). La valeur très élevée de la stœchiométrie permet d'avoir une évolution de HR faible entre l'entrée et la sortie de chaque électrode, afin d'obtenir une valeur de $K_{electro}$ pour une valeur de λ précise. Généralement, selon le courant appliqué, la stœchiométrie est choisie pour avoir une différence de HR inférieure de 5%, en tenant compte de l'eau apportée par l'électroosmose et le H_2 produit à la cathode. Malgré tout, la différence de HR doit toujours être présente pour permettre de calculer le flux d'électroosmose et ne pas être trop faible pour que la variation soit mesurable par le capteur. Cette différence de HR est prise en compte dans le calcul de l'incertitude sur λ. Deux méthodes sont utilisées pour faire varier la stœchiométrie : soit en faisant varier le courant à flux de H_2 fixe, soit en faisant varier le flux de H_2 à courant fixe.

Les mesures par SIE sont effectuées avec et sans courant via le galvanostat/impédancemètre. La gamme de fréquence d'étude est la suivante : de $100kHz$ à $1Hz$ avec 10 points par décade. Pour chaque valeur de fréquence, la valeur de l'impédance est mesurée après 4 périodes de stabilisation et moyennée sur 4 autres périodes. La résistance ohmique est donnée par l'interception du diagramme de Nyquist avec l'axe des réels, à haute fréquence. Le système est considéré à l'équilibre lorsque la résistance ohmique n'évolue plus avec le temps (ce qui veut dire que la membrane a atteint son état d'équilibre pour une valeur de HR donnée). Pour chaque valeur de HR, le temps d'équilibrage est environ de 1h à 1h30. En revanche, le temps pour atteindre l'équilibre dans le mode « pompe à proton » est d'environ 2 min.

La température de la cellule est ajustable sur la gamme de 5°C - 80°C. Pour les températures supérieures à la température ambiante, la ligne de gaz est chauffée à une température supérieure de 10°C par rapport à la température de consigne de la cellule pour éviter toute condensation.

Pour une température donnée, les valeurs de HR varient de 5% à 95% en contrôlant les proportions du mélange de gaz sec et de gaz humidifié.

Pour chaque condition donnée, le courant fixe est choisi pour que la tension ne dépasse pas $1V$, cela dépend de la résistance de la membrane. Ceci, afin d'éviter l'électrolyse de l'eau.

Nous avons vérifié qu'une perte de charge est présente entre l'entrée et la sortie de chaque électrode. Ceci engendre une différence de HR entre l'entrée et la sortie pour la même fraction molaire d'eau comprise dans le flux de gaz. Néanmoins, cette perte de charge ne dépasse pas $20mbars$ au total entre l'entrée et la sortie de la cellule pour toutes les conditions utilisées. Toutefois, comme le capteur mesure directement la fraction molaire d'eau, cette perte de charge n'intervient pas dans la détermination du coefficient $K_{electro}$.

Avantages et limitation En tenant compte de la configuration spéciale et des conditions opératoires utilisées, cette méthode présente les avantages suivants :

1) Réalisation simplifiée : un seul flux de H_2 est utilisé et donc un seul système pour délivrer le gaz à HR contrôlée ;

2) Système réel : toutes les mesures sont effectuées dans une mono-cellule PEMFC, ayant la même géométrie qu'une cellule couramment utilisée en opération conventionnelle ;

3) Hydratation homogène : grâce à la stœchiométrie très élevée, les valeurs de λ sont très précises pour chaque valeur de $K_{electro}$;

4) Absence de flux parasites : en utilisant le bouclage entre la sortie de la cathode et l'entrée de l'anode, le flux diffusif ou retrodiffusion n'est à priori pas présent dans le système du fait de l'absence de gradient d'activité d'eau externe ; en maintenant la tension inférieure à $1V$, l'électrolyse de l'eau, ou toute réaction électrochimique parasite (dissolution du Pt, corrosion du carbone), est évitée.

5) Présence de pertes de charge : contrairement aux expériences de rétrodiffusion, la présence de pertes de charge est avantageuse pour la détermination du coefficient $K_{electro}$. En effet, la perte de charge peut engendrer une convection sous la dent entre deux passes adjacentes du monocanal en serpentin. Ceci permet d'évacuer l'eau pouvant être stockée sous la dent pour une meilleure homogénéisation de la répartition d'eau dans le plan des électrodes. Contrairement au capteur de HR, l'utilisation du capteur Piezocon, qui mesure directement la fraction molaire de l'eau, il n'est pas nécessaire de considérer les pertes de charge dans le calcul du flux d'eau.

L'utilisation de cette méthode suppose toutefois l'acceptation de plusieurs hypothèses :

- l'absence du gradient de concentration d'eau à l'intérieur de la membrane est vraie s'il n'y a pas de limitation au transport d'eau dans les électrodes. Or, ceci ne peut pas être directement vérifié par cette méthode. Si cette limitation existe, elle dépendra de la porosité, de l'épaisseur et de la tortuosité des électrodes. Par conséquent, un gradient sera présent dans les électrodes entre les canaux et la surface de la membrane, impliquant qu'un gradient entre les deux côtés de la membrane pourra aussi être présent. Il faut bien noter que la limitation au transport dans les électrodes conduit à l'existence d'un gradient dans l'épaisseur, mais aussi dans le plan, et plus particulièrement entre le milieu de la dent et le milieu du canal ;

– l'hypothèse de la répartition homogène de la densité de courant dans le plan des électrodes a été posée pour le calcul du coefficient $K_{electro}$. Néanmoins, comme une très faible différence de valeur d'HR est effective entre l'entrée et la sortie des électrodes, la teneur en eau de la membrane et la pression partielle de H_2 sont donc très légèrement différentes. Par conséquent, les performances électrochimiques peuvent ne pas être parfaitement homogènes dans le plan des électrodes. Considérant la valeur très élevée coefficient de diffusion de l'hydrogène, l'écoulement monophasique, la cinétique très rapide de l'oxydation de l'hydrogène et de la réduction du proton, la différence de performances électrochimiques sera alors attribuée à la différence de chute ohmique, c'est-à-dire à l'état d'hydratation de la membrane. La tension est la même sur toute la surface, la densité de courant sera par conséquent hétérogène essentiellement en raison de l'hétérogénéité de la conductivité protonique. D'une part, le courant étant collecté sous la dent, le parcourt des électrons est plus long en face des canaux que sous les dents. De l'autre, l'eau étant évacué par le canal, son parcourt est plus long en face des dents. Ceci engendre aussi une faible différence en densité de courant locale.

En résumé, plus les conditions de fonctionnement en mode « pompe à proton » sont homogènes, plus la détermination de la valeur de $K_{electro}$ est précise. Malgré le fait d'utiliser de grandes valeurs de stœchiométrie pour minimiser l'hétérogénéité d'hydratation, une faible différence de concentration en eau entre l'entrée et la sortie des électrodes est nécessaire pour calculer le flux d'électroosmose. L'hétérogénéité de la teneur en eau est prise en compte dans le calcul de l'incertitude sur λ, une faible hétérogénéité de la densité de courant existe donc. Cette hétérogénéité peut être présente dans le plan des électrodes, entre l'entrée et la sortie, en face des canaux et sous la dent. En revanche, elle doit être très faible à grande stœchiométrie, et ne peut avoir qu'une faible influence sur la valeur de $K_{electro}$ sans modifier la tendance en fonction du teneur en eau et de la température. La modélisation permettra de prendre en compte l'hétérogénéité le long de l'écoulement mais pas entre les dents et les canaux.

2.2.2.2 Vérification de la méthode

Avant d'étudier les effets de l'hydratation, de la température, et de la structure de membrane sur la valeur de $K_{electro}$, une série de tests a été effectuée pour étudier et vérifier la reproductibilité de cette méthode. Les effets des conditions opératoires (la stœchiométrie, la densité de courant), de la structure des électrodes (entre deux types d'électrodes), de la procédure de fabrication (entre un Nafion® NRE212 et un Nafion® N112), et la fiabilité de méthode (entre la méthode précédemment présentée et une deuxième méthode sous gradient mais dans laquelle la rétrodiffusion n'est pas présente non plus) sont successivement explorés.

Préparation de l'AME Dans cette partie, la membrane utilisée est la membrane Nafion® NRE212 (épaisseur = $50\mu m$, EW = $1100 g.mol^{-1}$). La membrane a été utilisée sans aucun prétraitement. Afin d'assembler l'AME, deux électrodes commerciales E-LAT, LT 120 E-W SI (BASF fuel cell) ont été collées de part et d'autre de la membrane sous une pression de $3,5MPa$ à 135°C pendant $210s$. Ce type d'électrode est constitué d'une GDL, d'une couche microporeuse et d'une couche active dont le chargement platine est d'environ $0,5mg.cm^{-2}$. Un autre type d'AME, élaboré au laboratoire, a été utilisé à des fins de comparaison. Pour obtenir ce type d'AME, deux couches actives constituées de catalyseur Tanaka (50% Pt/C) ont été déposées sur la membrane par transfert. Les chargements en platine à l'anode et à la cathode sont respectivement 0,28 et $0,26mg.cm^{-2}$. Deux GDL constituées de fibre de carbone avec 5% en fraction massique de PTFE sont ensuite placées de chaque côté de l'ensemble membrane/électrodes. Entre la GDL et la couche active, il n'y a pas de couche microporeuse. Par conséquent, les structures de ces deux types d'AME sont très différentes, surtout au niveau de porosité. L'intérêt d'utiliser ces deux AME est, ici, de vérifier si la structure des électrodes modifie du coefficient $K_{electro}$. Dans les paragraphes suivantes, l'AME fabriqué avec les électrodes commerciales sera appelé NRE212 EC (Electrode Commerciale), et l'AME fabriqué au laboratoire sera appelé NRE212 FL (électrode Fabriqué au Laboratoire).

Vérification de la reproductibilité Pour vérifier la reproductibilité, deux types de tests ont été effectués : I) pour un même échantillon de NRE212 EC, le test a été répété deux fois (en suivant le même protocole de test) ; II) dans les mêmes conditions, deux échantillons de NRE212 EC de même structure ont subi le test. Les résultats sont regroupés sur la Figure 2.28, a et b (pour la comparaison a, ni le débit du gaz, ni la densité de courant, et donc ni la stœchiométrie n'a été fixé). Aucune différence significative n'est observée aussi bien pour la répétition de l'expérience sur un même échantillon, que pour la répétabilité entre deux échantillons de même type. La reproductibilité de la méthode est donc excellente.

Effets de la stœchiométrie et de la densité de courant L'effet de la stœchiométrie a été vérifié en fixant le débit de H_2 à $500NmL.min^{-1}$ (Figure 2.29). Aucune différence significative n'a été observée pour

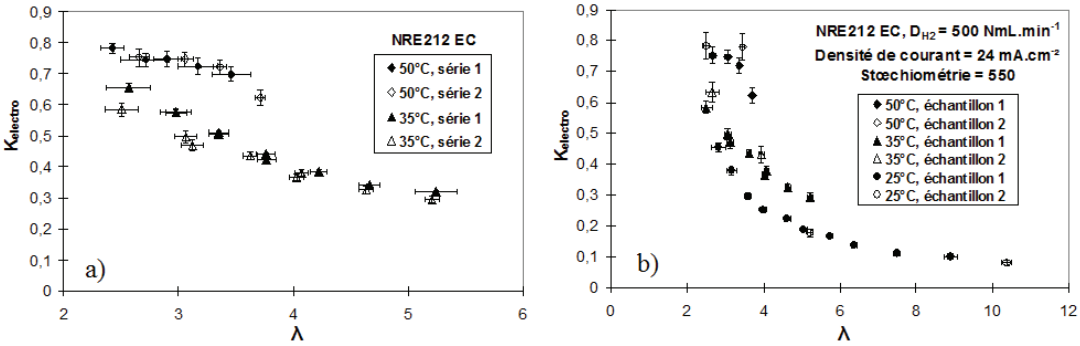


FIGURE 2.28 – Vérification, en fonction de et de la température, de la reproductibilité de la méthode de détermination du coefficient $K_{electro}$ pour l'AME NRE212 EC : a) répétition du test pour un même échantillon (répétabilité) ; b) test pour deux échantillons dans les même conditions (reproductibilité).

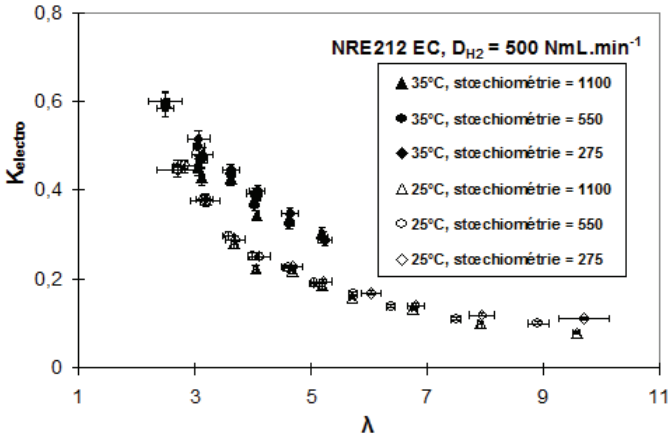


FIGURE 2.29 – Comparaison du coefficient $K_{electro}$ dans l'AME Nafion® NRE212 EC, au débit de H_2 fixé à $500NmL.min^{-1}$, pour différentes stœchiométries 275, 550 et 1100 (densités de courant de 48, 24 et $12mA.cm^{-2}$) et pour deux températures.

trois stœchiométries différentes (275, 550 et 1100), obtenus en appliquant respectivement trois densités de courant différentes (48, 24 et $12mA.cm^{-2}$).

La Figure 2.30 montre que la valeur du coefficient $K_{electro}$ est indépendante de la stœchiométrie, et de la densité de courant. Par ces résultats, il semble que les électrodes n'imposent pas de limitation au transport d'eau. En effet, si cette limitation existait, le profil dans les électrodes serait différent dans le plan pour les différentes stœchiométries (l'importance relative du flux d'eau transporté dans les électrodes par rapport à la convection du gaz sous la dent serait différente selon les différentes stœchiométries), et dans l'épaisseur pour différentes densités de courant (puisque le flux d'électroosmose est différent pour les différentes densités de courant). Par conséquent, la valeur du coefficient $K_{electro}$ serait aussi différente. Or, aucune différence significative n'est observée sur la Figure 2.30.

Un autre raisonnement peut aussi être avancé pour montrer que le gradient de concentration d'eau n'existe pas. Supposons qu'il existe un gradient de concentration d'eau au travers de la membrane dû à la présence de ce gradient dans les électrodes, un flux de rétrodiffusion serait alors présent dans le sens opposé du flux d'électroosmose. Par conséquent, le flux mesuré correspondrait à un flux net composé des flux d'électroosmose et de rétrodiffusion :

$$\phi_{net} = \phi_{electro} - \phi_{retrodiffusion} = \frac{i \times S \times K_{electro}}{F} - D_e \times S \times \frac{\Delta C}{L} \tag{2.26}$$

ϕ_{net}, $\phi_{electro}$, $\phi_{retrodiffusion}$: flux net, électroosmose et rétrodiffusion, en $mol.s^{-1}$;
ΔC : différence de concentration d'eau au travers de la membrane, en $mol.cm^{-3}$;
i : densité de courant, en $A.cm^{-2}$;
S : surface active, en cm^2 ;
L : épaisseur de la membrane, en cm ;
F : constant faradique $= 9,65.10^4 C.mol^{-1}$.

Selon l'expression ci-dessus, le flux d'électroosmose est directement proportionnel au courant ; le flux de rétrodiffusion, lui, n'est pas directement proportionnel au courant mais dépend du courant. En effet, si

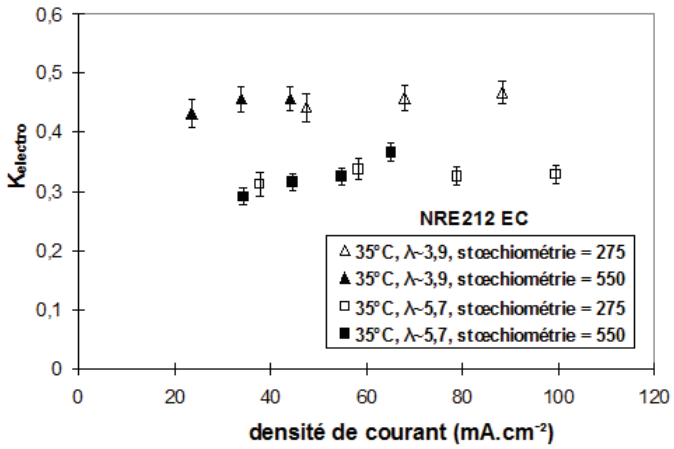


FIGURE 2.30 – $K_{electro}$ du Nafion® NRE212 EC, en fonction de la densité de courant, pour deux stœchiométries différentes à chaque λ donné.

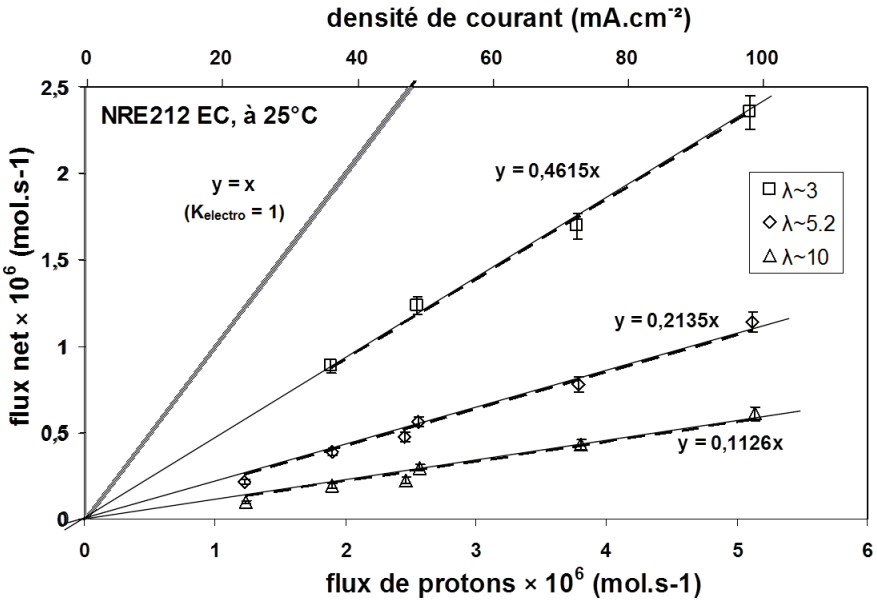


FIGURE 2.31 – Flux net en fonction de la densité de courant pour l'AME NRE212 EC à 25°C.

le gradient existe, plus le courant est élevé, plus le gradient sera marqué, dû à la limitation aux interfaces et/ou au transport de l'eau dans les électrodes, et plus l'importance relative de la rétrodiffusion est grande. Néanmoins, nous ne pouvons pas prédire l'évolution du gradient due à l'évolution du courant. Si la relation entre le gradient et le courant n'est pas linéaire (ce qui est très probable), le deuxième terme de l'équation ne sera pas non plus linéaire. Par conséquent, le flux net ne peux pas être une fonction linéaire de la densité de courant (terme linéaire (i) + terme non linéaire (i) = terme non linéaire (i)). Comme le montre la Figure 2.31, le flux net est proportionnel à la densité de courant. Si la rétrodiffusion due au gradient de concentration d'eau existe, il sera difficile d'interpréter cette relation linéaire entre le flux net et la densité de courant. Par conséquent, le flux mesuré par cette méthode ne devrait correspondre qu'au flux d'électroosmose.

Entre deux différents types d'AME L'autre moyen de vérifier si une limitation au transport d'eau existe dans les électrodes, est de comparer deux AME dont les électrodes ont des structures très différentes. Etant donné que les propriétés de transport des électrodes dépendent de leur structure alors, le coefficient $K_{electro}$ devrait être différent pour les deux AME. Les mesures obtenues avec les AME NRE212 EC et NRE212 FL ont donc été comparées. Les résultats sont donnés sur la Figure 2.32, les paramètres, débit du gaz, stœchiométrie, densité de courant, HR, température, sont fixes. Les valeurs de $K_{electro}$ sont identiques pour les deux AME. Ce résultat semble donc démontrer qu'une éventuelle limitation au transport d'eau dans les électrodes n'a aucune incidence sur la mesure.

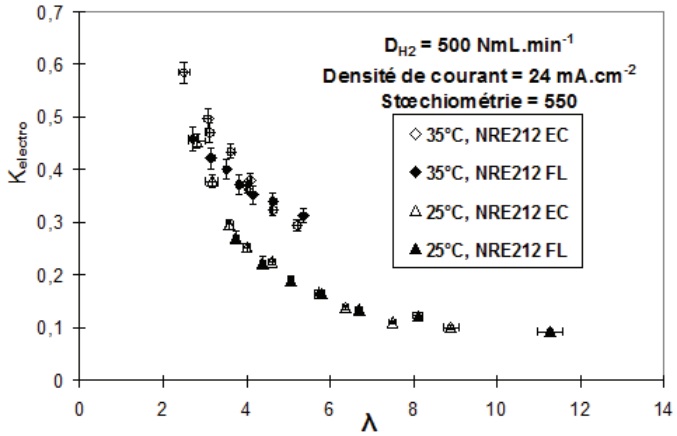


FIGURE 2.32 – Comparaison du coefficient $K_{electro}$ obtenu avec les deux types d'AME, NRE212 EC et NRE212 FL.

Entre différentes procédures de fabrication de la membrane Pour vérifier l'effet de la procédure de fabrication de la membrane, un Nafion® N112 a été assemblé avec les électrodes E-Lat pour être comparé avec l'AME NRE212 EC. Il faut rappeler que la membrane Nafion® N112 est élaborée par extrusion alors que la membrane Nafion® NRE212 est mise en forme par coulée-évaporation. La Figure 2.33 démontre que la procédure de fabrication n'a aucune influence sur la valeur du coefficient $K_{electro}$.

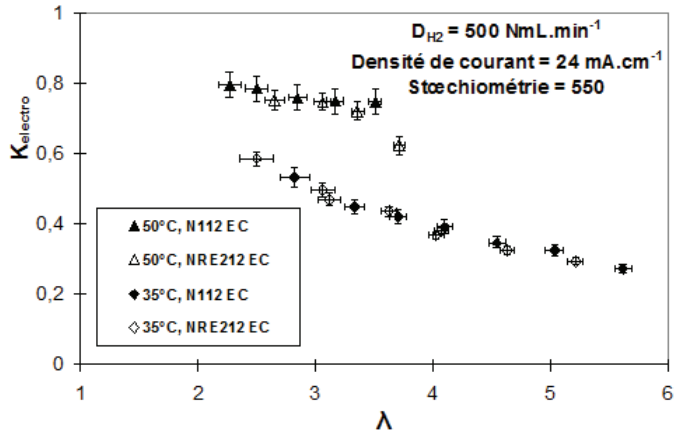


FIGURE 2.33 – Comparaison des valeurs du coefficient $K_{electro}$ obtenues dans les deux types du Nafion®, NRE112 et NRE212, assemblés avec les électrodes commerciales E-Lat.

Comparaison de deux méthodes de mesure Une deuxième méthode basée sur la même configuration que celle employée pour la détermination du facteur D_e (Figure 2.34) a été utilisée pour vérifier les résultats obtenus par la méthode initiale (boucle). La description de cette deuxième méthode est la suivante : à courant nul, un flux de diffusion est imposée par l'application d'une différence de HR à l'entrée, procédure identique à celle mentionné dans la partie concernant la détermination de D_e. Après avoir quantifié le flux de diffusion, un courant est appliqué pour déclencher le flux d'électroosmose dans le même sens que le flux de diffusion. Les valeurs de HR à l'entrée de la cellule sont choisie de telle façon que le gradient du HR impose toujours un flux de diffusion de l'eau dans le même sens que le flux d'électroosmose, même en présence du courant. Les deux flux peuvent être dissociés en faisant le bilan d'eau entre les régimes avec et sans courant. Dans cette deuxième méthode, la rétrodiffusion n'est pas, à priori, présente puisque le flux d'électroosmose est dans le même sens que le flux de diffusion. Les valeurs de $K_{electro}$ déterminées dans ces conditions ne peuvent donc pas être faussées par la rétrodiffusion.

Prenons l'exemple du côté anodique pour la détermination de $K_{electro}$, sachant que le même résultat peut être obtenu pour le côté cathodique :

$$HR^{i=0}_{anode/entree}(= HR^{i\neq 0}_{anode/entree}) = \frac{\phi^{entree}_{anode/H_2O}}{\phi^{entree}_{anode/H_2O} + \phi_{H_2}} \times \frac{P_{tot}}{P^{sat}_{vap}(T_{cellule})}$$

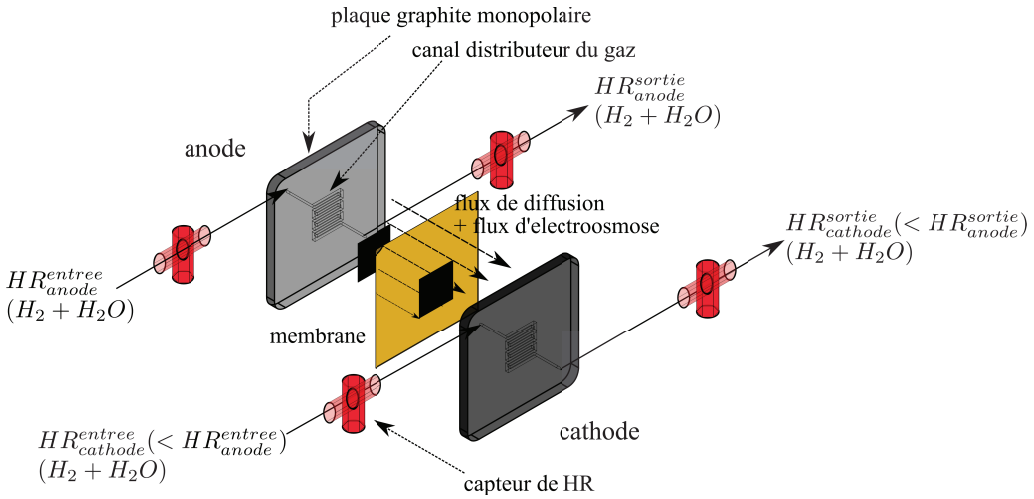


FIGURE 2.34 – Configuration du montage pour la mesure du flux d'électroosmose dans la même direction que celle du flux de diffusion.

$$\Rightarrow \phi^{entree}_{anode/H_2O} = \frac{HR^{i=0}_{anode/entree}(= HR^{i\neq 0}_{anode/entree})}{\frac{P_{tot}}{P^{sat}_{vap}(T_{cellule})} - HR^{i=0}_{anode/entree}(= HR^{i\neq 0}_{anode/entree})} \times \phi_{H_2} \tag{2.27}$$

$$HR^{i=0}_{anode/sortie} = \frac{\phi^{entree}_{anode/H_2O} - \phi_{diffusion}}{\phi^{entree}_{anode/H_2O} - \phi_{diffusion} + \phi_{H_2}} \times \frac{P_{tot}}{P^{sat}_{vap}(T_{cellule})}$$

$$\Rightarrow \phi_{diffusion} = \phi^{entree}_{anode/H_2O} - \frac{HR^{i=0}_{anode/sortie}}{\frac{P_{tot}}{P^{sat}_{vap}(T_{cellule})} - HR^{i=0}_{anode/sortie}} \times \phi_{H_2} \tag{2.28}$$

$$HR^{i\neq 0}_{anode/sortie} = \frac{\phi^{entree}_{anode/H_2O} - \phi_{diffusion} - \phi_{electro}}{\phi^{entree}_{anode/H_2O} - \phi_{diffusion} - \phi_{electro} + \phi_{H_2} - \frac{I}{2\times N_A \times e^-}} \times \frac{P_{tot}}{P^{sat}_{vap}(T_{cellule})}$$

$$\Rightarrow \phi_{electro} = \phi^{entree}_{anode/H_2O} - \phi_{diffusion} - \frac{HR^{i\neq 0}_{anode/sortie}}{\frac{P_{tot}}{P^{sat}_{vap}(T_{cellule})} - HR^{i\neq 0}_{anode/sortie}} \times (\phi_{H_2} - \frac{I}{2 \times N_A \times e^-}) \tag{2.29}$$

Bien que cette deuxième méthode mesure un flux d'électroosmose de façon quasiment aussi précise que la première méthode, plusieurs inconvénients conduisent au fait qu'elle est seulement utilisée pour vérifier les résultats obtenus par la première méthode sans être prise comme méthode principale :

1) La réalisation et les manipulations sont beaucoup plus compliquées que pour la première méthode : il faut préparer deux systèmes de mélange de gaz pour délivrer deux flux de H_2 à des valeurs de HR différentes. Les débits des deux côtés doivent aussi être bien choisis pour que la quantité d'eau apportée soit à la fois suffisante pour les flux de diffusion et d'électroosmose ;

2) La détermination de λ est moins précise : on retrouve le même problème que pour la détermination du facteur D_e en fonction de λ. A cause de la différence de HR des deux côtés (10% en entrée du système), l'incertitude sur λ est plus grande que celle de la première méthode ;

3) On sous-estime le coefficient $K_{electro}$: dans le calcul simple précédemment donné, le flux de diffusion est supposé être constant quelque soit le mode de fonctionnement, avec ou sans courant. En réalité, cette diffusion devient plus faible avec un courant appliqué car le gradient de concentration d'eau est affaibli par l'addition du flux d'électroosmose. Pour retrouver la vraie valeur du facteur $K_{electro}$, il est nécessaire d'utiliser un modèle tenant compte de l'évolution de la diffusion en fonction du régime de fonctionnement ou de la densité de courant appliquée. Un modèle basé sur une géométrie simple à deux dimensions a été programmé par P. Schott au laboratoire. Le modèle développé utilise les logiciels commerciaux Comsol Multiphysics simulation et Matlab. Un maillage représentatif du modèle 2D est présenté sur la Figure 2.17 (le même système que pour la détermination du D_e d'un AME). Les canaux, la GDL, la couche microporeuse et la membrane sont pris en compte dans ce modèle. Dans un premier temps, le transport dans les GDL et dans la couche microporeuse est supposé de ne pas présenter de limitation par rapport au transport dans la membrane. Les différents phénomènes mis en jeu comprennent le fluide de Navier-Stockes dans les canaux, le fluide de Darcy-Brinkman et Stefan-Maxwell dans les GDL et la couche microporeuse, et les flux de diffusion et d'électroosmose dans la membrane. La densité de courant et la température sont supposées être uniformes et constantes. Les conditions aux limites sont, le débit, la valeur de HR en entrée et la pression en sortie du système. Deux étapes doivent être menées pour conduire au résultat final. Tout d'abord, avec le régime à courant nul, la valeur de D_e est déterminée en ajustant

le modèle jusqu'à l'obtention de la même valeur de HR en sortie que celle obtenue par l'expérience ; Par la suite, en fixant la valeur de D_e et non le flux de diffusion, la valeur de $K_{electro}$ peut être obtenu en ajustant à nouveau le modèle pour le régime avec un courant appliqué.

4) La présence d'une perte de charge peut conduire à un bilan d'eau faussé. Ce problème a déjà été mentionné dans la partie concernant la détermination de D_e. Pour certains cas, il faut corriger le bilan d'eau en tenant compte de cette perte de charge.

Les résultats obtenus par le calcul simple, flux de diffusion constant, et par le modèle sont comparés sur la Figure 2.35 entre eux et aux valeurs obtenues par la méthode en bouclage. Tout d'abord, nous pouvons constater qu'en tenant en compte de la diminution de diffusion avec le courant, le coefficient $K_{electro}$ obtenu par le modèle est plus grand que celui obtenu par le calcul simple. En revanche, la différence est faible entre les trois séries de valeurs. Comme la rétrodiffusion ne peut pas être présente dans la méthode présentée dans ce paragraphe, ces résultats très proches démontrent que le flux d'électroosmose mesuré par la méthode en bouclage n'est pas non plus atténué par la rétrodiffusion et donc conduit à la vraie valeur du coefficient $K_{electro}$.

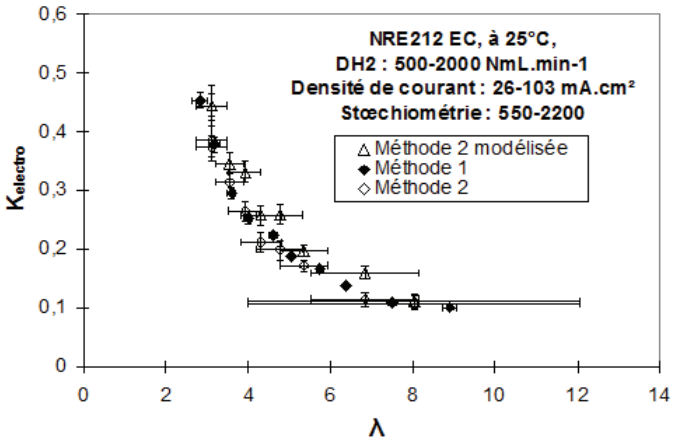


FIGURE 2.35 – Comparaison des résultats obtenus avec la méthode 1 (en bouclage) et la méthode 2 (en présence de diffusion dans le même sens que le flux d'électroosmose). Les mesures sont effectuées sur l'AME NRE212 EC, à différents débits, densités de courant et stœchiométries.

Conclusion Les phénomènes mis en jeu pour la détermination du coefficient $K_{electro}$ sont très complexes, et donc, la validation complète et totale d'une nouvelle méthode est particulièrement importante. Cette vérification nous a permis d'identifier une série de paramètres utilisés dans la méthode qui n'ont pas d'effet sur le coefficient lui-même :

1) les paramètres de contrôle (densité de courant, stœchiométrie) n'influencent pas la valeur de $K_{electro}$ pour une condition hygrothermique donnée. Ceci nous permet de choisir différentes densité de courant ou stœchiométrie selon les besoins de l'expérience ;

2) les mesures sont très reproductibles. Ceci nous permet de réduire le nombre d'expérience pour chaque échantillon ;

3) les valeurs de $K_{electro}$ dépendent très peu du type d'électrodes. Ceci permet, de montrer l'absence de limitation au transport dans les électrodes et, d'utiliser l'autre type d'électrode sans perturber les mesures ;

4) les valeurs de $K_{electro}$ sont indépendantes de la procédure de fabrication de la membrane. Ceci est particulièrement important pour l'étude de l'influence de l'épaisseur. En effet, les membranes Nafion® ou les AMEs utilisés ci-après comprennent les deux types de Nafion® ;

5) les mêmes valeurs de $K_{electro}$ sont obtenues par deux méthodes différentes dans lesquelles la rétrodiffusion, de toute évidence, n'existe pas. Ceci permet d'affirmer avec quasi certitude que les valeurs mesurées correspondent uniquement au flux d'électroosmose.

Dans les prochains paragraphes, les membranes sont toutes assemblées avec une électrode Johnson Matthey (Johnson Matthey fuel cell) ayant un chargement en platine de $0,4 mg.cm^{-2}$. Seule la membrane sPEEK a subit un prétraitement dans l'acide sulfurique à $1 mol.L^{-1}$ pendant 4h, et est ensuite rincée dans l'eau distillée (prétraitement recommandé par le fournisseur).

2.2.3 Effet de l'hydratation et de la température : Mécanisme de Grotthus ou Véhiculaire ?

Les valeurs du coefficient $K_{electro}$ à différentes valeurs de λ et à différentes températures ont été mesurées sur les membranes Nafion® NRE212, Aquivion^{TM} E79-05s et E87-05s, et sPEEK. La comparaison des résultats obtenus avec ces différentes membranes sera abordée dans un prochain paragraphe. Dans ce premier paragraphe, la discussion est centrée sur l'effet de l'hydratation et de la température sur le coefficient $K_{electro}$, en utilisant les résultats obtenus avec la membrane Nafion® NRE212. Comme le montre la Figure 2.36, pour une température donnée, le coefficient $K_{electro}$ diminue lorsque λ augmente et, pour un λ donné, ce coefficient $K_{electro}$ augmente avec la température.

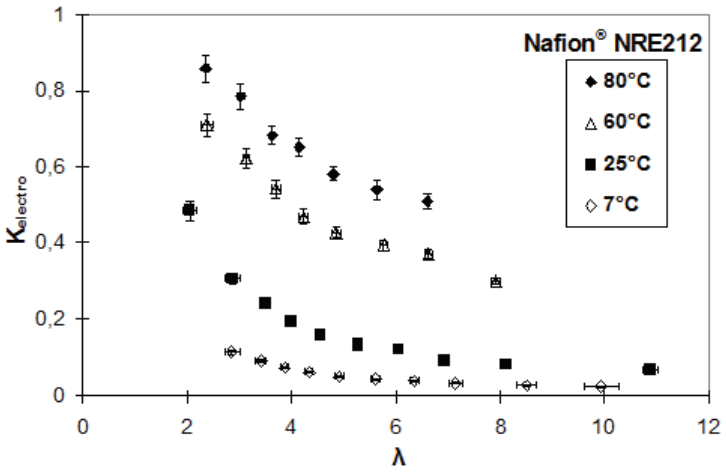


FIGURE 2.36 – Évolution du coefficient $K_{electro}$ pour la membrane Nafion® NRE212, en fonction de λ et de la température.

2.2.3.1 Effet de l'hydratation

Pour une température donnée, la diminution de $K_{electro}$ avec l'augmentation de λ est contraire à ce qui est montré dans la majorité des études antérieures. Dans les études qui ont déduit la tendance contraire, c'est-à-dire que la valeur de $K_{electro}$ diminue lors que λ diminue, cette diminution de $K_{electro}$ a été interprétée comme une mobilité réduite de l'eau et comme une augmentation des interactions eau-polymère, en considérant que le déplacement de l'eau est plus difficile dans les clusteurs hydrophiles dont la taille diminue avec la diminution de λ. Pour des valeurs de λ plus grandes, l'eau diffuse plus facilement et conduit à un effet hydraulique dans le milieu hydrophile plus large. Par conséquent, les valeurs de $K_{electro}$ deviennent plus grandes. Cependant, ces interprétations n'ont pas tenu compte des mécanismes de transfert du proton.

La migration des protons dans la membrane est un phénomène extrêmement compliqué. Elle dépend à la fois de la microstructure du polymère, de la distribution et de l'interaction mutuelle de l'eau et des charges. Selon la littérature, trois principaux mécanismes sont proposés pour décrire le transport protonique dans deux régions distinctes du Nafion® [43, 132, 162, 171] (Figure 2.37) :

i) la région « bulk », c'est-à-dire la partie eau liquide sans interactions annexe ou externe. Dans cette zone, le transfert du proton est rapide [43, 46, 113, 132, 162, 171] via deux mécanismes appelés Grotthus ou diffusion structurelle et Véhiculaire (Figure 2.38) :

Mécanisme Véhiculaire, par lequel le proton se déplace en étant lié à une molécule d'eau sous forme d'ion hydronium, H_3O^+. Ce mécanisme est à l'origine du phénomène d'électroosmose par lequel les molécules d'eau sont transportées par le flux de protons.

Mécanisme de Grotthuss, responsable de la conductivité élevée à fort taux d'hydratation. Dans ce mécanisme, les protons passent d'une molécule d'eau à l'autre par réarrangement des liaisons hydrogène. Dans certain cas (souvent dans l'eau pure), ce mécanisme est aussi appelé la diffusion structurelle, du fait de la translation de liaison hydrogène basée sur les ions Zundel ($H_5O_2^+$) ou Eigen ($H_9O_4^+$) [119]. Le mécanisme de diffusion structurelle n'induit pas de mouvement de molécules d'eau dans le matériau.

ii) la région dite de « surface » où les molécules d'eau se trouvent près du squelette hydrophobe du polymère, le transfert des protons est fortement ralenti par rapport au transfert dans la zone « bulk », à cause de leurs interactions avec les sites sulfoniques portés par le squelette. Le transfert des protons dans cette zone est gouverné par le mécanisme dit de diffusion surfacique.

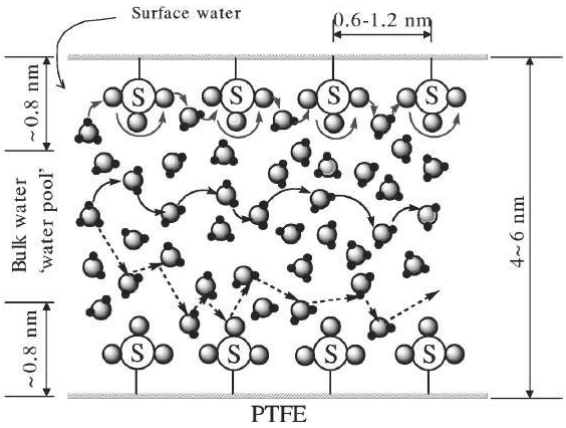


FIGURE 2.37 – Deux régions différentes (zone « surface » et « bulk ») pour la conduction protonique dans la zone hydrophile du Nafion®. Figure issue de la référence [171].

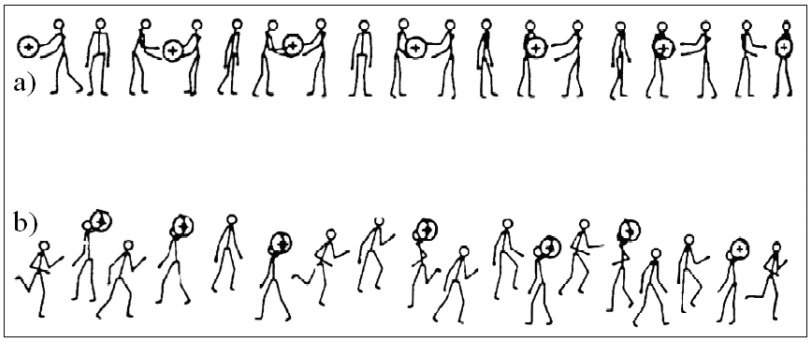


FIGURE 2.38 – Deux mécanismes du transport protonique dans le phase hydrophile : a) mode de Grotthus ; b) mode véhiculaire. Figure issue de la référence [120].

La diffusion surfacique, mécanisme proposé par certains auteurs [162, 194] est basé sur le mouvement des chaines pendantes. L'agitation thermique et la flexibilité des chaines pendantes permettent à celles-ci de se rapprocher. Le transfert des protons se réalise grâce à ce rapprochement des chaines pendantes. Il faut bien noter que l'eau ne participe pas à ce type de transport, et par conséquent, ce mode est considéré comme prédominant à très faible taux d'hydratation. Néanmoins, ce mécanisme n'a jamais été prouvé par l'expérience et son existence est toujours mise en question.

Ainsi, seuls les deux mécanismes dans la zone « bulk » sont pris en compte dans notre discussion futur. En supposant que le transfert des protons est partagé uniquement entre les mécanismes Véhiculaire et de Grotthus, la contribution relative de chacun de ces mécanismes dépend en revanche du taux d'hydratation et de la température. Selon le travail de modélisation de Seeliger *et al.* [188], l'augmentation considérable de la conductivité protonique du Nafion® aux fortes valeurs de λ est due à la contribution plus importante du mode de transport Grotthus. Or, conformément à ce qui est déjà mentionné, le mode de transport Grotthus se base sur la scission/réorientation/formation de la liaison d'hydrogène dans le milieu aqueux. Par conséquent, les charges positives se translatent sans induire aucun déplacement de molécules d'eau. Ceci est également vérifié par Dippel et Kreueur [34] en utilisant la technique de RMN à champ pulsé pour mesurer le coefficient d'autodiffusion du proton et de la molécule d'oxygène (qui compose la molécule d'eau) dans une solution aqueuse de HCl. Dans la gamme de concentration de 2 à $8 mol.L^{-1}$ (correspond à λ de 17 à 5), le coefficient d'autodiffusion du proton est plus grand que celui de l'oxygène. De plus, cette différence augmente lorsque la concentration du proton diminue. Ces résultats mettent en évidence un transfert du proton par translation structurelle, caractéristique d'un transfert de type Grotthus, permettant d'atteindre une conduction très grande de la solution acide sans effet hydraulique ou transport d'eau.

De plus, comme ce qui est décrit par Dippel et Kreueur [34], pour des valeurs de λ petites, la mobilité du proton D_σ, obtenue en appliquant la loi de Nernst-Einstein sur la mesure de la conductivité, est très proche de celle de la molécule d'eau donnée par le coefficient D_s (coefficient d'autodiffusion de la molécule d'eau, déjà défini dans la partie précédente). Cette similitude entre D_σ et D_s a été expliqué en supposant une forte domination du transfert Véhiculaire par lequel le proton et la molécule d'eau se déplacent ensemble sous la forme d'entité de H_3O^+.

Cette comparaison entre D_σ et D_s a été faite dans ce travail. La valeur de D_σ a été obtenue par la

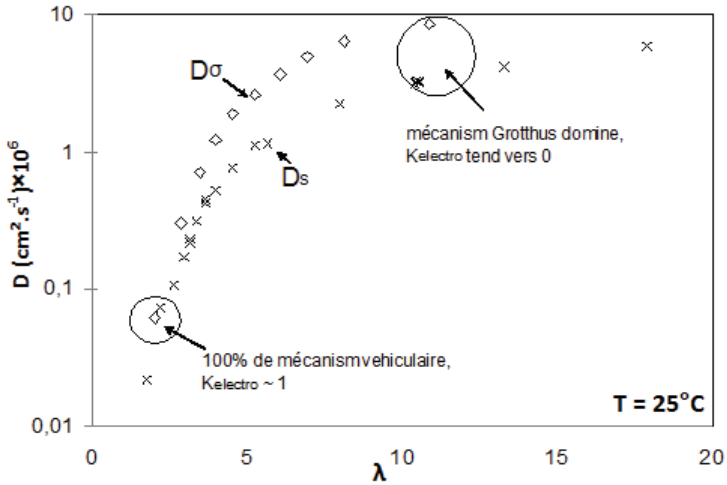


FIGURE 2.39 – Évolution des coefficients D_σ et D_s pour la membrane le Nafion® NRE212, en fonction de λ à la température ambiante.

mesure de la conductivité de la membrane avant chaque mesure du facteur $K_{electro}$ (les résultats sur la conductivité sont donnés dans l'annexe 9), et la valeur de D_s a été obtenue par les mesures de RMN à champ pulsé (effectuées par Armel Guillermo, DSM/INAC/SPRAM/PCI, CEA Grenoble). À partir des donnés regroupées sur la Figure 2.39, deux régimes distincts sont visibles selon l'état de l'hydratation de la membrane : au-dessous de λ égale à $3 \sim 4$, les valeurs de D_σ et de D_s sont très voisines, le mécanisme qui prédomine est le transfert Véhiculaire par lequel le proton et la molécule d'eau se déplacent ensemble sous forme de H_3O^+. D'où : une molécule d'eau est véhiculé par un proton, le coefficient $K_{electro}$ est donc égal à 1 ; au-dessus de λ égal à $3 \sim 4$, les valeurs de D_σ deviennent plus grandes que les valeurs de D_s, la différence s'accroit avec les valeurs de λ. Ceci implique que le transfert du proton plus rapide que le transfert de la molécule d'eau, phénomène conforme au mécanisme de Grotthus. Nous pouvons aisément extrapoler que pour une valeur de λ infiniment grande, le transfert de protons s'effectue quasi exclusivement via le transport mode Grotthus. Dans ce cas-là, le coefficient $K_{electro}$ tend vers 0. Il est à noter que cette séparation de régime vers λ égal à $3 \sim 4$ est quasiment observée dans tous les caractéristiques du matériau type Nafion® (sorption, D_s, D_e, D_σ, mécanisme du transfert de proton). Il semble que toutes ces propriétés possèdent deux comportements différents avant et après la formation du réseau « bulk », effectif à partir de λ égal à $3 \sim 4$.

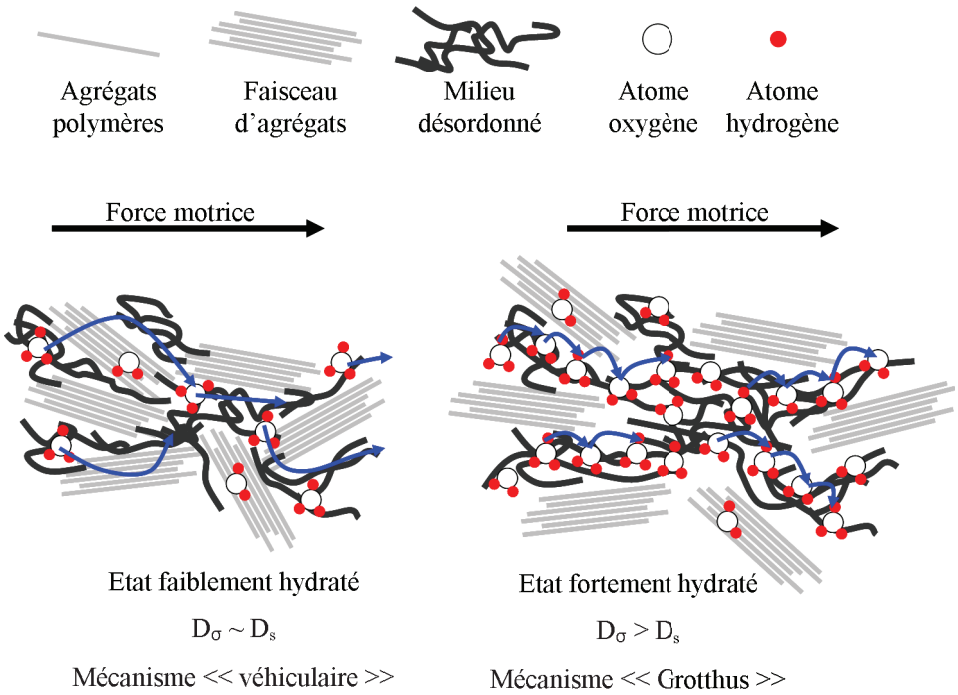


FIGURE 2.40 – Représentation schématique des mécanismes de transfert de protons pour différents états d'hydratations d'une membrane Nafion®.

Selon ces mécanismes, le coefficient $K_{electro}$ ne peut pas dépasser la valeur limite de 1 et diminue lorsque λ augmente. Cette conclusion est tout à fait cohérente avec nos mesures. En effet, dans notre méthode, le flux d'eau mesuré ne peut correspondre qu'aux molécules d'eau transportées par les protons via le mécanisme Véhiculaire. Le nombre excédentaire de protons déplacés par rapport au nombre de molécules d'eau est donc transféré par l'autre mécanisme, celui de Grotthus. En supposant qu'il existe un équilibre statistique qui dépend de l'état de l'hydratation de la membrane à une température donnée, le coefficient $K_{electro}$ peut être effectivement considéré comme la proportion de mécanisme Véhiculaire par rapport au mécanisme de Grotthus. Pour des degrés d'hydratation plus élevé, l'interaction entre les espèces chargées devient plus faible (effet de dilution). Ceci conduit à une fragilisation de la liaison d'hydrogène qui donc favorise le mécanisme de Grotthus. Par conséquent, la contribution de mécanisme Véhiculaire ($K_{electro}$) devient plus faible (Figure 2.40).

2.2.3.2 Effet de la température

Pour une valeur de λ donné, l'augmentation du coefficient $K_{electro}$ avec la température a été observée dans toutes les études antérieures. Néanmoins, la raison pour laquelle la contribution du mécanisme Véhiculaire augmente avec la température n'est pas encore connue. Nous essayons de donner une explication qualitative en comparant ici aussi les valeurs des facteurs D_σ et D_s. En traçant ces deux grandeurs en fonction de $1/T$, à λ voisin de 5,4 et de 6,6, les énergies d'activation pour ces facteurs D_σ et D_s peuvent être calculées selon la loi d'Arrenhnius (Figure 2.41) :

$$D = D_0 exp(\frac{-E_a}{R \times T}) \tag{2.30}$$

E_a : énergie d'activation, en $kJ.mol^{-1}$;
R : constant des gaz parfaits, $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$;
T : température absolue, en K.

Pour $\lambda \sim 5,4$, les énergies d'activation pour D_σ et D_s sont respectivement $16,4 kJ.mol^{-1}$ et $23,4 kJ.mol^{-1}$; Pour $\lambda \sim 6,6$, les énergies d'activation pour D_σ et D_s sont respectivement $15,9 kJ.mol^{-1}$ et $19,7 kJ.mol^{-1}$. Ceci montre que D_s augmente plus vite que D_σ avec la température. Donc, comme $K_{electro}$ augmente lorsque l'écart entre D_σ et D_s diminue, ceci implique que $K_{electro}$ varie comme la température. Nous en concluons aussi qu'à un degré d'hydratation fixe, l'équilibre entre les mécanismes Véhiculaire et de Grotthus dépend également de la mobilité de l'eau dans la membrane.

2.2.4 Effets de la structure

La Figure 2.42 permet la comparaison du coefficient $K_{electro}$ pour différentes membranes à différents λ et températures. Les quatre membranes ont la même épaisseur, $50\mu m$, mais différentes masse équivalente ($750 g.mol^{-1}$ pour le sPEEK, $790 g.mol^{-1}$ pour l'Aquivion^{TM} E79-05s, $870 g.mol^{-1}$ pour l'Aquivion^{TM} E87-05s, et $1100 g.mol^{-1}$ pour le Nafion® NRE212).

Avant de comparer les résultats des quatre membranes, il semble intéressant, dans un premier temps, de se focaliser sur les membranes Aquivion^{TM}. Comme le montre la Figure 2.42, quelque soit la valeur de λ ou de la température, le coefficient $K_{electro}$ de l'Aquivion^{TM} E79-05s est plus faible que celui de l'Aquivion^{TM} E87-05s. Pour expliquer ce comportement, nous pouvons nous appuyer sur les différences suivantes :

I) pour une valeur de λ donnée, l'Aquivion^{TM} E79-05s gonfle plus (c'est-à-dire la fraction volumique d'eau à l'intérieur du polymère est plus grande) que pour l'AquivionTM E87-05s et ceci en raison de sa masse équivalente, EW, plus faible ;

II) pour une condition donnée, l'Aquivion^{TM} E79-05s est plus amorphe que l'Aquivion^{TM} E87-05s à cause de la valeur de masse équivalente plus faible [204, 205].

Pour vérifier la première hypothèse, nous avons tracé l'évolution des valeurs de $K_{electro}$ en fonction de la fraction volumique d'eau (Figure 2.43).

Cette dernière hypothèse n'est pas pertinente pour la comparaison entre le Nafion® NRE212 et le sPEEK qui ont quasiment la même fraction volumique d'eau pour une même valeur de λ (pour le Nafion® NRE212 et le sPEEK, les valeurs de EW sont respectivement $1100 g.mol^{-1}$ et $750 g.mol^{-1}$, et les valeurs la densité du polymère sont respectivement $2 g.cm^{-3}$ et $1,4 g.cm^{-3}$). Dans ce cas, il faut discuter sur la nature du polymère, notamment au niveau de la rigidité des agrégats de polymère. D'un point de vue structural, la rigidité de polymère conduit à la formation des zones hydrophiles plus ou moins définies qui peuvent alors influencer le transport de l'eau et du proton. Cette différence est surtout marquée entre les membranes PFSA et les membranes sPEEK. En effet, si les zones hydrophiles sont mal interconnectées, comme dans le sPEEK [116], les protons ne peuvent pas traverser tout seul la matrice polymère par le

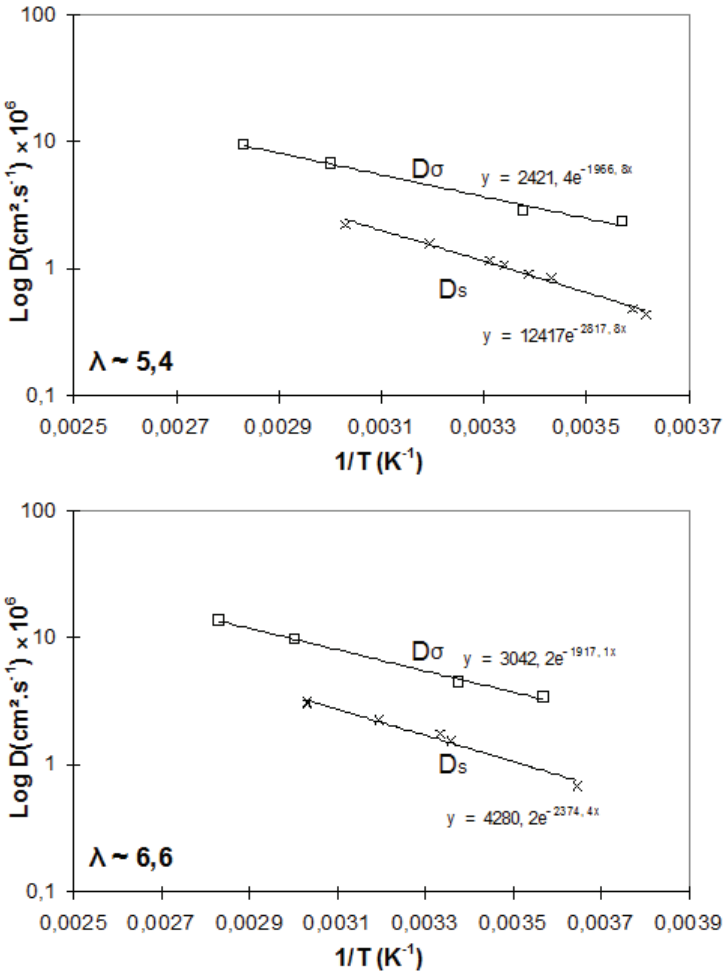


FIGURE 2.41 – Évolution des coefficients D_σ et D_s pour la membrane Nafion® NRE212, en fonction de la température pour $\lambda \sim 5,4$ et 6,6.

mécanisme de Grotthus. Les charges positives, ou protons, sont obligés de s'associer aux molécules d'eau sous forme d'hydronium H_3O^+ pour franchir les parois polymères suivant le mécanise de diffusion « saut » de l'eau (décrit dans le paragraphe 2.1.3.1).

Une dernière tendance remarquable est l'évolution du $K_{electro}$ avec la température. A faible température de 7 à 25°C, le coefficient $K_{electro}$ du sPEEK est nettement supérieur que à celui des membranes PFSA. Néanmoins, cette différence se réduite fortement lorsque la température augmente. A 80°C, le coefficient $K_{electro}$ du Nafion® NRE212 devient même plus grand que celui du sPEEK. Kreuer *et al.* [115,117] ont mesuré l'évolution de D_σ et de D_s d'une membrane poly-aromatique sulfonée dont la structure est très similaire à celle du sPEEK. Comme le montre la Figure 2.44, les évolutions de D_σ et D_s pour la membrane poly-aromatique sulfonée sont très similaires en fonction de la température. Autrement dit, l'écart entre D_σ et D_s évolue très peu dans cette membrane. Pour la membrane Nafion®, l'écart entre D_σ et D_s se réduit lorsque la température augmente. Ceci implique donc que le coefficient $K_{electro}$ du Nafion® augmente plus rapidement que celui du sPEEK avec la température.

2.2.5 Effet de l'épaisseur : accumulation des zones bundles ou limitation à l'interface ?

Pour étudier l'effet de l'épaisseur, quatre membranes Nafion® ont été utilisées (NRE211, NRE212, N115 et N117 ayant respectivement 25, 50, 125 et 175μm d'épaisseur). Les résultats sont illustrés par la Figure 2.45 : plus la membrane est épaisse, plus le coefficient $K_{electro}$ est élevé.

Ces résultats sont surprenants : à priori, l'équilibre entre les mécanismes Véhiculaire et de Grotthus ne doit dépendre que de l'organisation à l'échelle microstructurale, du degré d'hydratation, de l'interaction entre les espèces chargées et le matrice polymère. De plus, il a bien été vérifié que le coefficient $K_{electro}$ ne dépend pas du procédé de fabrication, extrusion ou coulé-évaporation. Dans ces conditions, nous devrions obtenir la même valeur du coefficient $K_{electro}$ quelque soit l'épaisseur de la membrane Nafion®.

Pour comprendre cet effet de l'épaisseur, deux points peuvent être examinés :

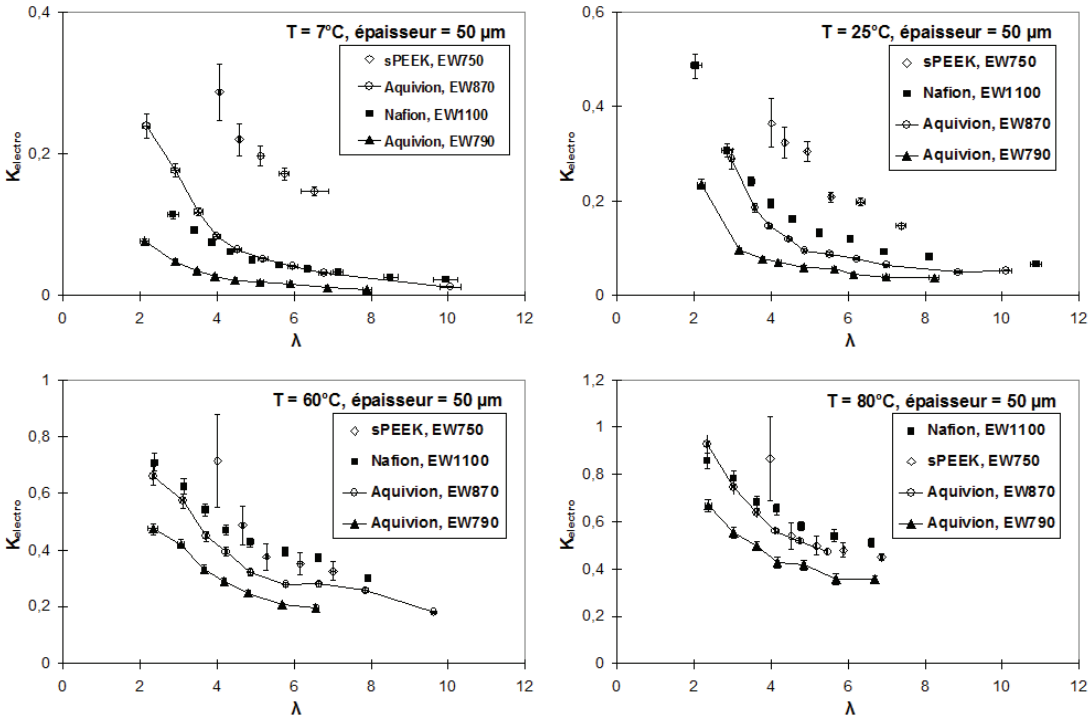


FIGURE 2.42 – Coefficient $K_{electro}$ pour les différentes membranes, en fonction de λ et de température.

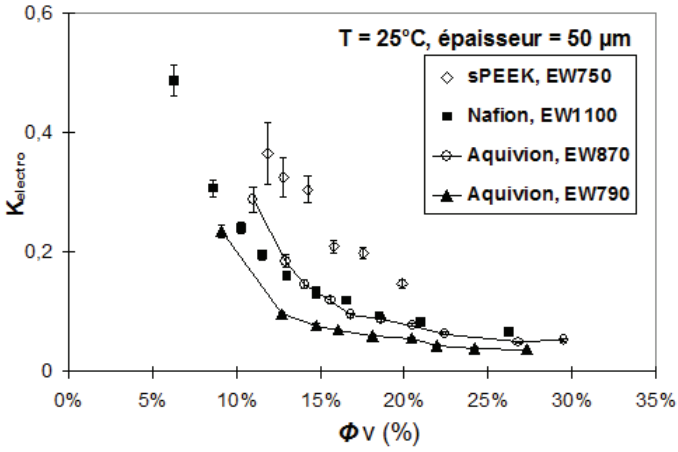


FIGURE 2.43 – Coefficient $K_{electro}$ pour les différentes membranes, en fonction de la fraction volumique d'eau, $\Phi_V(\%)$, à 25°C.

I) l'effet d'accumulation des zones « bundle » : la membrane Nafion® est constituée d'une phase rigide et d'une phase amorphe. La phase rigide est souvent appelée « bundles » (arrangement des agrégats des chaines polymères), la phase amorphe représente les zones « inter-bundles ». En supposant que le transfert des protons dans les « bundles » nécessite un facteur $K_{electro}$ local plus grand, et, que le coefficient $K_{electro}$ net dépend de la zone totale des « bundles », une augmentation du coefficient $K_{electro}$ peut donc être associée à l'accumulation des « bundles » dans une membrane plus épaisse ;

II) l'effet de diffusion à l'interface : conformément à ce qui est démontré dans la partie rétrodiffusion, plus la membrane est fine, plus l'effet de l'interface est marqué. Cet effet d'interface conduit surtout au blocage de la diffusion d'eau en entrée et en sortie de la membrane. Dans le cas de l'électroosmose, il a été montré que la limitation au transport dans les électrodes est négligeable. Cependant, l'effet de l'interface de la membrane peut toutefois exister. Bien que le flux de protons soit imposé par le courant, aucune contrainte externe ne peut imposer le flux d'eau transporté par les protons. Autrement dit, ce flux d'eau peut être influencé par l'absorption de l'eau à l'entrée et par la désorption à la sortie de la membrane. A cause de cette limitation aux interfaces, un gradient interne dans la membrane peut être formé, ce qui conduit à un flux de rétrodiffusion interne diminuant le flux net. Dans ce cas-là, plus la membrane est épaisse, moins la limitation de l'interface est marquée, et plus le gradient interne est faible. Par conséquent, pour une densité de courant donnée, le flux net

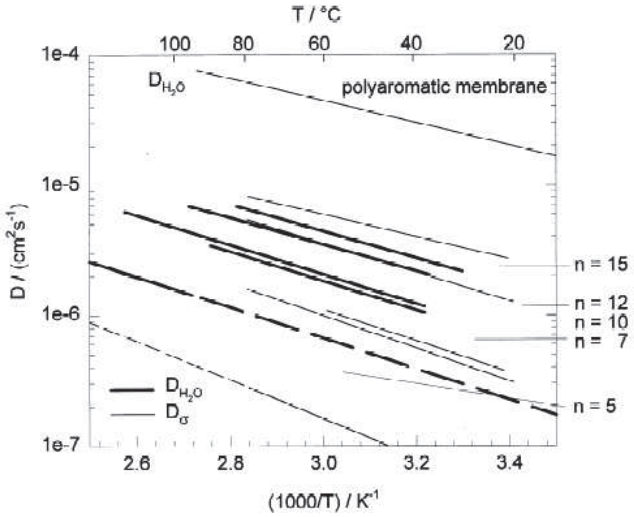


FIGURE 2.44 – Coefficients D_σ et D_s (noté comme D_{H_2O} sur la figure) obtenus pour la membrane polyaromatique sulfonée, de la même famille de sPEEK, en fonction de la température et de λ (noté comme n sur la figure). Figure issue de la référence [115].

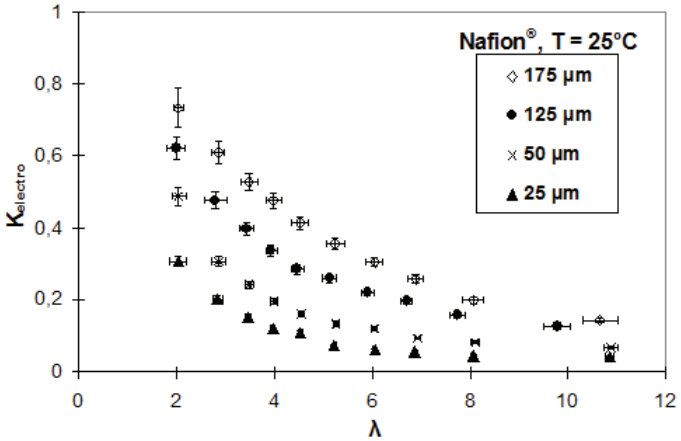


FIGURE 2.45 – Coefficient $K_{electro}$ pour différentes membranes Nafion® de différentes épaisseurs, en fonction de λ à 25°C.

est plus important dans une membrane épaisse qui conduit au $K_{electro}$ plus grand.

2.2.6 Modélisation

En utilisant le même modèle que celui crée pour l'étude de la diffusion dans un AME, les expériences de détermination de $K_{electro}$ peuvent également être simulées en ajoutant les processus électrochimiques de pompe à proton. Au niveau du transport de l'eau dans la membrane, les phénomènes pris en compte dans le modèle sont donc le flux d'électroosmose dans le même sens que le flux de proton + le flux de rétrodiffusion qui existe éventuellement du fait des limitations aux interfaces. L'écoulement du gaz est également modifié par la présence du bouclage liant la sortie de la cathode et l'entrée de l'anode (Figure 2.46). En revanche, les lois employées pour décrire le transfert des matières sont toujours les mêmes, c'est-à-dire les équations Navier-Stokes et Stefan-Maxwell pour l'écoulement du gaz dans les canaux et Darcy-Brinkman pour les couches GDL et microporeuse dans les électrodes.

Pour une membrane donnée (Nafion® NRE212), les $K_{electro}$ obtenus par le calcul simple, par le modèle sans limitation de GDL (tortuosité = 1) et par le modèle avec la limitation de GDL (tortuosité > 1) sont montrés sur la Figure 2.47. Sans limitation de GDL, le $K_{electro}$ obtenu avec le modèle est quasiment identique de celui obtenu par le calcul simple. Cependant, en présence de la limitation de la GDL, le $K_{electro}$ issu des simulations est beaucoup plus grand que celui issu du calcul simple pour les valuers du λ au dessus de 5. En effet, les informations sortant du modèle montrent que la limitation au transport de l'eau de la couche GDL est très marquée et empêche l'eau de rentrer dans l'AME du côté de l'anode et de sortir de l'AME du côté de la cathode. Par conséquent, un gradient interne dans l'AME induit un flux de rétrodiffusion assez important dans le contre sens du flux d'électroosmose, et le flux net qui sort de

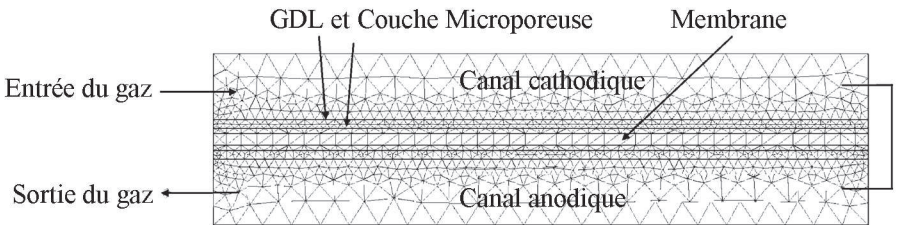


FIGURE 2.46 – Représentation schématique du modèle à deux dimensions utilisé pour la détermination de $K_{electro}$.

l'AME dans la cathode est faible. Ainsi, pour que la valeur de HR en sortie de la cathode soit identique à celle obtenue expérimentalement, le modèle est obligé de prendre des valeurs de $K_{electro}$ très grand pour faire passer suffisamment de l'eau. L'autre remarque est qu'en présence de limitations au transport de l'eau dans les GDL, la courbe de $K_{electro}$ en fonction de λ passe par un minimum, ce qui est difficilement compréhensible.

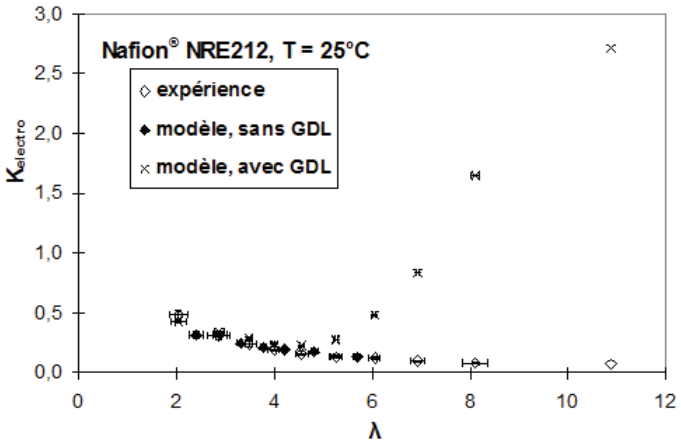


FIGURE 2.47 – Comparaison des valeurs du coefficient $K_{electro}$ pour le calcul simple, le modèle sans limitation au transport d'eau par la GDL et avec la limitation de la GDL.

La conclusion de cette partie de modélisation montre deux points importants :

- sans limitation au transport d'eau dans la GDL, le bilan d'eau mesuré par l'expérience de la détermination de $K_{electro}$ peut être très bien ajusté par le modèle en tenant compte de tous les effets hydrodynamiques. Les interprétations précédemment mentionnées restent ainsi valable ;
- en présence de limitation au transport d'eau dans la GDL, $K_{electro}$ est obligé de passer par des valeurs très grandes vers λ grand (au dessus de $\lambda \sim 5$), et la courbe de $K_{electro}$ en fonction de λ passe par un minimum, ce qui est difficilement explicable du point de vue physique. Ceci est d'autant plus surprenant qu'aucune différence n'a été observé expérimentalement en utilisant deux GDL dont les propriétés de transport sont supposées être très différentes.

Enfin, les résultats obtenus avec les différentes épaisseurs du Nafion® sont également simulés par le modèle (Figure 2.48). Bien que la limitation au transport de l'eau dans les GDL ainsi que la rétrodiffusion soient présentes, les valeurs de $K_{electro}$ issues du modèle dépendent toujours de l'épaisseur de la membrane. Ceci confirme que la différence observée parmi les différentes épaisseurs ne provient au moins pas tous de la rétrodiffusion, mais d'autres facteurs limitants. Les gradients internes et externes dans la membrane semblent donc insuffisants pour expliquer ces résultats issus de la modélisation.

2.2.7 Conclusion

Par l'utilisation d'une nouvelle méthode qui permet de déterminer le coefficient $K_{electro}$ sans engendrer de flux parasite, les effets de la teneur en eau, de la température, de la structure et de l'épaisseur de la membrane ont été étudiés.

Une première conclusion importante se dégage concernant l'évolution du coefficient d'électroosmose en fonction de λ : la valeur du coefficient diminue lorsque λ augmente. La comparaison des mobilités du proton et de l'eau, ainsi que la similitude entre les valeurs du coefficient de diffusion de protons D_σ et du coefficient d'autodiffusion de l'eau D_s aux faibles valeurs de λ (au dessous de 4) implique la prédominance du mécanisme Véhiculaire. Néanmoins, l'évolution de la différence de mobilité des deux espèces (l'augmentation plus rapide de la valeur du coefficient de diffusion de protons D_σ) avec l'accroissement

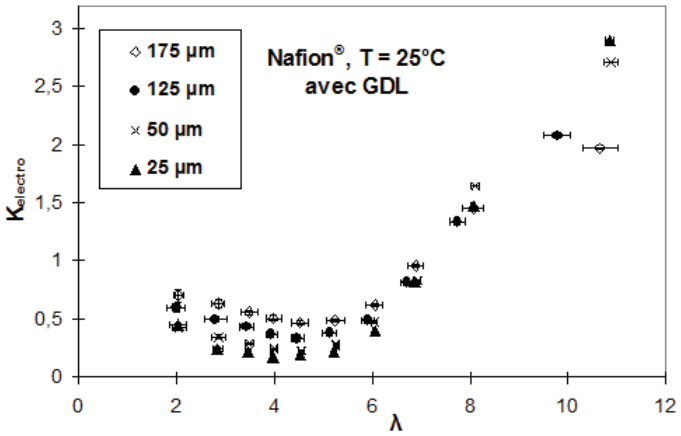


FIGURE 2.48 – Comparaison des valeurs du coefficient $K_{electro}$ obtenues par le modèle avec la limitation au transport de l'eau dans la GDL, pour les différentes membranes Nafion® de différentes épaisseurs.

de λ, implique la domination du mécanisme de Grotthus aux grandes teneurs en eau (pour les valeurs de λ au dessous de 5). Qualitativement, le coefficient $K_{electro}$ peut être interprété comme la contribution, ou proportion, du mécanisme Véhiculaire. Sa valeur ne doit pas dépasser l'unité. Par cette même comparaison entre les facteurs D_σ et D_s à différentes températures, nous avons aussi expliqué l'augmentation du coefficient $K_{electro}$ avec la température à λ fixé.

En mesurant les coefficients $K_{electro}$ pour différentes membranes, nous avons tout d'abord montré que le coefficient $K_{electro}$ dépend de la valeur de EW pour une même structure de membrane (Aquivion^{TM} E79-05s et E87-05s). Cette évolution en fonction de masse équivalente provient probablement du gonflement différent de la membrane, sachant que la fraction volumique d'eau à λ fixé est plus grande lorsque la valeur de masse équivalente est plus petite. Nous avons aussi montré que la rigidité du polymère a un impact direct sur le coefficient d'électroosmose. Le coefficient d'électroosmose du sPEEK est plus grand que celui du Nafion® alors que la fraction volumique d'eau est quasiment identique entre ces deux membranes pour un λ donné. La forte rigidité des agrégats de polymère dans le sPEEK conduit à la formation des zones hydrophiles mal interconnectées et par conséquent, les protons ne peuvent pas traverser tout seul la matrice polymère par le mécanisme de Grotthus. Les charges positives, ou protons, sont obligés de s'associer aux molécules d'eau sous forme d'hydronium H_3O^+ pour franchir les parois polymères suivant le mécanise Véhiculaire. Le coefficient d'électroosmose devient plus grand dans le sPEEK que dans les membranes PFSA. L'augmentation du coefficient $K_{electro}$ plus rapide dans le Nafion® que dans le sPEEK avec la température a été expliquée par l'évolution de l'écart entre les facteurs D_σ et D_s. Dans le cas du Nafion®, l'écart entre D_σ et D_s se réduit en passant des basses aux hautes températures, or cet écart évolue peu dans le cas du sPEEK.

L'existence de l'effet de l'épaisseur sur le $K_{electro}$ a été démontrée et discutée. Deux hypothèses sont proposées pour expliquer l'augmentation du coefficient $K_{electro}$ avec l'épaisseur. Le coefficient $K_{electro}$ d'une membrane dépend du nombre total de « bundle », et donc augmente avec l'épaisseur de la membrane par un effet d'accumulation. L'effet de l'interface, qui bloque la diffusion de l'eau en entrée et en sortie de la membrane induit un gradient moins marqué dans une membrane épaisse, par conséquent, le coefficient $K_{electro}$ net est plus grand dans une membrane épaisse.

Enfin, un modèle a été utilisé pour simuler les résultats obtenus dans les expériences utilisant la configuration en bouclage. Il a mis en évidence que la présence de limitations du au transport d'eau dans les électrodes (la couche GDL) influence beaucoup la détermination de $K_{electro}$ pour lambda supérieur à 5. Cette limitation conduit à un gradient au travers de l'AME et un flux de rétrodiffusion assez important. Dans ce cadre, la valeur de $K_{electro}$ doit être très élevée pour faire passer suffisamment de l'eau contre le flux de rétrodiffusion. Cependant, la courbe de $K_{electro}$ en fonction de λ présente un minimum qui pose un problème de signification physique.

2.3 Couplage des flux de rétrodiffusion et d'électroosmose

Pendant le fonctionnement de la pile, les phénomènes de rétrodiffusion et d'électroosmose coexistent. Il est donc intéressant d'étudier le couplage de ces deux phénomènes. Néanmoins, il est difficile d'étudier ce couplage au cours du fonctionnement de la pile en raison de la production d'eau, qui complique l'analyse du bilan en eau. Dans ce cadre, nous avons étudié ce couplage en mode « pompe à protons ».

Le montage utilisé pour cette expérience est similaire à celui montré sur la Figure 2.34. Par contre,

au lieu de créer un gradient en entrée de la cellule, deux flux de H_2 avec le même HR et, le même débit sont envoyés de part et d'autre de l'AME en co-flux. Un courant est appliqué pour imposer un flux d'électroosmose. L'eau transportée d'un côté à l'autre de l'AME par le flux d'électroosmose va créer un gradient de concentration d'eau qui induit un flux de rétrodiffusion dans le sens opposé au flux d'électroosmose. Ainsi, l'écart de HR en sortie de la cellule dépendra de la différence entre les deux flux antagonistes. Plus la rétrodiffusion est importante par rapport à l'électroosmose, plus l'écart de HR sera faible. En comparant cet écart pour différentes conditions, nous pouvons ainsi étudier l'importance relative de la rétrodiffusion par rapport à l'électroosmose en fonction de différentes conditions opératoires. L'AME utilisé dans cette partie de travail est constitué du Nafion® NRE212 et d'électrodes Johnson Matthey.

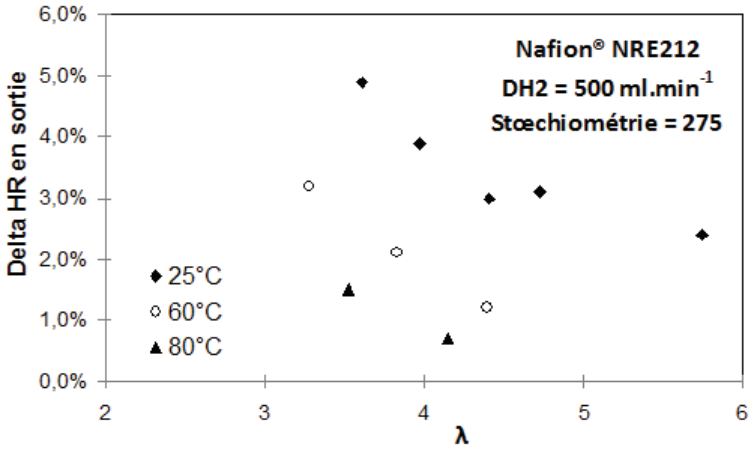


FIGURE 2.49 – Écart de HR entre les deux sorties de la cellule mesuré dans l'étude du couplage entre la rétrodiffusion et l'électroosmose.

La Figure 2.49 montre l'écart de HR pour différentes conditions hygrothermiques. La valeur de λ est déterminée à partir du HR en entrée, sachant qu'avant d'appliquer le courant, la valeur de HR est la même partout dans la cellule. Pour une température donnée, l'écart diminue lorsque λ augmente. Pour un λ donné, l'écart diminue lorsque la température augmente. Ces résultats montrent que l'importance relative de la rétrodiffusion par rapport à l'électroosmose croît avec le dégrée de l'hydratation et la température. Ceci permet d'appréhender qualitativement le fonctionnement de la pile à différentes températures et différents taux d'hydratations.

2.4 Transfert de l'eau et Conductivité de proton

Pour une membrane donnée, tous les auteurs s'accordent pour affirmer que le transport du proton est intimement lié à l'état de l'hydratation de la membrane. De nombreuses hypothèses sont émises pour corréler l'augmentation de conductivité protonique avec l'état d'hydratation de la membrane : I) augmentation de la mobilité des molécules d'eau ; II) changement de la microstructure de la membrane entre les phases hydrophile/hydrophobe ; III) augmentation de la contribution ou de la proportion du mécanisme de type Grotthus, équilibre statistique entre les deux mécanismes (Grotthus et Véhiculaire).

Est-t-il possible de rassembler tous ces éléments pour en tirer une conclusion sur la corrélation entre le transport d'eau, la conductivité protonique, et l'influence de la structure ? Nous allons essayer de répondre à cette question dans cette section, en comparant tous les résultats issus de nos études sur la rétrodiffusion, sur l'électroosmose et sur les mesures de conductivité protonique.

2.4.1 Lien entre les activités du proton et de l'eau

Les molécules d'eau et les protons sont les deux principaux constituants mobiles du milieu hydrophile de la membrane (il convient également de noter l'existence d'une autre espèce dans ce milieu, les sites SO_3^-. Comme ils sont fixes sur les chaines pendantes de la matrice polymère, ils ne sont pas pris en compte dans ce paragraphe même s'ils sont à l'origine des forces électrostatiques en surface des agrégats de polymère). Les mécanismes de transport des protons et de l'eau, tout comme les activités de ces deux espèces, sont intimement liés. Toutefois, dans la plupart des modèles électrochimiques utilisés pour simuler le fonctionnement des PEMFC comme les équations de Butler-Volmer, l'activité du proton est considérée constante et égale à l'unité quelle que soit l'activité de l'eau. Dans le cadre de cette hypothèse, l'activité de l'eau doit aussi être constante, comme l'activité du proton, ce qui n'est bien entendu pas le cas.

Une partie des résultats provenant de l'expérience employée pour la détermination de D_e nous permet de montrer que l'activité du proton ne peut pas être constante si l'activité de l'eau ne l'est pas. Dans les expériences portant sur la mesure de diffusion équivalente, le gaz envoyé des deux côtés de l'AME est de l'hydrogène. En supposant que sans courant appliqué, les réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction du proton sont les seules réactions électrochimiques qui puissent avoir lieu, elles peuvent être écrites de la façon suivante :

$$anode : H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^- \tag{2.31}$$

$$cathode : 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \tag{2.32}$$

En appliquant la loi de Nernst, la tension aux bornes de la cellule est donc :

$$U_{OC} = E_C - E_A = E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F} Ln(\frac{a^{anode^2}_{H^+}}{P^{anode}_{H_2}}) - (E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F} Ln(\frac{a^{cathode^2}_{H^+}}{P^{cathode}_{H_2}}))$$

$$= \frac{RT}{2F} Ln((\frac{a^{anode}_{H^+}}{a^{cathode}_{H^+}})^2 \times \frac{P^{cathode}_{H_2}}{P^{anode}_{H_2}}) \tag{2.33}$$

$E^0_{H^+/H_2}$: potentiels standard du couple redox, en V ;
R : constante des gaz parfaits $= 8,313 J.mol^{-1}.k^{-1}$;
T : température, en K ;
F : constante de Faraday, $1F = 96485 C.mol^{-1}$;
P_{H_2} : pression partielle de dihydrogène ;
a_{H^+} : activité chimique du proton.

A 25°C, si l'activité du proton est prise égale à chaque électrode, il est possible de calculer la différence de potentielle connaissant la pression totale et la pression partielle d'eau liée au HR et la pression partielle d'hydrogène étant la différence entre ces deux dernières valeurs. En prenant le cas extrême, HR = 0% d'un côté et HR = 100% de l'autre, le calcul, avec ces hypothèses, donne une différence de potentiel de $4.10^{-4}V$. Or, selon nos mesures, la vraie tension est de l'ordre de $10^{-3}V$ (Figure 2.50). Une comparaison entre les valeurs de la tension théorique, en supposant l'activité du proton constante et égale à chaque électrode, et la tension mesurée est donnée dans le Tableau 2.1.

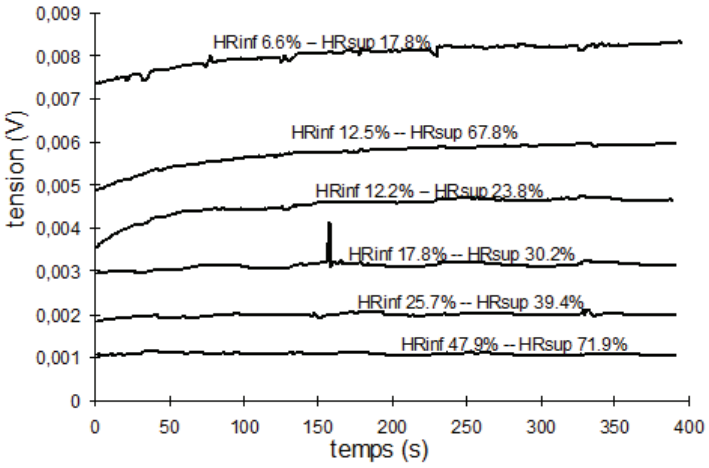


FIGURE 2.50 – Mesure de la tension à 25°C avec différents gradients de HR de part et d'autre de l'AME constitué d'une membrane Nafion® NRE212.

Ces résultats montre qu'il est possible d'évaluer l'activité du proton à partir de sa concentration dans la zone hydrophile et comparer les résultats du calcul de tension obtenu avec ces valeurs avec la tension mesurée, et conduisent à deux conclusions importantes :

- l'activité de proton ne peut pas être considérée comme constante ;
- il semble que l'activité du proton diminue lorsque la quantité de l'eau augmente dans la membrane.

Ces deux conclusions montrent que l'activité du proton dans le milieu hydrophile n'est pas constante et dépend de l'activité de l'eau. Autrement dit, dans une situation où un gradient d'activité de l'eau est imposé par des conditions externes, et si les électrodes sont électriquement connectées et alimentées par dihydrogènes, les réactions chimiques liées à l'opération « pompe à proton » pourront se produire.

Pression du gaz = pression atmosphérique $T = 25°C$					
HR_{anode} (%)	$HR_{cathode}$ (%)	$P_{H_2}^{anode}$ (bar)	$P_{H_2}^{cathode}$ (bar)	Tension théorique si l'activité du proton est égale à chaque électrode (V)	Tension mesurée (V)
17,8	6,6	0,99508	0,99818	$3,99.10^{-5}$	$8,47.10^{-3}$
67,8	12,5	0,98126	0,99654	$1,99.10^{-4}$	$5,93.10^{-3}$
23,8	12,2	0,99342	0,99663	$4,14.10^{-5}$	$4,65.10^{-3}$
30,2	17,8	0,99165	0,99508	$4,43.10^{-5}$	$3,16.10^{-3}$
39,4	25,7	0,98911	0,9929	$4,91.10^{-5}$	$1,99.10^{-3}$
71,9	47,9	0,98015	0,98676	$8,66.10^{-5}$	$1,09.10^{-3}$

TABLE 2.1 – Comparaison entre les valeurs de tension théorique calculée à partir de l'activité du proton constante et égale à chaque électrode et de la tension réellement mesurée.

2.4.2 Mécanisme du transport proton/eau et état de l'hydratation

En comparant les résultats obtenus avec la membrane Nafion® NRE212, il a été montré qu'il existe probablement deux mécanismes pour la diffusion de l'eau : par « saut » et en « continue » respectivement pour de faible et de forte valeur de λ. Les résultats d'électroosmose montrent aussi deux mécanismes de transport pour le proton et l'eau, selon une équilibre statistique plutôt incliné vers le mécanisme Véhiculaire lorsque la valeur de λ diminue et vers le mécanisme de Grotthus lorsque la valeur de λ augmentent. L'importante augmentation de la conductivité du Nafion® avec λ, démontre qu'il existe une corrélation entre le transport de l'eau et du proton :

A λ faible, les zones hydrophiles sont étroites et mal définies. Le lien inter-zones ioniques est très étroit, ce qui réduit considérablement le libre parcourt des molécules d'eau et du proton. Lorsqu'une force motrice s'exerce sur la membrane pour imposer un flux d'eau ou un flux de protons, les molécules d'eau ou les protons sont obligés de s'affranchir des faibles liens inter-zones ioniques. Pour les molécules d'eau, c'est la diffusion à longue distance par « saut » entre deux zones hydrophiles voisines. Ce mécanisme présente une affinité avec le mécanisme Véhiculaire pour le transport du proton puisqu'un proton tout seul traverse difficilement un lieu où il manque de média dipolaire. Le déplacement du proton se fait donc par l'intermédiaire de l'entité H_3O^+ et est basé sur le mécanisme par « saut » entre les zones ioniques voisines qui sont toujours reliées mais avec des percolations étroites et mal définies. L'énergie nécessaire pour le déplacement d'un H_3O^+ est coûteuse, et la conductivité protonique est alors très faible dans cet état d'hydratation. Il convient de noter qu'à faible teneur en eau, indépendamment des mécanismes du transport de protons, l'interactions électrostatiques sont très fortes entre les protons et les site SO_3^-, et ceci est aussi une raison pour laquelle les déplacements de charges positifs sont restreints et la conductivité est faible.

A λ élevé, le réseau hydrophile est bien construit. Dans le cas de la diffusion de l'eau, les molécules d'eau sont très mobile et se comportent comme dans l'état « bulk » continu. Pour le déplacement du proton, grâce à la formation du milieu « bulk », la quantité élevée de dipôles permet aux protons de se translater très vite par le mécanisme de Grotthus comme dans l'acide dilué. De plus, les interactions électrostatiques entre les protons et les surfaces de polymère deviennent beaucoup plus faible et par conséquent, la conductivité protonique devient très élevée.

2.4.3 Différentes structures

La Figure 2.51 montre l'évolution des mesures de conductivités à 25°C pour différentes membranes. On peut noter une différence nette entre ionomères à chaines pendantes courtes et ionomères à chaine pendantes longues. En effet, bien que la masse équivalente de l'Aquivion^{TM} E87-05s soit plus faible que celle du Nafion® NRE212, sa conductivité est plus faible. Ceci est également cohérent avec les résultats de la littérature, Eisman *et al.* [44] ont montré que pour une valeur de EW donnée, la conductivité protonique de membranes à chaines pendantes courtes est plus faible que celle du Nafion®. Il faut que la valeur de EW des membranes à chaines pendantes courtes diminue jusqu'à $900g.eq^{-1}$ pour avoir une conductivité comparable à celle d'une membrane Nafion® possédant une masse équivalente de $1100g.eq^{-1}$. Dans le test de Eisman [45], les meilleures performances de la membrane DOW (ancien nom de l'Aquivion^{TM}) n'ont été observées que pour une valeur de masse équivalente égale à $EW = 800g.eq^{-1}$ comparées au Nafion® de masse equivalente $1100g.eq^{-1}$.

En se référant aux résultats de diffusion équivalente et d'électroosmose, à 25°C, l'Aquivion^{TM} E79-05s possède le facteur D_e le plus grand et le $K_{electro}$ le plus faible. Le sPEEK possède le facteur D_e le plus faible et le coefficient $K_{electro}$ le plus grand. Ainsi, il semble que pour une membrane donnée, plus

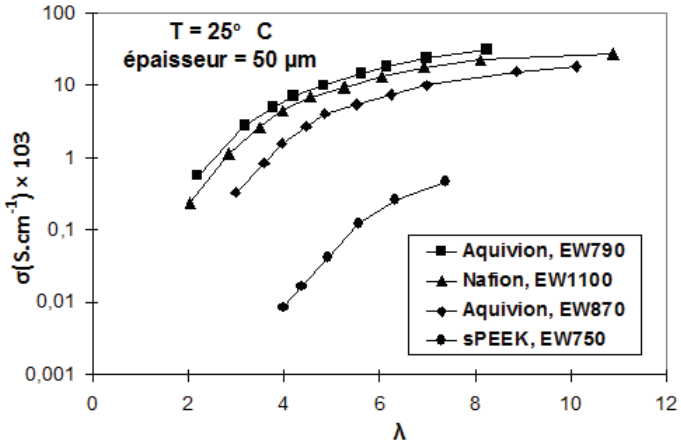


FIGURE 2.51 – Comparaison de la conductivité de différentes membranes en fonction de λ à 25°C.

la valeur de son coefficient D_e est faible, plus la valeur de son coefficient $K_{electro}$ est élevée, et plus la conductivité est faible. Ceci conduit à un cercle vicieux, moins une membrane conduit des protons, moins elle transporte de l'eau facilement, et plus l'electroosmose est importante, et donc plus l'hétérogénéité de répartition d'eau et de fonctionnement sera grande.

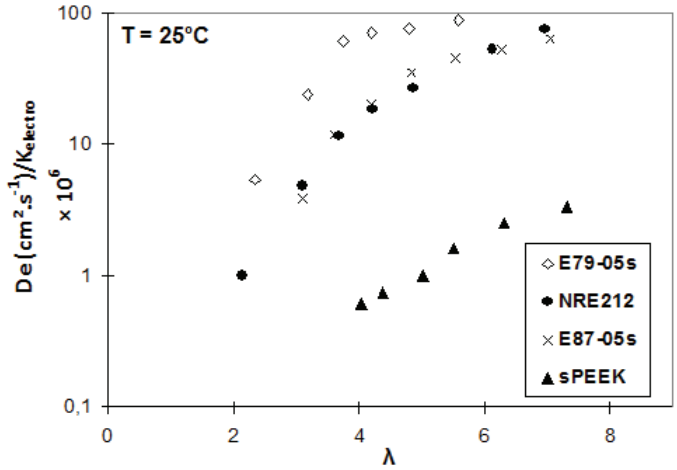


FIGURE 2.52 – Comparaison des valeurs du rapport $D_e/K_{electro}$ pour différentes membranes, en fonction de λ à 25°C.

Il convient de calculer le rapport de $D_e/K_{electro}$ sur (Figure 2.52). Plus la valeur de ce rapport est grande, plus la membrane aura une hydratation homogène pendant le fonctionnement de pile, du fait de l'importance relative grande de la rétrodiffusion par rapport à l'électroosmose. Le résultat indique que l'Aquivion^{TM} E79-05s est susceptible d'être le meilleur candidat pour son application en pile.

2.4.4 Différentes épaisseurs

Les conductivités du matériau Nafion® à 25°C de différentes épaisseurs sont données sur la Figure 2.53. Les valeurs sont très proches. Ce résultat permet d'étayer l'hypothèse de limitation de transport à l'interface, permettant d'expliquer que les coefficients D_e et $K_{electro}$ dépendent de l'épaisseur. En effet, la conductivité résulte de tous les phénomènes de transport dans la membrane, en particulier le transport de l'eau et du proton. Pour une valeur de λ donnée, la même valeur de conductivité pour les différentes épaisseurs semble indiquer que l'eau et les protons ont la même mobilité dans chacune de ces membranes. Ceci revient à dire qu'à l'intérieur de la membrane, les processus de transport de l'eau et du proton ne dépendent pas de l'épaisseur. Or, les valeurs des coefficients D_e et $K_{electro}$ mesurées expérimentalement dépendent de l'épaisseur. Ces deux constats tendent a prouver que cet effet de l'épaisseur provient de l'influence de l'interface, discutée dans la partie concernant la détermination du coefficient de diffusion équivalente.

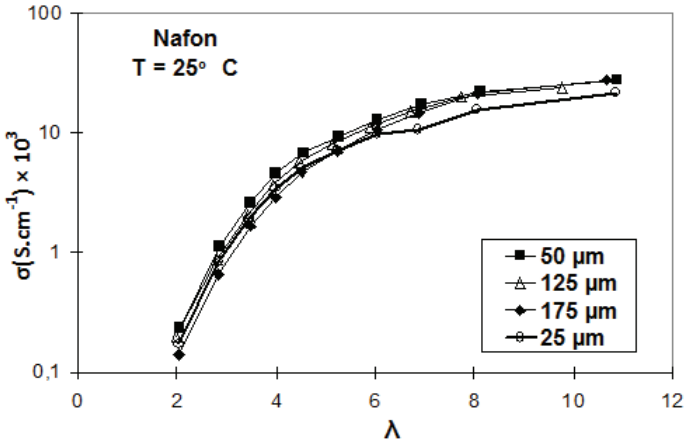


FIGURE 2.53 – Comparaison des conductivités du matériau Nafion® différentes épaisseurs, en fonction de λ à 25°C.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, une étude complète des propriétés de transport de l'eau et du proton est présentée. Les phénomènes de rétrodiffusion, d'électroosmose, et la conductivité protonique ont été quantifiés et reliés pour différentes conditions hygrothermiques, pour différents matériaux, et pour différentes épaisseurs de membrane. Nous avons essayer de donner une explication qualitative des résultats en reliant les mécanismes de transport de l'eau et des protons et la structure des ionomères.

Dans la même membrane, pour une température donnée, le coefficient équivalente D_e augmente avec la valeur de λ alors que le coefficient d'électroosmose $K_{electro}$ diminue. Dans la membrane faiblement hydratée, les domaines ioniques, déjà de dimensions restreintes, sont mal connectés et la mobilité des espèces, eau et proton, à grande distance, c'est-à-dire d'un domaine ionique à l'autre, est limitée, et donc conditionnée, par le déplacement dans ces domaines inter domaine. Le déplacement à grande distance peut se représenter schématiquement par un « saut » entre domaines ioniques. Ce mécanisme de transport nécessite une grande énergie pour franchir la barrière de potentielle limitant ainsi la mobilité des espèces. Il s'en suit que le coefficient de diffusion equivalent et la conductivité protonique sont faibles à λ faible (il faut également tenir compte des intéractions électrostatiques fortes entre les protons et les sites SO_3^- comme une autre raison pour la conducitivité faible). Alors que les molécules d'eau franchissent ces zones faiblement hydratées les protons doivent passer sous la forme d'un ion hydronium H_3O^+ en l'absence de réseau de liaison hydrogène permettant la diffusion structurelle ou mécanisme de Grotthus. D'ailleurs, le coefficient $K_{electro}$ qui a été défini dans ce travail comme l'équilibre statistique entre mécanisme Véhiculaire et mécanisme de Grotthus, est proche de 1 à λ faible. À λ grand, les zones ioniques sont bien connectées et la valeur de D_e augmente d'un ordre de grandeur et devient proche de celle du coefficient de diffusion local de l'eau dans le milieu hydrophile. La valeur du coefficient d'électroosmose $K_{electro}$ tend vers 0 à λ élevé en cohérence avec la formation du milieu hydrophile, et donc d'un réseau de liaisons hydrogène continu dans lequel le mécanisme de diffusion structurelle, ou mécanisme de Grotthus, devient prédominant. Ainsi, avec l'affaiblessement des intéractions électrostatiques, la conductivité protonique devient aussi très élevée.

Concernant l'effet de la température, de nombreuses études ont démontré que la valeur du coefficient D_e augmente avec la température pour une valeur de λ donnée. Ceci n'a donc pas été revérifié dans ce travail. Néanmoins, en utilisant l'évolution des mobilités des protons et de l'eau (D_σ et D_s), nous avons qualitativement expliqué l'augmentation de la valeur du coefficient d'électroosmose $K_{electro}$ avec la température dans le Nafion®, par la diminution de l'écart entre D_σ et D_s.

En comparant différentes membranes, il semble qu'il existe une corrélation entre le coefficient de diffusion équivalente D_e, le coefficient d'électroosmose $K_{electro}$ et la conductivité protonique : pour une température et une valeur de λ données, plus le coefficient D_e est faible, plus le coefficient $K_{electro}$ est élevé, et plus la conductivité est faible. Ceci est cohérent avec la structure de la membrane. Par exemple, dans le sPEEK, les zones hydrophiles sont mal définies. Par conséquent, les mobilités de l'eau et des protons sont réduites conduisant à des faibles valeurs du coefficient D_e et de conductivité protonique. Les protons se deplacent majoritairement sous forme de H_3O^+, et le coefficient $K_{electro}$ devient par contre élevé.

Enfin, les valeurs des coefficients D_e et $K_{electro}$ augmentent tous avec l'épaisseur de la membrane. Il a été supposé que cette différence en fonction de l'épaisseur provient de l'effet de l'interface. En calculant le rapport de la résistance de diffusion à l'interface $R_e(L = 0)$ sur la résistance totale pour différentes

épaisseurs, nous mettons en évidence que plus l'épaisseur est grande, plus la résistance à l'interface est négligeable par rapport à la résistance totale de la membrane. En conséquence, plus la membrane est épaisse, moins les limitations au transport en entrée et sortie de la membrane n'ont d'impact sur les propriétés de transport globales et macroscopiques de la membrane.

Chapitre 3

Études *ex-situ* des membranes bicouches : propriétés du transport d'eau et répartition d'eau hors fonctionnement

Pour augmenter les performances ainsi que la durée de vie des PEMFC via l'amélioration de la gestion de l'eau, une nouvelle membrane présentant une hétérogénéité structurale dans l'épaisseur a été développée : c'est l'objet de ce troisième chapitre. L'effet, sur la gestion de l'eau, de l'évolution structurale dans l'épaisseur, est évalué par une approche simplifiée ; elle utilise des membranes multicouches présentant des capacités d'échange ioniques différentes, en commençant par une membrane bicouche hétérogène Nafion®/Aquivion^{TM} dont les masses équivalentes diffèrent et qui constitue le cas extrême d'association de membranes perfluorosulfonées commerciales. Le comportement de cette membrane, bicouche hétérogène est comparé à celui des membranes bicouches homogènes de même épaisseur constituées d'un seul type d'ionomère, c'est-à-dire Aquivion^{TM}/Aquivion^{TM} et Nafion®/Nafion®. L'objectif de ce chapitre est d'évaluer dans quelle mesure, de nouvelles membranes hétérogènes (variation de la capacité d'échange et de la structure dans l'épaisseur du matériau) peuvent présenter des propriétés, notamment de transport, permettant d'homogénéiser la répartition de l'eau dans une pile en fonctionnement et, par conséquent, d'améliorer significativement ses performances et sa durée de vie. Plus précisément, une membrane hétérogène permet-elle d'homogénéiser, de manière conséquente l'hydratation de la membrane dans l'épaisseur ? Dans ce cadre, en utilisant les deux méthodes introduites dans le chapitre 2, les propriétés de transport de l'eau, diffusion équivalente et électroosmose, sont d'abord étudiées dans les membranes bicouches homogènes et hétérogène. Dans une seconde étape, grâce à la résolution spatiale micrométrique intrinsèque au micro-spectromètre Raman confocal, l'évolution des profils de concentration d'eau, au travers de l'épaisseur des membranes multicouches soumises à un gradient d'activité d'eau, ainsi que l'influence des interfaces, sont aisément quantifiés dans une cellule micro-fluidique hors fonctionnement. La comparaison entre les mesures de flux de diffusion (macroscopique) et les profils de concentration d'eau (microscopique) est discutée en considérant le gradient de concentration d'eau interne, le coefficient de diffusion et les mécanismes d'absorption/désorption aux interfaces. Ces données permettent une meilleure compréhension des propriétés de transport des membranes et, en particulier, des membranes présentant une structure hétérogène dans l'épaisseur. Le but final est l'utilisation de ces nouveaux matériaux dans les PEMFC.

Sommaire

3.1 Contexte des matériaux alternatifs électrolytiques pour PEMFC 75
3.2 Propriétés de transport de l'eau des membranes bicouches 75
3.2.1 Préparations expérimentales 75
3.2.2 Diffusion équivalente 76
3.2.3 Electroosmose 77
3.3 Profils d'eau *ex-situ* hors fonctionnement en pile dans le matériau polymère 78
3.3.1 Attribution des bandes caractéristiques de membranes PFSA à partir de spectres Raman. Méthodologie de détermination des profils de concentration d'eau . . . 79
3.3.2 Profils de concentration d'eau dans les membranes soumises à un gradient de concentration d'eau externe 89
3.4 Conclusion 94

3.1 Contexte des matériaux alternatifs électrolytiques pour PEMFC

Malgré les qualités fonctionnelles indéniables du matériau Nafion®, membrane de référence des PEMFC, des verrous technologiques subsistent. Ils sont liés à l'utilisation de polymères solides comme matériau électrolytique dans la PEMFC. Les problèmes sont les suivants :

- la conduction protonique dépend fortement de la teneur en eau, ce qui nécessite d'hydrater les gaz d'alimentation de la pile, en particulier à haute température. La quantité d'eau produite par la pile est d'autant moins suffisante pour hydrater la membrane que l'humidité des gaz d'alimentation est faible et que la température de fonctionnement est élevée [234] ;
- la forte instabilité dimensionnelle induite par les successions d'absorption et de désorption d'eau au cours du fonctionnement en cycles engendre notamment la fatigue mécanique du matériau [47, 94, 111, 202] ;
- la diminution des propriétés mécaniques (module de Young et limite d'élasticité) avec augmentation de la température et de la quantité d'eau en particulier au-dessus de 80°C, induit fluage et amincissement de la membrane [191] ;
- une perméabilité aux gaz relativement élevée pour un polymère [161, 232] ;
- le coût élevé, de l'ordre de 300€ $\cdot\, m^{-2}$ pour les membranes de l'état de l'art [7].

Dans ce cadre, de nombreuses recherches ont été menées pour étudier, développer et mettre au point des membranes polymères conductrices protoniques alternatives présentant une conductivité comparable à celle du Nafion® totalement hydraté mais permettant de répondre à une ou plusieurs exigences supplémentaires. Il existe la famille des polymères non fluorés à squelette aromatique [1, 5, 9, 23, 72, 223] présentant une stabilité thermomécanique supérieure à celle du Nafion® et un coût de fabrication potentiellement plus faible. On peut citer aussi la famille des polymères de mélange acide-base [126, 173, 213] exhibant une meilleure conduction à faible teneur en eau et à haute température, au-dessus de 100°C. Et enfin la famille des membranes composites [3, 206], comme le Nafion® renforcé par l'ajout de PTFE pour une meilleure tenue mécanique [6].

En dehors des approches citées précédentes, l'influence et l'impact de la distribution de l'eau dans la membrane sur le fonctionnement de la pile conduisent à réfléchir sur l'élaboration de nouveaux matériaux polymères conducteurs de protons, en vue de l'optimisation de la gestion de l'eau. Une des voies possibles est le développement de membranes à gradient de masse équivalente, et donc à gradient de propriété physico-chimique, dans l'épaisseur. L'intérêt de cette approche a déjà été démontré pour la pile à combustible [136]. En effet, l'utilisation de membranes bicouches, élaborées à partir de matériau sPEEK à différentes masses équivalentes a permis d'améliorer les performances électrochimiques globales d'une pile par rapport à une membrane monocouche de même épaisseur [136]. Pour une même membrane bicouche, les performances dépendent de l'orientation de la membrane par rapport aux électrodes et les meilleures performances ont été observées lorsque la couche avec la masse équivalente la plus faible est placée du côté anode. Néanmoins, la raison de ce gain de performance est mal connue même si elle est probablement liée à une meilleure gestion de l'eau. Dans ce travail, nous cherchons donc à développer et étudier de façon systématique et précise les membranes multicouches, dont la structure hiérarchique, (c'est-à-dire à gradient des propriétés dans l'épaisseur), doit permettre d'homogénéiser la répartition de l'eau dans l'épaisseur du matériau et ainsi d'améliorer les performances et la durée de vie des PEMFC.

Tout d'abord, les propriétés de transport d'eau sont étudiées macroscopiquement à partir des résultats sur la rétrodiffusion et sur l'électroosmose. Par la suite, ces propriétés de transport sont étudiées à l'aide des mesures directes à l'échelle microscopique des profils de concentrations d'eau s'établissant au travers des membranes bicouches soumises à un gradient d'activité d'eau externe. Ces dernières mesures sont originales et manquent dans la littérature car elles permettent une analyse fine des transferts d'eau au sein de la membrane. De plus, une meilleure compréhension fondamentale, par le couplage des résultats macroscopique et microscopique, est alors possible.

3.2 Propriétés de transport de l'eau des membranes bicouches

3.2.1 Préparations expérimentales

Les membranes bicouches sont fabriquées par l'empilement de membranes commerciales homogènes du type PFSA (Nafion® NRE212 et Aquivion^{TM} E79-05s). Ces membranes monocouches sont utilisées sans aucun prétraitement et sont assemblées par pressage à chaud. Le protocole de pressage est le suivant : les deux couches sont mises en contact à 170°C et sous une contrainte de $0,05MPa$ pendant 150 secondes. Elles sont ensuite pressées à la même température sous une contrainte de $3,5MPa$ pendant 210 secondes. Une fois extraites de la presse, les membranes bicouches sont nettoyées dans une solution d'acide HNO_3 (fraction massique de 30%) à température ambiante pendant 3 heures. Après la phase de nettoyage, les membranes sont rincées dans l'eau distillée et stockées à température ambiante sans aucune procédure

préalable de séchage. Suivant ce protocole d'assemblage, aucun décollement des couches n'a été observé au cours des phases préparatoires et expérimentales, et ceci avant et après les expériences.

Les membranes bicouches sont ensuite testées selon les protocoles présentés dans le chapitre 2 pour les mesures de la rétrodiffusion et d'électroosmose. Concernant l'AME utilisée pour la mesure d'électroosmose, les membranes bicouches sont assemblées avec les électrodes de Johnson Matthey du même type que celles précédemment utilisées. Nous avons utilisé le même protocole de pressage (protocole de l'assemblage de l'AME) que celui décrit dans le chapitre 2.

3.2.2 Diffusion équivalente

Les résultats obtenus sur les bicouches constituées d'un seul polymère, c'est-à-dire le Nafion® NRE212/NRE212 et l'Aquivion^{TM} E79-05s/E79-05s, sont d'abord comparés aux résultats obtenus avec les membranes monocouche afin de vérifier l'effet de : a) l'assemblage par pressage (effet de la température et de la contrainte), b) du protocole de nettoyage subi par les membranes bicouches et, c) de la présence d'une interface entre les deux couches.

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 3.1, les résultats des mesures de coefficient de diffusion équivalent obtenus avec les bicouches sont très proches de ceux obtenus avec les monocouches. Il n'y a pas d'effet particulier et visible provenant de la procédure d'assemblage par pressage, ni de la procédure de nettoyage ni de la présence d'une interface entre les deux couches.

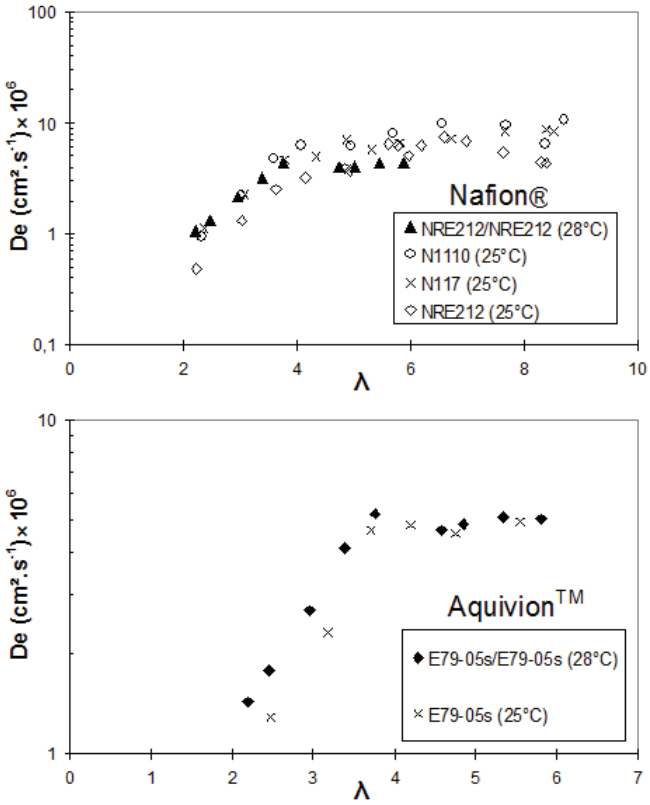


FIGURE 3.1 – Comparaison des coefficients de diffusion équivalente déterminés dans les membranes monocouches et bicouches d'un même matériau.

Les résultats des mesures de coefficient de diffusion équivalente obtenus sur les membranes bicouches sont présentés sur la Figure 3.2. Dans la bicouche hétérogène Nafion® NRE212/Aquivion^{TM} E79-05s, deux séries de mesures différentes sont reportées selon l'orientation de la membrane par rapport au gradient de HR existant. Il convient de noter que ces résultats ne sont pas comparés en terme de coefficient de diffusion équivalente D_e, mais en terme de flux d'eau traversant la membrane. Ce flux est normalisé par le gradient d'humidité relative (ΔHR/L) et la section de diffusion (en cm^2). Ceci, pour la raison suivante : pour calculer la valeur du facteur D_e, il faut connaître le gradient de concentration d'eau, $\Delta C(mol.cm^{-4}) = (C(\lambda_{sup}) - C(\lambda_{inf}))/L$. Dans le cas de la bicouche hétérogène avec deux masses équivalentes (EW) différentes, la concentration d'eau dans le matériau Aquivion^{TM} E79-05s peut être plus grande que dans le matériau Nafion® NRE212 même si l'Aquivion^{TM} se trouve du côté où l'humidité est la plus faible, ce qui donne alors : $C(\lambda_{sup}) - C(\lambda_{inf}) < 0$. Dans ce cas, la valeur du coefficient D_e calculé sera négative et, par conséquent, n'a plus aucun sens physique. Par exemple, lorsque les valeurs du HR (valeurs moyennes entre l'entrée et la sortie de la cellule) de gaz circulant du côté de l'Aquivion^{TM} et

du côté du Nafion® sont égales à 21,1% et 32,1%, respectivement, les valeurs de λ sont alors égales à 3,11 et 3,76 pour l'Aquivion^{TM} et pour le Nafion®, et $0,00689 mol.cm^{-3}$ et $0,00609 mol.cm^{-3}$ pour $C(\lambda_{inf})$ et $C(\lambda_{sup})$, ceci conduit, avec le flux de diffusion mesuré, à un coefficient de diffusion équivalente égale à $-4,94.10^{-6} cm^2.s^{-1}$. C'est pour cette raison que les résultats de diffusion équivalente sur les membranes bicouches ne conduisent pas à la détermination du coefficient de diffusion équivalente, D_e, mais au flux normalisé. En revanche, ceci montre que le gradient de concentration d'eau ne constitue qu'une partie de la force motrice pour la diffusion équivalente. Fondamentalement, c'est le gradient d'activité d'eau externe qui induit le flux d'eau. Il est intéressant de constater qu'un flux d'eau peut traverser la membrane bicouche asymétrique alors que le gradient de concentration interne est croissant dans le sens du flux. L'activité de l'eau dans l'ionomère dépend du gradient de concentration d'eau mais également d'autres paramètres mal connus.

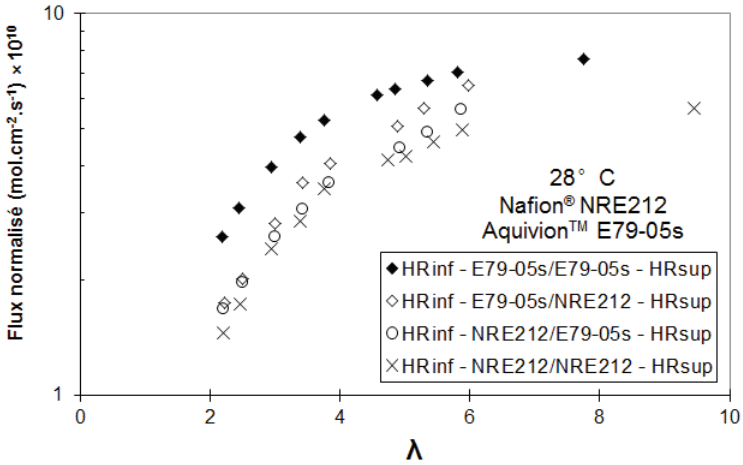


FIGURE 3.2 – Comparaison des flux de diffusion normalisés par les forces motrices (ΔHR) et par la surface de diffusion, dans les membranes bicouches. Dans le cas de la bicouche asymétrique, deux séries de mesures sont effectuées selon l'orientation de la membrane par rapport au gradient de HR.

Quelle que soit la membrane bicouche, le flux d'eau normalisé augmente avec le taux d'hydratation. Cette conclusion est conforme avec l'augmentation du coefficient de diffusion équivalente, D_e, dans les membranes monocouches.

Pour un λ donné, le flux le plus important est toujours observé sur la bicouche constituée par un assemblage Aquivion^{TM} E79-05s/E79-05s alors que le flux le plus faible se produit dans la membrane bicouche constituée par le Nafion® NRE212/NRE212. Pour la bicouche hétérogène, le flux traversant le système est plus grand lorsque le matériau Aquivion^{TM} est situé du côté où l'humidité est inférieure.

3.2.3 Electroosmose

De la même façon, les coefficients d'électroosmose $K_{electro}$ des membranes bicouches homogènes sont d'abord comparés à ceux des membranes monocouches. La valeur de $K_{electro}$ en fonction de λ évolue de façon attendue avec l'épaisseur, c'est-à-dire pour une valeur de λ fixe, que la valeur de $K_{electro}$ augmente avec l'épaisseur, quelles que soient les monocouches ou la bicouche (Figure 3.3).

Une comparaison supplémentaire a été effectuée sur une Nafion® NRE212 ($50\mu m$) et une membrane bicouche de Nafion® NRE211/NRE211 ($50\mu m$). Les résultats parfaitement identiques (Figure 3.4) justifient donc que la mise en forme de l'empilement (protocole d'assemblage, présence d'interfaces, prétraitement ou nettoyage) n'induit aucun effet notable sur les propriétés du transport.

Les résultats sur les coefficients d'électroosmose déterminés pour les membranes multicouches sont donnés sur la Figure 3.5. Le coefficient $K_{electro}$ est plus faible pour l'Aquivion^{TM} E79-05s/E79-05s que pour le Nafion® NRE212/NRE212. Cette différence entre les matériaux Aquivion^{TM} et Nafion® a déjà été montrée lors de la comparaison des membranes monocouches. En revanche, toutes les bicouches, contenant au moins une couche du matériau Nafion® NRE212, présentent le même coefficient $K_{electro}$. Il apparait donc que le flux d'électroosmose net est imposé par le matériau dans lequel le flux d'électroosmose est le plus important. En effet, comme les deux couches sont mis en série, tant qu'une couche conduit à un flux d'eau véhiculé par les protons plus important que celui de l'autre couche, ce même flux doit également traverser l'autre couche même si la propension des protons à drainer les molécules d'eau est plus faible. Dans ce cas-là, la partie excédentaire de ce flux d'eau est transportée via la diffusion des molécules d'eau elles-mêmes.

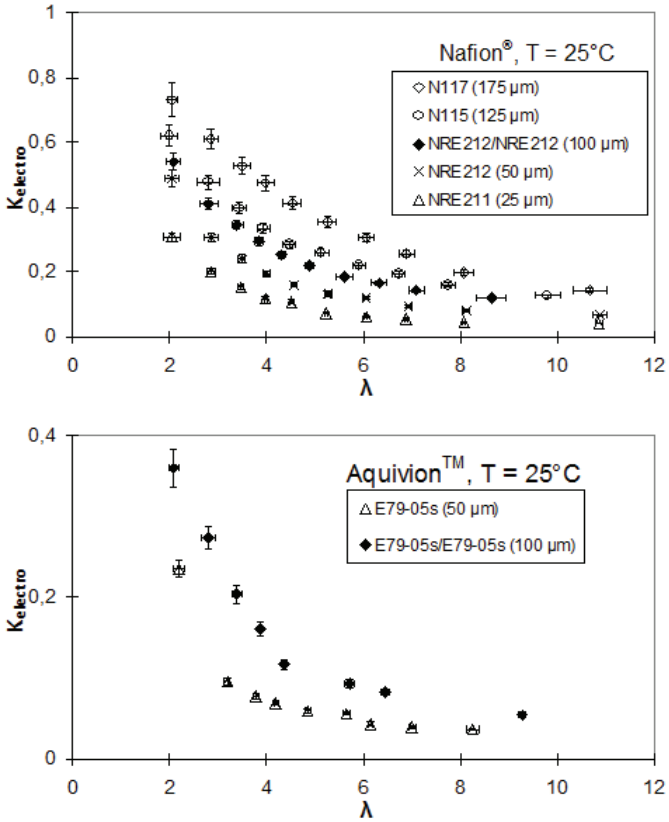


FIGURE 3.3 – Comparaison des coefficients d'électroosmose $K_{electro}$ déterminés dans les membranes monocouche et bicouches du même matériau.

3.3 Profils d'eau *ex-situ* hors fonctionnement en pile dans le matériau polymère

Dans le chapitre 2 nous avons vu que le flux de diffusion équivalente dépend de deux paramètres majeurs. En premier lieu, ce flux dépend d'un paramètre intrinsèque du matériau : sa capacité de diffusion pour les molécules d'eau ou, le coefficient de diffusion équivalente, D_e. D'autre part, ce flux est fonction d'une contrainte externe ou force motrice, soit le gradient de concentration d'eau. Pour le gradient de concentration d'eau, nous avons considéré, pour les membranes monocouches et les membranes bicouches homogènes, un gradient « interne » calculé à partir des valeurs de λ déduites des valeurs des humidités relatives du gaz vecteur dans les canaux. Ce gradient « interne » n'est très certainement pas réaliste car, nous ne connaissons que les valeurs de λ aux interfaces obtenues à l'aide de la courbe de sorption et qu'une approximation du gonflement en épaisseur qui est une fonction de la valeur moyenne de λ sur toute la membrane. Le vrai gradient de concentration d'eau interne et les taux réels d'hydratation aux interfaces sont inconnus et sont impossibles à mesurer par notre méthode macroscopique. Pour accéder à ces dernières informations, nous devons utiliser une méthode permettant de sonder à l'échelle microscopique le contenu d'un matériau et ceci dans son épaisseur. Notre choix s'est donc porté sur la microspectroscopie Raman Confocale pour son excellente définition spatiale et la possibilité qu'elle offre de mener en parallèle des analyses qualitatives et quantitatives.

Au cours de cette étude, par microscopie Raman confocale, nous avons mis au point une méthode originale permettant de calculer la véritable concentration de l'eau dans le matériau et son profil éventuel. Durant cette mise au point, nous avons eu besoin d'un certain nombre de données fondamentales, concernant typiquement l'attribution des bandes vibrationnelles des matériaux polymères utilisés. Ces données n'étaient pas toutes disponibles dans la littérature et nos matériaux multicouches se sont avérés être d'excellents candidats pour palier ce manque. Cette étude fondamentale fait l'objet d'une première partie. Nous décrivons ensuite dans le détail la mise au point de notre méthode de détermination des profils de concentration d'eau.

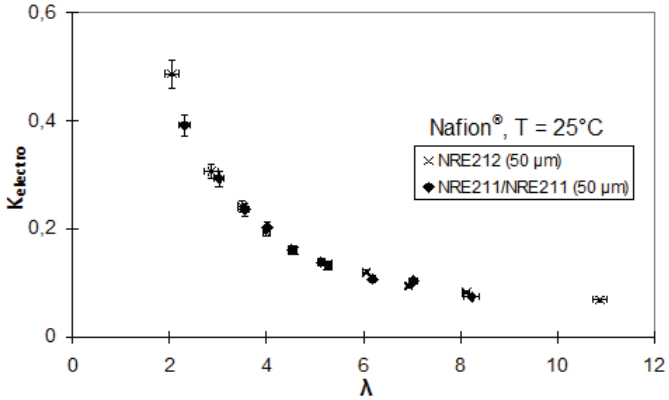


FIGURE 3.4 – Comparaison des coefficients d'électroosmose $K_{electro}$ déterminés dans une monocouche Nafion® NRE212 et une bicouche NRE211/NRE211.

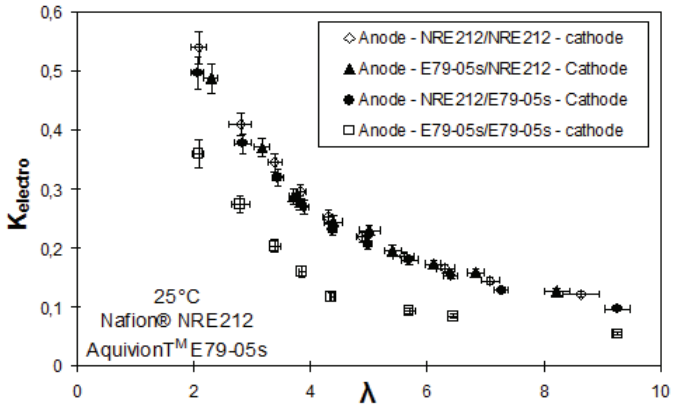


FIGURE 3.5 – Comparaison des coefficients d'électroosmose $K_{electro}$ dans les membranes bicouches. Dans le cas de la bicouche asymétrique, deux séries de mesures sont effectuées selon l'orientation de la membrane par rapport aux électrodes.

3.3.1 Attribution des bandes caractéristiques de membranes PFSA à partir de spectres Raman. Méthodologie de détermination des profils de concentration d'eau

La spectroscopie Raman est une technique permettant de remonter aux caractéristiques moléculaires et structurales de matériaux [56, 190]. La microspectrométrie Raman confocale est une technique émergente pour sonder la composition chimique, dans l'épaisseur, de polymères ou de matériaux soumis à une contrainte (champ électrique, pression, gradient de composition, etc.) [31, 138, 183, 184, 199].

La technique de base de cette méthode est de focaliser un faisceau laser excitateur dans l'échantillon, (le volume sondé est de quelques μm^3) et ensuite d'analyser la diffusion inélastique. La diffusion Raman provenant de ce petit volume contient des informations structurales, qualitatives et quantitatives. A l'aide d'une table motorisée selon les trois axes, l'échantillon est déplacé par rapport au point de focalisation du laser et la diffusion provenant des différents points sondés est enregistrée. Dans notre étude, nous utilisons exclusivement le déplacement selon l'axe z, nous obtenons ainsi une cartographie selon cet axe, dans l'épaisseur de la membrane. Cette cartographie permet, après traitement, d'obtenir un profil d'eau ou de densité de matière selon l'épaisseur de l'échantillon. Toutefois, le profil brut obtenu, pour une seule espèce (eau ou polymère) est toujours perturbé ou atténué par des phénomènes d'absorption de lumière essentiellement, au fur et à mesure de la pénétration du point de focalisation du faisceau laser dans l'échantillon. Le faisceau laser, mais aussi la diffusion Raman, sont donc affaiblis graduellement au cours du balayage selon z. Par conséquent, le profil brut d'une espèce, intensité d'une bande de vibration caractéristique en fonction de z, présente un gradient artificiel inattendu. Ceci est excessivement gênant lors de notre étude sur la migration de l'eau au travers de la membrane soumise à un gradient de concentration d'eau externe. Afin de corriger ce gradient artificiel, le profil doit obligatoirement être traité pour remonter au profil réel, d'eau ou de matière, dans la membrane. Pour cela, nous avons mis au point une méthode de traitement mathématique permettant de retrouver le profil réel.

Cette étude est divisée en deux parties principales :

1. Une membrane tricouche, constituée de trois membranes de type PFSA (Nafion® NRE212, Aquivion^{TM} E87-05s, Aquivion^{TM} E79-05s) est utilisée pour une étude spectroscopique. Ces trois matériaux se distinguent par la longueur de la chaîne pendante et/ou la proportion relative de cette chaîne dans le matériau. Les masses équivalentes sont donc différentes ainsi que leurs capacités de prise d'eau. La comparaison des spectres Raman de ces trois couches, permet d'abord une analyse spectrale très fine des trois polymères et ceci dans des conditions d'hydratation et optiques strictement identiques. Cette confrontation conduit à une attribution pertinente des bandes caractéristiques du spectre Raman associées aux différents composants chimiques des membranes PFSA ;
2. À l'aide des différentes bandes caractéristiques, du ou des polymères et de l'espèce transitant au travers, un profil, de fraction volumique d'eau par exemple, peut être calculé. On utilise pour cela le rapport des signaux qui correspondent séparément à la phase eau absorbée et à la phase polymère. Le choix des bandes caractéristiques adéquates pour représenter la phase eau et la phase polymère est très délicat, essentiellement pour la phase polymère.

Ces deux étapes sont présentées en détails dans les paragraphes suivants. Concernant les notions théoriques de la spectroscopie Raman, un rappel de la technique est décrit dans l'annexe 10.

3.3.1.1 Configuration expérimentale

Préparation de la membrane tricouche La membrane tricouche est constituée par l'empilement de trois matériaux de type PFSA : le Nafion® NRE212 (EW = $1100 g.mol^{-1}$, épaisseur = $50\mu m$), l'Aquivion^{TM} E87-05s (EW = $870 g.mol^{-1}$, épaisseur = $50\mu m$) et l'AquivionTM E79-05s (EW = $790 g.mol^{-1}$, épaisseur = $50\mu m$). Les protocoles, d'assemblage et de prétraitement, sont précédemment décrits dans le paragraphe 3.2.1.

Configuration Raman Toutes les expériences sont menées à la température ambiante, en utilisant la cellule décrite par la Figure 3.6. La membrane est placée horizontalement entre deux réservoirs d'eau obtenus en pratiquant un évidement de $3mm$ de diamètre dans chacun des joints (parafilm) de $120\mu m$ d'épaisseur et de dimension $2cm$ sur $4cm$. L'ensemble, parafilm, tricouche, parafilm, est inséré dans un support en teflon comportant un évidement de $2cm$ sur $4cm$. Une lamelle couvre-objet, de $2cm$ sur $4cm$ et de $160\mu m$ d'épaisseur, en verre optique est ensuite placée au dessus de l'ensemble. Un « chapeau » en téflon, comportant un système de serrage couvre ensuite le tout. La lamelle couvre-objet a une double utilité. Elle assure l'étanchéité du montage, de cette façon la membrane tricouche est toujours parfaitement hydratée. Elle protège de plus l'objectif du microscope utilisé. En effet, pour minimiser les pertes optiques, nous utilisons un objectif à immersion avec compensation de l'épaisseur de la lamelle de verre dont la pupille de sortie a subi un traitement anti-reflet. Ce traitement n'est pas utilisable en contact avec des solutions acides, ce qui serait le cas sans le couvre-objet. L'ensemble de la cellule est supporté par une table à micro-déplacement selon les trois axes x,y et z. Au cours des manipulations, la cellule est déplacée selon l'axe vertical (z) afin que le point de focalisation du laser traverse progressivement l'ensemble du système. Ce point de focalisation va donc traverser successivement, le réservoir d'eau supérieur, l'assemblage tricouche et enfin le réservoir d'eau inférieur. L'ordre des couches du haut vers le bas est l'Aquivion^{TM} E79-05s, l'Aquivion^{TM} E87-05s et le Nafion® NRE212.

Pour les conditions de propagation du faisceau Laser et de collection de la diffusion Raman, ce montage présente un avantage indéniable dans notre cas bien précis. En effet, l'objectif utilisé est spécialement conçu pour travailler directement en contact avec de l'eau, objectif à immersion, mais est aussi compensé de l'épaisseur de la lamelle de verre. Cette épaisseur est d'ailleurs mesurée pour chaque montage avec un palmer. Donc, optiquement, cette lamelle de verre n'intervient pas et elle est même obligatoire dans le montage. Le faisceau laser émergeant de l'objectif se trouve alors dans un milieu d'indice $n_{eau} = 1,33$ et pénètre ensuite dans un matériau d'indice voisin de 1,35. Donc nous pouvons considérer que l'indice du milieu est uniforme et, que les interfaces successives, eau-matériau, matériau-matériau et matériau-eau, n'auront pas d'influence sur la propagation. En effet, l'objectif utilisé est spécialement conçu pour travailler dans un milieu présentant cet indice de réfraction. Le même raisonnement est applicable pour la diffusion. Les mesures d'épaisseurs déduites des spectres Raman confirment d'ailleurs ces considérations. L'épaisseur « Raman » est identique, aux erreurs de mesures près, à celle mesurée dans les mêmes conditions d'hydratations [166].

L'excitation de l'échantillon est réalisée à l'aide d'un laser $Ar - Kr$. La longueur d'onde utilisée est de $647,1nm$, longueur d'onde permettant de minimiser la fluorescence toujours présente dans ce type d'échantillon. La puissance de sortie du laser est typiquement de $100mW$ (environ $40mW$ à la surface de l'échantillon). Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un microspectromètre Raman confocal LABRAM1B (Jobin-Yvon S.A., Horiba, France), équipé d'un réseau holographique (300traits/mm) et d'un détecteur CCD (Charge Coupled Device) refroidi par un double effet Peltier. Ce CCD présente une définition de 1024 sur 256 pixels. La résolution spectrale est d'environ $6cm^{-1}$, ce n'est pas une fonction linéaire de la

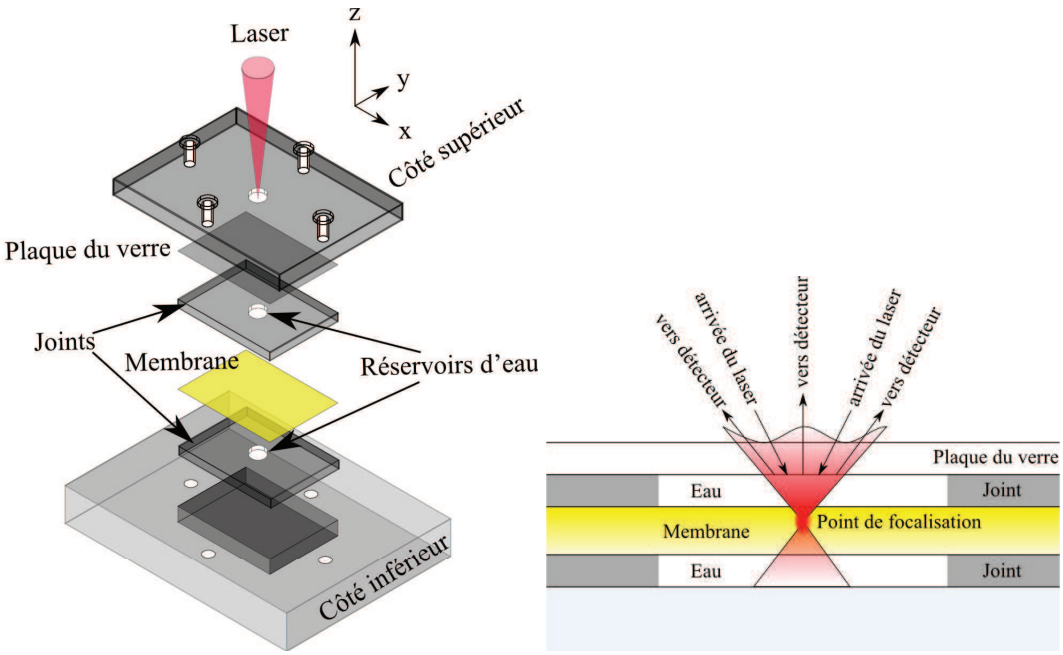


FIGURE 3.6 – Représentation schématique de la cellule utilisée pour les mesures Raman sur la membrane tri-couche immergée dans l'eau liquide.

position en nombre d'onde. Avec ce réseau, le champ spectral s'étend de 400 à 5000cm-1. La quasi totalité du spectre Raman est acquise en une seule fois. Les constantes instrumentales affectant l'intensité des bandes Raman, comme le couplage optique, la puissance laser etc., sont invariables ici par l'utilisation de ce réseau. L'objectif à immersion (ULSAPO $60 \times W$, ouverture numérique, NA=1,2) est utilisé pour coupler le spectromètre Raman avec la cellule expérimentale.

Typiquement, une cartographie comprend une série de 250 spectres collectée au travers du système eau/membrane/eau. A chaque nouvelle position (selon l'axe z), l'enregistrement est répété 3 fois, le spectre final, pour cette position du point de focalisation, est la moyenne des trois enregistrements. La durée totale pour une cartographie complète est d'environ 40 min. La résolution en profondeur dans cette configuration expérimentale est de $5,6 \pm 10,2\mu m$. Le volume sondé par le laser est de l'ordre de $12\mu m^3$.

3.3.1.2 Attribution des bandes caractéristiques

A l'heure actuelle, peu d'études ont été menées pour attribuer les bandes caractéristiques des groupes fonctionnels moléculaires des membranes de type PFSA [18, 22, 25, 78]. L'attribution spectrale reportée dans l'étude de Gruger et al. [78] est très complexe, elle est souvent utilisée pour des études concernant les propriétés de transport d'eau. Il convient de souligner que la comparaison des spectres Raman issus d'études différentes est toujours difficile car la structure moléculaire locale est très affectée par l'histoire de la membrane (procédé de fabrication, prétraitement, vieillissement, conditions expérimentales). C'est une des raisons pour laquelle la membrane tricouche a été utilisée dans ce travail. Les trois couches sont strictement traitées de la même façon, afin de minimiser les effets externes. Les spectres Raman des trois matériaux sont enregistrés strictement dans les mêmes conditions d'hydratation et selon le même couplage optique.

L'étude de Gruger et al. [78] est basée sur la comparaison entre la membrane Nafion® et le polymère PTFE (polytetrafluoroéthylène). L'attribution des modes vibrationnels caractéristiques des groupes moléculaires du squelette ou matrice de la membrane Nafion® (PTFE) est basée sur cette confrontation de spectres. Néanmoins, les modes vibrationnels caractéristiques des groupes moléculaires présents sur la chaîne pendante pour la membrane Nafion® ne peuvent pas être clairement et surement déduites de cette étude. Dans notre cas d'étude, la différence la plus flagrante entre la membrane Nafion® et la membrane Aquivion^{TM} provient de la chaîne pendante. Cette différence nous permet de compléter l'attribution des modes vibrationnels des groupes contenus dans la chaîne pendante. La Figure 3.7 montre les spectres Raman enregistrés au milieu de chaque couche. Les attributions spectrales sont reportées dans le Tableau 3.1.

Chaîne Matrice : Les bandes dont l'intensité reste quasiment constante dans les différentes couches sont facilement attribuées au squelette PTFE. Ainsi, en accord avec les études antérieures, les bandes de vibrations apparaissant à 455, 550, 595, 735 et $1150cm^{-1}$ sont attribuées aux différents modes de vibration (en anglais, bending, wagging et stretching) des groupes $-CF_2$ portés par la chaîne principale du polymère. Malgré la faible intensité des signaux, les bandes localisées à 1210, 1295 et $1375cm^{-1}$ sont

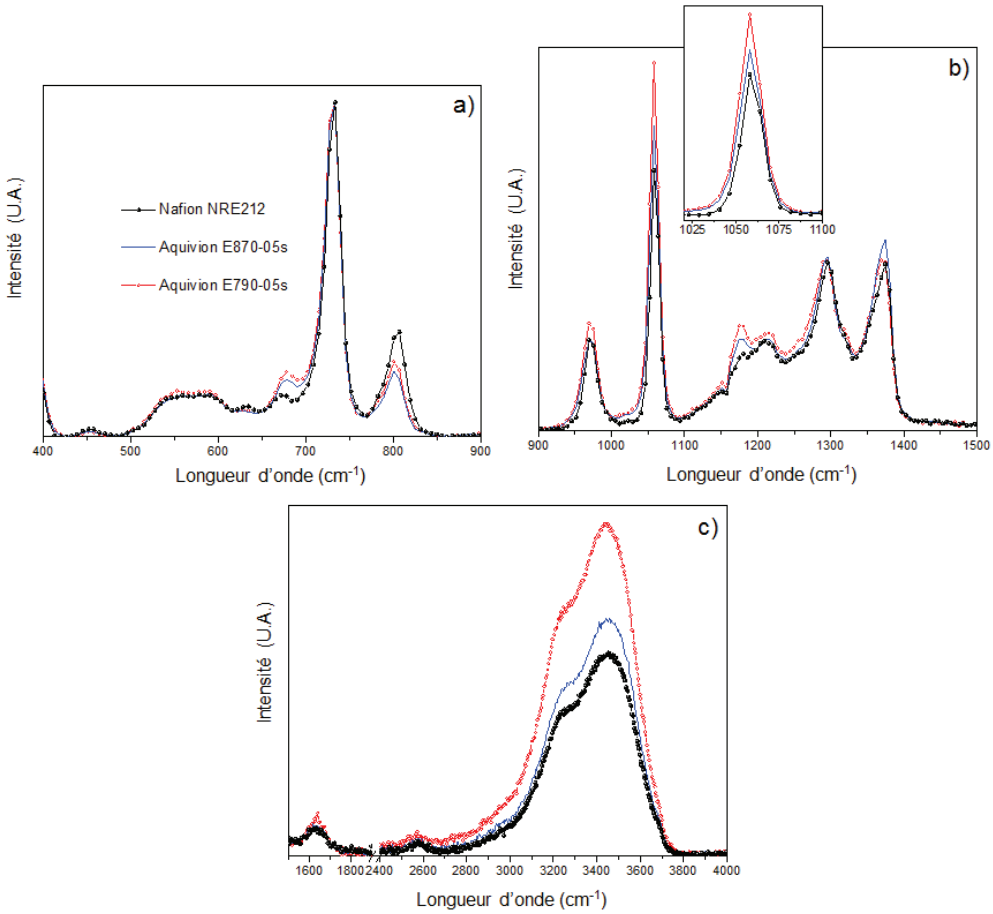


FIGURE 3.7 – Spectres Raman des membranes Nafion® NRE212, Aquivion^{TM} E87-05s et E79-05s : a) et b) bandes de vibrations caractéristiques des groupements moléculaires de la chaîne polymère et c) de l'eau. L'insertion dans b) est un agrandissement de la bande de vibration du mode $\upsilon_s(S-O)$ à $1060cm^{-1}$. Les spectres correspondent au centre de chaque matériau.

aussi attribuées aux modes ($\upsilon(C-F)$ et $\upsilon(C-C)$) du squelette. Ces bandes apparaissent également sur les spectres du polymère PTFE [25, 78].

Chaîne Pendante : Les modes vibrationnels provenant des groupes moléculaires de la chaîne pendante peuvent être maintenant attribués. Les modes à 675, 1060 et $1175cm^{-1}$ dont l'intensité augmente avec la diminution de la masse équivalente des polymères (augmentation de la densité de sites échangeurs) sont attribués naturellement au groupe $-SO_3^-$ qui se trouve en bout de chaîne pendante. Selon la littérature [18, 22, 25, 78], le mode, le plus intense, à $1060cm^{-1}$ (Figure 3.7 b) est attribué à un mode « stretching symétrique » du groupement $-SO_3^-$. L'attribution de ce mode est assez évidente. Il est également observé à la même position dans le spectre du CF_3SO_3H et évolue en intensité et en position en fonction du degré d'hydratation du matériau Nafion® [22] et de la nature du contre-ion équilibrant l'anion $-SO_3^-$ [18]. La bande de vibration qui est observée aux alentours de $675cm^{-1}$, ne peut pas être attribuée à un mode « wagging » du $-CF_2$, contrairement à la proposition de Bribes et al. [18]. Dans ce travail, nous avons calculé le rapport entre cette bande et la bande d'élongation symétrique $\upsilon_s(S-O)$ à $1060cm^{-1}$. Nous avons obtenu un rapport constant et ce, quelle que soit la couche. En conclusion, cette bande doit plutôt être attribuée au groupement $C-S$ (mode stretching) situé à côté du groupe $-SO_3^-$. En effet, le rapport d'intensité de ces deux bandes étant constant, cela implique que leur présence relative dans le polymère est identique, ce qui n'est pas le cas du groupement -CF2 sur la chaîne pendante. Pour les mêmes raisons, la bande de vibration, située à $1175cm^{-1}$, précédemment attribuée au mode d'élongation symétrique, $\upsilon_s(C-F)$ [25], est ici affectée au mode d'élongation antisymétrique du groupe $S-O$, conformément à ce qui est prévu dans l'étude de Gruger [78].

Le signal Raman à $970cm^{-1}$ (Figure 3.7 b) est d'une l'intensité similaire pour le matériau Nafion® NRE212 et le matériau Aquivion^{TM} E87-05s, cependant, cette bande de vibration a une surface plus importante pour le matériau Aquivion^{TM} E79-05s. Cette évolution peut-être expliquée par la variation relative de la masse équivalente ou de la capacité d'échange des matériaux et par le changement de la composition chimique de la chaîne pendante entre le Nafion® et l'Aquivion^{TM}. Ceci conforte l'affectation de cette bande qui est couramment attribuée au mode vibrationnel d'élongation « stretching » du groupe $C-O-C$ de la chaîne pendante [18, 25, 78].

Enfin, la bande à $800cm^{-1}$ est couramment attribuée au mode d'élongation du groupement $C-S$ [18,22,25,78]. Cependant, cette attribution n'est pas cohérente avec l'augmentation de l'intensité de ce signal avec la masse équivalente ou EW. L'intensité la plus importante est observée dans le matériau Nafion® NRE212 (EW = $1100g.mol^{-1}$), alors que c'est dans ce matériau que la proportion relative de groupement C-S est la plus faible (EW le plus grand). En effet, il n'existe qu'un seul groupement $C-S$ par chaîne pendante, et ceci quelle que soit la longueur de la chaîne pendante. Dans ce travail, nous avons calculé le rapport de l'intensité de cette bande sur l'intensité de la bande à $675cm^{-1}$, attribuée au mode $\upsilon(C-S)$. La valeur obtenue pour ce rapport est quasiment identique pour l'Aquivion^{TM} E87-05s et l'Aquivion^{TM} E79-05s mais, à peu près, 2,5 fois plus grande pour le Nafion® NRE212. En se reportant aux formules chimiques des chaînes pendantes longue et courte, ce facteur 2,5 correspond au rapport qu'il existe entre le nombre de $C-F$ de la chaîne pendante longue et le nombre de C-F de la chaîne pendante courte. Les mêmes tendances sont observées en effectuant le rapport d'intensité de cette bande à $800cm^{-1}$, sur l'intensité de la bande d'élongation $\upsilon_s(S-O)$ à $1060cm^{-1}$ (Figure 3.9 b, symboles rouges creux). Ces observations étayent fortement la nouvelle attribution de cette bande à $800cm^{-1}$ au mode d'élongation $\upsilon(C-F)$ de la chaîne pendante. Dans la discussion à suivre, nous allons dénommer respectivement les bandes de vibration à $735cm^{-1}$ et à $800cm^{-1}$ $\upsilon_s(C-F)^{squelette}$ et $\upsilon(C-F)^{chaine-pendante}$ chaîne pendante ceci afin de distinguer les groupes $C-F$ présents sur les chaînes du squelette PTFE et sur les chaînes pendantes (voir également sur la Tableau 3.1).

Eau absorbée : La Figure 3.7 c) montre la gamme de nombre d'onde bien connue pour être celle où l'on retrouve les modes vibrationnels des molécules d'eau libres ou absorbées dans les zones hydrophiles de matériau membranaire, plus précisément le mode de déformation $\delta(H-O-H)$ à $1635cm^{-1}$, le mode d'élongation antisymétrique $\upsilon_{as}(O-H)$ aux alentours de $3250cm^{-1}$ et le mode d'élongation symétrique $\upsilon_s(O-H)$ vers $3455cm^{-1}$. Dans notre cas, il est attendu de constater que l'intensité correspondante à ces modes augmente du Nafion® NRE212 vers l'Aquivion^{TM} E79-05s ce qui est dû à une diminution de la masse équivalente (EW) ou une augmentation de la capacité d'échange (CEI) et aussi à un gonflement relatif plus important. Ceci montre bien que la fraction volumique d'eau est plus importante lorsque la masse équivalente de la membrane est plus faible.

Position (cm^{-1})	Attribution			
	[18]	[78]	[25]	Ce travail
455, tf				squelette $C-F$ mode
550*, f				squelette $C-F$ mode
595*, f		$\delta(F-C-F)^{squelette}$		$\delta(F-C-F)^{squelette}$
635, f				chaine pendante $C-F$ mode (?)
675, f	$\omega(F-C-F)$			$\upsilon(C-S)$
735*, ti	$\upsilon_s(C-F)^{squelette}$	$\upsilon_s(C-F)^{squelette}$	$\upsilon_s(C-F)^{squelette}$	$\upsilon_s(C-F)^{squelette}$
800, m	$\upsilon(C-S)$	$\upsilon(C-S)$	$\upsilon(C-S)$	$\upsilon(C-F)^{chaine-pendante}$
970, f	$\upsilon(C-O-C)$	$\upsilon(C-O-C)$	$\upsilon(C-O-C)$	$\upsilon(C-O-C)$
1060, m	$\upsilon_s(S-O)$	$\upsilon_s(S-O)$	$\upsilon_s(S-O)$	$\upsilon_s(S-O)$
1150, tf				squelette $C-F$ mode
1175, f	$\upsilon_{as}(S-O)$		$\upsilon_s(C-F)^{squelette}$	$\upsilon_{as}(S-O)$
1210*, f	$\upsilon_{as}(C-F)^{squelette}$	$\upsilon_{as}(C-F)^{squelette}$	$\upsilon_s(C-F)^{squelette}$	$\upsilon_{as}(C-F)^{squelette}$
1295*, m	$\upsilon(C-C)^{squelette}$	$\upsilon(C-C)^{squelette}$	$\upsilon(C-C)^{squelette}$ ou $\upsilon(C-F)^{squelette}$	$\upsilon(C-C)^{squelette}$
1375*, m	$\upsilon_s(C-C)^{squelette}$	$\upsilon_s(C-C)^{squelette}$	$\upsilon_s(C-C)^{squelette}$	$\upsilon_s(C-C)^{squelette}$

i, intense ; m, medium ; f, faible ; t, très faible.
* Les bandes Raman précédemment reportées pour PTFE [25,78] sont annotés par une astérisque.

Table 3.1 – Proposition d'attribution des bandes du spectre Raman pour des membranes du type PFSA dans la gamme $400-1400cm^{-1}$.

En s'appuyant sur cette attribution des différentes bandes vibrationnelles et notamment celles relatives

à la chaîne principale du polymère, à la chaîne pendante et enfin, à l'eau dans la phase hydrophile, nous proposons une méthodologie permettant de remonter ou de calculer l'état « vrai » d'hydratation local de la membrane en son sein. Ceci fait l'objet du prochain paragraphe.

3.3.1.3 Obtention du profil d'eau

Dans des conditions optimales, la microscopie Raman confocale peut atteindre une résolution spatiale de l'ordre du micromètre dans les trois directions de l'espace, typiquement une résolution latérale d'approximativement $1\mu m^2$. La résolution en profondeur, Δz, est elle, en théorie, déterminée par la diffraction au point de focalisation, typiquement $2\mu m$. Toutefois, il est bien connu que les signaux Raman collectés dans l'épaisseur d'un matériau, transparent ou semitransparent, sont progressivement atténués en terme d'intensité au fur et à mesure que le point de focalisation du laser pénètre plus profondément au sein du matériau. La dimension axiale du volume sondé évolue de même. Ces problèmes de diffraction et d'aberrations optiques sont exaltés si le faisceau laser rencontre au cours de sa progression, des matériaux dont les propriétés optiques sont différentes (indice de réfraction) et/ou des interfaces. Nous pouvons citer par exemple : la défocalisation progressive du spot laser (liée au passage du faisceau dans deux milieux d'indices différents), les facteurs instrumentaux et les problèmes de diffraction, les effets de réfraction induits par les aberrations sphériques, les propriétés d'absorption et de diffusion des échantillons. De nombreux modèles ont été proposés dans la littérature pour corriger du mieux possible ces différents types d'aberrations.

Dans notre montage, nous pouvons considérer qu'un seul type de problème subsiste, c'est celui lié à l'absorption progressive de l'intensité du rayonnement excitateur et diffusé, qui suit une loi de type Beer Lambert.

En effet, avec l'objectif utilisé, et la configuration de notre cellule, le faisceau laser se propage dans un milieu où l'indice optique est relativement constant et égal à $1,33 \sim 1,35$ approximativement (indice de réfraction de l'eau et du polymère). Donc, nous ne tiendrons compte que du phénomène d'absorption classique.

Les profils bruts, de concentration ou de densité d'espèce, obtenus au cours d'une cartographie classique présentent donc, en général, un gradient négatif dans le sens de pénétration du faisceau Laser. Plus l'épaisseur de matériau sondé est importante, plus l'atténuation du signal collecté est grande. Cet effet est dénommé dans la suite du travail par perte optique.

Différentes stratégies ont été appliquées pour s'affranchir de cette limitation. Une des méthodes est de recalculer le profil théorique ou vrai, en convoluant ce profil théorique avec la fonction d'appareil expérimentale. Le profil convolué est alors ajusté au profil expérimental, seuls les paramètres du profil théorique sont modifiés pour minimiser l'écart quadratique moyen entre le profil expérimental et théorique. Les paramètres modifiables sont par exemple, la largeur de la membrane, les concentrations des espèces dans les canaux de circulation et aux interfaces membranaires [31]. Cette méthode permet de s'affranchir des effets apparents des interfaces sur l'évolution des profils ; en effet, sur les profils corrigés, l'interface membrane/solution est beaucoup plus nette et abrupte alors qu'elle apparait très « floutée » sur les profils bruts. Néanmoins, la perte progressive d'intensité dans l'épaisseur de la membrane subsiste toujours. Dans cette partie, notre étude se focalise ainsi sur le développement d'une méthode permettant une correction pertinente de la perte optique altérant le profil expérimental acquis au sein de la membrane.

La Figure 3.8 montre l'effet de l'atténuation progressive du signal, conséquence directe de la perte optique existant au cours de l'excitation et de la collection de la diffusion Raman. Les profils correspondent à une membrane immergée, en contact avec de l'eau des deux côtés. Les symboles pleins constituent le profil brut obtenu en intégrant directement la surface comprise sous les courbes $I = f(\upsilon)$, décrivant les bandes Raman correspondant ici à l'eau $S_{(O-H)}$ entre 2665 et $3830cm^{-1}$. Par la suite nous parlerons simplement d'intensité de bande. Dans cette configuration, eau/membrane/eau, la perte optique est facile à corriger, nous pouvons utiliser l'intensité de la bande de l'eau pure comme référence. En effet, dans le cas idéal ou il n'y aurait pas d'atténuation ou de perte optique, l'intensité de la bande de l'eau serait la même au-dessus et au-dessous de la membrane. Ainsi, le profil brut peut être aisément redressé : un coefficient correctif, fonction du déplacement z, est appliqué à l'intensité brute de l'eau mais uniquement dans la membrane. Ce coefficient est calculé à partir de la droite rejoignant les intensités de l'eau brute à l'extérieur de la membrane. Dans le cas idéal et donc hypothétique (sans perte optique), cette droite est une horizontale. L'effet de cette correction est de ramener les intensités des bandes de l'eau à la même valeur pour le réservoir supérieur et inférieur. Cette méthode est notée méthode 1 pour les discussions suivantes.

Cette méthode suppose que la perte optique augmente progressivement avec la pénétration du point de focalisation du laser dans l'épaisseur et que cette perte optique provient exclusivement de l'absorption du matériau. De plus, cela suppose qu'il n'existe pas de pertes ou d'effets notables au passage de l'interface entre deux couches. En effet, la résolution en profondeur et donc, la hauteur du volume diffusant, est dépendant du rapport des indices de réfraction successifs selon la relation :

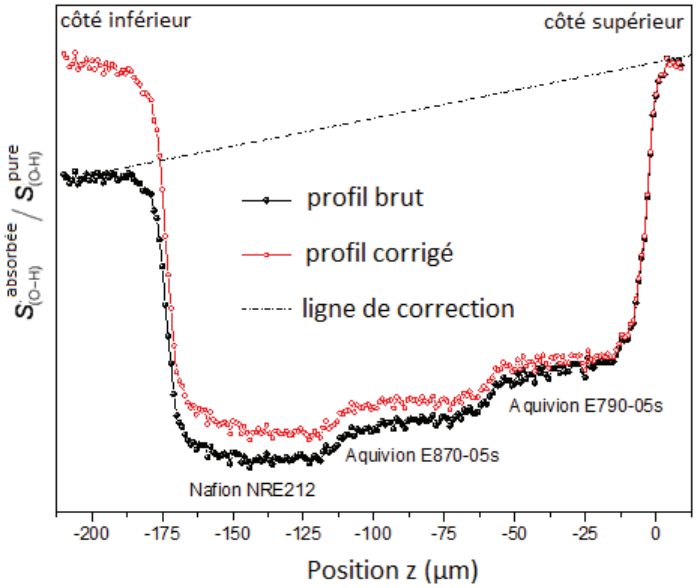


FIGURE 3.8 – Comparaison du profil d'eau avant et après correction de la perte optique du signal Raman entre l'entrée et la sortie de l'assemblage tri-couche.

$$\Delta z = \frac{\pm 4,4 n \lambda_{ex}}{2\pi (NA)^2} \tag{3.1}$$

λ_{ex} : longueur d'onde du laser d'excitation ;
NA : ouverture numérique de l'objectif ;
n : rapport des indices de réfraction $n = n_2/n_1$. n_1, indice du premier milieu traversé par le faisceau, n_2 indice du deuxième milieu. On trouve généralement cette relation avec n, indice du milieu mais dans ce cas cela suppose que le premier milieu est l'air où l'indice est très proche de 1.

Les indices de réfraction des polymères PFSA complètement hydratés sont quasiment identiques ($n \sim 1,35$), la résolution en profondeur doit être identique quelle que soit la couche. Ainsi, tous les effets dus aux interfaces (eau/couche 1, couche1/couche2, etc.) et aux différents milieux (eau, couche1, couche2, etc.) sont totalement négligeables. Le faisceau Laser excitateur et la diffusion Raman se propagent dans un milieu que l'on peut considérer homogène et possédant un indice de réfraction unique. De plus, la présence d'aberration sphérique significative devrait induire une compression de l'échelle des profondeurs, z. Pour notre montage ce n'est pas le cas. L'épaisseur déduite des cartographies Raman, pour la tricouche $e = 169 \pm 1 \mu m$ correspond presque exactement à l'épaisseur mesurée à l'aide d'un palmer, $e = 176 \pm 5 \mu m$ [51]. Nous pouvons donc conclure que les pertes optiques visibles sur les profils bruts proviennent uniquement des propriétés d'absorptions ou coefficients d'absorption des différents milieux et matériaux.

Après correction (Figure 3.8, symboles creux), le profil au sein de chaque couche devient quasi plat et la teneur en eau augmente nettement et logiquement avec la diminution de la masse équivalente, EW. La teneur en eau ou la concentration en eau dans la membrane, plus précisément dans le volume diffusant, peut être obtenue en utilisant le signal de l'eau absorbée dans le matériau et le signal de l'eau liquide dans les réservoirs qui fait donc office ici d'étalonnage interne. La concentration molaire de l'eau pure est en effet de $55,5.10^3 mol.m^{-3}$ à 25°C. L'intensité du signal pour une espèce diffusante peut-être exprimée de la façon suivante :

$$S_{\Delta\lambda} = I_0 \sigma_{\lambda_{ex}} N \Omega S_d s_{\Delta\lambda} \tag{3.2}$$

$S_{\Delta\lambda}$: intensité du signal ;
I_0 : intensité incidente du faisceau laser, en $W.m^{-2}$;
$\sigma_{\lambda_{ex}}$: section efficace de diffusion, en $m^2.sr^{-1}.mol^{-1}$;
N : nombre de molécules de l'espèce diffusante dans le volume sondé ;
Ω : angle solide de collection du signal, en sr ;
S_d : surface du détecteur chauffée ou illuminée par la lumière diffusée, en m^2 ;
$s_{\Delta\lambda}$: sensibilité moyenne du détecteur sur la gamme de longueur d'onde $\Delta\lambda$.

En exprimant le rapport entre les intensités des signaux de l'eau absorbé et de l'eau pure, tous les paramètres expérimentaux restent constants et s'annulent. Ces considérations permettent d'écrire :

$$\frac{S^{absorbee}_{H_2O,\Delta\lambda}}{S^{pure}_{H_2O,\Delta\lambda}} = \frac{I_0\sigma^{absorbee}_{H_2O,\lambda_{ex}}N^{absorbee}_{H_2O}\Omega S_d s_{\Delta\lambda}}{I_0\sigma^{pure}_{H_2O,\lambda_{ex}}N^{pure}_{H_2O}\Omega S_d s_{\Delta\lambda}} = \frac{\sigma^{absorbee}_{H_2O,\lambda_{ex}}N^{absorbee}_{H_2O}}{\sigma^{pure}_{H_2O,\lambda_{ex}}N^{pure}_{H_2O}} \tag{3.3}$$

De plus, les sections efficaces pour l'eau absorbée et l'eau pure peuvent être considérées comme identiques si : i) les bornes d'intégration de la bande de l'eau sont strictement les mêmes ; ii) la membrane PFSA est bien hydratée. Dans ce cas l'eau absorbée est confinée dans des clusters dont la taille est typiquement de l'ordre de $3-5nm$. Dans ces clusters, l'eau peut être considérée comme de l'eau liquide libre [119, 140]. Sur la Figure 3.8, le profil d'eau est donné par l'évolution de ce rapport au sein de la membrane. Connaissant la masse équivalente, EW et la densité du polymère, ce profil peut également être converti en fraction volumique d'eau et en teneur en eau λ. Le calcul est détaillé ci-dessous :

$$\frac{S^{absorbee}_{H_2O,\Delta\lambda}}{S^{pure}_{H_2O,\Delta\lambda}} = \frac{N^{absorbee}_{H_2O}}{N^{pure}_{H_2O}} = \frac{\rho^{absorbee}_{H_2O}}{\rho^{pure}_{H_2O}} \tag{3.4}$$

$$\Phi_V = \frac{\rho^{absorbee}_{H_2O}}{\rho^{pure}_{H_2O}} \tag{3.5}$$

$$\lambda = \frac{V^{absorbee}_{H_2O} \times \rho^{pure}_{H_2O} \times EW}{V_{polymere} \times \rho_{polymere} \times M_{H_2O}} = \frac{\Phi_V \times \rho^{pure}_{H_2O} \times EW}{(1-\Phi_V) \times \rho_{polymere} \times M_{H_2O}} \tag{3.6}$$

$\rho^{absorbee}_{H_2O}$, $\rho^{pure}_{H_2O}$, $\rho_{polymere}$: densité de l'eau absorbée, de l'eau pure et du polymère, en $g.m^{-3}$;
$V^{absorbee}_{H_2O}$, $V_{polymere}$: volume de l'eau absorbée et du polymère, en m^3 ;
M_{H_2O} : masse molaire de l'eau, $18g.mol^{-1}$;
Φ_V : fraction volumique d'eau ;
λ : nombre moyen de molécule d'eau par site sulfonique.

Les fractions volumiques d'eau calculées pour le Nafion® NRE212, l'Aquivion^{TM} E87-05s et l'Aquivion^{TM} E79-05s à partir du profil corrigé, Figure 3.8, sont respectivement de 36%, de 42% et de 49%, ce qui correspond à des valeurs de λ de 17, 17 et 21. Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs de la littérature, toutefois, il convient de souligner que les valeurs de λ pour des membranes immergées dans l'eau dépendent beaucoup de l'histoire de l'échantillon. Par exemple, Kreuer et al. [121] ont trouvé une valeur de $\lambda \sim 22$ pour le Nafion® N117 (EW $= 858g.eq^{-1}$) et pour le matériau DOW (ancien nom de l'Aquivion^{TM}, EW $= 1100g.eq^{-1}$), immergés dans l'eau pendant 2 h. Gruger et al. [78] ont mesuré un $\lambda = 20$ pour le Nafion® N117 équilibré dans l'eau pendant 16 jours. Sutor et al. [198] ont observé des valeurs de $\lambda = 13$ pour le Nafion® NRE212 et de 17,5 pour l'Aquivion^{TM} E79-05s au bout de 2 h d'immersion, ces valeurs augmentent et atteignent respectivement 23,5 et 18 au bout d'un mois d'immersion.

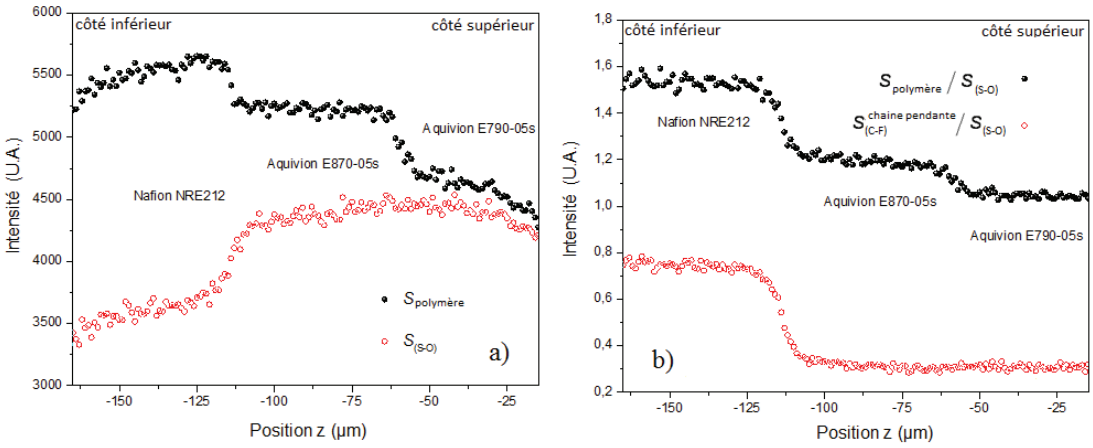


FIGURE 3.9 – Profils corrigés par la méthode 1. a) intensité de la bande de vibration du groupe sulfonique $S_{(S-O)}$ ($\upsilon_s(S-O)$ à $1060cm^{-1}$), intégration intensité globale des différentes bandes de vibration $S_{polymere}$ ($\upsilon(C-S)$, $\upsilon_s(C-F)_{squelette}$ et $\upsilon_s(C-F)_{chaine-pendante}$ à 675, 735 et $800cm^{-1}$) ; b) rapport de l'intensité globale $S_{polymere}$ sur l'intensité du groupe sulfonique S(S-O) et rapport de l'intensité de la chaîne pendante $S^{chaine-pendante}_{(C-F)}$ sur l'intensité du groupe sulfonique $S_{(S-O)}$.

En utilisant la même procédure de correction, les profils de concentration ou de densité des autres groupements chimiques de la phase polymère peuvent être tracés (Figure 3.9). L'évolution de la surface de la bande de vibration du groupe $(S-O)$, $S_{(S-O)}$ (Figure 3.9 a, symboles creux) par rapport à la profondeur de pénétration du faisceau Laser, montre une excellente homogénéité de la distribution des groupes sulfoniques mais aussi que cette intensité est plus grande dans l'Aquivion^{TM} que dans le Nafion®.

Cependant, cette intensité reste très voisine pour les deux couches d'Aquivion^{TM}. Ceci nous parait normal ou cohérent avec le fait que dans le volume sondé par le laser, le volume occupé par une chaîne pendante longue du Nafion® est plus grande que le volume occupé par une chaîne pendante courte de l'Aquivion^{TM}. En l'occurrence, le nombre de chaînes pendantes et donc, le nombre de groupements $S-O$ compris dans ce même volume sondé est plus élevé pour l'Aquivion^{TM} que pour le Nafion®. Ceci montre aussi que l'on doit être très attentif à une notion importante qui concerne l'occupation volumique relative par les espèces dans le volume sondé pour la détermination ou pour la comparaison quantitative des composants chimiques. Pour représenter correctement l'évolution de l'occupation volumique du polymère dans le volume sondé, il faut tenir compte de toutes les contributions et en particulier celles provenant de la chaîne du squelette et de la chaîne pendante. Ainsi, la variable dénommée $S_{polymere}$ correspondant à la somme des intensités intégrées des bandes de vibration $\upsilon(C-S)$, $\upsilon_s(C-F)^{squelette}$ et $\upsilon_s(C-F)^{chaine-pendante}$ à 675, 735 et $800cm^{-1}$ et est utilisée pour représenter la densité du polymère. Le profil correspondant (Figure 3.9 a, symboles pleins) est cohérent avec celui de l'eau (Figure 3.8, profil corrigé), c'est-à-dire que l'occupation relative dans le volume sondé du polymère augmente de l'Aquivion^{TM} E79-05s vers le Nafion® NRE212 alors que l'occupation relative de l'eau, toujours dans le même volume sondé, diminue dans le même sens. De plus, en considérant que le Nafion® et l'Aquivion^{TM} possèdent la même masse volumique ($\sim 2g.cm^{-3}$), le rapport entre $S_{polymere}$ et $S_{(S-O)}$ peut être associé à la masse équivalente (EW, masse de polymère pour une mole de site sulfonique) et varie d'une couche à l'autre. Cette hypothèse est confirmée par le tracé de ce rapport en fonction de la profondeur de pénétration et donc au travers de la membrane tricouche (Figure 3.9 b, symbole plein). Nous pouvons constater que, la valeur de ce rapport $S_{polymere}/S_{(S-O)}$ pour le matériau Nafion® NRE212 est 1,27 fois plus grande que la valeur obtenue pour l'Aquivion^{TM} E87-05s et 1,43 fois plus importante que celle déterminée pour l'Aquivion^{TM} E79-05s. Cette comparaison est totalement cohérente avec les valeurs du rapport de masse équivalente, c'est-à-dire $1100/870 = 1,26$ entre le Nafion® NRE212 et l'Aquivion^{TM} E87-05s, et $1100/790 = 1,39$ entre le Nafion® NRE212 et l'Aquivion^{TM} E79-05s.

Est également reporté sur la Figure 3.9 b) le rapport $S_{(C-F)}^{chaine-pendante}/S_{(S-O)}$ (symbole plein). Comme nous le mentionnons précédemment, la valeur de ce rapport est identique entre les deux couches de matériaux Aquivion^{TM} et il est 2,5 fois plus élevé dans le matériau Nafion® NRE212. Ceci correspond exactement au rapport entre le nombre de groupe $-CF_2$ de la chaîne pendante longue sur le nombre de groupe $-CF_2$ de la chaîne pendante courte. Cette comparaison nous conforte dans l'attribution de la bande de vibration située à $800cm^{-1}$ au mode vibrationnel stretching du groupe $-CF_2$, bande qui est prise en compte dans l'intégration totale pour l'occupation volumique du polymère $S_{polymere}$.

Nous avons donc montré que la méthode 1 permet de traiter ou de redresser correctement le profil d'eau dans l'épaisseur de la membrane. Cependant, cette méthode est limitée par la configuration expérimentale. Pour cette méthode, la membrane doit être immergée dans l'eau, la présence d'eau liquide de chaque côté de la membrane est nécessaire, elle sert de référence interne pour la correction. Cette limitation est rédhibitoire pour que cette méthode puisse être utilisée pour traiter les expériences envisagées plus loin sur les mesures de profil d'eau dans une membrane soumise à un gradient de concentration d'eau ou dans une pile à combustible en fonctionnement, expériences dans lesquelles l'eau se trouve en phase gazeuse d'un ou des deux côtés de la membrane. Dans ces cas-là, une méthode 2 doit être développée et mise au point. Cette méthode 2, s'appuie sur les considérations que nous venons de développer, concernant l'occupation du volume sondé par la phase polymère et par l'eau, cette dernière est toujours liquide dans les différentes membranes. Nous considérons que la surface intégrée $S_{polymere}$ et la surface intégrée $S_{(O-H)}$ sont des valeurs représentatives des quantités de matières, de polymère et d'eau, occupant ce volume sondé. Nous utilisons le rapport entre la surface d'intégration de l'eau $S_{(O-H)}$ et la surface d'intégration du polymère $S_{polymere}$ pour calculer les fractions volumiques :

$$\frac{S_{H_2O,\Delta\lambda}^{absorbee}}{S_{polymere,\Delta\lambda}} = \frac{I_0\sigma_{H_2O,\lambda_{ex}}^{absorbee}N_{H_2O}^{absorbee}\Omega S_d s_{\Delta\lambda_{H_2O}}}{I_0\sigma_{polymere,\lambda_{ex}}N_{polymere}\Omega S_d s_{\Delta\lambda_{polymere}}} = \frac{\sigma_{H_2O,\lambda_{ex}}^{absorbee}N_{H_2O}^{absorbee}s_{\Delta\lambda_{H_2O}}}{\sigma_{polymere,\lambda_{ex}}N_{polymere}s_{\Delta\lambda_{polymere}}} \tag{3.7}$$

L'expression de la fraction volumique de l'eau peut être écrite de la façon suivante :

$$\Phi_V = \frac{V_{H_2O}^{absorbee}}{V_{H_2O}^{absorbee} + V_{polymere}} = \frac{1}{1 + \frac{V_{polymere}}{V_{H_2O}^{absorbee}}} \tag{3.8}$$

En remplaçant le rapport des volumes par le rapport des signaux Raman :

$$\Phi_V = \frac{1}{1 + \frac{\sigma_{H_2O,\lambda_{ex}}^{absorbee}s_{\Delta\lambda_{H_2O}}S_{polymere}}{\sigma_{polymere,\lambda_{ex}}s_{\Delta\lambda_{polymere}}S_{H_2O}^{absorbee}}} = \frac{1}{1 + \beta \times \frac{S_{polymere}}{S_{H_2O}^{absorbee}}} \tag{3.9}$$

Enfin, la teneur en eau λ peut être obtenue à partir de la fraction volumique d'eau, en utilisant la même équation que celle donnée précédemment (Équation 3.6).

Pour la méthode 2, le choix des surfaces d'intégration et plus particulièrement des bornes d'intégration, pour l'eau et pour le polymère, est délicat. Une fois que ce choix est réalisé, il n'est plus possible de le modifier si l'on veut comparer les résultats d'expériences différentes, ou alors nous sommes obligés de retraiter la totalité des données avec ces nouvelles bornes. En effet, comme nous allons le voir, la valeur du coefficient β, dépend en partie du choix de ces bornes d'intégration. Pour l'eau, nous avons choisi d'intégrer les bandes d'élongation (massif entre 3200 et $3600cm^{-1}$). En effet ce sont les bandes les plus intenses en Raman et donc elles permettent les mesures les plus précises. Ceci est communément admis dans la littérature. Pour le polymère, le choix des bandes à intégrer n'est pas unanime. Dans des études antérieures [31, 138], le choix, qui semble évident, est celui de la bande $\upsilon_s(C-F)^{squelette}$. Toutefois, conformément à ce que nous avons précédemment montré, cette seule bande n'est pas représentative de l'occupation volumique du polymère. À partir de la Figure 3.10, nous pouvons comparer les profils d'eau obtenus par la méthode 1 et la méthode 2. Pour l'obtention du profil par la méthode 2, les différents choix possibles pour les bandes du polymère à intégrer sont comparés.

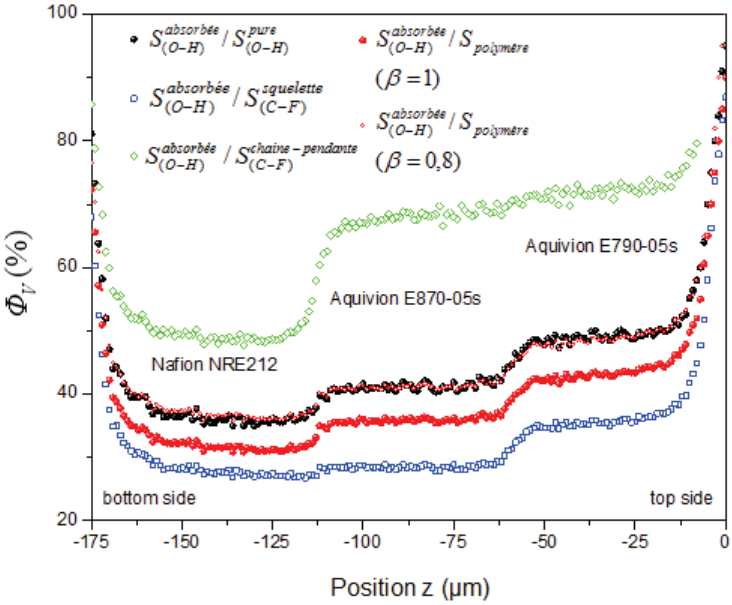


FIGURE 3.10 – Comparaison des profils d'eau obtenus par la méthode 1 et la méthode 2. Pour la méthode 2, les différents choix possibles pour les bandes du polymère à intégrer sont comparés.

Il semble que l'utilisation de la bande $\upsilon_s(C-F)^{squelette}$ seule, conduise à une sous-estimation de la teneur en eau par rapport à la méthode 1 qui est la méthode de référence. La différence de teneur en eau entre le Nafion® et l'Aquivion^{TM}, semble elle aussi sous-évaluée. Il est tout à fait normal que la seule utilisation de la bande $\upsilon_s(C-F)^{chaine-pendante}$ ne permette pas non plus de représenter l'occupation volumique globale du polymère. Enfin, le meilleur résultat est obtenu lors de l'utilisation de la surface totale, $S_{polymere}$, des bandes de vibration $\upsilon(C-S)$, $\upsilon_s(C-F)^{squelette}$ et $\upsilon_s(C-F)^{chaine-pendante}$, c'est-à-dire en tenant compte des contributions de tous les groupements chimiques constituant la chaîne du squelette et la chaîne pendante.

Cependant, bien que la forme du profil obtenu par la méthode 2 en utilisant $S_{polymere}$ soit très similaire à celle obtenue par la méthode 1, un écart d'environ 5% en fraction volumique d'eau est nettement visible entre ces deux profils (Figure 3.10 : symboles pleins rouge (méthode 2) et noir(méthode 1)). Cet écart a pour origine le coefficient β dans la relation permettant de calculer la fraction volumique d'eau. Ce coefficient fait intervenir les sections efficaces caractéristiques des différents groupements présents dans le polymère, pondéré par la fraction molaire de chacun des groupements toujours dans le polymère. En reprenant l'expression de β marquée dans l'Équation 3.9, et en négligeant les termes de sensitivité moyenne du détecteur, $s_{\Delta\lambda}$, β peut s'écrire de la façon suivante :

$$\beta = \frac{\sigma_{polymere,\lambda_{ex}}}{\sigma^{absorbee}_{H_2O,\lambda_{ex}}} = \frac{\sigma^{squelette}_{(C-F),\lambda_{ex}} \frac{N^{squelette}_{(C-F)}}{N_{polymere}} + \sigma^{chaine-pendante}_{(C-F),\lambda_{ex}} \frac{N^{chaine-pendante}_{(C-F)}}{N_{polymere}} + \sigma_{(C-S),\lambda_{ex}} \frac{N_{(C-S)}}{N_{polymere}}}{\sigma^{absorbee}_{H_2O,\lambda_{ex}}} \tag{3.10}$$

Ceci nous donne une section efficace moyenne ou effective pour un type de polymère. Il apparait évident que le rapport entre cette section efficace moyenne et la section efficace de l'eau ne peut pas être égal à 1. Dans la méthode 1, seuls les signaux de l'eau (eau absorbée et eau pure) sont pris en compte pour le calcul et le coefficient β peut effectivement être égal à 1. Ceci n'est pas le cas pour la

méthode 2. Ainsi, en ajustant la valeur de β à 0,8, le profil obtenu par la méthode 2 (avec $S_{polymere}$) se superpose à celui obtenu par la méthode 1 (Figure 3.10). Nous pouvons remarquer que la valeur de 0,8 ne permet une superposition parfaite que pour la couche centrale. En effet, cette valeur permet de très bien ajuster le profil pour l'Aquivion^{TM} E87-05s mais semble être un peu faible pour le Nafion® NRE212 et un peu élevé pour l'Aquivion^{TM} E79-05s. Ces variations proviennent directement, d'une part de la fraction molaire différente des groupements dans les matériaux (valeurs des masses équivalentes), donc des sections efficaces différentes, mais aussi de la présence de groupements différents (longueur de la chaîne pendante). Pour affiner la méthode, le coefficient β doit être déterminé séparément et ceci pour chaque polymère différent. En répétant les mêmes expériences sur des monocouches, β est ajusté pour le Nafion® NRE212 et pour l'Aquivion^{TM} E79-05s, les valeurs sont respectivement 0,82 et 0,78.

Dans cette étude, nous avons pu développer une méthode de détermination du profil d'eau dans l'épaisseur de la membrane. Cette méthode est adaptée à toutes les conditions expérimentales, quel que soit l'état de la phase (aqueuse, gazeuse ou liquide), présente dans les compartiments en contact avec la membrane. Cette méthode nous permet de traiter les profils de concentration d'espèces dans des membranes soumises à un gradient d'activité ou de concentration d'eau, contrôlé par la valeur de l'humidité relative du gaz. Cette méthode sera aussi utilisée pour les expériences menées en pile en fonctionnement. Pour la fin de ce chapitre, nous allons nous intéresser aux profils d'eau obtenus dans les membranes bicouches lorsque celle-ci sont soumises à un gradient d'eau externe au matériau.

3.3.2 Profils de concentration d'eau dans les membranes soumises à un gradient de concentration d'eau externe

Il a déjà été montré que la spectroscopie Raman confocale est une technique très pertinente et peu intrusive pour tracer et atteindre les profils de transferts de masse, sous condition de diffusion et/ou migration d'espèces moléculaires, au travers de films transparents [31, 80, 95, 102, 138, 139, 183, 185, 199].

Dans ce paragraphe, l'étude Raman est menée dans une cellule micro-fluidique pour soumettre les membranes à des gradients d'activité d'eau. En employant la méthode mathématique développée dans le paragraphe précédent, les profils de concentration d'eau (en fraction volumique) peuvent être déterminés d'une façon précise. L'ensemble de ces mesures permettra de caractériser les propriétés physico-chimiques et de transport des différentes membranes bicouches.

3.3.2.1 Configuration expérimentale

La cellule micro-fluidique est schématisée sur la Figure 3.11. La membrane est horizontalement placée entre deux micro-canaux qui se croisent perpendiculairement. Ces micro-canaux ont une largeur de $1,5mm$, le croisement définit une section de $2,25mm^2$. Tous les transferts de matière se feront donc à travers cette section. Au cours d'une expérience, le canal supérieur est parcouru par un flux de N_2 dont le débit est fixé à $150NmL.min^{-1}$, la valeur incidente de l'humidité relative (HR) est ajustable entre 0 et 90%. Le canal inférieur est parcouru par un flux d'eau liquide. Un flux de diffusion d'eau s'établit du canal inférieur vers le canal supérieur, traversant la section définie par le croisement des deux canaux. Le débit de gaz (N_2) ainsi que son humidité relative sont contrôlés par un appareillage (pilote) développé au laboratoire. Pour chaque canal, le pilote offre la possibilité de faire un mélange de gaz sec et de gaz humidifié, ce qui permet d'ajuster finement l'humidité relative du gaz qui sera injecté dans la cellule micro-fluidique. Cette humidité relative est suivie, en entrée et en sortie par le même capteur de marque Rotronic. Le débit des gaz est contrôlé et ajusté à l'aide d'un débitmètre massique de marque Brooks.

Le microspectromètre Raman et son environnement (table motorisée x,y,z) ont été décrits précédemment. En revanche, l'objectif de microscope utilisé dans cette partie est différent de celui à immersion utilisé auparavant. Il s'agit d'un objectif de marque Leica, présentant une excellente transmission jusqu'au proche infra-rouge. C'est un 50×, Leica objective (HCX PL Fluotar L50X/0.55, distance de travail $8mm$). Pour ce montage particulier, cellule micro-fluidique, et afin d'éviter au maximum les aberrations optiques, l'objectif assure l'étanchéité du canal de gaz supérieur. En fait, l'objectif s'appuie sur des joints compressibles, 50% de compression possible, et de ce fait le déplacement de la micro-cellule selon l'axe z reste possible sans contraintes et l'étanchéité est assurée. Ce montage évite donc : d'une part, l'ajout d'un élément permettant de rendre étanche la cellule, comme une fenêtre en verre optique ; et d'autre part, l'ajout d'interfaces sur le trajet optique. Contrairement à la cellule précédente où l'indice optique était constant, dans la cellule-microfluidique le faisceau Laser rencontre un milieu gaz (indice 1) puis le matériau (indice 1,35). La profondeur de focalisation est alors affectée par cette variation d'indice, le volume sondé de diffusion est plus grand, la profondeur de pénétration est proportionnellement augmentée. On retrouve typiquement un facteur qui est égal au rapport des indices. Par exemple, sur une cartographie acquise dans ces conditions, gaz/membrane/eau, nous pouvons déterminer l'épaisseur du matériau en suivant l'évolution de l'intensité d'une bande de vibration caractéristique du matériau en fonction du déplacement en z. Dans le cas d'une membrane parfaitement hydratée, indice de 1,35, le rapport entre l'épaisseur réelle

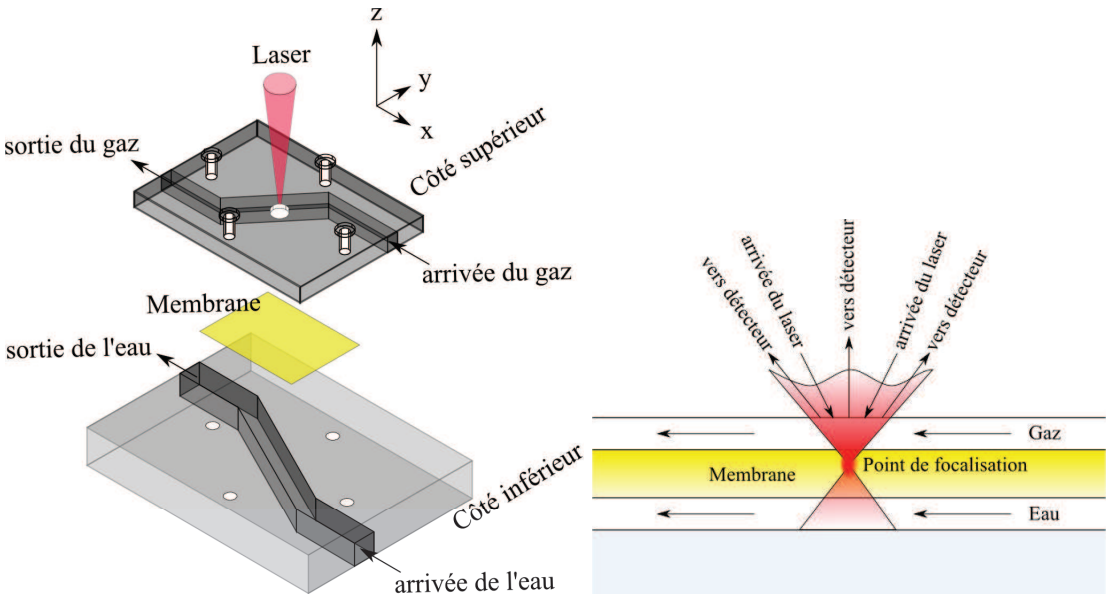


FIGURE 3.11 – Représentation schématique de la cellule micro-fluidique utilisée pour les mesures de profils d'eau dans les membranes bicouches soumises à un gradient d'activité d'eau.

et l'épaisseur Raman est égal au rapport d'indice soit ici 1,35 [19, 49–51, 60, 61, 130, 147, 193, 208]. La méthode 2 de traitement utilise les informations comprises dans un seul et même spectre pour chaque pas de déplacement. Donc quel que soit le volume exact sondé, le rapport d'intensités reste représentatif du rapport de concentration. Seule la profondeur de pénétration, réellement affectée par ce rapport d'indice, ne peut être parfaitement corrigée. Nous présenterons nos résultats en fonction du pourcentage d'épaisseur sondé ce qui revient à adimensionner cette grandeur, l'épaisseur. Une correction théorique de l'épaisseur n'est pas réellement envisageable. En effet, ce type d'aberration peut être corrigé si l'on connait parfaitement les indices des matériaux. Un polymère comme le Nafion®, soumis de plus à un gradient d'humidité, doit présenter un gradient d'indice dans l'épaisseur. Ce cas est très difficile à décrire mathématiquement et donc nous ne pouvons pour l'instant proposer de solutions correctes à ce problème.

La cellule micro-fluidique est déplacée par pas de $1\mu m$ suivant l'axe vertical (z) à l'aide d'un moteur pas à pas. Le point de focalisation du laser traverse progressivement l'épaisseur de la membrane. Pour chaque cartographie, une série d'environ 200 spectres a été enregistrée, au travers du système gaz/membrane/eau, soit 200 pas de $1\mu m$. Afin d'éviter l'échauffement local par le laser, pour chaque pas, le temps d'exposition est limité à 1 seconde. Lorsque la membrane est à l'équilibre, le balayage est répété 12 fois (12 traversées du spot laser au travers de la cellule) et la moyenne des 12 spectres pour chaque pas est effectuée. La durée totale pour l'acquisition d'une cartographie pour une valeur de HR donnée est d'environ 40 min.

3.3.2.2 Comparaison entre les membranes mono et bicouches

La comparaison entre les membranes mono et bicouches a déjà montré que ni le protocole de pressage, ni le traitement de nettoyage, ni la présence de l'interface entre les couches n'a d'effets mesurables sur le coefficient D_e et le coefficient $K_{electro}$. Grâce aux mesures Raman confocale, nous pouvons de plus vérifier s'il existe un effet sur les propriétés de sorption et de transport de l'eau au sein de la membrane.

Dans l'eau liquide Comme le montre la Figure 3.12, en équilibre avec de l'eau liquide de chaque côté, la sorption de l'eau est quasiment identique entre les membranes mono et bicouches. Il convient de noter que les monocouches sont utilisées sans aucun prétraitement de nettoyage. Ceci confirme donc que le protocole de pressage ou de prétraitement n'induit aucun effet sur les propriétés désorption d'eau des membranes bicouches. De plus, on observe aucun comportement particulier au milieu de la membrane bicouche. Ceci montre un très bon contact, intime, entre les deux couches. En effet, si les deux couches sont légèrement décollées, l'interface se remplit d'eau liquide et présentera alors une fraction volumique d'eau de 100%. Nous avons constaté ce phénomène au cours de la validation du protocole de pressage. En convertissant la fraction volumique d'eau en λ, nous obtenons les valeurs de 17 et de 20 pour le Nafion® NRE212 et l'Aquivion^{TM} E79-05s. Ces valeurs sont tout à fait cohérentes avec la littérature [121]. Il convient de noter dans ces comparaisons, que la valeur de la fraction volumique d'eau légèrement supérieure des membranes fines (Nafion® NRE212 dans le cas du Nafion® et Aquivion^{TM} E79-05s dans le cas de l'Aquivion^{TM}) est probablement due à la convolution de la fonction d'appareil qui tient compte de la contribution de l'eau liquide, et celle ci est plus importante dans une membrane fine que dans une membrane épaisse et par

conséquent, la valeur apparente de la fraction volumique d'eau est plus élevée dans la membrane fine.

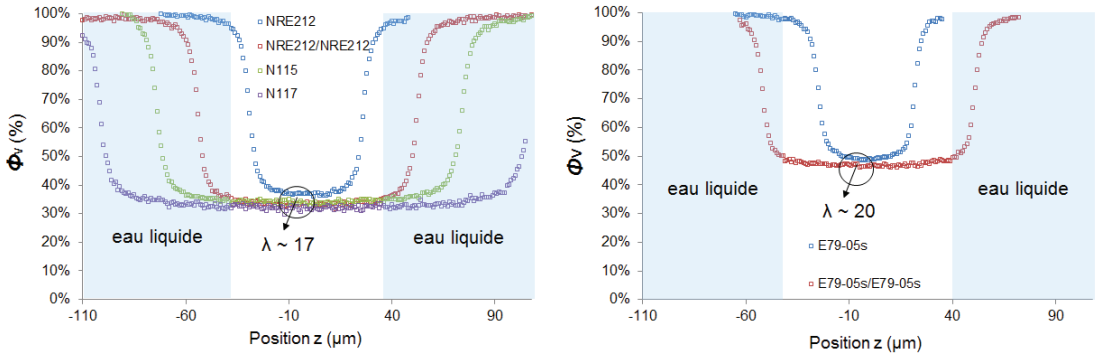


FIGURE 3.12 – Comparaison des profils de fraction volumique d'eau dans les membranes mono et bicouches en équilibre avec de l'eau liquide.

Sous gradient de concentration d'eau Les profils en présence du phénomène de diffusion de l'eau dans l'épaisseur des matériaux ont été comparés entre une monocouche Nafion® N115 et une bicouche Nafion® NRE212/NRE212. La Figure 3.13 montre ces profils, le matériau est soumis à un gradient de concentration externe, eau liquide dans le canal inférieur et gaz hydraté (%HR) dans le canal supérieur. En adimensionnant l'épaisseur, d'une part pour les raisons décrites plus haut et d'autre part car les deux échantillons n'ont pas la même épaisseur, les profils ont des formes très similaires. Le même travail a été effectué à partir d'autres gradients externes (de 0 à 90% HR du côté gaz, profils disponibles dans l'annexe 11) et les résultats sont similaires. Les profils sont identiques dans une monocouche et dans une bicouche d'un même matériau pour un même gradient.

Ces confrontations de profils permettent de montrer que la présence de l'interface au milieu des membranes bicouches n'induit pas d'effet sur le transport d'eau. Dans ce cas-là, une membrane bi-couche peut simplement être considérée comme une membrane monocouche de même épaisseur (c'est-à-dire qu'une bicouche Nafion® NRE212/NRE212 est équivalente d'une membrane Nafion® de masse équivalente égale à $1100 g.eq^{-1}$ avec une épaisseur de $100 \mu m$, par exemple).

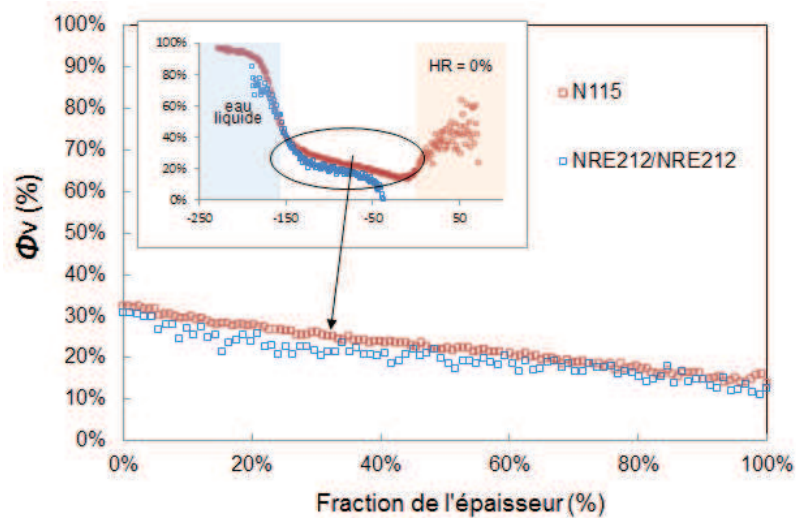


FIGURE 3.13 – Profils d'eau normalisés sur l'épaisseur, dans une membrane monocouche Nafion® N115 et dans une membrane bicouche Nafion® NRE212/NRE212, sous un gradient externe : eau liquide - gaz HR=50%.

3.3.2.3 Comparaison entre les membranes bicouches hétérogènes/homogènes

Les profils d'eau dans les membranes bicouches, soumises à différents gradients externes sont présentés sur la Figure 3.14. L'examen attentif de ces courbes permet de tirer rapidement quelques tendances ou comportements pour ces matériaux. Quel que soit le gradient de concentration ou d'activité, la quantité d'eau locale ou moyenne dans le matériau Aquivion^{TM} E79-05s/E79-05s est toujours plus importante que dans le matériau Nafion® NRE212/NRE212. Les profils des bicouches hétérogènes élaborées à partir des matériaux Nafion® NRE212 et Aquivion^{TM} E79-05s sont compris entre les profils des deux bicouches

homogènes et se différencient selon l'orientation du gradient de masse équivalente vis à vis du gradient d'activité d'eau externe. Il convient de noter que la teneur en eau λ n'est pas prise en comparaison ni montrée en double échelle, pour la raison suivante : dans la bicouche hétérogène, la formule mathématique de conversion de la fraction volumique d'eau en λ n'est pas la même pour l'Aquivion^{TM} et le Nafion® (à cause des masses équivalentes différentes).

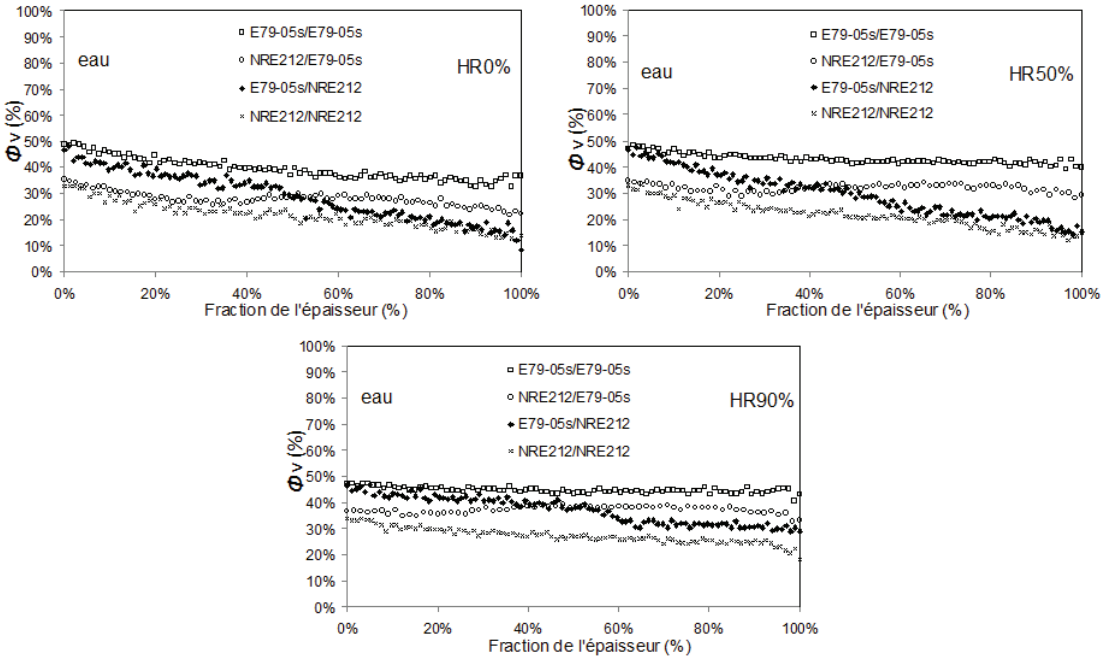


FIGURE 3.14 – Profils d'eau dans les membranes bicouches sous différents gradients d'activité d'eau externes.

Pour une condition expérimentale donnée, ces profils sont le résultat global des phénomènes de sorption de l'eau, de migration de l'eau et de l'absorption / désorption de l'eau à l'interface. Pour interpréter ces résultats, il faut tenir compte de plusieurs points :

- la capacité de sorption du polymère ;
- la capacité de diffusion de l'eau dans le polymère ;
- la présence de gradient de concentration d'eau ou d'activité s'établissant dans l'épaisseur de la membrane ;
- l'état des interfaces.

Afin de faciliter les analyses, nous comparons tout d'abord le comportement des deux membranes bicouches homogènes. Dans notre montage expérimental, un côté de la membrane est en contact avec de l'eau liquide. Lors de l'équilibre avec l'eau liquide, le matériau Aquivion^{TM} E79-05s absorbe plus d'eau ($\lambda = 20$, ceci correspond à 47% en fraction volumique d'eau) que le matériau Nafion® NRE212 ($\lambda = 17$, ceci correspond à 35% en fraction volumique d'eau). C'est ce que nous observons sur la Figure 3.14, du côté de l'eau liquide. Concernant le côté du gaz, si nous considérons que la membrane est seulement conditionnée par l'humidité du gaz, λ calculé à partir de la fraction volumique d'eau devrait correspondre simplement à celui mesuré par la courbe de sorption. Cependant, ceci n'est pas le cas. La Figure 3.15 a montré la comparaison entre les valeurs de λ mesurées par la courbe de sorption et celles calculées à partir de la fraction volumique mesurée du côté de gaz. Selon les courbes de sorption, pour une valeur d'humidité fixe, l'Aquivion^{TM} E79-05s et le Nafion® NRE212 présentent sensiblement la même valeur de λ. Selon les mesures de Raman, pour une valeur d'humidité fixe, les valeurs de λ ne sont pas les mêmes pour l'Aquivion^{TM} et le Nafion®. De plus, pour le même matériau, Aquivion^{TM} ou Nafion®, les valeurs de λ ne sont pas les mêmes entre les mesures de sorption et de Raman (dans le cas de l'Aquivion^{TM}, valeurs supérieures en Raman, dans le cas du Nafion®, valeurs égales ou supérieures en Raman).

Toutefois, il n'est pas surprenant que ces résultats soient différents car, les conditions expérimentales utilisées pour les mesures de sorption et celles dans lesquelles les mesures Raman ont été acquises ne sont absolument pas équivalentes. Les mesures Raman sont effectuées sous flux d'eau, un vrai transport de matière a lieu dans ces expériences, alors que les mesures de sorption sont réalisées à l'équilibre, la quantité d'eau est déduite de la prise de masse de l'échantillon lorsque celle-ci est stable donc l'échantillon à l'équilibre. Pour exploiter les expériences Raman, il faut considérer qu'il y a un couplage de phénomènes plus complexe que dans le cas des expériences de sorption. Afin d'interpréter les observations Raman, nous pouvons imaginer la séquence suivante :

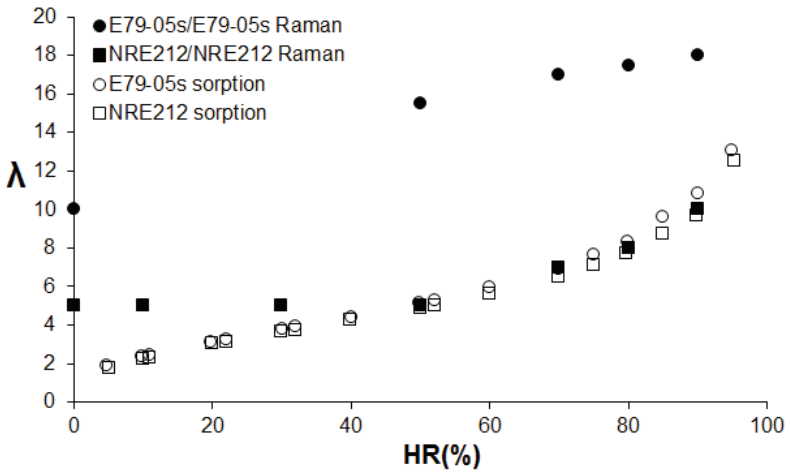


FIGURE 3.15 – Comparaison de λ obtenus de la courbe de sorption par la méthode gravimétrique et des mesures de la fraction volumique d'eau à l'interface membrane/gaz par Raman Confocal.

1. À l'instant initial, dans la configuration Raman, si les deux côtés de la membrane sont en contact avec des gaz ayant la même humidité relative, la valeur de λ, équilibré à l'interface membrane/gaz, doit être identique à la valeur déduite de la courbe de sorption pour la même valeur de HR ;
2. Ensuite, en remplaçant le gaz du canal inférieur, plus ou moins hydraté, par de l'eau liquide, la prise en eau et le coefficient de diffusion local de ce côté du matériau doivent tous les deux atteindre leur valeur maximales. Ceci induit un flux de diffusion dirigé du canal eau vers le canal gaz, dans le sens inverse du gradient d'activité ;
3. Ce flux de diffusion s'installe et ne devient constant que lorsque le système atteint un régime permanent et stationnaire. La quantité d'eau transportée par la diffusion, du côté eau liquide vers le coté gaz humidifié, doit, bien sûr, être totalement évacuée par le canal gaz vis-à-vis de la désorption à l'interface membrane/gaz. Aucune accumulation d'eau n'est possible au sein de la membrane. Autrement dit, le bilan d'eau dans la membrane (la différence entre flux entrant et flux sortant) est obligatoirement égal à zéro pour l'état stationnaire ;
4. Comme la capacité de désorption de la membrane dépend de son état d'hydratation [177, 182], et si cette capacité de désorption conditionnée par la valeur du HR du côté gaz est déjà suffisante pour évacuer toute la quantité d'eau menée par la diffusion, la membrane du côté gaz reste à cet état d'hydratation (et donc valeur de λ égale à celle mesurée par la sorption). Contrairement, si la capacité de désorption n'est pas suffisante, la membrane du côté gaz va prendre plus d'eau afin d'augmenter sa capacité de désorption pour évacuer toute l'eau diffusée (en sous-entendant que la capacité de désorption augmente avec l'état d'hydratation), et dans ce cas-là, la teneur en eau, ou la valeur de λ sera supérieure à celle conditionnée par l'humidité du gaz, et l'eau prise par la membrane pour hydrater plus du côté de la membrane provient de l'eau menée de diffusion. C'est ce que nous observons sur la Figure 3.15.

Ainsi, il devient compréhensible de voir que λ mesuré par le Raman soit supérieur ou au moins identique par rapport au λ mesuré sur la courbe de sorption.

En utilisant ce même argument pour expliquer le λ supérieur dans l'Aquivion^{TM} E79-05s que dans le Nafion® NRE212, il en conclut donc que le flux de diffusion dans l'Aquivion^{TM} E79-05s est nettement plus important que dans le Nafion® NRE212. D'une part, l'Aquivion^{TM} E79-05s prend plus d'eau que le Nafion® NRE212 du côté eau/membrane, d'autre part, le coefficient de diffusion équivalente D_e de l'Aquivion^{TM} E79-05s est plus élevé que celui du Nafion® NRE212 pour un état d'hydratation donné. Ainsi, pour dégager toute la quantité d'eau diffusée, le teneur en eau du côté membrane/gaz de l'Aquivion^{TM} E79-05s est aussi plus grand que celui du Nafion® NRE212. Bien entendu, il est également possible, pour une condition d'hydratation fixe, que la limitation de désorption à l'interface soit plus grande dans l'Aquivion^{TM} que dans le Nafion®. Ceci oblige l'AquivionTM d'atteindre un état d'hydratation à l'interface avec le gaz plus élevé, et par conséquent un flux moins important et une capacité de désorption plus grande, pour compenser cette limitation.

Pour comparer l'effet de limitation de désorption à l'interface pour le Nafion® et l'Aquivion^{TM}, les profils de fraction volumique d'eau obtenus par les mesures de Raman ont été comparés avec ceux obtenus par la simulation (Figure 3.16). Dans ce modèle, il n'y a que le phénomène de diffusion prise en compte, et la limitation à l'interface est supposée être nulle (équivalent de la capacité de désorption infinie). La concentration dans la membrane à l'interface avec le gaz est donc égale à celle à l'équilibre pour la même

activité de l'eau. Pour le Nafion®, les résultats montrent que les valeurs de la fraction volumique d'eau du côté membrane/gaz calculées et mesurées sont identiques. Dans le cas de l'Aquivion^{TM}, la valeur est plus grande pour la mesure du Raman (cas réel) que celle issue de la simulation (cas où la limitation est nulle). Bien entendu, nous ne pouvons pas conclure que la limitation n'est pas présente dans le cas du Nafion® à partir des mesures de Raman, néanmoins, cette comparaison peut quand même conforter notre hypothèse, c'est-à-dire que la limitation de désorption à l'interface membrane/gaz est plus grande dans l'Aquivion^{TM} que dans le Nafion®.

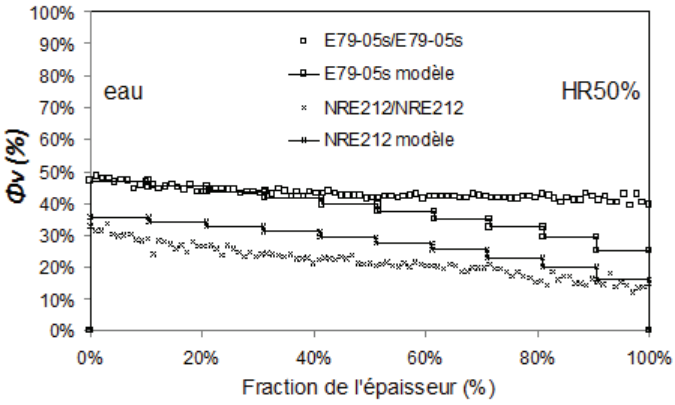


FIGURE 3.16 – Comparaison de profils d'eau obtenus des mesures Raman et des simulations du modèle, pour les bicouches homogènes.

Il est beaucoup plus compliqué d'interpréter les résultats dans la bicouche hétérogène. Tout d'abord, le profil opposé au gradient externe est observé dans la configuration eau/Nafion® NRE212/Aquivion^{TM} E79-05s/gaz. Ceci a déjà été interprété dans les mesures de diffusion équivalente macroscopique. Il a été conclut que le gradient de concentration d'eau n'était pas la seule force motrice dans la loi du Fick. La vraie force motrice doit être le gradient d'activité de l'eau qui ne dépend que partiellement du gradient de concentration d'eau. Nous pouvons interpréter les résultats ci-dessus de deux façons différentes :

- si nous considérons que les capacités de désorption aux interfaces, pour une condition d'hydratation fixe, sont les mêmes pour les matériaux Nafion® et Aquivion^{TM}, et que nous prenons uniquement les valeurs de λ du côté membrane/gaz pour estimer la capacité de désorption (devant être suffisamment grande pour évacuer la quantité d'eau diffusée), l'importance de la diffusion peut ainsi être comparée dans ces bicouches. Autrement dit, pour une condition donnée (eau/membrane/HR du gaz), le flux de diffusion est le plus important lorsque la valeur de λ calculée du côté gaz est la plus élevée. Dans ce cas, la tendance est cohérente avec notre mesure de diffusion équivalente macroscopique. Pour une condition de diffusion donnée, le flux de diffusion est le plus important dans l'Aquivion^{TM} E79-05s/E79-05s, le moins important dans le Nafion® NRE212/NRE212, et différent selon l'orientation de la bicouche hétérogène (avec un flux plus important lorsque l'Aquivion^{TM} E79-05s se trouve du côté de l'hydratation plus faible) (Figure 3.17).
- si les capacités de désorption ne sont pas les mêmes dans le Nafion® et dans l'Aquivion^{TM}, pour une condition d'hydratation fixe, dans ce cas là, les valeurs de λ à l'interface membrane/gaz sont déterminées, d'une part, par l'importance de la diffusion (quantité d'eau diffuée à évacuer) et, d'autre part, par le caractère intrinsèque de la capacité de désorption du matériau. Ainsi, nous ne pouvons pas justifier d'une façon qualitative ou quantitative les tendances observées puisque les résultats résultent de la pondération de deux phénomènes.

3.4 Conclusion

Afin d'optimiser la gestion d'eau dans le but d'améliorer les performances des piles PEMFC, une approche simulant une membrane à gradient de propriété structurale, dans notre cas une membrane bicouche hétérogène avec pour chaque couche une masse équivalente différente (Aquivion^{TM} E79-05s, EW = $790 g.mol^{-1}$ et Nafion® NRE212, EW = $1100 g.mol^{-1}$), a été utilisée pour étudier dans ce chapitre les propriétés du transport de l'eau dans ces nouveaux matériaux.

A l'aide des deux méthodes introduites dans le chapitre 2, les phénomènes de rétrodiffusion et d'électroosmose ont tout d'abord été étudiés. La comparaison des résultats obtenus sur les membranes monocouches et bicouches homogènes montre que les protocoles d'assemblage des bicouches et le prétraitement de nettoyage n'ont aucun impact sur les propriétés du transport de l'eau dans ce type de matériau. Parmi les membranes bicouches hétérogènes et bicouches homogènes, le flux de diffusion est le plus

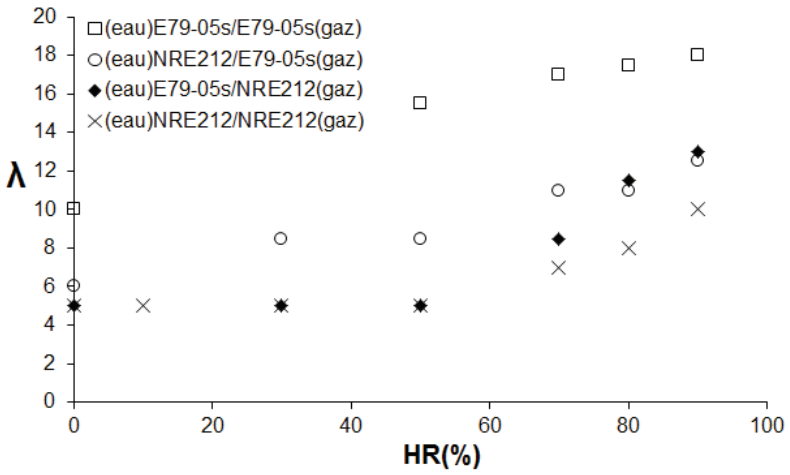


FIGURE 3.17 – Comparaison de λ obtenus des mesures de la fraction volumique d'eau à l'interface membrane/gaz par Raman Confocal, dans les bicouches homogène/hétérogène.

grand dans la bicouche Aquivion^{TM} E79-05s/E79-05s, à l'opposé ce flux est le plus faible dans la bicouche Nafion® NRE212/NRE212. L'importance du flux au travers de la bicouche hétérogène Nafion® NRE212/Aquivion^{TM} E79-05s dépend de l'orientation de la membrane par rapport au gradient de concentration d'eau externe. Le flux est plus important lorsque le matériau Nafion® NRE212 se trouve du côté où l'humidité relative est la plus grande. En ce qui concerne le coefficient d'électroosmose, il est le plus faible dans la bicouche Aquivion^{TM} E79-05s, les autres bicouches qui contiennent au moins une couche de matériau Nafion® NRE212 présentent la même valeur du coefficient $K_{electro}$. Ceci peut être interprété en considérant le coefficient global comme étant le résultat d'une mise en série de ces coefficients caractérisant chaque couche. C'est la couche, affectée du coefficient le plus grand (Nafion® NRE212) qui impose le flux d'électroosmose au travers de l'autre couche (Aquivion^{TM} E79-05s) sous forme d'électroosmose plus diffusion.

Afin de mieux appréhender le phénomène de diffusion au sein des membranes bicouches, nous avons entrepris des études permettant de remonter aux profils de concentration d'eau à l'intérieur de la membrane, et ceci à l'aide de la microspectroscopie Raman Confocale. Une étude préalable, a d'abord été menée afin de développer une méthode de traitement mathématique permettant de remonter au profil de fraction volumique d'eau à partir de l'intensité intégrée des bandes Raman caractéristiques, des membranes de type PFSA et de l'eau liquide. Ensuite, les profils de fraction volumique d'eau au sein des membranes bicouches soumises à différents gradients externe d'eau ont été déterminés. Pour un gradient externe donné, les profils de fraction volumique dans la bicouche hétérogène Nafion® NRE212/Aquivion^{TM} E79-05s sont toujours compris entre les profils de fraction volumique dans les bicouches homogènes. Le profil supérieur correspond à la membrane bicouche Aquivion^{TM} E79-05s/E79-05s et le profil inférieur à la membrane bicouche Nafion® NRE212/NRE212. Les profils dans la bicouche hétérogène se différencient selon l'orientation de l'assemblage par rapport au gradient externe. Les résultats ont été interprétés sur la base d'un bilan global d'eau nul. Ce bilan global est la conséquence des phénomènes d'absorption du côté eau/membrane, de migration au travers de la membrane, et de désorption du côté membrane/gaz.

Selon l'orientation de la bicouche hétérogène par rapport aux conditions externes (sens du gradient d'humidité relative), les effets de la diffusion équivalente et du profil d'eau dans l'épaisseur vont éventuellement induire des performances différentes pour l'application en pile à combustible. L'étude des performances des membranes bicouches en pile font l'objet du prochain chapitre. Pour sonder l'hydratation locale de la membrane au cours du fonctionnement de la pile à combustible, ceci afin de coupler les propriétés de transport à la réponse électrochimique, l'insertion d'une vraie pile à combustible sous un microscope Raman confocale constitue une autre partie du chapitre 4.

Chapitre 4

Études *in-situ* des membranes bicouches : performances électrochimiques et répartition d'eau en fonctionnement

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les propriétés de transport de l'eau dans les membranes bicouches et la répartition de l'eau dans l'épaisseur de celles-ci lorsqu'elles sont soumises à un gradient d'activité d'eau. Les différences mesurées selon la nature de l'ionomère (Nafion® ou Aquivion^{TM}) et selon l'orientation de la membrane bicouche hétérogène impliquent à priori des différences de performances en pile. Afin de relier, au moins qualitativement, les propriétés de transport et les performances des membranes, des tests électrochimiques en pile ont été effectués en utilisant ces membranes bicouches comme électrolytes ; les résultats sont reportés dans une première partie de ce chapitre. Dans une seconde partie sont présentés les résultats des mesures de profils de concentration d'eau au travers de la bicouche hétérogène au cours du fonctionnement en pile afin d'apporter une compréhension plus fine de la gestion de l'eau. Plus particulièrement, nous essayerons d'établir des liens entre la réponse électrochimique et les mécanismes de transport d'eau dans la membrane. Cette répartition de l'eau peut être déterminée *in-situ* et *operando* au moyen d'une cellule conçue pour coupler le test électrochimique d'une PEMFC et la mesure du profil de concentration d'eau dans l'épaisseur de la membrane par Raman confocal. Tous les efforts reportés dans ce chapitre ont pour objectif de conclure sur l'intérêt d'utiliser une membrane à structure hétérogène en vue d'optimiser la répartition de l'eau en fonctionnement.

Sommaire

4.1 Réponse électrochimique des membranes bicouches 99
4.1.1 Introduction aux méthodes de caractérisations électrochimiques des PEMFC . 99
4.1.2 Conditions expérimentales 101
4.1.3 Résultats expérimentaux 102
4.1.4 Conclusion 106
4.2 La répartition *in-situ* de l'eau dans la membrane bicouche hétérogène . . 106
4.2.1 État de l'art de la mesure de la répartition de l'eau *in-situ* et *operando* 106
4.2.2 Configuration expérimentale 108
4.2.3 Introduction du modèle pour la simulation du fonctionnement de pile 109
4.2.4 Résultats 110
4.2.5 Conclusion 115

4.1 Réponse électrochimique des membranes bicouches

Cette partie est focalisée sur la caractérisation des performances en pile des différentes membranes bicouches dont les propriétés de transport de l'eau ont été décrites dans le chapitre précédent. Les phénomènes mis en jeu pendant le fonctionnement d'une PEMFC sont très complexes, un état de l'art sur les méthodes de caractérisations électrochimiques des PEMFC est donc tout d'abord introduit afin de mieux appréhender le comportement de la pile. À partir de ces connaissances, nous présenterons ensuite les résultats obtenus avec les bicouches homogènes et la bicouche hétérogène.

4.1.1 Introduction aux méthodes de caractérisations électrochimiques des PEMFC

4.1.1.1 La courbe de polarisation

La courbe de polarisation correspond à la réponse courant-tension. Il s'agit du moyen le plus simple pour évaluer les performances d'une pile. Elle est obtenue en enregistrant la tension de la pile en faisant varier la densité de courant, ou inversement à mesurer le courant produit à différentes tensions. La courbe de polarisation peut être enregistrée de façon dynamique, c'est-à-dire avec une vitesse de variation du courant ou de la tension, ou bien de façon statique c'est-à-dire en maintenant un courant ou une tension pendant une durée déterminée.

Schématiquement une courbe de polarisation présente trois parties où un phénomène de perte prédomine sur les autres :

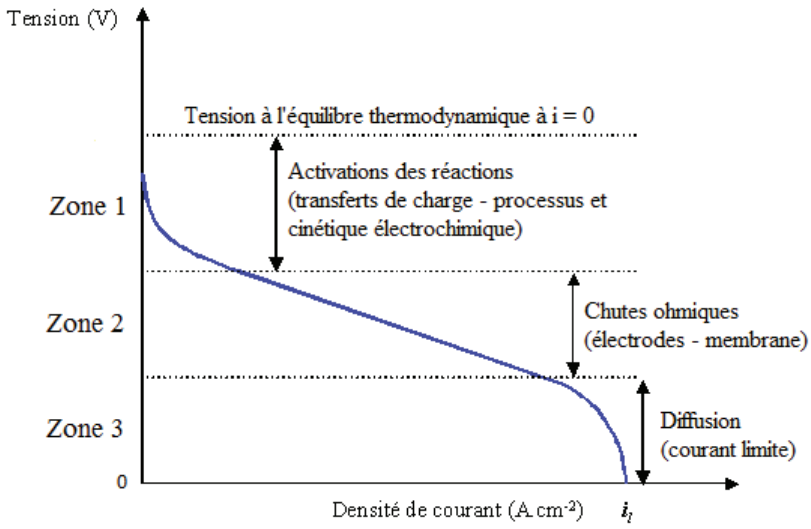


FIGURE 4.1 – Allure schématique d'une courbe de polarisation.

- Zone 1 : la zone d'activation prédomine à faible densité de courant. Une barrière de potentiel doit être franchie pour permettre le transfert de charge entre le réactif ou l'ion et le catalyseur. Elle dépend de l'activité des espèces impliquées dans les réactions électrochimiques, et principalement des pressions partielles des réactifs et des produits, de l'activité du catalyseur et de la surface développée par celui-ci. Les pertes dans cette zone sont principalement dues à la surtension cathodique car la réduction de l'oxygène est une réaction dont la cinétique est limitante par rapport à l'oxydation de l'hydrogène.
- Zone 2 : la zone correspond principalement à la chute ohmique induite par l'ensemble des résistances des matériaux de l'AME, de la cellule de test et des différentes interfaces. Le plus souvent, la résistance de la membrane est prédominante.
- Zone 3 : dans cette zone où la densité de courant est élevée, le phénomène limitant est alors le transport des réactifs jusqu'aux sites catalytiques. Le flux maximal de réactif est atteint à l'une des deux électrodes et la concentration des réactifs au niveau de la surface électro-active devient très faible. Généralement, ces pertes sont liées à la limitation au transport d'oxygène amplifiée par la présence d'eau produite qui gène l'arrivée du réactif.

Nous insistons sur le fait qu'il s'agit d'une description simplifiée permettant d'appréhender simplement la réponse d'une pile à combustible. Son utilisation permet de comprendre facilement l'impact des principaux paramètres de fonctionnement de la pile sur les performances à la simple vue d'une courbe de

polarisation. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que tous les phénomènes de pertes interviennent en tout point de fonctionnement de la pile. Ils sont fortement couplés les uns autres et tous ces phénomènes sont loin d'être bien compris et bien décrits. De plus, il faut souligner que le fonctionnement de la pile est très hétérogène. La réalité est donc complexe, une analyse plus fine et des recherches sont encore nécessaires pour ne pas conduire à des conclusions qui peuvent être erronées.

A courant nul et à l'équilibre thermodynamique, le potentiel de chaque électrode est donné par la loi de Nernst. La différence de potentiel thermodynamique entre l'anode et la cathode est représentée par l'équation ci-dessous :

$$U_{OC} = E_C - E_A = E^0_{O_2/H_2O} + \frac{RT}{4F} Ln(\frac{P_{O_2} \times a^4_{H^+}}{a^2_{H_2O}}) - (E^0_{H_+/H_2} + \frac{RT}{2F} Ln(\frac{a^2_{H^+}}{P_{H_2}})) \tag{4.1}$$

$E^0_{O_2/H_2O}$, $E^0_{H_+/H_2}$: potentiels standards du coupe redox, en V ;
R : constante des gaz parfaits, $8,314 J.mol^{-1}.k^{-1}$;
T : température, en K ;
F : constante de Faraday, $1F = 96485 C.mol^{-1}$;
P_{O_2},P_{H_2} : pression partielle du dioxygène et du dihydrogène ;
$a^2_{H_2O}$, a_{H^+} : activité chimique de l'eau et du proton.

En supposant que l'eau produite est sous forme liquide ($a_{H_2O} = 1$) et que l'activité du proton est identique de part et d'autre de la membrane (même si nous avons démontré dans le chapitre 2 que ce n'est pas toujours le cas), pour une pression partielle de dioxygène et de dihydrogène égale à une atmosphère, la valeur théorique de la différence de potentiel est égale à $1,23V$ à 25°C en circuit ouvert. La tension de la pile lorsqu'elle produit du courant se calcule en retranchant à la tension à l'équilibre les surtensions anodique et cathodique induites par les pertes liées aux différents phénomènes électrochimiques et physiques.

4.1.1.2 Les spectres d'impédance

La pile à combustible en fonctionnement est un système hors équilibre. Pour étudier son état du fonctionnement, des spectres d'impédance électrochimique sont enregistrés en différents points de fonctionnement, par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Cette méthode permet de décorréler les phénomènes physiques et électrochimiques ayant des constantes de temps différentes. Les mesures d'impédance électrochimique sur la pile nous permettent, d'une part, de suivre la variation de sa résistance ohmique interne qui dépend, entre autre, de la conductivité de la membrane, et d'autre part, de mettre en évidence et d'essayer de quantifier les pertes induites par le transfert de charge et par le transport des réactifs dans les électrodes [105].

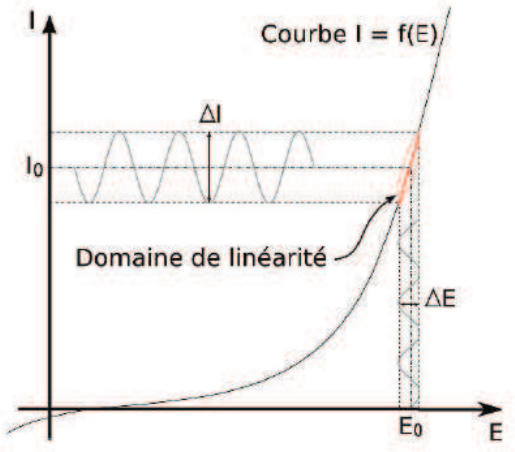


FIGURE 4.2 – Schéma d'un système électrochimique soumis à une perturbation. Figure issue de la référence [105].

La SIE repose sur l'application d'un courant sinusoïdal de perturbation de faible amplitude (ou d'une tension sinusoïdale) superposé au courant nominal (ou tension nominale) et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage de la tension de réponse (le courant de réponse, respectivement). Une représentation est donnée sur la Figure 4.2. L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = |\frac{\Delta E}{\Delta I}| \cdot e^{j\phi(\omega)} = Re(Z(\omega)) + jIm(Z(\omega)) \tag{4.2}$$

Les méthodes d'impédance sont largement utilisées pour suivre l'évolution du comportement de cellules de PEMFC sous différentes conditions de polarisation. Elles permettent également de modéliser la pile par un circuit équivalent. Chacun des composants électriques utilisés représente un phénomène physique particulier. Certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électroniques, comme les capacités liées à la double couche, les résistances liées au transport et au transfert des charges, etc.

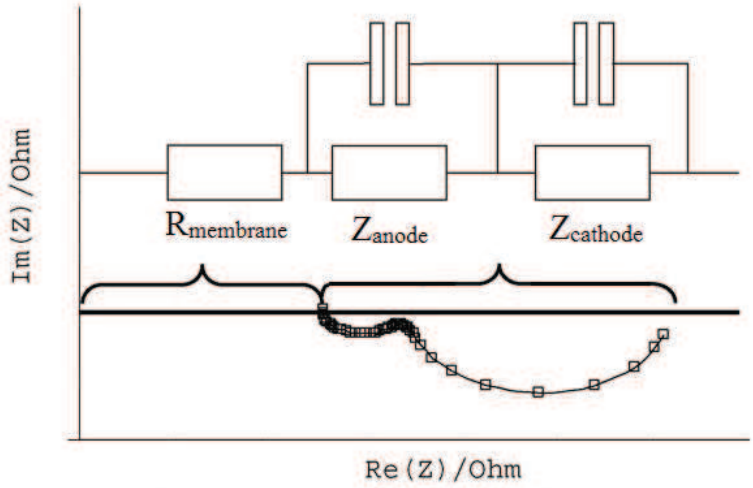


FIGURE 4.3 – Exemple de modélisation d'une cellule de PEMFC par un circuit électrique équivalent et le diagramme Nyquist associé.

La Figure 4.3 représente le diagramme de Nyquist issu de mesures d'impédance, avec son schéma électrique équivalent. Les deux demi-cercles rendent compte des contributions à l'impédance totale de tous les phénomènes se déroulant dans les composants de la pile avec leur fréquence caractéristique, notamment le transfert, le transport de charge et la diffusion des réactifs [10]. Dans cet exemple, en représentant l'interface entre le catalyseur et l'ionomère par une capacité, la pile se compose des deux impédances d'électrodes (une capacité en parallèle avec une résistance) en série avec la résistance ohmique de la membrane. Il faut bien noter que le cas présenté ici n'est qu'un exemple très simple pour décrire une PEMFC, il existe des représentations schématiques électriques beaucoup plus compliqués pour simuler bien mieux les phénomènes mis en jeu au cours du fonctionnement de la pile [10, 33, 144].

4.1.2 Conditions expérimentales

4.1.2.1 Préparation des AME

Les protocoles d'assemblage des membranes bicouches et des AME sont les mêmes que ceux employés pour les mesures du coefficient d'électroosmose (voir le chapitre 3), avec les mêmes membranes (Nafion® NRE212, Aquivion^{TM} E79-05s) et les mêmes électrodes (Jonhson Matthey). La seule différence entre les AME utilisés dans cette partie et ceux utilisés pour les mesures du coefficient d'électroosmose, est la surface active qui est égale à $25cm^2$ dans cette étude.

4.1.2.2 Tests électrochimiques

Les tests sont effectués dans une monocellule constituée, de part et d'autre de l'AME, d'une plaque de serrage en acier inoxydable, plaque isolante en PEEK, d'une plaque collectrice en cuivre doré, de plaques d'alimentation dites mono-polaire en graphite constituées d'un monocanal en serpentin. Les largeurs de la dent et du canal sont respectivement $0,8mm$ et $1,4mm$.

Le contrôle des conditions opératoires est assuré par un banc de test FCT-50S de la société Bio-Logic. Ce banc permet de contrôler à la fois les débits, les pressions et l'humidité (par l'emploi de bulleurs) des gaz réactifs, la séquence du test électrochimique par le contrôle statique et dynamique du courant et de la tension.

Quatre conditions ont été choisies pour le test :

a) à 60°C, la cellule est alimentée par de l'hydrogène et de l'oxygène purs totalement humidifiés (100%HR) avec des stœchiométries de 1,2 et 1,5 respectivement, et une pression de 1,5 bars à l'entrée de la cellule ;

b) à 70°C, la cellule est alimentée par de l'hydrogène et de l'oxygène purs totalement secs (0%HR) avec des stœchiométries de 1,2 et 1,5 respectivement, et une pression de 1,5 bars à l'entrée de la cellule ;

c) à 80°C, la cellule est alimentée par de l'hydrogène et de l'air humidifiés à une humidité relative de 50% avec des stœchiométries de 1,2 et 2 et une pression de 1,6 bars à l'entrée de la cellule ;

d) à 80°C, la cellule est alimentée par de l'hydrogène et de l'air secs avec des stœchiométries de 1,2 et 2, et une pression de 1,6 bars à l'entrée de la cellule.

Il faut noter que le banc de test impose un débit minimal ($50ml.min^{-1}$) pour les gaz de combustible et comburant. Autrement dit, pour chaque condition, il existe des densités de courant au dessous desquelles l'alimentation du gaz est en sur-stœchiométrie, pour le combustible et pour le comburant :

Condition a) et b) : $330mA.cm^{-2}$ pour H_2 et $520mA.cm^{-2}$ pour O_2 ;
Condition c) et d) : $350mA.cm^{-2}$ pour H_2 et $88mA.cm^{-2}$ pour l'air.

A priori, l'hétérogénéité du fonctionnement de la pile augmente de la condition a) vers la condition d), l'objectif est ici d'étudier l'évolution des performances en fonction de cette hétérogénéité du fonctionnement.

Les flux de gaz sont envoyés en contre-flux, dans cette configuration les entrées de la cathode et de l'anode sont situées respectivement en bas et en haut de la cellule. Les lignes de gaz et les raccords sont chauffés à 120°C pour éviter toute condensation d'eau entre les bulleurs et la cellule, la température de rosée des gaz ne dépassant pas 65°C pour toutes les conditions.

La courbe de polarisation est enregistrée de façon dynamique en augmentant le courant, avec une vitesse de balayage de $20mA.cm^{-2}.s^{-1}$, de $0mA.cm^{-2}$ vers une densité de courant maximale choisie en fonction des conditions de test : pour les conditions a) et b) dans lesquelles les performances sont bonnes, la densité de courant maximale est fixée à $1400mA.cm^{-2}$ (on limite ainsi la puissance totale débitée) ; pour les conditions c) et d) qui sont très difficiles pour le fonctionnement de la pile, la densité de courant maximale est choisie de telle façon que la tension ne descende pas au dessous de 0,4 V pour la condition c) et 0,5 V pour la condition d). La raison pour laquelle les deux tensions limites ne sont pas les mêmes pour les conditions c) et d) est que pour la condition d), les performances de la pile chutent tout de suite au dessous de 0,5 V (selon des tests préalables) et cette tension limite peut descendre à 0,4 V pour la condition c). Chaque enregistrement de courbe de polarisation est suivi d'une série de mesures de SIE sur la même gamme de densité de courant, par pas de $100mA.cm^{-2}$ pour les conditions a), b) et c), et de $40mA.cm^{-2}$ pour la condition d)). La gamme fréquentielle est comprise entre $10kHz$ et $0,1Hz$ avec 10 points par décade. La mesure de SIE est réalisée après une période de stabilisation de 10 minutes en chaque point de fonctionnement. Pour chaque fréquence, les valeurs sont moyennées sur 4 périodes après 4 périodes de stabilisation.

Pour dissocier les différents phénomènes électrochimiques, les résistances ohmiques sont attribuées à la valeur de la partie réelle de l'impédance à haute fréquence pour laquelle la partie imaginaire est nulle et, les valeurs de résistances de polarisation hors résistance ohmique sont obtenues en soustrayant à la résistance de polarisation totale (la partie réelle de l'impédance à faible fréquence pour laquelle la partie imaginaire est nulle) la résistance ohmique.

Pour la membrane bicouche hétérogène, la cellule a été retournée entre chaque série de tests afin de changer l'orientation de la membrane par rapport au sens des réactions électrochimiques. Pour les bicouches homogènes, la cellule a également été testée à deux reprises dans chaque sens pour vérifier la reproductibilité des résultats et s'assurer que les différences de performances enregistrées entre les deux sens de fonctionnement avec les membranes bicouches hétérogènes peuvent bien être attribuées à l'orientation de la membrane et non à d'autres causes.

4.1.3 Résultats expérimentaux

Pour que la comparaison des performances des membranes bicouches ait un sens, il faut que les autres composants et leur réponse électrochimique soient identiques de part et d'autre de la membrane, c'est-à-dire qu'aucune différence en performance électrochimique ne doit être due à une asymétrie des composants ou de leur réponse électrochimique à l'extérieur de la membrane. Ce doit surtout être le cas pour les électrodes (composition, structure, chargement en platine, épaisseur). Bien que les électrodes utilisées proviennent toutes du même lot de fabrication, une vérification est toujours nécessaire après l'assemblage de l'AME. Le moyen le plus facile de vérifier l'homogénéité et la reproductibilité des composants de la pile en dehors de la membrane est de tester deux fois l'AME assemblé avec une membrane bicouche homogène en intervertissant les connexions électriques et fluidiques des deux compartiments de la cellule. C'est également un moyen de s'assurer de la fiabilité de la membrane bicouche. Ainsi, avant de comparer les différentes membranes bicouches entre elles, une vérification de la reproductibilité des composants a été effectuée en testant les AME avec des membranes bicouches homogènes dans les deux sens de fonctionnement (Nafion® NRE212/NRE212 et Aquivion^{TM} E79-05s/E79-05s) (Figure 4.4).

Ces essais montrent bien que les performances de l'AME ne dépendent pas de son sens par rapport aux réactions électrochimiques et que les composants de la cellule autres que la membrane offrent des performances reproductibles dans les conditions a) et b). Il est donc possible de comparer en toute rigueur

les performances des différentes membranes bicouches et les performances de la membrane bicouche hétérogène selon son sens d'utilisation.

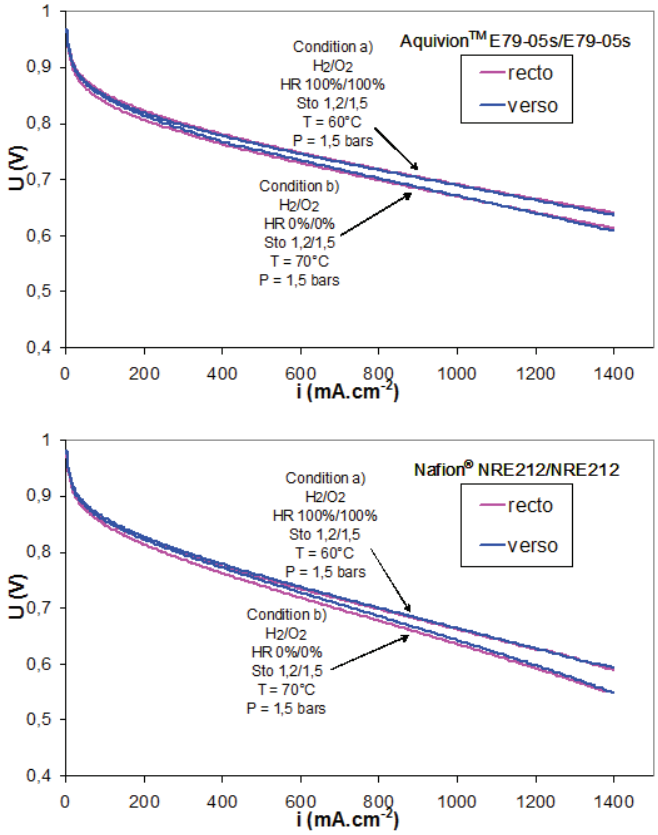


FIGURE 4.4 – Comparaison des courbes de polarisation obtenues avec les membranes bicouches homogènes dans les deux sens de l'AME par rapport aux réactions électrochimiques, pour les conditions a) et b). Les deux sens sont respectivement notés recto et verso.

Les comparaisons des courbes de polarisation des membranes bicouches sont ensuite effectuées et présentées sur la Figure 4.5. Pour chaque condition, il semble qu'il existe deux régimes : au-dessus de $500mA.cm^{-2}$ environ, les meilleures performances sont observées dans l'Aquivion^{TM} E79-05s/E79-05s, les performances les moins bonnes dans le Nafion® NRE212/NRE212. Les performances de la membrane bicouche hétérogène sont les meilleures lorsque l'Aquivion^{TM} E79-05s se trouve à l'anode et elles sont comprises entre celles des deux membranes bicouches homogènes. Au-dessous de $500mA.cm^{-2}$, la tendance remarquable est la suivante : les performances de la membrane Nafion® NRE212/NRE212 sont alors les meilleures.

L'analyse des SIE (un exemple des attributions de résistances à partir d'un spectre Nyquist est reporté dans l'annexe 9) montre que les différences de performances proviennent essentiellement de la résistance ohmique dont la majeure contribution est due à la membrane (Figure 4.6). Pour interpréter les écarts de résistance ohmique, nous pouvons d'abord considérer les conductivités des deux ionomères. Il a été montré dans des études antérieures ainsi que dans le chapitre 2 de ce travail que, pour une activité de l'eau et une température données, l'ionomère Aquivion^{TM} E79-05s présente une conductivité protonique plus élevée que celle du Nafion® NRE212. Pour la condition a) la membrane est très probablement saturée en eau sous un flux de gaz à 100%HR et la répartition de cette eau est certainement homogène. Ceci permet d'expliquer la différence de résistance ohmique entre l'Aquivion^{TM} E79-05s/E79-05s et le Nafion® NRE212/NRE212. Il convient de noter que les écarts de résistivités ohmiques sont faibles car les membranes sont bien hydratées. Pour la condition b), il devient plus compliqué à justifier. Les écarts de résistivités ohmiques sont toujours faibles, il parait néanmoins que les écarts de performances (Figure 4.5) sont plus grands dans la condition b) que dans la condition a). Comme la condition d'hydratation est plus hétérogène dans la condition b) (HR0% aux entrées) que la condition a) (HR100% aux entrées), l'augmentation des écarts de performances peut être lié à un fonctionnement plus hétérogène, et conforte l'hypothèse d'un effet de la répartition de l'eau. Dans ce cas là, les meilleures performances de la bicouche Aquivion^{TM} E79-05s/E79-05s sont à la fois dues à la résistance ohmique plus faible et à une hydratation moyenne plus élevée avec l'Aquivion^{TM} du fait de ses propriétés de transport de l'eau. Cet argument doit aussi être appliqué pour interpréter les différentes résistances ohmiques dans les deux orientations de la même bicouche hétérogène. Dans ce cas là, il faut tenir compte des propriétés du transport d'eau et la

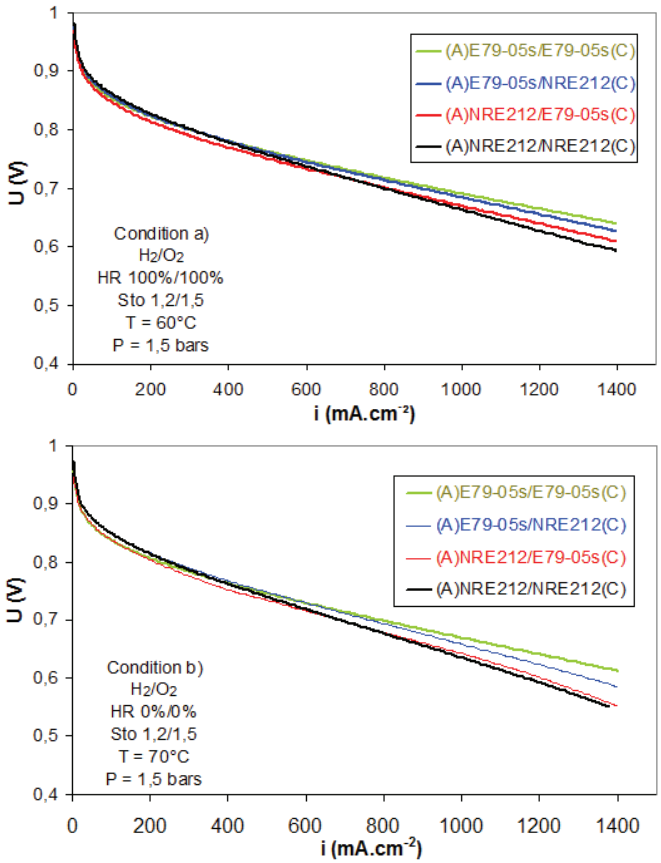


FIGURE 4.5 – Comparaison des courbes de polarisation obtenues avec les membranes bicouches pour les conditions a) et b). Les notations (A) et (C) symbolisent respectivement le côté anode et le côté cathode.

répartition d'eau pour chaque membrane.

En comparant ces résultats à ceux des profils de concentration d'eau hors-fonctionnement décrits dans le chapitre 3, il s'avère qu'il existe une cohérence entre les propriétés de transport et les performances en pile des membranes bicouches. La bicouche Aquivion^{TM} E79-05s/E79-05s est celle qui fonctionne le mieux en pile. Elle présente à la fois la conductivité la plus élevée, le coefficient de rétrodiffusion le plus important et le coefficient d'électroosmose le plus faible pour une température et une humidité données. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1, très schématiquement, la rétrodiffusion et l'électroosmose conduisent respectivement à l'hydratation et à l'assèchement de la membrane pendant le fonctionnement de la pile. Par conséquent, la bicouche Aquivion^{TM} E79-05s/E79-05s permet une meilleure hydratation et une répartition d'eau plus homogène. Dans les cas des bicouches contenant au moins une couche de Nafion® NRE212, bien que le coefficient d'électroosmose soit le même, le flux de rétrodiffusion est différent suivant le type d'ionomère qui lui est associé et le sens de fonctionnement de la bicouche. Plus le flux de diffusion est important, pour un même gradient hors fonctionnement, meilleures sont les performances. Il y a donc un accord qualitatif entre les propriétés du transport d'eau des ionomères, l'homogénéité de la répartition de l'eau et les performances en pile.

Concernant les conditions c) et d) nous avons malheureusement constaté un manque de reproductibilité dans les performances suivant le sens de fonctionnement de l'AME, et ce même avec la bicouche homogène, que ce soit avec le Nafion® ou avec l'Aquivion^{TM} (un exemple pour la bicouche homogène Nafion® NRE212/NRE212 est donné sur la Figure 4.7). Que ce soit avec l'Aquivion^{TM} E79-05s/E79-05s ou le Nafion® NRE212/NRE212, les performances ne sont pas les mêmes en changeant le sens de fonctionnement de la pile. Ceci peut être attribué à la conjonction de deux phénomènes. D'une part, il est possible qu'il y ait une diminution de la capacité de l'anode à évacuer l'eau, voire la présence d'eau liquide en excès dans cette électrode suite à son utilisation dans le premier sens de fonctionnement. Ce phénomène n'induit pas de chutes de performances significatives du fait de l'homogénéité de fonctionnement, du fort coefficient de diffusion de l'hydrogène et de sa cinétique d'oxydation très rapide qui ne nécessite pas une quantité de platine importante. Puis, lorsque la cellule est tournée dans le deuxième sens de fonctionnement, l'électrode devenue plus hydrophile et/ou saturée en eau, induit de faibles performances lorsqu'elle est utilisée en cathode en raison de l'utilisation d'Air. L'utilisation de ce gaz induit des surtensions de polarisation plus importantes et donc des performances plus faibles qu'avec de l'oxygène et plus sensibles à la présence d'eau liquide dans les électrodes du fait de la faible pression partielle de réactif. Pour

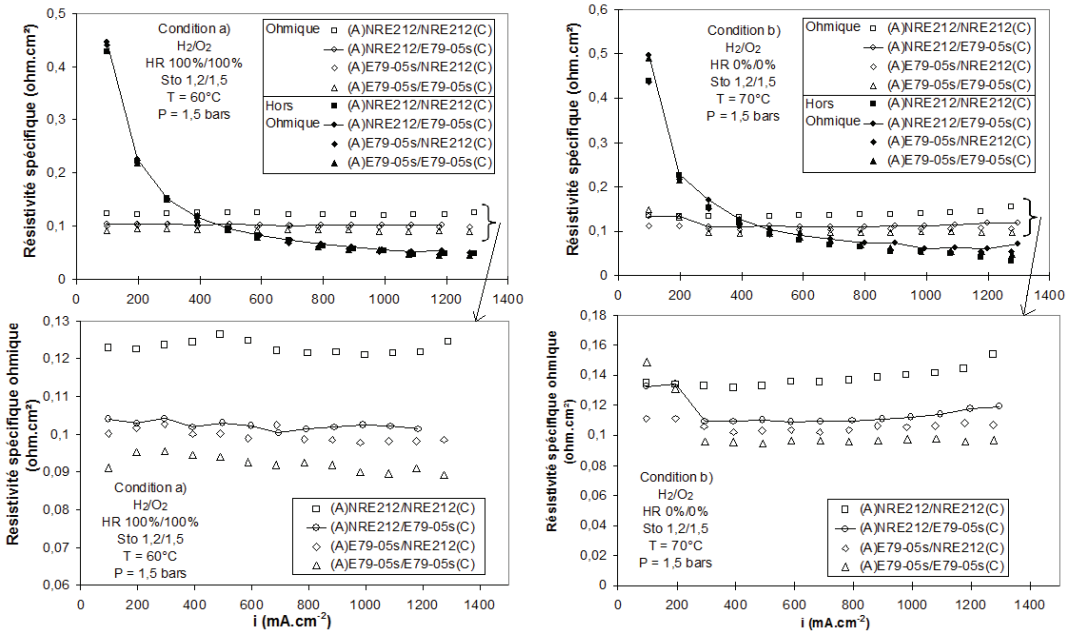


FIGURE 4.6 – Comparaison de la résistance ohmique et des résistances de polarisation hors ohmique obtenues avec les membranes bicouches pour les conditions a) et b). Les notations (A) et (C) symbolisent respectivement le côté anode et le côté cathode.

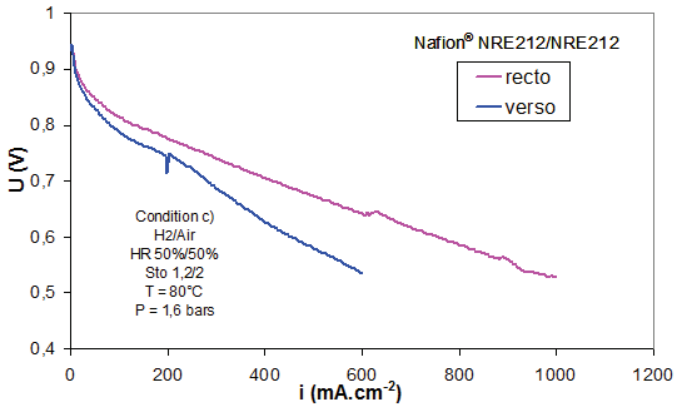


FIGURE 4.7 – Comparaisons des courbes de polarisation obtenues avec les membranes bicouches Nafion® NRE212/NRE212 dans les deux sens de l'AME par rapport aux réactions électrochimiques, pour les conditions c). Les deux sens sont respectivement notés recto et verso.

bien faire, il aurait été nécessaire de faire deux AME avec une membrane bicouche hétérogène et de tester le premier dans un sens et le second dans l'autre sens. Ceci n'a pas été fait faute de temps. Ainsi, l'hypothèse de la symétrie du système hors membrane ne tient plus. Il devient donc difficile d'affirmer avec certitude que l'écart de performance entre les deux sens d'utilisation de la membrane bicouche hétérogène est significatif malgré que cet écart ait été reproduit en tournant deux fois le sens de la membrane par rapport au sens des réactions électrochimiques. Malgré ce manque de reproductibilité des électrodes, nous avons quand même comparé les performances obtenues avec les membranes bicouches. En raison de l'instabilité des courbes de polarisation enregistrées en dynamique, seules les mesures de la réponse tension-courant obtenues en régime stationnaire pendant l'enregistrement des SIE sont montrées (un exemple est reporté sur la Figure 4.8).

Pour la condition c), la tendance est différente par rapport à celles mises en évidence dans les conditions a) et b) (Figure 4.9) : le Nafion® NRE212/NRE212 présente de meilleures performances que celles obtenues avec la membrane bicouche hétérogène quel que soit son orientation. Pour la condition d), la tendance est identique à celle mise en évidence dans la condition c) mais avec un écart réduit. On constate de meilleures performances avec la membrane bicouche hétérogène lorsque l'Aquivion^{TM} est du coté de la cathode, comme pour les conditions a) et b). Ce résultat nous semble être significatif dans la mesure où le même constat est observé, quelle que soit les conditions.

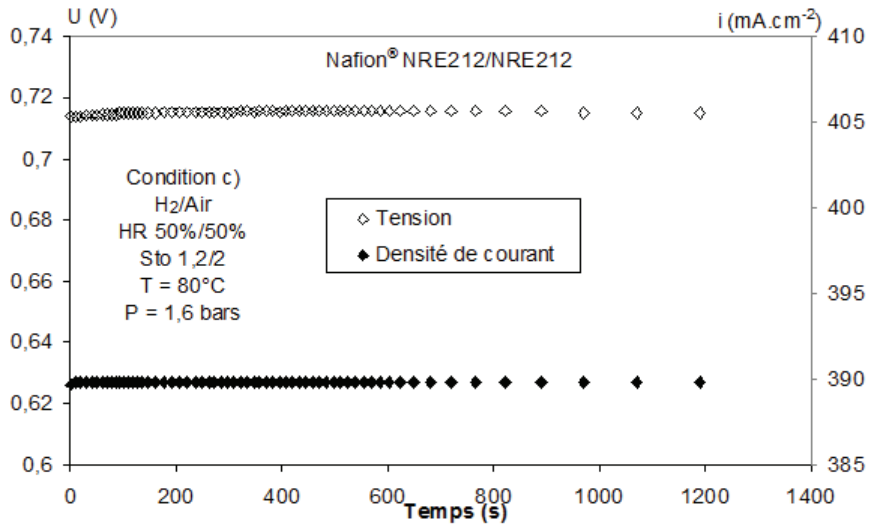


FIGURE 4.8 – Exemple des évolutions de la densité de courant et de la tension en fonction du temps, pendant l'enregistrement d'un SIE, avec la membrane bicouche Nafion® NRE212/NRE212, pour les conditions c).

4.1.4 Conclusion

Nous avons pu comparer les performances des membranes bicouches homogènes et hétérogènes dans différentes conditions de test. Selon les résultats antérieurs disponibles dans la littérature [4, 73, 121, 196] et qui montrent de meilleures performances en pile ou de meilleures conductivités dans une monocouche d'Aquivion^{TM} (ou le même matériau sous d'autres noms commerciaux, comme Dow®) que dans une monocouche de Nafion®, il n'est pas surprenant d'observer de meilleures performances avec la membrane bicouche Aquivion^{TM} E79-05s/E79-05s qu'avec la membrane bicouche Nafion® NRE212/NRE212. De plus, les performances de la membrane bicouche hétérogène diffèrent selon l'orientation de celle-ci par rapport aux réactions électrochimiques. Lorsqu'on compare les performances des membranes bicouches homogènes entre elles ou celles des membranes bicouches hétérogènes dans les deux sens, les tendances observées sont cohérentes avec les propriétés de transport d'eau. Toutefois, des mesures de répartition *in-situ* de l'eau dans le plan et dans l'épaisseur, dans le cas de l'utilisation de la membrane bicouche hétérogène, semblent être nécessaires pour compléter la compréhension globale et expliquer les différences de performances mises en évidences. Ainsi, dans la partie suivante, des mesures de profils de concentration d'eau *in-situ* par la spectroscopie Raman Confocal ont été réalisées dans la membrane bicouche hétérogène au cours du fonctionnement de la pile.

4.2 La répartition *in-situ* de l'eau dans la membrane bicouche hétérogène

4.2.1 État de l'art de la mesure de la répartition de l'eau *in-situ* et *operando*

Comme nous l'évoquions dans le chapitre 1, la distribution de l'eau dans les PEMFC a été étudiée auparavant par différentes techniques. Toutefois, des obstacles subsistent pour la détermination des profils de concentration en eau dans l'épaisseur de la membrane en raison des contraintes imposées par les différentes techniques et dans le cas particulier de conditions de fonctionnement représentatives pour la pile.

Les techniques par la radiographie de neutrons [11, 14, 15, 71, 85, 97, 100, 107, 114, 156, 165, 181, 186, 238], imagerie RMN [52, 109, 210, 211] permettent de mesurer la répartition de l'eau dans le plan ou dans l'épaisseur de la cellule. Néanmoins, ces techniques sont très limitées du point de vue de la résolution spatiale (20 - 50μm). Les analyses dans l'épaisseur deviennent alors très difficiles à partir de cette technique pour des membranes fines.

Avec la diffraction des rayons X [2], la résolution spatiale a pu être réduite à quelques μm. Mais son utilisation nécessite des énergies d'irradiation très élevées qui peuvent seulement être obtenues avec les grands instruments de type synchrotron. L'expérience n'a semble-t-il pas été reproduite très certainement à cause de la difficulté de mise en œuvre de la technique.

Des études ont été menées pour déterminer la répartition d'eau dans la PEMFC en utilisant les techniques de la diffusion des rayonnements (neutrons, rayons X) aux petits angles (SANS, SAXS) [68, 149, 150, 152, 226].

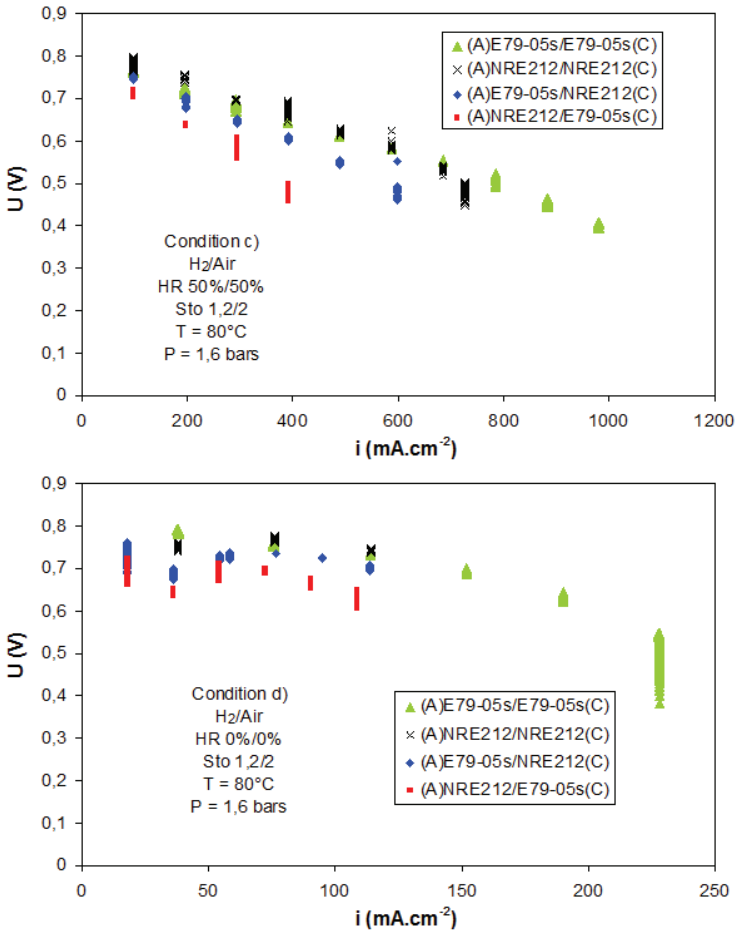


FIGURE 4.9 – Comparaison des courbes tension-courant en régime stationnaire obtenues avec des membranes bicouches pour les conditions c) et d). Les notations (A) et (C) symbolisent respectivement côté anode et côté cathode.

Cependant, ces techniques fournissent toutes des données indirectes car elles supposent, au préalable, la connaissance du lien structure/quantité d'eau dans les membranes. En effet, pour extraire les profils de concentration en eau dans l'épaisseur à partir d'un spectre de diffusion de neutrons ou de rayons X, la membrane est supposée être formée d'un empilement de couches à teneur en eau bien définie. Le spectre global est alors une combinaison linéaire des spectres de référence obtenus à teneur en eau fixe. L'épaisseur de chaque couche est le paramètre ajustable.

Très récemment, la micro spectroscopie Raman confocal a été utilisée [31, 138, 183, 184, 199] pour déterminer *in situ* des profils de concentration de solvants (eau ou méthanol) à l'échelle micrométrique, comme nous le décrivons dans le chapitre 3. Ces premières études expérimentales ont été réalisées dans des systèmes modèles, les conditions de fonctionnement sont alors très éloignées des conditions réelles d'utilisation d'une PEMFC. Ce n'est qu'à partir de 2011 que les premières mesures [80, 96, 137] de profils d'eau dans l'épaisseur d'une membrane au cours du fonctionnement réel de la pile ont été reportées dans la littérature. L'utilisation de la spectroscopie Raman pour la détermination des profils d'eau présente plusieurs avantages. D'une part, elle permet une analyse avec une excellente résolution spatiale (de l'ordre de quelques μm^3) et temporelle (de l'ordre de quelques dizaines de secondes). D'autre part, cette méthode permet d'obtenir dans une seule série d'acquisitions (cartographie) des informations à la fois quantitatives (profils de concentration) et qualitatives (nature et force des interactions responsables des processus d'absorption/désorption). Enfin, à la différence des techniques SANS/SAXS, la détermination de la quantité d'eau adsorbée par unité volumique d'échantillon est « directe » par l'intégration du signal spectral caractéristique de l'espèce étudiée (voir le chapitre 3).

Cette partie du manuscrit est consacrée aux mesures des profils de concentration d'eau dans la membrane bicouche hétérogène dans une monocellule PEMFC fonctionnelle par analyse Raman *in-situ* et *operando* pour différentes conditions opératoires. Les résultats sont comparés à ceux obtenus en utilisant un modèle permettant de simuler le fonctionnement d'une PEMFC. Seule cette comparaison permet de relier les profils de concentration d'eau observés localement avec les bilans d'eau et le comportement électrochimique global de la pile.

4.2.2 Configuration expérimentale

Une monocellule PEMFC a été spécialement conçue pour pouvoir effectuer des mesures *in-situ* par microscopie Raman confocale (Figure 4.10). La surface active dans cette cellule est égale à $9cm^2$. Elle est perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau laser. La cellule est constituée de deux plaques mono-polaires en inox doré d'épaisseur $20mm$. Dans chacune de ces plaques est usiné un monocanal en serpentin. Ces deux plaques servent à la fois à la collecte du courant électrique, au serrage mécanique de la cellule et à la distribution des gaz. La profondeur du canal est de 0,5 et $1,5mm$ pour la cathode (côté supérieur) et l'anode (côté inférieur), respectivement. Les largeurs de la dent et du canal sont toutes deux égales à $1,5mm$ pour les deux plaques.

La spectroscopie Raman est une méthode optique utilisant, en général, des rayonnements dans le visible ; l'excitation et la collection de la diffusion inélastique supposent donc, que sur tout le trajet optique, les éléments rencontrés soient transparents aux longueurs d'onde utiles (dans notre montage : $650 \leq \lambda \leq 900nm$). Par conséquent, un passage optique doit être aménagé au travers de la cellule. Ce passage optique doit être réalisé de façon à perturber le moins possible le comportement électrochimique local et sa taille doit donc être la plus petite possible. Le faisceau diffusé est collecté à 180° par rapport au faisceau incident, donc seule la plaque supérieure a été percée de façon à obtenir un évidement cylindrique de diamètre de $1,2mm$ centré au milieu d'une dent. Ce trou est ensuite élargi vers l'extérieur de la plaque pour dégager la place suffisante nécessaire à un positionnement correct de l'objectif par rapport à la membrane (Figure 4.10 a). Un joint compressible est placé entre l'objectif et la plaque supérieure pour assurer l'étanchéité du système pendant le déplacement de la cellule par rapport au point de focalisation du Laser (balayage dans l'épaisseur ou cartographie en z). De plus, un orifice de quelques centaines de μm est réalisé au travers de la couche de diffusion des gaz et des électrodes de part et d'autre de la membrane [96].

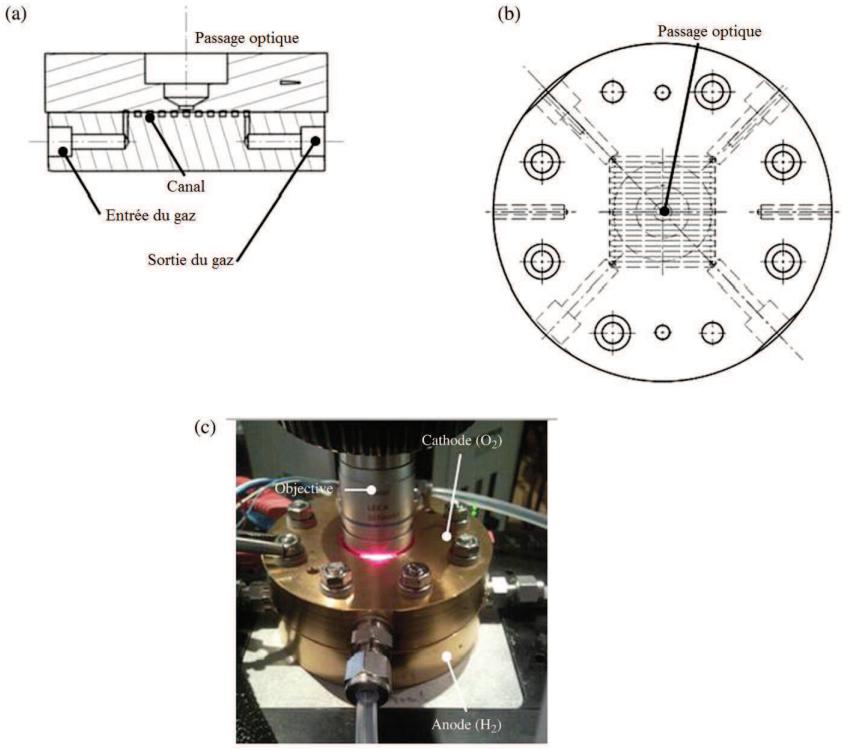


FIGURE 4.10 – Cellule PEMFC conçue pour les mesures *in-situ* et *operando* par microscopie Raman confocale des profils de concentration d'eau dans l'épaisseur de la membrane : a) Coupe schématique de profil ; b) Vue du dessus ; c) Montage expérimental [96].

L'AME testé est constitué d'une membrane bicouche hétérogène Nafion® NRE212/Aquivion^{TM} E79-05s et deux électrodes Johnson Matthey. Néanmoins, le protocole d'assemblage de l'AME n'est pas strictement identique à celui employé précédemment. Les deux électrodes (couche active sur couche de diffusion) sont tout d'abord collés sur les plaques mono-polaires avec la couche de diffusion contre les canaux serpentins. Les deux plaques sont ensuite assemblées sans la membrane et un trou de $400\mu m$ est percé au travers des deux électrodes. On définit ainsi le passage optique dans les électrodes. La cellule est ensuite ouverte pour y insérer la membrane. L'ensemble de la cellule est enfin placé au four à 135°C pour assembler l'AME. Les plaques cathodique et anodique sont différentes (passage optique uniquement dans la cathode), deux AME identiques sont montés successivement dans la monocellule pour étudier les profils

en fonction de l'orientation de la membrane bicouche hétérogène : Anode - Nafion® NRE212/Aquivion^{TM} E79-05s - Cathode et Anode - AquivionTM E79-05s/Nafion® NRE212 - Cathode, respectivement.

Il faut noter que dans les conditions expérimentales utilisées dans cette partie du travail l'ablation des électrodes sur le passage optique est supposée avoir un effet négligeable sur le fonctionnement global de la pile et sur la répartition d'eau locale. Cette hypothèse n'est pas excessive ou très ambitieuse. Pour le montrer, il faut avoir en tête que la quantité d'eau locale dans la membrane est conditionnée par l'humidité des gaz anodique et cathodique en amont, la densité de courant produite localement et la répartition d'eau anode/cathode locale conditionnée par les propriétés de transport locales de la membrane. D'une part, le coefficient de diffusion de l'eau en phase vapeur au travers de l'électrode est au moins d'un ordre de grandeur supérieur à celui de l'eau dans la membrane. Ainsi, si l'on ne considère pas la production de courant et les phénomènes aux interfaces, les électrodes n'ont pas d'impact significatif sur la répartition de l'eau anode/cathode. D'autre part, la quantité d'eau produite localement sur cette zone de $400\mu m$ de diamètre est égale approximativement à $10^{-9} mol.s^{-1}$ pour une densité de courant égale à $222 mA.cm^{-2}$ (densité de courant supposée homogène) et elle est nettement inférieure à celle apportée par le gaz hydraté $\sim 10^{-5} mol.s^{-1}$ pour la même densité de courant et pour les mêmes stœchiométries et HR. Ainsi, nous considérons que le transport de l'eau dans les couches actives et les potentielles limitations aux interfaces ont un impact négligeable sur la quantité d'eau dans la membrane. Même si cela s'avérait faux, la détermination de la quantité d'eau dans la membrane constituerait une information précise et fiable du gradient d'humidité relative locale anode/cathode.

Les spectres Raman sont obtenus par l'excitation de l'échantillon à l'aide d'un laser Ar/Kr accordé sur la longueur d'onde $647,1 nm$. La puissance de sortie du laser est de $100 mW$ (environ $40 mW$ à la surface de l'échantillon). L'objectif est un $50\times$ Leica objective (HCX PL Fluotar L50X/0.55, distance de travail $8 mm$). La température de l'objectif a été fixée à 38°C à l'aide d'un patch chauffant pour éviter la condensation sur la lentille de l'eau présente dans la pile. Typiquement, une série d'environ 200 spectres Raman est enregistrée pendant une cartographie, au travers de l'ensemble canal supérieur cathodique/membrane/canal inférieur anodique avec un pas de $1\mu m$ selon l'axe z. Une fois l'état stationnaire électrochimique atteint (paramètres de fonctionnement de la pile et performances stabilisés), la cartographie est répété 12 fois et la moyenne est réalisée pour le traitement mathématique final afin d'augmenter la statistique. La durée totale de l'enregistrement est d'environ 40 min pour une condition donnée.

Le contrôle des paramètres de fonctionnement de la cellule (débit, pression, humidité du gaz, température de cellule) est assuré par un banc développé à l'IEM (Institut Européen des Membranes). Les gaz sont hydratés en passant par des bulleurs. L'humidité du gaz est contrôlée en ajustant la température du bulleur par rapport à la température de la cellule mesurée sur une des plaques mono-polaires. Les contrôles du courant, de la tension et des caractérisations électrochimiques sont réalisés à l'aide d'un potentiostat/galvanostat/impédancemètre VSP (couplé à un booster VMP 2B) de marque Bio-Logic.

Une seule condition de température a été choisie pour le test de la bicouche hétérogène : 28°C (température enregistrée à courant nul). La cellule est alimentée par de l'hydrogène et de l'oxygène purs avec des stœchiométries de 15/60, humidifiés à 50% d'humidité relative et sous la pression atmosphérique. Pour chaque orientation de la membrane par rapport aux électrodes, la cellule a été testée en co-flux et en contre-flux. Pour chaque configuration, les mesures ont été effectuées à quatre densités de courant (111, 222, 333 et $444 mA.cm^{-2}$). À courant nul les débits correspondent à ceux utilisés pour une densité de courant de $111 mA.cm^{-2}$.

La température de fonctionnement doit rester à une valeur relativement faible (inférieure à 40°C) pour préserver l'intégrité de l'objectif. Donc, la pile fonctionne à la température ambiante (28°C). A cette température de fonctionnement, le point de rosée de l'eau est bas et de faibles quantités d'eau peuvent déjà se condenser. Pour éviter cette condensation, plus particulièrement près de l'objectif, il faut donc éliminer l'eau produite par la pile en augmentant la stœchiométrie vers de grandes valeurs (15/60).

Les mesures de pression en entrée et en sortie, nous ont permis de vérifier qu'il existe des pertes de charges différentes pour l'anode et la cathode. La différence de perte de charge entre l'anode et la cathode est due aux différences de profondeur du canal, de débit et de type de gaz. L'effet de la perte de charge sera discuté dans la partie des résultats.

Afin de mesurer les profils à l'état stationnaire, les enregistrements Raman ne débutent qu'à partir du moment où la résistance ohmique mesurée par la SIE n'évolue plus en fonction du temps.

4.2.3 Introduction du modèle pour la simulation du fonctionnement de pile

Le modèle utilisé a été développé au CEA-LITEN pour simuler les réponses électrochimiques courant-tension en régimes stationnaires ou transitoires d'une mono-cellule PEMFC. A partir des conditions de fonctionnement (courant, température, rapport à la stœchiométrie et composition des gaz), le modèle permet de calculer la réponse en tension de la cellule. Il a pour objectif d'analyser les résultats expérimentaux en reliant le comportement global d'une cellule aux paramètres locaux internes de fonctionnement

(concentration au niveau de la couche active, état d'hydratation de la membrane, répartition de la densité de courant). Une description plus détaillée de ce modèle a été publiée dans la littérature [187]. Nous rappelons brièvement dans cette partie introductive la structure et la physique du modèle, sans préciser les équations utilisées.

Le modèle est représenté par un système maillé selon la direction de parcours des gaz. Le schéma est identique à celui présenté dans le chapitre 2 (Figure 2.17). Pour chaque maille, on distingue les différentes couches qui composent le cœur de pile (canaux, électrodes, membrane). Les conditions locales (pression, température, concentration des différentes espèces) sont évaluées dans chaque maille en réalisant le bilan de masse et d'énergie. Les échanges entre les mailles sont calculés pour chaque composant selon les phénomènes spécifiques au milieu : perte de charge dans les canaux distributeurs de gaz, diffusion des gaz et transport de l'eau dans les électrodes, transport de l'eau et perte ohmique dans la membrane, et bien entendu, les réactions électrochimiques au niveau des électrodes.

La distribution des gaz par les plaques mono-polaires est représentée par un écoulement longitudinal de l'entrée vers la sortie de chaque compartiment. Le bilan massique et thermique de chaque maille tient compte des débits de gaz entrant/sortant, de la consommation de d'hydrogène ou d'oxygène, de la production d'eau et de chaleur, de la condensation et de l'évaporation de l'eau, et de l'échange de chaleur avec les plaques mono-polaires et les canaux. La perte de charge entre 2 mailles est estimée à partir d'un coefficient de débit pour le liquide et pour le gaz.

Dans les électrodes, le bilan massique et thermique est effectué de la même façon. Les échanges de gaz entre les canaux et les électrodes sont décrits par les équations diffusion de Stefan-Maxwell. Le transport d'eau liquide est supposé obéir à une loi de Darcy dont le moteur est la pression capillaire dans l'électrode. Enfin l'échange de chaleur entre le cœur de pile et la plaque est pris en compte par la loi de Fourier.

Un bilan d'eau est également réalisé au niveau de la membrane. La teneur en eau λ ou la fraction volumique d'eau de chaque côté de la membrane est estimé, en fonction de l'hydratation locale de chaque électrode, à partir de la courbe de sorption et de l'activité de l'eau locale. Un flux de diffusion est généré par l'écart de concentration en eau entre les deux côtés de la membrane. Le flux d'électroosmose et la conductivité protonique sont également calculés à partir de corrélations expérimentales couramment utilisées dans la littérature [195, 234].

Enfin, la réponse électrochimique est calculée sur chaque maille. La tension de cellule est évaluée aussi dans chaque maille en écrivant la relation suivante :

$$U = U_{OC} + \eta_{act} - R_m I \tag{4.3}$$

Le premier terme U_{OC} est la différence de potentiel thermodynamique introduite au début de ce chapitre. Le deuxième terme η_{act} est la surtension d'activation qui dépend de la température, de la densité de courant, de la pression partielle des réactifs et des produits et des caractéristiques des composants du système (chargement en platine des électrodes par exemple). Le troisième terme correspond à la chute ohmique dans la membrane qui est fonction de son état d'hydratation. Le modèle numérique est construit de façon à équilibrer les densités de courant I dans chaque maille pour que toutes les mailles se trouvent à la même tension.

Ce modèle permet d'étudier séparément l'impact des propriétés de transport de chaque composant sur la réponse globale de la cellule. Dans notre cas, nous nous intéressons plus particulièrement à l'état d'hydratation locale de la membrane et à son estimation en fonction de différentes conditions de fonctionnement, ainsi que l'impact de cet état d'hydratation sur la répartition de la densité de courant et sur les performances de la pile. Nous confronterons donc les résultats expérimentaux à ceux issus de la modélisation.

4.2.4 Résultats

Dans cette partie, nous allons analyser les résultats d'une façon progressive : nous allons commencer par étudier d'une manière générale les effets des conditions opératoires (alimentation en co ou contre-flux, différentes densités du courant), en fixant l'orientation de la membrane bicouche hétérogène par rapport au sens du flux de protons. Après avoir compris les effets des conditions opératoires, nous comparerons l'effet de l'orientation de la bicouche hétérogène par rapport au sens du flux de protons.

4.2.4.1 Effet des conditions opératoires

Pour l'orientation Anode - Aquivion^{TM} E79-05s/Nafion® NRE212 - Cathode, les performances et les résistances ohmiques en co et contre-flux sont comparées sur la Figure 4.11. Il apparait que la pile fonctionne mieux en contre-flux avec des résistances ohmiques plus faibles. Pour une densité de courant donnée, la configuration contre-flux permet généralement d'homogénéiser l'hydratation de la membrane (et donc la répartition de densité de courant), dans le plan de la cellule par rapport à une configuration en

co-flux. En effet, la densité de courant maximale est atteinte au milieu du plan de l'électrode en contre-flux alors que cette densité atteint son maximum vers la sortie de la cellule en co-flux. Selon le modèle, cette distribution de la densité de courant est déterminée par l'état d'hydratation de la membrane : pour une condition opératoire fixe, l'état d'hydratation ainsi que la conductivité protonique de la membrane est plus élevé au milieu du plan en contre-flux, et ce maximum est atteint vers la sortie de la cellule en co-flux. Par conséquent, l'homogénéisation de la répartition de densité de courant explique les meilleures performances observées en contre-flux. Cette meilleure répartition d'eau dans la pile implique que la résistance ohmique de la membrane est plus faible en contre-flux qu'en co-flux.

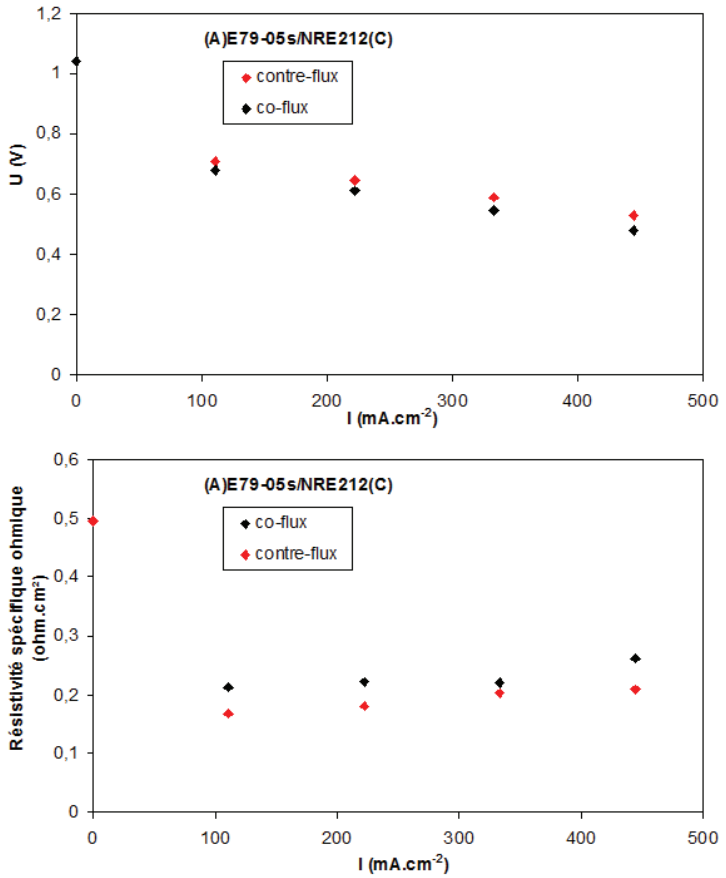


FIGURE 4.11 – Comparaison des performances et des résistances ohmiques obtenues en co et contre-flux dans l'orientation Anode - Aquivion^{TM} E79-05s/Nafion® NRE212 - Cathode, à HR $\sim$ 50%, i = 0, 111, 222, 333 et 444$mA.cm^{-2}$.

Les profils obtenus en co-flux et en contre-flux, sont comparés à courant nul sur la Figure 4.12 pour la même orientation. Il est clair et normal que les profils ne présentent aucune différence dans la mesure où tout le système est hydraté de façon homogène à la même humidité relative, et ce quelle que soit la configuration (co ou contre-flux). Ceci montre la fiabilité de la technique et la reproductibilité de la mesure de la quantité d'eau dans la membrane dans les deux montages. On voit aussi que la fraction volumique d'eau est supérieure dans l'Aquivion^{TM} que dans le Nafion®.

Les profils de concentration d'eau enregistrés à différentes densités de courant sont ensuite comparés (Figure 4.13). Deux points sont remarquables :

1) L'évolution des profils avec la densité de courant est beaucoup plus marquée en contre-flux qu'en co-flux ;

2) La teneur en eau moyenne dans la membrane augmente d'abord entre 0 et 111$mA.cm^{-2}$, puis diminue lorsque la densité de courant augmente au-delà de cette valeur.

La première observation peut être expliquée simplement. En configuration contre-flux la zone d'analyse traversée par le passage optique se trouve au centre de la surface active dans laquelle se concentrent les réactions électrochimiques (ainsi que la production de l'eau). Par contre, en configuration co-flux, la production d'eau se concentre vers la sortie du système. Par conséquent, l'évolution de la quantité d'eau dans la membrane au centre de la cellule est plus sensible à la variation de densité de courant en contre-flux qu'en co-flux. De plus, pour une densité de courant donnée, la teneur en eau locale sur la zone d'analyse est plus élevée en contre-flux qu'en co-flux (Figure 4.14). Ces comportements sont observés au niveau local, mais les résistances ohmiques déterminées par SIE, ont montré la même tendance : la résistance ohmique est plus faible en contre-flux qu'en co-flux (Figure 4.11).

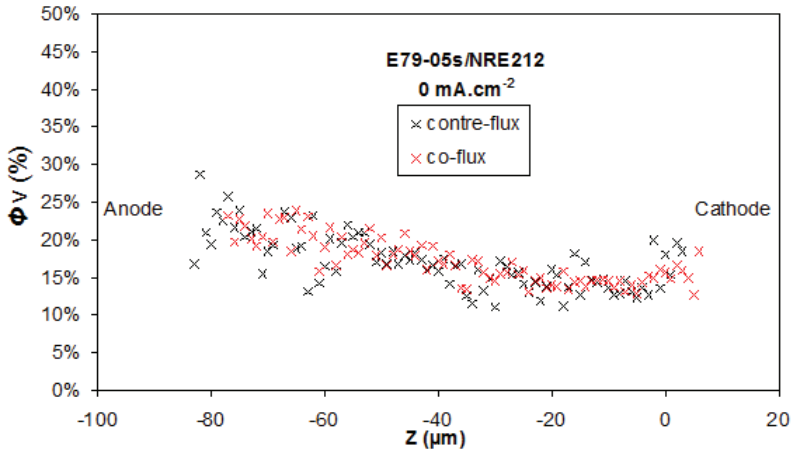


FIGURE 4.12 – Comparaison des profils de fraction volumique d'eau dans la membrane obtenus en co et contre-flux dans la configuration Anode - Aquivion^{TM} E79-05s/Nafion® NRE212 - Cathode, à $i = 0mA.cm^{-2}$, HR $\sim$ 50%, T $\sim$ 28°C.

Ces deux points se retrouvent dans les résultats de modélisation. La Figure 4.15 montre l'évolution de la fraction volumique d'eau dans la membrane pour la position centrale de la cellule (du côté anode, du côté cathode et au centre de la membrane) et ceci pour différentes densités de courant. Cette simulation ne tienne pas compte de l'hétérogénéité de la membrane car la simulation est réalisée avec une membrane monocouche de type Nafion® de $EW = 1100g.eq^{-1}$ mais, de la même épaisseur que celle de la membrane bicouche hétérogène. Les résultats restent valides car ils ont été évalués en fonction des conditions opératoires et non en fonction de la nature de la membrane. De plus, nous avons montré que les propriétés de transport des membranes bicouches ne sont pas fondamentalement différentes de celles d'une membrane monocouche.

La Figure 4.15 montre que, quelle que soit la configuration (co et contre-flux), la teneur en eau moyenne de la membrane est plus élevée à $111mA.cm^{-2}$ qu'à $0mA.cm^{-2}$, puis à partir de $111mA.cm^{-2}$, la teneur en eau diminue lorsque la densité de courant augmente. Ceci est cohérent avec notre seconde observation (Figure 4.13). La variation de la quantité d'eau est plus importante en contre-flux qu'en co-flux, comme l'indique notre première observation. La teneur moyenne en eau dans la membrane est supérieure en contre-flux qu'en co-flux. Il est normal que la quantité d'eau moyenne dans la membrane soit supérieure à $111mA.cm^{-2}$ qu'à $0mA.cm^{-2}$ puisque la membrane est hydratée par l'eau produite à la cathode. Cependant, comme la cellule fonctionne à stœchiométrie fixée, c'est-à-dire que le rapport entre la quantité d'eau produite et la quantité d'eau amenée par le gaz est, toute chose égale par ailleurs, constante, l'humidité relative moyenne, et donc l'hydratation moyenne de la membrane, doit être quasiment constante sur la surface des électrodes. Ainsi, il est difficile de comprendre la diminution de la quantité d'eau moyenne dans la membrane au point d'analyse avec l'augmentation de la densité de courant.

De plus, l'évolution de la résistance ohmique mesurée par spectroscopie d'impédance au cours de l'expérience, et qui résulte de l'état d'hydratation moyen de toute la membrane, nous confirme que cette tendance n'est certainement pas seulement locale (sur la zone d'analyse) mais globale, c'est-à-dire sur toute la surface des électrodes (Figure 4.11).

Trois hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ces évolutions des profils d'eau et de résistance ohmique en fonction de la densité de courant :

1. l'existence de pertes de charge : la perte de charge augmente avec le débit et donc ici avec la densité de courant. Cette perte de charge induit une augmentation de pression à l'amont de la cellule (entrée) alors que la pression en aval de la cellule (sortie), est fixe et égale à la pression atmosphérique. L'augmentation du courant, donc des débits, s'accompagne d'une augmentation de la pression au niveau du bulleur. Pour une même humidité relative, cette augmentation de pression se traduit par une réduction de la quantité d'eau amenée par le gaz vers l'entrée de la cellule (voir annexe 5). Plus la perte de charge est élevée, plus la quantité d'eau en entrée de cellule est réduite. Dans notre cas, nous avons effectivement mesuré cette augmentation de pression en entrée de cellule avec l'augmentation de la densité de courant à stœchiométrie fixée. Il est ainsi possible que la diminution de la quantité moyenne d'eau soit due à la diminution de la quantité d'eau amenée par le gaz à l'entrée de la cellule induite par l'augmentation de la perte de charge ;
2. l'évolution de la température de la cellule : comme nous contrôlons la valeur du HR à l'entrée de la cellule en ajustant la température des bulleurs par rapport à la température de la cellule qui est mesurée sur la plaque mono-polaire, l'humidité relative est une constante en entrée de

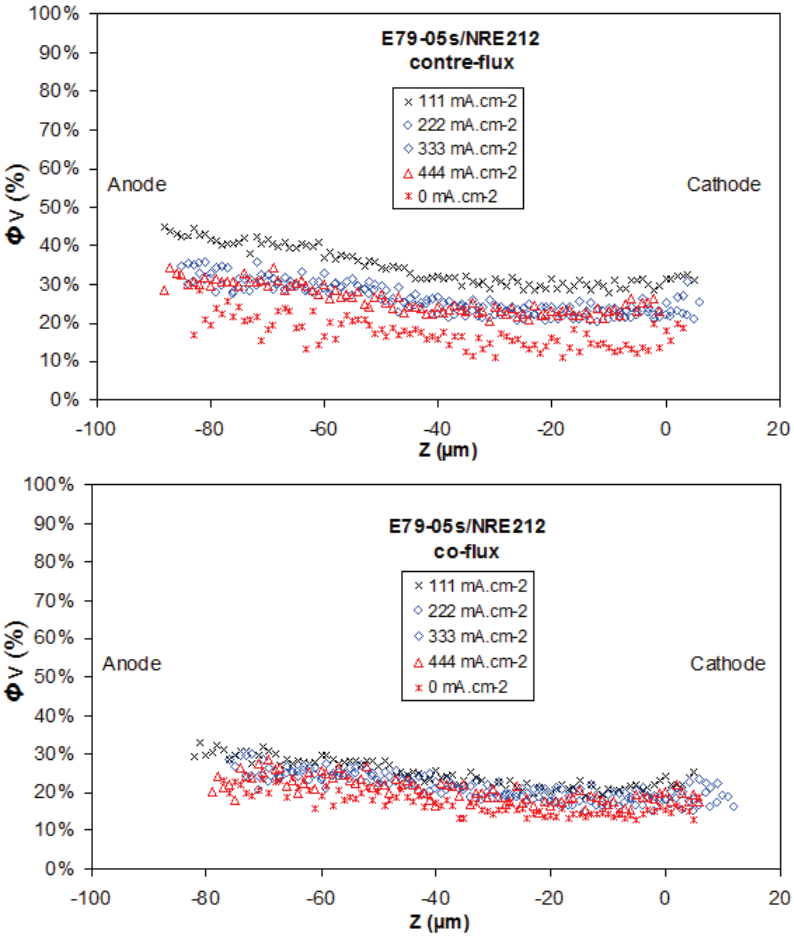


FIGURE 4.13 – Comparaison des profils de fraction volumique d'eau obtenus en co et contre-flux dans la configuration Anode - Aquivion^{TM} E79-05s/Nafion® NRE212 - Cathode, à HR $\sim$ 50%, i = 0, 111, 222, 333 et $444mA.cm^{-2}$.

cellule. De plus, comme la stœchiométrie est fixée pour chaque densité de courant, le rapport de la quantité d'eau produite sur le débit du gaz est également constant. Néanmoins, l'augmentation de la densité de courant implique une augmentation simultanée de la chaleur produite (due à la réaction chimique) par unité de surface. Ce phénomène conduit à une augmentation de la température de la cellule. Donc, la pression de vapeur saturante de l'eau augmente car corrélée avec la température de la cellule. Par conséquent, pour le même HR à l'entrée de la cellule (50%) et pour la même quantité d'eau produite par rapport au débit du gaz, l'eau supplémentaire ou produite induit une augmentation de la valeur du HR d'autant plus faible que la température de la cellule est élevée. En moyenne le HR est de plus en plus faible à mesure que la cellule chauffe et donc la quantité d'eau dans la membrane diminue lorsque la densité de courant augmente ;

3. la répartition, de la densité de courant et d'eau, évolue avec la densité globale de courant. Le fonctionnement devient potentiellement de plus en plus hétérogène lorsque la densité de courant moyenne augmente. Même si la densité de courant moyenne augmente, elle peut diminuer au centre de la cellule et conduire localement à une diminution de la production d'eau. Cette dernière hypothèse est moins probable car l'écart devrait être plus important en co-flux qu'en contre-flux, ce qui n'est pas le cas.

Afin de vérifier la première hypothèse, une étude réalisée avec le même système expérimental, sur une membrane monocouche Nafion® N115 est présentée dans l'annexe 12. Au cours de cette étude, le rapport entre la vraie quantité d'eau apportée par le gaz (en $mol.s^{-1}$) et la densité de courant a été fixé en tenant compte de la perte de charge. La comparaison des profils d'eau obtenus à différentes densités de courant a toujours montré la même tendance que celle précédemment observée. Nous pouvons donc en conclure que cette évolution des profils de concentration d'eau avec la densité de courant ne provient pas de l'évolution de la perte de charge.

Pour vérifier la deuxième hypothèse, une première indication peut déjà être obtenue par la mesure de la température de la cellule. En général, pour une série de densité de courant de 0, 111, 222, 333 et $444mA.cm^{-2}$, la température mesurée est de 28, 28,5, 29, 29,5 et 30°C. Néanmoins, ces mesures sont

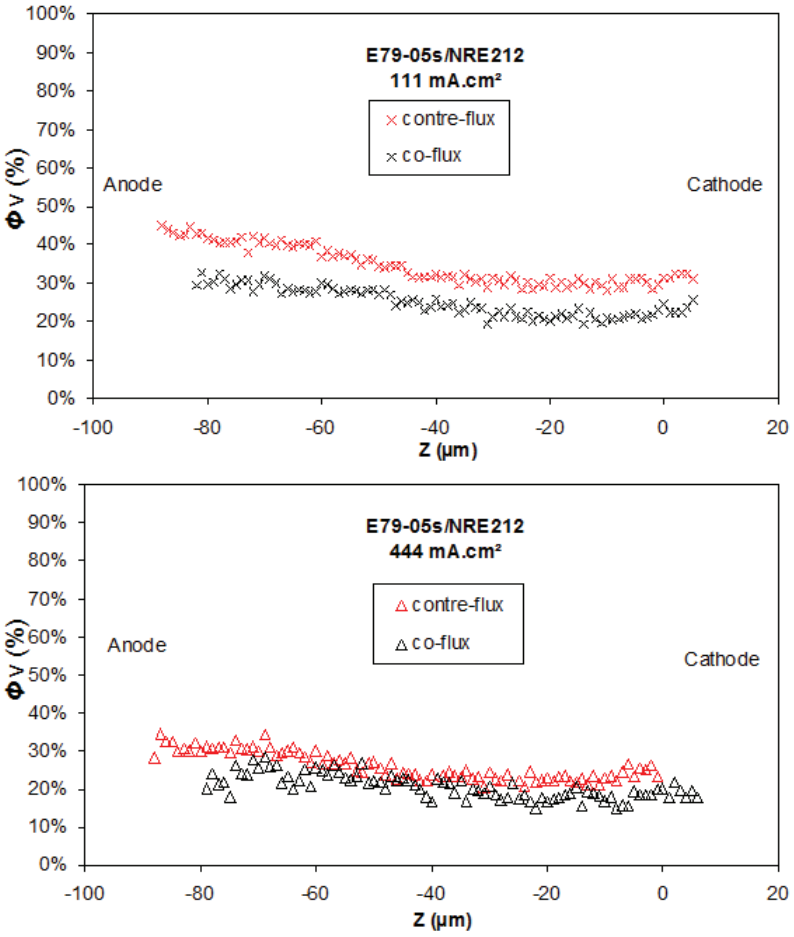


FIGURE 4.14 – Comparaison des profils de fraction volumique d'eau obtenus en co et contre-flux dans la configuration Anode - Aquivion^{TM} E79-05s/Nafion® NRE212 - Cathode, à HR $\sim$ 50%, i = 111 et $444mA.cm^{-2}$.

effectuées au niveau de la plaque mono-polaire, qui est également conditionnée par l'ambiance de la salle (ventilation et climatisation). Les températures mesurées ne correspondent probablement pas à la température du cœur de la cellule. Comme il n'y avait pas de moyen pour mesurer la température au niveau de l'AME, nous avons vérifié cette deuxième hypothèse en utilisant le modèle. La Figure 4.16 montre l'augmentation de la température de la cellule (sans refroidissement artificiel) et, l'évolution de la fraction volumique d'eau de la membrane (au milieu de l'épaisseur de la membrane) en fonction de la densité de courant et de la position de l'écoulement de gaz dans la cellule. Il montre que l'augmentation de la température a un effet marqué sur les valeurs de la fraction volumique d'eau dans la membrane, qui conduit à l'évolution des profils que nous avons précédemment montrée sur la Figure 4.15.

4.2.4.2 Effet de l'orientation de la membrane bicouche hétérogène par rapport aux électrodes

Les études développées au chapitre 3 et au début de ce chapitre ont déjà montré la cohérence qualitative entre les propriétés de transport d'eau et les performances en piles de la bicouche hétérogène, c'est-à-dire les meilleures performances dues au flux de rétrodiffusion plus important lorsque le Nafion® NRE212 se trouve du côté de la cathode ce qui conduit à une meilleure hydratation ainsi qu'à une résistance de la membrane plus faible. Par les mesures Raman, nous avons pu vérifier ce lien qualitatif par la comparaison des profils *in-situ* et *operando*.

Tout d'abord, les performances et les résistances ohmiques obtenues concomitamment à l'enregistrement du spectre de Raman en contre-flux, pour les deux orientations de la membrane bicouche hétérogène par rapport au sens des réactions électrochimiques, sont données sur la Figure 4.17 (la même tendance a été observée en co-flux et reportée dans l'annexe 13). Les meilleures performances et la résistance ohmique plus faible dans le sens Anode - Aquivion^{TM} E79-05s/Nafion® NRE212 - Cathode sont bien cohérentes avec les résultats des tests électrochimiques menés dans des piles conventionnelles dont la surface active est de $25cm^2$. De plus, l'augmentation plus rapide de la résistance ohmique avec la densité de courant dans le cas où le Nafion® est à l'anode implique probablement une augmentation de l'hétérogénéité de la répartition de l'eau plus importante dans cette configuration que lorsque l'Aquivion^{TM}

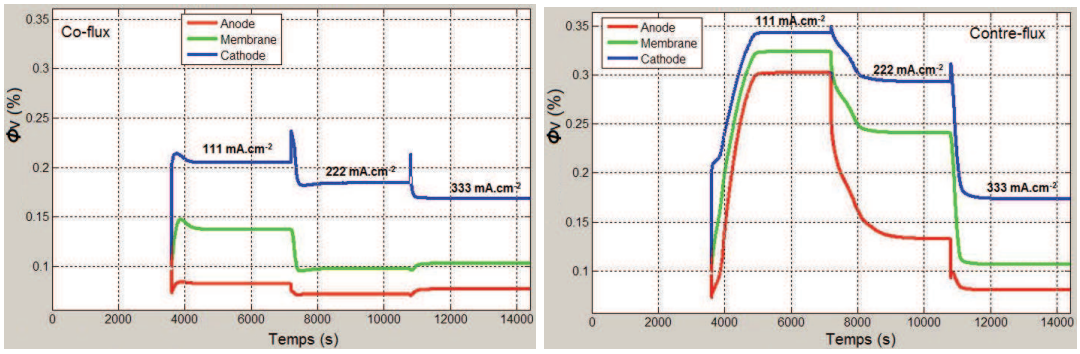


FIGURE 4.15 – Evolution de la fraction volumique d'eau, dans la membrane au centre de la cellule issue des simulations en co et contre-flux dans le cas d'une membrane homogène de même épaisseur que celle de la membrane bicouche hétérogène, à HR $\sim 50\%$, i = 0, 111, 222 et $333 mA.cm^{-2}$.

est à l'anode. Autrement dit, lorsque l'Aquivion^{TM} se trouve du côté anodique, la membrane bicouche hétérogène maintient mieux la répartition d'eau lorsque les conditions de fonctionnement deviennent plus hétérogènes.

Les profils, pour les deux orientations de la bicouche hétérogène, sont comparés dans la Figure 4.18. Plus la densité de courant est élevée, plus la teneur en eau moyenne, pour le sens Anode - Aquivion^{TM} E79-05s/Nafion® NRE212 - Cathode, est grande par rapport à l'autre sens de fonctionnement (la même tendance a été observée en co-flux, les profils sont données dans l'annexe 13). Cette meilleure hydratation dans le sens Anode - Aquivion^{TM} E79-05s/Nafion® NRE212 - Cathode provient, comme nous l'avons expliqué précédemment, du flux de rétrodiffusion plus important. Ces profils mettent donc en évidence le lien entre les propriétés de transport des membranes et les performances de la pile.

4.2.5 Conclusion

Pour confirmer le lien qualitatif existant entre les propriétés du transport d'eau et les performances électrochimiques selon les deux orientations de la membrane bicouche hétérogène par rapport aux électrodes, nous avons mesuré et comparé l'état d'hydratation de la membrane bicouche hétérogène pendant le fonctionnement de la pile, par la spectroscopie Raman.

En comparant les résultats, expérimentaux et simulés par un modèle, nous avons d'abord mis en évidence, d'une manière générale, l'effet des conditions opératoires sur le comportement de la pile : l'évolution des profils d'eau au centre de la surface active associée à la production d'eau par les processus électrochimiques est plus sensible dans le cas d'un fonctionnement en contre-flux que dans un fonctionnement en co-flux. De meilleures performances et une résistance ohmique plus faible sont observées en contre-flux pour une densité de courant donnée. Pour une configuration donnée (sens de fonctionnement de l'AME), lorsque la densité de courant augmente, (de 0 à $444 mA.cm^{-2}$ dans notre cas), le profil de concentration en eau passe d'abord par un maximum et ensuite diminue (maximum à $111 mA.cm^{-2}$ et minimum à $444 mA.cm^{-2}$ pour nos expériences). Cette diminution de la teneur en eau ne provient pas de la perte de charge qui fait diminuer la quantité d'eau amenée par le gaz en amont, mais provient de l'augmentation de la température de la cellule avec la densité de courant. Cette augmentation de température implique une augmentation de la pression de vapeur saturante dans les canaux et électrodes. Par conséquent, pour une même quantité d'eau produite par rapport au débit du gaz, l'augmentation de la valeur du HR le long du canal est d'autant plus faible que la température (ainsi que la densité de courant) est élevée. Moyennent quoi, la membrane est moins bien hydratée lorsque la densité de courant est plus élevée.

La comparaison des profils d'eau selon les deux orientations de la membrane bicouche hétérogène nous a confirmé que la meilleure hydratation est obtenue lorsque l'Aquivion^{TM} E79-05s se trouve du côté anode. De plus, cet écart est d'autant plus marqué que la densité de courant augmente.

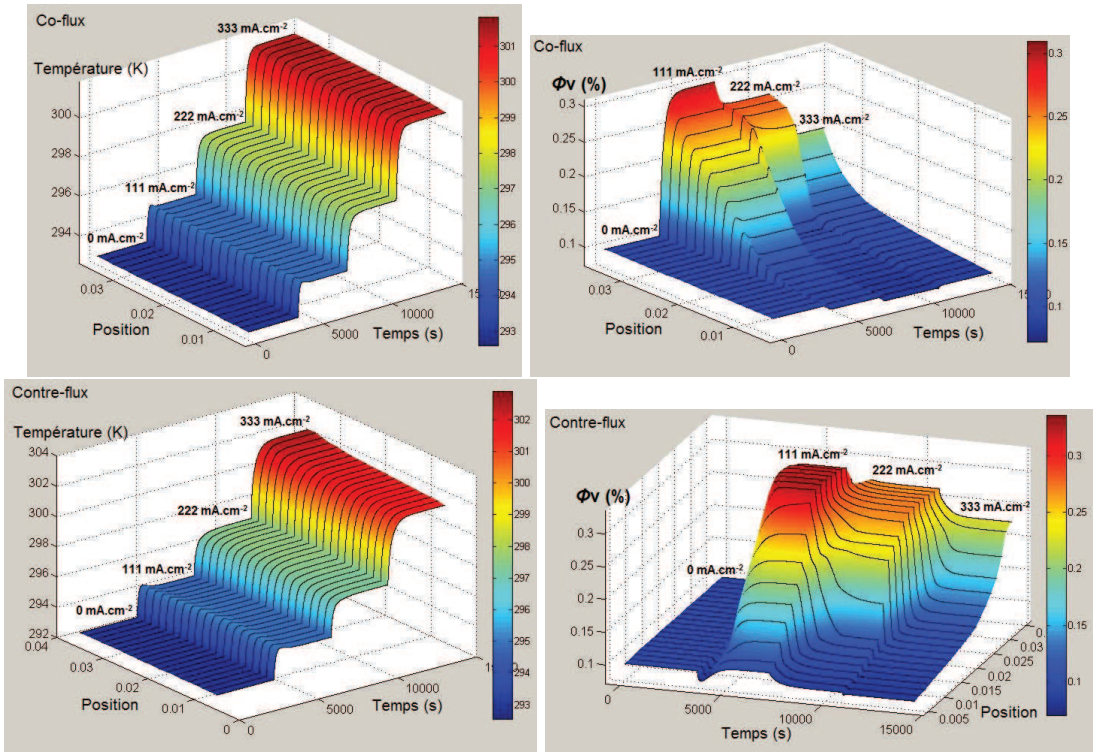


FIGURE 4.16 – Évolution de la température et de la fraction volumique d'eau de la membrane, simulées par le modèle pour différentes densités de courant en co et contre-flux dans le cas d'une membrane homogène de même épaisseur que celle de la membrane bicouche hétérogène, à HR $\sim$ 50%, i = 0, 111, 222 et $333 mA.cm^{-2}$.

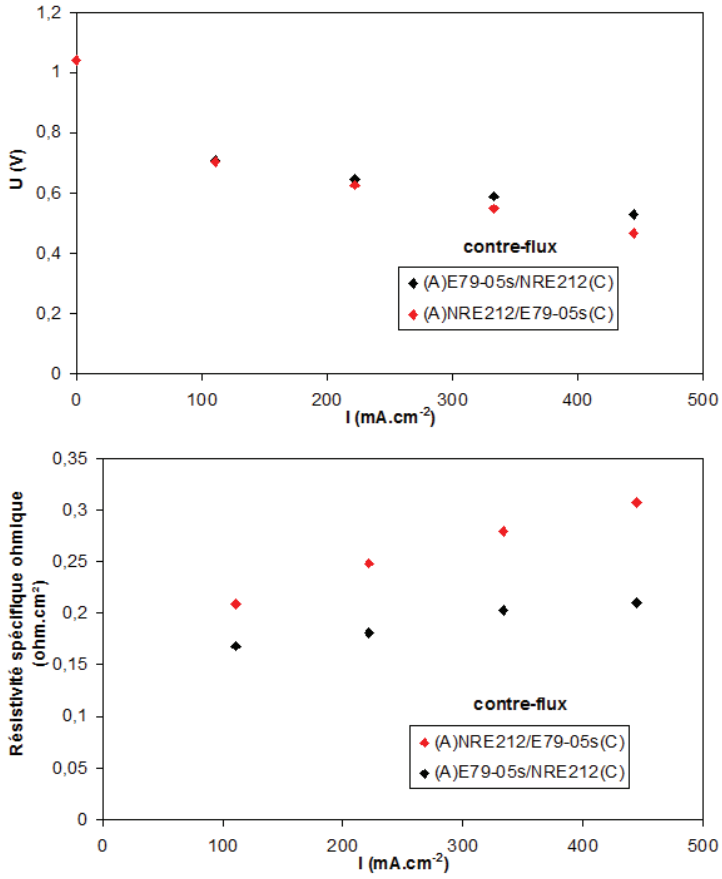


FIGURE 4.17 – Comparaison des performances et des résistances ohmiques obtenues en contre-flux pour les deux orientations de la membrane bicouche hétérogène, à HR $\sim$ 50%, i = 111, 222, 333 et $444 mA.cm^{-2}$, respectivement.

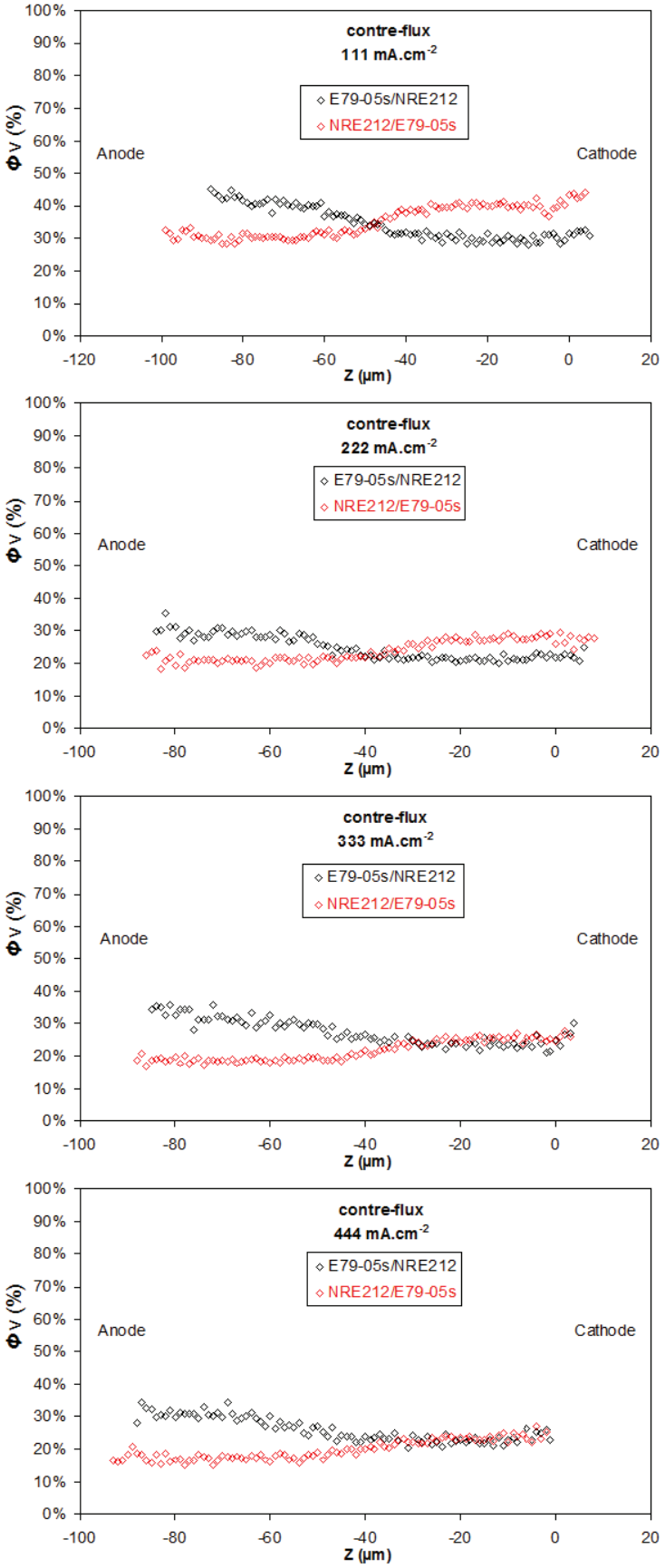


FIGURE 4.18 – Comparaison des profils obtenues en contre-flux dans les deux orientations de la membrane bicouche hétérogène, à HR $\sim 50\%$, $i = 111$, 222, 333 et $444 mA.cm^{-2}$, respectivement.

Conclusion générale

La gestion de l'eau est un sujet complexe et fondamental pour la PEMFC. Les phénomènes physiques et chimiques, qui sont associés au fonctionnement et à la dégradation des PEMFC, sont couplés par ce dénominateur commun qu'est l'eau alors qu'individuellement ils sont encore mal compris. Non seulement les propriétés de transport et les propriétés fonctionnelles des composants du cœur de la pile (membrane et électrodes), dépendent fortement de leur état d'hydratation mais également les mécanismes de dégradation, leur importance relative, leur cinétique et leur couplage sont intimement liés à la concentration (ou activité) de l'eau. La durée de vie de ces composants et donc celle de la pile est aussi déterminée par la gestion de l'eau au cours du fonctionnement. Or, la répartition d'eau est fortement hétérogène dans une PEMFC en fonctionnement, que ce soit dans le plan ou dans l'épaisseur, et elle dépend à la fois des conditions opératoires et des propriétés de transport d'eau de l'ensemble des composants et de leurs interfaces.

Nous nous sommes intéressés à ce dernier aspect, c'est-à-dire aux propriétés de transport d'eau des composants de la PEMFC et notamment de la membrane, en étudiant les deux principaux phénomènes intervenant dans ce cas : la rétrodiffusion et l'électroosmose. Ces deux processus sont encore à l'heure actuelle mal connus, malgré les nombreuses recherches entreprises et les multiples résultats publiés sur le sujet. La quantification précise de ces deux mécanismes est ardue en raison, d'une part, de la présence de phénomènes parasites délicats à éliminer et à évaluer et, d'autre part, de la difficulté à contrôler ou même connaître les conditions opératoires.

Nous avons donc commencé ce travail en mesurant séparément les phénomènes de rétrodiffusion et d'électroosmose et cela grâce à deux méthodes originales développées au cours de la thèse qui permettent de minimiser, voire de pouvoir négliger, l'importance des phénomènes parasites et ceci en conservant une précision relativement élevée de l'état d'hydratation de la membrane ou de l'AME. Les propriétés de transport de membranes de différentes structures (Nafion®, Aquivion^{TM} et sPEEK) ont été estimées au moyen de ces deux méthodes. La confrontation de l'ensemble des résultats nous a permis de dégager des tendances qui impliquent la nature du polymère, son état d'hydratation, et l'influence de la température sur les propriétés de transport d'eau.

Diffusion équivalente

Pour une membrane donnée, la valeur du coefficient de diffusion équivalente, D_e, augmente avec la teneur en eau. Ceci a été interprété par l'augmentation de la mobilité des molécules d'eau vis-à-vis de l'accroissement de la taille des zones hydrophiles dans la membrane.

Dans une membrane Nafion® NRE212, la comparaison entre les coefficients de diffusion équivalente D_e et d'autodiffusion D_s, pour une même valeur de λ, montre que les valeurs du coefficient de diffusion équivalente D_e sont égales (pour des valeurs de λ inférieures à 5) ou supérieures (pour des valeurs de λ supérieures à 5) à celles du coefficient d'autodiffusion D_s. Ces résultats conduisent à réfléchir tout d'abord sur l'amplitude des limitations aux interfaces vis-à-vis de l'absorption et de la désorption d'eau. Dans notre cas, il semble que les limitations aux interfaces ne se présentent pas comme des processus ralentissant le transport de l'eau au travers de la membrane. Ensuite, la valeur supérieure du coefficient de diffusion équivalente D_e indique l'existence d'un flux convectif induit par la pression élastique interne du polymère qui s'ajoute au flux diffusif dans le même sens. En effet, D_e ne peut pas physiquement être plus grand que D_s si le mécanisme n'est que diffusionnel.

La comparaison du coefficient D_e obtenu pour les différents matériaux montre que l'effet du confinement des zones hydrophiles mal connectées, dû à la rigidité du squelette polymère, affecte beaucoup la diffusion de l'eau. Pour une valeur fixe de λ, le sPEEK présente une valeur du coefficient D_e environ 10 fois plus faible que celles du Nafion® ou de l'Aquivion^{TM}.

L'étude en fonction de l'épaisseur montre que, pour une valeur fixe de λ, la valeur du coefficient de diffusion équivalente augmente avec celle-ci. Cet effet est attribué à des phénomènes de limitations aux interfaces, plus la membrane est épaisse, moins l'effet de la limitation dû aux interfaces est marqué. Nous avons également montré que cette limitation augmente lorsque la quantité d'eau diminue. Ceci est

imputable à une augmentation de la chaleur latente aux interfaces qui conduit au changement de phase d'eau ainsi que les adsorption/désorption plus difficiles.

Enfin, un modèle est développé pour étudier les effets de l'écoulement du gaz et de la diffusion de l'eau dans les canaux de la plaque monopolaire. Ce modèle montre que ces derniers effets n'ont pas d'incidence sur la détermination du coefficient de diffusion équivalente dans la membrane seule. Ensuite, le modèle a été généralisé à la diffusion dans un AME et il a montré que la présence des électrodes impose une limitation à la diffusion de l'eau qui est due à la porosité et de la tortuosité des couches, GDL et microporeuse. En revanche, cette limitation ne dépend ni de l'hydratation, ni de l'épaisseur de la membrane qui est comprise dans l'AME.

Flux d'électroosmose

L'effet de l'hydratation est d'abord étudié pour une membrane Nafion® NRE212. A la température ambiante, la valeur du coefficient d'électroosmose diminue lorsque la valeur de λ augmente. Pour interpréter cette tendance, nous avons comparé la mobilité des protons (coefficient de diffusion des protons) et du coefficient d'autodiffusion de l'eau D_s dans la membrane. Les valeurs de ces deux facteurs sont très proches pour les valeurs de λ faibles. La valeur du coefficient de diffusion du proton devient supérieure à celle du coefficient d'autodiffusion D_s lorsque λ augmente. Ceci implique qu'à l'état faiblement hydraté, les molécules d'eau et les protons se déplacent conjointement sous la forme d'une entité hydronium H_3O^+ par un mécanisme dit Véhiculaire ce qui conduit à une valeur du coefficient d'électroosmose proche de 1. A l'état fortement hydraté, les protons se déplacent plus vite que les molécules d'eau, via un mécanisme de diffusion du défaut de charge H^+ par formation et rupture de liaisons hydrogène au sein du réseau de liaisons de l'eau, appelé mécanisme de Grotthus. Plus la contribution du mécanisme Grotthus est importante, moins les protons drainent l'eau et plus le coefficient d'électroosmose diminue. Ainsi, la valeur du coefficient d'électroosmose doit toujours être inférieure à 1, et il en résulte un équilibre statistique entre les mécanismes Véhiculaire et Grotthus, équilibre conditionné par le confinement et les interactions électrostatiques.

Pour un état d'hydratation donné, le coefficient d'électroosmose augmente avec la température. Nous proposons une interprétation toujours sur la base de la comparaison entre le coefficient de diffusion du proton et de l'eau dont les valeurs se rapprochent lorsque la température augmente. Autrement dit, le coefficient de diffusion de l'eau augmente plus rapidement que celui du proton avec la température. Par conséquent, la contribution du mécanisme Véhiculaire au mouvement des protons, et donc le coefficient d'électroosmose, augmente avec la température pour un état d'hydratation donné.

L'effet de la structure du polymère sur les propriétés de transport de l'eau a été étudié en mesurant les coefficients d'électroosmose du Nafion®, de l'Aquivion^{TM} et du sPEEK. Nous avons tout d'abord montré que, pour une même valeur de l'activité de l'eau, le coefficient d'électroosmose dépend de la valeur de la masse équivalente pour une même structure de membrane. Ceci est attribué à la différence du taux de gonflement de la membrane ou dit autrement de la fraction volumique de l'eau dans la membrane. Ensuite, nous avons montré que la structure du polymère a un impact sur le coefficient d'électroosmose pour une même fraction volumique d'eau, dans ce cas le coefficient d'électroosmose du sPEEK est plus grand que celui du Nafion®. Ceci peut être dû, comme indiqué dans la partie rétrodiffusion, à la nature et à la rigidité plus importante du matériau sPEEK, ce qui conduit à des zones hydrophiles mal connectées ainsi qu'à un confinement plus important par les agrégats de polymère.

L'effet de l'épaisseur sur le coefficient d'electroosmose a été étudié pour le matériau Nafion®. Pour une fraction volumique d'eau donnée, le coefficient d'électroosmose augmente avec l'épaisseur de la membrane. Ce résultat peut s'interpréter en considérant la structure physique de la membrane et les limitations aux interfaces. La présence de deux types de sous-structures plus ou moins organisées et présentant potentiellement des propriétés de transport différentes avec, par exemple, un coefficient d'electroosmose plus élevé dans les zones organisées des agrégats de polymère, peut en effet expliquer l'augmentation du coefficient d'électroosmose $K_{electro}$ avec l'épaisseur. Plus la membrane est épaisse, plus le nombre de zones à fort coefficient $K_{electro}$ est grand, et plus le flux d'eau total drainé par les protons ainsi que le coefficient $K_{electro}$ augmentent avec le nombre de zones à fort coefficient $K_{electro}$ traversées. Les limitations aux interfaces, peuvent induire un gradient de concentration d'eau interne et donc un flux de rétrodiffusion interne dans le sens opposé du flux d'électroosmose. Pour une condition donnée, dans une membrane épaisse, le gradient interne de concentration d'eau et par conséquent le flux de rétrodiffusion sont plus faibles. Ainsi, le flux d'électroosmose apparent est plus important pour une membrane épaisse que pour une membrane fine.

Les résultats des expériences ont également été confrontés à la modélisation. En négligeant les limitations au transport dans les électrodes, les bilans d'eau mesurés expérimentalement peuvent être très bien ajustés par le modèle en tenant seulement compte de tous les effets hydrodynamiques dans la géométrie de la cellule. Au contraire, si on considère les limitations dans les électrodes dans le modèle, la courbe de

variation du coefficient d'électroosmose en fonction de la valeur de λ présente un minimum vers $\lambda \sim 5$. Au dessus de $\lambda \sim 5$ le coefficient d'électroosmose diverge vers des valeurs très grandes (~ 3) pour un coefficient. Selon le modèle, la divergence de la valeur du coefficient d'électroosmose provient d'un gradient de concentration d'eau interne créé par les limitations du transport d'eau dans les électrodes. Ce gradient induit un flux de rétrodiffusion très important qui compense le flux d'électroosmose. Par conséquent, afin de retrouver le bilan d'eau mesuré par l'expérience, le modèle est contraint d'ajuster le coefficient d'électroosmose à une valeur très grande. Cette évolution non monotone de $K_{electro}$ est mal comprise et est encore difficile à expliquer physiquement. Le modèle surestime sans doute les limitations et leurs effets.

Etude de la membrane bicouche hétérogène

Nous avons également caractérisé, avec les mêmes méthodes, les propriétés du transport d'eau d'une nouvelle structure de polymère, la membrane avec un gradient de masse équivalente, EW. Cette nouvelle structure hétérogène a été conçue avec pour objectif de mieux gérer la répartition d'eau dans la pile, pour une condition opératoire fixe et par rapport à une structure homogène. Dans un premier temps, le gradient de masse équivalente a été réalisé par l'empilement de deux couches de membrane type PFSA, la Nafion® NRE212 (EW = $1100 g.mol^{-1}$, épaisseur = $50\mu m$) et l'Aquivion^{TM} E79-05s (EW = $790 g.mol^{-1}$, épaisseur = $50\mu m$). Les résultats ont montré une asymétrie des propriétés du transport selon l'orientation du gradient de masse équivalente par rapport aux conditions extérieures. Des tests électrochimiques ont également montré que cette asymétrie des propriétés du transport conduisait à des différences de performances en pile. Enfin, les mesures *in-situ* des conductivités protoniques et de répartition d'eau dans l'épaisseur de la membrane ont permis de relier les propriétés de transport d'eau, l'état d'hydratation, la conductivité protonique de la membrane et les performances de la pile.

Propriétés du transport d'eau et les répartitions d'eau *ex-situ*

A l'aide des deux méthodes introduites dans le chapitre 2, les propriétés de transport d'eau dans la membrane bicouche hétérogène Aquivion^{TM} E79-05s/Nafion® NRE212 ont été caractérisées *ex-situ* et comparées aux résultats obtenus avec les membranes bicouches homogènes Aquivion^{TM} E79-05s/E79-05s et Nafion® NRE212/NRE212.

Pour un même gradient d'activité d'eau externe, le flux à travers la bicouche hétérogène dépend de l'orientation du gradient de masse équivalente par rapport au gradient d'activité de l'eau. La quantité d'eau traversant la membrane est plus importante lorsque la concentration ou l'activité de l'eau la plus élevée est du côté où la masse équivalente est la plus importante. Mais, il n'y a pas de gain notable par rapport à la membrane homogène, faisant partie de l'assemblage hétérogène, de masse équivalente la plus faible qui présente le coefficient de diffusion de l'eau et donc le flux le plus élevé.

Le coefficient d'électroosmose, ne dépend pas du sens du gradient de masse équivalente par rapport au flux de protons mais, il est égal à celui de la membrane dont le coefficient est le plus élevé. Ceci peut être compris en considérant la conservation de la masse avec un flux imposé par le coefficient le plus élevé.

Afin de mieux comprendre les phénomènes de transport au travers des membranes bicouches, notamment au sein de la membrane et aux interfaces qui peuvent difficilement être dissociés par les mesures macroscopiques, nous avons mesuré les profils de concentration d'eau à l'intérieur de la membrane, et ceci à l'aide de la microspectroscopie Raman Confocale.

Pour un gradient externe donné, les profils de fraction volumique dans la membrane bicouche hétérogène sont toujours compris entre les profils de fraction volumique dans les bicouches homogènes. Les profils dans la membrane bicouche hétérogène se différencient selon l'orientation du gradient de masse équivalente par rapport au gradient d'eau externe. Il est également montré que le gradient de concentration d'eau dans la membrane hétérogène peut être inversé par rapport au gradient d'eau externe dans le cas ou la masse équivalente la plus faible est du côté de l'activité de l'eau la plus faible.

Performances électrochimiques et les répartitions d'eau *in-situ*

Pour une condition opératoire fixe, les performances de la membrane bicouche hétérogène sont toujours comprises entre les performances des bicouches homogènes et elles diffèrent selon l'orientation de celle-ci par rapport aux réactions électrochimiques. Les meilleures performances sont observées lorsque la membrane de masse équivalente la plus importante est du côté de la cathode. D'autre part, plus la condition opératoire induit une hétérogénéité de fonctionnement (température plus élevée et humidité relative du gaz à l'entrée plus faible), plus la différence de performances est importante. Il semblerait que l'hétérogénéité de fonctionnement puisse être modifiée par l'orientation de la membrane bicouche hétérogène : le fonctionnement est plus homogène lorsque la membrane de masse équivalente la plus importante est du côté de la cathode.

L'analyse des spectres d'impédances électrochimiques montre que la différence des performances est essentiellement due à la différence de la résistance de la membrane. Conformément à ce qui est introduit au début de la thèse, pour une condition donnée, les meilleures performances doivent être observées dans la membrane pour laquelle le flux d'électroosmose est le plus faible et le flux de rétrodiffusion est le plus important.

Toutefois, pour confirmer le lien qualitatif existant entre les propriétés de transport d'eau et les performances électrochimiques selon les deux orientations de la membrane bicouche hétérogène par rapport aux électrodes, nous avons mesuré et comparé les répartitions *in-situ* de l'eau dans l'épaisseur de la membrane bicouche hétérogène au cours du fonctionnement de la pile à l'aide de la spectroscopie Raman Confocal. Cette comparaison des profils d'eau selon les deux orientations de la membrane bicouche hétérogène nous a confirmé que la meilleure hydratation de la membrane hétérogène est obtenue lorsque le matériau de masse équivalente la plus importante est du côté de la cathode. De plus, cet écart d'hydratation est d'autant plus marqué que la densité de courant est importante. Enfin, ces résultats démontrent la possibilité d'homogénéiser la répartition d'eau, et ainsi d'améliorer les performances des PEMFC, par l'utilisation d'une membrane de structure hétérogène présentant un gradient de masse équivalente.

Perspectives

Toute cette étude a mis en évidence qu'il existe un lien fort entre structure physique, quantité d'eau, température, limitations aux interfaces de la membrane et ses propriétés vis à vis du transport d'eau. Ce lien est continu de l'échelle microscopique à l'échelle macrosocpique. Il s'avère que la compréhension des phénomènes à l'échelle microscopique au sein de la membrane, qui ne peuvent pas être sondés par les méthodes macroscopiques, est importante pour compléter l'étude sur les propriétés de transport d'eau. Nous avons abordé une première comparaison à différentes échelles, par la méthode macroscopique et la technique Raman, pour la diffusion de l'eau sous un gradient de concentration externe. Pour des études plus fines et plus faciles à simuler par le modèle, il faudra contrôler ce gradient de concentration d'une façon plus précise (différence d'activité d'eau plus petite). Il faudra aussi, en utilisant des techniques comme la spectroscopie Raman ou la diffusion des neutrons ou rayons X, effectuer la comparaison à l'échelle microscopique pour le phénomène d'électroosmose.

Nous avons montré que l'utilisation d'une membrane bicouche hétérogène permet d'atteindre de meilleures propriétés pour le transport d'eau et obtenir ainsi une meilleure homogénéisation de la répartition de l'eau ainsi que de meilleures performances. Cependant, la membrane testée dans cette étude ne présente qu'une hétérogénéité structurale assez simple, avec seulement deux masses équivalentes bien distinguées. Il sera très intéressant d'entreprendre l'élaboration d'une membrane hétérogène présentant un gradient de masse équivalente continu, et d'évaluer ses propriétés vis à vis du transport d'eau et ses performances en pile.

Annexes

1) Dénomination des produits Nafion® et Aquivion^{TM} :

Il existe deux types différents de membranes de Nafion® qui se distinguent par leur dénomination, soit N11X, soit NRE21X. Le premier type de membrane, par exemple N112, N115, etc. est obtenu par extrusion du précurseur du polymère sous forme SO_2F, fondu. Ces fonctions sont ensuite hydrolysées par voie basique pour former les groupements acide sulfonique. Ce type de matériau est fourni sans protection particulière. Le deuxième type de membrane, par exemple NRE211, NRE212, etc. est mis en forme par coulée évaporation à partir du polymère sous forme acide en suspension dans un solvant. Il est fourni entre deux feuilles protectrices. De plus, cette deuxième série est qualifiée de « Chemically Stable (CS) » car ce type de membrane est plus résistant à l'oxydation, grâce aux remplacements des fins de chaînes polymères qui se terminaient par $COOH$ par des groupements plus stables chimiquement afin de reduire la degradation chimique en pile. Le dernier chiffre indique, quel que soit le type de Nafion®, l'épaisseur de la membrane en millième de pouce à 25°C et 50% HR (un millième de pouce est égal à $25,4\mu m$). Par exemple, N117 correspond à une épaisseur de 7 millièmes de pouce (minch), soit environ $175\mu m$.

Concernant l'Aquivion^{TM}, la dénomination du produit commence par E et est défini à partir de la masse équivalente. Les deux premiers chiffres correspondent au dixième de la masse équivalente et les deux derniers chiffres donnent l'épaisseur en dizaine de micron. Ainsi, la membrane E79-05s a une masse équivalente égale à 790 (79×10) $g.mol^{-1}$ et une épaisseur de 50 (5×10) μm. Le E signifie quand à lui que la membrane est obtenue par extrusion.

2) Pics caractéristiques du spectre SAXS/SANS du Nafion® :

La nano-séparation de phase dans le Nafion® permet à la technique de diffusion des rayons X de sonder sa structure, grâce à l'ordre de grandeur de la taille des domaines ioniques ($\sim$ 50Å) et de l'excellent contraste entre l'eau et la matrice perfluorée.

Dans l'étude proposée par Rubatat [179], un spectre de rayons X typique du matériau Nafion® est obtenu sur une gamme très étendue de vecteurs de diffusion q, de 5.10^{-4} à 3Å^{-1}, ce qui correspond à des tailles caractéristiques de l'Angström jusqu'au micron (Figure 4.19). La complexité de ce spectre traduit le caractère multi-échelle du matériau. Nous pouvons distinguer plusieurs pics caractéristiques :

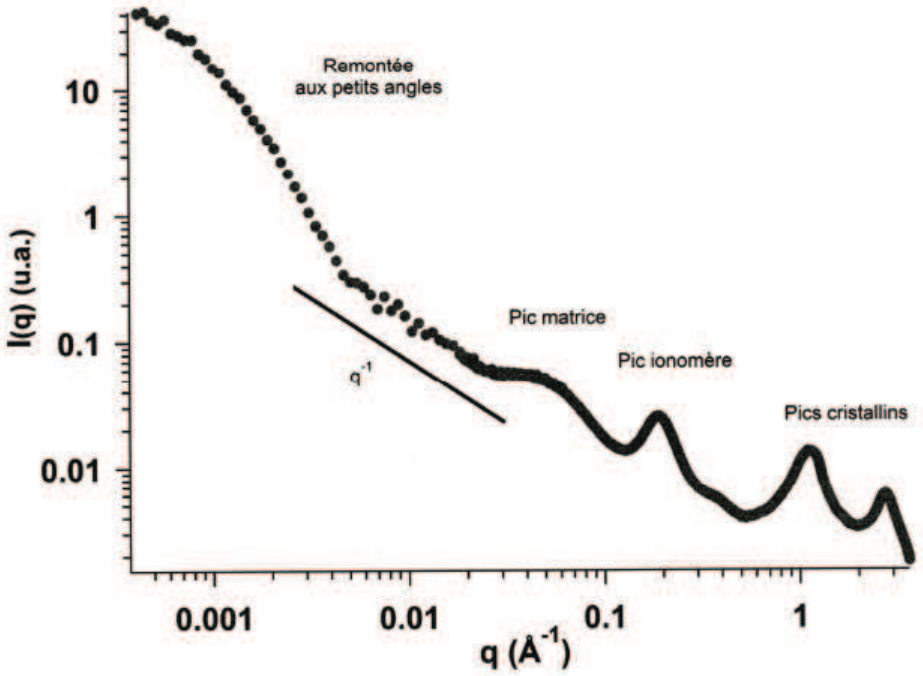


FIGURE 4.19 – Spectre typique de diffusion SAXS obtenu sur du Nafion®117 hydraté. Figure issue de la référence [179].

- les pics cristallins, situés au delà de $0,6\text{Å}^{-1}$, ont pour origine et caractérisent la distance moyenne entre carbones voisins dans une chaîne et entre les chaînes voisines de polymère.
- le pic ionomère, situé entre $0,06\text{Å}^{-1}$ et $0,6\text{Å}^{-1}$ est lié à la distance caractéristique de la séparation de phase hydrophile-hydrophobe. Dans le modèle de Rubatat, il s'agit de la distance entre cylindres premiers voisins.
- le pic matrice, situé entre $0,01\text{Å}^{-1}$ et $0,06\text{Å}^{-1}$, est lié à la cristallinité du polymère.
- la forte remontée aux petits angles traduit l'organisation supramoléculaire du matériau (arrangement des cylindres en faisceaux d'une taille typique de 1000Å qui correspond à la taille caractéristique moyenne dans les trois dimensions en considérant une orientation isotrope).

3) Courbes de sorption obtenues par la balance de sorption :

Les isothermes de sorption sont déterminées à l'aide de l'appareil « Symmetrical Gravimetric Analyzer SGA-100 » qui est composé d'une microbalance et d'un analyseur de point de rosé.

Le protocole de mesure est le suivant : l'échantillon est d'abord asséché à 60°C pendant 240 min sous un balayage de gaz sec dans le compartiment où s'effectuera la mesure de l'isotherme. La variation de masse à la fin de la phase de séchage est inférieure à 0,001% sur une période de 10 min. À la fin de la procédure de séchage nous considérons que la membrane est dans un état déshydraté ou sec (la masse mesurée correspond donc à une valeur de HR de 0%). La mesure de l'isotherme de sorption est alors déclenchée à la température de 25°C, pour des humidités relatives du gaz allant de 5 à 95% par palier de 5%. A chaque valeur de HR, la valeur de la prise en masse d'eau par l'échantillon est évaluée lorsque l'évolution de la masse globale devient inférieure à 0,001% toujours sur une période minimale de 10 min. Cette prise en masse est calculée à partir de la différence entre l'état sec et l'état hydraté.

La Figure 4.20 montre les résultats obtenus sur l'Aquivion^{TM} E79-05s, le Nafion® NRE212, et le sPEEK. Il faut noter que les valeurs λ à HR=100% sont mesurées par RMN pour les membranes (Aquivion^{TM} E79-05s et Nafion® NRE212) immergées dans l'eau.

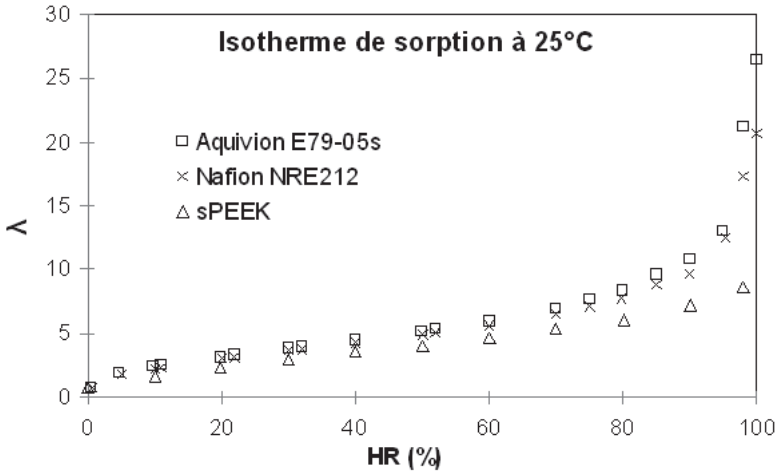


FIGURE 4.20 – Isothermes de sorption des différentes membranes à 25°C.

4) Calcule de mobilité de proton avec la loi de Nernst-Einstein :

La mobilité des protons peut être calculée à partir des conductivités protoniques, en écrivant la loi de Nernst-Einstein :

$$\sigma = \frac{D_\sigma \times e^2 \times C_{proton} \times N_A}{kT}$$

σ : conductivité protonique, en $S.cm^{-1}$;
D_σ : coefficient de diffusion du proton, en $cm^2.s^{-1}$;
e : charge élémentaire, $1,6.10^{-19}C$;
C_{proton} : concentration des protons, $mol.cm^{-3}$;
N_A : nombre d'Avogadro, $6,023.10^{23}$;
k : constant de Boltzmann, $1,38.10^{-23}$;
T : température, en K.

La concentration des protons est calculée à partir de λ par la relation suivante :

$$C_\sigma = \frac{N_\sigma}{V_{totale}} = \frac{\frac{V_{polymere} \times d_{polymere}}{EW}}{V_{polymere} + V_{eau}} = \frac{1}{\frac{EW}{d_{polymere}} + \frac{V_{eau} \times EW}{V_{polymere} \times d_{polymere}}}$$

$$\lambda = \frac{V_{eau} \times d_{eau} \times EW}{V_{polymere} \times d_{polymere} \times M_{eau}}$$

$$\Rightarrow C_\sigma = \frac{1}{\frac{EW}{d_{polymere}} + \frac{\lambda \times M_{eau}}{d_{eau}}}$$

N_σ : nombre de protons en mole ;
$V_{polymere}$, V_{eau}, V_{totale} : volume du polymère, de l'eau et totale, en cm^3 ;
M_{eau} : masse molaire de l'eau, $18g.mol^{-1}$;
$d_{polymere}$, d_{eau} : densité du polymère et de l'eau, en $g.cm^{-3}$.

5) Corrections de la perte de charge :

La perte de charge provient d'une différence de pression entre l'entrée et la sortie du canal d'alimentation en gaz de la cellule. Cette perte de charge dépend de la géométrie du canal dans la plaque mono-polaire (taille et forme du canal et de la dent), du débit de gaz et de son humidification. Au cours des expériences dans lesquelles le bilan d'eau est calculé à partir des mesures de HR, cette perte de charge peut conduire à des erreurs sur ce bilan. Prenons un exemple : dans une condition donnée, pour mesurer le flux de diffusion à partir de la variation de l'humidité relative, les valeurs brutes de HR mesurées en entrée et sortie de chaque côté de la membrane sont données sur le tableau ci-dessous :

Mesure de la diffusion de l'eau dans la membrane du Nafion® N117 $T = 25°C$ Débit de $H_2 = 2333,3 ml.min^{-1}$ Pression en aval = Pression atmosphérique Perte de charge = $16 mbar$						
	HR_{Inf}^{entree}	HR_{Inf}^{sortie}	ΔHR_{Inf}	HR_{Sup}^{entree}	HR_{Sup}^{sortie}	ΔHR_{Sup}
Avant correction	80,2	82,3	2,1	89,6	84,9	4,7
Après correction	79	82,3	3,3	88,2	84,9	3,3

La première ligne des valeurs de HR sont les valeurs brutes mesurées par les capteurs d'humidité relative. Comme le débit du gaz est le même des deux côtés de la membrane, la valeur de ΔHR devrait être identique selon la loi de conservation de la masse (la quantité d'eau en moins d'un coté se retrouve intégralement de l'autre coté). Comme le montre la première ligne du tableau, les valeurs de ΔHR ne sont pas les mêmes pour les deux côtés. Sans tenir compte de la perte de charge, c'est-à-dire que la pression est considérée être la même partout et égale à la pression atmosphérique, cette différence de valeur de ΔHR conduira à un bilan d'eau faussé (puisque la pression intervient dans le calcul du débit de diffusion). Dans ce cas là, il faut corriger les valeurs de HR en tenant compte de la perte de charge. Comme le calcul du débit de diffusion est basé sur la pression atmosphérique, il faut donc corriger les valeurs de HR. Il convient de noter qu'en sortie de cellule, les valeur de HR sont mesurées à la pression atmosphérique, les valeurs à corriger sont celles qui sont mesurées en entrée, les relations mathématiques sont les suivantes :

$$HR_{mesuree} = \frac{N_{eau}}{N_{eau} + N_{H_2}} \times \frac{P_{tot}^{entree}}{P_{vap}^{sat}(T_{cellule})}$$

$$HR_{corrigee} = \frac{N_{eau}}{N_{eau} + N_{H_2}} \times \frac{P_{AM}}{P_{vap}^{sat}(T_{cellule})} = HR_{mesuree} \times \frac{P_{AM}}{P_{tot}^{entree}}$$

P_{tot}^{entree} : pression totale en entrée, en bar ;
P_{AM} : pression atmosphérique, en bar ;
$P_{vap}^{sat}(T_{cellule})$: pression de vapeur saturante de l'eau à la température de la cellule, en bar ;
N_{eau}, N_{H_2} : débits d'eau et du gaz, en $mol.s^{-1}$.

Les résultats après la correction sont reportés sur la deuxième ligne du tableau. En corrigeant, pour une perte de charge de $16 mbars$ dans notre exemple, la même valeur de ΔHR est trouvée de chaque côté de la membrane.

6) Calcul du gonflement de la membrane :

Le gonflement de la membrane dépend de son état d'hydratation. Il faut tenir compte de ce gonflement pour le calcul du coefficient D_e. En supposant que le gonflement est isotrope dans la membrane, la variation dimensionnelle peut être déterminée à partir de la valeur de λ :

$$V_{gonflee} = (1+\varepsilon_x) \times (1+\varepsilon_y) \times (1+\varepsilon_z) \times X_{sec} \times Y_{sec} \times Z_{sec} = (1+\varepsilon)^3 \times V_{sec} \tag{4.4}$$

V_{sec} : volume de l'échantillon à l'état sec ;
$V_{gonflee}$: volume de l'échantillon à l'état hydraté ;
ε : variation dimensionnelle à une dimension.

Comme le volume à l'état sec ne présente que du polymère dans la membrane, l'expression peut s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{V_{sec}}{V_{gonflee}} = \frac{1}{(1+\varepsilon)^3} = \frac{V_{polymere}}{V_{gonflee}} = \Phi_V(\%)_{polymere} \tag{4.5}$$

$\Phi_V(\%)_{polymere}$: fraction volumique du polymère.

En exprimant la fraction volumique du polymère en fonction de λ :

$$\Phi_V(\%)_{polymere} = \frac{V_{polymere}}{V_{polymere}+V_{eau}} = \frac{1}{1+\frac{V_{eau}}{V_{polymere}}} = \frac{1}{1+\frac{\lambda \times M_{eau} \times d_{polymere}}{EW \times d_{eau}}} \tag{4.6}$$

$d_{polymere}$, d_{eau} : densité du polymère et de l'eau, en $g.cm^{-3}$;
M_{eau} : masse molaire de l'eau, $18g.cm^{-3}$.

Enfin, la variation dimensionnelle peut être obtenue par la suite :

$$\varepsilon = \left(\frac{1}{\Phi_V(\%)_{polymere}}\right)^{\frac{1}{3}} - 1 \tag{4.7}$$

On peut ainsi, à partir du taux de gonflement, estimer la valeur de l'épaisseur, $L(\lambda)$:

$$L(\lambda) = L_{sec} \times (1+\varepsilon)$$

$L(\lambda)$: épaisseur gonflée, en cm ;
L_{sec} : épaisseur à l'état sec, en cm ($0,0175cm$ pour le Nafion® N117, par exemple).

7) Calcul d'incertitude pour le coefficient D_e :

La loi de propagation des erreurs a été utilisée pour calculer l'incertitude sur la valeur du coefficient D_e. A partir des formules utilisées pour calculer le flux de diffusion (pour le bilan d'eau du côté d'humidité supérieur, par exemple), nous avons :

$$\phi_{diffusion} = D_e \times \frac{S}{L} \times \Delta C_{eau}(\lambda)$$

$$\Longrightarrow D_e = \phi_{diffusion} \times \frac{L}{S} \times \frac{1}{\Delta C_{eau}(\lambda)}$$

$$= \frac{L}{S} \times (\frac{x_{entree}}{1 - x_{entree}} - \frac{x_{sortie}}{1 - x_{sortie}}) \times \phi_{H_2}^{mol.s^{-1}} \times \frac{1}{\Delta C_{eau(\lambda)}}$$

$$= \frac{L}{S} \times (\frac{x_{entree}}{1 - x_{entree}} - \frac{x_{sortie}}{1 - x_{sortie}}) \times \phi_{H_2}^{NmL.min^{-1}} \times 10^{-6} \times \frac{P_{bars} \times 10^5}{60 \times R \times 273,15} \times \frac{1}{\Delta C_{eau(\lambda)}}$$

$$= D_e(x, \phi_{H_2}^{NmL.min^{-1}}, P_{bars}, \lambda)$$

$\phi_{diffusion}$: flux de diffusion, en $mol.s^{-1}$;
D_e : coefficient de diffusion équivalente, en $cm^2.s^{-1}$;
S : surface de diffusion, en cm^2 ;
L : épaisseur de la membrane, en cm ;
$\Delta C_{eau}(\lambda)$: différence de concentration d'eau, en $mol.cm^{-3}$;
x_{entree}, x_{sortie} : fraction molaire d'eau en entrée et en sortie de la cellule, sans unité ;
$\phi_{H_2}^{NmL.min^{-1}}$: débit totale du gaz sec de H_2, en $NmL.min^{-1}$;
P_{bars} : pression totale du gaz, en bar ;
R : constante des gaz parfaits, $8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$;

Nous calculons ensuite la dérivée partielle pour chaque terme qui apparait dans l'expression de D_e :

$$|\frac{\partial D_e}{\partial \phi_{H_2}^{NmL.min^{-1}}}| = |\frac{L}{S} \times (\frac{x_{entree}}{1 - x_{entree}} - \frac{x_{sortie}}{1 - x_{sortie}}) \times 10^{-6} \times \frac{P_{bars} \times 10^5}{60 \times R \times 273,15} \times \frac{1}{\Delta C_{eau(\lambda)}}|$$

$$|\frac{\partial D_e}{\partial P_{bars}}| = |\frac{L}{S} \times (\frac{x_{entree}}{1 - x_{entree}} - \frac{x_{sortie}}{1 - x_{sortie}}) \times \phi_{H_2}^{NmL.min^{-1}} \times 10^{-6} \times \frac{10^5}{60 \times R \times 273,15} \times \frac{1}{\Delta C_{eau(\lambda)}}|$$

$$|\frac{\partial D_e}{\partial x}| = |\frac{L}{S} \times (\frac{1}{(1 - x_{entree})^2} - \frac{1}{(1 - x_{sortie})^2}) \times \phi_{H_2}^{NmL.min^{-1}} \times 10^{-6} \times \frac{P_{bars} \times 10^5}{60 \times R \times 273,15} \times \frac{1}{\Delta C_{eau(\lambda)}}|$$

$$|\frac{\partial D_e}{\partial \lambda}| = |\frac{L}{S} \times (\frac{x_{entree}}{1 - x_{entree}} - \frac{x_{sortie}}{1 - x_{sortie}}) \times \phi_{H_2}^{NmL.min^{-1}} \times 10^{-6} \times \frac{P_{bars} \times 10^5}{60 \times R \times 273,15} \times \frac{1}{\Delta^2 C_{eau(\lambda)}} \times \frac{d(\Delta C_{eau}(\lambda))}{d\lambda}|$$

Avec

$$C_{eau}(\lambda) = \frac{\frac{V_{eau} \times d_{eau}}{M_{eau}}}{V_{eau} + V_{polymere}} = \frac{\frac{d_{eau}}{M_{eau}}}{1 + \frac{V_{polymere}}{V_{eau}}} = \frac{\frac{d_{eau}}{M_{eau}}}{1 + \frac{d_{eau} \times EW}{d_{polymere} \times M_{eau} \times \lambda}} = \frac{1}{\frac{M_{eau}}{d_{eau}} + \frac{EW}{d_{polymere} \times \lambda}}$$

$$U_{D_e} = racine(|\frac{\partial D_e}{\partial \phi_{H_2}^{NmL.min^{-1}}}|^2 \times U^2_{\phi_{H_2}^{NmL.min^{-1}}} + |\frac{\partial D_e}{\partial P_{bars}}|^2 \times U^2_{P_{bars}} + |\frac{\partial D_e}{\partial x}|^2 \times U_x^2 + |\frac{\partial D_e}{\partial \lambda}|^2 \times U_\lambda^2)$$

d_{eau}, $d_{polymere}$: densité de l'eau et du polymère, en $g.cm^{-3}$;
M_{eau} : masse molaire de l'eau, $18 g.mol^{-1}$;
EW : masse équivalente du polymère, en $g.mol^{-1}$;
$U_{\phi_{H_2}^{NmL.min^{-1}}}$: incertitude sur le débit de H_2, environ 10 $NmL.min^{-1}$;
$U_{P_{bars}}$: incertitude sur la pression totale, environ $10 mbar$;
U_x : incertitude sur la fraction molaire d'eau, environ 0,0003 ;

U_λ : incertitude sur la valeur de λ, entre 0,5 - 2 ;
U_{D_e} : incertitude sur la valeur du coefficient D_e, environ 10% de la valeur mesurée.

Pour la mesure de la diffusion le capteur utilisé mesure la valeur de l'humidité relative, HR. Dans les calculs ci-dessus, les valeurs de HR ont été converties en fractions molaires d'eau. La conversion est donnée par les relations suivantes :

$$HR = x \times \frac{P_{bar}}{P_{sat}^{vap}(T_{cellule})}$$

Avec

$$P_{sat}^{vap}(T_{cellule}) = \frac{10^{29,8605 - \frac{3152,2}{T_{cellule}} - 7,3037 \times Log_{10}(T_{cellule}) + 2,42 \times 10^9 \times T_{cellule} + 1,81 \times 10^{-6} \times T_{cellule}^2}}{756}$$

$$\Longrightarrow U_x = \frac{P_{sat}^{vap}(T_{cellule})}{P_{total}} \times U_{HR}$$

U_{HR} : incertitude de la mesure de HR, environ 0,8% ;
$T_{cellule}$: température de la cellule, $298K$ pour les mesures de diffusion ;
$P_{sat}^{vap}(T_{cellule})$: pression saturante de vapeur d'eau, en bar. L'expression est issue de la référence [227].

L'incertitude sur la fraction molaire d'eau est d'environ 0,0003, elle est issue du calcul ci-dessus.

8) Calcul d'incertitude pour le coefficient $K_{electro}$:

Suivant le même principe que pour le calcul de l'incertitude pour le coefficient D_e, le calcul d'incertitude pour le coefficient $K_{electro}$ se développe de la façon suivante :

$$K_{electro} = \frac{\phi_{electro}}{\phi_{proton}} = \frac{F \times 10^3}{I_{mA}} \times \{\frac{x^{i\neq 0}}{1-x^{i\neq 0}} \times (\frac{\phi_{H_2}^{NmL.min^{-1}} \times 10^{-6} \times P_{bars} \times 10^5}{60 \times R \times 273,15} + \frac{I_{mA}}{2 \times F \times 10^3})$$

$$-\frac{x^{i=0}}{1-x^{i=0}} \times \frac{\phi_{H_2}^{NmL.min^{-1}} \times 10^{-6} \times P_{bars} \times 10^5}{60 \times R \times 273,15}\}$$

$$= (\frac{x^{i\neq 0}}{1-x^{i\neq 0}} - \frac{x^{i=0}}{1-x^{i=0}}) \times \frac{F \times 10^3}{I_{mA}} \times \frac{\phi_{H_2}^{NmL.min^{-1}} \times 10^{-6} \times P_{bars} \times 10^5}{60 \times R \times 273,15} + \frac{1}{2} \times \frac{x^{i\neq 0}}{1-x^{i\neq 0}}$$

$$= K_{electro}(\phi_{H_2}^{NmL.min^{-1}}, I_{mA}, P_{bars}, x)$$

$$|\frac{\partial K_{electro}}{\partial \phi_{H_2}^{NmL.min^{-1}}}| = |(\frac{x^{i\neq 0}}{1-x^{i\neq 0}} - \frac{x^{i=0}}{1-x^{i=0}}) \times \frac{F \times 10^3}{I_{mA}} \times \frac{10^{-6} \times P_{bars} \times 10^5}{60 \times R \times 273,15}|$$

$$|\frac{\partial K_{electro}}{\partial P_{bars}}| = |(\frac{x^{i\neq 0}}{1-x^{i\neq 0}} - \frac{x^{i=0}}{1-x^{i=0}}) \times \frac{F \times 10^3}{I_{mA}} \times \frac{\phi_{H_2}^{NmL.min^{-1}} \times 10^{-6} \times 10^5}{60 \times R \times 273,15}|$$

$$|\frac{\partial K_{electro}}{\partial I_{mA}}| = |(\frac{x^{i\neq 0}}{1-x^{i\neq 0}} - \frac{x^{i=0}}{1-x^{i=0}}) \times \frac{F \times 10^3}{I_{mA}^2} \times \frac{\phi_{H_2}^{NmL.min^{-1}} \times 10^{-6} \times P_{bars} \times 10^5}{60 \times R \times 273,15}|$$

$$|\frac{\partial K_{electro}}{\partial x}| = |(\frac{1}{(1-x^{i\neq 0})^2} - \frac{1}{(1-x^{i=0})^2}) \times \frac{F \times 10^3}{I_{mA}} \times \frac{\phi_{H_2}^{NmL.min^{-1}} \times 10^{-6} \times P_{bars} \times 10^5}{60 \times R \times 273,15} + \frac{1}{2} \times \frac{1}{(1-x^{i\neq 0})^2}|$$

$$U_{K_{electro}} = racine(|\frac{\partial K_{electro}}{\partial \phi_{H_2}^{NmL.min^{-1}}}|^2 \times U^2_{\phi_{H_2}^{NmL.min^{-1}}} + |\frac{\partial K_{electro}}{\partial P_{bars}}|^2 \times U^2_{P_{bars}} + |\frac{\partial K_{electro}}{\partial I_{mA}}|^2 \times U^2_{I_{mA}} + |\frac{\partial K_{electro}}{\partial x}|^2 \times U_x^2)$$

$\phi_{electro}$: flux d'électroosmose, en $mol.s^{-1}$;
ϕ_{proton} : flux de protons, en $mol.s^{-1}$;
$\phi_{H_2}^{NmL.min^{-1}}$: débit total du gaz sec de H_2, en $NmL.min^{-1}$;
$K_{electro}$: coefficient d'électroosmose ;
I_{mA} : courant, en mA ;
P_{bars} : pression totale du gaz, en bar ;
$x^{i\neq 0}$, $x^{i=0}$: fraction molaire d'eau avec/sans courant, sans unité ;
F : constante de Faraday, $96500 C.mol^{-1}$;
R : constante des gaz parfaits, $8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$;
$U_{\phi_{H_2}^{NmL.min^{-1}}}$: incertitude sur le débit de H_2, environ $10 NmL.min^{-1}$;
$U_{P_{bars}}$: incertitude sur la pression totale, environ $10 mbar$;
$U_{I_{mA}}$: incertitude sur le courant, environ $1 mA$;
U_x : incertitude sur la fraction molaire d'eau, environ 0,0005 ;
$U_{K_{electro}}$: incertitude sur la valeur du coefficient $K_{electro}$.

9) Mesures de la conductivité des membranes :

Toutes les mesures de conductivité sont effectuées pendant les expériences de détermination du coefficient $K_{electro}$. Avant d'appliquer un courant, le système est équilibré à une valeur de HR donnée. Au cours de cette phase de mise à l'équilibre du système, des spectres d'impédance sont enregistrés à intervalles réguliers. Chaque mesure est effectuée sur une même gamme de fréquence, entre $100kHz$ et $1Hz$, avec 10 points par décade. La valeur est moyennée sur 4 périodes après 4 périodes de stabilisation. La résistance ohmique du système est donnée par le module de l'impédance complexe à haute fréquence où la partie imaginaire est égale à zéro (Figure 4.21, interception avec l'axe des abscisses).

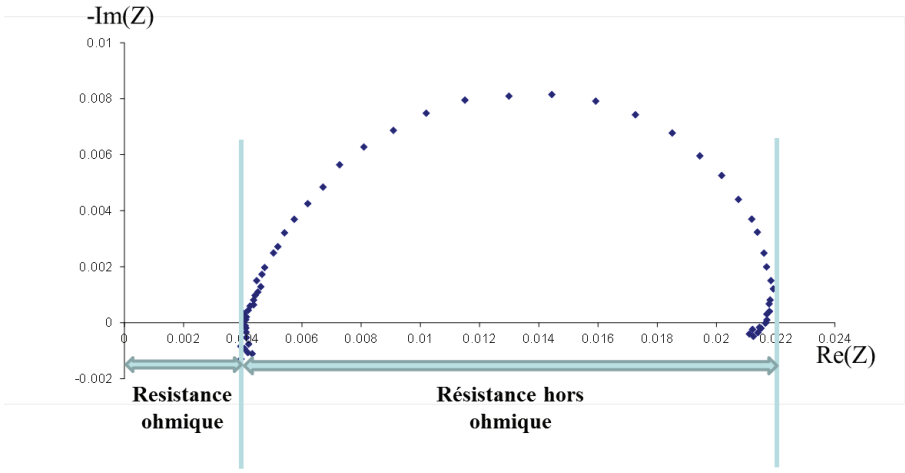
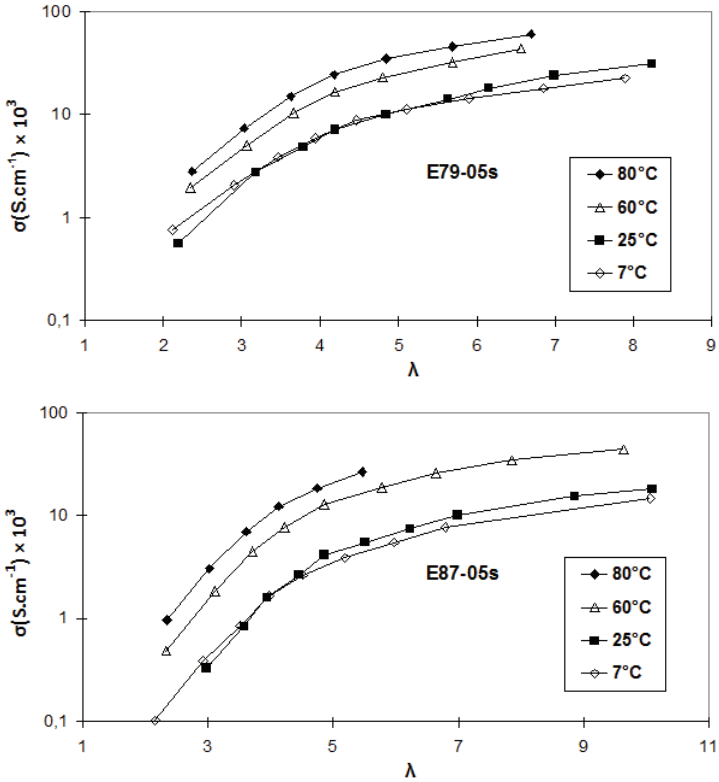


FIGURE 4.21 – Exemple des attributions de résistances à partir d'un diagramme Nyquist.

Nous pouvons considérer que le système a atteint son état d'équilibre, lorsque la valeur de la résistance ohmique n'évolue plus. Cette valeur de résistance ohmique est ensuite diminuée de la résistance des électrodes pour obtenir la résistance de la membrane. La résistance des électrodes est déterminée en introduisant seulement les électrodes dans la cellule sans membrane. La valeur de la résistance totale de deux électrodes Johnson Matthey est d'environ $2mOhm$, et ne dépend pas de la valeur de HR et de la température. La conductivité protonique peut enfin être obtenue à partir de la résistance de la membrane. La Figure 4.22 montre les conductivités des différentes membranes en fonction de la valeur de λ et de la température.



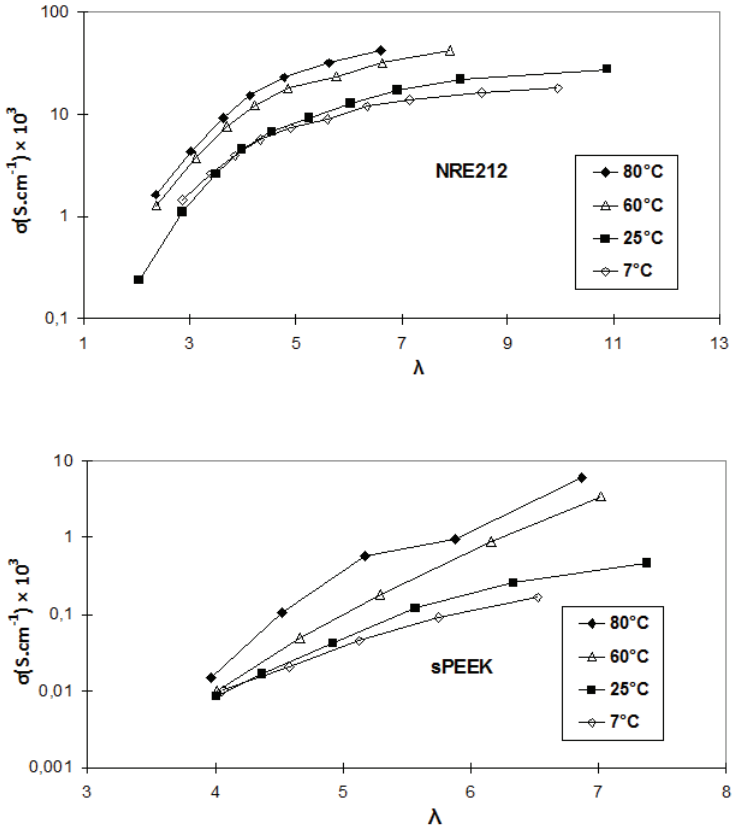


FIGURE 4.22 – Conductivités de différentes membranes en fonction de la valeur de λ et de la température.

10) Principe de la spectroscopie Raman :

Il existe des ouvrages généraux sur les principes de la spectroscopie Raman [26,48]. La description rapide apportée ici ne prétend pas être une présentation complète de la technique. Nous donnons ici seulement une introduction générale qui semble nécessaire pour pouvoir interpréter les résultats obtenus dans notre étude Raman.

Lorsqu'une matière est soumise à une radiation monochromatique, quatre phénomènes peuvent se produire [167] (Figure 4.23) :

- une partie de la lumière est réfléchie par la première couche d'atome ;
- une seconde est transmise par le matériau (isotrope ou anisotrope) selon les des règles d'optique classiques ;
- une troisième est absorbée et transformée en chaleur ;
- et enfin une quatrième est diffusée dans toutes les directions de l'espace.

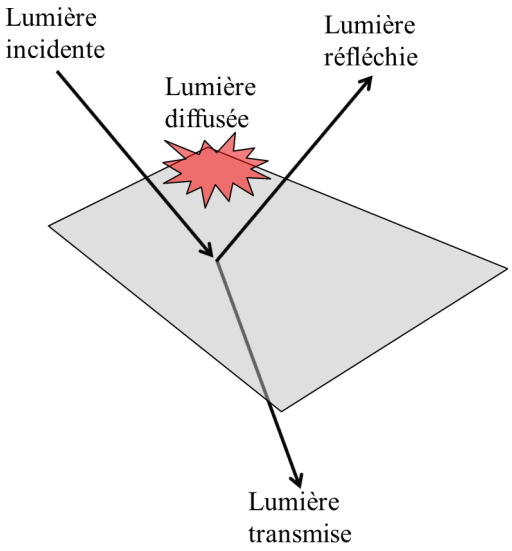


FIGURE 4.23 – Phénomènes optiques intervenant au cours de l'interaction entre une radiation monochromatique et la matière.

L'effet Raman, qui est une composante de la lumière diffusée, a été découvert par C.V. Raman (prix Nobel de physique en 1930) [174] : il s'agit de la diffusion inélastique de la lumière. Ces interactions (rayonnement/matière) ne sont possibles que si le matériau est composé de molécules, par la présence de liaisons covalentes. Le spectre de diffusion d'un matériau (graphe portant l'intensité diffusée en fonction de la longueur d'onde) soumis à une radiation monochromatique est constitué de plusieurs parties (Figure 4.24) :

- une composante spectrale intense de même fréquence que l'onde incidente. C'est la diffusion Rayleigh dont l'énergie $h\nu(\nu = 1/\lambda)$ est égale à celle de la radiation excitatrice $h\nu_{diff} = h\nu_0$. Elle représente la diffusion très largement majoritaire (diffusion élastique donc sans transfert d'énergie) ;
- des composantes à des fréquences différentes de celle de la radiation incidente sont aussi présentes (diffusion inélastique donc avec transfert d'énergie). Ces composantes présentent des signaux beaucoup moins intenses et constituent la diffusion Raman. L'énergie diffusée a été modifiée par des interactions avec les niveaux vibrationnels moléculaires. Les photons diffusés peuvent avoir gagné ou perdu de l'énergie : $h\nu_{diff} = h\nu_0 - h\nu_{vib}$ (diffusion Raman Stokes) et $h\nu_{diff} = h\nu_0 + h\nu_{vib}$ (diffusion Raman anti-Stokes).

La spectroscopie Raman, basée sur des échanges d'énergie entre une radiation monochromatique et un système, donne une empreinte digitale donc caractéristique de ce matériau.

Pour un système à l'équilibre notamment thermique, le peuplement des niveaux vibrationnels N_0, N_1, N_2, caractérisés par des niveaux d'énergies E_0, E_1, E_2 suit la loi de Boltzmann. Le rapport des populations entre deux niveaux énergétiques est donné par l'équation d'Arrhenius suivant, en supposant que les deux niveaux d'énergies ont la même dégénérescence :

$$\frac{N_1}{N_0} = exp(\frac{-\Delta E}{kT}) = exp(\frac{-(E_1 - E_2)}{kT})$$

Ainsi, l'intensité des transitions anti-Stokes, partant de niveaux moins peuplés, est plus faible que celle

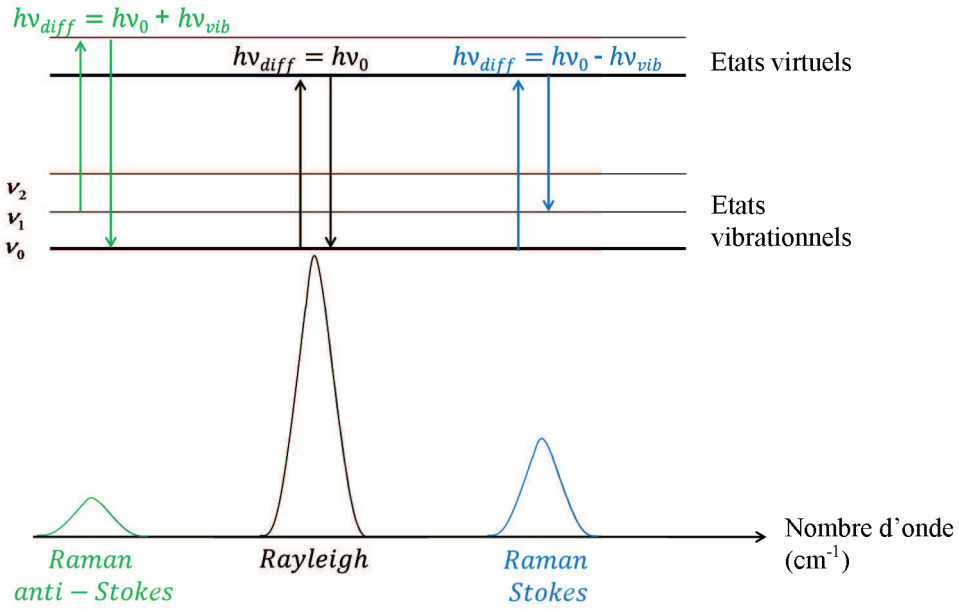


FIGURE 4.24 – Représentation schématique de l'interaction photon/système et transitions énergétiques correspondantes. Gain d'énergie pour le système : Raman Stokes. Perte d'énergie pour le système : Raman anti-Stokes.

qui est observée pour les transitions Stokes. Cette constatation conduit à choisir par défaut les vibrations Stokes pour l'étude Raman classique.

La Figure 4.25 résume schématiquement le fonctionnement d'un micro-spectromètre Raman :

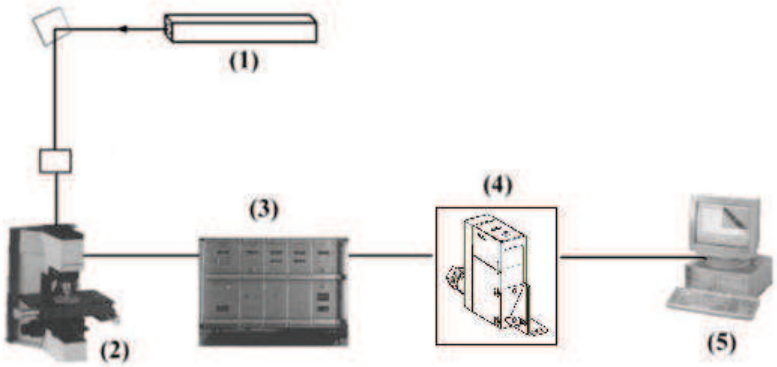


FIGURE 4.25 – Représentation schématique des composants intégrés dans un microscope Raman.

1. Une source laser, qui délivre dans un faisceau de très faible divergence, une radiation monochromatique polarisée. Un filtrage interférentiel nettoie ce faisceau des raies du plasma ou du fond continu de lumière incohérente provenant du dispositif de pompage optique du milieu actif. Des optiques de transfert (miroirs, etc.) sont chargées de diriger la lumière excitatrice vers le microscope.
2. Un microscope, sur lequel différents objectifs sont disponibles. Ils sont choisis pour avoir une illumination optimale de l'échantillon, une collection la plus efficace possible de la lumière diffusée par effet Raman, et un transfert vers l'entrée du spectromètre le plus efficace possible. L'objet à analyser est posé sur le porte-échantillon du microscope. L'intensité des bandes Raman recueillies dépend beaucoup de l'angle solide de collecte de la lumière diffusée (Ω), c'est entre autre une fonction de l'ouverture numérique de l'objectif (ON, Numerical Aperture, NA, acronyme anglais). L'ouverture numérique et l'angle de collectionsont généralement fournis par le fabricant. Le diamètre d de la tâche ou point de focalisation est donné par l'expression suivante (Figure 4.26) :

$$d = \frac{1,22\lambda}{ON}$$

λ : longueur d'onde incidente ;

ON : Ouverture Numérique.

Sur la Figure 4.26, l'angle maximum de demi-ouverture α dépend à la fois de ON et de l'indice de réfraction du milieu n (ON $= n.sin(\alpha)$). Dans notre étude sur les profils d'eau dans l'épaisseur de la membrane, cette tâche de focalisation traverse progressivement la membrane et toutes les bandes comprises dans les spectres Raman sont enregistrées en formant ce que nous appelons une cartographie.

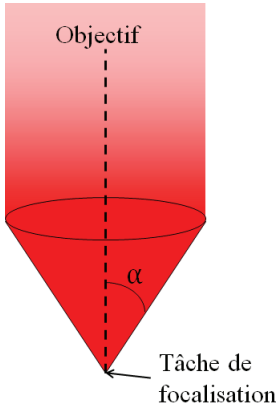


FIGURE 4.26 – Représentation du cône de lumière entre l'objectif et la tâche de focalisation.

3. Le spectromètre, qui effectue l'analyse spectrale du rayonnement, comporte généralement plusieurs étages de traitement. Le spectromètre comporte soit un prémonochromateur, soit un filtre holographique (Notch ou Edge) qui élimine très efficacement les radiations réfléchies ou diffusées à la longueur d'onde du laser. Le prémonochromateur est suivi d'un spectrographe dispersif. Il existe des spectromètres dits « monocanal » et d'autres dits « multicanaux ». L'avantage le plus évident du système multicanal réside dans la simultanéité des mesures de toutes les composantes spectrales. Toutes les informations perdues au cours de l'opération de balayage dans un spectromètre monocanal, sont conservées et mises en mémoire grâce au système multicanal, ce qui améliore le rapport signal/bruit et permet de détecter des raies qui, antérieurement, n'émergeaient pas du bruit de fond. La simultanéité des mesures permet de s'affranchir des variations d'intensité de la source de lumière et même d'enregistrer des spectres Raman excités par des lasers en impulsions de durée très brève (de 10 nanosecondes à quelques dizaines de picosecondes).
4. Le détecteur photoélectrique : deux dispositions sont adoptées selon le type de détecteur photoélectrique employé. Dans les spectromètres de type « monocanal », utilisant un photodétecteur unique, l'analyse des différents éléments du spectre est effectuée séquentiellement, par rotation des axes des réseaux, de manière à faire défiler les différentes radiations focalisées dans le plan d'une fente qui isole une bande passante étroite. Dans la génération plus performante d'instruments « spectromètres multicanaux », le détecteur photoélectrique est constitué d'une mosaïque du type CCD (charge coupled device) refroidie à basse température.
5. La dernière partie de l'instrument assure la mesure et le traitement des signaux électriques issus des détecteurs. Le développement des techniques numériques de traitement et la puissance des systèmes micro-informatiques disponibles ont permis d'accroître la qualité des mesures spectroscopiques et d'assurer, en même temps, la gestion des différentes fonctions du spectromètre.

La microscopie Raman Confocale a été largement utilisée pour combiner les caractérisations moléculaires et structurales à haute résolution spatiale [56, 190]. Lors de l'excitation d'un échantillon par un faisceau Laser, la diffusion du rayonnement ne s'effectue sur un plan qu'en condition idéale où le diamètre du spot du laser est égal à 0. Dans la réalité, les phénomènes de diffractions inhérents au système optique conduisent à un volume V(z) sondé, autour du point de focalisation à la cote z. Par conséquent, l'intensité expérimentale enregistrée S(z) au point de focalisation z correspond à l'intégrale des intensités diffusées par l'ensemble des points situés dans le volume sondé. Ceci peut être exprimé ainsi :

$$S(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(u)h(z-u)du = s(z) * h(z)$$

$s(z)$ est l'intensité vraie en différentes positions dans l'échantillon, $h(z)$ correspond à la fonction de convolution ou fonction d'appareil associé à l'instrument et le symbole $*$ désigne le produit de convolution.

Conformément à la description donnée dans le chapitre 3, la convolution par la fonction d'appareil modifie l'évolution de l'intensité en fonction de z. Mais ce n'est pas le seul paramètre à intervenir.

L'absorption progressive, du faisceau incident et de la diffusion, affecte aussi la mesure de l'intensité diffusée. Les stratégies pour s'affranchir de ces problèmes sont introduites dans le chapitre 3.

11) Comparaison des profils d'eau dans les monocouches et bicouches soumises à un gradient de concentration d'eau externe :

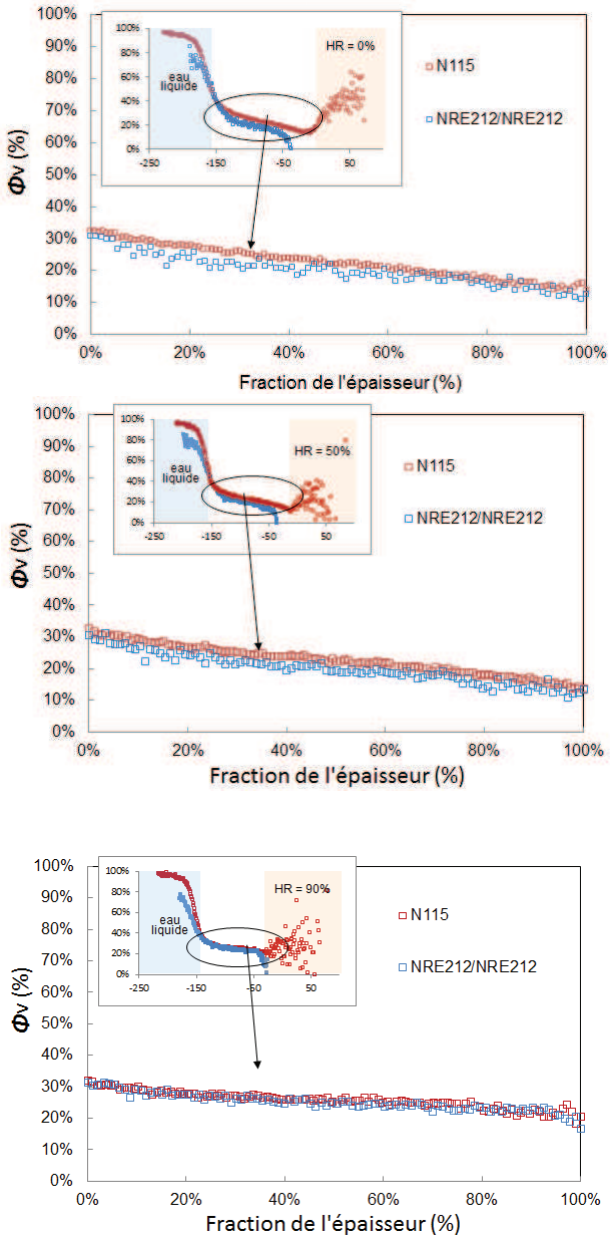


FIGURE 4.27 – Profils d'eau normalisés par l'épaisseur du matériau, pour une membrane monocouche Nafion® N115 et pour une membrane bicouche Nafion® NRE212/NRE212, sous un gradient externe, eau liquide-HR0%, eau liquide-HR50% et eau liquide-HR90%.

12) Vérification de l'effet de la perte de charge sur l'évolution des profils d'eau dans l'épaisseur de la membrane en fonction de la densité de courant :

Nous avons vu dans le chapitre 4, que pour une valeur de HR à l'entrée de la pile et une stœchiométrie fixées, le profil d'eau dans la membrane bicouche hétérogène est plus élevé en présence d'un courant qu'en l'absence de celui-ci. Ceci provient de la production d'eau à la cathode qui hydrate d'autant plus la membrane. Néanmoins, en régime de fonctionnement, le profil diminue lorsque la densité de courant augmente. Dans ce cas, il est difficile de comprendre l'évolution des profils puisque le rapport entre la quantité d'eau produite et la quantité d'eau amenée par le gaz doit être constante car la stœchiométrie est fixée. Donc, si la stœchiométrie est constante la valeur de HR moyen, sur la surface des électrodes, doit rester constante ainsi que l'état d'hydratation de la membrane. En conséquence, cette hypothèse est vraie à condition que la perte de charge ne soit pas effective. Comme nous l'avons précédemment décrit (Annexe 5), une perte de charge induit une réduction de la quantité d'eau amenée par le gaz à l'entrée de la cellule pour une valeur de HR fixée. Plus la perte de charge est grande, plus la diminution de la quantité d'eau à l'entrée de cellule est importante. Dans notre cas, pour une augmentation de la densité de courant à stœchiométrie fixée, le débit du gaz augmente en proportion et engendre donc une augmentation de la perte de charge. Il est ainsi possible que la diminution du profil d'eau soit due à l'augmentation de la perte de charge, c'est-à-dire à la diminution du rapport de la quantité d'eau amenée par le gaz à l'entrée de la cellule sur la densité de courant.

Membrane Nafion® N115 Pression en sortie de la cellule = Pression atmosphérique Température de la cellule à $I = 0A$: T_{amb} Stœchiométrie H_2/O_2 : 25/100 Configuration du gaz : contre-flux			
Série 1 (HR constante à l'entrée de la cellule)			
HR (%)	Densité de courant ($mA.cm^{-2}$)	$(\Phi/I) \times 10^6$ ($mol.s^{-1}.A^{-1}$)	ΔP ($mbar$)
40	111	7,71	54
40	222	7,89	136
40	333	8	230
Série 2 (rapport constant de la quantité d'eau amenée par le gaz sur la densité de courant)			
HR (%)	Densité de courant ($mA.cm^{-2}$)	$(\Phi/I) \times 10^6$ ($mol.s^{-1}.A^{-1}$)	ΔP ($mbar$)
43	111	8,28	54
46	222	8,35	136
47	333	8,3	230

Pour vérifier cette hypothèse, une expérience a été menée avec une membrane monocouche Nafion® N115 et le montage expérimental (spectroscopie Raman + banc de test électrochimique) précédemment décrit dans le chapitre 4. Deux séries de mesures en contre-flux ont été comparées : 1) le protocole de la première série est le même que celui explicité dans le chapitre 4, c'est-à-dire que les profils sont enregistrés pour une même valeur de HR à l'entrée et en augmentant la densité de courant ; 2) pendant la deuxième série, au lieu de fixer la valeur de HR à l'entrée de la cellule, c'est la quantité d'eau amenée par le gaz qui est fixée, en augmentant parallèlement les valeurs de HR avec la densité de courant. Pour ajuster la valeur HR dans la série 2, les mesures de pression sont effectuées à l'entrée et à la sortie de chaque électrode. Ainsi, pour le débit de gaz correspondant à chaque densité de courant, la perte de charge ΔP peut être déterminée. Elle permet de calculer la valeur de HR qu'il faut alors fixer à l'entrée de la cellule. Il a été vérifié que la plaque anodique (circulation de H_2) ne présente pas de perte de charge. Par conséquent, l'ajustement de l'humidité relative est uniquement réalisé à la cathode (rapport du débit d'eau à l'entrée sur le courant, Φ/I). Les conditions expérimentales pour les deux séries de mesures sont détaillées dans le tableau ci-dessus.

Les profils enregistrés dans les deux séries sont donnés sur la Figure 4.28. Les profils plats ou horizontaux nous permettent de présenter l'état d'hydratation de la membrane par un simple λ et de les comparer ensuite en fonction de la densité de courant.

La comparaison des λ en fonction des densités de courant est présentée sur la Figure 4.29. Même si les débits d'eau sont fixés à une valeur constante à l'entrée de la pile (correction par la perte de charge), l'hydratation de la membrane diminue toujours lorsque la densité de courant augmente. Ces

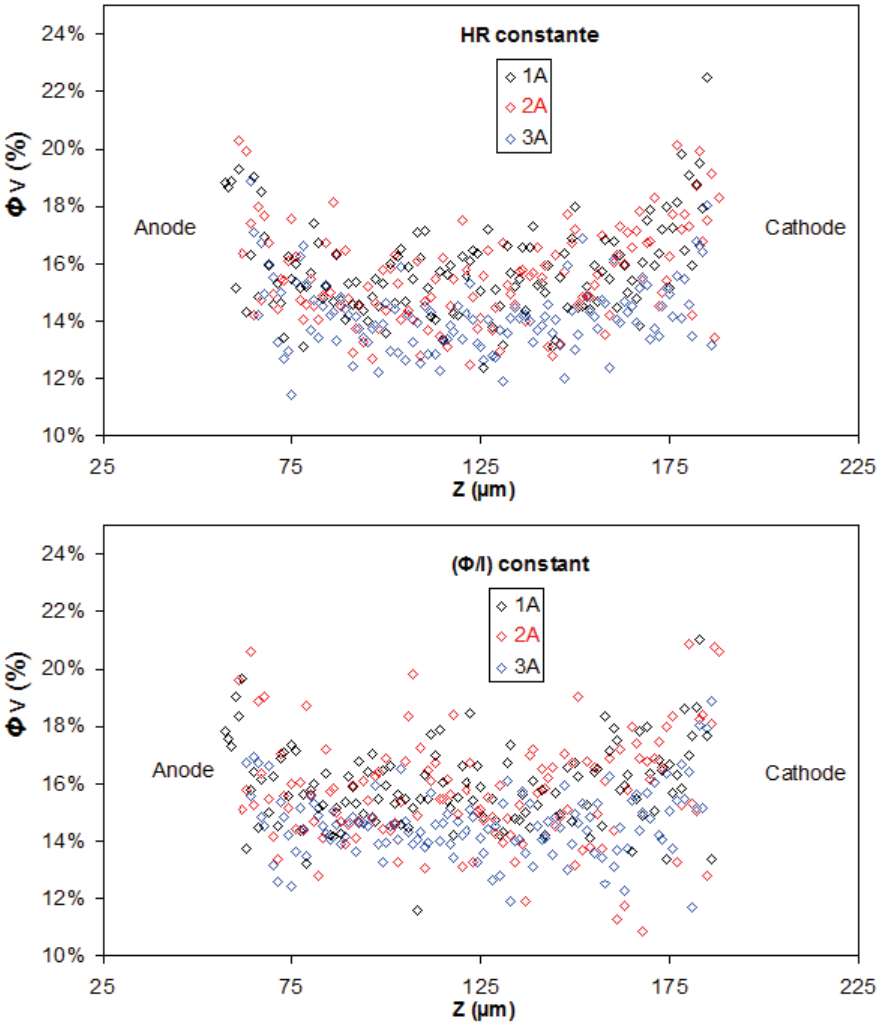


FIGURE 4.28 – Profils d'eau enregistrés par la spectroscopie Raman dans la membrane Nafion® N115. Valeur de HR fixée à l'entrée (série 1)) et débit d'eau constant amené par le gaz à l'entrée (série 2)).

résultats confirment donc que la diminution du profil d'eau avec l'augmentation de la densité de courant ne provient pas exclusivement de la perte de charge. Nous avons donc examiné la deuxième hypothèse, citée dans le chapitre 4.

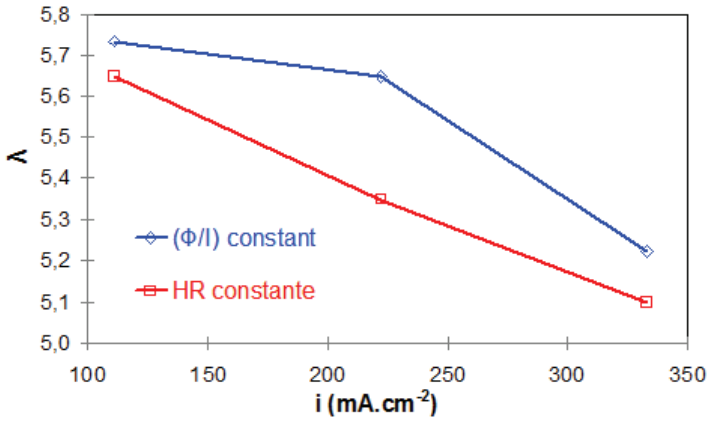


FIGURE 4.29 – Valeurs de λ déduites des profils d'eau dans la membrane Nafion® N115, à la valeur de HR fixée à l'entrée (série 1)) et au débit d'eau constant à l'entrée (série 2)).

13) Profils Raman *in-situ* mesurés pour les deux orientations de la bicouche hétérogène en co-flux à différentes densités de courant :

Les performances et les profils en contre-flux ont déjà été montrés dans le chapitre 4. Pour les résultats en co-flux, les mêmes tendances ont été observées, c'est-à-dire que pour une densité de courant donnée, la membrane bicouche hétérogène est mieux hydratée lorsque l'Aquivion^{TM} se trouve du côté anodique.

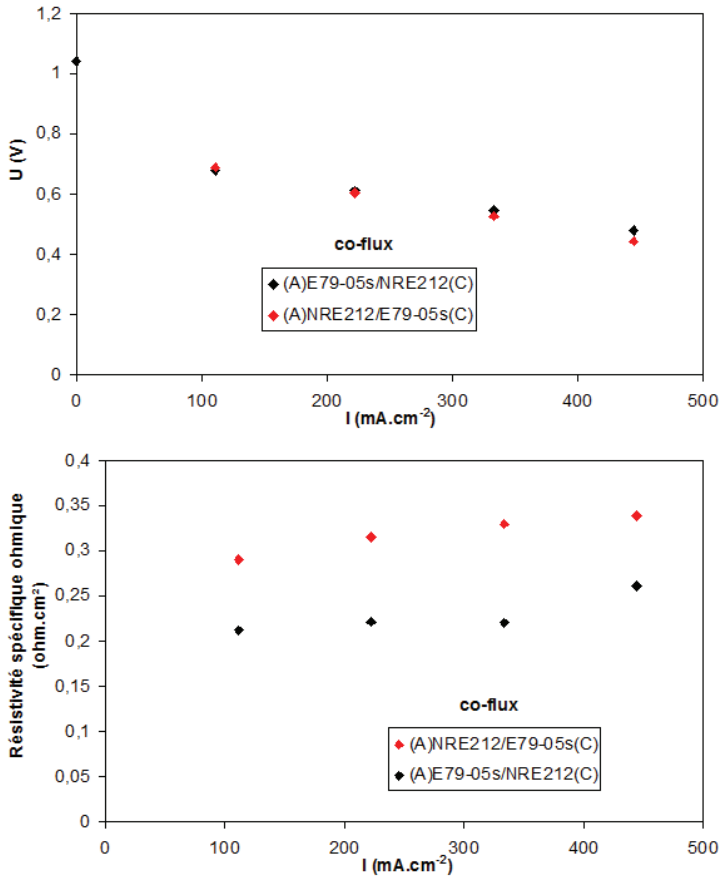


FIGURE 4.30 – Comparaison des performances et des résistances ohmiques obtenues en co-flux pour les deux orientations de la membrane bicouche hétérogène, à HR $\sim 50\%$, i = 111, 222, 333 et $444 mA.cm^{-2}$, respectivement.

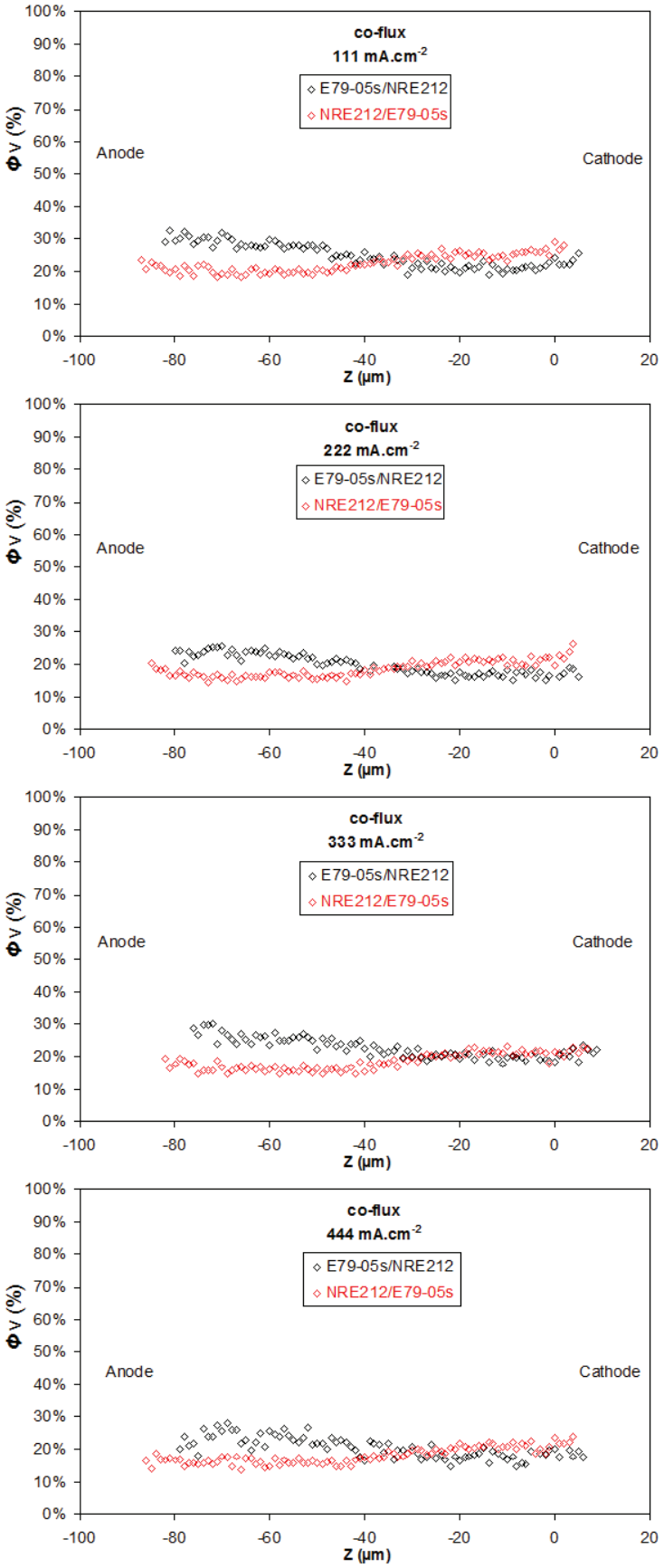


FIGURE 4.31 – Comparaison des profils obtenus en co-flux pour les deux orientations de la bicouche hétérogène, à HR $\sim 50\%$, i = 111, 222, 333 et $444 mA.cm^{-2}$, respectivement.

Bibliographie

[1] G. Alberti, M. Gasciola, L. Massinelli, and B. Bauer. Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110-160 degrees c). *Journal of Membrane Science*, 185 :73–81, 2001.

[2] V. Rossi Albertini, B. Paci, F. Nobili, R. Marassi, and M. Di Michiel. Time/space-resolved studies of the nafion membrane hydration profile in a running fuel cell. *Adv. Mater.*, 21 :578, 2009.

[3] P.L. Antonucci, A.S. Arico, P. Creti, E. Ramunni, and V. Antonucci. Investigation of a direct methoanol fuel cell based on a composite nafion-silica electrolyte for high temperature operation. *Solid State Ionics*, 125 :431–437, 1999.

[4] V. Arcella, A. Ghielmi, L. Merlo, and M. Gebert. Membrane electrode assemblies based on perfluorosulfonic ionomers for an evolving fuel cell technology. *Desalination*, 199 :6–8, 2006.

[5] J.A. Asensio, S. Borros, and R. Gomez. Proton conducting polymers based on benzimidazole and sulfonated benzimidazoles. *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 40 :3703–3710, 2002.

[6] B. Bahar, S. Cavalca, S. Cleghorn, J. Kolode, D. Lane, M. Murthy, and G. Rusch. Effective selection and use of advanced membrane electrode power assemblies. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 2 :179–182, 1999.

[7] S. Banerjee and D.E. Curtin. Nafion (r) perfluorinated membranes in fuel cells. *J. Fluorine Chem.*, 125 :1211–1216, 2004.

[8] M. Bass, A. Berman, A. Singh, O. Konovalov, and V. Freger. Surface structure of nafion in vapor and liquid. *J. Phys. Chem. B*, 114 :3784–3790, 2010.

[9] B. Bauer, D.J. Jones, J. Roziere, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, A. Peraio, and S. Besse Ramunni. E. electrochemical characterisation of sulfonated polyetherketone membranes. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 3 :93–98, 2000.

[10] M. Bautista, Y. Bultel, J.P. Diard, and S. Walkiewicz. Etude par spectroscopie d'impédance électrochinique du comportement en fonctionnement d'une pemfc. 14ème *Forum sur les Impédances Electrochimiques*, pages 221–230, Paris 14 Jan 2002.

[11] R.J. Bellows, M.Y. Lin, M. Arif, A.K. Thompson, and D. Jacobson. Neutron imaging technique for in situ measurement of water transport gradients within nafion in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(3) :1099–1103, 1999.

[12] D.M. Bernardi and M.W. Verbrugge. Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte. *AIChE Journal*, 37 :1151–1163, 1991.

[13] D.M. Bernardi and M.W. Verbrugge. A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell. *J. Electrochem. Soc.*, 139 :2477–2491, 1992.

[14] P. Boillat, G. Frei, E.H. Lehmann, G.G. Scherer, and A. Wokaun. Neutron imaging resolution improvements optimized for fuel cell applications. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13(3) :B25–B27, 2010.

[15] P. Boillat, D. Kramer, B.C. Seyfang, G. Frei, E. Lehmann, G.G. Scherer, A. Wokaun, Y. Ichikawa, Y. Tasaki, and K. Shinohara. In situ observation of the water distribution across a pefc using high resolution neutron radiography. *Electrochemistry Communication*, 10 :546–550, 2008.

[16] Méziane Boudellal. *La pile à combustible, Technique et ingénierie, Dunod.* 2007.

[17] W. Braff and C. Mittelsteadt. Electroosmotic drag coefficient of proton exchange membranes as a function of relative humidity. *ECS Transaction*, 16(2) :309–316, 2008.

[18] J.L. Bribes, M. El Boukari, and J. Maillols. Application of raman spectroscopy to industrial membranes. 2. perfluorosulfonic membrane. *J. Raman Spectrosc.*, 22 :275–279, 1991.

[19] J.L. Brunel, J.C. Lassegues, and C. Sourisseau. In-depth analyses by confocal raman microspectrometry : experimental features and modeling of the refraction effects. *J. Raman Spectrosc.*, 33 :815–828, 2002.

[20] F.N. Buchi and G.G. Scherer. Investigation of the transversal water profile in nafion membranes in polymer electrolyte fuel cell. *J. Electrochem. Soc.*, 148 :A183, 2001.

[21] D.J. Burnett, A.R. Garcia, and F.J. Thielmann. Measuring moisture sorption and diffusion kinetics on proton exchange membranes using a gravimetric vapor sorption apparatus. *J. Power Sources*, 160 :426–430, 2006.

[22] R. Buzzoni, S. Bordiga, G. Ricchiardi, G. Spoto, and A. Zecchina. Interaction of h2o, ch3oh, (ch3)(2)o, ch3cn, and pyridine with the superacid perfluorosulfonic membrane nafion - an ir and raman study. *J. Phys. Chem.*, 99 :11937–11951, 1995.

[23] M. Cakir, S. Karatas, Y. Menceloglu, N. Kayaman-Apohan, and A. Gungor. Phosphorus-containing sulfonated polyimides for proton exchange membranes. *Macromol. Chem. Phys.*, 209 :919–929, 2008.

[24] P. Choi, N.H. Jalani, and R. Datta. Thermodynamics and proton transport in nafion - i. membrane swelling, sorption, and ion-exchange equilibrium. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(3) :E84–E89, 2005.

[25] N. Chourdakis and G. A. Voyiatzis. Molecular orientation study of uniaxially drawn nafion polymer electrolyte membranes utilizing polarized uv-raman spectra. *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.*, 45 :2509–2517, 2007.

[26] N.B. Colthup, L.H. Daly, and S.E. Wiberley. Introduction to infrared and raman spectroscopy. *Third Edition ed. : Academic Press*, 1990.

[27] J.S. Cooper. Design analysis of pemfc bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact. *Journal of Power Sources*, 129 :152–169, 2004.

[28] N. Cornet, G. Gebel, and A. de Geyer. Existence d'un paradoxe de schroeder avec la membrane nafion ? etude par diffusion de rayons x aux petits angles. *J. Phys. IV France*, 8, 1998.

[29] F. Damay and L.C. Klein. Transport properties of nafion composite membranes for proton-exchange membranes fuel cells. *Solid State Ionics*, 162-163 :261–267, 2003.

[30] L.S. Darken. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. *Trans. AIME*, 175 :184–201, 1948.

[31] S. Deabate, R. Fatnassi, P. Sistat, and P. Huguet. *In situ* confocal-raman measurement of water and methanol concentration profiles in nafion membrane under cross-transport conditions. *Journal of Power Sources*, 176 :39–45, 2008.

[32] A.J. Dianoux, M. Pineri, and F. Volino. Neutron incoherent-scattering law for restricted diffusion inside a volume with an anisotropic shape - application to the problem of water absorbed in nafion membranes. *Mol. Phys.*, 46 :129–137, 1982.

[33] J.P. Diard, N. Glandut, P. Landaud, and B. Le Correc. *5ième colloque C-VELEC, Grenoble, 25-26 juin 2002.*

[34] T. Dippel and K.D. Kreuer. Proton transport mechanism in concentrated aqueous-solutions and solid hydrates of acids. *Solid State Ionics*, 46 :3–9, 1991.

[35] Technical Targets for Membranes : Automotive DoE.

[36] Technical Targets for Membranes : Stationary DoE.

[37] B. Dreyfus, G. Gebel, P. Aldebert, M. Pineri, M. Escoubes, and M. Thomas. Distribution of the micelles in hydrated perfluorinated ionomer membranes from sans experiments. *J. Phys. (France)*, 51 :1341–1354, 1990.

[38] R. Duplessix, M. Escoubes, B. Rodmacq, F. Volino, E. Roche, A. Eisenberg, and M. Pineri. Water absorption in acid nafion membranes. *American Chemical Society : Washington DC*, 1980.

[39] C. A. Edmondson and J. J. Fontanella. Free volume and percolation in s-sebs and fluorocarbon proton conducting membranes. *Solid State Ionics*, 152 :355–361, 2002.

[40] C. A. Edmondson, P. E. Stallworth, M. C. Wintersgill, J. J. Fontanella, Y. Dai, and S. G. Greenbaum. Electrical conductivity and nmr studies of methanol/water mixtures in nafion membranes. *Electrochim. Acta*, 43 :1295–1299, 1998.

[41] C.A. Edmondson, J.J. Fontanella, S.H. Chung, S.G. Greenbaum, and G.E. Wnek. Complex impedance studies of s-sebs block polymer proton-conducting membranes. *Electrochim. Acta*, 46 :1623–1628, 2001.

[42] C.A. Edmondson, P.E. Stallworth, M.E. Chapman, J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, S.H. Chung, and S.G. Greenbaum. Complex impedance studies of proton-conducting membranes. *Solid State Ionics*, 135 :419–423, 2000.

[43] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, A.M. Kuznetsov, J. Ulstrup, and S.Walbran. Mechanisms of proton conductance in polymer electrolyte membranes. *J. Phys. Chem. B*, 105 :3646–3662, 2001.

[44] G.A. Eisman. The physical and mechanical-properties of a new perfluorosulfonic acid ionomer for use as a separator membrane in proton-exchange processes. *J. Electrochem. Soc.*, 133 :C123, 1986.

[45] G.A. Eisman. The application of dow chemicals perfluorinated membranes proton-exchange membrane fuel-cells. *J. Power Sources*, 29 :389–398, 1990.

[46] J. Ennari, M. Elomaa, and F. Sundholm. Modelling a polyelectrolyte system in water to estimate the ion-conductivity. *Polymer*, 40 :5035–5041, 1999.

[47] G. Escobedo, K. Raiford, G.S. Nagarajan, and K.E. Schwiebert. Strategies for mitigation of pfsa polymer degradation in pem fuel cells. *ECS Trans.*, 1 :303, 2006.

[48] R. Poilblanc et F. Crasnier. Spectroscopies infrarouge et raman. *ISBN 2-86883-744-1, EDP Sciences*, 2006.

[49] N.J. Everall. Confocal raman microscopy : Why the depth resolution and spatial accuracy can be much worse than you think. *Appl. Spectrosc.*, 54 :1515–1520, 2000.

[50] N.J. Everall. Modeling and measuring the effect of refraction on the depth resolution of confocal raman microscopy. *Appl. Spectrosc.*, 54 :773–782, 2000.

[51] N.J. Everall. Confocal raman microscopy : common errors and artefacts. *Analyst*, 135 :2512–2522, 2010.

[52] K.W. Feindel, L.P.A. LaRocque, D. Stark, S.H. Bergens, and R.E. Wasylishen. In situ observations of water production and distribution in an operating h_2/o_2 pem fuel cell assembly using ^1h nmr microscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 :11436, 2004.

[53] J.J. Fontanella, M.G. McLin, M.C. Wintersgill, J.P. Calame, and S.G. Greenbaum. Model based pem fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements. *Solid State Ionics*, 66 :1, 1993.

[54] N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy, and B. Ould-Bouamama. Model based pem fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements. *Journal of Power Sources*, 159(2) :905–913, 2006.

[55] M. Fowler, R.F. Mann, J.C. Amphlett, B.A. Peppley, and P.R. Roberge. Reliability issues and voltage degradation. *J. Wiley*, 3 :663, 2003.

[56] P.M. Fredericks. *in Handbook of Vibrational Spectroscopy : Sampling Techniques, (Eds : J. M. Chalmers, P. R. Griffiths), John Wiley and Sons, Chichester.* 2002, Vol. 2, pp. 1493-1507.

[57] V. Freger. Hydration of ionomers and schroeder's paradox in nafion. *J. Phys. Chem. B*, 113 :24–36, 2009.

[58] T. F. Fuller. *Ph.D. Thesis, University of California, Berkeley, CA*, 1992.

[59] Th.F. Fuller and J. Newman. Experimental-determination of the transport number of water in nafion-117 membrane. *J. Electrochem. Soc.*, 139 :1332–1337, 1992.

[60] A. Gallardo, R. Navarro, S. Spells, and H. Reinecke. Equilibrium and diffusion of methanol and water in a nafion 117 membranes. *Opt. Express*, 14 :8706–8715, 2006.

[61] A. Gallardo, S. Spells, R. Navarro, and H. Reinecke. Confocal raman microscopy : how to correct depth profiles considering diffraction and refraction effects. *J. Raman. Spectrosc.*, 38 :880–884, 2007.

[62] C.M. Gates and J. Newman. Equilibrium and diffusion of methanol and water in a nafion 117 membranes. *AIChE Journal*, 46(10) :2076–2085, 2000.

[63] S. Ge, X. Li, B. Yi, and I-M. Hsinga. Absorption, desorption, and transport of water in polymer electrolyte membranes for fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(6) :A1149–A1157, 2005.

[64] S. Ge, B. Yi, and P. Ming. Experimental determination of electro-osmotic drag coefficient in nafion membrane for fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(8) :A1443–A1450, 2006.

[65] G. Gebel. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer*, 41 :5829–5838, 2000.

[66] G. Gebel, P. Aldebert, and M. Pineri. Structure and related properties of solution-cast perfluorosulfonate ionomer films. *Macromolecules*, 20 :1425, 1987.

[67] G. Gebel, P. Aldebert, and M. Pineri. Swelling study of perfluorosulphonated ionomer membranes. *M. Polymer*, 34 :333, 1993.

[68] G. Gebel, O. Diat, S. Escribano, and R. Mosdale. Water profile determination in a running pemfc by small-angle neutron scattering. *Journal of Power Sources*, 179 :132–139, 2008.

[69] G. Gebel and J. Lambard. Small-angle scattering study of water-swollen perfluorinated ionomer membranes. *Macromolecules*, 30(25) :7914–7920, 1997.

[70] G. Gebel and R.B. Moore. Small-angle scattering study of short pendant chain perfuorosulfonated ionomer membranes. *Macromolecules*, 33 :4850, 2000.

[71] A.B. Geiger, A. Tsukada, E. Lehmann, P. Vontobel, A. Wokaun, and G.G. Scherer. In situ investigation of two-phase flow patterns in flow fields of pefc's using neutron radiography. *Fuel cells*, 2 :92–98, 2003.

[72] C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel, and M. Pineri. Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes. *Polymer*, 42 :359–373, 2001.

[73] A. Ghielmi, P. Vaccarono, C. Troglia, and V. Arcella. Proton exchange membranes based on the short-side-chain perfluorinated ionomer. *Journal of Power Sources*, 145 :108–115, 2005.

[74] T.D. Gierke and W.Y. Hsu. The cluster-network model of ion clustering in perfluorosulfonated membranes. *ACS SYMPOSIUM SERIES*, 180 :283–307, 1982.

[75] T.D. Gierke, G.E. Munn, and F.C. Wilson. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide-angle and small-angle x-ray studies. *F.C.J. of Poly.Sci*, 19 :1687–1704, 1981.

[76] L. Giorgi, E. Antolini, A. Pozio, and E. Passalacqua. Influence of the ptfe content in the diffusion layer of low-pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta*, 43 :3675–3680, 1998.

[77] X. Gong, A. Bandis, A. Tao, G. Meresi, Y. Wang, P.T. Inglefield, A.A. Jones, and W.Y. Wen. Self-diffusion of water, ethanol and decafluropentane in perfluorosulfonate ionomer by pulse field gradient nmr. *Polymer*, 42 :6485, 2001.

[78] A. Gruger, A. Régis, T. Schmatko, and P. Colomban. Nanostructure of nafion (r) membranes at different states of hydration - an ir and raman study. *Vib. Spectrosc*, 26 :215, 2001.

[79] F. Hallberg, T. Vernersson, E. Thyboll Pettersson, S.V. Dvinskikha, G. Lindberghb, and I. Furóa. Electrokinetic transport of water and methanol in nafion membranes as observed by nmr spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 55 :3542–3549, 2010.

[80] M. Hara, J. Inukai, K. Miyatake, H. Uchida, and M. Watanabe. Temperature dependence of the water distribution inside a nafion membrane in an operating polymer electrolyte fuel cell. a micro-raman study. *Electrochim. Acta*, 58 :449–455, 2011.

[81] H.G. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth, and P. Hiller. Nano structure of nafion : a saxs study. *Electrochim. Acta*, 46 :1559–1563, 2001.

[82] W. He, G. Lin, and T. Van Nguyen. Diagnostic tool to detect electrode flooding in proton exchange-membrane fuel cells. *Aiche Journal*, 49(12) :3221–3228, 2003.

[83] C. Heitner-Wirguin. Recent advances in perfluorinated ionomer membranes : structure, propeties and applications. *J. Membr. Sci.*, 120 :1, 1996.

[84] M.A. Hickner and B.S. Pivovar. The chemical and structural nature of proton exchange membrane fuel cell properties. *Fuel Cells*, 5 :213–229, 2005.

[85] M.A. Hickner, N.P. Siegel, K.S. Chen, D.N. McBrayer, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, and M. Arif. Real-time imaging of liquid water in an operating proton exchange membrane fuel cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(5) :A902–A908, 2006.

[86] S. Hietala, S.L. Maunu, and F. Sundholm. Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water vapor. *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, 38 :3277, 2000.

[87] J.T. Hinatsu, M. Mizuhata, and H. Takenaka. Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water vapor. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(6) :1493–1498, 1994.

[88] M. Holz, S.R. Heil, and A. Sacco. Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate h-1 nmr pfg measurements. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 2 :4740–4742, 2000.

[89] W.Y. Hsu and T.D. Gierke. Ion-transport and clustering in nafion perfluorinated membranes. *J. Membr. Sci.*, 13 :307–326, 1983.

[90] http ://www.alphea.com/temp/d1e3f_communique56_veolia2006_12_18.pdf.

[91] http ://www.ifremer.fr/webtv/campagnes_a_la_mer/pacsm.

[92] http ://www.psa-peugeot-citroen.com/document/presse_communique/CP% 20307% 20Fisypac1259917820.pdf.

[93] http ://www.psa-peugeot citroen.com/medias/videos/player_genepac_fr.html.

[94] X.Y. Huang, R. Solasi, Y. Zou, M. Feshler, K. Reifsnider, D. Condit, S. Burlatsky, and T. Madden. Mechanical endurance of polymer electrolyte membrane and pem fuel cell durability. *J. Polym. Sci. Part : B Polym. Phys.*, 44 :2346, 2006.

[95] P. Huguet, T. Kiva, O. Noguera, P. Sistat, and V. Nikonenko. The crossed interdiffusion of sodium nitrate and sulfate through an anion exchange membrane, as studied by raman spectroscopy. *New J. Chem.*, 29 :955–961, 2005.

[96] P. Huguet, A. Morin, , G. Gebel, S. Deabate, A.K. Sutor, and Z. Peng. In situ analysis of water management in operating fuel cells by confocal raman spectroscopy. *Electrochemistry Communications*, 13 :418–422, 2011.

[97] D.S. Hussey, D.L. Jacobson, M. Arif, J.P. Owejan, J.J. Gagliardo, and T.A. Trabold. Neutron images of the through-plane water distribution of an operating pem fuel cell. *J. Power Sources*, 172 :225, 2007.

[98] D.S. Hussey, D. Spernjak, A.Z. Weber, R. Mukundan, J. Fairweather, E.L. Brocha, J. Davey, J.S. Spendelow, D.L. Jacobson, and R. Borup. Measuring the through plane water content of pemfc membranes with neutron radiography. *submitted*.

[99] M. Ise, K.D. Kreuer, and J. Maier. Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes : an electrophoretic nmr study. *Solid State Ionics*, 125 :213–223, 1999.

[100] H. Iwase, S. Koizumi, H. Likura, M. Matsubayashi, D. Yamaguchi, Y. Maekawa, and T. Hashimoto. A combined method of small-angle neutron scattering and neutron radiography to visualize water in an operating fuel cell over a wide length scale from nano to millimeter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, A605 :95–98, 2009.

[101] N.H. Jalani and R. Datta. The effect of equivalent weight, temperature, cationic forms, sorbates, and nanoinorganic additives on the sorption behavior of nafion. *Journal of Membrane Science*, 264 :167–175, 2005.

[102] S. Jeck, P. Scharfer, W. Schabel, and M. Kind. Water sorption in poly(vinyl alcohol) membranes : An experimental and numerical study of solvent diffusion in a crosslinked polymer. *Chem. Eng. Proc.*, 50 :543–550, 2011.

[103] M. Ji and Z. Wei. A review of water management in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Energies*, 2(4) :1057–1106, 2009.

[104] X. Jin, M.T. Bishop, T.S. Ellis, and F.E. Karasz. A sulphonated poly(aryl ether ketone). *British Polymer Journal*, 17 :4–10, 1985.

[105] J. Jorcin. *Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : Caractérisation de la détermination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu*. PhD thesis, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.

[106] L.R. Jordan, A.K. Shukla, T. Behrsing, N.R. Avery, B.C. Muddle, and M. Forsyth. Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance. *J. Power Sources*, 86 :250–254, 2000.

[107] H. Ju, G. Luo, and C.Y. Wang. Probing liquid water saturation in diffusion media of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(2) :B218–B228, 2007.

[108] T. Kanezaki, X.G. Li, and J.J. Baschuk. Cross-leakage flox between adjacent flow channels in pem fuel cells. *J. Power Sources*, 162 :415–425, 2006.

[109] T. Kazuhiro, T. Shohji, and H. Shuichiro. Analysis of water transport in pefcs by magnetic resonance imaging measurement. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(4) :A664–A668, 2006.

[110] J.H. Kim, E.A. Cho, J.H. Jang, H.J. Kim, T.H. Lim, I.H. Oh, J.J. Ko, and S.C. Oh. Effects of cathode inlet relative humidity on pemfc durability during startup-shutdown cycling. *Journal of The Electrochemical Society*, 157 :B104–B112, 2010.

[111] S.D. Knights, K.M. Colbow, J. St-Pierre, and D.P. Wilkinson. Aging mechanisms and lifetime of pefc and dmfc. *J. Power Sources*, 127 :127, 2004.

[112] S.S. Kocha. Fuel cell technology and application. *J. Wiley*, 3 :538, 2003.

[113] A.A. Kornyshev, A.M. Kuznetsov, E. Spohr, and J. Ulstrup. Kinetics of proton transport in water. *J. Phys. Chem.*, 3351 :208, 2003.

[114] D. Kramer, J. Zhang, R. Shimoi, E. Lehmann, A. Wokaun, K. Shinohara, and G.G. Scherer. In situ diagnostic of two-phase flow phenomena in polymer electrolyte fuel cells by neutron imaging, part a. experimental, data treatement, and quantification. *Electrochimica Acta*, 50 :2603–2614, 2005.

[115] K.D. Kreuer. On the development of proton conducting materials for technological applications. *Solid State Ionics*, 97 :1–15, 1997.

[116] K.D. Kreuer. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *J. Membr. Sci.*, 185(1) :29–39, 2001.

[117] K.D. Kreuer, Th. Dippel, and J. Maier. *Proc. Electrochem. Soc.*, 95-23 :241, 1995.

[118] K.D. Kreuer, Th. Dippel, W. Meyer, and J. Maier. Nafion(r) membranes-molecular diffusion, proton conductivity and proton conduction mechanism. *Mater. Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, 293 :273–282, 1993.

[119] K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, and M. Schuster. Transport in proton conductors for fuel-cell applications : Simulations, elementary reactions, and phenomenology. *Chem. Rev.*, 104 :4637–4678, 2004.

[120] K.D. Kreuer, A. Rabenau, and W. Weppner. Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, 21 :208–209, 1982.

[121] K.D. Kreuer, M. Schuster, B. Obliers, O. Diat, U. Traub, A. Fuchs, U. Klock, S.J. Paddison, and J. Maier. Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers : Why they perform better in pem fuel cells. *Journal of Power Sources*, 178 :499–509, 2008.

[122] P. Krtil, A. Trojanek, and Z. Samec. Kinetics of water sorption in nafion thin films - quartz crystal microbalance study. *J. Phys. Chem. B*, 105 :7979–7983, 2001.

[123] A.B. LaConti, A.R. Fragala, and J.R. Boyack. Proceedings of the symposium on electrode materials and processes for energy conversion and storage. *in : J.D.E. McIntyre, S. Srinivasan, F.G. Will (Eds.), PV 77-6, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Princeton, NJ*, page 354, 1977.

[124] P. Legrand. *Influence des fonctionnement de la pile à combustible sur les performances du dispositif et la durabilité de la membrane.* PhD thesis, l'Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 2006.

[125] M. Legras, Y. Hirata, Q.T. Nguyen, D. Langevin, and M. Metayer. Sorption and diffusion behaviors of water in nafion 117 membranes with different counter ions. *Desalination*, 147 :351–357, 2002.

[126] Q. Li, R. He, J.O. Jensen, and N.J. Bjerrum. Pbi-based polymer membranes for high temperature fuel cells - preparation, characterisation and fuel cell demonstration. *Fuel Cells*, 4 :147–159, 2004.

[127] M.H. Litt. *Polymer*, 38 :80, 1997.

[128] F. Liu, B. Yi, D. Xing, J. Yu, Z. Hou, and Y. Fu. Development of novel self-humidifying composite membranes for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 124(1) :81–89, 2003.

[129] Z. Luo, Z. Chang, Y. Zhang, Z. Liu, and J. Li. Electro-osmotic drag coefficient and proton conductivity in nafion (r) membrane for pemfc. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 :3120–3124, 2010.

[130] A.M. Macdonald and A.S. Vaughan. Numerical simulations of confocal raman spectroscopic depth profiles of materials : a photon scattering approach. *J. Raman Spectrosc.*, 38 :584–592, 2007.

[131] T. Madden, D. Weiss, N. Cipollini, D. Condit, and M. Gummalla. Degradation of polymer-electrolyte membranes in fuel cells, i. experimental. *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (5) :B657–B662, 2009.

[132] S. Mafe, J.A. Manzanares, and P. Ramirez. Modeling of surface vs. bulk ionic conductivity in fixed charge membranes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 :376–383, 2003.

[133] P. Majsztrik, A. Bocarsly, and J. Benziger. Water permeation through nafion membranes : The role of water activity. *J. Phys. Chem. B*, 112 :16280–16289, 2008.

[134] P.W. Majsztrik, M.B. Satterfield, A.B. Bocarsly, and J.B. Benziger. Water sorption, desorption and transport in nafion membranes. *J. Membr. Sci.*, 301 :93–106, 2007.

[135] P.W. Majsztrik, M.B. Satterfield, A.B. Bocarsly, and J.B. Benziger. Water sorption, desorption and transport in nafion membranes. *J. B. Electrochem. Soc. Trans.*, 11 :609–621, 2007.

[136] M. Marrony, J. Rozière, D.J. Jones, and A. Lindheimer. Multilayer sulfonated polyaromatic pemfc membranes. *FUEL CELLS*, (3) :412–418, 5 2005.

[137] A. Martinelli, C. Iojoiu, and N. Sergent. A h2/o2 fuel cell for in situ mu-raman measurements. in-depth characterization of an ionic liquid filled nafion membrane. *Fuel Cells*, (12) :169–178, 2012.

[138] H. Matic, A. Lundblad, G. Lindbergh, and P. Jacobsson. In situ micro-raman on the membrane in a working pem cell. *Electrochem. Solid State Lett.*, 8 :A5–A7, 2005.

[139] M. Mauricio-Iglesias, V. Guillard, N. Gontard, and S. Peyron. Raman depth-profiling characterization of a migrant diffusion in a polymer. *J. Membr. Sci.*, 375 :165–171, 2011.

[140] K.A. Mauritz and R.B. Moore. State of understanding of nafion. *CHEMICAL REVIEWS*, 104 :4535–4585, 2004.

[141] D. Mecerreyes, H. Grande, O. Miguel, E. Ochoteco, R. Marcilla, and L. Cantero. Porous polybenzimidazole membranes doped with phosphoric acid : Highly proton-conducting solid electrolytes. *Chem. Mater.*, (16) :604, 2004.

[142] V. Mehta and J.S. Cooper. Review and analysis of pem fuel cell design and manufacturing. *Journal of Power Sources*, 114 :32–53, 2003.

[143] F. Meier and G. Eigenberger. Transport parameters for the modelling of water transport in ionomer membranes for pem-fuel cells. *Electrochim. Acta*, 49 :1731–1742, 2004.

[144] A.K. Meland, S. Kjelstrup, and D. Bedeaux. Rate limiting proton hydration in the anode of the polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 282 :96–108, 2006.

[145] M. Mench, Q. Dong, and C. Wang. In situ water distribution measurements in a polymer electrolyte fuel cell. *J. Power Sources*, 124 :90, 2003.

[146] W.R. Merida, G. McLean, and N. Djilali. Non-planar architecture for proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*, 102 :178–185, 2001.

[147] S. Michelsen. Aberrations in confocal spectroscopy of polymeric materials : Erroneous thicknesses and intensities, and loss of resolution. *J. Apll. Polym. Sci.*, 81 :1662, 2001.

[148] E. Middelman, W. Kout, B. Vogelaar, J. Lenssen, and E. de Waal. Bipolar plates for pem fuel cells. *Journal of Power Sources*, 118 :44–46, 2003.

[149] A. Morin, F. Xu, G. Gebel, and O. Diat. Influence of pemfc gas flow configuration on performance and water distribution studied by sans : Evidence of the effect of gravity. *international journal of hydrogen energy*, 36 :3069–3109, 2011.

[150] A. Morin, F. Xu, G. Gebel, and O. Diat. Evolution of water distribution in pemfc during on/off cycling. *Fuel cells*, 12 :156–161, 2012.

[151] D.R. Morris and X.J. Sun. Water sorption and transport-properties of nafion-117-h. *Appl. Poly. Sci.*, 50 :1445–1452, 1993.

[152] R. Mosdale, G. Gebel, and M. Pineri. Water profile determination in a running proton exchange membrane fuel cell using small-angle neutron scattering. *Journal of Membrane Science*, 118 :269–277, 1996.

[153] S. Motupally, A.J. Becker, and J.W. Weidner. Diffusion of water in nafion 115 membranes. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(9) :3171–3177, 2000.

[154] S. Motupally, A.J. Becker, and J.W. Weidner. Water transport in polymer electrolyte membrane electrolyzers used to recycle anhydrous hcl. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(5) :D63–D71, 2002.

[155] T. Murahashi, M. Naiki, and E. Nishiyama. Water transport in the proton exchange-membrane fuel cell : Comparison of model computation and measurements of effective drag. *Journal of Power Sources*, 162 :1130–1136, 2006.

[156] H. Murakawa, D. Wada, K. Sugimoto, H. Asano, N. Takenaka, and R. Yasuda. Measurements of water distribution in through-plane direction of pefc by using neutron radiography. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 651 :286–289, 2011.

[157] J.H. Nam, K.J. Lee, G.S. Hwang, C.J. Kim, and M. Kaviany. Microporous layer for water morphology control in pemfc. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52 :2779–2791, 2009.

[158] T.V. Nguyen and R.E. White. A water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel -cells. *J. Electrochem. Soc.*, 140 :2178–2186, 1993.

[159] T.V. Nguyen and R.E. White. A gas distributor design for proton-exchange-membrane fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 143 :L103–L105, 1996.

[160] S. Ochi, O. Kamishima, J. Mizusaki, and J. Kawamura. Investigation of proton diffusion in nafion®117 membrane by electrical conductivity and nmr. *Solid State Ionics*, 180 :580–584, 2009.

[161] Z. Ogumi, T. Kuroe, and Z. Takehara. Gas permeation in spe methode. 2. oxygen and hydrogen permeation through nafion. *J. Electrochem. Soc.*, 132 :2601–2605, 1985.

[162] S. J. Paddison and R. Paul. The nature of proton transport in fully hydrated nafion (r). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 :1158–1163, 2002.

[163] J. Park and X.G. Li. An experimental and numerical investigation on the cross flow through gas diffusion layer in a pem fuel cell with a serpentine flow channel. *J. Power Sources*, 163 :853–863, 2007.

[164] R. Paul and S. J. Paddison. A statistical mechanical model for the calculation of the permittivity of water in hydrated polymer electrolyte membrane pores. *J. Chem. Phys.*, 115 :7762–7771, 2001.

[165] N. Pekula, K. Heller, P.A. Chuang, A. Turhan, M.M. Mench, J.S. Brenizer, and K. Unlu. Study of water distribution and transport in a polymer electrolyte fuel cell using neutron imaging. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 542 :134–141, 2005.

[166] Z. Peng, P. Huguet, S. Deabate, A. Morina, and A. K. Sutorb. Depth-resolved micro-raman spectroscopy of tri-layer pfsa membrane for pem fuel cells : how to obtain reliable inner water contents. *J. Raman Spectrosc.*, DOI 10.1002/jrs.4192, 2012.

[167] S. Perkowitz. Optical characterization of semiconductors. *Academic press*, 1993.

[168] J.C. Perrin. *Etude expérimentale multi-echelles de la dynamique de l'eau dans les membranes ionomères utilisées en piles à combustible.* PhD thesis, l'Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 2006.

[169] J.C. Perrin, S. Lyonnard, and F. Volino. Quasielastic neutron scattering study of water dynamics in hydrated nafion membranes. *J. Phys. Chem. C*, 111 :3393–3404, 2007.

[170] A.M. Pivovar and B.S. Pivovar. Dynamic behavior of water within a polymer electrolyte fuel cell membrane at low hydration levels. *J. Phys. Chem. B*, 109 :785–793, 2005.

[171] C. Pyoungho, H.J. Nikhil, and D. Ravindra. Thermodynamics and proton transport in nafion. proton diffusion mechanisms and conductivity. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(3) :E123–E130, 2005.

[172] Z. Qi and A. Kaufman. Improvement of water management by a microporous sublayer for pem fuel cells. *J. Power Sources*, 109 :38–46, 2002.

[173] L. Qinfeng, H.A. Hjirker, and N.J. Bjerrum. Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes. *J. Appl. Electrochem*, 31 :773–779, 2001.

[174] C.V. Raman and K.S. Krishnan. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121 :501, 1928.

[175] X. Ren and S. Gottesfeld. Electro-osmotic drag of water in poly(perfluorosulfonic acid) membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 148(1) :A87–A93, 2001.

[176] X. Ren, W. Henderson, and S. Gottesfeld. Electro-osmotic drag of water in ionomeric membranes - new measurements employing a direct methanol fuel cell. *J. Electrochem. Soc.*, 144 :L267–L270, 1997.

[177] D. Rivin, C.E. Kendrick, P.W. Gibson, and N.S. Schneider. Solubility and transport behavior of water and alcohols in nafion. *Polymer*, 42 :623–635, 2001.

[178] A.L. Rollet, J.P. Simonin, P. Turq, G. Gebel, R. Kahn, A. Vandais, J.P. Noel, C. Malveau, and D. Canet. Self-diffusion of ions at different time scales in a porous and charged medium : The nafion membrane. *J. Phys. Chem. B*, 105 :4503–4509, 2001.

[179] L. Rubatat. *Nouveau modèle structural des membranes Nafion®, polymère de référence pour l'application de pile à combustible à basse température.* PhD thesis, l'Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 2003.

[180] L. Rubatat, A.L. Rollet, G. Gebel, and O. Diat. Evidence of elongated polymeric aggregates in nafion. *MACROMOLECULES*, 35 :4050–4055, 2002.

[181] R. Satija, D.L. Jacobson, M. Arif, and S.A. Werner. In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating pem fuel cells. *Journal of Power Sources*, 129 :238–245, 2004.

[182] M. Barclay Satterfield and J.B. Benziger. Non-fickian water vapor sorption dynamics by nafion membranes. *J. Phys. Chem. B*, 112 :3693–3704, 2008.

[183] P. Scharfer, W. Schabel, and M. Kind. Mass transport measurements in membranes by means of in situ raman spectroscopy - first results of methanol and water profiles in fuel cell membranes. *J. Memnbr. Sci.*, 303 :37–42, 2007.

[184] P. Scharfer, W. Schabel, and M. Kind. Modelling of alcohol and water diffusion in fuel cell membranes-experimental validation by means of in situ raman spectroscopy. *Chem. Eng. Sci.*, 63 :4676, 2008.

[185] M. Schmitt, B. Leimeister, L. Baia, B. Weh, I. Zimmermann, W. Kiefer, and J. Popp. Characterization of diffusion processes of pharmacologically relevant molecules through polydimethylsiloxane membranes by confocal micro-resonance raman spectroscopy. *Chem. Phys. Chem.*, 3 :296–299, 2003.

[186] I.A. Schneider, D. Kramer, A. Wokaun, and G.G. Scherer. Spatially resolved characterization of pefcs using simultaneously neutron radiography and locally resolved impedance spectroscopy. *Electrochemistry Communications*, 7 :1393–1397, 2005.

[187] P. Schott and P. Baurens. Fuel cell operation characterization using simulation. *Journal of Power Source*, 156 :85–91, 2006.

[188] D. Seeliger, C. Hartnig, and E. Spohr. Spatially resolved characterization of pefcs using simultaneously neutron radiography and locally resolved impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta*, 50 :4234, 2005.

[189] S. Shimpalee, U. Beuscher, and J.W. Van Zee. Analysis of gdl flooding effects on pemfc performance. *Electrochimica Acta*, 52(24) :6748–6754, 2007.

[190] P. Sistat, P. Huguet, and S. Deabate. *in Monitoring and Visualizing Membrane-Based Processes, (Eds : C. Güell, M. Ferrando, F. López), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.* 2009, pp. 127-149.

[191] R. Solasi, Y Zou, X Huang, and K Reifsnider. A time and hydration dependent viscoplastic model for polyelectrolyte membranes in fuel cells. mechanics of time-dependent materials. *J.Electrochem.Soc.*, 12 :15, 2007.

[192] Y. Sone, P. Ekdunge, and D. Simonsson. Proton conductivity of nafion 117 as measured by a four-electrode ac impedance method. *J.Electrochem.Soc.*, 143 :1254–1259, 1996.

[193] C. Sourisseau and P. Maraval. Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells. *Appl. Spectrosc.*, 57 :1324–1332, 2003.

[194] E. Spohr, P. Commer, and A.A. Kornyshev. Enhancing proton mobility in polymer electrolyte membranes : Lessons from molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem. B*, 106 :10560, 2002.

[195] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld. Polymer electrolyte fuel cell model. *J. Electrochem. Soc.*, 138 :2334–2342, 1991.

[196] A. Stassi, I. Gatto, E. Passalacqua, V. Antonucci, A.S. Arico, L. Merlo, C. Oldani, and E. Pagano. Performance comparison of long and short-side chain perfluorosulfonic membranes for high temperature pemfc operation. *Journal of Power Sources*, 196(21) :8925 – 8930, 2011.

[197] G. Suresh, A.K. Pandey, and A. Goswami. Self-diffusion coefficients of water in nafion-117 membrane with multivalent counterions. *Journal of Membrane Science*, 284 :193 – 197, 2006.

[198] A. K. Sutor, P. Huguet, A. Morin, G. Gebel, T.S. Le, and S. Deabate. Influence of compressive stress on the water content of perfluorosulphonated membranes : A mu-raman study. *Fuel Cells*, 12 :162, 2012.

[199] Y. Tabuchi, R. Ito, S. Tsushima, and S. Hirai. Analysis of in situ water transport in nafion by confocal micro-raman spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 196 :652–658, 2011.

[200] T. Takamatsu, M. Hashiyama, and A. Eisenberg. Adsorption properties of water vapor on sulfonated perfluoropolymer membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 24 :2199–2220, 1979.

[201] H. Takata, N. Mizuno, M. Nishikawa, S. Fukada, and M. Yoshitake. Adsorption properties of water vapor on sulfonated perfluoropolymer membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 :371–379, 2007.

[202] H. Tang, S. Peikang, S.P. Jiang, F. Wang, and M. Pan. A degradation study of nafion proton exchange membrane of pem fuel cells. *J. Power Sources*, 170 :85, 2007.

[203] Y. Tang, A.M. Karlsson, M.N. Santare, M. Gilbert, S. Cleghorn, and W.B. Johoson. An experimental invertigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acide membrane. *Mater. Sci. Eng.*, 425 :297, 2006.

[204] M.R. Tant, K.P. Darst, K.D. Lee, and C.W. Martin. Structure and properties of short-side-chain perfluorosulfonate ionomers. *ACS SYMPOSIUM SERIES*, 395 :370–400, 1989.

[205] M.R. Tant, K.D. Lee, K.P. Darst, and C.W. Martin. The effect of functional side-chain length on the properties of perfluorocarbon ionomers. *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 195 :241, 1988.

[206] B. Tazi and O. Savadogo. Effect of various heteropolyacids (hpas) on the characteristics of nafion-hpas membranes and their h2/o2 polymer electrolyte fuel cell parameters. *Journal of New Materials for Materials for Electrochemical Systems*, 4 :187–196, 2001.

[207] M. Thomas and M. Escoubes. Determination of the permeant concentration profile in a membrane during gas permeation. *J. Membrane Sci.*, 46 :57–65, 1989.

[208] J.P. Tomba, M. de la Paz Miguel, and C.J. Perez. Determination of the permeant concentration profile in a membrane during gas permeation. *J. Membrane Sci.*, 42 :1330–1334, 2011.

[209] C. Tsonos, L. Apekis, and P. Pissis. Water sorption and dielectric relaxation spectroscopy studies in hydrated nafion (r) (-so3k) membranes. *J. Mater. Sci*, 35 :5957–5965, 2000.

[210] S. Tsushima, T. Ikeda, T. Koido, and S. Hirai. Investigation of water distribution in a membrane in an operating pemfc by environmental mri. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(12) :B1814–B1818, 2010.

[211] S. Tsushima, K. Teranishi, and H. Hirai. Magnetic resonance imaging of the water distribution within a polymer electrolyte membrane in fuel cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(9) :A269–A272, 2004.

[212] S. Tsushima, K. Teranishi, and H. Hirai. Water diffusion measurement in fuel-cell spe membrane by nmr. *Energy*, 30 :235–245, 2005.

[213] E.U. Ubong, Z. Shi, and X. Wang. Three-dimensional modeling and experimental study of a high temperature pbi-based pem fuel cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (10) :B1276–B1282, 2009.

[214] M.W. Verbrugge and R.F. Hill. Ion and solvent transport in ion-exchange membranes. 1. a macro-homogeneous mathematical-model. *J. Electrochem. Soc.*, 137 :886–893, 1990.

[215] M.W. Verbrugge, E.W. Schneider, R.S. Conell, and R.F. Hill. The effect of temperature on the equilibrium and transport properties of saturated poly(perfluorosulfonic acid) membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 139(12) :3421, 1992.

[216] J.P.G. Villaluenga, V.M. Barragan an B. Seoane, and C. Ruiz-Bauza. Sorption and permeation of solutions of chloride salts, water and methanol in a nafion membrane. *Electrochimica Acta*, 51 :6297–6303, 2006.

[217] F. Volino, M. Pineri, A.J. Dianoux, and A. De Geyer. Water mobility in a water-soaked nagion membrane - a high-resolution neutron quasi-elastic study. *J. Polym. Sci.*, 20 :481–496, 1982.

[218] A.Z. Weber and J. Newman. Transport in polymer-electrolyte membranes, i. physical model. *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (7) :A1008–A1015, 2003.

[219] A.Z. Weber and J. Newman. Modeling transport in polymer-electrolyte fuel cells. *Chem. Rev.*, 104 :4679, 2004.

[220] D. Weng, J.S. Wainright, U. Landau, and R.F. Savinell. Transport in polymer-electrolyte membranes, ii. mathematical model. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(4) :1260–1263, 1996.

[221] W. Weppner and R. A. Huggins. Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system li_8sb. *J. Electrochem. Soc.*, 124 :1569, 1977.

[222] M.C. Wintersgill and J. Fontanella. Modeling transport in polymer-electrolyte fuel cells. *J. Electrochim. Acta*, 43 :1533, 1998.

[223] Y. Woo, S.Y. Oh, Y.S. Kang, and B. Jung. Synthesis and characterization of sulfonated polymide membranes for direct methanol fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 220 :31–45, 2003.

[224] D.L. Wood, J.S. Yi, and T.V. Nguyen. Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells. *Electrochem. Acta*, 43 :3795–3809, 1998.

[225] G. Xie and T. Okada. Water transport behavior in nafion-117 membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 142 :3057–3062, 1995.

[226] F. Xu, G. Gebel, O. Diat, and A. Morin. Determination of transverse water concentration profile through mea in a fuel cell using neutron scattering. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(12) :B1389–B1389, 2007.

[227] C.L. Yaws. *Chemical properties handbook*. Mc Graw-Hill, 1999.

[228] X. Ye and C.Y. Wang. Measurement of water transport properties through membrane-electrode assemblies. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(7) :B676–B682, 2007.

[229] X.H. Ye and M.D. LeVan. Water transport properties of nafion membranes - part i. single-tube membrane module for air drying. *J. Membr. Sci.*, 221 :147–161, 2003.

[230] H. Yeager and A. Steck. Cation and water diffusion in nafion ion exchange membranes : influence of polymer structure. *Journal of Electrochemical Society*, 128 :1880, 1981.

[231] S.C. Yeo and A. Eisenberg. Physical-properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (nafion) polymers. *J. Appl. Polym. Sci*, 21 :875–898, 1977.

[232] X.Z. Yuan, S. Zhang, H. Wang, J. Wu, J.C. Sun, R. Hiesgen, K.A. Friedrich, M. Schulze, and A. Haug. Degradation of a polymer exchange membrane fuel cell stack with nafion membranes of different thicknesses : Part i. in situ diagnosis. *J. Power Sources*, 195 :7594–7599, 2010.

[233] Th.A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio, and S. Gottesfeld. The water-content dependence of electroosmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 40 :297–302, 1995.

[234] Th.A. Zawodzinski, J.C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Smith, Th.E. Springer, and S. Gottesfeld. Water uptake by and transport through nafion117 membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 140(4) :1041, 1993.

[235] Th.A. Zawodzinski and S. Gottesfeld. The contact angle between water and the surface of perfluorosulphonic acid membranes. *Journal of applied electrochemystry*, 23 :86, 1993.

[236] Th.A. Zawodzinski, M. Neeman, L.O. Sillerud, and S. Gottesfeld. Determination of water diffusion-coefficient in perfluorosulfonate ionomeric membranes. *J. Phys. Chem.*, 95 :6040–6044, 1991.

[237] Th.A. Zawodzinski, Th.E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, and S. Gottesfeld. A comparative study of water uptake by and transport through ionomeric fuel cell membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 140(7) :1981–1985, 1993.

[238] J. Zhang, D. Kramer, R. Shimoi, Y. Ono, E. Lehmann, A. Wokaun, K. Shinohara, and G.G. Scherer. In situ diagnostic of two-phase flow phenomena in polymer electrolyte fuel cells by neutron imaging, part b. material variations. *Electrochimica Acta*, 51 :2715–2727, 2006.

Résumé : Les performances et la durée de vie des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) dépendent fortement de la répartition de l'eau dans les assemblages membrane électrodes (AME). Une répartition d'eau homogène et suffisante s'avère indispensable pour obtenir de bonnes performances et une grande durabilité. Fondamentalement, la répartition d'eau dans l'AME, et plus particulièrement dans la membrane, est déterminée par deux mécanismes de transport d'eau : le flux d'électroosmose, induit par les protons véhiculant les molécules d'eau de l'anode vers la cathode, et flux de diffusion d'eau, de la cathode vers l'anode, résultant du gradient de concentration. Or, ces mécanismes sont pour l'heure encore mal connus malgré les intenses recherches menées sur le sujet.

Dans ce contexte, la première partie cette étude s'appuie sur la détermination et la quantification des mécanismes de transport d'eau dans les différents composants, et notamment dans les membranes, ainsi que l'étude de leur couplage. Ces propriétés ont été évaluées en fonction du dégrée d'hydratation et de la température à l'aide de deux méthodes originales développées dans cette thèse. Afin d'homogénéiser la répartition d'eau, et ainsi d'améliorer les performances des PEMFC, le développement d'une nouvelle structure de membrane à gradient de masse équivalente a fait l'objet de la deuxième partie de l'étude. Cette nouvelle structure membrane a été étudiée par la caractérisation de ses propriétés du transport d'eau, par la détermination de la répartition d'eau ex et in-situ par spectroscopie Raman confocale ainsi que par des tests électrochimiques. Les performances électrochimiques ont été corrélées aux propriétés de transport d'eau, selon l'orientation du gradient de masse équivalente de la membrane par rapport au sens des protons. Nous avons ainsi démontré qu'il est possible de modifier la répartition d'eau et les performances en modifiant le sens de la structure de la membrane par rapport aux réactions électrochimiques.

Mots clés : PEMFC, Gestion de l'eau, Membrane, Electroosmose, Diffusion, Spectroscopie Raman.

Abstract : Water management is a fundamental issue for the improvement of the PEMFC technology. The cell performances and life time depend strongly on the water repartition in the Membrane Electrodes Assembly (MEA). This water repartition within the MEA is mainly governed by two flows across the membrane: electroosmosis, which drags water molecules from the anode to the cathode and often leads to local depletion of water in the membrane at the anode side; back diffusion (from cathode to anode) induced by the water concentration gradient generated from the water produced at the cathode side, which allows to hydrate the membrane and the anode. For nowadays, these phenomena are still under debate in spite of numerous researches.

In this context, this work is firstly focused on the determination and the quantification of the mechanisms of water transport in different components, particularly in the membranes, as well as their coupling thanks to two original methods developed in this work. In the aim to achieve a more homogeneous water repartition, and consequently to improve the cell performance, a new membrane structure based on an inner gradient of equivalent weight has been fabricated. Its water transport properties, the cell performance, and the ex and in-situ water repartition have been characterised. A consistent relationship between the performance and the membrane water transport properties have been established depending on the direction of the gradient of equivalent weight compared to the protons flow.

Keys words : PEMFC, Water management, Membranes, Electroosmosis, Diffusion, Raman spectroscopy.