Vieillissement hygrothermique du Nafion

Floraine M. Collette

▶ **To cite this version:**

Floraine M. Collette. Vieillissement hygrothermique du Nafion. Matériaux. Arts et Métiers ParisTech, 2008. Français. NNT : 2008ENAM0029 . tel-00354847

HAL Id: tel-00354847
https://pastel.hal.science/tel-00354847

Submitted on 21 Jan 2009

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

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

N°: 2008 ENAM 0029

Ecole doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

T H È S E

pour obtenir le grade de

Docteur
de
l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité "Mécanique et Matériaux"

présentée et soutenue publiquement
par

Floraine COLLETTE

le 27 novembre 2008

VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE DU NAFION®

Directeur de thèse : ***Francette THOMINETTE***

Co-encadrement de la thèse : ***Gérard GEBEL***

Jury :

M. Gérald POURCELLY, Professeur, directeur de l'IEM, Montpellier ..... Président
M. Jacques ROZIERE, Professeur, ICG, Montpellier..... Rapporteur
M. Dominique LANGEVIN, Chargé de recherche CNRS, PBS, Rouen..... Rapporteur
M. Auguste COMMEYRAS, Professeur, IBMM, Montpellier ..... Examinateur
Mme Francette THOMINETTE, Chercheur-Ingénieur de recherche, LIM, ENSAM, Paris.. Examinateur
M. Gérard GEBEL, Chercheur-Ingénieur de recherche, SPrAM, CEA, Grenoble..... Examinateur

Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux
ENSAM, CER de Paris

L'ENSAM est un Grand Etablissement dépendant du Ministère de l'Education Nationale, composé de huit centres :
AIX-EN-PROVENCE ANGERS BORDEAUX CHÂLONS-EN-CHAMPAGNE CLUNY LILLE METZ PARIS

A Laurent,

A Fabrice,

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux, de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris, sous la direction de Francette Thominette. Cette thèse a été financée par l'Agence Nationale de la Recherche dans le cadre du Plan d'Action National sur l'Hydrogène et les piles à combustible.

Je tiens, tout d'abord, à exprimer ma profonde reconnaissance à Francette Thominette de m'avoir accueillie dans le laboratoire et d'avoir dirigé ma thèse. Je la remercie d'avoir partagé avec moi non seulement ses connaissances scientifiques, sa passion et son enthousiasme pour la recherche mais également sa passion pour la vie ! Merci pour nos discussions scientifiques et amicales, ses conseils, sa disponibilité, sa gentillesse et son soutien. Ces trois années passées à ses côtés sont un formidable départ dans ma vie professionnelle dont je garderai un excellent souvenir.

Je suis très reconnaissante à Gérard Gebel d'avoir co-dirigé cette thèse. Merci pour son écoute et d'avoir partagé ses connaissances scientifiques.

Je tiens à remercier sincèrement Gérald Pourcelly d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Merci à Jacques Rozière et Dominique Langevin d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie chaleureusement Auguste Commeyras de faire également partie de ce jury : un grand merci pour sa disponibilité, son dynamisme et pour les discussions scientifiques que nous avons eues.

Je souhaite également remercier tous nos partenaires du CEA, LMBP et LACCO pour nos échanges scientifiques.

Je remercie chaleureusement Chantal Lorentz pour son aide précieuse en RMN. Merci à Yves Maréchal et à Armel Guillermo d'avoir partagé leurs connaissances.

Je souhaite remercier Lhassane, Ibtissam et Christophe pour leur contribution ainsi que tous les membres du laboratoire pour leur gentillesse.

Merci à tous ceux qui m’ont apporté leur aide tout au long de ces trois années.

Un grand merci à Pascal Minard pour son aide inestimable et son éternelle bonne humeur!

Je remercie sincèrement Isabelle Derue pour son aide précieuse, sa gentillesse et surtout pour son amitié.

Un merci très particulier pour nos trois inséparables : Odile Angèle, Paulo Ferreira et Albert Lucas. Merci pour votre amitié, pour votre soutien et surtout pour votre humour ! Merci Odile pour ta disponibilité et tes précieux conseils !

Je remercie enfin de tout cœur mon compagnon et mes proches pour leur soutien et leur amour. Merci à Laurent de rendre chaque jour ma vie encore plus belle.

SOMMAIRE

SOMMAIRE 5

INTRODUCTION GENERALE 11

I. ETAT DE L'ART 15

1. La membrane électrolyte Nafion® dans la pile à combustible 17
1.1. Fonctionnement de la pile 17
1.2. Caractéristiques physiques de la membrane 20

2. Le matériau polymère Nafion® 22
2.1. Structure chimique du Nafion® 22
2.2. Outils d'analyse 24
2.3. Propriétés physiques et mécaniques 35

3. Durabilité du Nafion® 42
3.1. Durabilité de la membrane Nafion® : Tests *in-situ* 42
3.2. Durabilité du polymère Nafion® : Test *ex-situ* 46

4. Conclusion Générale 52

II. METHODES EXPERIMENTALES 53

1. Matériaux 55

2. Protocoles de vieillissement 55

3. Méthodes de caractérisation 56
3.1 Caractérisation mécanique : Essais de traction 56
3.2. Essais de sorption d'eau par DVS 57
3.3. Dosage des acides sulfoniques/Capacité d'échange ionique 59
3.4. Conductivité protonique 60
3.5. Caractérisation de la structure chimique 60

III. CARACTERISATION INITIALE : Nafion® 112 / Nafion® 212-CS 63

1. Propriétés mécaniques 65

2.Hydrophilie 66
2.1. Forme de l'isotherme de sorption 68
2.2. Diffusion 68

3. Capacité d'échange ionique 70

4. Conductivité ionique 70

5. Structure chimique 70
5.1. Spectroscopie IR 70
5.2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) 71

IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX : Comparaison du vieillissement du Nafion® 112 et du Nafion® 212-CS à 80°C, en enceinte climatique (80%RH) 75

1. Propriétés mécaniques 77
1.1. Nafion® 112 vieilli à 80°C, en enceinte climatique (80%RH) 78
1.2. Nafion® 212-CS, en enceinte climatique (80%RH) 79
1.3. Comparaison Nafion® 112 et Nafion® 212-CS vieillis à 80°C, 80%RH 80
1.4. Conclusion sur les propriétés mécaniques 81

2. Hydrophilie 82
2.1. Evolution de la sorption du Nafion® 112 vieilli à 80°C en enceinte climatique (80%RH) 82
2.2. Evolution de l'hydrophilie du Nafion® 212-CS vieilli à 80°C en enceinte climatique (80%RH) 84
2.3. Comparaison du Nafion® 112 et du Nafion® 212-CS vieillis à 80°C et 80%RH 86

3. Capacité d'échange ionique 87

4. Conductivité ionique 88

5. Structure chimique du Nafion® 89
5.1. Spectroscopie IR 89
5.2. Etude de la structure chimique du Nafion® par spectroscopie RMN 93

6. Discussion : mécanisme de vieillissement 96

7. Stabilité du Nafion® 212-CS et catalyse de la réaction de condensation 100

V. RESULTATS EXPERIMENTAUX : Influence de l'humidité relative sur le vieillissement du Nafion® 112 et 212-CS 103

1. Propriétés mécaniques 105

2. Hydrophilie 108
2.1. Evolution de la sorption du Nafion® 212-CS à 80°C en étuve (0%RH) et en enceinte climatique (80%RH et 95%RH) 108
2.2. Influence du facteur d'exposition humidité 110

3. Diffusion 111

4. Capacité d'échange ionique 113

5. Structure chimique du Nafion® 114
5.1. Spectroscopie IR 114
5.2. Etude de la structure chimique du Nafion® par spectroscopie RMN 116

6. Discussion : Influence de l'humidité relative sur le mécanisme de vieillissement 119
6.1. Mécanisme de vieillissement ionique 120
6.2. Plastification du Nafion® 124

VI. REACTION INVERSE DE LA CONDENSATION : HYDROLYSE DE L'ANHYDRIDE 125

1. Hydrolyse du Nafion® vieilli en présence d'eau liquide à 80°C 127

2. Hydrolyse du Nafion® vieilli en milieu acide 128
2.1. Structure chimique caractérisée par spectroscopie IR 129
2.2. Influence de la concentration d'acide chlorhydrique 131
2.3. Structure chimique caractérisée par RMN 131
2.4. Hydrolyse en présence de catalyseur (acide) 133
2.5. Propriétés : Rajeunissement du polymère 135

3. Hydrolyse du Nafion® vieilli en milieu basique 137

4. Conclusion 138

CONCLUSION GENERALE 141

ANNEXES 147

Références bibliographiques 165

INTRODUCTION GENERALE

Depuis quelques années, la diminution des ressources en énergies fossiles et la demande de sources d'énergie moins polluantes ont conduit la recherche à s'orienter vers le développement de nouveaux moyens de production d'énergie. L'un des problèmes majeurs de l'utilisation d'énergies fossiles est le rejet des gaz à effet de serre dans l'atmosphère. L'accord de Kyoto (décembre 1997), accord international signé par 84 pays en 2000, est entré en vigueur le 16 février 2005 et vise à réduire le rejet des gaz à effet de serre afin d'essayer d'enrayer le réchauffement climatique.[1]

L'une des sources d'énergie prometteuse et dite « propre » est l'hydrogène.[2] En effet, sa transformation en énergie « consommable » (électricité et chaleur), notamment par la pile à combustible,[3] n'entraîne pas de production de gaz à effet de serre.

Le principe de la pile à combustible a été découvert en 1838 par Christian Friedrich Schönbein et démontré en 1839 par William Robert Grove.[4] Elle était constituée d'une cellule hydrogène-oxygène avec des électrodes de platine poreux et utilisait de l'acide sulfurique comme électrolyte. Utilisée dans les années 60 par la NASA pour les engins spatiaux lors des programmes GEMINI et APOLLO, elle s'est perfectionnée au fil du temps mais ne connaît un regain d'intérêt que depuis le début des années 1990. [5, 4]

Il existe différents types de piles à combustibles (PEMFC, SOFC, AFC, DMFC, PAFC, MCFC (annexe 1) qui se différencient en particulier par la nature de leur membrane électrolyte, par leur température d'utilisation ainsi que par la nature de leur comburant et oxydant.[4]

La pile à combustible présente de nombreux avantages dont les principaux sont les hauts rendements énergétiques, les faibles émissions sonores et le rejet de produits faiblement polluants, voire non-polluants.[3] Cependant, son poids, son volume et son prix restent encore prohibitifs. De plus, le fonctionnement en cyclage marche-arrêt diminue considérablement sa durée de vie[6] (durée de vie d'une PEMFC : de 1000h à 36000h[7] – durée de vie de la membrane Nafion® : ~50 000h en conditions stationnaires et ~250h en conditions cycliques[8]).

Le travail de cette thèse s'inscrit dans un projet de recherche et d'innovation qui bénéficie du soutien de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dans le cadre du Plan d'Action National sur l'Hydrogène et les piles à combustible (projet PAN-H). Ce projet

consiste à analyser la durée de vie et la dégradation des assemblages membrane-électrodes (DVDAME) en fonctionnement. Au cours de cette étude, les Assemblages Membrane-Electrodes (AME) seront soumis aux facteurs environnementaux tels que la température, l'humidité… imposés par les applications des piles à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

L'objectif de cette thèse est d'étudier les assemblages membrane-électrodes (AME) et le vieillissement *ex-situ* et *in-situ* de la membrane de Nafion®. Les membranes étudiées seront de type Nafion® 112 et Nafion® 212-CS. Ce projet PAN-H regroupe quatre laboratoires.

Le Commissariat à l'Energie Atomique (Grenoble) est chargé de l'analyse des produits de dégradation dans les eaux de pile, de l'étude de l'évolution des mécanismes et cinétiques de sorption, de l'étude de l'évolution structurale et des mécanismes de transport au cours du vieillissement et de l'identification du phénomène de vieillissement par cyclage à basse température.

Le Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (CNRS, Poitiers) est chargé de l'expertise dans la conception et le suivi des électro-catalyseurs ainsi que du diagnostic de la dégradation spécifique des catalyseurs.

Le Laboratoire des Matériaux Polymères et des Biomatériaux (Université de Lyon 1) étudie l'évolution des propriétés de transport de gaz au cours du vieillissement.

L'étude du comportement à long terme du polymère Nafion®, en température et en présence d'humidité, qui fait l'objet de cette thèse, s'effectue au sein du Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux (ENSAM, Paris), le but étant de déterminer le ou les mécanismes de dégradation du polymère Nafion® soumis à des conditions thermiques et hygrométriques. Ce travail débutera par une étude bibliographique permettant de lister les principaux facteurs de dégradation et par une description des méthodes expérimentales employées. Puis nous présenterons une caractérisation détaillée des membranes de Nafion® 112 et 212-CS vierges (non-vieillies) et vieillies à 80°C, en présence ou non d'humidité relative. Un mécanisme de dégradation *ex-situ* sera proposé au vu des résultats expérimentaux.

I. ETAT DE L’ART

Cette étude bibliographique est destinée à faire état des résultats portant sur la durabilité de l'électrolyte d'une pile de type PEMFC, le Nafion®, lorsqu'il est considéré en tant que membrane dans la pile à combustible mais aussi en tant que matériau polymère dans les tests de vieillissement rapportés dans la littérature.

C'est ainsi que dans la pile à combustible, l'étude du comportement de la membrane, à long terme et selon les conditions d'utilisation, permet aux auteurs, à travers les tests de vieillissement *in-situ*, d'identifier tous les facteurs potentiels de dégradation et de montrer leur influence dans l'évolution des propriétés physiques et mécaniques de la membrane. Ces résultats ne permettent pas néanmoins de dégager de mécanisme de dégradation.

Aussi, pour comprendre ces mécanismes, d'autres auteurs ont simplifié le problème en réalisant des tests de vieillissement *ex-situ* du polymère dans lesquels ils limitent le nombre de facteurs de dégradation en choisissant le ou les plus pertinents.

Une bonne connaissance du fonctionnement de la pile, du rôle joué par la membrane dans la pile en utilisation ainsi qu'une bonne connaissance de la structure chimique du Nafion® et de ses propriétés se révèlent nécessaires pour tirer profit des résultats du vieillissement *in-situ* et *ex-situ* étudiés dans la littérature. L'analyse critique de ces résultats permettra de proposer une étude expérimentale du vieillissement à long terme, fondée sur des tests *ex-situ* du polymère Nafion® au contact des facteurs de dégradation que nous aurons reconnus comme déterminants dans l'étude du vieillissement du Nafion®.

1. La membrane électrolyte Nafion® dans la pile à combustible

1.1. Fonctionnement de la pile

La pile à combustible fonctionne à l'inverse d'un électrolyseur. Elle transforme l'énergie chimique en énergie électrique par la réaction d'oxydoréduction suivante :

$$\begin{array}{lll} (1) \quad Anode & 2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^- & Oxydation \\ (2) \quad Cathode & O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O & Réduction \\ (3) = (1) + (2) & 2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O & \end{array}$$

Réaction d'oxydoréduction dans une pile de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) fonctionnant à l'hydrogène et l'oxygène

Une pile de type « Proton Exchange Membrane Fuel Cell » (PEMFC) est un système électrochimique composé de différents éléments (Figure I- 1) dont les principaux sont les plaques bipolaires, les couches de diffusion (backing), les électrodes et la membrane polymère.[6]

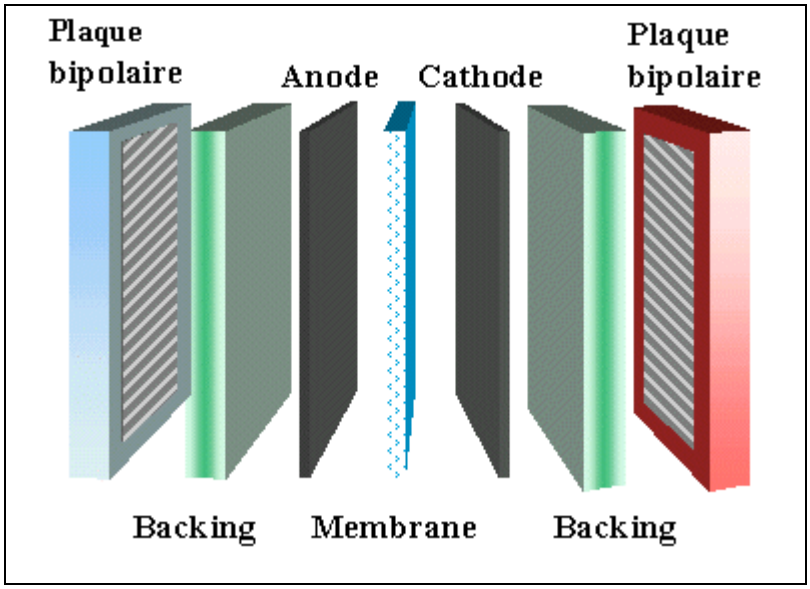


Figure I- 1 Figure des principaux éléments constitutifs d'une pile à combustible[9]

Les plaques bipolaires ont trois rôles principaux : la collecte du courant, la distribution homogène des gaz sur les électrodes et la séparation des gaz[6] entre l'anode et la cathode. Ce sont des plaques manufacturées qui comportent des canaux de distribution des gaz. Elles sont généralement en graphite. Les plaques sont constituées d'une entrée et d'une sortie de gaz entre lesquelles circule le gaz. Ainsi, le long d'un canal, la concentration des réactifs et de l'eau n'est pas constante sur la surface du cœur de pile. Par ailleurs, le cœur de pile subit une contrainte mécanique uniquement au niveau des créneaux de la plaque distributrice.

Les couches de diffusion permettent le transfert[10] des gaz et des électrons.

Les paramètres de fonctionnement de la pile varient à la fois sur la surface et dans l'épaisseur du cœur de pile. Le vieillissement du cœur de pile n'est pas homogène et cette inhomogénéité dépend beaucoup de la géométrie des canaux et de la contrainte appliquée sur l'assemblage membrane-électrodes (AME). Ces paramètres sont donc à prendre en compte dans le vieillissement avec, de surcroît, les paramètres thermodynamiques tels que la température, la pression, les débits des gaz et leur humidité relative.

Les électrodes sont généralement composées de nanoparticules de platine dispersées sur du charbon actif[11] ce qui permet l'obtention d'une surface spécifique importante. Ces électrodes sont très sensibles au monoxyde de carbone (CO, pas plus de 100 ppm[12] à 80°C) et au soufre ce qui constitue une difficulté importante lorsque l'hydrogène utilisé est issu de reformage du pétrole. Bien que le taux de platine ait considérablement été diminué[5] (passant de 5 mg/cm^2 à 0.05 mg/cm^2), le coût des électrodes reste élevé, environ 50% du prix[6] d'une pile PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) pour l'ensemble membrane-électrodes. Actuellement, de nombreux travaux orientent la recherche vers l'utilisation d'alliages (tels que : Pt/Ru, Pt/Mb, Pt/Sn[6]).

L'un des composants parmi les plus importants d'une pile est la membrane. Cet électrolyte est constitué d'un polymère qui permet le passage des protons[13] entre l'anode et la cathode. Il est une des caractéristiques essentielles de chaque type de pile. Ainsi le Nafion® est la membrane d'une pile à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) fonctionnant à l'hydrogène et oxygène. Dans ce cas, la réaction mise en jeu est la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau (Figure I- 2).[14]

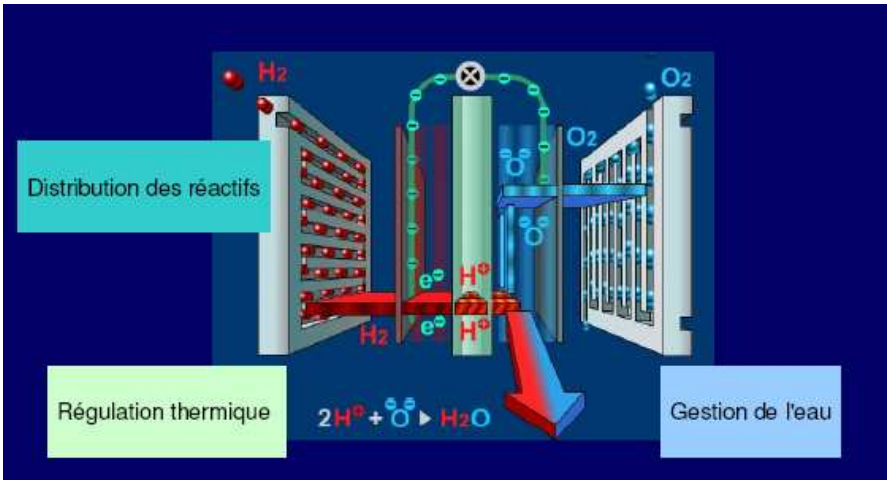


Figure I- 2 Fonctionnement d'une PEMFC à conduction protonique utilisant de l'hydrogène et de l'oxygène[15]

Au niveau des électrodes, au contact du platine, ont lieu les deux demi-réactions d'oxydoréduction[3] décrites **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** : Dissociation du dihydrogène à l'anode en protons et électrons et formation d'eau à la cathode lorsque l'oxygène, les protons et les électrons se trouvent au contact du catalyseur. Elles se font dans la zone dite de triple contact, [16] zone où se trouvent l'électrolyte (à travers lequel passent les

protons), le catalyseur (le platine : site de départ ou d'arrivée des électrons) et la couche de diffusion traversée par les réactifs gazeux et les électrons (Figure I- 3).

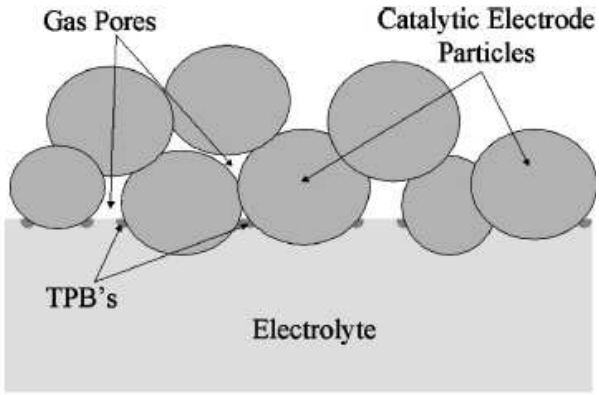


Figure I- 3 Diagramme schématique de l'interface électrode/électrolyte d'une PEMFC, illustrant la zone de triple contact (TPB) [16] (électrolyte/catalyseur/couche de diffusion)

La différence de potentiel (théoriquement : 1.23V, à 25°C[4]) entre les deux électrodes crée alors un courant électrique.

La membrane jouant un rôle essentiel dans le fonctionnement de la pile à combustible, il est indispensable d'en connaître ses caractéristiques et propriétés qui doivent rester intactes au cours de l'utilisation de la pile

1.2. Caractéristiques physiques de la membrane

Afin d'assurer le bon fonctionnement de la PEMFC, l'électrolyte doit posséder différentes caractéristiques :[4, 17]

- Bonne conduction ionique
- Conduction électronique nulle
- Faible perméation gazeuse
- Bonne stabilité chimique, électrochimique et mécanique

La membrane d'une PEMFC est une membrane polymère ionique de type acide. En général, c'est une membrane perfluorée sur laquelle sont greffées des chaînes pendantes terminées par des sites hydrophiles acide sulfonique (SO_3^- H^+). Bien qu'onéreux[18] (environ 700€ le m²), le Nafion®, ionomère de la firme Du Pont de Nemours découvert à la fin des années 60 par Walther Grot (Figure I- 4), reste le matériau de référence.[6]

Généralement les membranes ionomères se caractérisent par leur épaisseur (entre 20 µm et 200 µm[18]) et par leur masse équivalente (Equivalent Weight : EW). Cette grandeur correspond à la quantité de polymère nécessaire pour neutraliser une base équivalente. Elle est reliée à la capacité d'échange ionique (CEI), exprimée en milliéquivalents par gramme de matière sèche (meq.g^{-1}), par la relation : $EW = \frac{1000}{IEC}$

La nomenclature officielle adoptée pour nommer les membranes de Nafion® est la suivante : les deux premiers chiffres correspondent à la masse équivalente (EW). Ainsi pour le Nafion® **11**2, la masse équivalente est de 11*100g/eq soit 1100 g/eq. Le dernier chiffre (**2**) correspond à l'épaisseur de la membrane, exprimée en millipouces[19] (dont la valeur est égale à 25 µm) soit 2 millipouces ou 50 µm. Le Nafion® NRE-212-CS, Nafion® de **seconde** génération, a les mêmes caractéristiques que le Nafion® 112, exceptée sa mise en œuvre (le Nafion® 112 est extrudé/laminé alors que le Nafion® NRE-212-CS est coulé/évaporé). On s'attend donc à ce que les propriétés mécaniques, en particulier, soient différentes. D'autre part, le Nafion® NRE-212-CS est dit stabilisé chimiquement (Chemically Stabilized) selon Dupont de Nemours[20] : les extrémités des chaînes principales, contenant des H résiduels (de type COOH) et considérées comme des sites d'attaques radicalaires pouvant induire un vieillissement, sont modifiées et protégées.

Le Nafion® est un ionomère semi-cristallin dont le taux de cristallinité est d'environ 12% en masse selon Fujimura *et al.*[21, 22] lorsqu'il est sous forme acide (25% selon Gruger *et al.*,[23] et de 7% selon Elliot *et al.*[24]). Ce thermoplastique (dont le pK est compris entre -5,1 et -1 quand il se trouve sous forme acide[17]) est translucide. La présence de résidus organiques dans le Nafion® peut entraîner un changement de couleur de la membrane (jaune puis marron et enfin noire). Cependant, dans les conditions normales de conservation, la membrane reste pleinement fonctionnelle et un lavage par un acide fort[25] suffit pour restaurer l'apparence translucide de la membrane sans l'endommager.

2. Le matériau polymère Nafion®

2.1. Structure chimique du Nafion®

Le Nafion® est un ionomère composé d'un squelette hydrophobe de type poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) sur lequel sont greffées des chaînes pendantes perfluorées (perfluorovinylether) terminées par des groupes sulfoniques (Figure I- 4). Ces groupes terminaux ioniques confèrent au polymère ses propriétés hydrophiles.

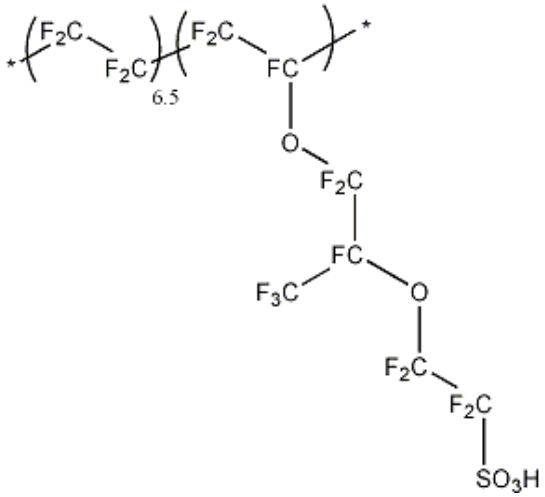


Figure I- 4 Formule chimique du Nafion®

Comme tous les ionomères, le Nafion®, polymère amphiphile, présente une spécificité morphologique : une séparation de phases[26] provoquée par l'agrégation de charges au sein de la matrice polymère de faible constante diélectrique (Figure I- 5) :

- Une phase hydrophobe partiellement semi-cristalline composée de squelette de poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) (région A)

- Une région interfaciale contenant les chaînes pendantes, les groupes sulfonates et des molécules d'eau (région B)

- Une phase hydrophile composée des agrégats ioniques dans lesquels se trouvent les groupes sulfonates, les contre-ions et les molécules d'eau sorbée (région C)

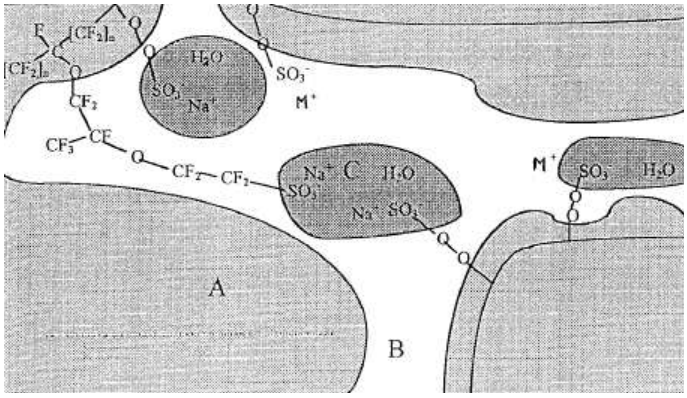


Figure I- 5 Structure du Nafion® proposée par Yeager et Steck[27]

La diffusion aux petits angles ne confirme pas l'existence de la phase B.

Bien que ce système ait fait l'objet de très nombreuses publications, l'arrangement morphologique des chaînes de polymères au sein de la membrane est défini selon deux modèles : le modèle de Rubatat *et al.*[21] qui fait intervenir des objets hydrophobes (type rubans et paquet de rubans) tapissés de groupes sulfonates (Figure I- 6) et le modèle de Kreuer *et al.* évoquant des cylindres d'eau[28] (Figure I- 7) qui se rapproche du modèle de Yeager et Steck.[27]

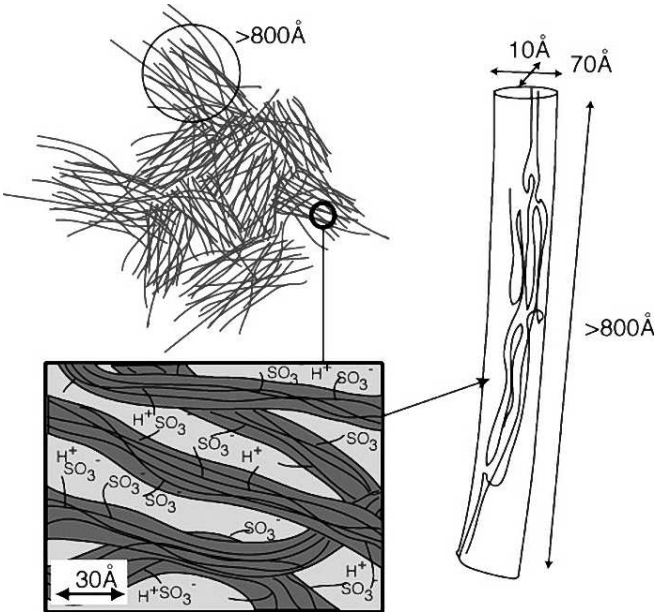


Figure I- 6 Modèle de Rubatat[21, 29]

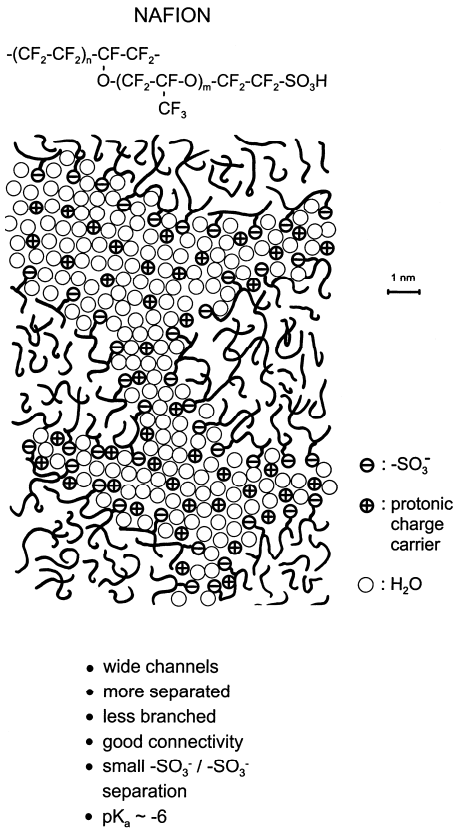


Figure I- 7 Modèle de Kreuer[28]

2.2. Outils d'analyse

Différentes techniques d'analyse sont employées afin de caractériser la structure chimique du Nafion®. Compte tenu du caractère très hydrophile du Nafion®, lorsqu'on évoque ce polymère, on lui associe toujours l'eau qui joue un rôle déterminant dans le fonctionnement de la pile. L'eau étant toujours présente dans le Nafion®, les auteurs l'ont utilisée dans la plupart des techniques pour sonder la structure chimique du polymère aux différentes échelles. Par exemple, à l'échelle moléculaire, l'analyse du Nafion® par spectroscopie infrarouge en présence de quantités d'eau variables permet de mesurer la quantité d'eau sorbée et de déterminer sous quelles formes l'eau se trouve. A l'échelle morphologique, l'attribution des températures de transition et plus particulièrement celle de la transition vitreuse se fait, pour certains auteurs, en utilisant également l'eau qui affecte cette dernière par le phénomène de plastification.

2.2.1. Analyse à l'échelle moléculaire

2.2.1.1 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge, qui a fait l'objet d'un très grand nombre d'articles, a permis d'identifier les liaisons chimiques du Nafion®. Dans la littérature, les processus d'hydratation et déshydratation du Nafion® dans le dispositif infrarouge et leur analyse par spectroscopie ont beaucoup contribué à identifier les interactions moléculaires eau-Nafion®, les liaisons hydrogène et à comprendre la spécificité de l'état de l'eau dans le polymère. Toutes ces données (nombre d'onde des bandes d'absorption du Nafion® et de l'eau en cm^{-1}) seront des outils précieux pour l'analyse et la compréhension du vieillissement du Nafion®.

Le spectre du Nafion® peut être divisé en trois régions (Tableau 1) même s'il n'existe pas de consensus dans la littérature sur l'attribution de certaines bandes d'absorption du Nafion® :

- Les bandes d'absorption comprises entre 400 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} correspondent aux bandes de vibrations C-F et aux bandes associées à l'acide sulfonique SO_3H (dissocié ou non)
- Dans l'intervalle 1400 cm^{-1}-1720 cm^{-1}, la bande à 1711 cm^{-1} est attribuée à la bande de déformation assymétrique de H_3O^+, contre-ion du groupe sulfonique terminal. La bande à 1628 cm^{-1} représente la bande de déformation de l'eau.

- Les bandes d'absorption comprises entre 3000 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} sont relatives à l'eau[30] liquide dans les agrégats. Elle consiste en une large bande composée de trois contributions : une bande à 3250 cm^{-1} correspondant à l'harmonique de la bande de déformation de l'eau, une bande à 3500 cm^{-1} correspondant à la bande d'élongation de l'eau contenue dans le cœur des agrégats d'eau (O--HOH--O) et une bande à 3670 cm^{-1} correspondant à la bande d'élongation de l'eau située à la surface des agrégats d'eau[31] (CF--HOH--O).

L'étude des processus d'hydratation-déshydratation du Nafion® par spectroscopie infrarouge qui ont pu mettre en évidence, entre autres, l'évolution de bandes d'absorption relatives à l'eau et à l'acide sulfonique, a permis de donner aux chercheurs des outils de référence.

Dans l'étude proposée par Falk,[31] réalisée à différentes humidités relatives, le Nafion® est placé entre deux plaques scellées, afin d'empêcher autant que possible l'évaporation de l'eau, puis analysé par ATR (Attenuated Total Reflectance) ou par transmission.
L'analyse IR révèle que la bande de déformation de la liaison O-H de l'eau, située à 1628 cm^{-1}, permet de mesurer quantitativement l'eau. Il a été montré que chaque groupe sulfonate peut être entouré, au maximum, par 14 molécules d'eau dans le cas d'une membrane de Nafion® complètement hydratée.
De plus, il montre que la bande de faible intensité, située à 930 cm^{-1}, relative à la vibration de la liaison simple S-O du groupe SO_3 (donc à l'acide non dissocié) et qui permet de mesurer le pourcentage de groupes acides sous cette forme, disparaît lorsque la membrane est hydratée. La disparition de la bande indique la dissociation du groupe $–SO_3H$.

Une autre étude est proposée par Ostrowska *et al.*[32, 33] dans laquelle l'état des groupes sulfoniques, dans une membrane sèche ou faiblement hydratée, est observé. La bande située à 1425 cm^{-1} et son harmonique à 2850 cm^{-1} correspondent à la double liaison S=O de ces mêmes groupes. Lorsque la membrane est hydratée, l'intensité du pic à 2850 cm^{-1} (acides sulfoniques non-dissociés) diminue tandis qu'apparaît un pic à ~2900 cm^{-1} attribué par Ostrowska aux groupes $H_5O_2^+$ ou $H_9O_4^+$ (hydratation par une ou plusieurs molécules d'eau des ions oxonium, Figure I- 8). Cette étude a le mérite de souligner l'existence d'ions H^+ plus ou moins hydratés et conforte les observations de Zundel.[33]

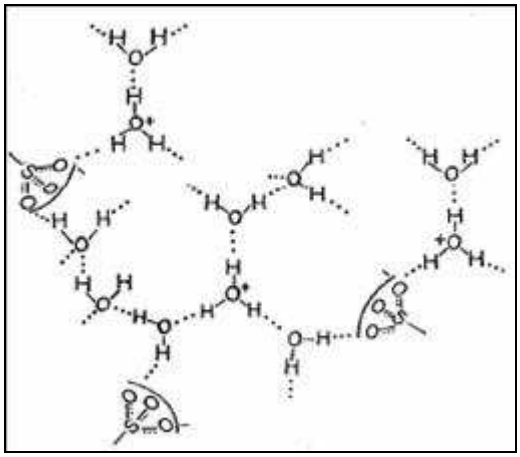


Figure I- 8 Structures hydratée d'une membrane de Nafion® gonflée par l'eau

L'étude de Laporta[34] qui porte sur le processus d'hydratation du Nafion®, à différentes humidités relatives, a pour objectif, en utilisant la spectroscopie infrarouge mais aussi l'isotherme de sorption du polymère, de comprendre les interactions à l'échelle moléculaire entre les molécules d'eau et l'acide sulfonique. Ainsi, les premières molécules d'eau sorbées par la membrane induisent la dissociation des groupes $-SO_3H$ avec la formation d'un ion sulfonate $-SO_3^-$ isolé dont la charge est compensée par le contre-ion oxonium (H_3O^+). Laporta remarque au passage qu'il faut très peu d'eau pour dissocier l'acide sulfonique, d'où la difficulté de déshydrater complètement le Nafion®.

L'auteur met en évidence par spectroscopie infrarouge que le déplacement des bandes de déformation à 1628 cm^{-1} et d'élongation à 3500 cm^{-1} de l'eau sont relatives au nombre et à la force des liaisons hydrogène.

En accroissant l'humidité relative de 50%RH à 80%RH, le signal des ions oxonium à 1711 cm^{-1} disparaît tandis que le signal de l'eau à 1638 cm^{-1} devient prédominant. Entre 50 et 80%RH, la taille des agrégats d'eau passe de 3 à 5-6 molécules d'eau. A ce taux d'humidité, la mobilité de l'ion oxonium dans le Nafion® s'apparente à celle de l'ion oxonium dans l'eau pure : La charge se déplace dans tout l'agrégat.

Pour les humidités relatives supérieures à 80%RH, les bandes d'absorption de valence et de déformation de l'eau se déplacent pour atteindre la valeur typique de l'eau liquide, indiquant à la fois l'augmentation du nombre et de la force des liaisons hydrogène. Tous ces résultats nous conduisent à retenir principalement les bandes de déformation et d'élongation de l'eau et la bande de déformation des oxonium pour interpréter les interactions eau-Nafion®.

Tableau 1 Résumé de l'attribution des bandes infrarouges

Bandes (cm^{-1})	**Attribution**
~511	CF_2 (bande de déformation symétrique)[23]
~554	CF_2 (bande de déformation asymétrique)[34]
~626	CF_2 (bande de déformation symétrique)[23]
~653	O-S-O (bande de déformation symétrique)[34]
~666	CF_2 (bande de déformation)[34]
~803	C-S (bande d'élongation)[35]
~980	C-O-C (bande d'élongation)[31]
~1060	S-O (bande d'élongation symétrique) [32]
~1156	C-F (bande d'élongation symétrique)[34]
~1229	C-F (bande d'élongation asymétrique)[34]
~1300	C-C [36]
~1630	**O-H de H_2O (bande de déformation de l'eau)[34]**
~1711	**O-H de H_3O^+ (bande de déformation)[34]**
~2330	CF_2-CF_2 (combinaison)[37]
~2880	S=O de SO_3H [34]
~2900	O-H de H_3O^+ (bande d'élongation)[34]
~3075	C-F (Combinaison ou harmonique)[34]
~3250	O-H de H_2O (bande de déformation, harmonique de 1630 cm-1)[31, 34]
~3500	**OH-O (Bande d'élongation de l'eau contenue dans le cœur des clusters)[31, 37]**
~3670	OH-O (Bande d'élongation de l'eau de surface des clusters)

2.2.1.2. Résonnance magnétique nucléaire

La spectroscopie RMN, complémentaire de la spectroscopie infrarouge, est un très bon outil pour caractériser non seulement les fonctions chimiques du Nafion® mais aussi les éventuels échanges dynamiques.

a. RMN du fluor (^{19}F)

Les mesures RMN du Nafion® s'effectuent à l'état solide. L'attribution des spectres RMN du fluor de Nafion® vierge a été bien détaillée par Chen et al. (Figure I- 9).[38]

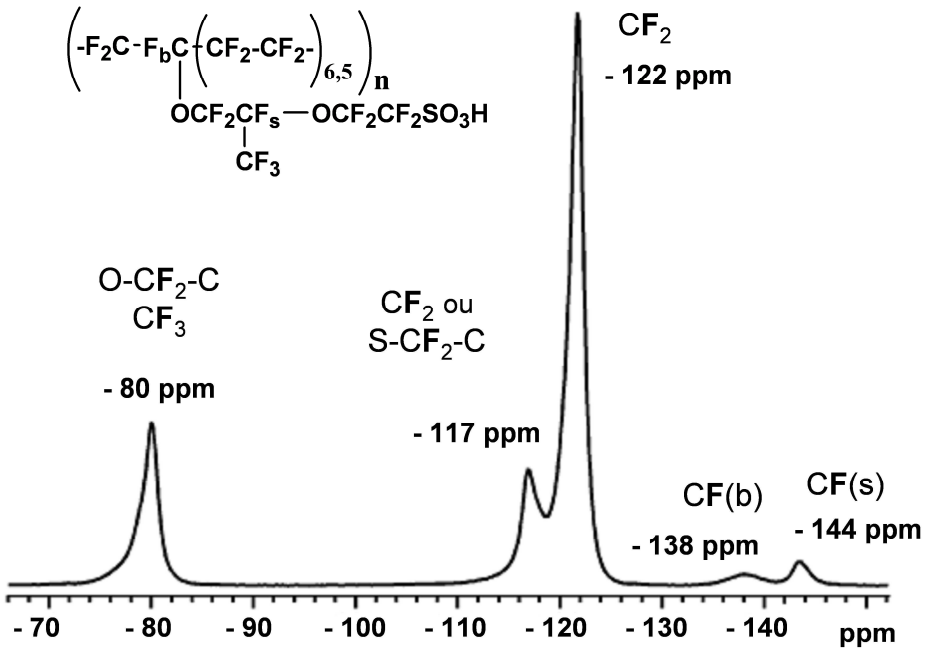


Figure I- 9 Attribution des pics RMN ^{19}F[38]

Toute modification du déplacement chimique, de la largeur ou de l'intensité des pics du spectre RMN ^{19}F est alors révélateur d'une modification du polymère. L'évolution du spectre peut mettre en évidence une modification chimique (évolution des fonctions chimiques, coupure de liaison…) ou une modification de l'environnement des fluors (évolution de la mobilité des chaînes, modification des contraintes structurales...).

b. RMN du proton (^1H)

La RMN du proton est principalement employée afin de déterminer les sites d'absorption d'eau du Nafion®. En effet, le déplacement chimique du signal des protons est fortement lié à son environnement, en particulier aux liaisons hydrogène dans lesquelles ils sont engagés. Ainsi dans son état originel, le Nafion® vierge ne présente qu'un seul site protoné, donc un seul signal en RMN ^1H, celui de la partie acide sulfonique SO_3H. L'hydratation de la membrane engendre un nombre plus ou moins grand de liaisons hydrogène, ce qui affecte le déplacement chimique du pic proton de 11 ppm (groupe sulfonique fortement protoné, membrane peu hydratée) à 4,8ppm environ[39, 40] (membrane très hydratée), déplacement chimique du pic de l'eau libre. Le pic est d'autant plus large[40] que le taux d'hydratation de la membrane est élevé.

Le spectre ^1H ne montre pas de pic de l'eau libre (à 4.8 ppm en général) ce qui indique que l'eau contenue dans la membrane est entièrement associée aux groupes ioniques de l'acide

sulfonique. Les protons de l'eau et des groupes ioniques sont échangés extrêmement rapidement à l'échelle de temps utilisé en RMN, ce qui implique que le déplacement chimique du pic observé correspond à la moyenne des déplacements chimiques des fonctions suivantes : H_2O, H_3O^+, SO_3H.[41, 42, 43]
La RMN du proton constitue un outil précieux pour déterminer les sites d'absorption mais aussi la nature de l'eau, acide ou non acide.[40]

2.2.2. Analyse à l'échelle macromoléculaire

La masse moléculaire du Nafion® est difficile à déterminer par les moyens classiques du type chromatographie d'exclusion stérique (CES) ou viscosimétrie. En effet, sa détermination nécessite une mise en solution préalable du polymère. Le Nafion® étant insoluble, les solutions obtenues sont des suspensions colloïdales et ne révèlent pas d'informations sur les chaînes isolées.

La mise en suspension du polymère se fait en plusieurs étapes :

- Transformation du Nafion® sous forme acide en Nafion® sous forme lithium afin d'éviter des surpressions lors du traitement à haute température (réactivité de la forme acide)
- Suspension du polymère à 200°C en autoclave dans un mélange équivolumique d'eau et d'éthanol
- Dialyse de la solution afin d'obtenir une suspension de Nafion® dans de l'eau pure et d'échanger le contre-ion lithium par un proton

D'après Dupont de Nemours, le Nafion® 112 et le Nafion® 212-CS sont de même masse moléculaire. L'estimation de cette masse moléculaire donne une masse comprise entre 10^5 et 10^6 g/mol.[44]

2.2.3. Analyse à l'échelle morphologique

L'analyse par rayons X révèle la spécificité de la morphologie du Nafion® et permet de proposer des modèles. Ces derniers rendent compte de l'organisation particulière des chaînes de polymère en séparation de phases dont la mobilité est analysée en mécanique dynamique.

2.2.3.1. Mesures par rayons X

La structure du Nafion®, étudiée par diffusion de rayons X par le groupe de James,[45] est en accord avec le modèle proposé par Gierke (Figure I- 10) et correspond à une structure de type agrégats ioniques qui se réarrangent en présence d'eau pour former des agrégats d'eau.

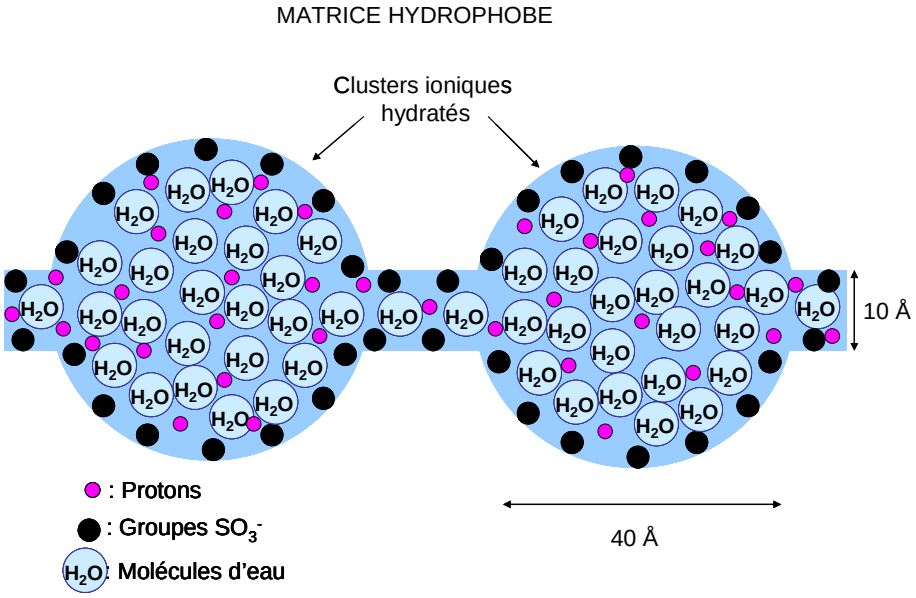


Figure I- 10 Schéma du modèle d'agrégation ionique dans le Nafion® proposé par Gierke *et Al.*[21]

Un autre modèle, appelé modèle de « cylindres», est proposé par Rubatat,[21] non plus basé sur l'agrégation des sites ioniques mais sur l'agrégation des chaînes hydrophobes fluorocarbonées en objets cylindriques (Figure I- 6 et Figure I- 11). Les chaînes fluorocarbonées constituent le corps du cylindre et les charges ioniques, situées à la surface du cylindre, forment une couronne ionique.

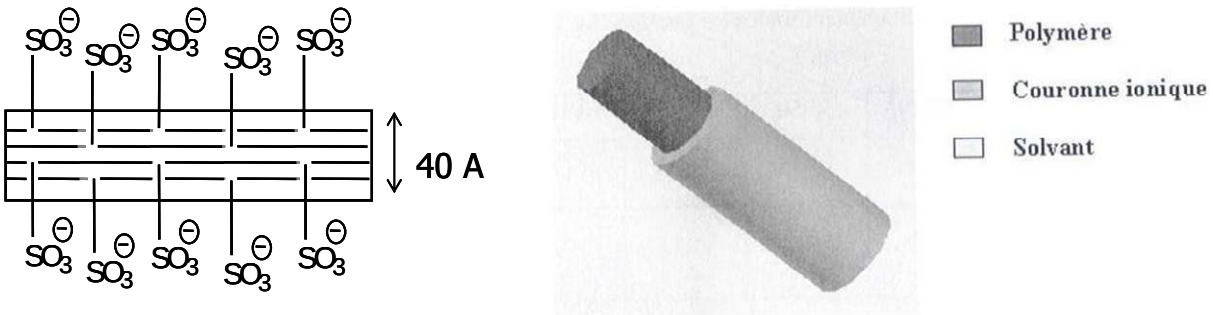


Figure I- 11 Schéma du modèle d'agrégation cylindrique dans le Nafion® proposé par Rubatat[21, 46]

Cette structure en cylindres a été proposée grâce à des données obtenues en suspension. Le cylindre est en fait la forme la plus simple permettant d'analyser les données expérimentales même si, actuellement, les auteurs penchent plutôt vers une structure en rubans.[29]

Dans l'étude proposée par Rubatat,[21] la membrane de Nafion® est étudiée par diffusion de rayons X (Figure I- 12 et Figure I- 13) et de neutrons et la présence d'agrégats de polymère allongés est mise en évidence par AFM (Atomic Force Microscopy).

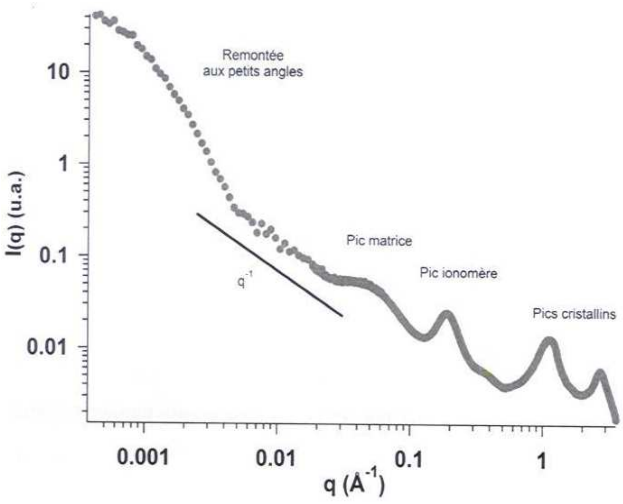


Figure I- 12 Spectre typique de rayons X sur du Nafion® 117 hydraté[21]

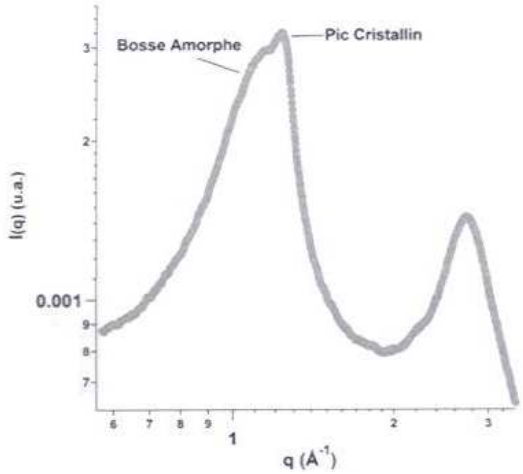


Figure I- 13 Spectre de diffusion aux grands angles d'une membrane Nafion® (EW=1200g/eq)[21]

Un spectre de rayons X typique[21] présente plusieurs pics dont la position varie en fonction de la structure du polymère :

- Le pic matrice, situé entre 500 et 100 Å, est lié à la cristallinité du polymère et a pour origine l'alternance des zones amorphes et cristallines le long des cylindres

- Le pic ionomère, situé entre 100 et 10 Å, est lié à la distance entre cylindres premiers voisins (dans le modèle de Gierke, il est lié à la distance entre agrégats ioniques)

- Le pic aux grands angles situé entre 1 et 10 Å comprend deux composantes :

    - Un pic situé à 5.2 Å (1.2 $Å^{-1}$, Figure I- 13) lui-même décomposé en deux contributions :

- La bosse amorphe, dont l'origine est la distance moyenne entre les chaînes de polymère dans les domaines amorphes
- Le pic cristallin, dont l'origine est la distance moyenne entre les chaînes de polymère dans les domaines cristallins

- Une bosse aux très grands angles située autour de 2.25 Å et qui a pour origine les distances inter-atomiques le long des chaînes de la matrice

La présence d'eau dans le polymère provoque un gonflement du polymère ce qui entraîne une variation des distances structurales caractéristiques.

A l'état sec, les interactions coulombiennes entre groupes ioniques sont fortes et créent une réticulation physique[21] du Nafion®.

2.2.3.2. Mesures mécaniques en dynamique

L'analyse mécanique en dynamique DMA (Dynamic Mechanical Analysis) montre, qu'au sein du polymère, se produisent différents modes de relaxation. Le mécanisme principal apparaît à une température Tα et dépend de la fréquence d'analyse. Il est associé à la transition vitreuse et se traduit par une chute du module d'Young. Lorsqu'on se place à une température supérieure à la température de transition vitreuse (Tα), le polymère se trouve à l'état caoutchoutique puis à l'état fondu

Le Nafion® est un polymère viscoélastique dont le spectre de relaxation comprend 2 à 3 transitions selon les auteurs.

C'est ainsi que Yeo et Eisenberg[47] ont montré l'existence de trois transitions (Figure I-14) dont l'identification tient compte de la morphologie du polymère : phase amorphe et agrégats ioniques. Ils utilisent l'eau comme une sonde du polymère pour l'attribution de ces transitions. Ils distinguent :

- Une transition α à 111°C
- Une transition β à 23°C
- Une transition γ à -100°C

Ces transitions apparaissent comme des pics dans le spectre thermomécanique lorsqu'on représente le rapport du module de stockage et du module de perte (tangente δ) en fonction de la température (T).

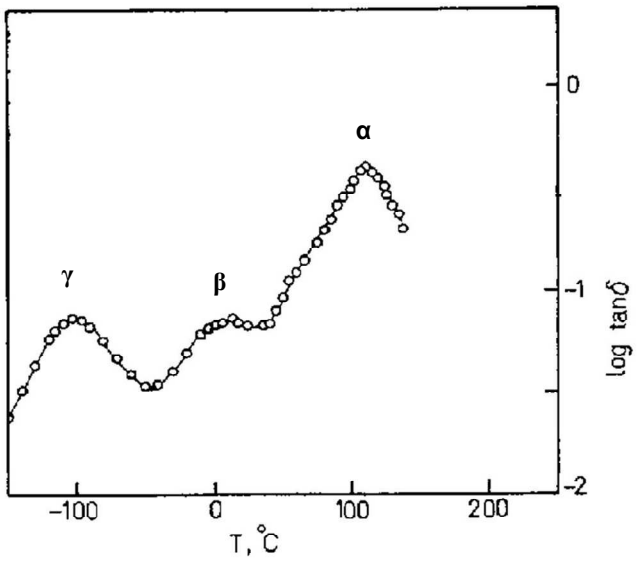


Figure I- 14 Courbe représentant le logarithme de tangente δ en fonction de T pour un échantillon de Nafion® sous forme acide (α, β et γ représentent les transitions)[47]

Différentes humidités relatives (0 et 3 molécules d'eau par SO_3H) sont employées afin de voir l'influence de l'eau sur chacune des transitions. Lorsque la quantité d'eau augmente dans le polymère, les auteurs observent un déplacement du pic β vers les basses températures alors que la position des transitions α et γ reste stable (Tableau 2).

Tableau 2 : Influence de l'eau sur les températures des transitions α et β[47]

	T_α (°C)	T_β (°C)
0 H_2O/SO_3H	111	23
3 H_2O/SO_3H	109	-62

Yeo et Eisenberg en concluent que :

- La transition α, qui n'est que faiblement influencée par la quantité d'eau, serait donc due aux mouvements coopératifs du squelette fluorocarboné. Ils considèrent que le squelette est de nature apolaire et donc n'absorbe pas d'eau.

- La transition β, fortement influencée par l'eau, serait due à la relaxation des régions ioniques polaires riches en eau.

- La transition γ serait due à de petits mouvements locaux des groupes fluorocarbonés du squelette

Dans l'attribution des pics de relaxation que les auteurs proposent, ils supposent une répartition de l'eau en séparation de phase : une phase fluorocarbonée apolaire hydrophobe et une phase hydrophile constituée d'agrégats ioniques.

Un travail ultérieur réalisé par Kyu et Eisenberg[48] suggère que l'attribution des transitions α et β est inversé en faisant l'analogie avec les études faites sur des ionomères hydrocarbonés dont le spectre de tangente δ présente également trois pics. Ainsi le pic β est généralement identifié comme température de transition vitreuse de la matrice alors que le pic dont l'intensité est la plus importante (pic α) est associé à la transition vitreuse des régions ioniques, pic dont ils voient, cette fois-ci, le déplacement vers les faibles températures sous l'effet de l'eau.
Pour faire la démonstration irréfutable de l'attribution des pics, ils étudient d'autres facteurs, en particulier le degré de neutralisation du polymère et la charge du contre-ion utilisé :

- Ils observent que les transitions α et β sont sensibles au taux de neutralisation du polymère. Dans cette étude, des échantillons de Nafion® sous forme acide sont neutralisés à 39%, 50%, 76% et 90% par une solution d'hydroxyde de césium. Par mesures mécaniques en dynamique DMA (1Hz, de -150 à 250°C), le pic α dont l'intensité augmente et le pic β se déplacent vers les hautes températures lorsque la concentration en ions césium augmente. En tenant compte du déplacement du pic α, dû à un accroissement du degré d'agrégation ionique ou de la force des agrégats, et de sa sensibilité à la nature du contre ion, les auteurs en déduisent que le pic α représente la transition vitreuse des groupes ioniques. Le pic β représente alors la transition vitreuse de la matrice. Cette attribution de pics, en adéquation avec les autres ionomères,[48, 49, 50] est inversée par rapport à ce qui avait été proposé par Yeo et Eisenberg.
  Quant au pic γ qui reste stable à la température de -100°C, il correspond toujours aux mouvements locaux des fluorocarbones.

- Ces résultats sont d'autre part appuyés par l'étude des effets d'un contre-ion divalent : en présence d'ions Ba^{2+}, le pic α n'est plus observé sur la courbe de la tangente δ, au moins jusqu'à 320°C. Ceci suggèrerait que la transition se situe au-

delà de la température de fusion des cristaux (275°C), ce qui ne correspond pas à la hiérarchie des transitions, à savoir transition vitreuse de la matrice se situant toujours avant la température de fusion des cristaux. Les auteurs affirment donc que le pic α correspond à la transition des groupements ioniques.

Une étude plus récente de Uan-Zo-li[22] ne fait mention par l'analyse DMA du Nafion® que de l'existence de deux pics à 111°C et -100°C sur le spectre thermomécanique. Elle considère que la transition à 23°C n'est pas intrinsèque au matériau mais le résultat des conditions de l'expérience et en particulier de la vitesse en montée en température.

A ce stade, l'attribution des transitions dans le spectre thermomécanique est sujette à caution, surtout lorsqu'il s'agit d'utiliser l'eau comme sonde et en présupposant sa répartition dans le Nafion®. Il nous semble donc préalablement judicieux d'établir comment se fait la distribution de l'eau dans le polymère. Cette compréhension devrait permettre alors d'utiliser et d'interpréter les résultats de l'analyse thermomécanique pour des échantillons de Nafion® saturés en eau et vieillis dans l'eau.

2.3. Propriétés physiques et mécaniques

2.3.1. Hydrophilie du Nafion®

La littérature se focalise sur le fait que la nature polaire et donc hydrophile du Nafion® est due aux groupes sulfoniques qui existent sous forme d'agrégats ioniques. En présence d'eau, les groupes sulfoniques piègent les premières molécules d'eau permettant la dissociation des protons responsables de la conductivité ionique, propriété clé de la membrane. Il a été démontré que la conductivité dépend fortement de la teneur en eau contenue dans la membrane.[51] C'est pourquoi les propriétés de sorption d'eau à l'équilibre et de transport d'eau dans le Nafion® ont été examinées dans la littérature à travers des expériences de sorption et de désorption.

2.3.1.1 Rappels sur la sorption de vapeur d'eau dans les polymères

La mesure de sorption d'eau dans un polymère est réalisée par mesure gravimétrique. Cette méthode consiste à soumettre un échantillon préalablement désorbé à une pression partielle donnée de vapeur d'eau afin de déterminer la quantité d'eau sorbée à l'équilibre pour

chaque activité. Le tracé de cette prise de masse d'eau à l'équilibre en fonction de l'activité de l'eau (rapport entre la pression partielle de la vapeur d'eau et la pression totale) donne l'isotherme de sorption à la température considérée. La forme des isothermes de sorption dépend des mécanismes d'interaction du système eau-polymère.

Trois types d'isothermes peuvent être distingués, chacun pouvant être associé à un mécanisme de sorption identifié dans la littérature (Figure I- 15) :

- Isotherme de Henry : la fraction massique ou volumique d'eau est proportionnelle à l'activité de l'eau dans toute la gamme d'activité. Ce comportement est observé surtout pour les polymères faiblement à modérément hydrophiles.
- Isotherme sigmoïdale : l'isotherme sigmoïdale est obtenue pour des polymères présentant des groupes très polaires et montre une courbure négative dans le domaine des faibles activités qui pourrait être attribuée au mécanisme de Langmuir. Ce comportement suggère un piégeage des premières molécules d'eau par les groupes hydrophiles. La seconde étape, aux fortes activités, correspond au gonflement du polymère.
- Isotherme de type Flory-Huggins : la fraction massique ou volumique d'eau est proportionnelle à l'activité de l'eau pour les faibles activités mais l'isotherme montre une courbure positive dans le domaine des activités élevées. Ce comportement est associé à la formation d'agrégats d'eau et nécessite une capacité de gonflement du polymère non négligeable.

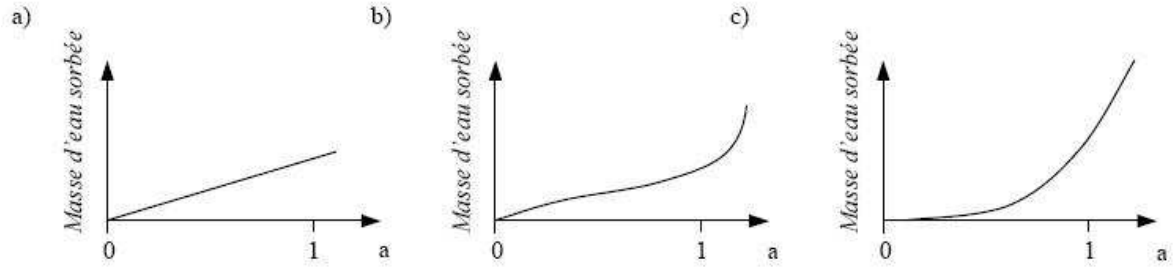


Figure I- 15 Différentes formes d'isothermes de sorption : Isotherme de Henry (a), Isotherme sigmoïdale (b) Isotherme de type Flory-Huggins

2.3.1.2. Concentration d'eau à l'équilibre dans le Nafion®

Les auteurs ont mesuré la quantité d'eau absorbée par le polymère par la méthode de gravimétrie[17] classique. On voit que la fraction massique varie de 20 à 32%.[22]

Tableau 3 : Résumé des résultats obtenus lors d'études de la prise d'eau du Nafion®[22]

Source	Water Uptake Behaviour	Water Uptake at Saturation 23-25°C	Water Diffusion Coefficient (cm^2/s)
Yeo and Eisenberg[47]	Arrhenius		sorption (liquid) : 2,3 10^{-6}
Duplessix *et al*[52]		20%	
Hashimoto *et al*[53]		32%	
Kreuer *et al*[54]	Arrhenius		
Cappadonia *et al*[55]		20-25%	
Morris and Sun[56]			(vapor) :16,3 10^{-7}
Takamatsu *et al*[57]	Arrhenius		sorption (liquid) : 1,8 10^{-6} sorption (vapor) : 2 10^{-8} desorption : 1,1 10^{-7}

La mesure de la quantité d'eau absorbée (Figure I- 16), effectuée à l'aide d'une microbalance électronique IGA, a permis au groupe de Legras[58] de mesurer la concentration d'eau à l'équilibre pour différentes pressions partielles d'eau et d'établir les isothermes de sorption.

Le Nafion® présente une isotherme de sorption sigmoïdale qui diffère en fonction du contre-ion (Figure I- 16).

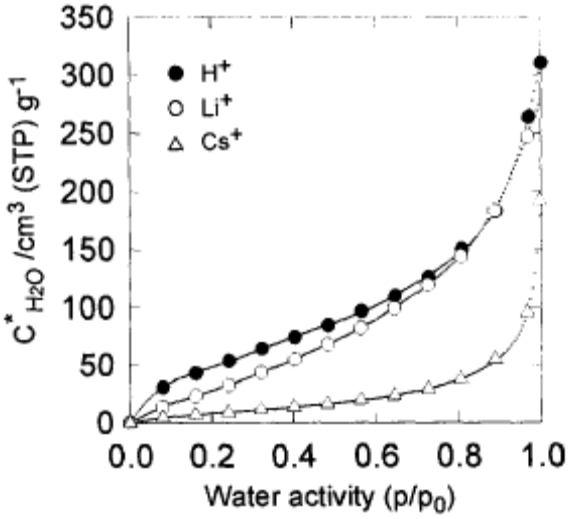


Figure I- 16 Isotherme de sorption de Nafion® 117 obtenues pour différentes formes cationiques à 25°C[58]

L'auteur montre que le Nafion® sous forme acide possède les capacités d'absorption les plus élevées et que l'isotherme de sorption est composée de trois parties. La première partie située aux faibles activités et présentant une courbure négative correspond à une sorption des molécules d'eau selon le mécanisme de Langmuir. Les premières molécules d'eau sont piégées par les groupes polaires ioniques : les acides sulfoniques. Il se forme alors une couche d'hydratation autour de ces groupes hydrophiles et des protons. A ce stade, les liaisons hydrogène formées sont extrêmement fortes. La partie linéaire de l'isotherme correspond probablement à la dissolution des molécules d'eau selon le mécanisme de Henry. A fortes activités, la partie de l'isotherme présentant une courbure positive correspond à la formation d'agrégats d'eau.[58]

Le groupe d'Escoubès[59, 60] a fait l'analyse des isothermes de sorption (Figure I- 17) pour étudier les interactions de l'eau avec le polymère.

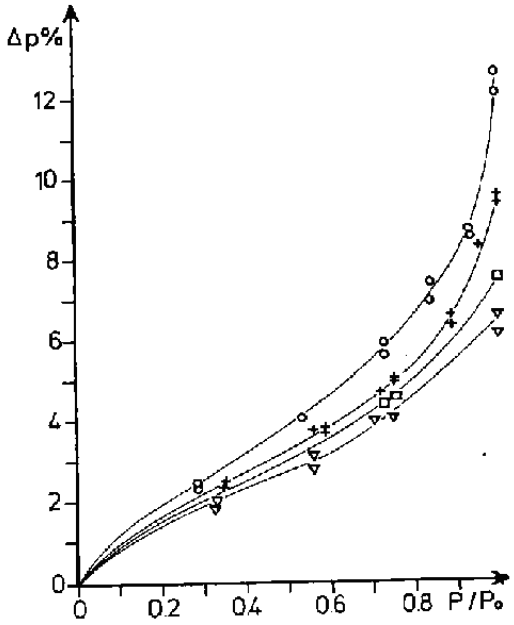


Figure I- 17 Isothermes de sorption de Nafion® sous forme acide à différentes températures (o : 20°C, + : 0°C, □ : -10°C, ∇ : -12.6°C, Δp% : prise d'eau de l'échantillon)

Il utilise aussi l'analyse enthalpique grâce à un microcalorimètre couplé à une microbalance pour obtenir les chaleurs de sorption liées à la concentration d'eau à l'équilibre aux différentes humidités. Ces énergies de sorption sont en étroite relation avec l'énergie de la liaison hydrogène mise en jeu entre la molécule d'eau et le site hydrophile. L'analyse enthalpique doit lui permettre de décrire les interactions de l'eau avec les sites hydrophiles du

Nafion®.[59, 60] Il est déduit de ces mesures que, lorsque le polymère est séché sous vide, à température ambiante pendant 24 heures, l'eau n'est pas totalement désorbée : il reste un faible pourcentage d'eau résiduelle. La désorption de ces dernières molécules nécessite de porter l'échantillon à une température supérieure à la température de transition vitreuse. L'énergie de liaisons de ces molécules est la même que celle des autres molécules d'eau ce qui suggère que ces molécules sont en fait prisonnières de la matrice.

La valeur des chaleurs de sorption dépend très fortement de la nature des liaisons hydrogène mais aussi du nombre de ces liaisons. Un changement de la valeur des énergies pendant l'absorption d'eau peut refléter l'existence de différents sites d'absorption ayant différentes énergies d'interaction. Escoubès *et al.*[60] ont effectué, en parallèle, des mesures de RMN du proton pour étudier les protons de l'eau absorbée, ce qui est facile compte tenu de l'absence de protons dans le Nafion®, hormis le proton acide du groupe sulfonique. L'analyse du spectre RMN, contenant un seul signal, ainsi que l'analyse des changements d'énergie de sorption permettent de conclure qu'il existe deux régimes d'absorption bien définis : les premières molécules sont absorbées sur le site ionique et les suivantes forment des agrégats.

2.3.2. Diffusion de l'eau

Les expériences de sorption d'eau permettent également de mesurer le coefficient de diffusion de l'eau dans le Nafion®. Le processus de diffusion ayant été considéré comme fickien, le coefficient de diffusion D peut être calculé selon la formule mathématique[56] suivante :

$$\frac{M_t}{M_\infty} \cong \frac{4}{L}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

où M_t et M_∞ correspondent à la masse d'eau sorbée dans le Nafion® entre les activités considérées, respectivement au temps t et à l'équilibre et où L correspond à l'épaisseur de l'échantillon.

Uan-Zo-li estime le coefficient de diffusion à 2,8 (+/- 0,4) 10^{-8} $cm^2.s^{-1}$ (mesure effectuée entre 0 et 98±2%RH), coefficient proche de celui trouvé par Takamatsu[61] à 2 10^{-8} $cm^2.s^{-1}$. Yeo et Eisenberg rapportent le coefficient de diffusion en phase liquide de 2,6 10^{-6} $cm^2.s^{-1}$ (Tableau 4).

Tableau 4 : Comparaison des coefficients de diffusion du Nafion® et de différents polymères[47]

	Température (°C)	D (cm²/s)	Méthode
Autodiffusion de l'eau dans le Nafion®-H	25	$3\ 10^{-5}$	RMN
EW = 1155 ($g.eq^{-1}$)	28	$2{,}3\ 10^{-6}$	gravimétrie
EW = 1365 ($g.eq^{-1}$)	28	$2{,}6\ 10^{-6}$	gravimétrie
Ionomère de styrène	25	$9{,}0\ 10^{-10}$	gravimétrie

Différents auteurs ont mis en évidence la dépendance du coefficient de diffusion avec l'humidité relative. D'après Morris and Sun, cette dépendance serait due aux agrégats ioniques qui gonflent dans le polymère puis percolent lorsque la teneur en eau augmente.[56] D'après Uan-Zo-Li, si la taille des clusters ioniques augmente avec le gonflement du matériau, l'eau dans les membranes saturées va diffuser plus rapidement que dans des membranes sèches : les cinétiques de désorption seront donc plus importantes que celles de sorption[22] lors d'un cycle d'humidité. Cependant, on peut se demander si cette mesure est valide puisqu'elle peut être perturbée par le gonflement.

2.3.3. Propriétés mécaniques

Les courbes de traction du Nafion® se composent de deux parties : une partie élastique et une partie plastique. La courbe de traction dépend du contre ion contenu dans le polymère, de la température et de la teneur en eau auxquelles est réalisée l'expérience. La pente initiale de la courbe correspond au module d'Young et décroit lorsque la température augmente, [62] en particulier au-delà de 90°C (Figure I- 18).

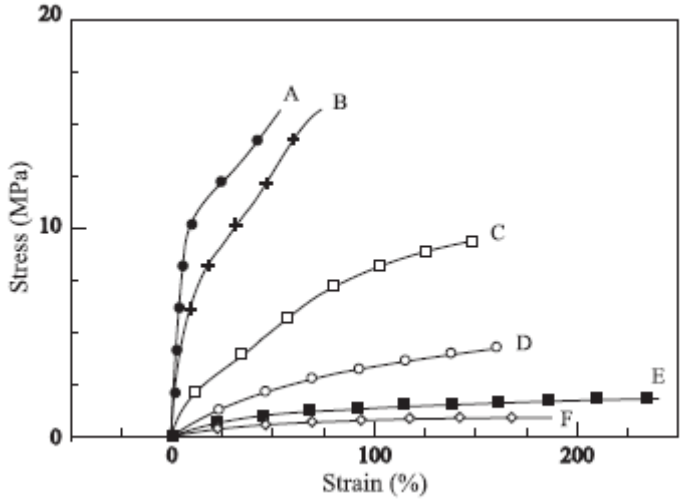


Figure I- 18 Courbes de traction de Nafion® sous forme acide obtenues à différentes température : A à température ambiante, B à 60°C, C à 90°C, D à 120°C, E à 150°C, F à 180°C[62]

Lorsque le Nafion® est saturé en eau, un phénomène de plastification est observé. Les propriétés mécaniques du polymère sont affectées. L'étude de Kundu[63] a montré une diminution du module et de la contrainte au seuil (Figure I-19).

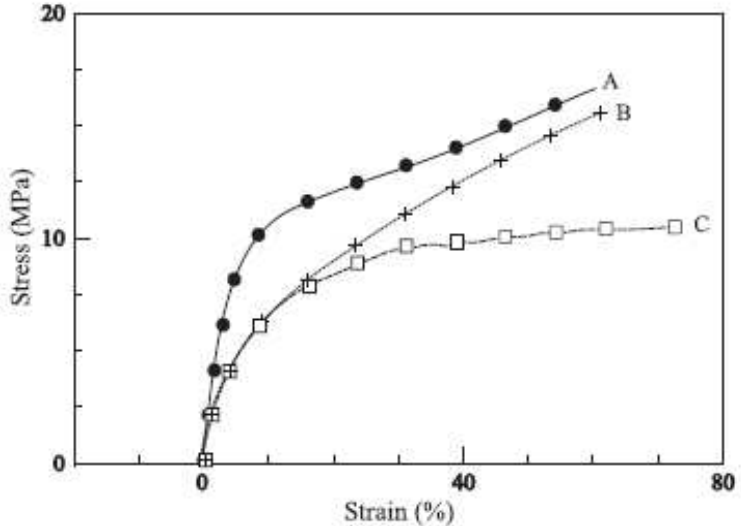


Figure I-19 Courbes de contrainte-relaxation de membranes de Nafion® en fonction de différentes humidités : (A) Nafion® vierge; (B) immergé dans l'eau pendant 24 h; et (C) immergé dans de l'eau bouillante pendant 1 h[62]

On peut suggérer que la relation de Kambour[64] qui établit une relation entre la contrainte au seuil et la température de transition vitreuse vérifie ce résultat :

$$\sigma = C\ (T_g - T)$$

où T est la température à laquelle on fait la mesure et C une constante liée à la densité d'énergie cohésive et à la hauteur des barrières de potentiel des conformations moléculaires. D'après cette relation, si la température augmente ou si Tg diminue par plastification, la contrainte au seuil doit également diminuer telle qu'elle est observée respectivement Figure I-18 et Figure I-19.

Les propriétés mécaniques comme les propriétés d'hydrophilie du Nafion® sont des propriétés clé dans le fonctionnement de la pile. Il conviendra d'étudier leur évolution dans le temps et surtout de comprendre cette évolution à la lumière des modifications chimiques éventuelles qui apparaissent au cours de l'utilisation du Nafion® comme membrane dans la pile à combustible.

3. Durabilité du Nafion®

La durabilité de la membrane Nafion® a été étudiée essentiellement sous forme de tests de vieillissement *in-situ*. Compte tenu des limites que représentent ces tests, on voit de plus en plus d'études de vieillissement *ex-situ* du polymère Nafion® dont le but est de comprendre les mécanismes de dégradation.

3.1. Durabilité de la membrane Nafion® : Tests *in-situ*

Lors du fonctionnement de la pile, les facteurs potentiels de dégradation de la membrane dans la pile comme la température, l'humidité, les contraintes, le cyclage ont été clairement identifiés. Les auteurs ont alors réalisé des tests de vieillissement *in-situ* en prenant en compte l'ensemble de ces facteurs, eux-mêmes interdépendants. Ils ont cherché à observer en particulier une des propriétés clé de la pile : la conductivité protonique qui est due à la diffusion protonique favorisée par la présence d'humidité dans la pile. Pour cela, ils ont étudié l'effet du taux d'humidification des gaz, de la température et du cyclage sur la conductivité et de façon plus générale sur les performances de la pile. Ainsi, la durée de vie de la membrane dans la pile a pu être estimée entre quelques centaines d'heures et plus de vingt mille heures.[65] Un autre facteur potentiel de dégradation a été mis en lumière : le peroxyde d'hydrogène qui se forme dans la pile et qui altère chimiquement la membrane.

3.1.1. Influence des paramètres de fonctionnement de la pile

3.1.1.1. Effet du taux d'humidification des gaz

La diffusion protonique est liée essentiellement à la teneur en eau de la membrane qui favorise la dissociation des groupes sulfoniques. L'eau produite à la cathode par la réaction d'oxydoréduction et l'utilisation de gaz humidifiés assurent un taux d'humidité suffisant à la membrane.

Le groupe de Williams a montré, pour une membrane Nafion® composite (membrane composite Nafion®-Téflon®-acide phosphotungstique),[66] que lorsque ce taux est inférieur à 60%RH à la cathode, la résistance électrique de la membrane augmente, la quantité d'électricité produite diminue, les performances de l'AME chutent. Ils observent cette

situation lorsque l'hydrogène à l'anode et l'air à la cathode sont « secs ». Toutefois, l'humidité de l'air à la cathode n'a que peu d'influence puisque de l'eau est produite en permanence à cette électrode.
Un autre cas défavorable est celui d'une membrane avec un taux d'humidité proche de 100% à la cathode : c'est le cas du noyage (ou « flooding ») où l'oxygène accède plus difficilement au platine.[66]
Cette étude montre que le taux d'humidification des gaz doit rester dans des limites acceptables pour ne pas altérer la conductivité de la pile et donc, ses performances.

Il nous faut souligner que la température de fonctionnement peut modifier ce taux d'humidification de façon non négligeable.

3.1.1.2. Effet de la température en présence de gaz secs

Williams *et al.*[66] étudient l'influence de la température, dans les limites de fonctionnement de la pile (60 à 80°C[67]), en présence de gaz secs (0%RH). Ils notent qu'entre 60°C et 75°C les performances de l'AME s'améliorent : la résistance de la membrane Nafion® composite reste relativement constante alors que la conductivité, liée à la diffusion protonique, augmente : la température qui croît entraîne une augmentation de la diffusion protonique sans modifier le taux d'évaporation de l'eau. Par contre, entre 75°C et 80°C, les performances de l'AME chutent : l'augmentation de la température assèche la membrane et l'humidité relative devient inférieure à 60%RH.
Ainsi, la température doit se situer dans un intervalle compris entre 60°C et 80°C pour obtenir une conductivité protonique maximale.

Ces conditions se révèlent encore plus déterminantes dans le cas d'un empilement de pile[68] où se créent un gradient d'humidité et de température.

3.1.1.3. Influence du cyclage

La présence d'eau et la température provoquent des changements dimensionnels de la membrane. En effet, l'eau induit un gonflement de la membrane mais l'augmentation de la température, qui entraîne l'évaporation de l'eau, conduit à sa contraction. Ainsi, ces changements dimensionnels sont à l'origine d'un gradient de déformations qui engendrent un gradient de contraintes mécaniques. Avec le temps, on assiste à une perte de tenue mécanique

de la membrane par fatigue. Ces phénomènes sont accrus en présence de cyclage[69] inhérents à la fonction marche/arrêt pour une application automobile. A ces contraintes mécaniques s'ajoutent aussi celles qui résultent, dés le départ, de contraintes compression/cisaillement dues à la géométrie des plaques de diffusion (dents et crénaux) au contact de la membrane dans la pile. Il s'ensuit une diminution de l'épaisseur de la membrane avec apparition de microfissures en surface, de déchirures ou de trous.

3.1.3. Formation et action du peroxyde d'hydrogène

Si la membrane est affectée mécaniquement par le taux d'humidité et la température, les tests *in-situ* ont également mis en évidence une dégradation chimique révélée par la présence d'ions dans les eaux récoltées aux électrodes.

Healy *et Al.* ont analysé les produits de dégradation de la membrane perfluorée en utilisant la RMN et la spectrométrie de masse.[74] L'un des produits de dégradation, observé dans les eaux récoltées à l'anode et à la cathode, est l'acide fluorhydrique (HF). Ces résultats, obtenus par RMN ^{19}F, ont été confirmés par spectroscopie de masse et la concentration d'acide fluorhydrique a été mesurée par chromatographie.
D'autre part, la formation de fragments HOOC-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3H (MW=342 g/mol) a également été mise en évidence (Figure I- 20).

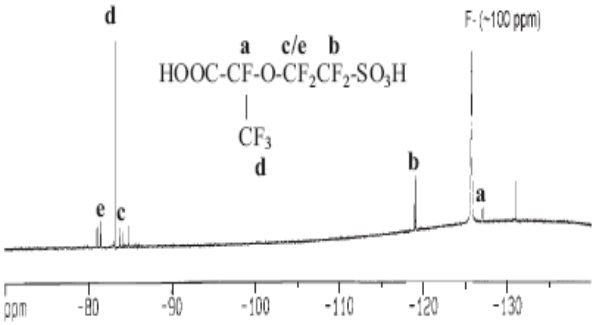


Figure I- 20 Spectre RMN F^{19} d'un des produits de dégradation du Nafion® (Figure tirée de la référence 74)

La présence d'ions fluorures, [70] ainsi que celle d'ions sulfonates a également été détectée par Inaba *et Al.*[71]

Pour expliquer ces résultats, un mécanisme de formation de peroxyde d'hydrogène, responsable de la dégradation chimique, a été proposé. Il est largement admis que le

dioxygène se transforme essentiellement en eau lors de sa réduction sur le platine par une réaction à 4 électrons :

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$

Mais l'environnement « pile à combustible » présente l'ensemble des facteurs thermodynamiques et cinétiques pouvant conduire, par une réaction parasite à 2 électrons, à la formation de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), un oxydant très puissant :

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$$

La perméation des gaz à travers la membrane, minimisée mais jamais complètement nulle, conduit à la présence de dioxygène à l'anode où un potentiel relativement faible rend la formation de H_2O_2 envisageable[72] (le potentiel de la cathode n'est pas favorable à la formation de cette espèce : la fraction d'H_2O_2 formé lors de la réduction de l'oxygène, par rapport à la quantité d'eau formée, est inférieure à 1%[71, 73]). La diffusion du dioxygène de la cathode vers l'anode est facilitée par une membrane de faible épaisseur et se traduit effectivement par une concentration en H_2O_2 plus importante dans ce cas.

Les mécanismes de dégradation avancés sont de type radicalaire et font intervenir les radicaux hydroperoxyde (HOO·) et hydroxyle (HO·),[74] radicaux mis en évidence par résonance paramagnétique électronique (RPE) lors du fonctionnement de la pile à combustible. La présence de métaux de transition (platine ou impuretés présentes dans la membrane) catalyse la réaction de conversion de H_2O_2 en radicaux HO· ou HO_2·, provoquant la dégradation chimique de la membrane.[69, 75] La décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux a lieu suivant les réactions suivantes :

$$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+$$
$$HO_2^- + M^{n+} \rightarrow HOO\bullet + M^{(n-1)+}$$
$$HOO\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO\bullet + H_2O + O_2$$

avec M^{n+} : cation métallique de transition

La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut aussi avoir lieu par décomposition thermique, en particulier à 80°C, sans catalyseur.

Il faut souligner que la formation de peroxyde d'hydrogène étudiée, entre autres, par le groupe d'Inaba,[75] n'intervient que lorsqu'il y a perméabilité de la membrane Nafion® aux gaz. Or, la perméabilité, due à la perte de tenue mécanique du Nafion® à cause des changements dimensionnels provoqués par les conditions opératoires (mesure de la perméabilité lors du

fonctionnement en circuit ouvert à 80°C en présence de dihydrogène et d'argon), augmente uniquement après 30 jours de fonctionnement de l'AME. Ainsi, la dégradation chimique par H_2O_2 est précédée par la dégradation mécanique.

3.1.4. Conclusion

Les tests *in-situ* permettent d'identifier tous les facteurs de dégradation (l'eau, la température, les contraintes, le cyclage, le peroxyde d'hydrogène) susceptibles d'affecter la durabilité de la membrane et donc le fonctionnement de la pile. Notons que les conséquences du vieillissement *in-situ* qui fragilisent la membrane sont étudiées en termes de chute des propriétés mécaniques. Ces études qui donnent des résultats uniquement descriptifs s'attachent aux performances de la pile. Ainsi, l'étude du vieillissement *in-situ* peut être considérée comme étant uniquement phénoménologique et ne permettant pas de mettre en avant des mécanismes de dégradation.

Une objection supplémentaire peut être apportée à ces tests : ils sont conduits sur des durées relativement courtes (quelques heures ou quelques jours). Ces tests sont alors représentatifs du vieillissement à long terme uniquement si le mécanisme de vieillissement à court terme est le même que celui qui s'opère sur une durée plus longue.

En s'inspirant de ces travaux, certains auteurs ont progressé dans la compréhension de la dégradation de la membrane en proposant d'étudier le vieillissement du polymère Nafion® en présence des facteurs de dégradation identifiés comme étant les plus pertinents à savoir le peroxyde d'hydrogène, la température[76] et l'eau: c'est le vieillissement *ex-situ* du Nafion®.

3.2. Durabilité du polymère Nafion® : Test *ex-situ*

3.2.1. Dégradation en présence de peroxyde d'hydrogène

Les tests de vieillissement *ex-situ* du Nafion® en présence de peroxyde d'hydrogène sont généralement effectués selon le test de Fenton recommandé par le DOE (Department Of Energy). Le Nafion® est alors traité dans une solution de peroxyde d'hydrogène concentrée à 30% contenant des cations de métaux de transition,[20] généralement Fe^{2+} (un échange cationique H^+/Fe^{2+} peut également précéder le traitement au peroxyde d'hydrogène). Les cations métalliques présents dans le réactif de Fenton catalysent la dégradation du peroxyde

d'hydrogène en radicaux hydroxyle, radicaux responsables de la dégradation du Nafion®. En présence du réactif de Fenton, le Nafion® est exposé à des conditions beaucoup plus sévères que dans la pile (où le peroxyde d'hydrogène n'est formé qu'en faible quantité) afin d'accélérer les réactions de dégradation par H_2O_2 et d'en comprendre les mécanismes.

Un mécanisme de dégradation des membranes perfluorées par les radicaux provenant de H_2O_2 a été publié par DuPont de Nemours en 2004.[20] Le processus de fabrication du polymère Nafion® conduit à des groupements terminaux contenant un proton labile, tels que CF_2-CO_2H, -CF_2-CO-NH_2, -CF_2-CF_2-H ou -CF_2-CH_2-CH_3,[77] en faible quantité et favorise donc la dégradation par mécanisme radicalaire. Ainsi, ces groupements peuvent, en s'oxydant, conduire à une dépolymérisation. Le mécanisme de dégradation initié par le groupement -CF_2-COOH est présenté ci-dessous, à titre d'exemple.[20] Il conduit à la consommation progressive des bouts de chaînes :

$$R_f - CF_2 - COOH \rightarrow R_f - CF_2 \bullet + CO_2 + H_2O$$
$$R_f - CF_2 \bullet + HO\bullet \rightarrow R_f - CF_2OH \rightarrow R_f - COF + HF$$
$$R_f - COF + H_2O \rightarrow R_f - COOH + HF$$

L'équipe de Kinumoto[36] a analysé quantitativement une membrane Nafion® vieillie dans H_2O_2 par RMN du fluor. Il semblerait que l'amorçage au niveau des bouts de chaîne conduise à la consommation progressive de l'ensemble de la molécule. C'est probablement cette observation qui a conduit Dupont de Nemours à synthétiser un Nafion® de seconde génération plus stable,[20] le NRE212-CS dit « chemically stabilized ». Selon Dupont de Nemours, les bouts de chaînes du Nafion® 212-CS ainsi modifiés empêchent cette réaction comparable à une « dépolymérisation ».

Inaba a étudié la dégradation du Nafion®, échangé avec différents types de cations, dans une solution de 30% de peroxyde d'hydrogène, à 80°C.[71] Par mesures chromatographiques des concentrations d'ions fluorures et d'ions sulfates dans la solution, il en déduit que l'attaque par H_2O_2 se fait préférentiellement au niveau des sites sulfoniques ce qui conforte la stabilité chimique des liaisons C-F. Il ne propose pas de mécanisme. Cette étude, menée à très court terme, ne représente pas un test de vieillissement probant.

Afin de se rapprocher des conditions d'utilisation, le groupe de Qiao[37] a étudié l'évolution de la structure chimique du Nafion® soumis au peroxyde d'hydrogène, à 80°C, à plus long terme (30 jours). L'étude infrarouge révèle l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption situé à 1440 cm^{-1} après un mois de traitement. Il attribue cette bande à la

formation d'une liaison S-O-S par condensation d'acides sulfoniques. Il observe la chute de la conductivité protonique[37] due à la disparition des acides sulfoniques. La réticulation chimique des chaînes pendantes entraîne également une modification des propriétés mécaniques et, en particulier, une augmentation du module d'Young.

3.2.2. Durabilité du polymère Nafion® en température

Dans l'étude de la durabilité du Nafion® exposé en température, on doit considérer le facteur température mais aussi le facteur temps. En fonction de ces critères, on s'attend à observer différents types de comportements qui n'ont pas tous été décrits dans la littérature. Dans la littérature, on trouve :

- des études du Nafion® en thermogravimétrie dans un large domaine de température qui attestent de la stabilité thermique du Nafion® sans représenter des études de durabilité.

- des études à des températures voisines de celles de l'utilisation de la pile comme celles d'Alentiev.[78]

Des études relatives à la stabilité thermique du Nafion® entre 25°C et 650°C[79] ont été réalisées par analyse thermogravimétrique (ATG) et par spectroscopie infrarouge pour identifier les produits de dégradation. Selon les auteurs, la dégradation du Nafion® commence après la fusion des régions cristallines de poly(tetrafluoroethylene), autour de 250°C. La perte de poids est critique entre 300 et 400° C[80] (Figure I- 21) puisque la membrane perd sa capacité d'échange d'ions. Les thermogrammes révèlent une décomposition de la membrane en plusieurs étapes : entre 75°C et 250°C, Wilkie *et Al.*[79] montrent que la perte de masse est causée par l'eau résiduelle, entre 290°C et 400°C, les groupes sulfonates du polymère sont détruits et entre 400°C et 470°C, les chaînes pendantes se dégradent. Au-dessus de 470°C, le squelette fluorocarboné se décompose.[81] Les principaux produits de dégradation observés sont SO_2 (dégradation des groupes ioniques), HF, CO_2, des fluorures de carbonyle substitués et des produits contenant des liaisons C-F.

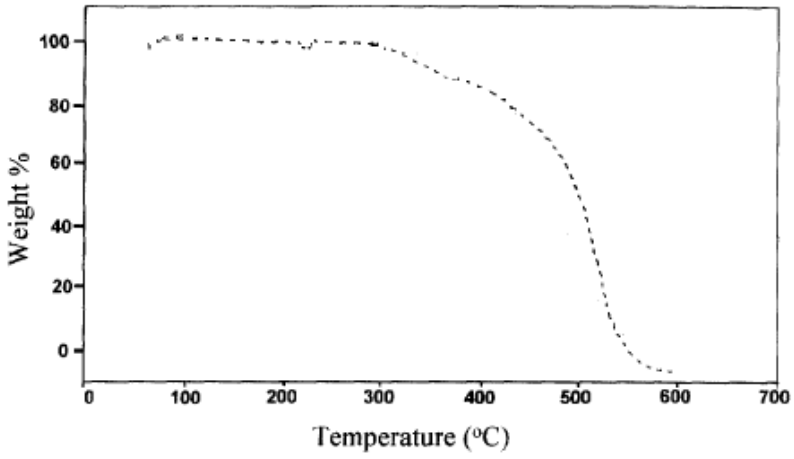


Figure I- 21 Thermogramme de TGA de Nafion®-H^+ 115[79]

Remarquons que cette étude met en évidence la stabilité thermique à court terme du Nafion® mais n'est pas représentative de tests de stabilité à long terme, à température constante, puisque l'échantillon subit une rampe de température à la vitesse de 20°C.min^{-1}.

Notons aussi que les agrégats ioniques, constitués par les groupes sulfoniques et formant une réticulation physique responsable, entre autre, de la tenue mécanique relativement élevée[79] du polymère, se désorganisent progressivement lorsque la température devient supérieure à la température de transition ordre/désordre des agrégats secs[82] puis, à haute température, ils se déstructurent.[83]

Les seuls travaux rapportés dans la littérature sur l'influence d'une température proche de celle du fonctionnement de la pile (95°C) sont ceux d'Alentiev.[78] Il observe l'apparition d'une bande d'absorption infrarouge à 1440 cm^{-1} qu'il attribue à des groupes sulfo-éther de type $–S(O)_2-O-$ correspondant à la réticulation des chaines pendantes. La durée des essais n'est pas précisée par l'auteur.

3.2.3. Durabilité du polymère Nafion® au contact de l'eau et de la température

De nombreux travaux concernent l'effet de l'eau sur les propriétés du Nafion® mais peu de travaux portent sur son comportement à long terme en présence d'eau.

A notre connaissance, seule Uan-Zo-li rapporte des expériences à long terme en milieu humide et en température. Ainsi, elle étudie le vieillissement à 65°C et 90°C dans de l'eau déionisée et s'intéresse à l'évolution de la température de transition vitreuse. Dans les deux

cas, elle observe une augmentation de la température de transition vitreuse[22] avec le temps d'exposition par DMA (Figure I- 22 et Figure I- 23).

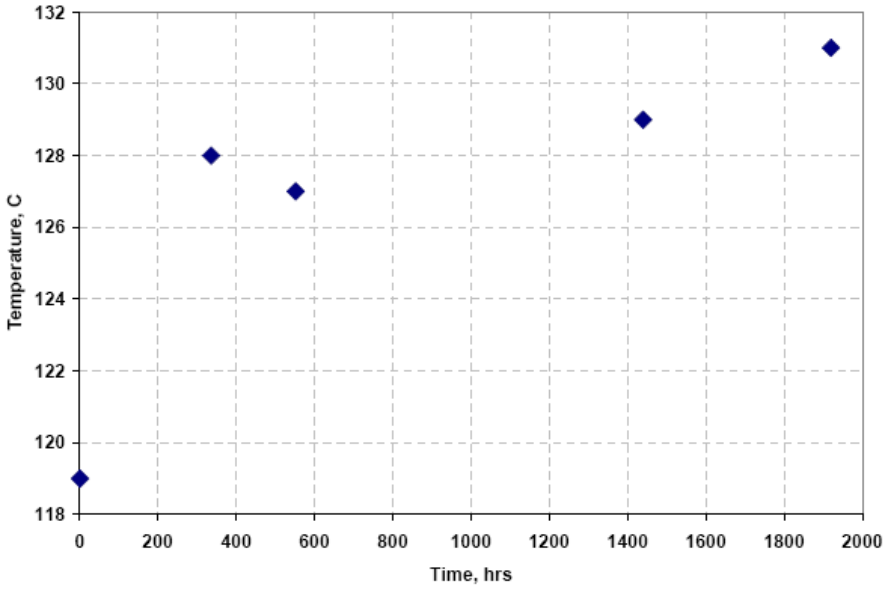


Figure I- 22 Evolution de la transition vitreuse (pic α du spectre thermomécanique) en fonction du temps d'exposition d'échantillons de Nafion® vieilli à 90°C dans de l'eau déionisée[22]

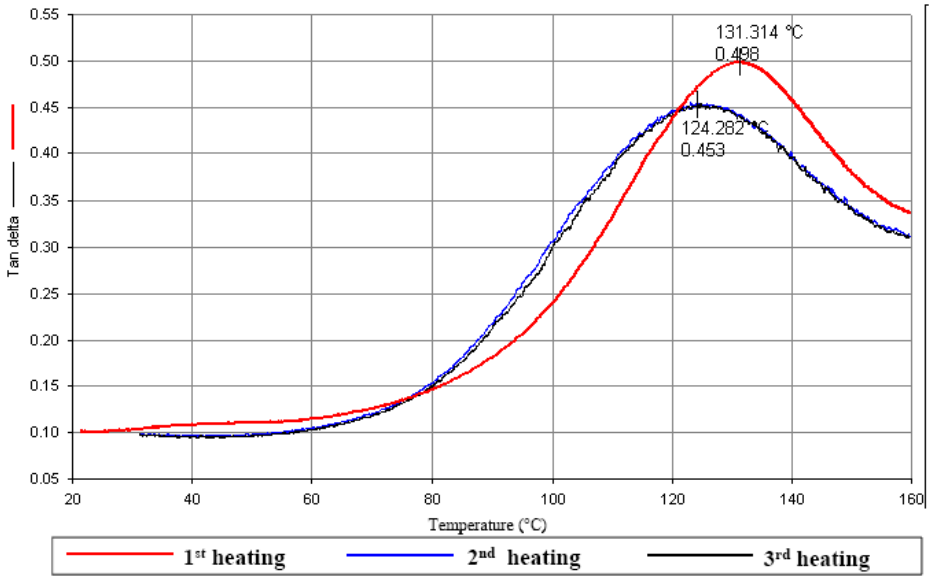


Figure I- 23 Evolution de tangente δ pour des échantillons vieillis à 90°C pendant 80 jours dans de l'eau déionisée[22]

Après recuit (30°C au-dessus de Tα, pendant 1 heure), Uan-Zo-li observe que la Tg qui n'a que partiellement diminué, n'est pas recouvrée. D'autre part, la prise en eau des échantillons vieillis est légèrement supérieure à celle des échantillons vierges (26% contre 24%). Ces deux résultats (Tα non réversible et légère augmentation de la prise en d'eau) la conduisent à proposer l'existence au cours du vieillissement de deux processus : vieillissement physique et

augmentation de la taille des agrégats ioniques. Afin de tenter de prouver l'existence de deux phénomènes de vieillissement qui seraient superposés, Uan-Zo-li suit l'évolution de ln(temps d'exposition) en fonction de $1/Tg_n$ (inverse de la température de transition vitreuse normalisé par rapport à la transition vitreuse du Nafion® vierge). L'évolution de ln(temps d'exposition), en tracé d'Arrhenius, montre clairement deux régions distinctes reliées par une zone de transition (Figure I- 24).

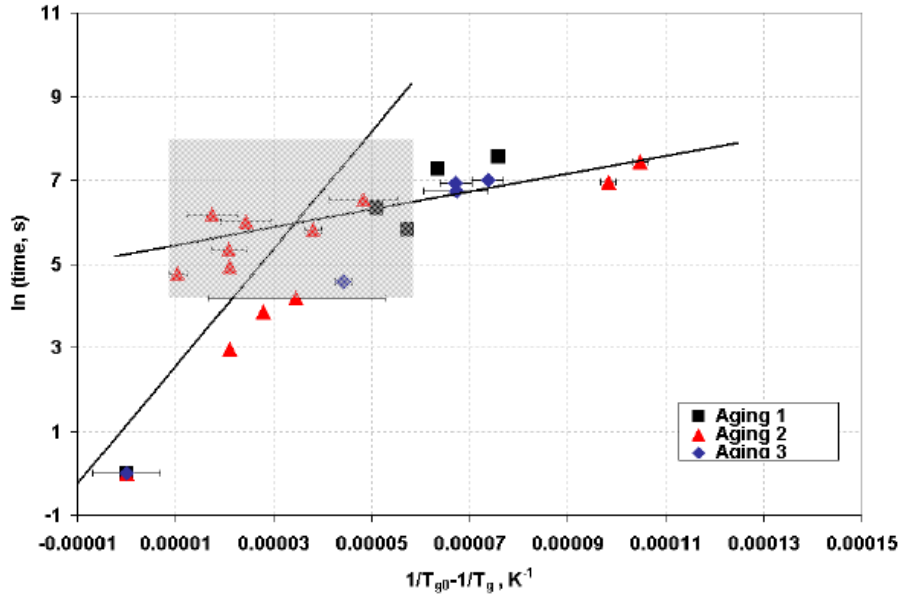


Figure I- 24 Evolution de ln(temps d'exposition) en fonction de $1/Tg_n$ (valeur normalisée par rapport à la Tg du Nafion® vierge) d'échantillons vieillis à 90°C

L'auteur propose donc l'existence de deux mécanismes compétitifs : un vieillissement physique, phénomène réversible, et une augmentation de la taille des agrégats ioniques irréversible.

Même si Uan-Zo-li ne fait pas, à notre avis, une étude systématique qui lui aurait permis d'avoir une compréhension totale de ce vieillissement en faisant appel à différentes méthodes d'investigations analytiques (IR, DVS, DMA…), elle est la seule à rapporter des expériences à long terme en milieu humide et en température, ce qui représente les meilleures conditions (proches de l'utilisation de la pile) d'une étude sur le comportement à long terme du Nafion®. Même si certains points doivent être précisés et éclaircis, cette étude est une bonne étude préliminaire.

4. Conclusion Générale

L'étude bibliographique nous conduit à montrer qu'il n'existe pas de véritable étude exhaustive du vieillissement du Nafion®. Ce dernier est généralement jugé chimiquement, thermiquement, mécaniquement stable. Cependant, à partir des travaux de la littérature, nous pouvons dégager les points clé suivants :

- le vieillissement *in-situ* ne conduit pas à des mécanismes de dégradation.
- le vieillissement hygrothermique *ex-situ* parait être le plus fondamental à étudier. Il doit être conduit à long terme et analysé par toutes les méthodes décrites ici, parfaitement adaptées au cas Nafion®, qui permettent d'observer la structure chimique.

Tous ces enseignements nous conduisent à proposer une approche plus systématique du vieillissement hygrothermique du Nafion®. Cette étude, à long terme, s'effectuera dans des conditions proches de celles d'utilisation de la pile, à savoir en température (à 80°C) et à humidité relative variable.

L'évolution des propriétés (propriétés mécaniques et hydrophilie) au cours du vieillissement sera mise en relation avec celle de la structure chimique grâce aux investigations analytiques.

Une relation structure-propriétés pourra être établie qui doit nous conduire à proposer un mécanisme de dégradation en ambiance humide et en température.

II. METHODES EXPERIMENTALES

1. Matériaux

Les membranes de Nafion® étudiées sont des membranes commerciales de Nafion® 112 et 212-CS fournies par la firme Dupont de Nemours de masse équivalente 1100 $g.eq^{-1}$ et d'épaisseur 50 µm. Aucun traitement n'est effectué sur ces membranes avant de les soumettre aux protocoles de vieillissement. Selon Dupont de Nemours, le Nafion® 112 et le Nafion® 212-CS sont de même masse molaire.

Les membranes de Nafion® 112 sont extrudées/laminées sous forme SO_2F puis hydrolysées alors que les membranes de Nafion® 212-CS sont coulées/évaporées à partir de solutions. Rappelons que le Nafion® 212-CS est dit CS pour « chemically stabilized ». D'après Curtin[20] (Dupont de Nemours), le Nafion® 212-CS dit de seconde génération aurait, par rapport au Nafion® 112, une meilleure capacité acide. Le taux de cations métalliques présents dans le polymère (qui résulte probablement de la mise en œuvre) serait plus faible et les fins de chaînes CO_2H seraient modifiées pour une meilleure tenue en présence de peroxyde d'hydrogène.

De plus, le CEA a déterminé par rayons X la cristallinité du Nafion® 112 et du Nafion® 212-CS qui est de ~20% et ~45%, respectivement. Ces valeurs sont compatibles avec le fait que le procédé de coulée/évaporation conduit à un matériau plus cristallin, la vitesse de refroidissement de ce procédé étant plus lente.

L'anhydride nonafluorobutane-sulfonique (pureté : 97%), utilisé comme molécule modèle des anhydrides sulfoniques, est fourni par Aldrich.

2. Protocoles de vieillissement

Afin de reproduire des conditions proches de celles subies par la membrane dans la pile à combustible en fonctionnement, le matériau Nafion® est exposé à une atmosphère contrôlée en température et en humidité. Nous avons choisi de faire vieillir les échantillons de Nafion® à la température de 80°C et à différentes humidités variant entre 0% et 95% d'humidité relative pendant une période de plus de 400 jours. Pour cela, le laboratoire a fait l'acquisition de deux enceintes climatiques et d'une étuve :

- l'enceinte Binder réservée au vieillissement à 80°C, 80% d'humidité relative (80%RH)
- l'enceinte climatique Labomat Essor réservée au vieillissement à 80°C, 95% d'humidité relative (95%RH)

- l'étuve Firlabo utilisée à 80°C et dont l'atmosphère est considérée sèche (voisine de 0%RH)

Le Nafion® 112 est exposé en température à 80°C :

- à 0%RH dans l'étuve
- à 80%RH dans l'enceinte climatique Binder

Le Nafion® 212-CS est également exposé à 80°C :

- à 0%RH dans l'étuve
- à 80%RH dans l'enceinte climatique Binder
- à 95%RH dans l'enceinte climatique Labomat Essor

L'anhydride nonafluorobutane-sulfonique est exposé à 80°C, 0%RH dans une étuve.

Les échantillons de Nafion®, prélevés à intervalles réguliers jusqu'à 400 jours d'exposition pour le Nafion® 112 et 500 jours pour le Nafion® 212-CS, sont caractérisés selon les méthodes définies dans le paragraphe suivant. L'anhydride nonafluorobutane-sulfonique est uniquement caractérisé par spectroscopie infrarouge.

Remarque : D'autres expériences complémentaires, qui ont été réalisées au cours de l'étude pour vérifier certaines hypothèses et ainsi enrichir la discussion, seront décrites dans le mémoire aux endroits opportuns.

3. Méthodes de caractérisation

3.1 Caractérisation mécanique : Essais de traction

Les mesures mécaniques doivent permettent de mesurer l'influence du vieillissement sur la tenue mécanique du polymère. Nous déterminerons la contrainte à la rupture (σ_r) et l'allongement à la rupture (ε_r) à partir des courbes de traction ($\sigma = f(\varepsilon)$).

Les essais mécaniques sont effectués à l'aide d'un dynamomètre Instron 4301, à 23°C, 50%RH. Les éprouvettes de type H4 (éprouvette de forme haltère de section droite : 2 mm x 13 mm) sont découpées, à l'aide d'un emporte-pièce sur une plaque de PMMA (polyméthacrylate de méthyle, pour éviter tout défaut), dans le sens de la trame pour le Nafion® 112 et dans le sens de la longueur des rouleaux pour le Nafion® 212-CS. Les échantillons prélevés à la sortie de l'étuve ou de l'enceinte climatique sont équilibrés pendant

24 h à 23°C et 50%HR (conditions de la pièce climatisée où sont effectués les essais mécaniques). Les essais sont réalisés sur 8 éprouvettes, pour chaque temps de vieillissement, avec une vitesse de traverse de 2,5 mm/min et à l'aide d'une cellule de force limitée à 10N. Les mors utilisés sont spécifiquement adaptés à la caractérisation de films minces. Chaque mors est constitué de deux parties : l'une cahoutchoutée et l'autre métallique dite de clipsage. Ainsi, chaque extrémité de l'éprouvette haltère vient s'entourer à la partie cahoutchoutée. Elle est maintenue par le système de clipsage (Figure II- 1). La contrainte est mise à zéro avant la mise en place de l'échantillon.

Figure II- 1 Photographie des mors adaptés à la caractérisation de films minces

Ce protocole a été appliqué sur les membranes de Nafion® 112 ou 212-CS vierges ainsi que sur les échantillons vieillis.

3.2. Essais de sorption d'eau par DVS

Les essais de sorption de l'eau dans le Nafion® seront utilisés pour rendre compte de l'évolution de l'hydrophilie du Nafion® au cours du vieillissement. Ils sont réalisés au moyen de la technique DVS (Dynamic Vapor Sorption), méthode gravimétrique très sensible qui permet de mesurer la prise de masse d'eau dans le polymère (pourcentage massique) en fonction de l'activité de l'eau et donne accès aux isothermes de sorption de l'eau dans le polymère.

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

L'équipement DVS-1000-org fourni par SMS (Surface Measurement System, Londres, Angleterre) qui mesure les prises et pertes de masse d'eau repose sur une microbalance de Cahn à compensation électromagnétique, capable de détecter des variations de masse de 0,1 μg (en valeur relative). La précision de cet appareil permet donc de mesurer l'absorption et la désorption de très faibles quantités d'eau.

La pression partielle d'eau dans l'appareil est contrôlée en mélangeant de l'azote sec et de l'azote saturé, la proportion de ces derniers étant déterminée par un contrôleur électronique de flux de gaz. Le système se trouvant dans un incubateur contrôlé en température, la température est maintenue constante à ±0,1°C.

L'appareil de DVS est étalonné en masse à l'aide d'un poids certifié TROEMNER. L'étalonnage en humidité est réalisé grâce à des sels générant une hygrométrie constante dans le système, à la température considérée.

Les essais de sorption sont effectués à 50°C (ce qui permet, à chaque palier, d'avoir des temps d'équilibre moins long qu'à 25°C) sur des échantillons d'environ 20 mg équilibrés préalablement dans l'appareil de DVS à l'activité 0. Les mesures de sorption sont effectuées entre les activités 0 et 0,9 (par paliers de 0,1). Chaque mesure comporte deux cycles successifs sorption-désorption (Figure II- 2).

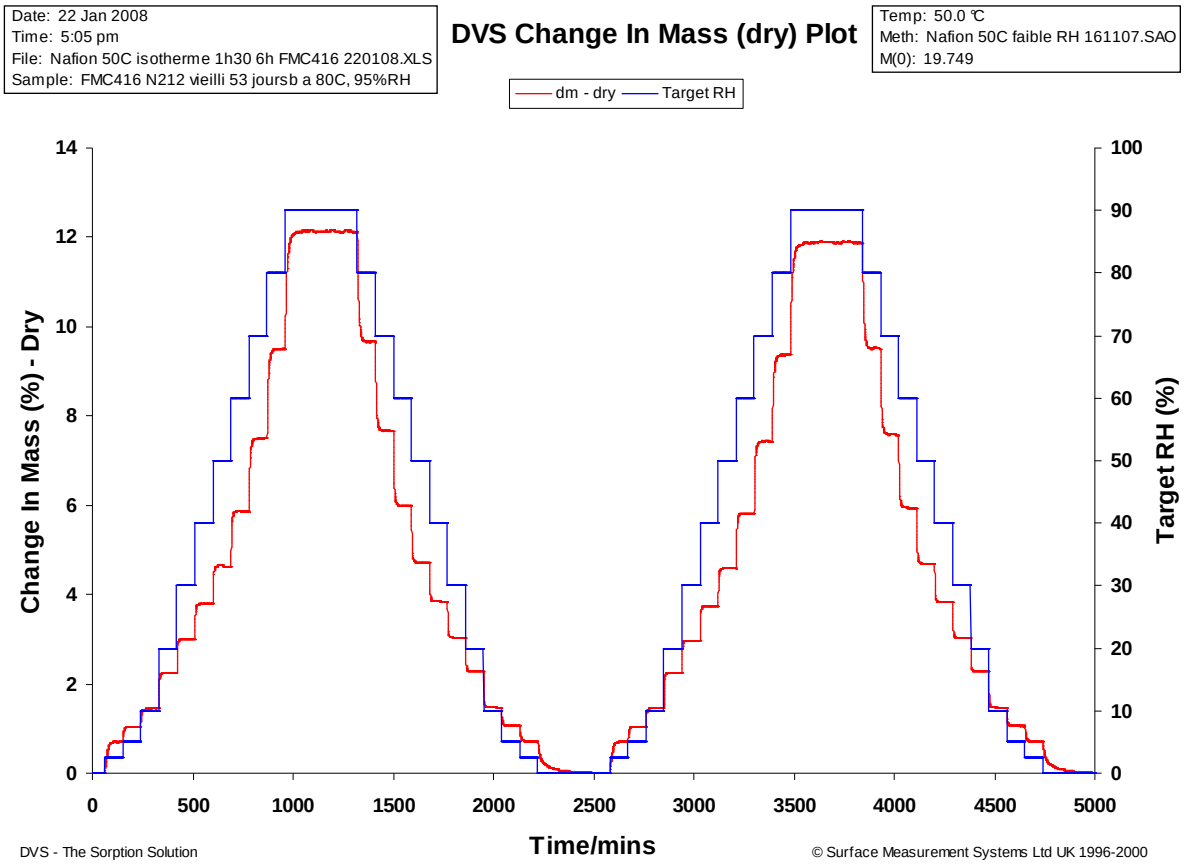


Figure II- 2 Figure des consignes d'un cycle de mesure de sorption (courbe bleue) et de la prise de masse d'eau du Nafion® 212-CS vierge (courbe rouge)

3.3. Dosage des acides sulfoniques/Capacité d'échange ionique

Le dosage des acides sulfoniques permet de suivre leur évolution et donc celle de la capacité d'échange ionique avec le temps d'exposition des échantillons. C'est un dosage acido-basique effectué par pH-métrie. L'échantillon à doser, de masse comprise entre 50 et 100 mg, est séché en étuve à 90°C, sous vide pendant 24h. Il est ensuite immergé dans 80 mL d'une solution de chlorure de sodium (Reagent Plus®, ≥99,5%, fourni par Sigma) de concentration 1M pendant 2 minutes, afin d'effectuer un échange cationique (H^+/Na^+ de rapport 1/1000), puis rincé avec 20 mL d'eau déminéralisée. Les 100 mL provenant de la solution saline et de l'eau de rinçage sont ensuite dosés par une solution de soude de concentration 4 10^{-3}N, 10^{-3}N ou 8 10^{-4}N, selon le temps de vieillissement de l'échantillon. Notons que les concentrations des solutions de soude sont théoriques et ne tiennent pas compte d'une éventuelle carbonatation par le dioxyde de carbone ambiant (réaction du CO_2 et des ions hydroxyles HO^-) qui entraînerait une surestimation de la concentration en acide sulfonique.

3.4. Conductivité protonique

La mesure de la conductivité protonique au cours du vieillissement, directement liée au taux d'acides sulfoniques dans le polymère, nous renseigne sur la propriété clé du Nafion®. Elle est réalisée par spectroscopie d'impédance, à Grenoble par le CEA. Avant chaque mesure, les échantillons sont équilibrés dans de l'eau déionisée pendant trois jours. L'excès d'eau, qui se trouve en surface, est essuyé avec du papier absorbant et les échantillons (1.5 cm x 2.5 cm) sont placés dans une cellule de conductivité construite dans un des laboratoires du CEA. Cette cellule est constituée de deux électrodes plates contenant des fils d'or régulièrement espacés (5 mm). Les mesures sont effectuées entre 5MHz et 100Hz à l'aide d'un impédencemètre Material Mates 7260. La conductivité ionique correspond à la valeur mesurée suivant le plan de la membrane : on mesure donc la conductivité longitudinale.

3.5. Caractérisation de la structure chimique

3.4.1. A l'échelle moléculaire

3.4.1.1. Spectroscopie Infrarouge

Cette méthode d'analyse permet de suivre l'évolution de la structure chimique en fonction du temps d'exposition des échantillons.

Les mesures de spectroscopie infrarouge sont réalisées en mode transmission, sur les échantillons vierge et vieillis portés à l'équilibre (23°C, 50%RH pendant au moins 24 heures). Les spectres infrarouge sont enregistrés, entre 400 et 4000 cm^{-1}, par un spectrophotomètre à transformée de Fourier Bruker IFS 28 dont la résolution spectrale est de 4 cm^{-1}. Chaque spectre est obtenu en moyennant 32 scans.

3.4.1.2. Résonance magnétique nucléaire

Les mesures de RMN du solide, effectuées par Chantal Lorentz (Institut de recherche sur la catalyse et l'environnement de Lyon, Villeurbanne), sont réalisées sur les échantillons vierges et vieillis et permettent également de suivre l'évolution de la structure chimique du matériau avec le vieillissement. Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un spectromètre DSX400 Bruker, avec une sonde H/F-X de 2,5 mm de diamètre. L'acquisition des spectres MAS (Magic Angle Spinning) ^{1}H et ^{19}F est effectuée à 400,15 MHz et 376,49 MHz

respectivement. Les échantillons sont découpés et placés dans le rotor. La fréquence de rotation du rotor est 30 kHz. Chaque spectre est obtenu en moyennant 16 scans pour les mesures ^{1}H et 64 scans pour les mesures ^{19}F. Le temps de pulse $\pi/2$ est de 3 μs dans les deux cas. Pour les spectres ^{1}H et ^{19}F, les références externes utilisées sont le tétraméthylsilane (TMS) et le fluorure de sodium (NaF) (-221 ppm), respectivement.

III. CARACTERISATION INITIALE :

Nafion® 112 / Nafion® 212-CS

Avant d'aborder l'étude du vieillissement hygrothermique à long terme du Nafion®, une caractérisation complète du matériau non vieilli s'avère indispensable.

1. Propriétés mécaniques

Les courbes contrainte-déformation (Figure III- 1) en traction uniaxiale du Nafion® sont caractéristiques d'un polymère ductile, avec une déformation plastique qui suit la déformation élastique.

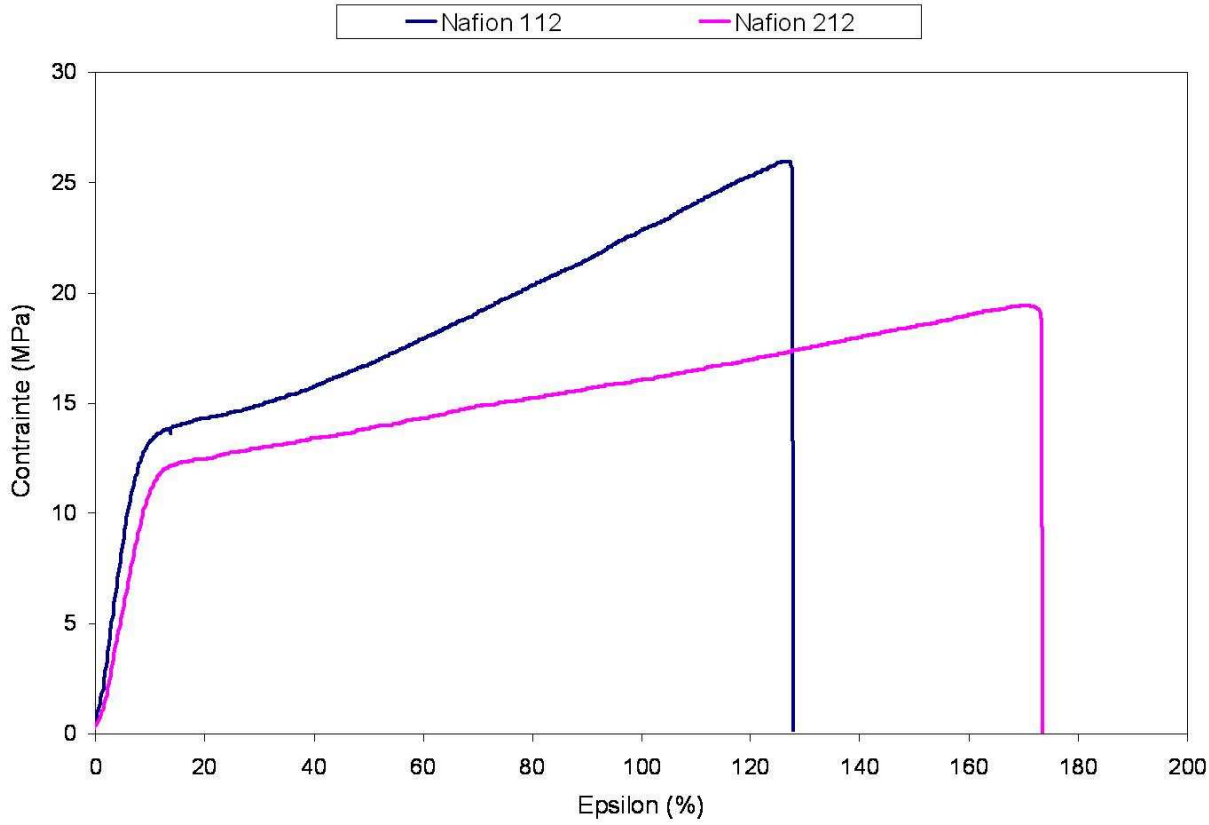


Figure III- 1 Courbes mécaniques du Nafion® 112 et du Nafion® 212-CS vierges

Les valeurs des grandeurs caractéristiques (allongement à la rupture, contrainte à la rupture et module d'Young) sont données dans le Tableau III- 1.

Tableau III- 1 Propriétés à la rupture et module d'Young du Nafion® 112 et 212-CS

	Contrainte au seuil (MPa) (± 1)	Contrainte à la rupture (MPa) (± 7)	Allongement à la rupture (%) (± 3)	Module d'Young (MPa) (± 8)
Nafion® 112	13,2	25	128	167
Nafion® 212-CS	11,9	19	172	131

On observe pour les deux matériaux que le niveau de contrainte au seuil (déterminée comme étant le point d'intersection de la tangente à l'origine de la courbe de traction et de la tangente de la courbe de traction dans la zone plastique) est voisin de 12-13 MPa, très comparable à celui du Téflon®[62, 84] (matériau cahoutchoutique).

Pour expliquer les différences observées (allongement et contrainte à la rupture) entre les Nafion® 112 et 212-CS (dont la structure chimique est identique) nous devons faire appel à leur mise en œuvre.

Rappelons au préalable que la morphologie du Nafion®, selon les différents modèles proposés dans la littérature, fait état d'arrangement de chaînes de polymères enchevêtrées sous forme de rubans, ces derniers formant des paquets.[21] Ainsi dans le cas du Nafion® 212-CS qui est coulé/évaporé, la mise en suspension préalable du polymère engendre un désenchevêtrement des paquets de rubans de chaînes de Nafion® et des rubans de chaînes de Nafion®. La proportion des enchevêtrements dans le Nafion® 212-CS est donc moins grande que celle du Nafion® 112 extrudé/laminé. Il en résulte que l'allongement à la rupture du Nafion® 212-CS (172%) est plus important que celui du Nafion® 112 (128%), préalablement orienté par extrusion et donc étiré. De même, la contrainte à la rupture du Nafion® 212-CS (19 MPa) est plus faible que celle du Nafion® 112 (25 MPa).

D'autre part, on peut observer que le taux de cristallinité (~20% pour le Nafion® 112 et ~45% pour le Nafion® 212-CS) a peu ou pas d'influence sur les propriétés mécaniques.

En conclusion, les propriétés mécaniques initiales des deux matériaux sont assez différentes. Néanmoins, dans les deux cas, la phase fluorocarbonée du Téflon® gouverne les propriétés mécaniques des deux matériaux, en particulier la contrainte au seuil, avec toutefois un allongement à la rupture qui reste plus faible comparé au téflon (ε_r (Téflon) ~ 400%[84]).

2.Hydrophilie

Les essais de sorption par DVS à 50°C, permettent d'établir les isothermes de sorption pour les polymères vierges 112 et 212-CS. La Figure III- 2 montre la variation de la prise de masse d'eau à l'équilibre (en %) en fonction de l'activité de l'eau p/p_0. Ainsi à 50°C et une activité de 0,9, le Nafion® 112 et le Nafion® 212-CS non vieillis, qui absorbent respectivement 14,7% et 14,6% d'eau, ont la même hydrophilie.

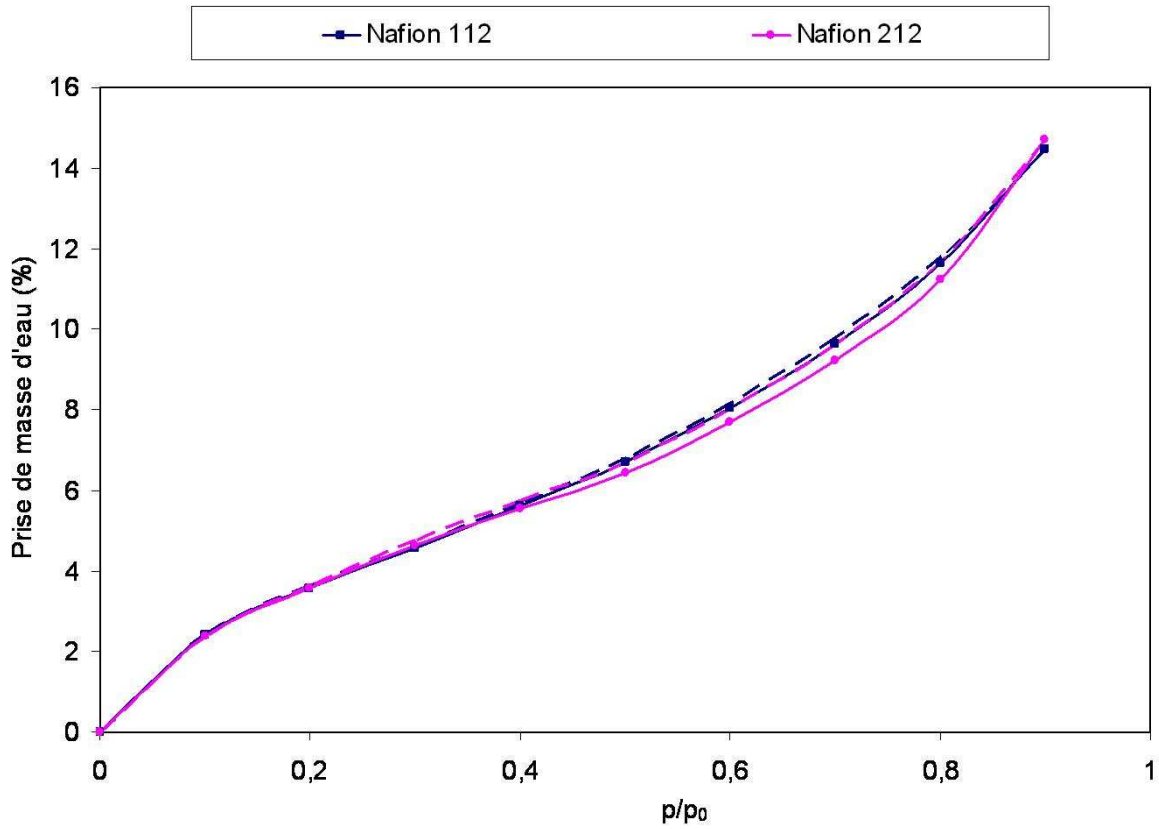


Figure III- 2 Prise de masse d'eau du Nafion® 112 et du Nafion® 212-CS vierges

Remarquons aussi que dans les deux cas, les cycles sorption-désorption qui se superposent montrent que l'absorption d'eau est complètement réversible. Sachant que la mesure comporte deux cycles successifs sorption-désorption, on observe que le deuxième cycle est identique au premier (Figure III- 3). Il n'y a donc pas d'effet mémoire de la membrane. D'autre part, la différence de cristallinité entre les Nafion® 212-CS (~45%) et 112 (~20%) n'influence pas la prise de masse d'eau, notamment parce que les zones cristallines se situent dans la partie fluorocarbonée hydrophobe du polymère.

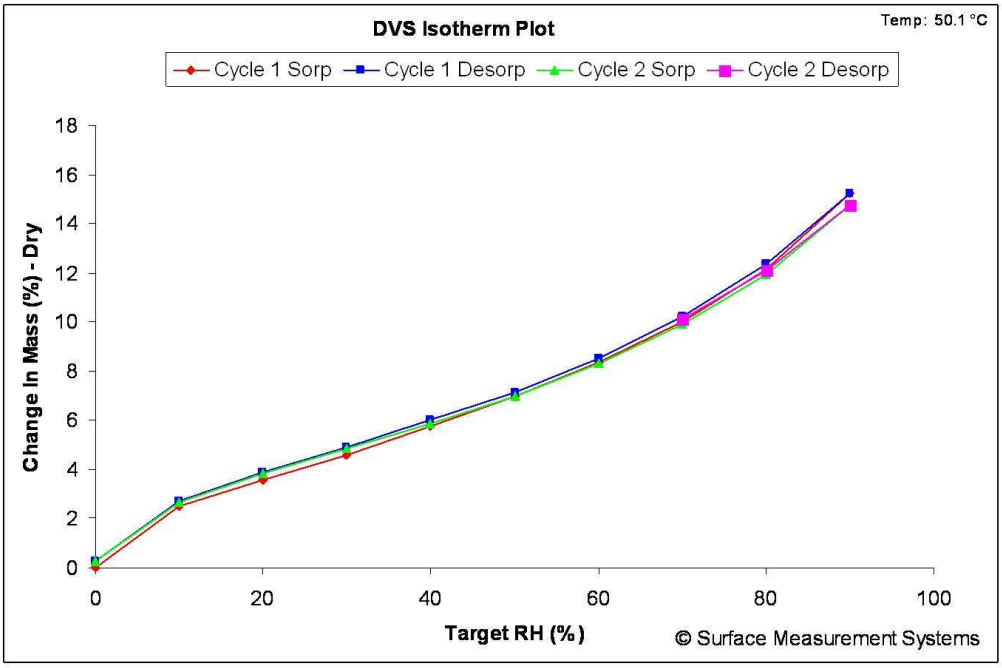


Figure III- 3 Isothermes de sorption du Nafion® 112 obtenues par deux cycles successifs sorption-désorption

2.1. Forme de l'isotherme de sorption

La forme de l'isotherme de sorption révèle trois mécanismes de sorption d'eau dans le Nafion® :

- Aux faibles activités ($p/p_0 \leq 0,1$), la courbure négative de l'isotherme de sorption correspond au piégeage des premières molécules d'eau par les groupes ioniques acide sulfonique : c'est la contribution de Langmuir
- Pour $0,1 \leq p/p_0 \leq 0,6$, la partie linéaire de l'isotherme correspond à un mécanisme de sorption classique type Henry : la prise de masse d'eau est proportionnelle à l'activité de l'eau
- Aux fortes activités ($p/p_0 \geq 0,6$), la courbure positive de l'isotherme montre la formation des agrégats d'eau

2.2. Diffusion

A partir des isothermes de sorption, le coefficient de diffusion de l'eau peut également être mesuré par DVS. Dans ce cas, la diffusion obéit généralement à la loi de Fick (Figure III- 4). Le coefficient de diffusion est calculé à partir de la pente de la partie initiale linéaire de la courbe de diffusion selon Fick[56] (courbe de variation de la masse relative en fonction de la racine carrée du temps) :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

avec M_t et M_∞ la masse d'eau sorbée dans le Nafion® entre les activités 0,4 et 0,5, respectivement au temps t et à l'équilibre, D le coefficient de diffusion de l'eau et l l'épaisseur de l'échantillon.

Le coefficient de diffusion D (en $m^2.s^{-1}$) est calculé selon l'équation de Fick:

$$D = \frac{e^2.\pi.p^2}{16}$$

avec e l'épaisseur de l'échantillon et p la pente à l'origine de la courbe de diffusion.

Pour le Nafion®, nous avons effectué cette mesure entre les activités 0,4 et 0,5 pour lesquelles on peut considérer que l'effet du gonflement reste constant.

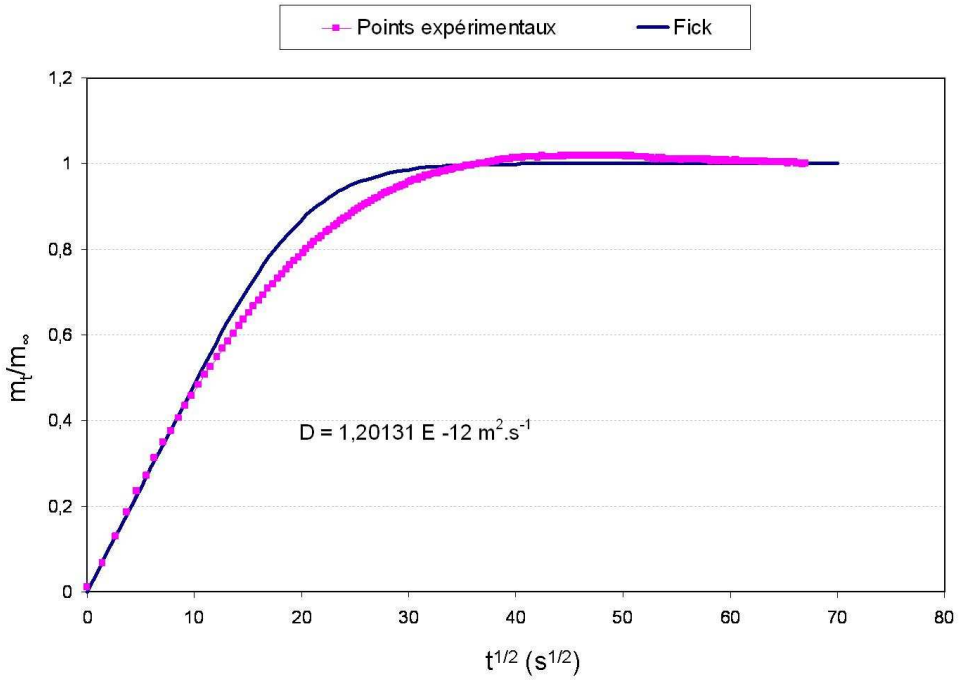


Figure III- 4 Courbe de diffusion selon Fick expérimentale et théorique du Nafion® 212-CS vierge mesurée entre les activités 0,4 et 0,5

Figure III- 4, la courbe théorique de Fick est obtenue grâce à l'intégration de la seconde loi de Fick :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left(-\frac{D(2n+1)^2\pi^2 t}{l^2}\right)$$

avec M_t et M_∞ la masse d'eau sorbée dans le Nafion® entre les activités 0,4 et 0,5, respectivement au temps t et à l'équilibre, *D* le coefficient de diffusion de l'eau et *l* l'épaisseur de l'échantillon.

Les valeurs du coefficient de diffusion du Nafion® 112 et du Nafion® 212-CS obtenues par cette méthode sont données Tableau III- 1.

Tableau III- 1 Coefficients de diffusion des Nafions® 112 et 212-CS vierges

Polymère	D (cm²/s)
Nafion® 112 vierge	$1,89\ 10^{-8}$
Nafion® 212-CS vierge	$1,20\ 10^{-8}$

3. Capacité d'échange ionique

Après avoir effectué un échange cationique, il a été déterminé par dosage acido-basique à l'aide d'une solution de soude $4\ 10^{-3}$N, que les capacités d'échange ionique du Nafion® 112 et du Nafion® 212-CS vierges sont respectivement 1 meq d'acide sulfonique par gramme de polymère et 0,9 meq/g (soit des masses équivalentes qui sont respectivement 978 grammes par mole d'acide sulfonique et 1086 grammes par mole d'acide sulfonique) et sont considérées égales. Ces résultats ne sont pas compatibles avec les affirmations de Curtin[20] (sans résultats) selon lesquelles la capacité acide serait plus élevée pour le Nafion® 212-CS.

4. Conductivité ionique

La conductivité ionique calculée pour un échantillon de Nafion® 112 vierge équilibré dans l'eau est 0,075 $S.cm^{-1}$, résultat en bon accord avec la plupart de ceux trouvés dans la littérature.[85] La conductivité ionique calculée pour un échantillon de Nafion® 212 vierge équilibré dans l'eau est $0,073 S.cm^{-1}$.

5. Structure chimique

5.1. Spectroscopie IR

Les spectres IR du Nafion® 112 et 212-CS non vieillis sont représentés sur la Figure III- 5.

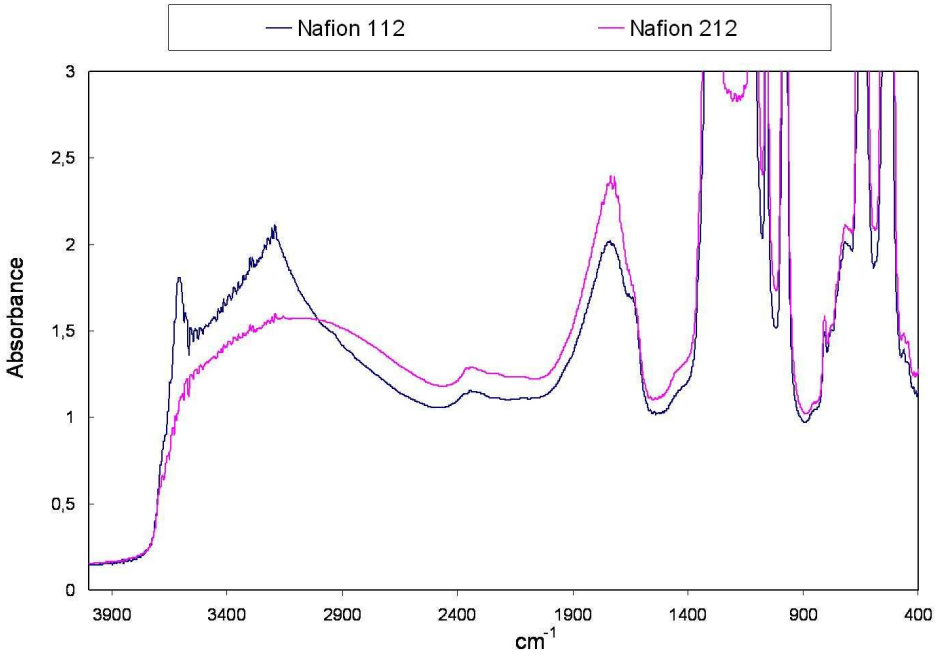


Figure III- 5 Spectre infrarouge du Nafion® 112 et 212-CS vierges

Ce spectre montre les bandes d'absorption du Nafion® décrites dans la littérature. Les bandes situées entre 400 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} liées principalement aux CF_2 sont saturées à cause de l'épaisseur des échantillons. Les spectres IR auraient pu être obtenus en mode ATR afin d'éviter cette saturation mais ils nous auraient uniquement renseignés sur les modifications de surface. En mode transmission, seules les informations sur les CF_2 ne sont pas accessibles mais, à priori, ces groupes sont stables.

Une attention particulière sera portée aux bandes d'absorption de déformation de l'eau (1630 cm^{-1}) et de déformation des ions oxonium (1720 cm^{-1}) ainsi qu'aux bandes liées aux liaisons hydrogène (zone située entre 2500 et 4000 cm^{-1}). Les spectres du Nafion® 112 et du Nafion® 212-CS étant superposables, on en déduit que la structure chimique est identique dans les deux cas.

Notons que la bande des groupes sulfoniques non-dissociés (1425 cm^{-1}) n'est jamais observée puisque les échantillons ont été équilibrés à 50%RH : les acides sulfoniques sont tous sous forme dissociés.

5.2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

5.2.1. RMN du fluor

Les spectres RMN ^{19}F permettent d'observer les pics relatifs au squelette fluorocarboné et aux chaînes pendantes. La Figure III- 6 représente le spectre fluor 19 du Nafion® 112 et du Nafion® 212-CS vierges.

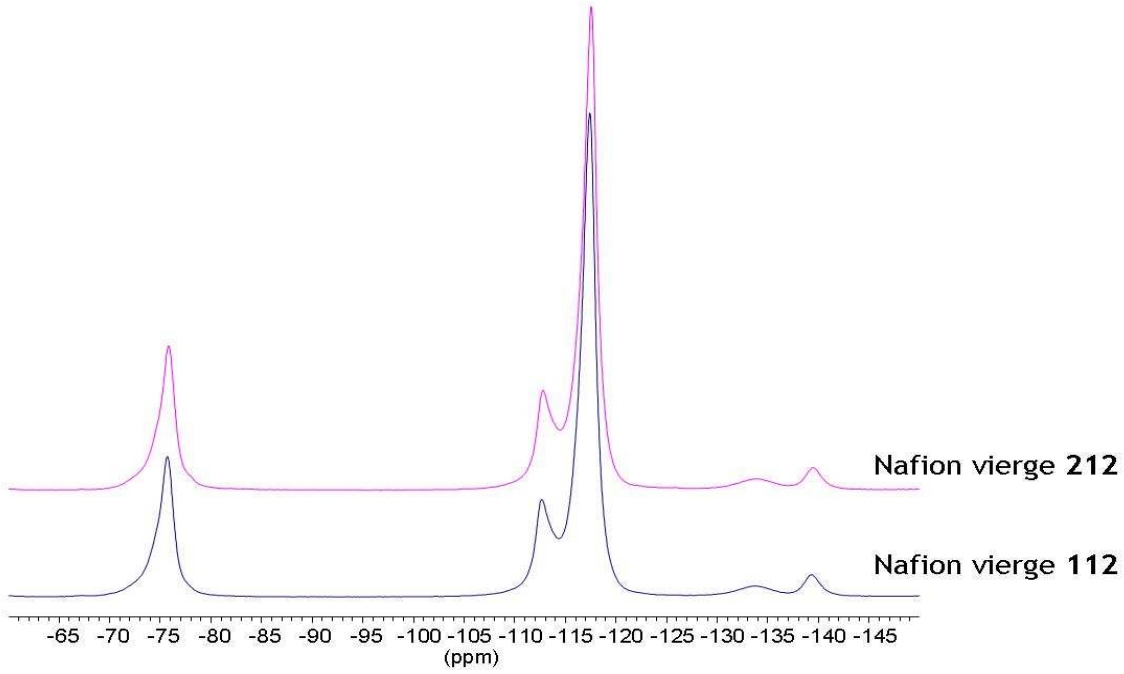


Figure III- 6 Spectre RMN ^{19}F de Nafion® 112 et 212-CS vierges

Le déplacement chimique des pics et leur attribution est résumé dans la Figure III- 7 et en Annexe 2.

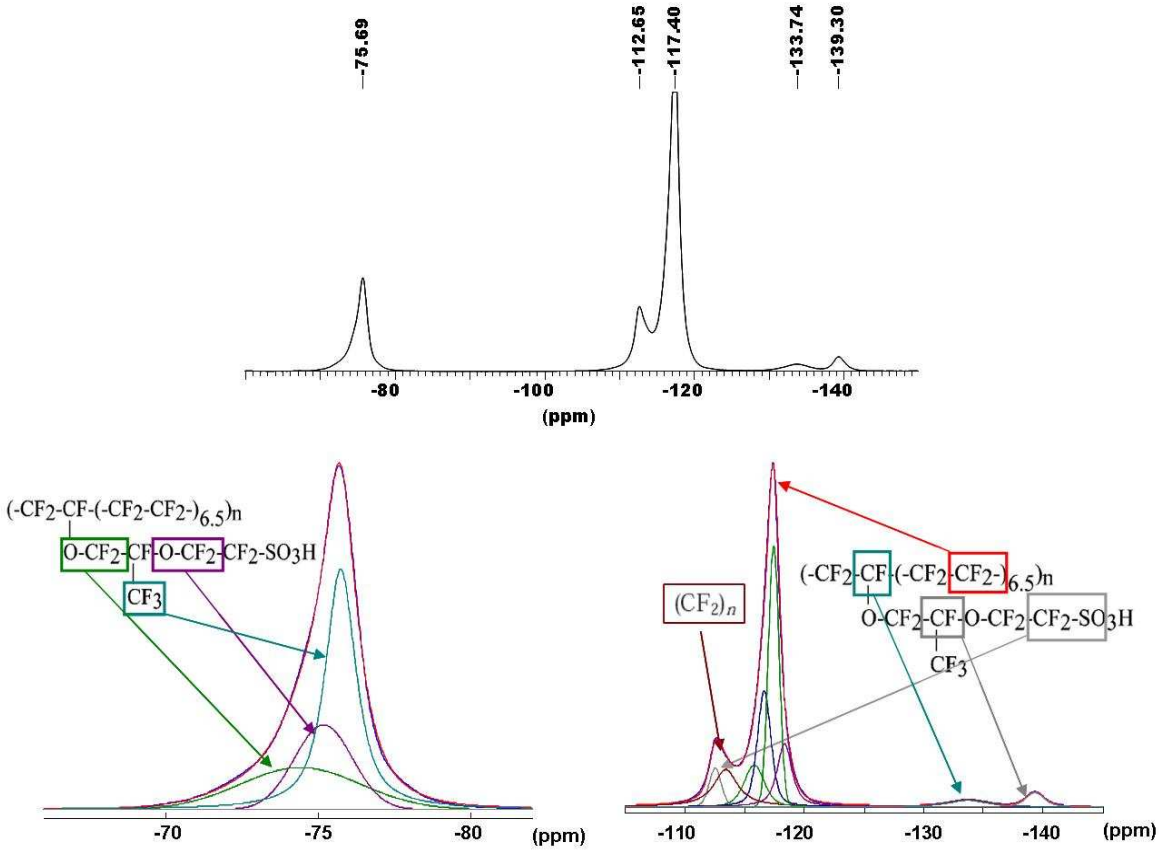


Figure III- 7 Attribution des pics du Nafion® en RMN ^{19}F

Les deux spectres ^{19}F MAS (Magic Angle Spinning) sont superposables, il n'y a ni changement d'intensité ni de forme de raies. Les deux matériaux ont donc une signature RMN identique.

5.2.2. RMN du proton

Les spectres RMN ^{1}H permettent d'observer les pics relatifs aux ions oxonium. La Figure III- 8 représente le spectre RMN proton du Nafion® 112 et du Nafion® 212-CS vierges. Le pic observé correspond en fait à une moyenne puisque les protons s'échangent extrêmement rapidement entre les molécules d'eau et l'acide sulfonique.

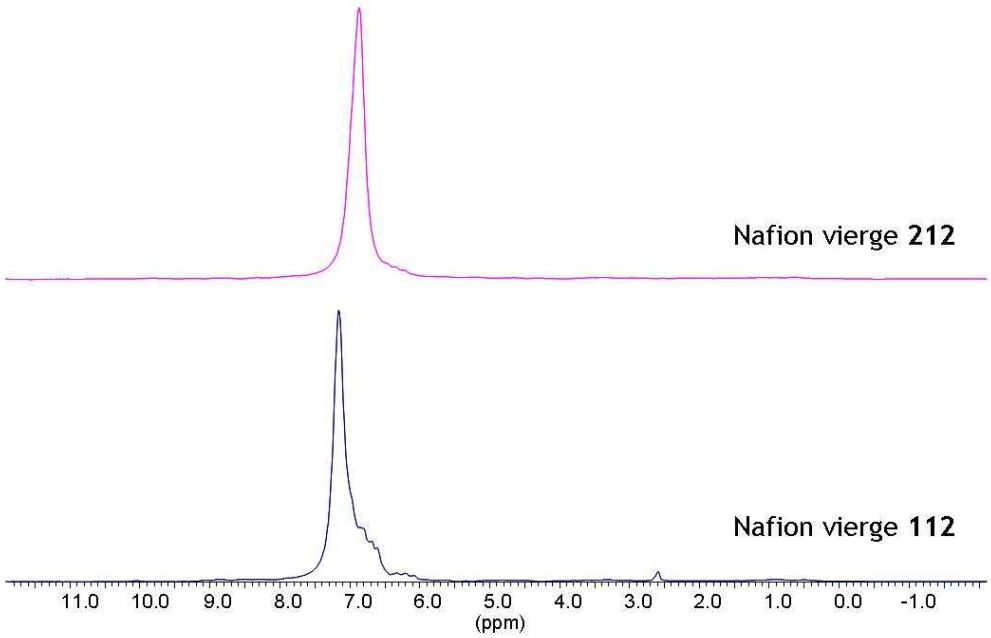


Figure III- 8 Spectre RMN ^{1}H de Nafion® 112 et 212-CS vierges

Comme observé en ^{19}F MAS, les deux spectres RMN ^{1}H sont très similaires. La faible différence de forme et de déplacement chimique est en fait due à des taux d'hydratation variables conduisant à la formation de différentes espèces cationiques (ions oxonium H_3O^+, ions Zundel $H_5O_2^+$, ions Eigen $H_9O_4^+$…) et donc à la formation d'un massif de pics en RMN.

IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX : Comparaison du vieillissement du Nafion® 112 et du Nafion® 212-CS à 80°C, en enceinte climatique (80%RH)

Ce chapitre est destiné à étudier le vieillissement hygrothermique du Nafion® en enceinte climatique, à 80°C et à 80% d'humidité relative. La démarche est celle décrite précédemment, qui consiste à faire la relation entre les propriétés d'utilisation du Nafion® et la structure chimique qui évoluent au cours du vieillissement. Le principal objectif de cette étude est de déterminer le ou les mécanismes de vieillissement hygrothermique du Nafion®.
De plus, nous avons comparé ces résultats de vieillissement du Nafion® 112 et 212-CS, polymères de même structure chimique, afin de mettre en lumière la différence de stabilité chimique annoncée par Dupont de Nemours[20] qui doit se manifester par une cinétique de dégradation plus lente en faveur du Nafion® 212-CS. Dans ce cas, il s'agit de déterminer l'origine de cette différence qui doit avoir des implications dans l'utilisation du Nafion® dans la pile à combustible.

1. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques font partie des propriétés clé de la membrane dans la pile. A partir des essais mécaniques effectués dans une pièce climatisée à 23°C, 50%RH, les courbes de traction (contrainte en fonction de l'allongement) des Nafion® 112 et 212-CS sont obtenues à différents temps de vieillissement. La courbe de traction du polymère vierge sert de référence.

1.1. Nafion® 112 vieilli à 80°C, en enceinte climatique (80%RH)

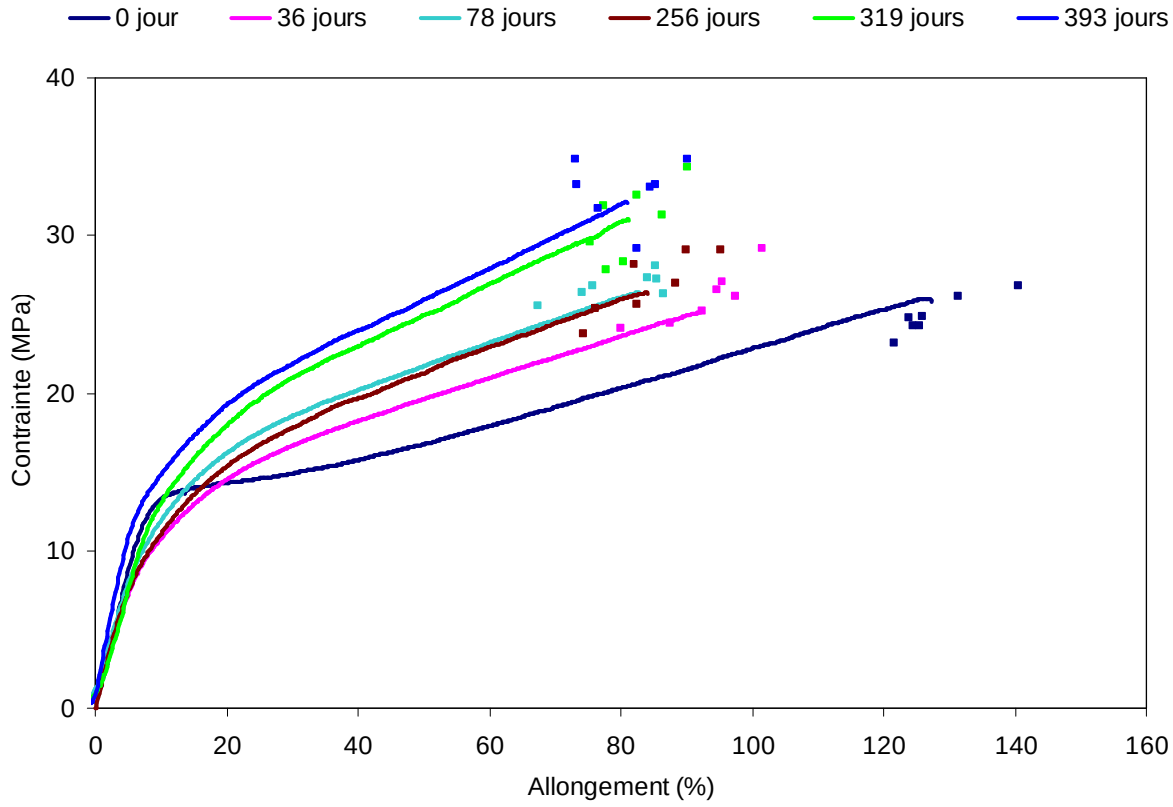


Figure IV- 1 Evolution des propriétés mécaniques lorsque le Nafion® 112 est exposé à 80°C, 80%RH

Les courbes de traction sont obtenues sur 8 éprouvettes afin de vérifier la reproductibilité de la mesure. Sur la Figure IV- 1, les points correspondent aux différents essais dont les coordonnées sont (ε_r ; σ_r) et chacune des courbes représente la moyenne des huit essais. A partir des courbes de la Figure IV- 1, nous obtenons les résultats consignés dans le Tableau IV- 2.

Tableau IV- 2 Valeur du module d'Young et des propriétés mécaniques à la rupture d'un Nafion® 112 exposé à 80°C, 80%RH

Tps de vieillissement (jours)	allongement (%) (+/- 6%)	contrainte (Mpa) (+/- 2MPa)	E (Mpa) (+/- 13MPa)
0	128	25	167
36	93	26	140
78	80	27	147
256	84	27	154
319	81	31	168
393	81	32	220

Lorsque le Nafion® 112 est exposé en température à 80°C, et en humidité à 80%RH, on observe que la contrainte à la rupture et le module d'Young augmentent alors que

l'allongement à la rupture diminue significativement (de 128% à 80%) sans que le matériau ne se fragilise. L'allongement à la rupture atteint un palier dès 80 jours de vieillissement. Ainsi, l'allongement à la rupture représente un critère pertinent de vieillissement. Nous le considérerons comme un traceur de la dégradation.

1.2. Nafion® 212-CS, en enceinte climatique (80%RH)

Les courbes de traction du Nafion® 212-CS exposé en température à 80°C et en humidité (80%RH) sont présentées Figure IV- 2.

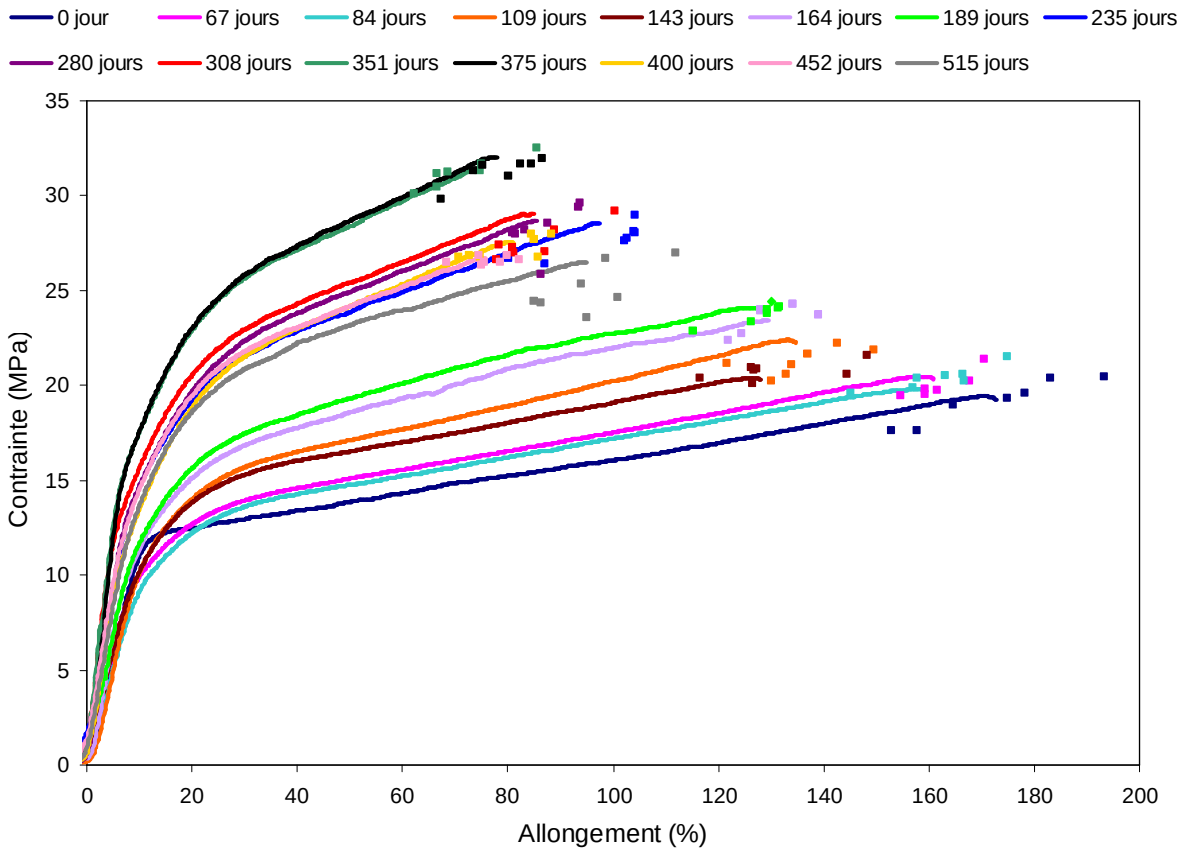


Figure IV- 2 Evolution des propriétés mécaniques lorsque le Nafion® 212-CS est exposé à 80°C en enceinte climatique (80%RH)

Tableau IV- 3 Valeur du module d'Young et des propriétés mécaniques à la rupture d'un Nafion® 212-CS exposé à 80°C en enceinte climatique (80%RH)

Tps de vieillissement (jours)	allongement (%) (+/- 10%)	contrainte (Mpa) (+/- 0,8MPa)	module d'Young (Mpa) (+/- 14MPa)
0	172	19	131
67	162	20	122
84	161	20	124
109	135	21	135
143	131	21	119
164	130	24	168
189	128	24	148
235	98	28	196
280	87	28	211
308	85	28	212
351	72	31	265
375	79	31	249
400	80	27	213
452	76	26	191
515	96	25	163

On retrouve les mêmes tendances que dans le cas du Nafion® 112 : diminution de l'allongement à la rupture avec un palier à 80% et augmentation simultanée de la contrainte à la rupture et du module d'Young. L'allongement à la rupture reste le critère de vieillissement. Rappelons que l'allongement initial est plus important pour le Nafion® 212 puisque ses chaînes sont partiellement orientées par le processus de mise en œuvre. Cependant, la stabilisation de l'allongement à la rupture au même palier, à 80%, qui sera mise en relation avec l'évolution de la structure chimique, laisse présager qu'elle sera la même pour les deux polymères (de même structure chimique et même masse molaire).

1.3. Comparaison Nafion® 112 et Nafion® 212-CS vieillis à 80°C, 80%RH

Pour mesurer la vitesse de vieillissement, on construit la courbe $\varepsilon_r = f(t)$ (Figure IV- 3). La vitesse de dégradation peut alors être déterminée à partir de la pente à l'origine de la courbe de l'allongement à la rupture (ε_r) en fonction du temps (Figure IV- 3).

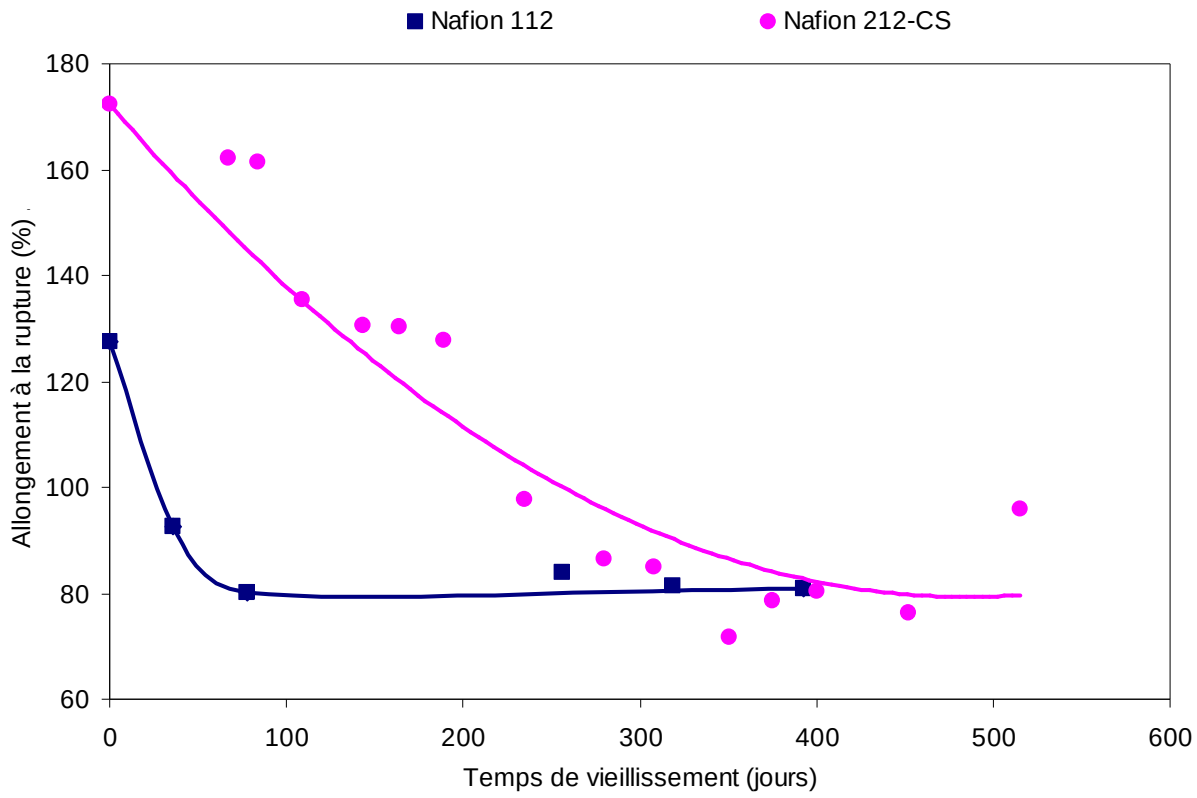


Figure IV- 3 Comparaison des courbes $\varepsilon_r = f(t)$ pour les Nafion® 112 et 212-CS

Compte tenu de la différence de l'allongement à la rupture initial pour chacun des Nafion® 112 et 212-CS qui n'ont pas subi de prétraitement (Figure III- 1 et Tableau III- 1), il n'est pas pertinent de comparer les vitesses de vieillissement. En revanche, on observe pour les deux matériaux une diminution de l'allongement à la rupture qui se stabilise à 80% au bout de 80 jours pour le Nafion® 112 et 280 jours pour le Nafion® 212-CS qui montre que le Nafion® ne se fragilise pas au cours du vieillissement.

1.4. Conclusion sur les propriétés mécaniques

Il est intéressant d'étudier et comparer l'évolution des propriétés mécaniques du Nafion® 112 et 212-CS au cours du vieillissement, propriétés qui sont probablement les propriétés d'utilisation déterminantes de la membrane dans la pile.

Les résultats suggèrent que les matériaux, dont l'allongement à la rupture diminue puis se stabilise vers 80%, ne deviennent pas fragiles (l'allongement à la rupture se situe toujours dans la zone plastique) dans les conditions d'exposition. Pour expliquer le comportement mécanique des deux matériaux au cours du temps (augmentation de la contrainte à la rupture et du module d'Young et diminution de l'allongement), nous ferons appel aux modifications de la structure chimique.

2. Hydrophilie

Au même titre que les propriétés mécaniques, l'hydrophilie du polymère est une propriété clé de la membrane dans la pile qui est directement liée à la conductivité protonique. Elle doit rester stable au cours de l'utilisation de la pile en fonctionnement. Elle est déterminée à partir des isothermes de sorption.

Les isothermes de sorption sont obtenues, à différents temps de vieillissement, à partir des mesures de sorption effectuées par DVS à 50°C, entre les activités 0 et 0,9. Les isothermes de sorption des Nafion® non vieillis (Nafion® 112 et Nafion® 212-CS) servent de référence.

2.1. Evolution de la sorption du Nafion® 112 vieilli à 80°C en enceinte climatique (80%RH)

Les isothermes de sorption du Nafion® 112 exposé à 80°C, 80%RH sont montrées Figure IV-4.

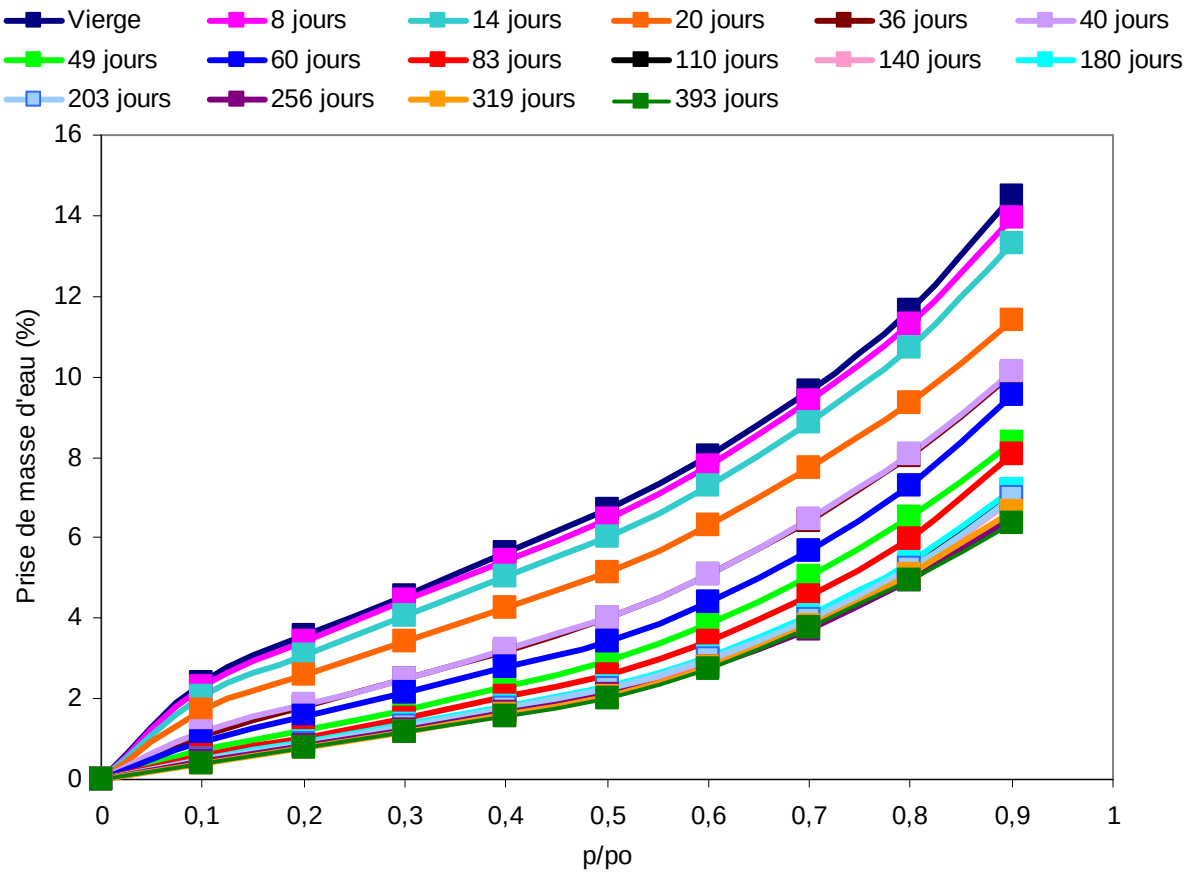


Figure IV- 4 Evolution des isothermes de sorption d'échantillons de Nafion® 112 vieillis à 80°C, 80%RH

La prise de masse d'eau est exprimée en pourcentage massique ($m_{\%}$: masse d'eau sorbée rapportée à la masse de polymère) :

$$m_{\%} = 100 * \frac{m - m_0}{m_0}$$

m étant la masse totale (eau + polymère) à l'équilibre

m_0 étant la masse de polymère « sec », c'est-à-dire séché à 50°C sous un flux d'azote sec, sachant que, dans ces conditions, il reste au moins une molécule d'eau par groupe sulfonique

A partir des isothermes de la Figure IV- 4, nous déterminons la quantité d'eau sorbée à l'équilibre dans le Nafion® pour l'activité 0,9. Dans la littérature, la prise de masse d'eau du Nafion® est généralement exprimée en pourcentage. Nous avons donc choisi de l'exprimer avec la même unité (et non en fraction volumique).

La contribution de Langmuir représente l'eau piégée par les sites sulfoniques et peut être exprimée en fraction volumique selon l'équation suivante :

Formule de la fraction volumique *V* de l'eau dans le Nafion®

$$V = \frac{\Delta m}{\Delta m + 1} * \frac{1}{r + \Delta m(1 - r)}$$

$$Avec : r = \frac{\rho_{eau}}{\rho_{Nafion}} = \frac{d_{eau}}{d_{Nafion}}$$

Δm étant la prise de masse d'eau à l'équilibre ($m-m_0$), ρ_{eau} la masse volumique de l'eau et $\rho_{Nafion®}$ la masse volumique du Nafion®, d_{eau} la densité de l'eau et $d_{Nafion®}$ la densité du Nafion®

Avec $d_{Nafion®}$ =2,1[86]

Nous mesurons le volume de Langmuir (V_L) pour chaque temps de vieillissement (Tableau IV- 4) qui correspond à l'ordonnée à l'origine de la partie linéaire de l'isotherme de sorption. Dans ce cas, l'isotherme de sorption est représentée par la fraction volumique d'eau en fonction de l'activité de l'eau (V=f(a)).

D'autre part, la contribution de Langmuir et donc le nombre d'acides sulfoniques étant modifiés avec le vieillissement, la prise de masse d'eau n'a pas été exprimée en nombre de molécules d'eau par groupe sulfonique.

Tableau IV- 4 Volume de Langmuir (V_L) et prise de masse d'eau à l'équilibre (à l'activité 0,9) d'échantillons de Nafion® 112 vieillis (80°C, 80%RH) au cours du temps

Temps de vieillissement (jours)	0	8	14	20	36	40	49	60	83	110	140	180	203	256	319	393
V_L (*10^{-4})	341	329	276	212	93	100	27	74	11	8	11	12	6	0	0	0
prise de masse d'eau à 0,9 (%)	14,7	13,9	13	11,2	10,3	10,1	9	9,5	8,1	7,2	6,9	7,2	7	6,5	6,6	6,4

Lorsque le Nafion® 112 est exposé à 80°C et 80%RH, deux phénomènes simultanés sont observés :

- une diminution de la prise de masse d'eau à l'équilibre à toutes les activités comprises entre 0 et 0,9 (cette mesure est directement liée à l'hydrophilie du polymère). Pour l'activité 0,9, elle diminue de 14,7% à 7%. Elle commence à se stabiliser vers 100 jours.
- une disparition progressive, aux faibles activités (a<0,2), de la concavité négative de l'isotherme qui n'est plus sigmoïdale après 80 jours. La contribution de Langmuir disparaît totalement comme en témoigne la mesure du volume de Langmuir (V_L). Il en résulte une disparition des sites d'acide sulfonique.

2.2. Evolution de l'hydrophilie du Nafion® 212-CS vieilli à 80°C en enceinte climatique (80%RH)

Les isothermes de sorption du Nafion® 212-CS exposé à 80°C en enceinte climatique (80%RH) sont montrées Figure IV- 5.

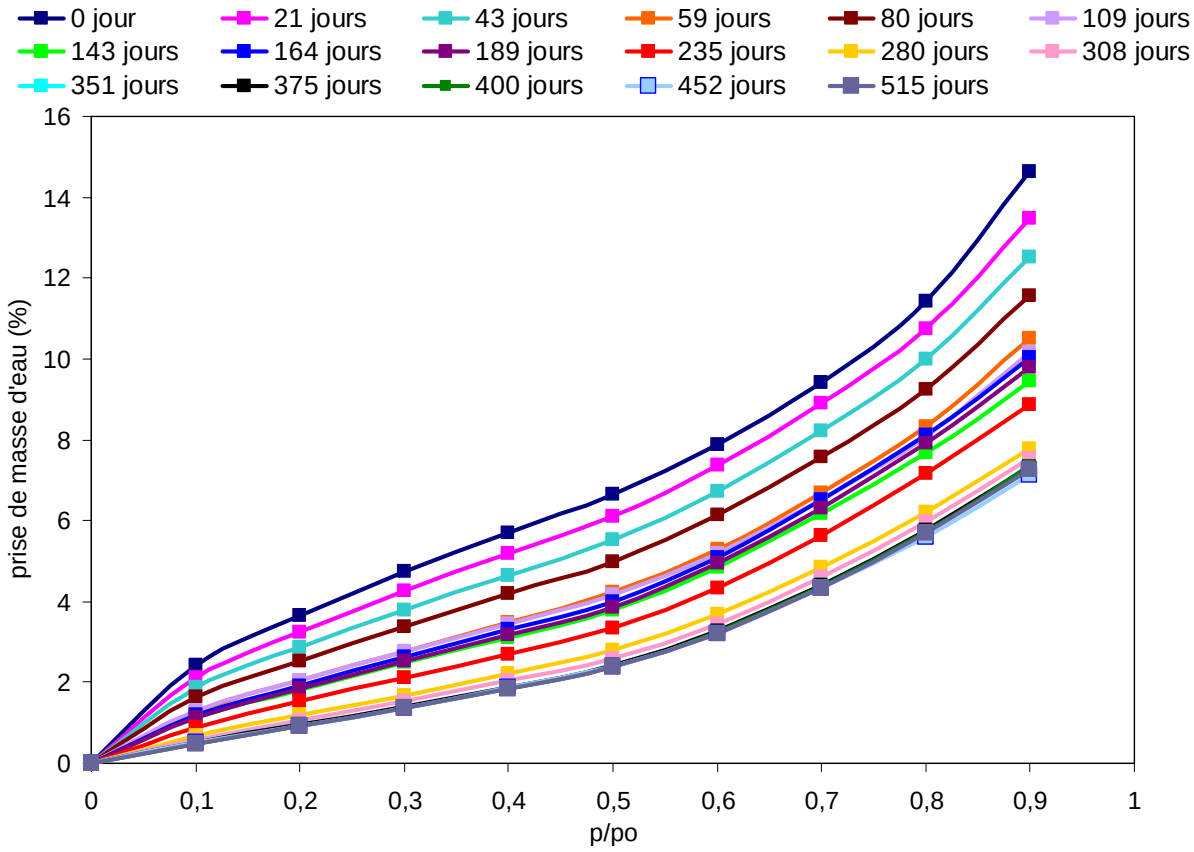


Figure IV- 5 Evolution des isothermes de sorptions d'échantillons de Nafion® 212-CS vieillis à 80°C, 80%RH

Tableau IV- 5 Volume de Langmuir (V_L) et prise de masse d'eau à l'équilibre (à l'activité 0,9) d'échantillons de Nafion® 212-CS exposés à 80°C en enceinte climatique (80%RH) à différents temps de vieillissement

Temps de vieillissement (jours)	0	21	43	59	80	109	143	164	189	235	280	308	375	400	452	515
V_L(*10^{-4})	387	317	266	114	218	152	122	133	125	125	31	15	0	0	0	0
prise de masse d'eau à 0,9 (%)	14,6	14	12,5	10,5	11,5	10	9,4	10	9,8	8,9	7,8	7,5	7,3	7,4	7,1	7,3

Les mêmes phénomènes sont observés pour le Nafion® 112 et le Nafion® 212-CS :

- une diminution de la prise de masse d'eau à l'équilibre de 14,6% à 7,5% pour l'activité 0,9 à partir de 280 jours
- une disparition de la contribution de Langmuir

2.3. Comparaison du Nafion® 112 et du Nafion® 212-CS vieillis à 80°C et 80%RH

Pour comparer l'évolution de l'hydrophilie des Nafion® 112 et 212-CS, la prise de masse d'eau à l'activité 0,9 est tracée en fonction du temps de vieillissement (Figure IV- 6).

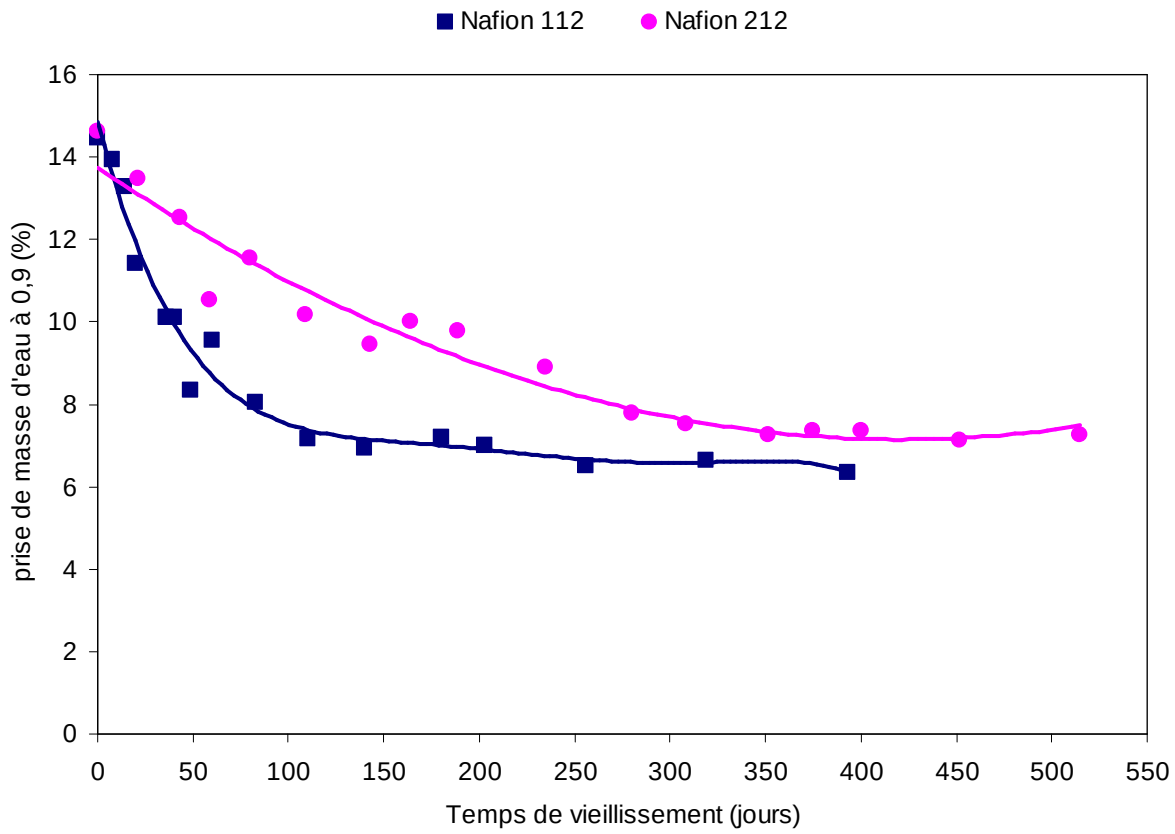


Figure IV- 6 Comparaison de l'évolution de la prise de masse d'eau lorsque le Nafion® 112 et le Nafion® 212-CS sont exposés à 80°C, 80%RH

Les courbes montrent que l'hydrophilie du Nafion® 112 diminue puis se stabilise à partir de 80 jours pour atteindre 7% alors que celle du Nafion® 212-CS diminue et se stabilise à partir de 280 jours pour atteindre 7,5%. A partir des courbes de prise de masse d'eau (à p/p_0=0,9) en fonction du temps, on mesure la décroissance de l'hydrophilie (coefficient directeur de la tangente à la courbe aux faibles temps de vieillissement). Elle est de -0,08 %/jour et -0,03 %/jour respectivement pour le Nafion® 112 et le Nafion® 212-CS.

De plus, dans les deux cas, la mesure du volume de Langmuir montre que la proportion d'eau sorbée et piégée sur les sites de Langmuir diminue avec le temps de vieillissement. Ainsi, avec le vieillissement, les Nafion® 112 et 212-CS deviennent moins hydrophiles avec un avantage pour le 212-CS dont l'hydrophilie diminue moins vite.

Ces résultats suggèrent une modification au cours du temps des acides sulfoniques principalement responsables de l'hydrophilie de la membrane.

3. Capacité d'échange ionique

La capacité d'échange ionique (CEI) est mesurée par dosage acido-basique. L'échantillon à doser est immergé dans une solution aqueuse de chlorure de sodium (1M) afin d'échanger les protons par des ions sodium Na^+. Après avoir retiré l'échantillon de la solution saline, les protons, qui sont en solution, sont dosés par pH-métrie avec une solution d'hydroxyde de sodium. Cette mesure de capacité d'échange ionique est un des moyens permettant de vérifier la disparition des acides sulfoniques au cours du vieillissement des Nafion® 112 et 212-CS.

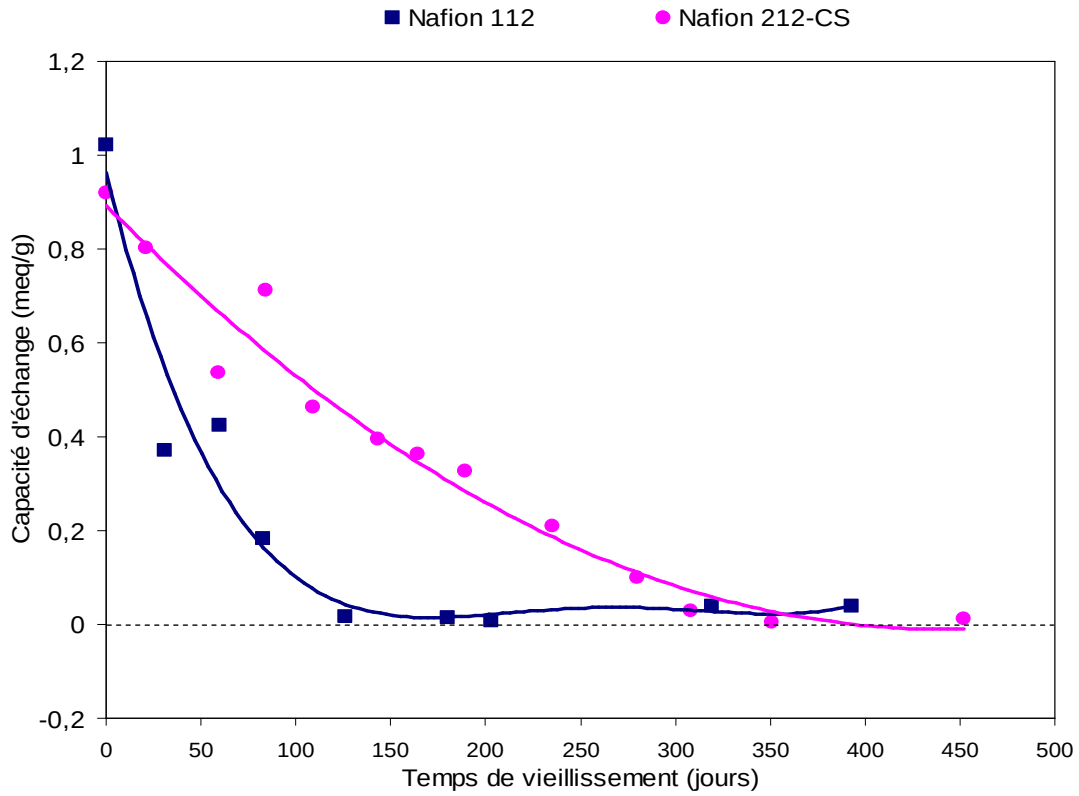


Figure IV- 7 Mesure par dosage de la capacité d'échange ionique du Nafion® 112 et du Nafion® 212-CS en fonction du temps de vieillissement

Avec le vieillissement, la capacité d'échange ionique, voisine de 1 meq d'acide sulfonique par gramme de polymère, diminue (de -9 10^{-3} meq/g.jour pour le Nafion® 112 et de -3 10^{-3} meq/g.jour pour le Nafion® 212) pour atteindre une valeur nulle : les groupes sulfoniques disparaissent donc avec le temps de vieillissement et plus rapidement pour le Nafion® 112.

Afin de vérifier cette hypothèse, la conductivité protonique, relative aux acides sulfoniques, est mesurée au CEA.

4. Conductivité ionique

La conductivité protonique est la propriété clé de la membrane dans la pile. Etant proportionnelle à la teneur en eau[51] du polymère, la conductivité protonique est donc directement liée à l'hydrophilie du Nafion®. Avec les résultats précédemment décrits, on s'attend à ce que la conductivité diminue avec le temps de vieillissement.

Ainsi expérimentalement (expérimentation conduite au CEA de Grenoble), on observe une forte chute de la conductivité ionique qui se stabilise après 40 jours pour le Nafion® 112 (Figure IV- 8). Une seule mesure a été effectuée au CEA sur le Nafion® 212-CS vieilli 308 jours. On observe que la conductivité protonique est proche de celle du Nafion® 112 pour le même temps de vieillissement: on peut supposer que l'évolution de cette dernière suit celle du Nafion® 112, avec probablement une différence de cinétique déjà observée pour les autres propriétés.

Ces résultats sont cohérents avec les mesures de CEI (Figure IV- 7) : en première approximation, on perd un facteur 10. Il subsiste cependant une conductivité ionique résiduelle bien que la concentration des groupes sulfoniques mesurée soit très faible.

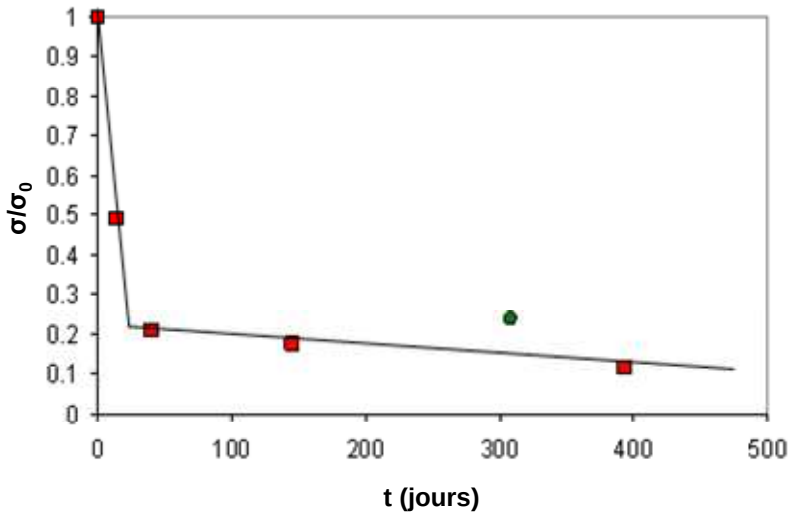


Figure IV- 8 Conductivité ionique du Nafion® 112 (points rouges) et 212-CS (point vert) en fonction du temps de vieillissement en enceinte climatique (80°C, 80%RH)

Ces résultats sont en bon accord avec les mesures de sorption et les dosages des groupes sulfoniques.

5. Structure chimique du Nafion®

5.1. Spectroscopie IR

Les spectres infrarouge sont obtenus et analysés à différents temps de vieillissement. Le spectre du Nafion® non vieilli (Nafion® 112 et Nafion® 212-CS) sert de référence.

5.1.1. Evolution de la structure chimique du Nafion® 112 et du Nafion® 212-CS vieillis à 80°C en enceinte climatique (80%RH)

Les spectres infrarouge obtenus pour le Nafion® 112 et le Nafion® 212-CS vieillis à 80°C, en enceinte climatique (80%RH) sont respectivement représentés Figure IV- 9 et Figure IV- 10.

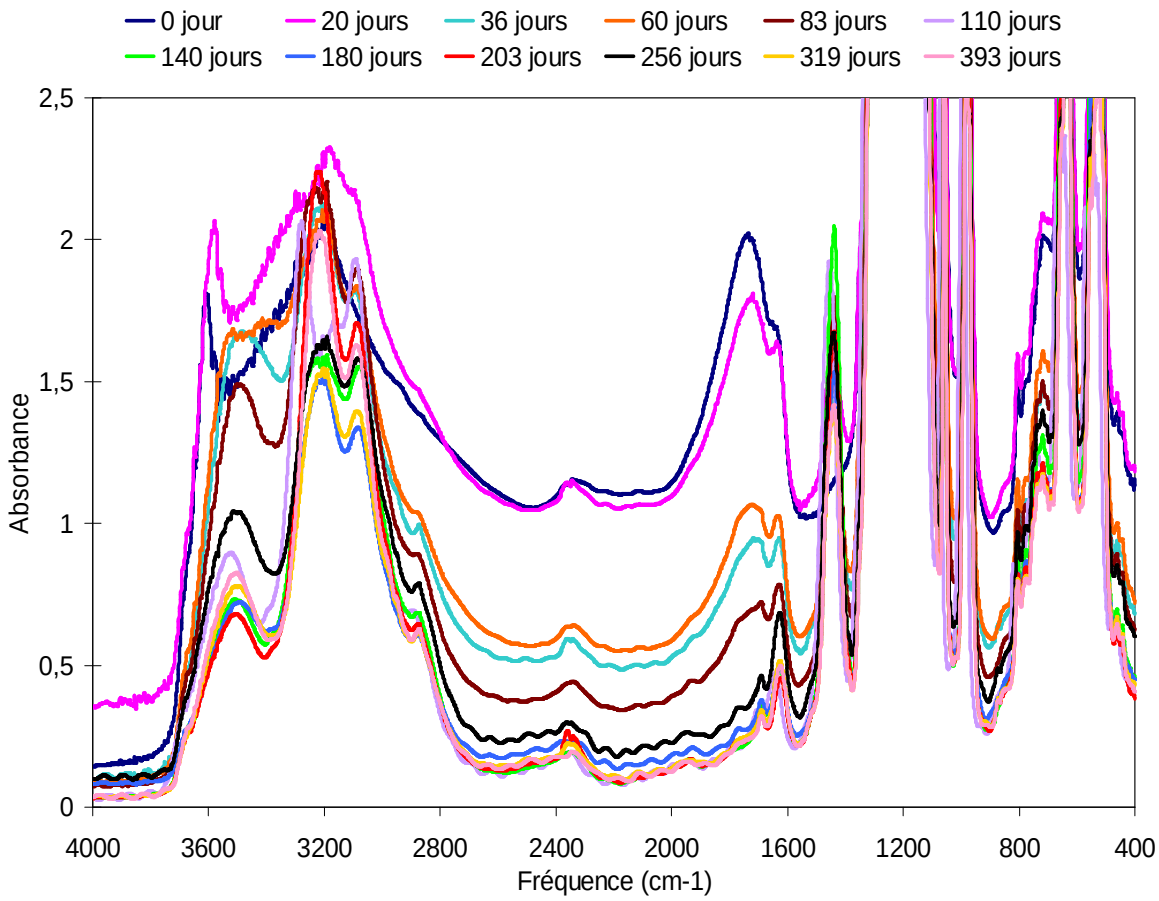


Figure IV- 9 Evolution de la structure chimique du Nafion® 112 vieilli à 80°C, 80%RH

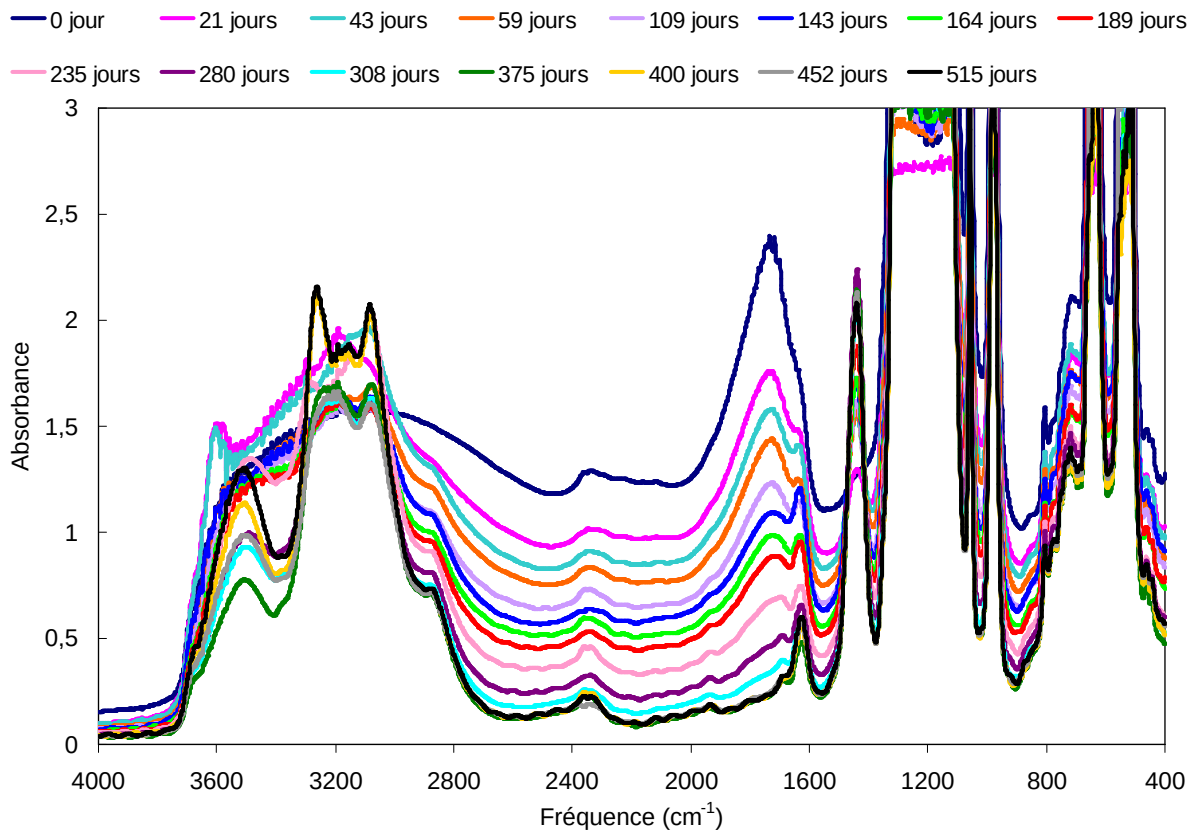


Figure IV- 10 Evolution de la structure chimique du Nafion® 212-CS vieilli à 80°C, 80%RH

Dans les deux cas, le phénomène le plus remarquable est l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption située à 1440 cm^{-1} dont l'intensité croit avec le vieillissement alors que la bande d'absorption des ions oxonium à 1710 cm^{-1} disparaît presque complètement. Ceci semble indiquer que les groupes sulfoniques terminaux sont affectés au cours du vieillissement. En raison de l'épaisseur de l'échantillon, les bandes C-F, pouvant constituer une bande de référence interne, sont saturées ce nous prive d'informations quantitatives.

La bande d'absorption de l'eau à 1635 cm^{-1}, utilisée dans la littérature pour mesurer la teneur en eau dans le polymère, diminue avec le vieillissement. De plus, on observe un déplacement de cette bande d'absorption vers les faibles fréquences (Figure IV- 9 et Figure IV- 10).

Aux faibles temps de vieillissement, les bandes d'absorption infrarouge de l'eau, relatives aux liaisons hydrogène entre 4000 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} sont saturées. Pour des temps de vieillissement plus longs, les différentes composantes se différencient. On observe alors un déplacement de la bande d'élongation de l'eau à 3482 cm^{-1} vers les hautes fréquences ainsi qu'une diminution de l'intensité de ces bandes d'absorption (Figure IV- 9 et Figure IV- 10).

Ces résultats nous conduisent à conclure que la force et le nombre de liaisons hydrogène diminuent dans le polymère vieilli.

Dans le cas des Nafion® 112 et 212-CS, l'évolution de la structure chimique est la même: apparition de la bande d'absorption à 1440 cm^{-1} dont l'intensité croît avec le vieillissement, accompagnée d'une diminution de l'intensité des bandes à 1710 cm^{-1} et à 1635 cm^{-1} ce qui traduit la disparition des groupes sulfoniques avec une diminution de la teneur en eau dans le polymère. Ceci est compatible avec le fait que les deux polymères ont la même structure chimique.

5.1.2. Attribution de la bande d'absorption à 1440 cm^{-1} : anhydride sulfonique

La bande d'absorbance située à 1440 cm^{-1} dont l'intensité croît avec le vieillissement est attribuée sans ambigüité à celle d'un anhydride sulfonique.[37, 78]

Ainsi, l'anhydride nonafluorobutane-sulfonique dont la formule chimique est proche de celle d'un anhydride sulfonique liant deux chaines pendantes du Nafion® (même structure jusqu'au carbone β, Figure IV- 11) a été utilisé comme molécule modèle afin de vérifier l'attribution de la bande d'absorption à 1440 cm^{-1}.

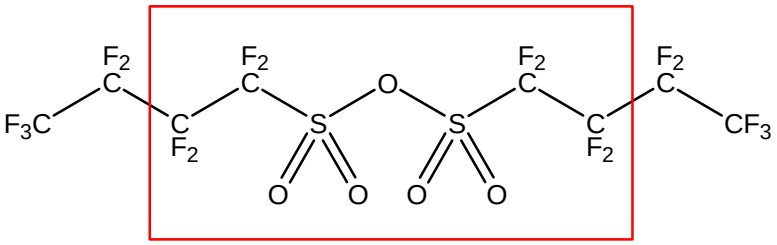


Figure IV- 11 Formule chimique de l'anhydride nonafluorobutane-sulfonique

Le spectre infrarouge de cette molécule (Figure IV- 12) révèle une bande d'absorption formée d'un doublet à 1454 cm^{-1} et 1476 cm^{-1} correspondant à la fonction anhydride.[87]

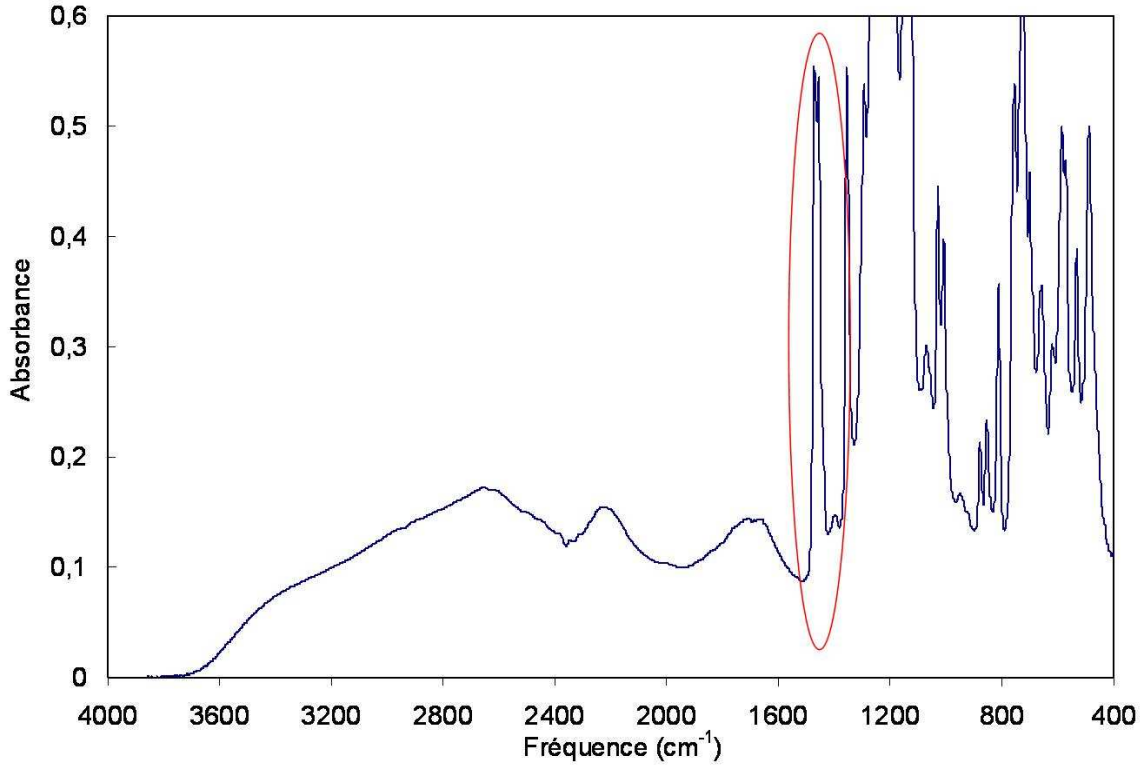


Figure IV- 12 Spectre IR de l'anhydride nonafluorobutane-sulfonique

On retrouve également une bande d'absorption vers 1430 cm^{-1} sur le spectre Raman de l'anhydride méthane-sulfonique (données de Sigma-Aldrich).

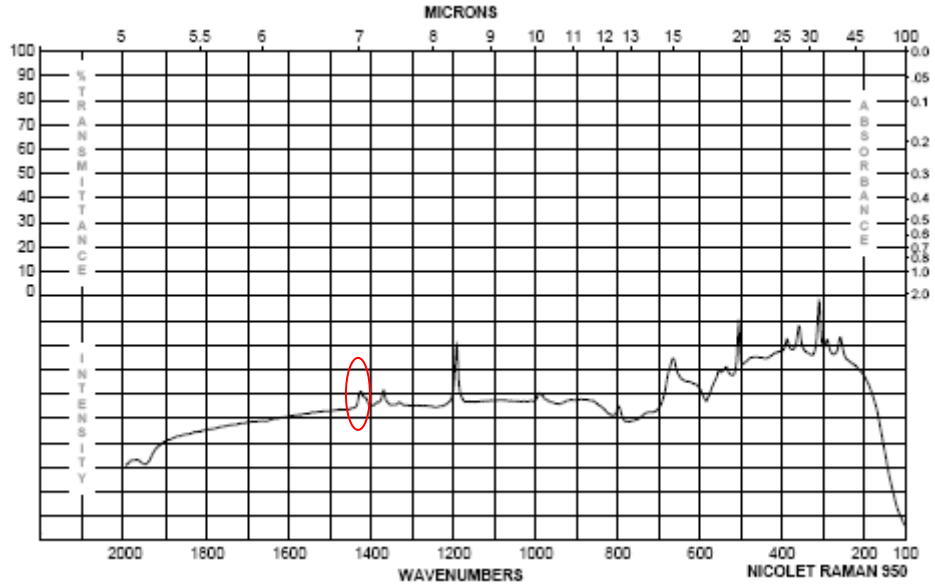


Figure IV- 13 Spectre IR de l'anhydride méthane-sulfonique[88]

Ainsi la spectroscopie infrarouge, utilisée pour montrer l'évolution de la structure chimique des Nafion® 112 et 212-CS, suggère fortement la formation d'anhydrides sulfoniques au cours du vieillissement et la disparition concomitante des acides sulfoniques, ce qui conforte le résultat obtenu par dosage.

5.2. Etude de la structure chimique du Nafion® par spectroscopie RMN

L'évolution de la structure chimique des deux polymères a aussi été étudiée par RMN. Les mesures ont été réalisées par Chantal Lorentz à l'IRCELYON.

La résonance magnétique du fluor ^{19}F et celle du proton ^{1}H à l'état solide sont utilisées pour étudier l'effet du vieillissement sur le squelette du polymère et sur l'environnement de la molécule d'eau, respectivement.

5.2.1. Comparaison des spectres RMN ^{19}F du Nafion® 112 et du Nafion® 212-CS

Les spectres RMN ^{19}F obtenus pour le Nafion® 112 et le Nafion® 212-CS vieillis à 80°C, en enceinte climatique (80%RH) sont respectivement présentés Annexe 3 et Figure IV-14.

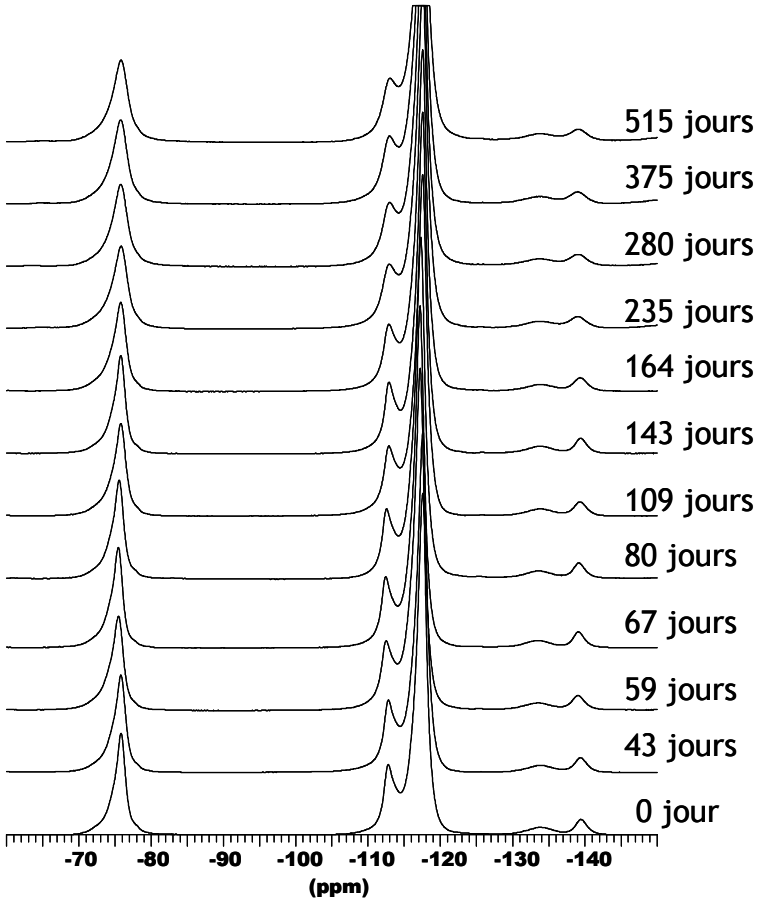


Figure IV- 14 Evolution du spectre RMN ^{19}F du Nafion® 212-CS vieilli à 80°C, 80%RH

Les spectres ^{19}F du Nafion® 112 et 212-CS évoluent de la même façon : ils ne montrent pas d'apparition ou de disparition de pic. Le Nafion® n'est pas altéré chimiquement : il n'y a pas de dégradation des chaînes principales fluorocarbonées ni même des chaînes pendantes. Il n'y a pas de pic associé à une nouvelle fonction chimique.

Seuls, de petits changements sont observés dans la largeur des pics et dans leurs déplacements concernant les fonctions chimiques localisées sur les chaînes pendantes :

- un faible déplacement du pic attribué au CF de la chaîne pendante à -139,3 ppm
- un élargissement du pic correspondant au CF_2SO_3H à -112 ppm
- un élargissement du massif de pics correspondant aux fonctions chimiques CF_3 et OCF_2 à –75 ppm

L'élargissement des pics atteste d'une perte de mobilité des chaînes pendantes due à des contraintes spatiales dans la structure.

5.2.2. Comparaison des spectres RMN ^{1}H du Nafion® 112 et du Nafion® 212-CS

Les spectres RMN ^{1}H obtenus pour le Nafion® 112 et le Nafion® 212-CS vieillis à 80°C, en enceinte climatique (80%RH) sont respectivement présentés Annexe 3 et Figure IV-15.

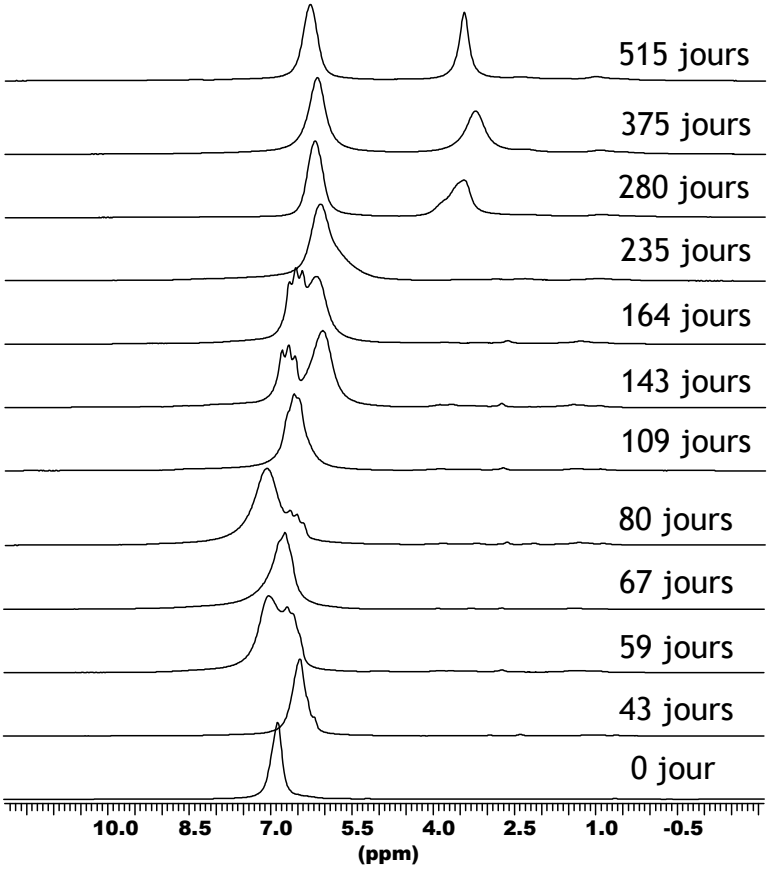


Figure IV- 15 Evolution du spectre RMN ^{1}H Nafion® 212-CS vieilli à 80°C, 80%RH

Avec le vieillissement, on observe l'apparition d'un nouveau pic sur les spectres ^{1}H des Nafion® 112 et 212-CS vieillis à ~3,4 ppm. Des expériences de corrélation hétéronucléaire ^{1}H-^{13}C (Annexe 4) ne révèlent aucune interaction entre ces protons et la structure carbonée du Nafion®. Ce nouveau pic ne résulte donc pas de la dégradation chimique du Nafion®. D'autre part, il apparaît un faible déplacement, voire un dédoublement,[40] du pic à 7 ppm dû à différents états d'hydratation des agrégats ioniques du Nafion® lors de la mesure RMN.

Des expériences de RMN 2D EXSY (EXchanged SpectroscopY), menées afin de mettre en évidence d'éventuelles interactions spatiales entre les deux sites à 3,4 ppm et 6,5 ppm,

montrent des pics de corrélation entre ces pics pour des temps longs de l'ordre de 10 millisecondes (Figure IV- 16).

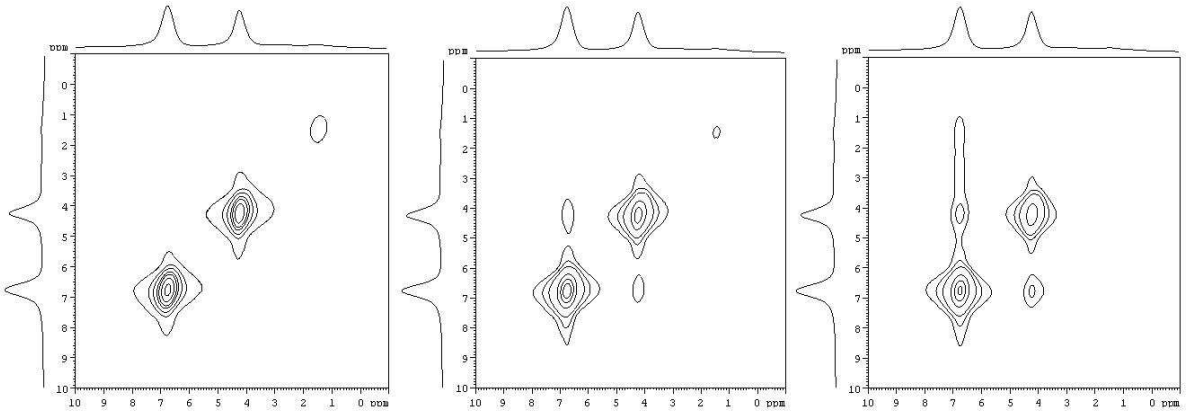


Figure IV- 16 RMN du solide ^{1}H EXSY du Nafion® 112 vieilli à 80°C, en enceinte climatique (80%RH) pendant 393 jours et dont les temps d'échanges sont 2 ms, 10 ms et 20 ms respectivement de gauche à droite

Ces observations suggèrent que les deux types de sites sont relativement espacés les uns des autres. D'autre part, des expériences EXSY ont été menées en présence d'eau libre de surface. Aucun pic de corrélation n'est observé entre le pic de l'eau libre (4,8 ppm) et les deux pics à 3,4 ppm et 6,5 ppm ce qui implique que ces deux pics (3,4 ppm et 6,5 ppm) correspondent à des espèces protonées se trouvant à l'intérieur de la membrane.

6. Discussion : mécanisme de vieillissement

Au terme de ces investigations analytiques dont les résultats rendent compte de l'évolution des propriétés d'utilisation du Nafion® et de celle de sa structure chimique au cours du vieillissement en enceinte climatique à 80°C et à 80% d'humidité relative, il nous faut établir la relation structure-propriétés dans le but de proposer le mécanisme de vieillissement hygrothermique du Nafion®.

La comparaison du comportement du Nafion® 112 et du Nafion® 212-CS montre que les propriétés des deux polymères sont affectées de manière identique mais à des vitesses différentes : diminution de l'hydrophilie, perte de conductivité, modification des propriétés mécaniques. Ainsi, avec une stabilisation de ces propriétés à des temps de vieillissement différents, vers 80 jours pour le Nafion® 112 et vers 280 jours pour le Nafion® 212-CS, la cinétique de vieillissement hygrothermique est plus lente pour le Nafion® 212-CS. Ce résultat est compatible avec les données de Dupont de Nemours[20] selon lesquelles le Nafion® 212-CS, qui vient se substituer commercialement au Nafion® 112, a une « plus grande stabilité

chimique ». Nous tenterons dans un prochain paragraphe de montrer et d'expliquer l'origine de la stabilité chimique en faveur du Nafion® 212-CS qui se manifeste au cours du vieillissement.

Du point de vue chimique, la comparaison montre aussi que les deux polymères évoluent vers le même état structural :

- L'apparition d'une nouvelle bande d'absorption IR à 1440 cm^{-1} indique fortement la formation d'anhydrides sulfoniques. Bien que nous n'ayons pas fait de mesures quantitatives rigoureuses pour les raisons évoquées précédemment, nous observons que l'intensité de cette bande augmente avec le vieillissement puis se stabilise à des temps très proches de ceux observés en DVS (80 jours pour le Nafion® 112 et 280 jours pour le Nafion® 212-CS). Cette bande d'absorption peut donc être utilisée comme traceur de la dégradation.
- La formation d'anhydride est confirmée par la diminution simultanée de l'intensité de la bande IR des oxonium à 1711 cm^{-1} (protons H_3O^+ des groupes sulfoniques dissociés), ce qui implique une diminution du nombre de groupes sulfoniques.
- L'évolution des bandes d'absorption de l'eau à 1630 cm^{-1} et à 3500 cm^{-1} nous conduit à conclure que la force et le nombre de liaisons hydrogène diminuent avec le vieillissement. Sachant que les anhydrides sulfoniques qui se forment sont moins hydrophiles que les sulfonates, le polymère absorbe moins d'eau et les liaisons hydrogène eau-polymère sont plus faibles que celles formées avec les acides sulfoniques.

Nous proposons donc que la condensation de deux acides sulfoniques, accompagnée de la perte d'une molécule d'eau, crée une réticulation S-O-S entre deux chaînes pendantes pour former un anhydride sulfonique (Figure IV- 17).

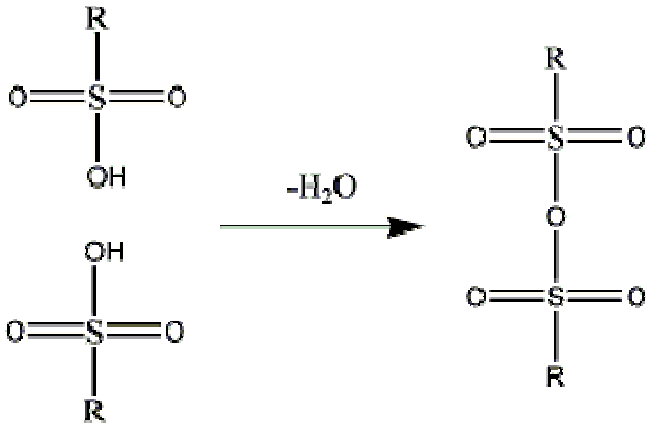


Figure IV- 17 Réaction de formation d'un anhydride par condensation de deux acides sulfoniques

Même si la formation d'une réticulation SO_2-O-SO_2 n'est pas détectable en RMN (du proton et du fluor), l'observation des spectres confirme l'hypothèse de l'anhydride sulfonique. En effet, les modifications observées en RMN ^{19}F (en particulier l'élargissement du pic à -112 ppm) révèlent un changement d'environnement des chaînes pendantes. En RMN ^{1}H, le pic à 7,5 ppm est attribué aux protons échangés très rapidement entre les acides sulfoniques et les molécules d'eau. Avec le vieillissement, un nouveau pic à 3,4 ppm apparaît après 80 jours et 280 jours respectivement pour le Nafion® 112 et 212-CS. D'après son faible déplacement chimique, ce pic est attribué à de l'eau qui se trouverait à proximité des anhydrides et pourrait donc être considéré comme un traceur supplémentaire de la dégradation de la membrane.

Remarque : le mécanisme que nous proposons ne tient pas compte d'un équilibre condensation-hydrolyse auquel on aurait pu légitimement s'attendre en présence d'eau. Cependant, dans les conditions expérimentales utilisées, la disparition presque totale des acides (par spectroscopie IR, dosage et DVS : contribution de Langmuir nulle) ne nous permet pas d'observer l'hydrolyse de l'anhydride sulfonique. Nous n'excluons pas l'éventualité d'un équilibre condensation-hydrolyse dans d'autres conditions expérimentales (voir Figure V- 16 et chapitre 6).

Le mécanisme proposé permet d'expliquer l'évolution des propriétés au cours du vieillissement :

- La perte de conductivité est étroitement liée à la chute d'hydrophilie observée au cours du vieillissement. Pour l'expliquer, on pourrait faire appel, comme dans la plupart des polymères semi-cristallins, à l'augmentation de cristallinité au cours du vieillissement (mesurée au CEA) qui entraîne une diminution de la phase amorphe responsable de la prise de

masse d'eau. Or l'augmentation de cristallinité, observée par rayons X au CEA, reste très faible et surtout les acides sulfoniques à eux-seuls jouent un rôle bien plus déterminant dans l'hydrophilie du Nafion®. La disparition des acides sulfoniques très hydrophiles qui se condensent pour former l'anhydride sulfonique moins hydrophile est la principale cause de la chute d'hydrophilie dans les échantillons vieillis. Lorsque la majorité des acides sulfoniques est consommée par cette réaction, l'hydrophilie se stabilise à 7% de prise de masse d'eau (à l'activité 0,9), contribution des anhydrides et probablement des acides sulfoniques résiduels. De plus, la disparition de la contribution de Langmuir, aux faibles activités de l'eau, est liée au fait que les premières molécules d'eau ne sont plus piégées par les groupes sulfoniques comme dans le polymère vierge puisqu'ils ont disparu.

Ainsi, on aurait pu s'attendre à avoir un effet plus important sur les propriétés de transport puisque la conductivité devrait être affectée à la fois par la diminution de la teneur en eau et du nombre d'acides sulfoniques, ce qui n'est pas le cas. Ceci suggère donc que la dégradation est hétérogène et qu'il reste des « passages de conduction » dans le polymère.

- Les modifications des propriétés mécaniques observées au cours des tests de traction d'échantillons vieillis (augmentation de la contrainte à la rupture et du module d'Young et diminution de l'allongement à la rupture) peuvent s'expliquer par la formation de réticulations chimiques entre les chaînes pendantes. Rappelons que l'allongement à la rupture qui diminue d'abord, se stabilise à 80%, allongement non négligeable qui évite au polymère d'atteindre la zone fragile.

Ainsi, les propriétés clé du polymère, qui sont modifiées au cours d'un vieillissement très représentatif d'un vieillissement en pile, atteignent des valeurs limites : allongement à la rupture final de 80%, hydrophilie finale de 7%. Ces valeurs, conférées probablement par des acides sulfoniques résiduels car non-accessibles, représentent des valeurs acceptables pour un fonctionnement en pile et ne sont donc pas des valeurs qui pourraient correspondre à un critère de fin de vie. Cependant, le vieillissement dont il est question ici est un vieillissement *ex-situ* du Nafion® exposé à 2 facteurs de dégradation seulement. Qu'en est-il pour des membranes Nafion® qui vieillissent en pile dans des conditions de température et d'humidité relative proches du vieillissement *ex-situ* mais d'où sont exclus cependant le cyclage gonflement-dégonflement, la marche-arrêt…? D'ores et déjà, nous pouvons fournir un élément de réponse qui tient compte de la stabilisation des propriétés de la membrane au-delà de 500 jours de vieillissement permettant une conductivité acceptable sans fragilisation du Nafion® alors que le critère de fin de vie d'une pile, essentiellement électrique, est d'un

millier d'heures : le vieillissement *ex-situ* du Nafion® en température et humidité n'est pas à lui seul représentatif d'un vieillissement de la membrane en pile. Il a cependant le mérite de fournir un mécanisme réactionnel qui permet de comprendre l'influence de deux des paramètres importants du vieillissement et jusque-là jamais étudiés.

7. Stabilité du Nafion® 212-CS et catalyse de la réaction de condensation

Les résultats obtenus après analyse des échantillons de Nafion® 112 et 212-CS vieillis, à différents temps de vieillissement, en enceinte climatique (à 80°C, 80%RH), montrent que les propriétés et la structure chimique de ces échantillons évoluent dans les deux cas de la même façon avec, toutefois, des cinétiques différentes. Après exposition en humidité et en température, les acides sulfoniques se condensent en anhydrides sulfoniques dans le Nafion® 112 et le Nafion® 212-CS. Les propriétés se stabilisent au même palier au bout de 80 jours pour le Nafion® 112 et de 280 jours pour le Nafion® 212-CS : l'évolution du Nafion® 112 est donc environ trois fois plus rapide que celle du Nafion® 212-CS. Il nous reste donc à expliquer cette différence de cinétique sachant que pour ces deux polymères (même structure chimique, masse molaire et masse équivalente identiques), la principale différence est leur mise en œuvre (le Nafion® 112 est extrudé/laminé alors que le Nafion® 212-CS est coulé/évaporé). On la soupçonne d'être à l'origine d'une différence de stabilité en faveur du 212-CS. En effet, lors de sa mise en œuvre, le polymère incorpore des impuretés, en particulier des cations métalliques lors du contact avec des pièces métalliques comme lors de l'extrusion. Ces cations métalliques sont susceptibles de jouer un rôle de catalyseurs. L'utilisation de différentes méthodes de mise en œuvre entraîne des taux d'impuretés variables dans les matériaux. Ainsi, on peut être sûr que le Nafion® 212-CS coulé sur un film polymère contient moins de cations métalliques que le Nafion® 112. Or, il a été démontré par ailleurs que les cations métalliques contenus dans le Nafion®, en particulier Cu^{2+}, sont susceptibles de catalyser la réaction de condensation[89] des acides sulfoniques qui forme les anhydrides sulfoniques.

La présence d'ions métalliques, en proportions variables, semble donc être une hypothèse sérieuse qu'il reste à vérifier.

Afin de conforter cette hypothèse, des échantillons de Nafion® 212-CS non vieillis ont été immergés 15 minutes dans des solutions de sulfate de cuivre, à différentes concentrations (0,2 $mol.L^{-1}$; 4 $10^{-2}mol.L^{-1}$; 2 $10^{-2}mol.L^{-1}$; 2,1 $10^{-3}mol.L^{-1}$; 4,2 $10^{-4}mol.L^{-1}$; 1,4 $10^{-4}mol.L^{-1}$). Une fois neutralisés, les échantillons ont été vieillis en enceinte climatique (80°C, 80%RH) pendant 20 jours (Figure IV- 18).

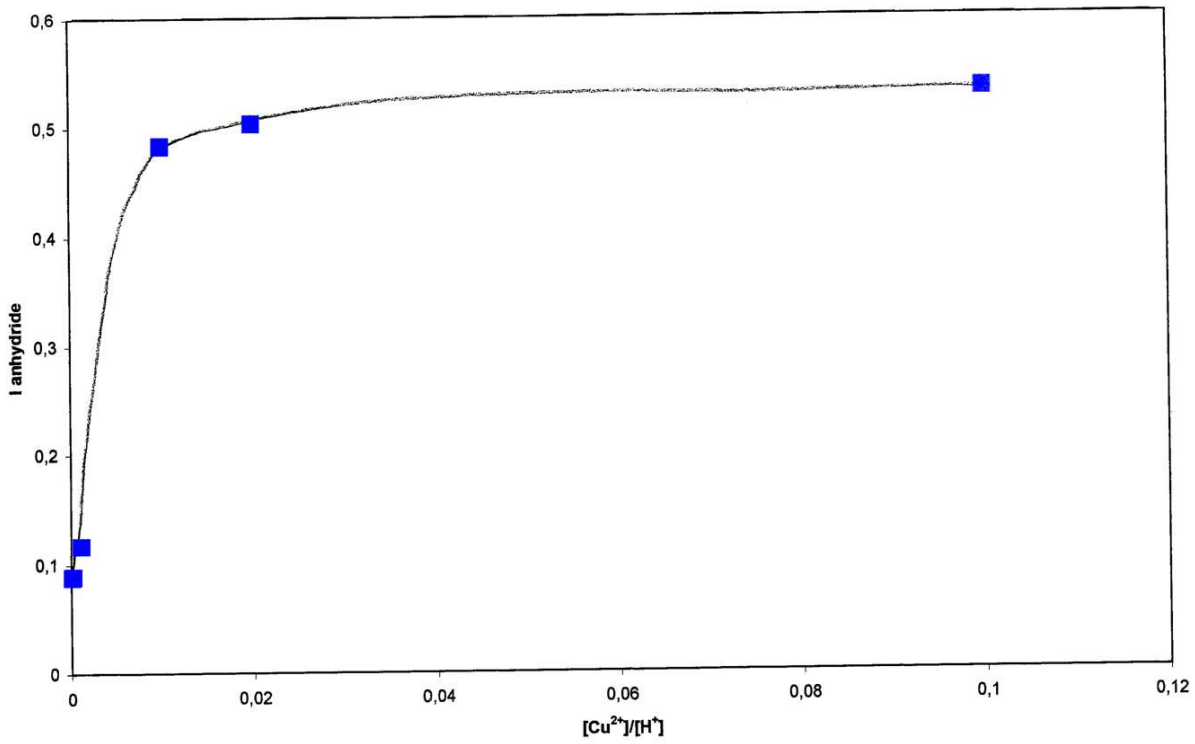


Figure IV- 18 Intensité du pic de l'anhydride en fonction de la teneur en cuivre de la membrane de Nafion® 212-CS vieilli 20 jours à 80°C, 80%RH

Après 20 jours de vieillissement et quelle que soit la concentration de la solution de sulfate de cuivre, le pic de l'anhydride apparaît dans tous les échantillons. Etant donné que les échantillons sont de même épaisseur, la comparaison de la hauteur du pic est autorisée à condition que la différence de hauteur soit significative (rappelons que les données obtenues en IR ne sont pas quantitatives en l'absence d'une référence interne). Ainsi, au même temps de vieillissement, l'intensité du pic de l'anhydride est d'autant plus grande qu'il y a d'ions Cu^{2+} dans le Nafion. Ce résultat nous paraît suffisamment concluant même si nous n'avons pas dosé les cations *in-situ* dans le polymère.

Ce résultat nous permet alors d'étendre la comparaison au Nafion® 112, supposé plus riche en cations métalliques que le Nafion® 212-CS. Ainsi s'explique la différence de cinétique de vieillissement observée entre le Nafion® 112 et de Nafion® 212-CS. Le dosage de ces cations métalliques par résonnance paramagnétique électronique serait un outil plus rigoureux.

V. RESULTATS EXPERIMENTAUX : Influence de l'humidité relative sur le vieillissement du Nafion® 112 et 212-CS

Pour faire cette étude, le programme expérimental que nous proposons tient compte des conditions dans laquelle se trouve la membrane Nafion® dans la pile à combustible en utilisation et notamment du gradient d'humidité relative à laquelle elle est exposée. Rappelons en effet que les gaz qui arrivent aux électrodes peuvent être humidifiés ou non et que de l'eau est formée à la cathode (réaction inverse de l'électrolyse). Ainsi, si l'hydrogène à l'anode est sec, il y règne à proximité une humidité relative voisine de 0% alors qu'à la cathode, l'humidité relative est généralement voisine de 95%.

L'objectif de cette étude est donc de déterminer l'influence de l'humidité relative sur le vieillissement hygrothermique du Nafion® en exposant la membrane aux humidités extrêmes (0% dans une étuve et 95% dans une enceinte climatique) mais aussi à 80% RH dans une enceinte climatique.

On vérifiera que la formation d'anhydrides sulfoniques par condensation d'acides sulfoniques évoquée précédemment a lieu même en présence d'un taux d'humidité proche de la saturation. Si ce résultat à priori paradoxal se confirme, le mécanisme de condensation des acides sulfoniques devra être plus nuancé et plus explicite pour démontrer la cohérence des résultats.

La démarche pour réaliser cette étude reste valable ici: faire la relation structure-propriétés. Les résultats de caractérisation du Nafion® 212-CS sont présentés ici alors que ceux du Nafion® 112 sont rapportés en annexe.

1. Propriétés mécaniques

A partir des essais mécaniques effectués à 23°C, 50%RH, les courbes de traction du Nafion® 212-CS sont obtenues à différents temps d'exposition. La courbe de traction du polymère vierge sert de référence.

Les courbes de traction du Nafion® 212-CS exposé en température à 80°C en étuve (0%RH) et en enceinte climatique (80 et 95%RH) sont respectivement présentées Figure V- 1, Figure IV- 2 et Figure V- 2.

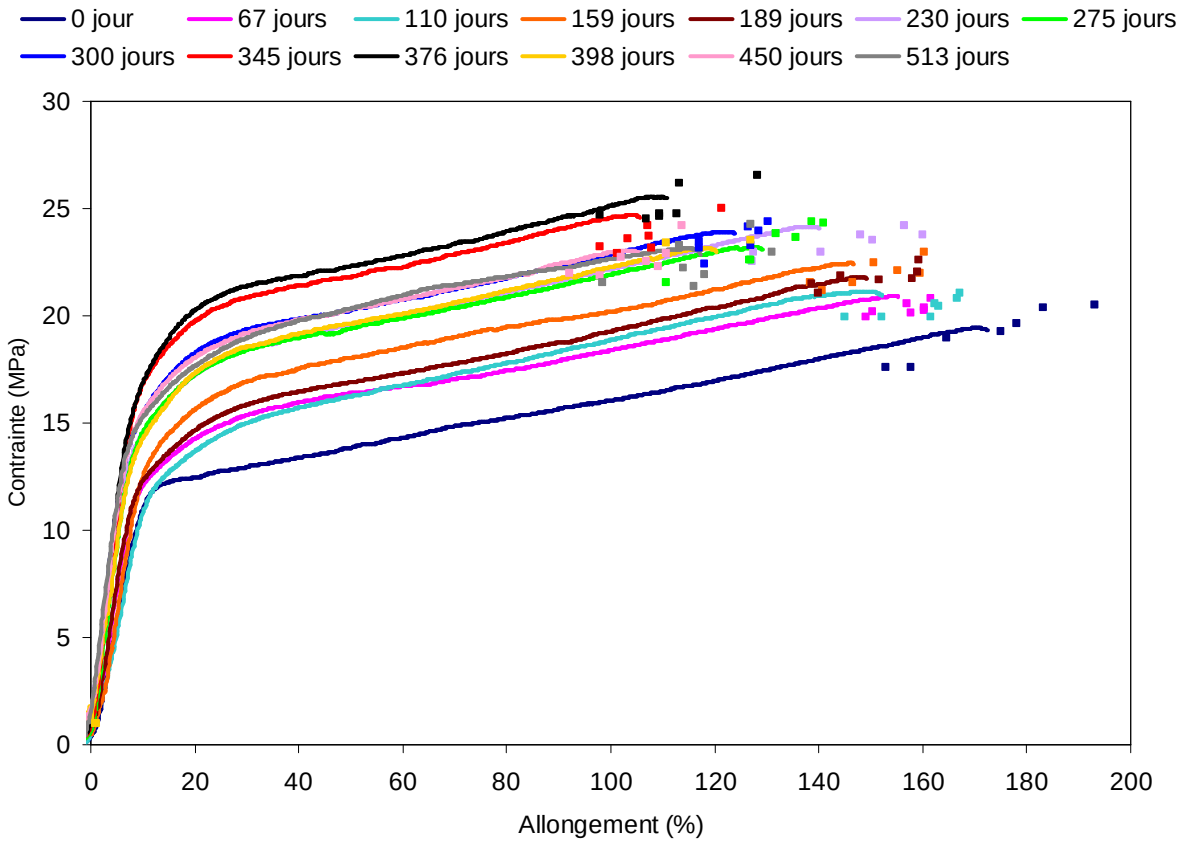


Figure V- 1 Evolution des propriétés mécaniques lorsque le Nafion® 212-CS est exposé à 80°C, 0%RH

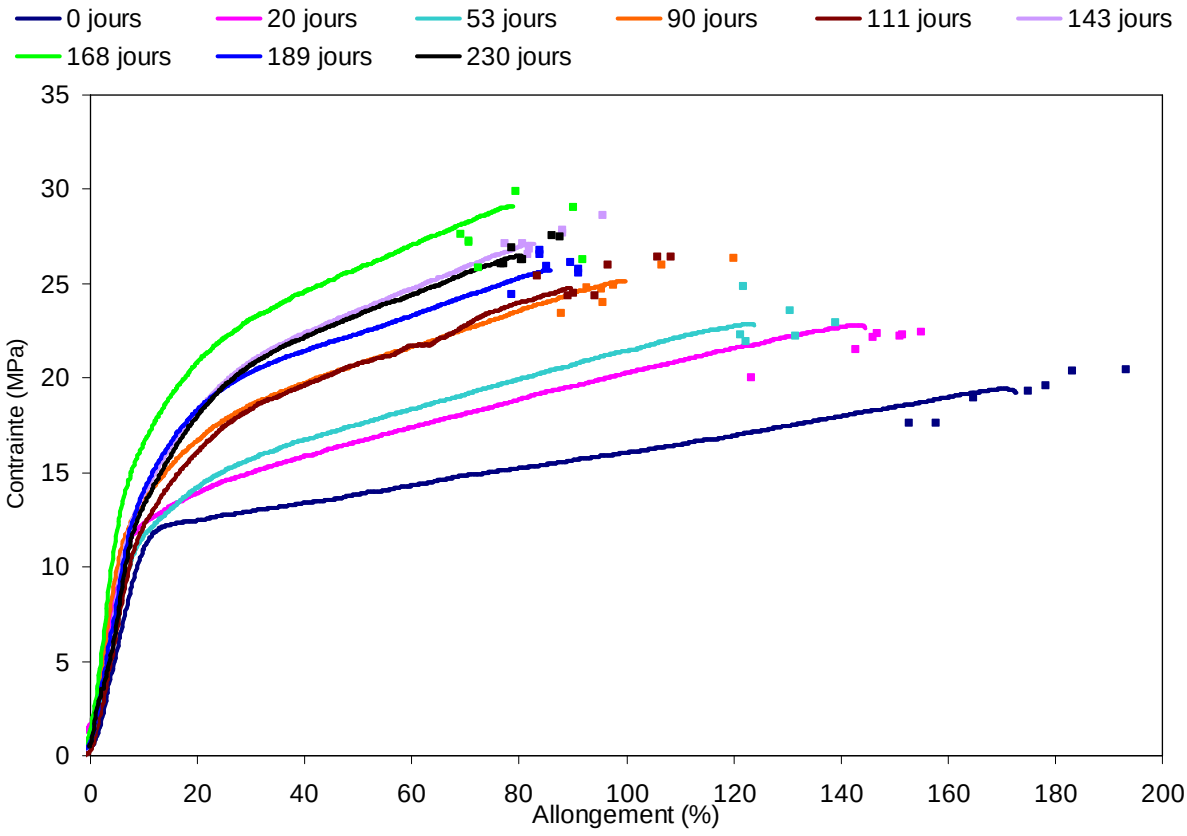


Figure V- 2 Evolution des propriétés mécaniques lorsque le Nafion® 212-CS est exposé à 80°C, 95%RH

Les observations faites à 80°C, 80%RH sont renouvelées ici à 0%RH et à 95%RH : diminution de l'allongement à la rupture et augmentation simultanée de la contrainte à la rupture et du module d'Young. L'allongement à la rupture (ε_r) reste de nouveau le critère de vieillissement et les vitesses de vieillissement sont mesurées à partir des courbes $\varepsilon_r = f(t)$ (Figure V- 3, avec t le temps de vieillissement).

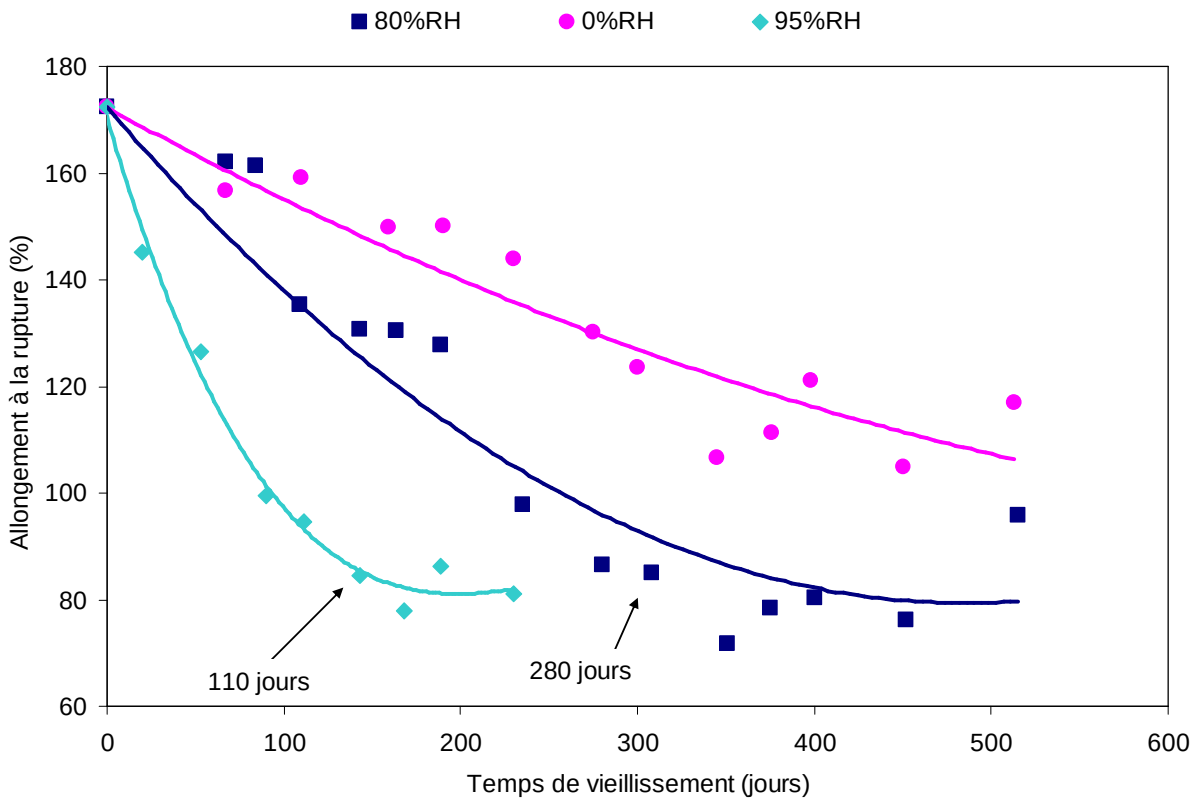


Figure V- 3 Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps lorsque le Nafion® 212-CS est exposé à 80°C, à différentes humidités relatives (les flèches indiquent la stabilisation de l'allongement à la rupture)

Tableau V- 1 Vitesse de diminution de l'allongement à la rupture (ε_r) en fonction de l'humidité à laquelle est exposé le Nafion® 212-CS

Humidité d'exposition (%RH)	Vitesse de diminution de ε_r (%/jour)	Temps pour atteindre le palier (jours)
0	-0,16	> 500
80	-0,32	280
95	-0,77	110

On observe que la perte d'allongement à la rupture est fonction de l'humidité relative à laquelle est exposé l'échantillon de Nafion® : elle est d'autant plus grande que l'humidité d'exposition est importante (Tableau V- 1). Tout comme dans le cas du Nafion® 212-CS

vieillis à 80°C, en enceinte climatique (80%RH), on peut observer la présence d'un palier à 80% d'allongement qui est atteint à différents temps de vieillissement (au bout de 110 jours à 95%RH, 280 jours à 80%RH et au-delà de 500 jours à 0%RH) : l'humidité accélère le vieillissement. Dans tous les cas, à 80% d'allongement final, le polymère ne se situe pas mécaniquement dans une zone fragile. Il conserve des propriétés mécaniques acceptables avec un module d'Young élevé (Annexe 5). L'augmentation du module d'Young est compatible avec le mécanisme proposé de formation d'anhydride S-O-S par réticulation des chaînes pendantes. Le mécanisme de condensation des acides sulfoniques est donc favorisé en présence d'humidité relative croissante, ce qu'il nous reste à expliquer.

2. Hydrophilie

Les isothermes de sorption sont obtenues, à différents temps de vieillissement, à partir des mesures de sorption effectuées par DVS à 50°C, entre les activités de l'eau 0 et 0,9. L'isotherme de sorption du Nafion® 212-CS non vieilli sert de référence.

2.1. Evolution de la sorption du Nafion® 212-CS à 80°C en étuve (0%RH) et en enceinte climatique (80%RH et 95%RH)

Les isothermes de sorption du Nafion® 212-CS exposé à 80°C en étuve (0%RH) et en enceinte climatique (80% et 95%RH) sont montrées respectivement Figure V- 4, Figure IV- 5 et Figure V- 5 (Voir Annexe 7 pour le Nafion® 112 exposé à 80°C à 0%RH). La prise de masse d'eau est exprimée en pourcentage massique (masse d'eau sorbée rapportée à la masse de polymère).

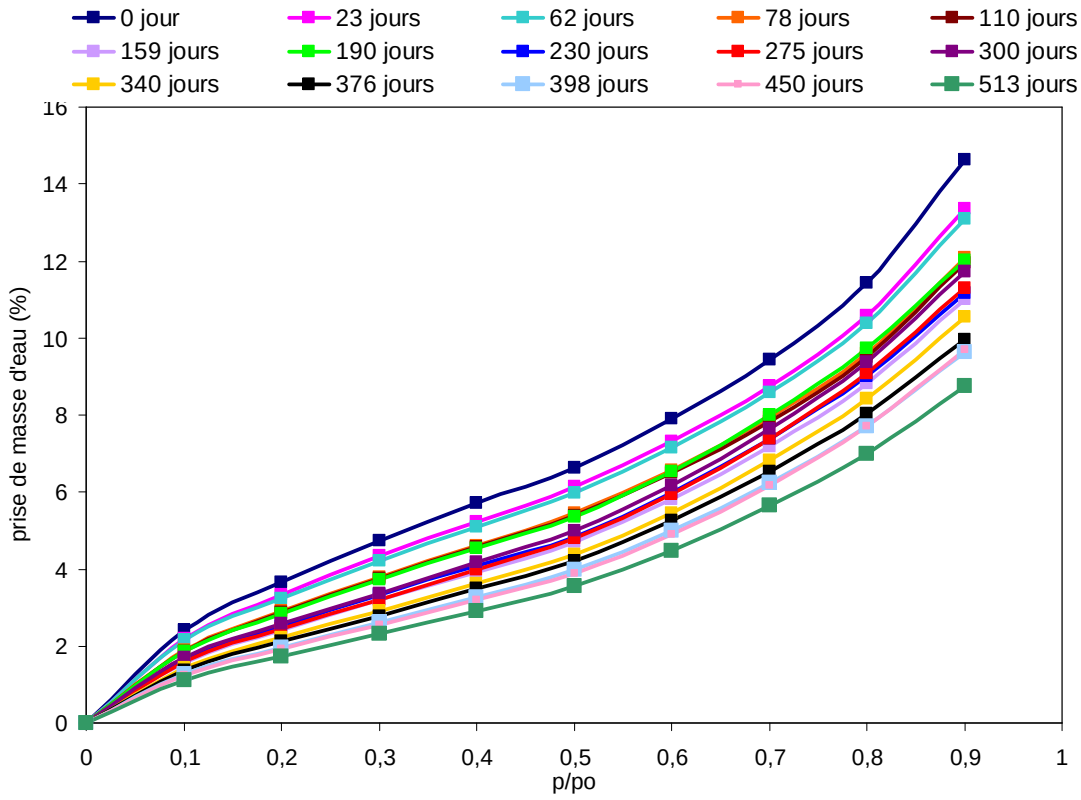


Figure V- 4 Evolution de la prise de masse d'eau lorsque le Nafion® 212-CS est exposé à 80°C en étuve (0%RH)

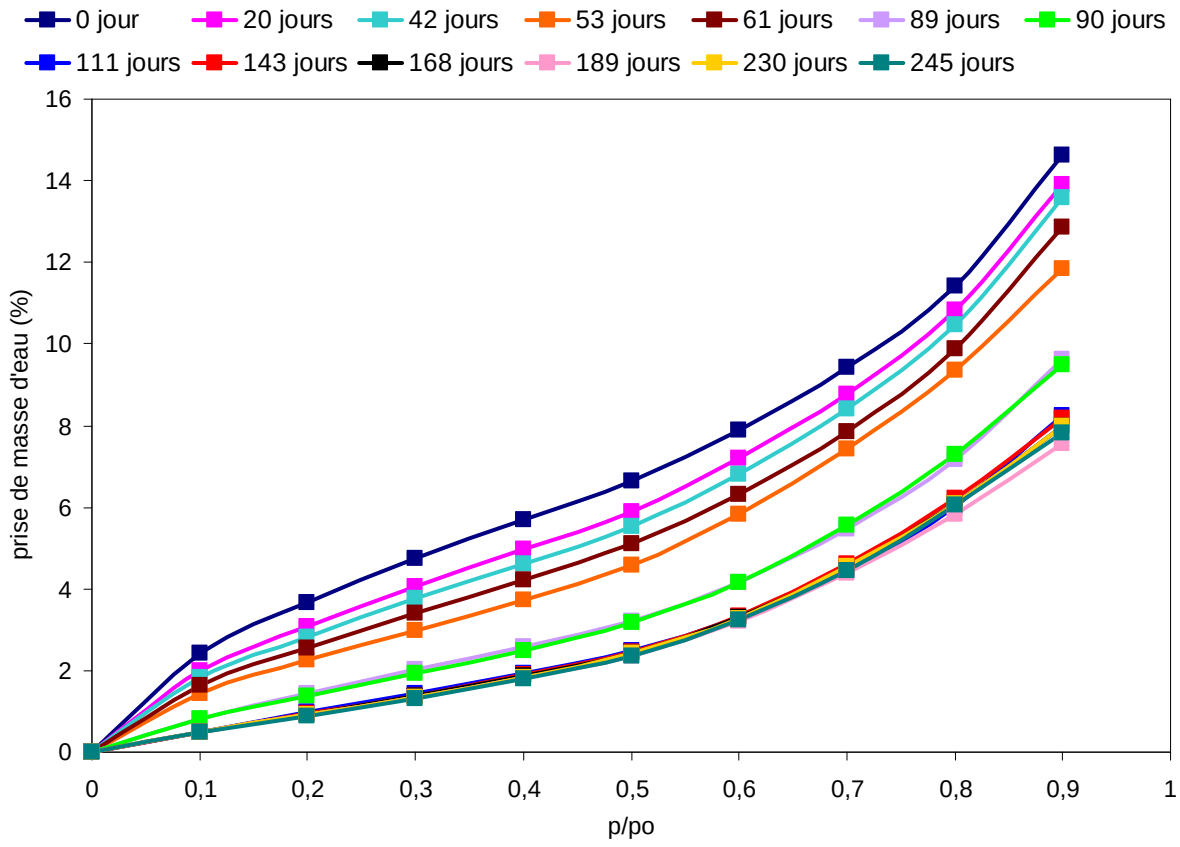


Figure V- 5 Evolution de la prise de masse d'eau lorsque le Nafion® 212-CS est exposé à 80°C, 95%RH

Quelle que soit l'humidité à laquelle sont exposés les échantillons de Nafion® 212-CS, on observe :

- Une diminution de la prise de masse d'eau à l'équilibre jusqu'à un palier voisin de 7,5% à l'activité 0,9 (au bout de 280 jours à 80%RH, 110 jours à 95%RH et au-delà de 500 jours à 0%RH : Annexe 6)
- Une disparition de la contribution de Langmuir (Annexe 6)

2.2. Influence du facteur d'exposition humidité

On remarque cependant que les modifications des isothermes de sorption s'effectuent d'autant plus rapidement que l'humidité d'exposition est croissante (Tableau V- 2).

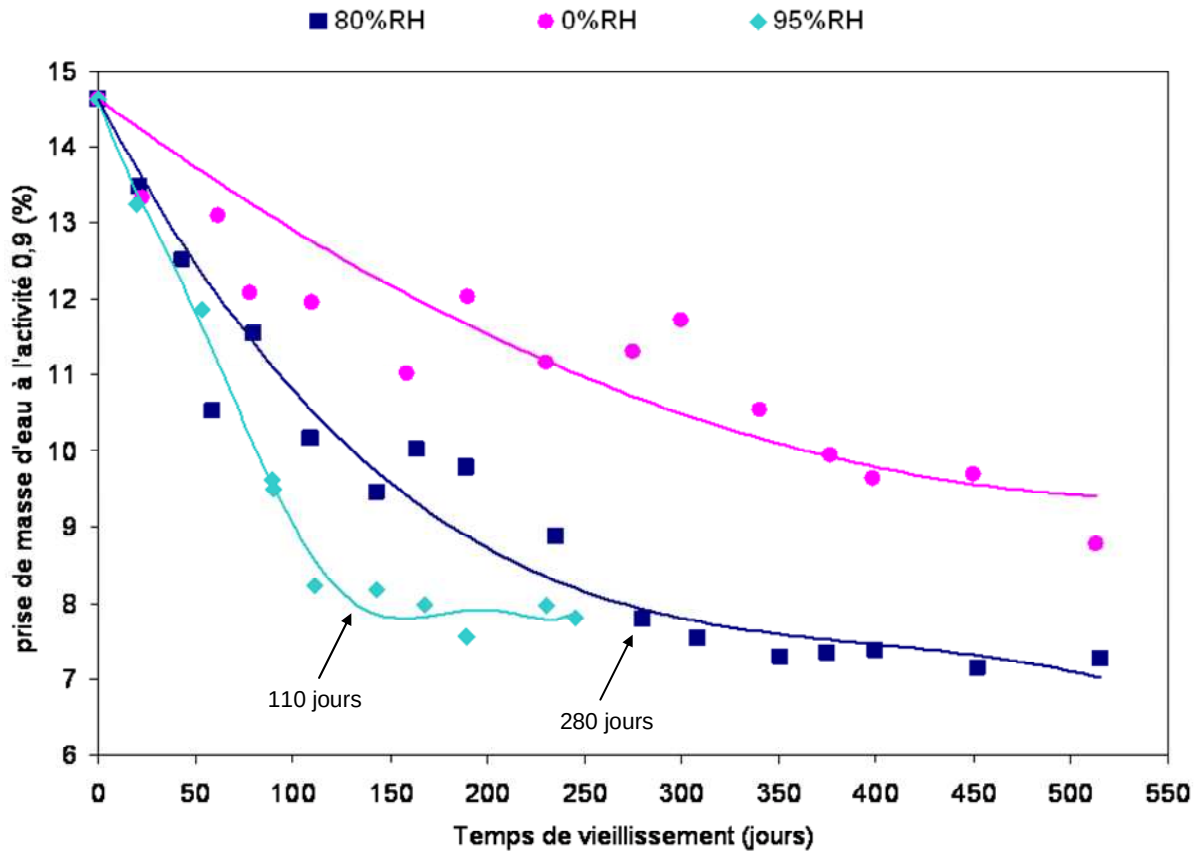


Figure V- 6 Evolution de la prise de masse d'eau en fonction de l'humidité relative (les flèches indiquent la stabilisation de la prise de masse d'eau)

Tableau V- 2 Prise de masse d'eau à l'équilibre pour une activité de l'eau de 0,9 après stabilisation (au palier), vitesse de cette prise de masse et temps de vieillissement nécessaire pour atteindre ce palier en fonction de l'humidité d'exposition d'échantillons de Nafion® 212-CS vieillis à 80°C

Humidité d'exposition	Etuve 0%RH	Enceinte climatique 80%RH	Enceinte climatique 95%RH
Prise de masse d'eau au palier (%)	9,9	7,8	8,2
Vitesse de diminution de la prise de masse d'eau (%/jour)	0,01	0,03	0,06
Temps de vieillissement pour atteindre le palier (jours)	> 500	280	110
Volume de Langmuir au palier	/	0	0

Les mêmes modifications ont lieu pour les trois types de vieillissement hygrothermique. On note d'une part que l'humidité accélère la perte d'hydrophilie et d'autre part que l'hydrophilie des échantillons vieillis à 80°C, 0%RH ne s'est toujours pas stabilisée au bout de 500 jours.

3. Diffusion

La cinétique de transport de l'eau dans le polymère est caractérisée par le coefficient apparent de diffusion (D_{app}). Par DVS, la mesure de ce coefficient est une mesure dynamique, hors équilibre. Pour les polymères d'hydrophilie faible ou moyenne, les effets de la concentration en eau sur la diffusivité sont négligeables. Dans ce cas, la mesure du coefficient D_{app} rend compte uniquement de la diffusion de l'eau. Dans le cas du Nafion®, polymère très hydrophile, le comportement diffusif est largement gouverné par les effets de plastification et de gonflement et donc, le coefficient de diffusion est fortement dépendant de la concentration en eau. Même dans un domaine d'activités pour lesquelles le gonflement est limité (0,4-0,5), la mesure de D_{app} est altérée par les effets du gonflement, variables au cours du vieillissement : la DVS ne nous paraît pas appropriée à la comparaison des échantillons de Nafion® (vieillis et non vieilli).

Nous avons fait appel à la résonance magnétique nucléaire pour la détermination du coefficient d'auto-diffusion (D_s) de l'eau qui caractérise la mobilité de la molécule d'eau à une température et une concentration d'eau données. Dans ce cas, la mesure est effectuée à l'équilibre. Ces mesures ont été effectuées au CEA de Grenoble par Armel Guillermo.
Dans une première étape, le coefficient d'auto-diffusion de l'eau a été mesuré pour des échantillons de Nafion® vierge 212-CS à différentes concentrations d'eau à l'équilibre (Figure V- 7). On observe que Ds est proportionnel à la concentration d'eau.

Dans une seconde étape, le coefficient d'auto-diffusion a été mesuré en immersion pour des échantillons de Nafion® 212-CS vieillis (Tableau V- 3, Figure V- 7).

Tableau V- 3 Evolution de D_s en fonction du vieillisssement

Vieillissement	Nafion® 212-CS vierge	à 80°C, 80%RH	à 80°C, 80%RH	à 80°C, 0%RH
Temps de vieillissement (jours)	0	246	246	244
Prise de masse d'eau (%)	23,8 ±0,5	14,1 ±0,9	15 ±0,5	19,2 ±1,2
D_s (cm²/s)	6,35 ±0,19 10^{-6}	3,9 10^{-6}	4,3 ±0,2 10^{-6}	4,8 ±0,2 10^{-6}

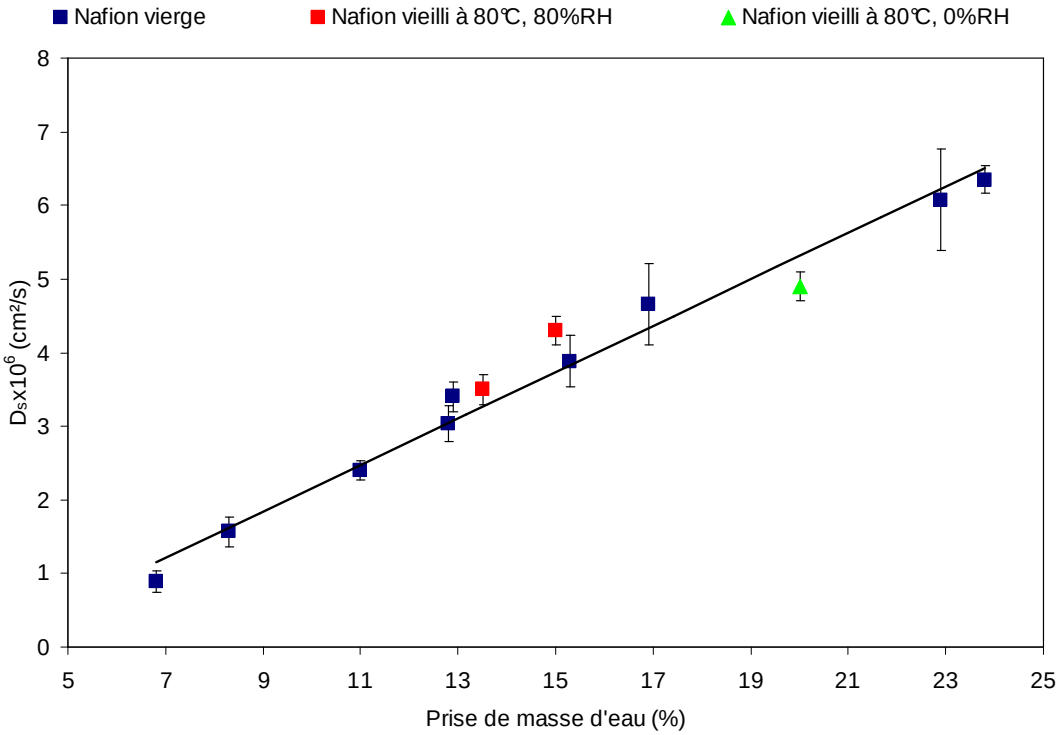


Figure V- 7 Evolution du coefficient d'auto-diffusion Ds de l'eau en fonction de la prise de masse d'eau à l'équilibre d'échantillons vierges et vieillis

Pour un échantillon de Nafion® 212-CS vieilli (dont l'hydrophilie est plus faible que celle d'un Nafion® vierge), on observe que le coefficient est proche de celui d'un échantillon vierge équilibré à la même concentration d'eau. Il semble donc que la diminution du coefficient de diffusion au cours du vieillissement soit principalement dépendante de la variation du gonflement d'équilibre induit par la diminution de l'hydrophilie des échantillons vieillis.

Remarque : Seuls quelques échantillons vieillis ont pu être analysés par RMN pour la détermination de Ds, ces mesures ayant été réalisées par le CEA de Grenoble.

Conclusion : Nous avons considéré que la mesure de la diffusivité par DVS, à partir des isothermes de sorption, n'est pas valable compte tenu de l'écart aux lois de Fick en raison de la plastification et du gonflement qui modifient les propriétés du Nafion®.
Lorsque cette mesure est faite par RMN, pour laquelle on mesure le coefficient d'auto-diffusion de l'eau, on observe que la diffusivité d'un échantillon diminue avec le vieillissement. Cependant, elle est la même pour un échantillon vierge et un échantillon vieilli, contenant la même quantité d'eau. On en conclut que la diffusivité est fonction uniquement de la quantité d'eau dans le polymère. En effet, les interactions eau-polymère qui restent faibles dans le Nafion® vierge et dans le Nafion® vieilli (énergie d'activation de diffusion mesurée au CEA de Grenoble, de l'ordre de 23 kJ/mol) et la structure relative aux canaux d'eau qui n'est pas modifiée par le vieillissement (confirmation obtenue par Rayons X où le pic ionomère n'est pas déplacé) ne jouent donc aucun rôle sur la diffusivité.

4. Capacité d'échange ionique

L'évolution de la capacité d'échange ionique (CEI) du Nafion® 212-CS, en fonction du temps de vieillissement et de l'humidité relative d'exposition des échantillons, est présentée Figure V- 8 (voir Annexe 8 pour le Nafion® 112 exposé à 80°C, 0%RH).

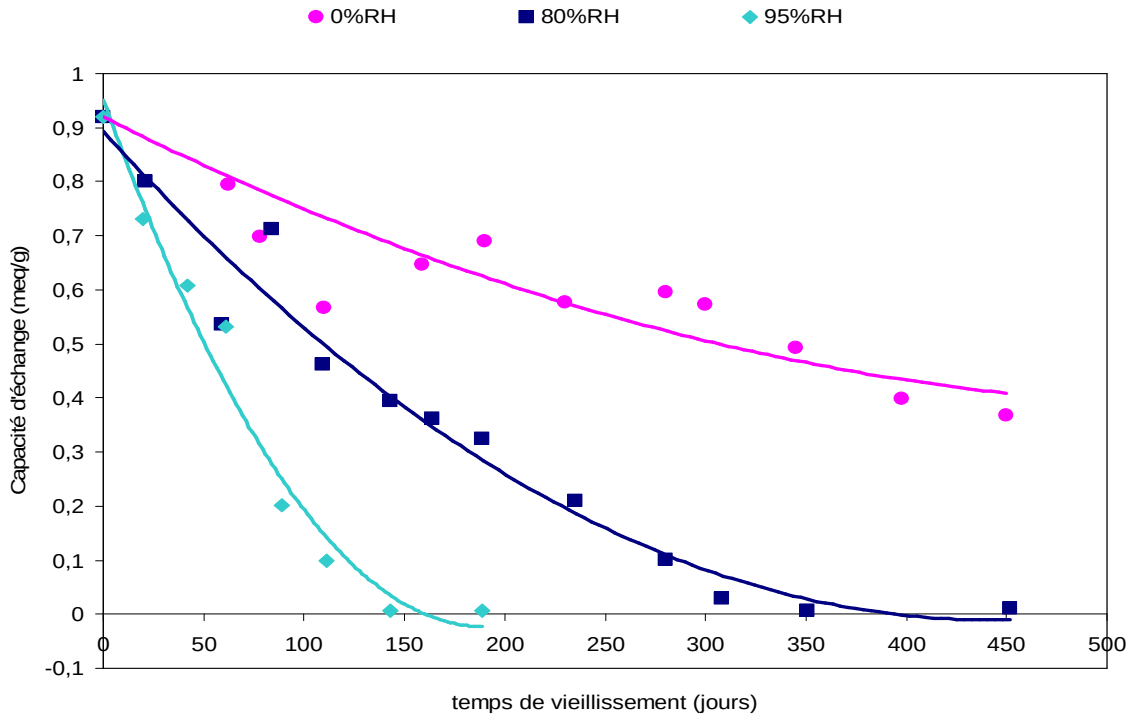


Figure V- 8 Mesure par dosage acido-basique de la capacité d'échange ionique du Nafion® 212-CS en fonction du temps de vieillissement effectué à 80°C et de l'humidité relative auxquelles sont exposés les échantillons

Avec le vieillissement, la capacité d'échange ionique diminue pour atteindre une valeur nulle. Cependant, la cinétique varie en fonction de l'humidité relative d'exposition de l'échantillon (diminution de 10^{-3} meq/g.jour, 3 10^{-3} meq/g.jour et 7 10^{-3} meq/g.jour pour le Nafion® 212-CS vieilli respectivement à 0%RH, 80%RH et 95%RH). Avec le vieillissement, les groupes sulfoniques disparaissent d'autant plus rapidement que l'humidité relative d'exposition est croissante.

5. Structure chimique du Nafion®

5.1. Spectroscopie IR

Les spectres infrarouge sont obtenus, à différents temps de vieillissement, à partir d'échantillons de Nafion® équilibrés 24h à 23°C, 50%RH. Le spectre du Nafion® 212-CS non vieilli sert de référence.

5.1.2. Evolution de la structure chimique du Nafion® 212-CS

Les spectres infrarouge obtenus pour le Nafion® 212-CS vieilli à 0%RH, 80%RH et 95%RH sont représentés respectivement Figure V- 9, Figure IV- 10 et Figure V- 10 (voir Annexe 9 pour le Nafion® 112 exposé à 80°C, 0%RH).

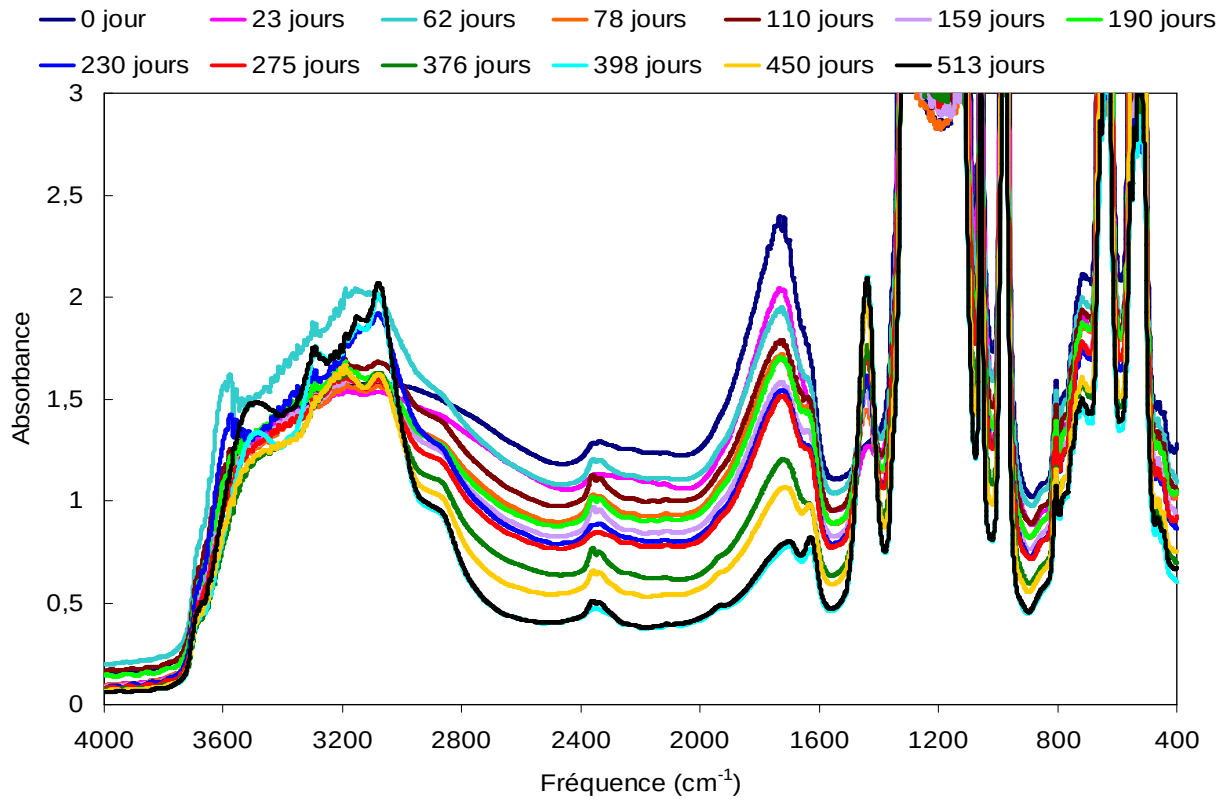


Figure V- 9 Evolution de la structure chimique du Nafion® 212-CS vieilli à 80°C, 0%RH

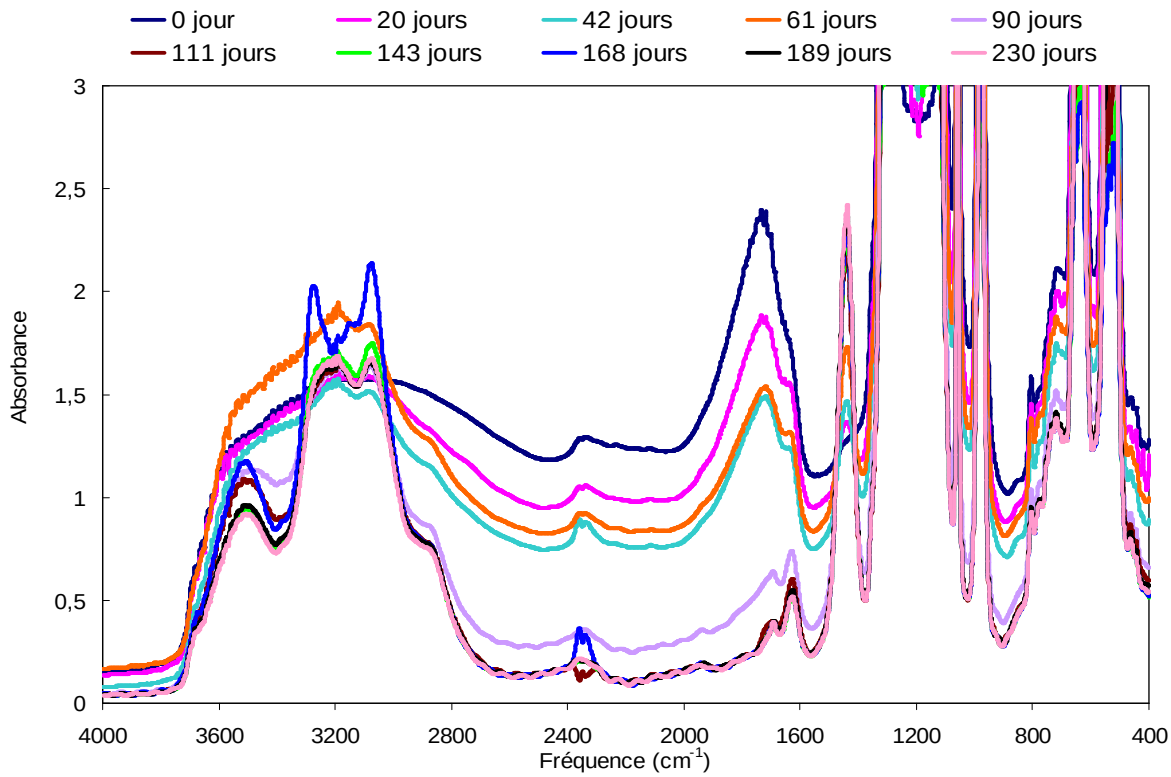


Figure V- 10 Evolution de la structure chimique du Nafion® 212-CS vieilli à 80°C, 95%RH

Dans les trois cas (vieillissement à 0%RH, 80%RH et 95%RH), le phénomène le plus remarquable est l'apparition de la bande d'absorption à 1440 cm^{-1}, attribuée aux anhydrides sulfoniques et dont l'intensité croît avec le vieillissement, et la diminution de l'intensité de la bande d'absorption des ions oxonium à 1710 cm^{-1}.

De plus, comme observé lors du vieillissement à 80°C, 80%RH, la bande d'absorption de l'eau à 1635 cm^{-1} diminue avec le vieillissement. Le polymère absorbe donc de moins en moins d'eau, résultats confirmés par les mesures de DVS.

Quelle que soit l'humidité d'exposition des échantillons, les chaînes pendantes du Nafion® se réticulent pour former des anhydrides sulfoniques.

5.2. Etude de la structure chimique du Nafion® par spectroscopie RMN

5.2.1. Comparaison de spectres RMN ^{19}F du Nafion® 212-CS vieilli à 80°C, 0%RH, 80%RH et 95%RH

Les spectres RMN du fluor ^{19}F obtenus pour le Nafion® 212-CS vieilli à 0%RH, 80%RH et 95%RH sont représentés respectivement Figure V- 11, Figure IV- 14 et Figure V-12 (voir Annexe 10 pour le Nafion® 112 exposé à 80°C, 0%RH).

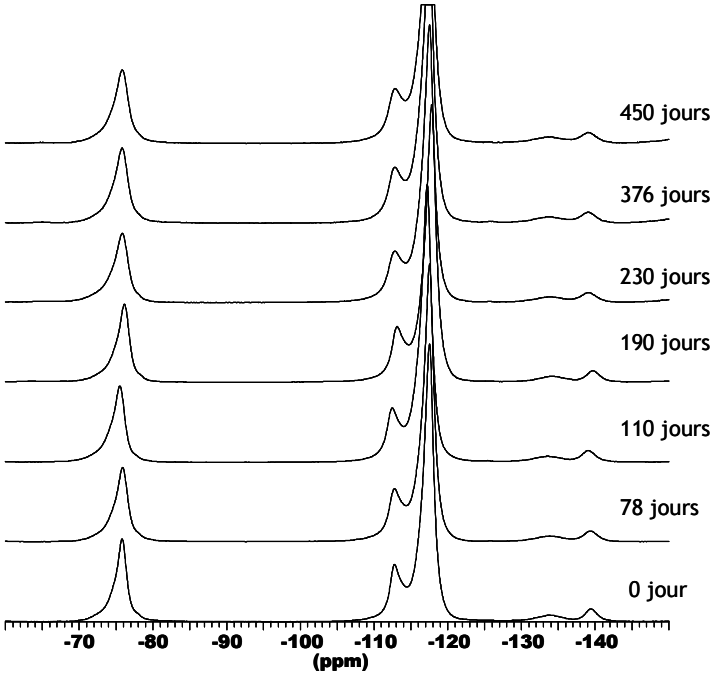


Figure V- 11 Evolution du spectre ^{19}F RMN de Nafion® 212-CS vieilli à 80°C, 0%RH

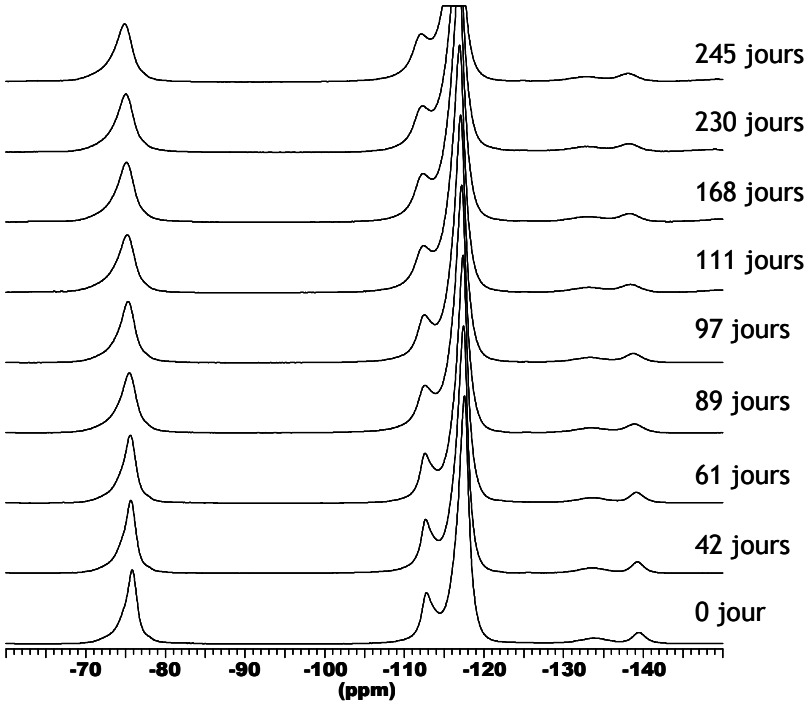


Figure V- 12 Evolution du spectre ^{19}F RMN de Nafion® 212-CS vieilli à 80°C, 95%RH

Comme dans le cas d'échantillons vieillis à 80°C, 80%RH, la structure du Nafion® n'est pas altérée mais les faibles changements de position ou de largeur des pics confortent un changement d'environnement du groupe fluorocarboné en position α du groupe sulfonique. D'autre part, l'élargissement des pics atteste de la perte de mobilité des chaînes pendantes.

5.2.2. Comparaison de spectres RMN ^{1}H du Nafion® 212-CS vieilli à 80°C, 0%RH, 80%RH et 95%RH

Les spectres RMN du proton ^{1}H obtenus pour le Nafion® 212-CS vieilli à 0%RH, 80%RH et 95%RH sont représentés respectivement Figure V- 13, Figure IV- 15 et Figure V- 14.

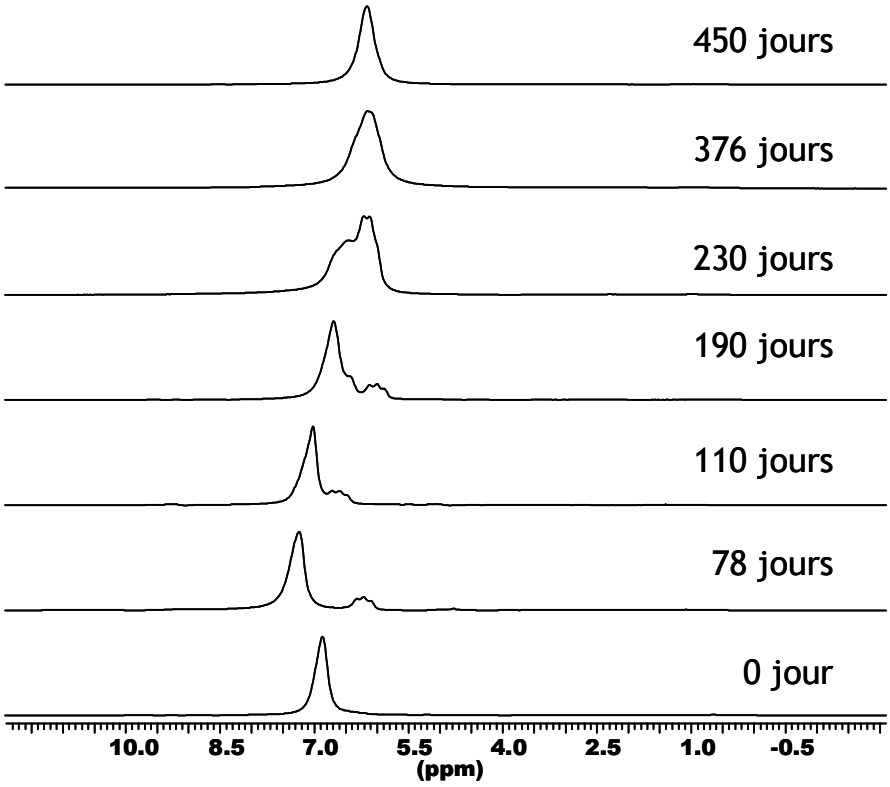


Figure V- 13 Evolution du spectre ^{1}H RMN de Nafion® 212-CS vieilli à 80°C, 0%RH

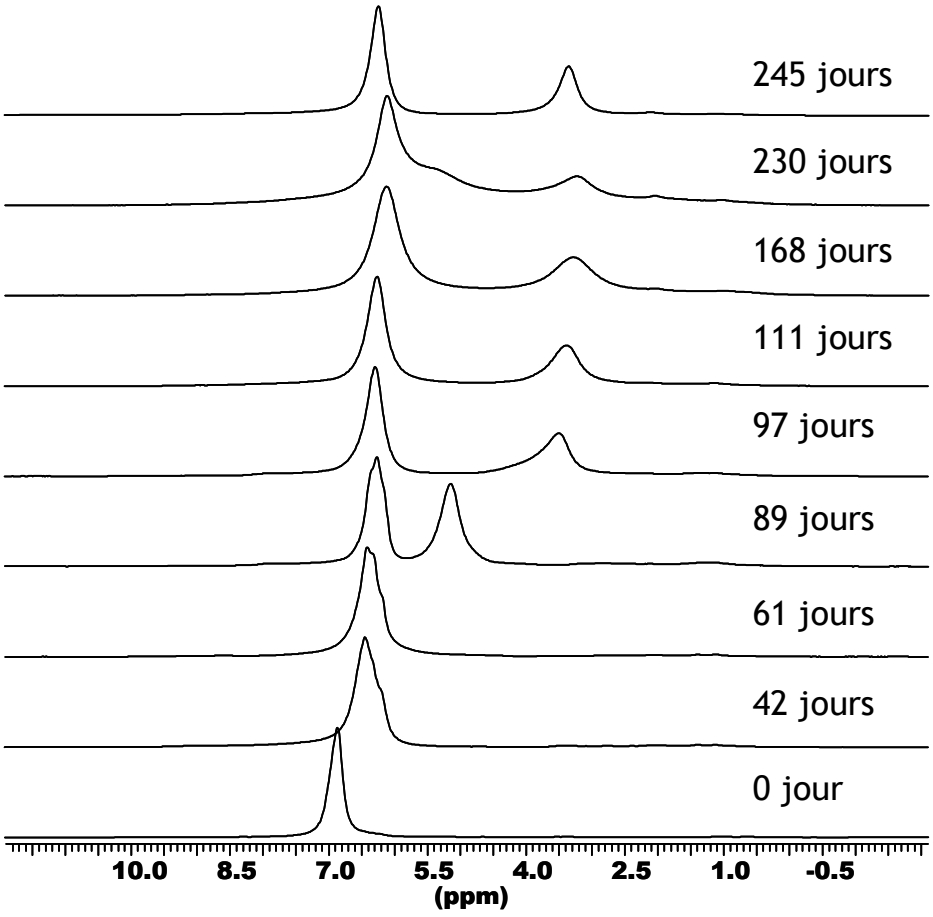


Figure V- 14 Evolution du spectre ^{1}H RMN de Nafion® 212-CS vieilli à 80°C, 95%RH

Pour les échantillons vieillis à 80°C, 95%RH, il apparaît, ici aussi, un second pic relatif à l'eau se trouvant à proximité des anhydrides sulfoniques. Ce nouveau pic survient à un temps de vieillissement très proche de celui de la stabilisation de l'hydrophilie, observée en DVS. Pour les échantillons vieillis à 80°C, 0%RH, dont l'hydrophilie n'est toujours pas stabilisée après 500 jours, ce second pic n'est pas encore apparu. On note, une fois encore, que l'humidité relative à laquelle sont exposés les échantillons influence la cinétique de réaction.

6. Discussion : Influence de l'humidité relative sur le mécanisme de vieillissement

Le mécanisme de vieillissement, à savoir la formation d'anhydrides sulfoniques par condensation, a été établi précédemment et vérifié quelle que soit l'humidité d'exposition des

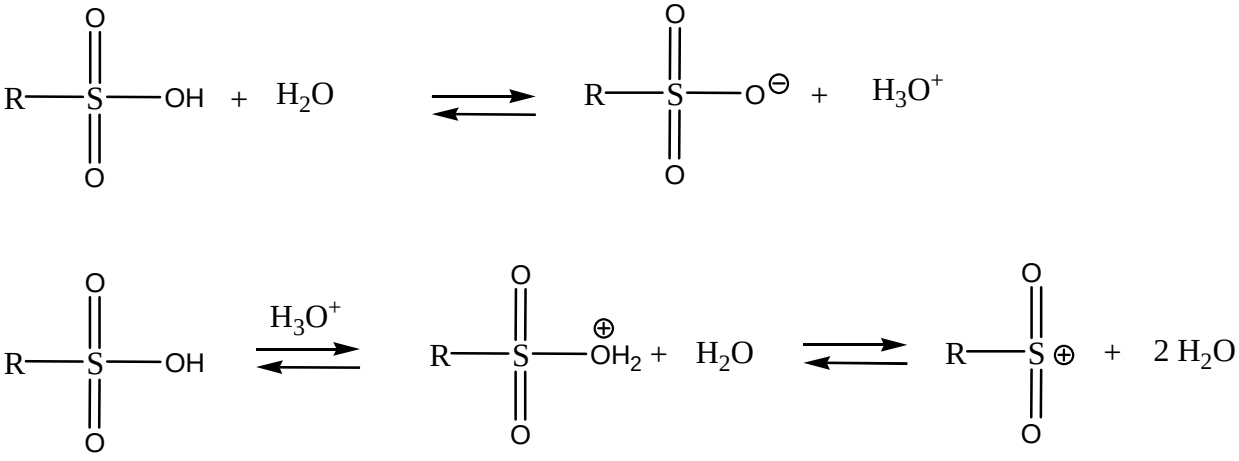
échantillons. Il nous reste cependant à expliquer l'influence de l'humidité relative sur la vitesse de réaction et, en particulier, expliquer que la cinétique de réaction de condensation est plus rapide lorsque l'humidité croît, ce qui, à première vue, semble paradoxal.
Ce fait peut être expliqué en proposant un mécanisme de condensation de type ionique et en invoquant un point de vue morphologique relatif à la position des acides sulfoniques.

6.1. Mécanisme de vieillissement ionique

Nous faisons appel à un mécanisme ionique pour expliquer la réaction de condensation, mais aussi à la cinétique chimique relative aux différentes étapes intermédiaires de ce mécanisme. Soulignons que cette démarche reste originale puisque la plupart des auteurs fait appel à des mécanismes de dégradation radicalaire du polymère Nafion® comme le groupe de Qiao[37] en présence de H_2O_2.

Ainsi, le mécanisme ionique est un mécanisme réactionnel de substitution nucléophile de type 1, impliquant la formation de l'intermédiaire RSO_2^+ qui, comme tous les cations, est stabilisé par les solvants protiques. Cette espèce est donc d'autant plus stable que l'humidité relative est croissante.

Le mécanisme de formation d'anhydride sulfonique comporte plusieurs étapes (Figure V-15) :



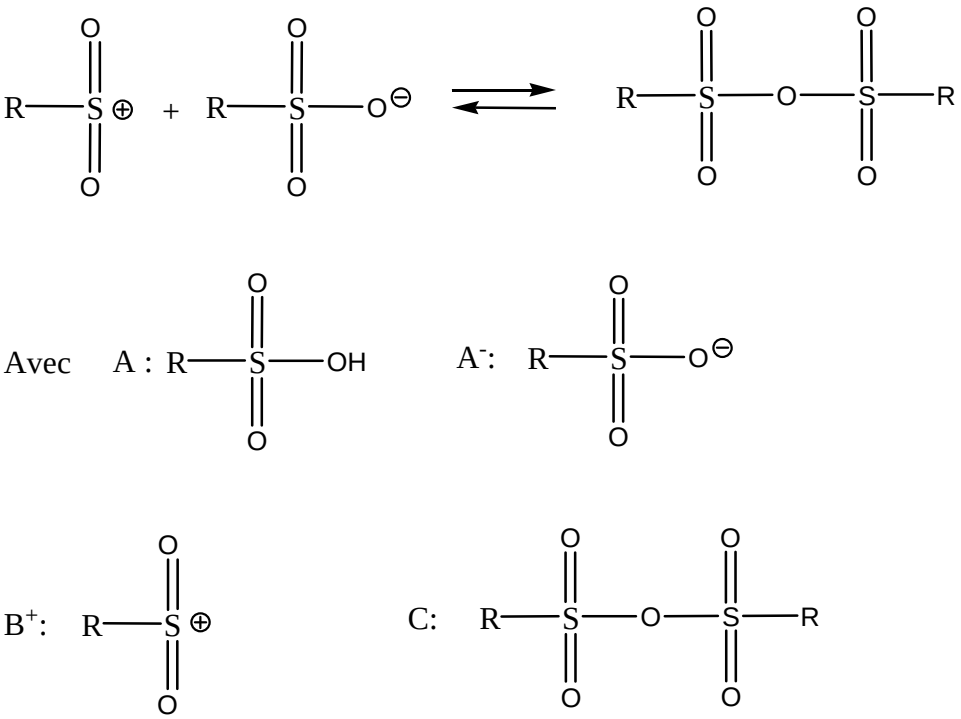


Figure V- 15 Réactions chimiques conduisant à la formation d'anhydride sulfonique (k_1, k_2, k_3 constantes de vitesses des différentes réactions)

Comme la formation d'anhydride consomme les réactifs A^- et B^+, on observe que tous les équilibres intermédiaires sont déplacés vers la formation d'anhydride : on peut donc considérer que les réactions inverses peuvent être négligées.

On fait appel aussi à la cinétique chimique et aux constantes de vitesse (k_1, k_2, k_3) associées aux différentes étapes du mécanisme.

$$A + H_2O \xrightleftharpoons{k_1} A^- + H_3O^+$$

$$A + H_3O^+ \xrightleftharpoons{k_2} B^+ + 2H_2O$$

$$A^- + B^+ \xrightleftharpoons{k_3} C$$

Les équations cinétiques peuvent être écrites comme suit :

$$\frac{d[A^-]}{dt} = k_1[A][H_2O] - k_3[A^-][B^+]$$

$$\frac{d[B^+]}{dt} = k_2[A][H_3O^+] - k_3[A^-][B^+]$$

$$\frac{d[H_3O^+]}{dt} = k_1[A][H_2O] - k_2[A][H_3O^+]$$

On peut également considérer que la concentration en ions est à l'état stationnaire :

$$\frac{d[A^-]}{dt} + \frac{d[B^+]}{dt} + \frac{d[H_3O^+]}{dt} = 0$$

$$2k_1[A][H_2O] - 2k_3[A^-][B^+] = 0$$

$$k_3[A^-][B^+] = k_1[A][H_2O]$$

$$\frac{dC}{dt} = k_3[A^-][B^+]$$
$$\frac{dC}{dt} = k_1[A][H_2O]$$

Ainsi, nous démontrons, avec la dernière équation, que la vitesse de formation d'anhydride sulfonique est proportionnelle à la concentration d'eau qui augmente avec l'humidité relative. Que devient cette vitesse de condensation lorsque l'échantillon est immergé dans l'eau à 80°C ?

Cas d'un échantillon immergé dans l'eau à 80°C : Afin de répondre à cette question, un échantillon de Nafion® 212-CS exposé à 80°C, 100%RH est observé en IR (Figure V- 16).

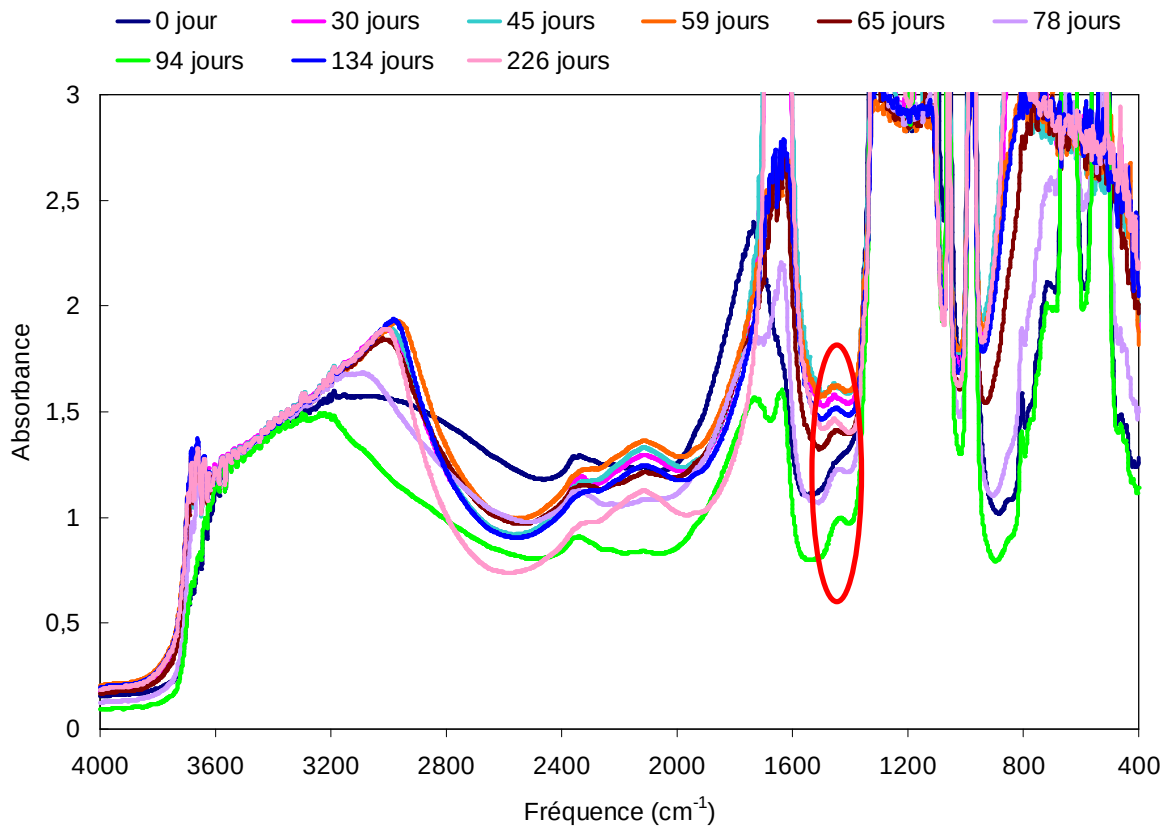


Figure V- 16 Evolution de la structure chimique du Nafion® 212-CS vieilli à 80°C, 100%RH

La bande d'absorbance IR de l'anhydride sulfonique apparaît beaucoup plus lentement qu'en présence de vapeur d'eau et son intensité reste faible au cours du temps. La bande d'absorption IR (1711 cm^{-1}), relative aux acides sulfoniques, est significative même si elle peut être masquée par celle de l'eau (expérience conduite sur des échantillons immergés, non équilibrés à 23°C, 50%RH). Son intensité, proche de celle d'un échantillon non vieilli, indique que la majorité des acides sulfoniques n'a pas été consommée par la réaction de condensation.

On en conclut que, dans l'eau, la réaction de formation d'anhydride n'est plus totale, c'est une réaction équilibrée : condensation-hydrolyse. La réaction de condensation est défavorisée en immersion alors qu'elle est favorisée en phase vapeur bien que la concentration d'eau dans le polymère soit plus grande en immersion qu'en phase vapeur et ceci en se référant au paradoxe de Schroeder.[90, 91] Dans ce cas, l'équation cinétique ($\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][H_2O]$) obtenue en considérant que les réactions inverses des étapes intermédiaires pouvaient être négligées, n'est plus vraie.

Pour expliquer la différence de comportement du Nafion®, en immersion et en phase vapeur, on peut tenir compte aussi des conséquences de l'absorption d'eau dans le polymère comme la plastification et le gonflement.

6.2. Plastification du Nafion®

L'eau, qui agit comme plastifiant, augmente la mobilité des chaînes pendantes. La probabilité de trouver des groupes sulfoniques voisins à une distance optimale est variable.

En immersion, le gonflement est tel que les groupes sulfoniques sont suffisamment éloignés pour défavoriser la formation d'anhydride.

En phase vapeur, cette probabilité augmente avec l'humidité relative. On peut retenir deux cas de figure : deux groupes sulfoniques participant à la condensation peuvent se trouver soit sur la même interface polymère-eau, soit sur des interfaces situées l'une en face de l'autre. Dans le premier cas, la réticulation S-O-S ne doit pas influencer significativement les propriétés de gonflement et les propriétés mécaniques. Seule l'hydrophilie diminue à cause de la perte des groupes ioniques. Par contre, si deux groupes sulfoniques sont l'un en face de l'autre, la réticulation doit avoir des conséquences beaucoup plus drastiques sur la diminution du gonflement.

D'après les mesures de capacité d'échange ionique qui diminue, on peut considérer que la majorité des acides sulfoniques a subi la réaction de condensation. Comme l'effet de la condensation sur les mesures de gonflement reste faible, on peut conclure que la réaction implique principalement des groupes ioniques adjacents, le long d'une même interface. Comment expliquer alors l'existence des deux contributions distinctes en RMN : oxonium (eau acide) à proximité des sulfonates et eau non acide se trouvant à proximité des anhydrides? Deux hypothèses morphologiques, non antithétiques, sont envisageables sans que les données expérimentales nous permettent, pour l'instant, de conclure. Soit on imagine que la réaction chimique se propage le long d'une même interface comme une « fermeture éclair » (propagation par zipping). Soit on se trouve dans le cas d'un vieillissement inhomogène de la membrane avec des zones contenant des agrégats ioniques hydratés et des zones contenant des anhydrides sulfoniques ce qui se traduirait en RMN par deux pics également. L'analyse par rayons X pourrait nous permettre de vérifier l'une ou l'autre de ces deux situations.

VI. REACTION INVERSE DE LA CONDENSATION : HYDROLYSE DE L'ANHYDRIDE

Au terme de cette étude, nous avons montré que le vieillissement du Nafion®, à 80°C en milieu humide, met en jeu un équilibre condensation-hydrolyse totalement déplacé vers la condensation des acides sulfoniques en milieu vapeur et déplacé vers l'hydrolyse de l'anhydride lorsque le Nafion® est en immersion : la réaction de formation d'anhydride peut donc être réversible dans certaines conditions. Le but de ce chapitre est donc d'établir les conditions qui favorisent l'hydrolyse. Il est bien connu que la réaction d'hydrolyse est catalysée par les acides et les bases. Deux voies ont été expérimentées : la première consiste à montrer que des échantillons préalablement vieillis en enceinte climatique peuvent être hydrolysés soit en immersion en présence ou non de catalyseurs (acide[89] ou base[89]), soit en phase vapeur (acide). Les investigations analytiques déjà décrites seront conduites sur ces échantillons.

Une autre voie consiste à faire vieillir un échantillon vierge à 80°C en vapeur saturante acide dans un autoclave (pas réalisable dans l'enceinte climatique). Cependant, cette expérimentation, qui n'a pu être menée que sur un échantillon de faibles dimensions, a limité les investigations analytiques à la spectroscopie infrarouge.

1. Hydrolyse du Nafion® vieilli, en présence d'eau liquide à 80°C

Pour tester la réversibilité de la réaction de condensation des acides sulfoniques dans un Nafion® vieilli (avec présence de l'anhydride sulfonique), on immerge dans l'eau à 80°C un échantillon de Nafion® 112 vieilli 393 jours en enceinte climatique à 80°C, 80%RH. L'évolution de la structure chimique de cet échantillon, au cours du temps, est suivie par spectroscopie infrarouge (Figure VI- 1).

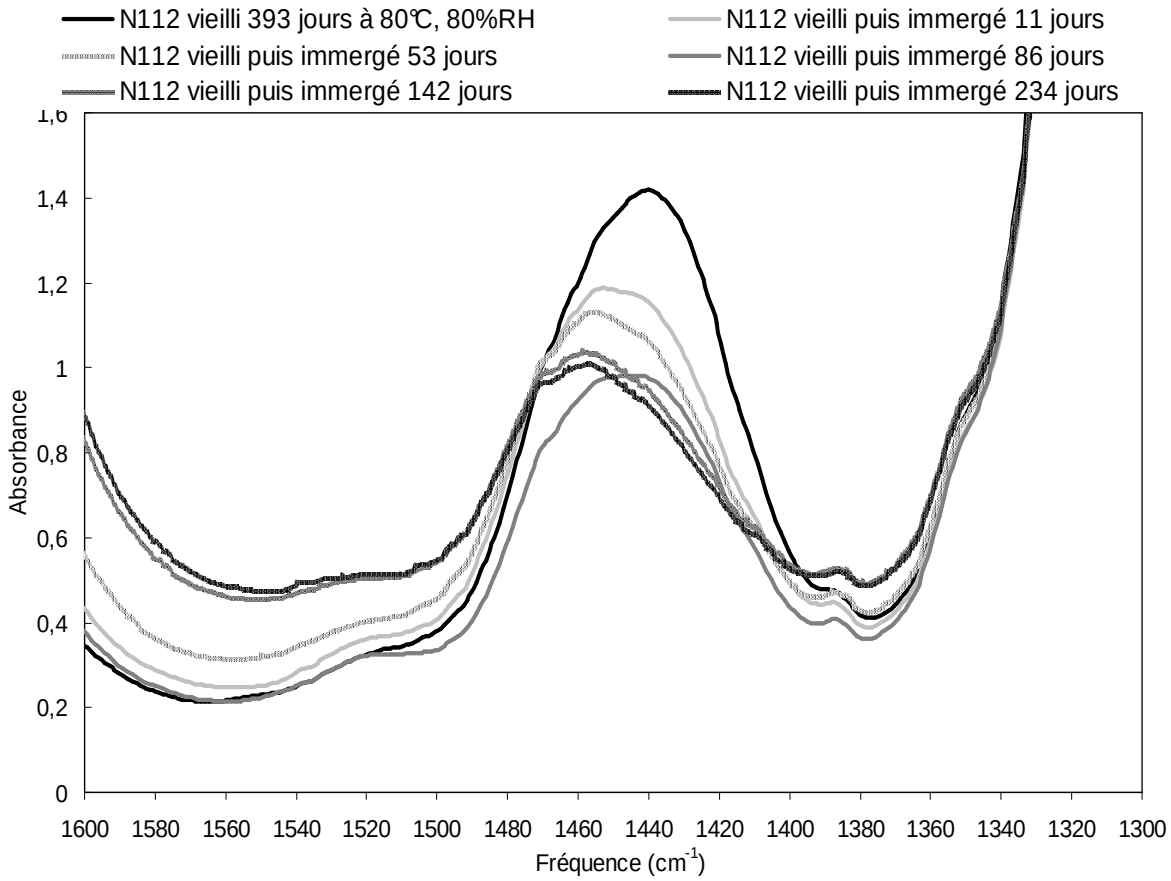


Figure VI- 1 Observation de la bande de l'anhydride sulfonique (1440 cm^{-1}) d'un échantillon de Nafion® 112 vieilli 393 jours en enceinte climatique (80°C, 80%RH) puis immergé dans l'eau à 80°C au cours du temps

L'observation du spectre IR de l'échantillon vieilli puis immergé à 80°C révèle une diminution significative de 50% du pic anhydride à 1440 cm^{-1} après 234 jours. On peut donc conclure que dans l'eau liquide, il y a bien hydrolyse.

Rappelons au préalable que, par la méthode de spectroscopie IR, l'absence de bande de référence interne nous prive d'informations quantitatives. Cependant, la faible différence d'épaisseur des échantillons nous autorise à comparer la variation de la hauteur du pic de l'anhydride lorsque celle-ci est significative.

2. Hydrolyse du Nafion® vieilli, en milieu acide

Des échantillons préalablement vieillis en enceinte climatique sont exposés à un milieu acide, en phase vapeur à 80°C et en immersion à température ambiante.

2.1. Structure chimique caractérisée par spectroscopie IR

2.1.1. En phase vapeur

Un échantillon de Nafion® 212-CS vieilli 515 jours en enceinte climatique à 80°C, 80%RH est exposé en vapeur saturante d'une solution d'acide chlorhydrique 1M. Après 32 jours en milieu vapeur acide, on observe que le pic IR de l'anhydride disparu. L'anhydride sulfonique a été hydrolysé par l'action catalytique de l'acide fort en phase vapeur.

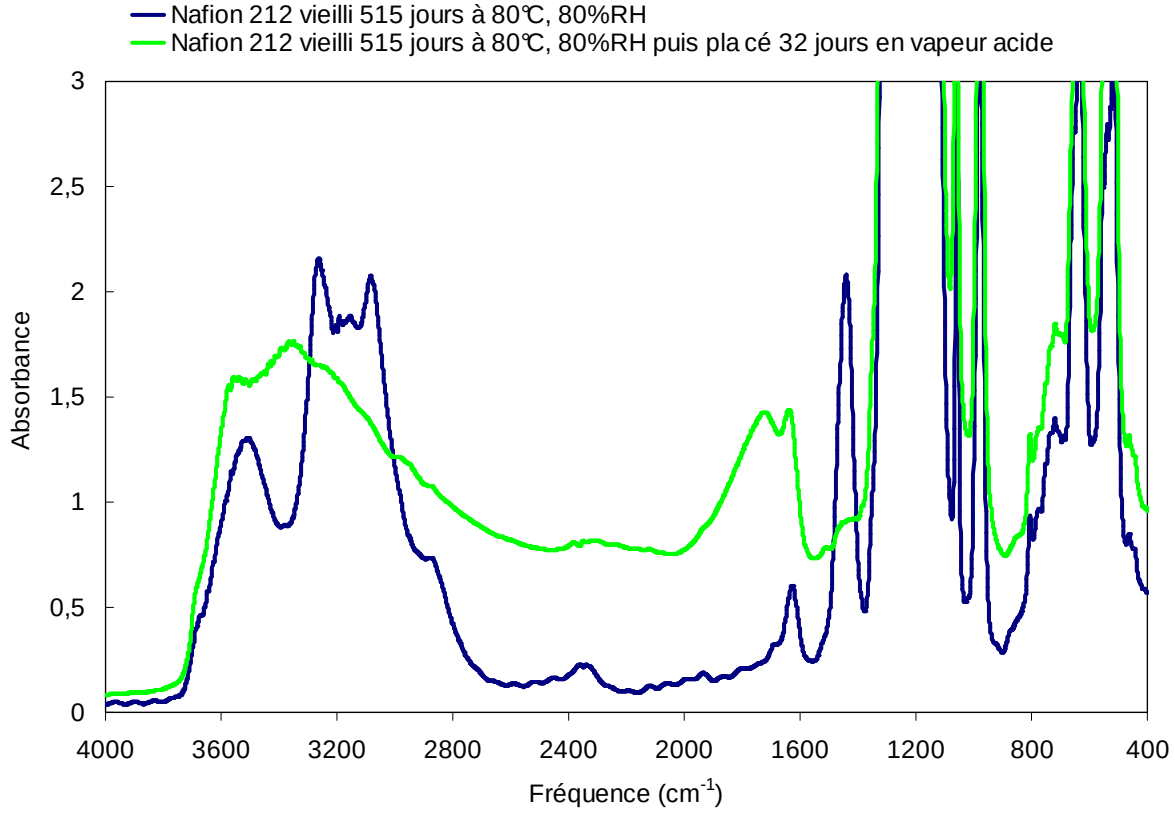


Figure VI- 2 Superposition des spectres IR d'échantillons de Nafion® 212-CS vieilli 515 jours à 80°C, 80%RH et vieilli puis placé en atmosphère acide

2.1.2. En immersion

Un échantillon de Nafion® vieilli en enceinte climatique à 80°C, 80%RH est immergé dans une solution d'acide chlorhydrique (Figure VI- 4). Après immersion, on observe que la bande d'absorption infrarouge à 1440 cm^{-1} correspondant à l'anhydride sulfonique a totalement disparu (Figure VI- 3). Simultanément, l'intensité des bandes d'absorption de l'eau (1620 cm^{-1}), des oxonium (1730 cm^{-1}) et des liaisons hydrogènes (3000-4000 cm^{-1}) a augmenté significativement. Le spectre IR du Nafion® vieilli puis immergé dans la solution acide se

superpose au spectre du Nafion® non vieilli (Figure VI- 3). L'anhydride sulfonique a été hydrolysé par l'action catalytique de l'acide fort dans l'eau.

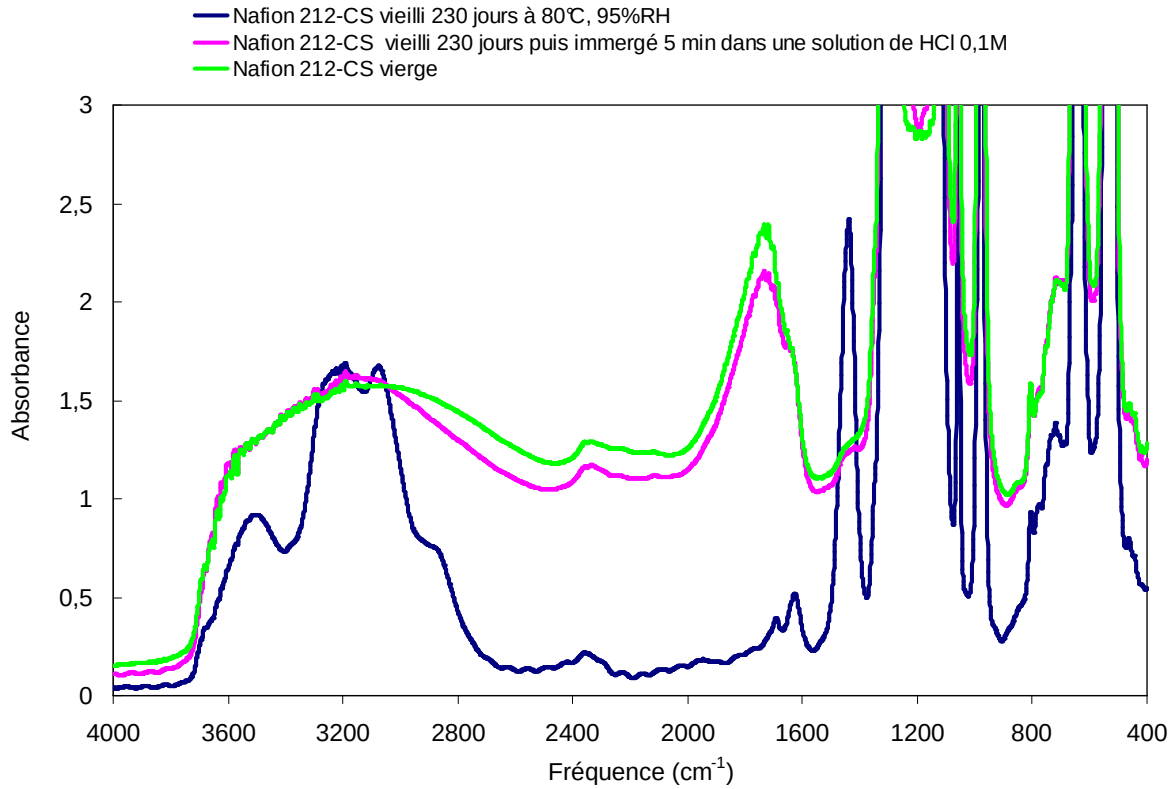


Figure VI- 3 Superposition des spectres IR d'échantillons de Nafion® 212-CS vierge, vieilli 230 jours à 80°C, 95%RH et vieilli puis hydrolysé dans une solution de HCl 0,1M

2.2. Influence de la concentration d'acide chlorhydrique

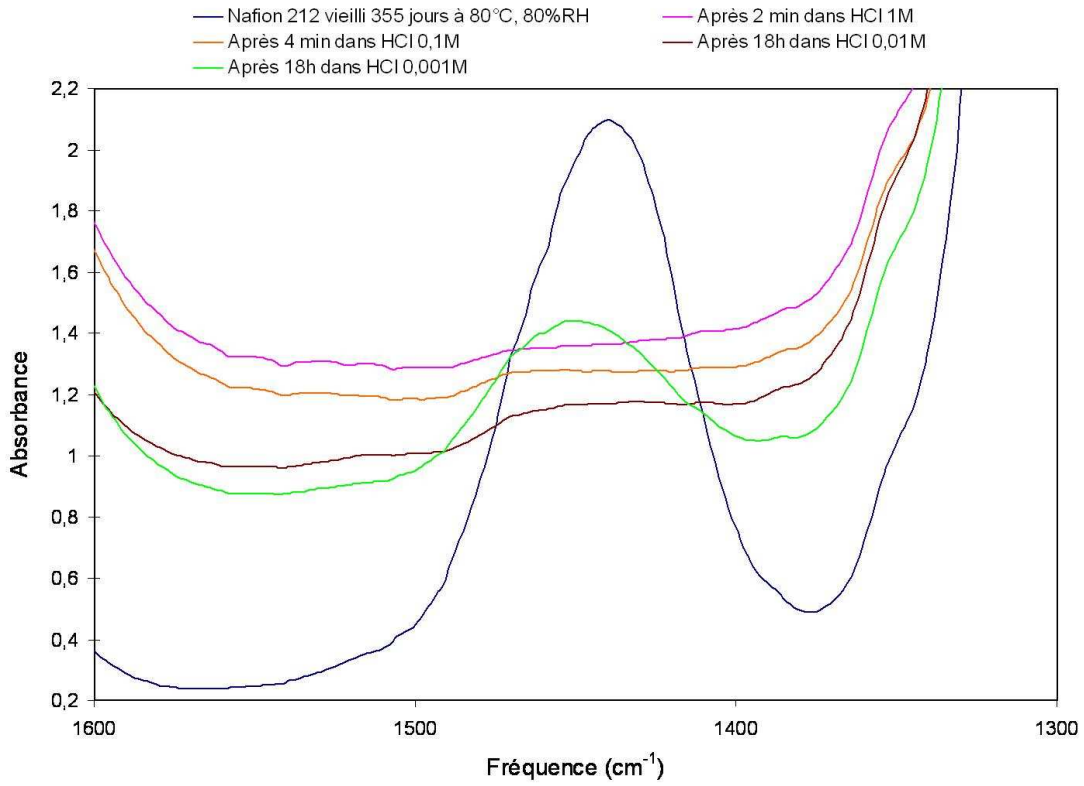


Figure VI- 4 Superposition du spectre d'un échantillon de Nafion® 212-CS vieilli 355 jours à 80°C, 80%RH puis hydrolysé par différentes solution d'acide chloridrique

Quelle que soit la concentration d'acide chlorhydrique, la bande d'absorption de l'anhydride sulfonique disparaît dès lors que la concentration d'acide fort est supérieure à 10^{-2}M (Figure VI- 4). On fait la même observation pour un échantillon vieilli immergé dans une solution d'un acide faible (acide acétique, 1,3 mol.L^{-1}).

2.3. Structure chimique caractérisée par RMN

Par RMN, on observe que le spectre RMN ^{19}F du Nafion® hydrolysé se superpose au spectre du Nafion® vierge (Figure VI- 5 et Figure VI- 6, l'annexe 11 montre les résultats du Nafion® 112).

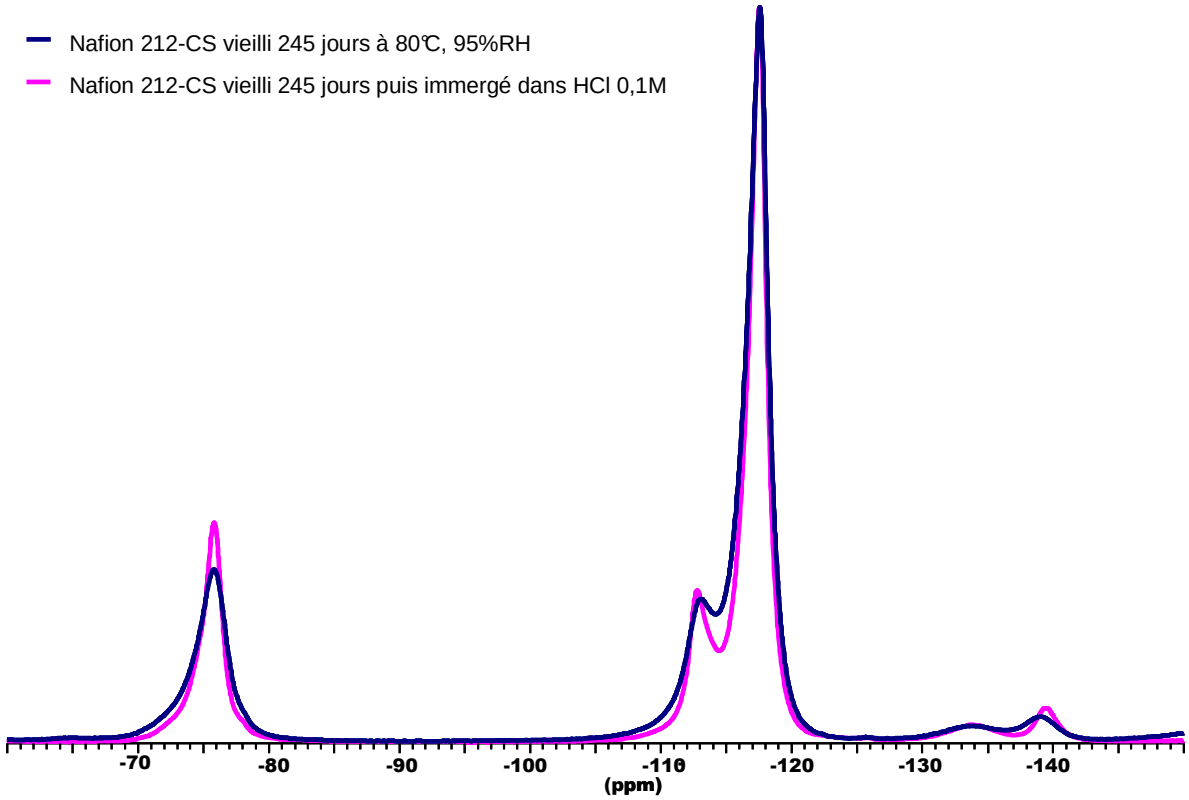


Figure VI- 5 Superposition du spectre RMN ^{19}F du Nafion® 212-CS vieilli 245 jours à 80°C, 95%RH (spectre bleu) puis hydrolysé par HCl 0,1M (spectre rose)

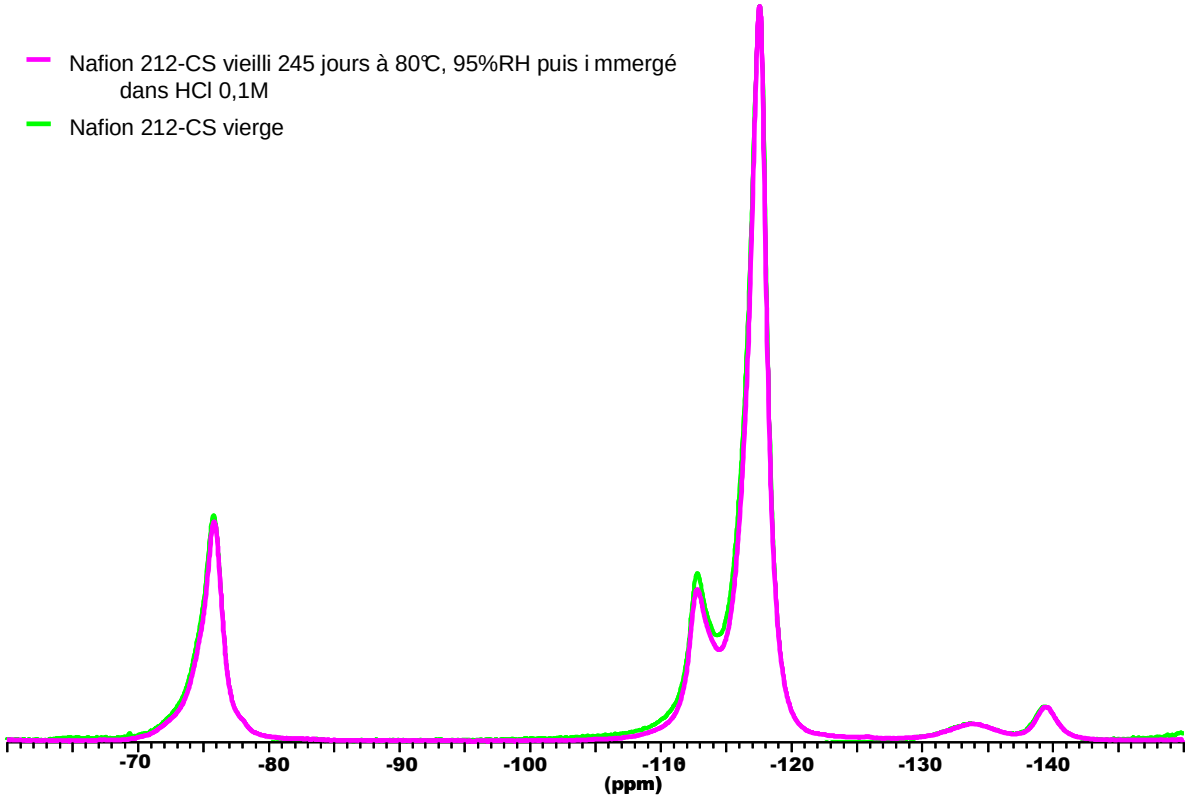


Figure VI- 6 Superposition du spectre RMN ^{19}F du Nafion® 212-CS vierge et d'un échantillon de Nafion® 212-CS CS vieilli 245 jours à 80°C, 95%RH puis hydrolysé par HCl 0,1M

De plus, l'analyse en RMN ^{1}H révèle que le spectre du Nafion® hydrolysé ne contient plus qu'une composante, comme dans le cas du Nafion® vierge (Figure VI- 7). Le pic à 3,4 ppm, caractéristique de l'eau non acide autour de l'anhydride et qui représente un traceur de la dégradation, a totalement disparu.

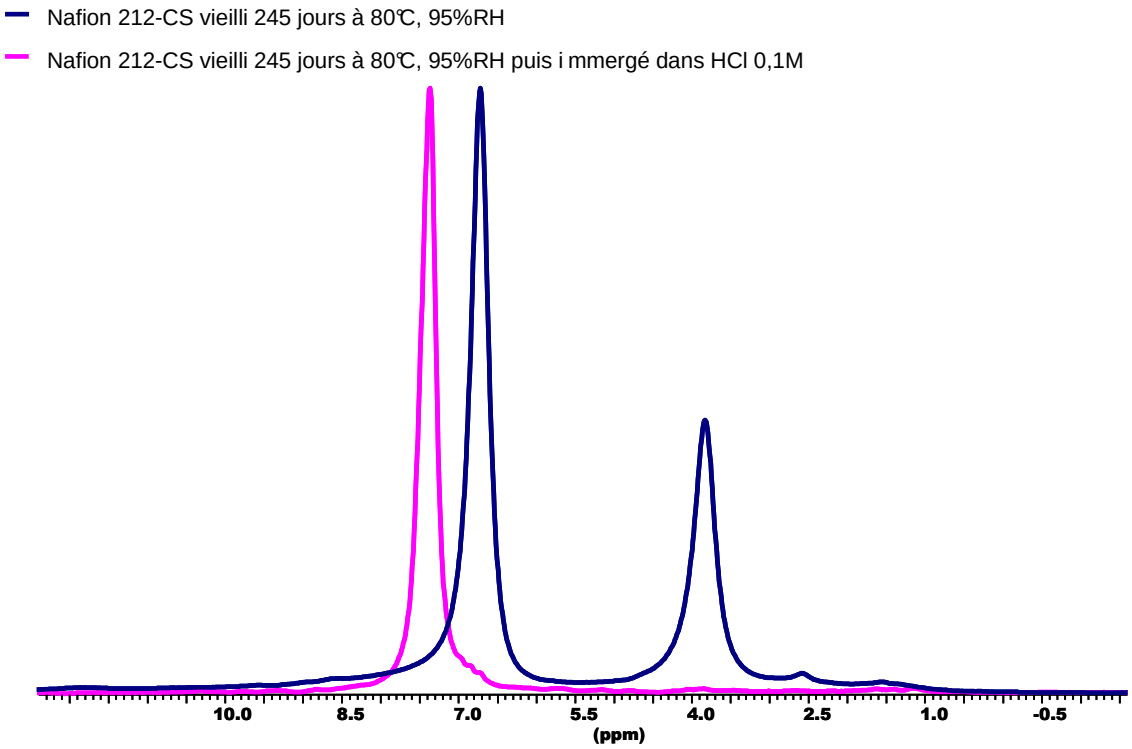
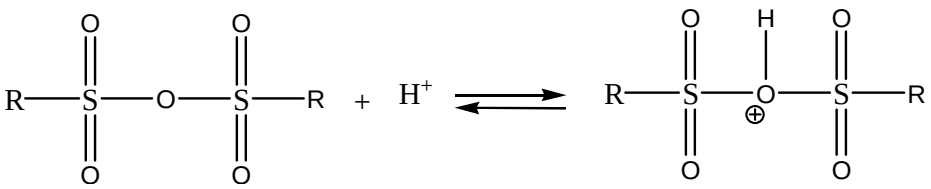


Figure VI- 7 Superposition du spectre RMN ^{1}H du Nafion® 212-CS vieilli 245 jours à 80°C, 95%RH (spectre bleu) puis hydrolysé par HCl 0,1M (spectre rose)

Toutes les observations faites pour des échantillons exposés en milieu acide montrent l'hydrolyse de ces échantillons pour lesquels on propose le mécanisme suivant.

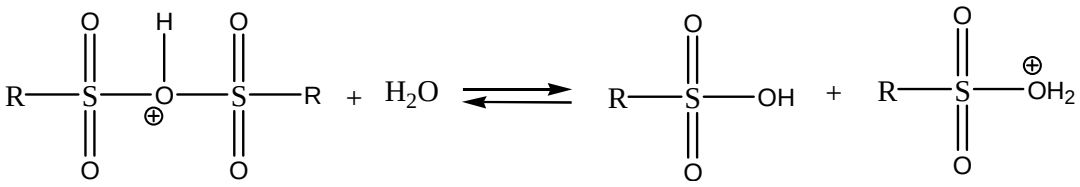
2.4. Hydrolyse en présence de catalyseur (acide)

On peut supposer que l'hydrolyse de l'anhydride a lieu suivant le même mécanisme que celle des amides.[92] Dans ce cas, l'hydrolyse a lieu en trois étapes élémentaires :

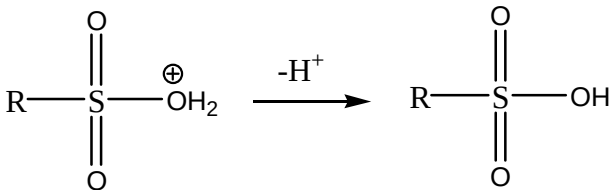


(I)

VI. Réaction inverse de la condensation : hydrolyse de l'anhydride

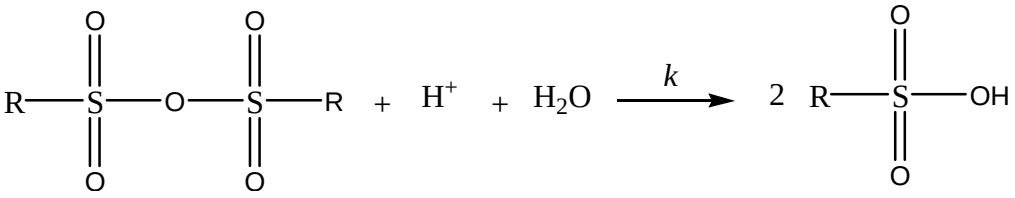


(II)



(III)

L'étape (II) étant l'étape cinétiquement déterminante, l'hydrolyse de l'anhydride peut s'écrire :



La vitesse de dégradation r est donnée par l'équation suivante :

$$r = \frac{1}{2}\frac{d[RSO_3H]}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} = k[S][H^+][H_2O]$$

Avec [S], la concentration en anhydride.

A faible conversion ([RSO_3H]<<[S]), les concentrations de l'eau [H_2O] et de l'anhydride [S] peuvent être considérées constantes. La vitesse de dégradation peut s'écrire :

$$r = \frac{1}{2}\frac{d[RSO_3H]}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} = K[H^+]$$

Avec $K = k[S][H_2O]$, constante de vitesse d'ordre 1.

H^+ provient de la dissociation de l'eau et celle de l'acide. On peut donc écrire :

$$H_2O \xleftarrow{k_{eau}} H^+ + HO^-$$

Et $AH \xleftarrow{k_A} H^+ + A^-$

D'après le principe d'électroneutralité :

$$[A^-] + [HO^-] = [H^+]$$

Sachant que $k_{eau}[H_2O] = [H^+][HO^-]$

et que $k_A[AH] = [H^+][A^-]$

$[H^+]([A^-] + [HO^-]) = k_{eau}[H_2O] + k_A[AH]$

$[H^+] = (k_{eau}[H_2O] + k_A[AH])^{1/2}$

Où $[H_2O]$ et [AH] sont les concentrations de l'eau et de l'acide non-dissocié.

La vitesse de dégradation peut alors s'écrire :

$$r = \frac{1}{2}\frac{d[RSO_3H]}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} = k[S][H_2O](k_{eau}[H_2O] + k_A[AH])^{1/2}$$

$$r = k{k_{eau}}^{1/2}[S][H_2O]^{3/2}\left(1 + \frac{k_A}{k_{eau}[H_2O]}[AH]\right)^{1/2}$$

L'effet catalytique de l'acide est alors significatif uniquement si $\frac{k_A}{k_{eau}[H_2O]}[AH]$ est supérieur ou égale à l'unité. Trois cas peuvent alors être soulignés :

- Pour les acides faibles de faible concentration, $\frac{k_A}{k_{eau}[H_2O]}[AH] << 1$ et l'effet catalytique est négligeable
- Pour les acides faibles de forte concentration, $\frac{k_A}{k_{eau}[H_2O]}[AH] >> 1$. L'effet catalytique est significatif.
- Pour les acides forts, k_A et donc $\frac{k_A}{k_{eau}[H_2O]}$ sont importants mais [AH] est considérée comme nulle puisque l'acide est totalement dissocié. Cependant, à forte concentration d'acide, la fraction d'acide non-dissocié n'est plus négligeable. L'effet catalytique est significatif.

2.5. Propriétés : Rajeunissement du polymère

L'enjeu le plus important est d'observer les propriétés du Nafion® hydrolysé, sachant que sa structure chimique est totalement recouvrée.

Les propriétés mécaniques (Figure VI- 8) et d'hydrophilie (Figure VI- 9) du Nafion® hydrolysé sont mesurées avant et après hydrolyse.

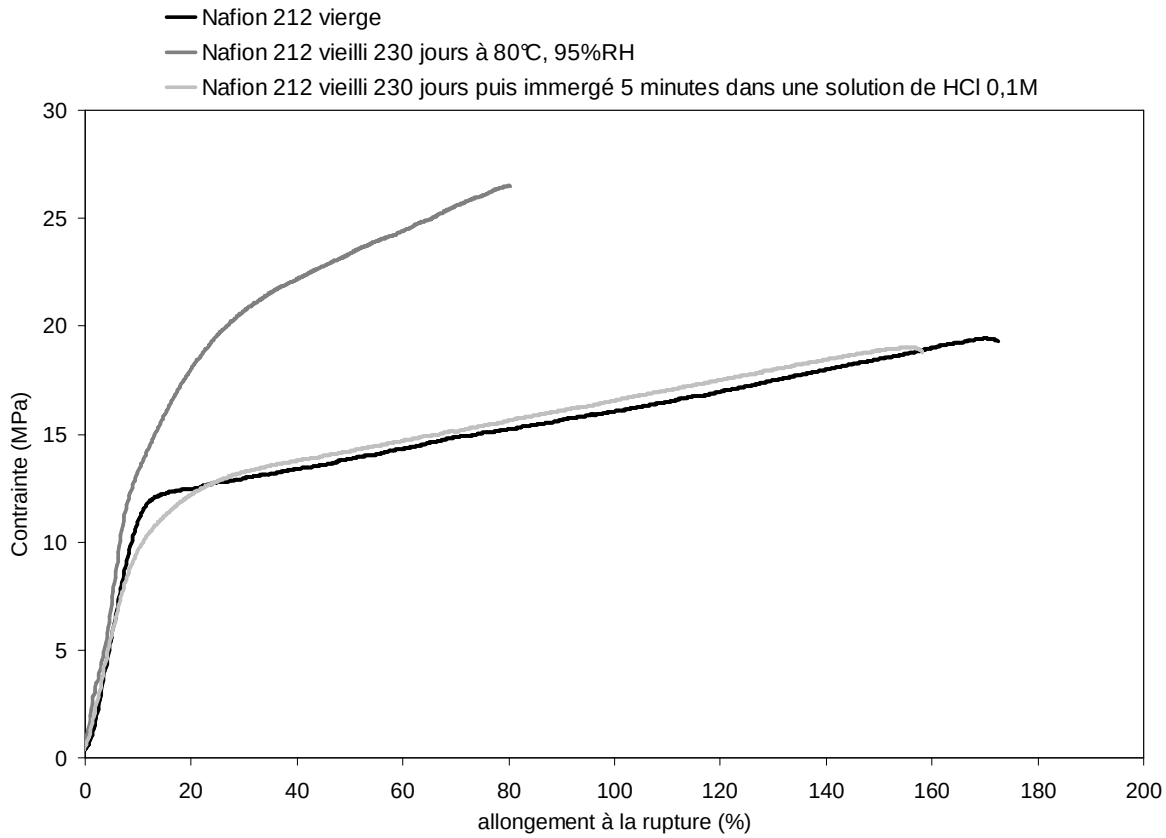


Figure VI- 8 Evolution et recouvrement des propriétés mécaniques du Nafion® 212-CS vieilli 230 jours à 80°C, 95%RH puis immergé dans une solution d'acide chlorhydrique 0,1M

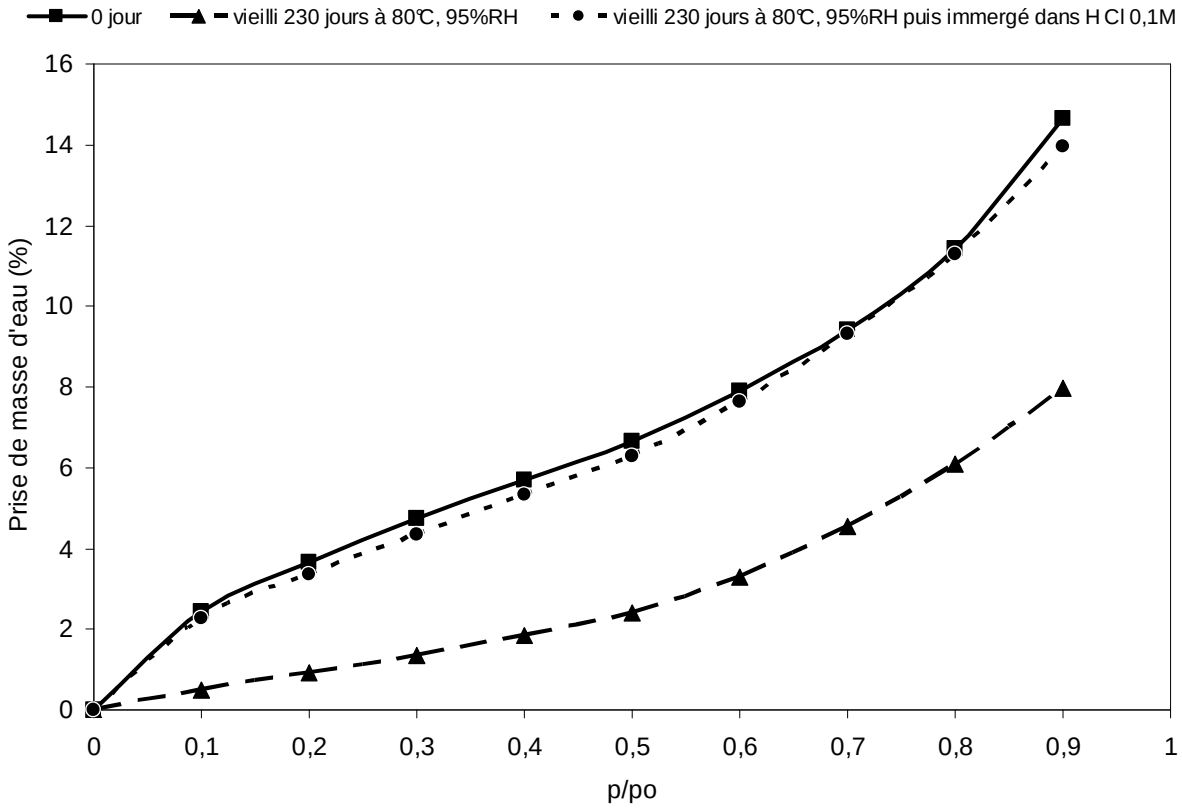


Figure VI- 9 Evolution et recouvrement de l'hydrophilie du Nafion® 212-CS vieilli 230 jours à 80°C, 95%RH puis immergé dans une solution d'acide chlorhydrique 0,1M

Nous observons que l'échantillon de Nafion® 212-CS, vieilli puis hydrolysé en milieu acide, retrouve ses propriétés initiales. En milieu acide, le Nafion® est donc **totalement rajeuni**.

3. Hydrolyse du Nafion® vieilli, en milieu basique

Pour vérifier l'existence d'une catalyse de la réaction d'hydrolyse des anhydrides sulfoniques en milieu basique, un échantillon de Nafion® vieilli en enceinte climatique à 80°C, 80%RH est immergé dans une solution d'hydroxyde de sodium 0,1M.

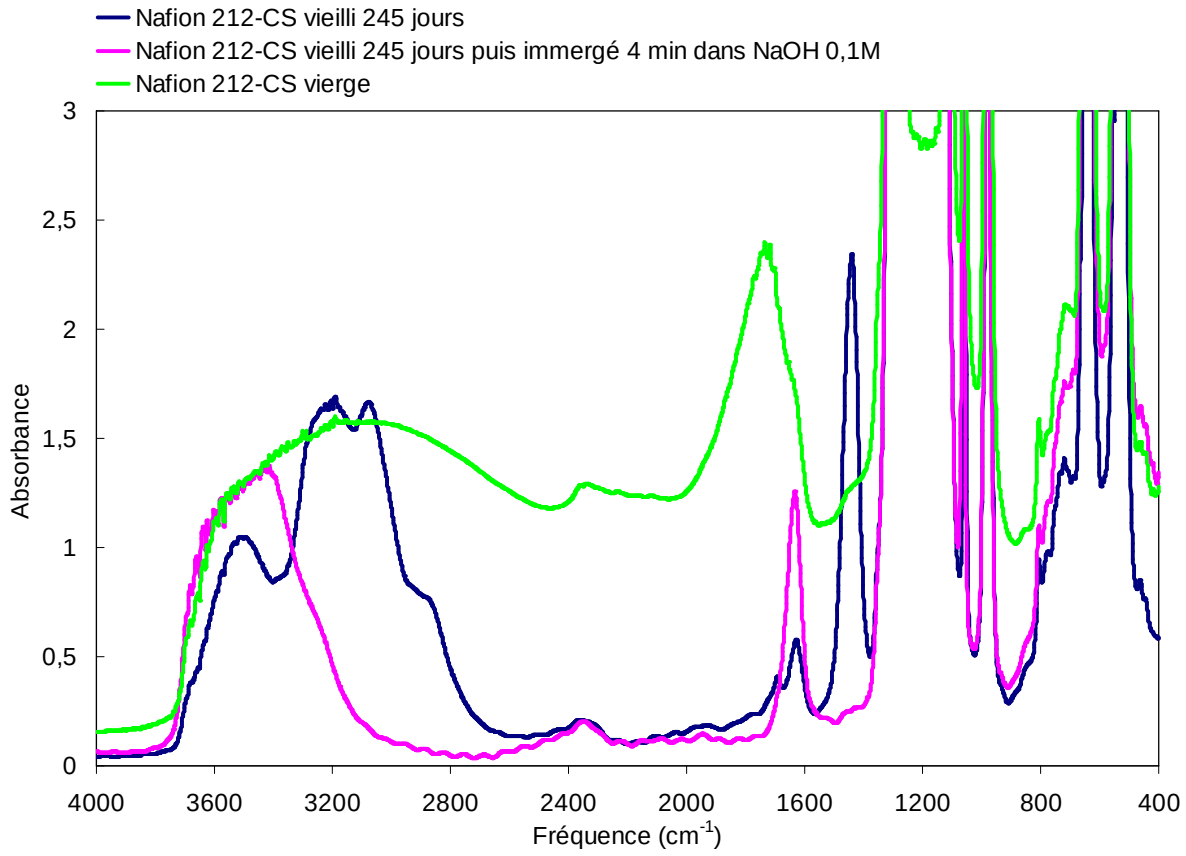


Figure VI- 10 Superposition du spectre IR de Nafion® 212-CS vierge, vieilli 245 jours à 80°C, 95%RH puis hydrolysé dans une solution de NaOH 0,1M

Tout comme en présence d'acide chlorhydrique, la bande d'absorption infrarouge à 1440 cm^{-1} disparait en présence d'hydroxyde de sodium (Figure VI- 10) alors que l'intensité des bandes d'absorption de l'eau (1620 cm^{-1}) augmente. Cependant, la bande d'absorption des oxonium (1730 cm^{-1}) reste inexistante (on est en présence de Na^+, le Nafion® est sous forme sodium) alors que les bandes d'absorption des liaisons hydrogènes (3000-4000 cm^{-1}) sont modifiées puisque le Nafion® rajeuni est sous forme neutralisée (Nafion® Na^+). On obtient donc un spectre qui se rapproche du spectre de Nafion® Na^+ non vieilli.

Par analyse RMN ^{1}H, on retrouve un spectre composé d'un seul pic mais dont le déplacement chimique varie par rapport à celui du Nafion® vierge (Figure VI- 11, Annexe 12), l'échantillon étant en immersion dans la solution d'hydroxyde de sodium lors de la mesure RMN.

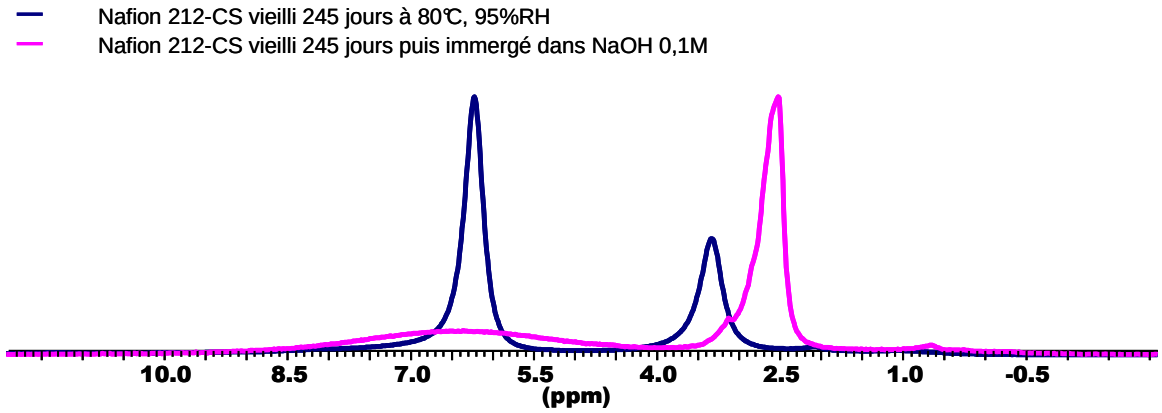


Figure VI- 11 Spectres RMN ^{1}H d'échantillon de Nafion® 212-CS vieilli 245 jours à 80°C, 95%RH (spectre bleu) puis hydrolysé par NaOH 0,1M (spectre rose)

4. Conclusion

L'étude de la réaction d'hydrolyse de l'anhydride sulfonique montre que cette réaction est favorisée par la présence de catalyseur acide ou basique. Elle a pour conséquence le **rajeunissement** total du Nafion® vieilli avec le recouvrement des propriétés (mécaniques et hydrophiles) et de la structure chimique d'un Nafion® vierge.

De plus, on montre que dans un échantillon de Nafion® vierge exposé en vapeur saturante acide à 80°C, en autoclave, l'anhydride sulfonique ne se forme pas (Figure VI- 12), preuve que l'équilibre condensation-hydrolyse est totalement déplacé dans le sens de l'hydrolyse en présence d'acide.

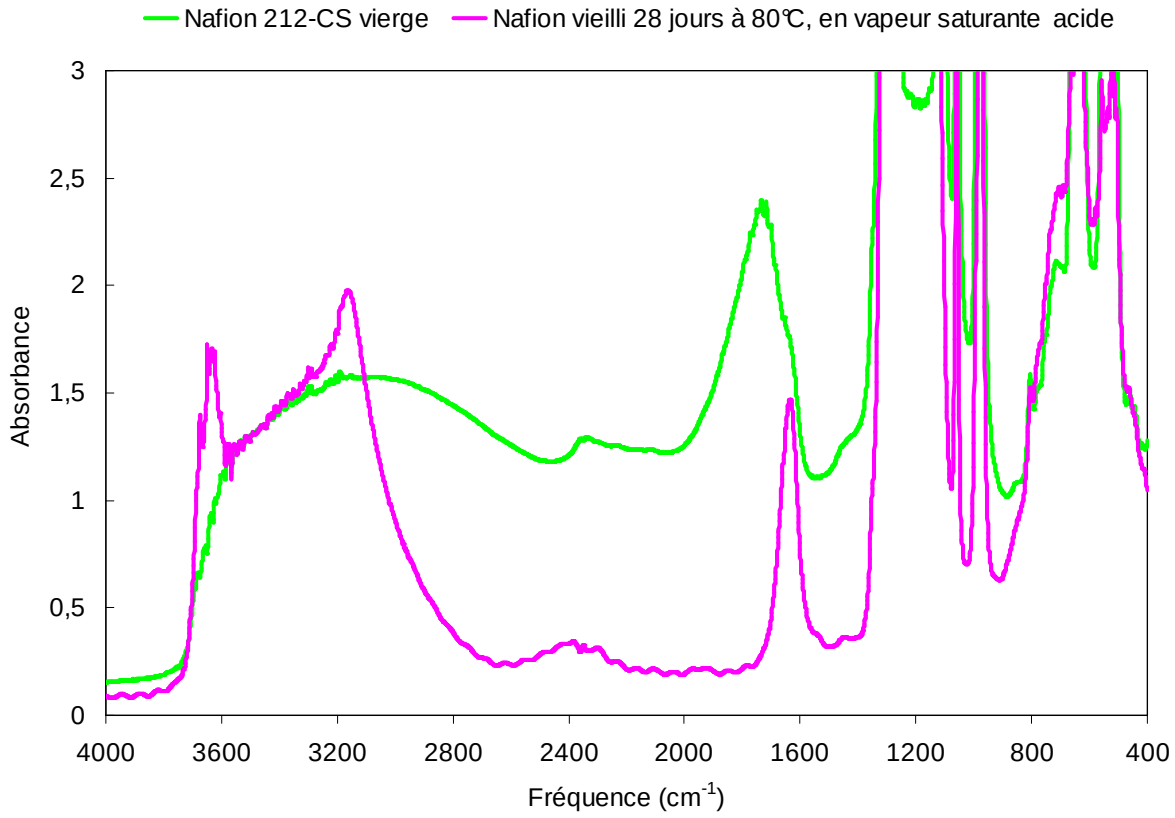


Figure VI- 12 Superposition des spectres IR d'échantillons de Nafion® 212-CS vierge et de Nafion® 212-CS vieilli 28 jours à 80°C en vapeur saturante acide (1M)

Dans ce cas, nous assistons à l'**antivieillissement** du Nafion®.

CONCLUSION GENERALE

L'étude du vieillissement *ex-situ* du Nafion® nous a été confiée par l'Agence Nationale de la Recherche dans le cadre du Plan d'Action Nationale sur l'Hydrogène et les piles à combustibles. Cette étude représente une étape préliminaire mais nécessaire pour la compréhension du vieillissement de la membrane *in-situ*. L'objectif de l'étude que nous avons menée au laboratoire a été d'identifier le mécanisme de dégradation du Nafion® *ex-situ*. Cette étape a permis de progresser dans la compréhension du vieillissement de la membrane en pile. Cependant, le travail ne sera abouti que lorsque le ou les mécanismes de dégradation en pile seront tous élucidés et que l'on pourra accéder finalement à la durée de vie d'une membrane Nafion®. C'est l'étape finale qui devra être franchie.

Nous avons choisi de faire porter l'étude du vieillissement *ex-situ* sur le vieillissement hygrothermique à long terme (500 jours), considérant que l'eau et la température constituaient deux des facteurs les plus pertinents de la dégradation.

Le choix des matériaux a été aussi important puisque l'on a considéré le Nafion® 112 et le Nafion® 212-CS, Nafion® de seconde génération, dit « stabilisé chimiquement » par le fabricant. Ce choix s'est révélé judicieux puisqu'il a conduit à comparer la durabilité des deux polymères et à comprendre l'origine de la « meilleure stabilité chimique » du Nafion® 212-CS.

Les méthodes analytiques classiques dans l'investigation de la structure chimique (spectroscopie infrarouge, RMN) et celles plus originales sur le plan des propriétés, comme la DVS, se sont révélées fructueuses dans la compréhension du vieillissement.

Enfin, la démarche que nous avons utilisée pour identifier le mécanisme de dégradation du Nafion® et qui consiste à établir une relation structure-propriétés nous est apparue comme la démarche la plus appropriée.

Les résultats que nous avons largement décrits dans le mémoire nous ont permis d'élucider d'abord le mécanisme de vieillissement puis de progresser dans la compréhension de la dégradation en faisant appel à la cinétique chimique ce qui a permis de parfaire le mécanisme proposé en le nuançant.

Pour faire état de ce cheminement dans l'étude, nous pouvons brièvement en rappeler les différentes étapes : l'évolution du spectre IR, avec l'apparition d'une bande d'absorption IR à 1440 cm^{-1} que nous avons attribuée à l'anhydride sulfonique et la disparition de la bande IR à 1720 cm^{-1} liée aux ions oxoniums, nous a conduit à proposer la formation d'anhydrides sulfoniques par condensation de deux acides sulfoniques. La condensation en présence d'eau

nous est apparue à première vue paradoxale. Cependant, en montrant le caractère ionique de la réaction de condensation et en faisant appel à la cinétique chimique, nous avons démontré que la concentration en anhydride sulfonique croît quand l'humidité augmente, autrement dit qu'on forme d'autant plus d'anhydride sulfonique que le taux d'humidité est élevé. Le paradoxe a donc été levé.

Nous avons également montré que la modification des propriétés mécaniques, en particulier l'augmentation du module d'Young, est compatible avec la réticulation des chaînes pendantes tandis que l'hydrophilie diminue avec la disparition des acides. Ainsi, les propriétés, qui sont en accord avec le mécanisme de condensation, se stabilisent à un palier qui correspond à la consommation de presque tous les acides sulfoniques. Dans ce cas, nous avons considéré que la réaction de condensation est totale en milieu vapeur d'eau.

Or, les expériences de vieillissement menées sur des échantillons en immersion dans l'eau montre que l'intensité de la bande IR de l'anhydride est très faible tandis que l'intensité de la bande IR des oxoniums reste élevée. Ces résultats, très différents de ceux obtenus pour des échantillons exposés en phase vapeur, nous interrogent sur le caractère réversible de la réaction de condensation et donc sur l'existence d'un équilibre condensation-hydrolyse qui est déplacé en fonction des conditions expérimentales.

Quelles sont les conditions à satisfaire pour que l'hydrolyse se produise ?

Dans l'eau pure, l'hydrolyse est très lente alors qu'en solution acide ou basique la disparition instantanée de la bande d'absorption de l'anhydride sulfonique d'un échantillon vieilli montre que l'hydrolyse a été catalysée. Les propriétés initiales de ces échantillons sont totalement recouvrées, ce qui nous autorise à dire que le Nafion® vieilli est « rajeuni » dans ces conditions.

Dans un échantillon déjà vieilli et exposé en phase vapeur acide, l'anhydride sulfonique disparaît : l'hydrolyse est aussi catalysée. De plus, dans les mêmes conditions, on montre que, dans un échantillon vierge, l'anhydride n'apparaît pas : on assiste à un phénomène que nous nommerons « antivieillissement ».

On mesure ici l'importance des conséquences sur le plan pratique du rajeunissement des membranes Nafion® vieillies dans la pile et même de « l'antivieillissement ».

Le dernier enjeu concernait la comparaison du vieillissement du Nafion® 112 et du Nafion® 212-CS. La catalyse de la réaction de condensation par les cations métalliques, en proportion plus importante pour le Nafion® 112, permet d'expliquer que le Nafion® 112 vieillit 3 fois

plus vite que le Nafion® 212-CS si bien qu'il est justifié de remplacer dans la pile le Nafion® 112 par le Nafion® 212-CS.

A ce stade, il nous faut évoquer l'analyse de membranes de Nafion® vieillies en pile par le CEA pour lesquelles on ne voit pas apparaître le pic IR de l'anhydride alors qu'elles ont atteint le critère de fin de vie électrique. Ceci montre bien que l'humidité et la température ne sont pas les seuls facteurs responsables de la dégradation puisqu'en l'absence du pic IR de l'anhydride sulfonique, la membrane a atteint sa fin de vie. Le pic IR de l'anhydride ne constitue pas un critère de fin de vie.
Il nous faut également regretter le nombre très restreint d'échantillons de Nafion® vieillis en pile dont nous avons disposé pour l'analyse.

Si le mécanisme de dégradation du Nafion® au contact de la vapeur d'eau et à 80°C a pu être établi sans ambigüité et qu'il constitue une première étape dans la compréhension du vieillissement *in-situ* de la membrane, on voit bien que sa portée est limitée parce qu'il existe, dans la pile, d'autres paramètres de vieillissement dont la nuisance peut être supérieure à celle conférée par la conjugaison de l'humidité et de la température. On peut penser à une dégradation prématurée mécanique du cyclage, par exemple, qui serait en compétition avec la réticulation des chaînes pendantes par condensation. Peut-être faudrait-il envisager alors un vieillissement *ex-situ* où un facteur supplémentaire comme le cyclage pourrait intervenir ? Connaissant l'action de la température et de l'humidité, le cyclage pourrait alors être facilement interprété.

On peut évoquer également un autre facteur de dégradation abondamment décrit dans la littérature, celui de la formation de peroxyde d'hydrogène qui conduit à la formation d'anhydride sulfonique.[37] Dans ce cas, on y remédie par les moyens préconisés dans notre étude, à savoir l'utilisation d'acide en solution ou sous forme vapeur. C'est ce que nous avons appelé « rajeunissement » et « antivieillissement ».

A notre avis, une étude exhaustive du vieillissement du Nafion® *in-situ* nous paraît être une voie dont l'intérêt reste entier en dépit du nombre important de travaux portant sur la synthèse de nouvelles membranes. Ces dernières, qui tentent de se substituer au Nafion® parce que moins onéreuses, demeurent, sur le plan de la durabilité, inférieures à celui-ci. Si le coût du

Nafion® reste aujourd'hui rédhibitoire, à la faveur de notre étude montrant qu'on peut le « rajeunir » et même l'empêcher de vieillir, son prix ne devrait plus représenter un obstacle.

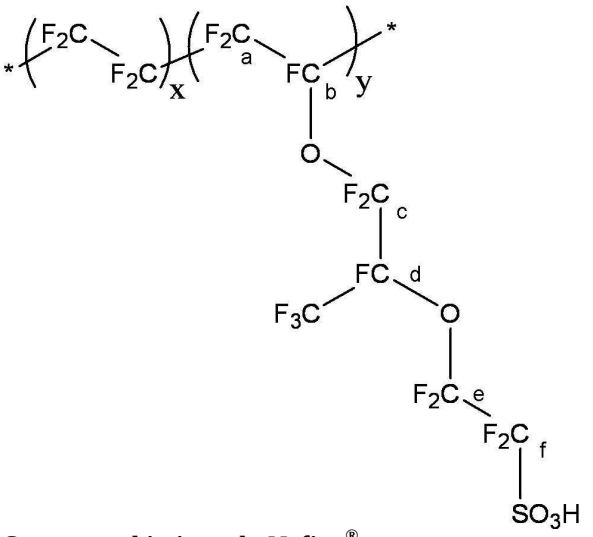
ANNEXES

Annexe 1 : Les différents types de piles

Caractéristiques des différentes piles à combustibles

Sigle	Appellation	Électrolyte	Carburant	Comburant	Produits	Température de fonctionnement	Applications
SOFC	Pile à combustible à oxyde solide (*Solid Oxide Fuel Cell*)	Céramique en dioxyde de zirconium	Hydrogène et monoxyde de carbone	Oxygène	H_2O et CO_2	800 à 1000°C	Application stationnaire (eau chaude, chauffage) et transport
MCFC	Pile à combustible à carbonate fondu (*Molten Carbonate Fuel Cell*)	$Li_2 CO_3$ / $K_2 CO_3$	Hydrogène, méthanol, gaz naturel ou gaz de synthèse	Air et dioxyde de carbone	H_2O, CO_2	600 à 700°C	Application stationnaire
PAFC	Pile à combustible à acide phosphorique (*Phosphoric Acid Fuel Cell*)	Acide phosphorique concentré	Hydrogène, dioxyde de carbone et monoxyde de carbone	Oxygène ou air	H_2, CO_2, CO	180 à 210°C	Application stationnaire
PEMFC	Pile à combustible à membrane (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*)	Polymère conducteur protonique	Hydrogène	Oxygène ou air	H_2O	60 à 90°C	Transport, application stationnaire et portable
DMFC	Piles à combustible au méthanol direct (*Direct Methanol Fuel Cell*)	Polymère conducteur protonique	Méthanol	Oxygène	H_2O, CO_2	60 à 70°C	Application stationnaire, portable et automobile
AFC	Pile à combustible alcaline (*Alkaline Fuel Cell*)	Hydroxyde de potassium	Hydrogène	Oxygène	H_2O	80 à 90°C	Transport, application portable et aérospatial
PCFC	Pile à combustible à céramique protonique *(Proton Ceramic Fuel Cell)*	Céramique protonique	Hydrogène	Oxygène	H_2O	400 à 600°C	Application stationnaire

Annexe 2 : Attribution des déplacements chimiques de RMN ^{19}F

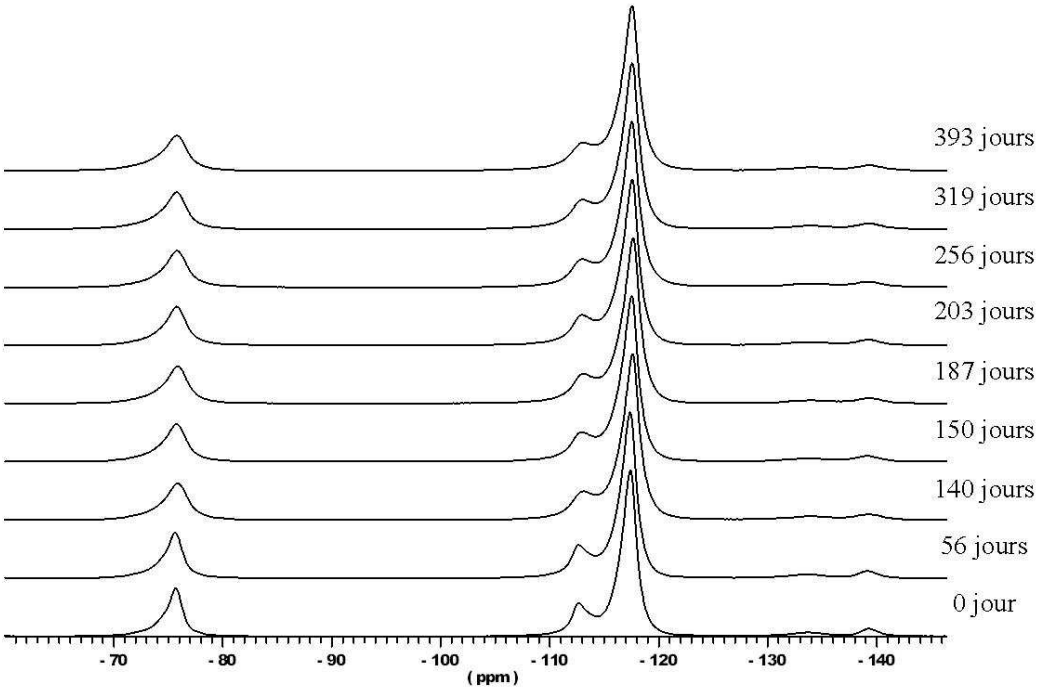


Structure chimique du Nafion®

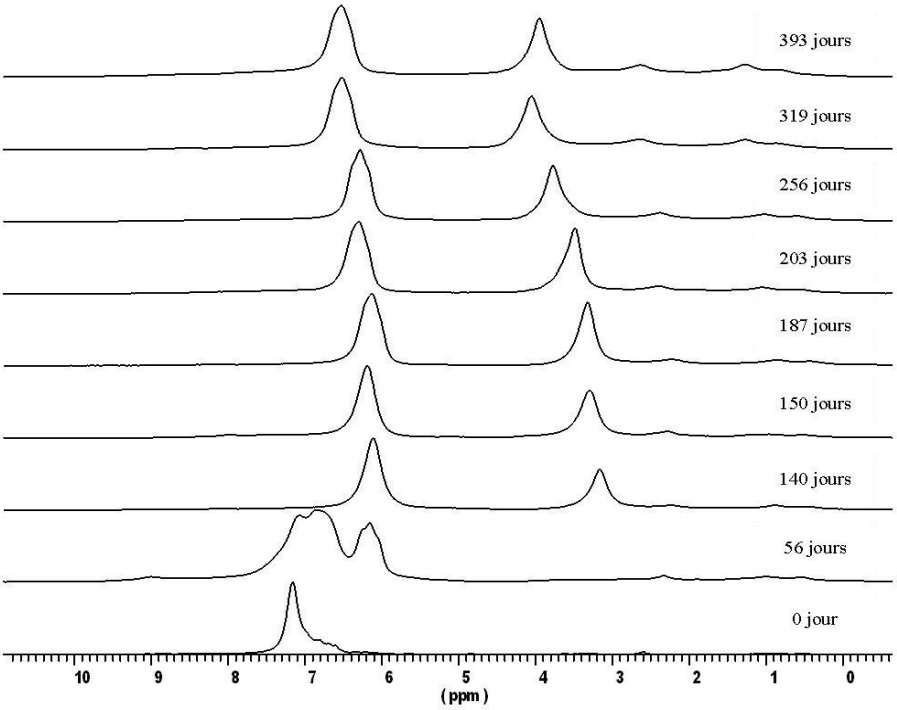
Attribution des déplacements chimiques du Nafion® vierge

Espèces	*Position (ppm)*
OCF2 (c)	**-74.4**
OCF2 (e)	**-75.4**
CF3	**-75.75**
SCF2 (f)	**-112.62**
CF2 Amorphe	**-113.72**
CF2	**-116.88**
CF2	**-116.89**
CF2	**-117.5**
CF2	**-117.62**
CF (b)	**-133.73**
CF(d)	**-139.3**

Annexe 3 : Evolution de la structure chimique du Nafion® 112, exposé à 80°C, 80%RH, observée en RMN

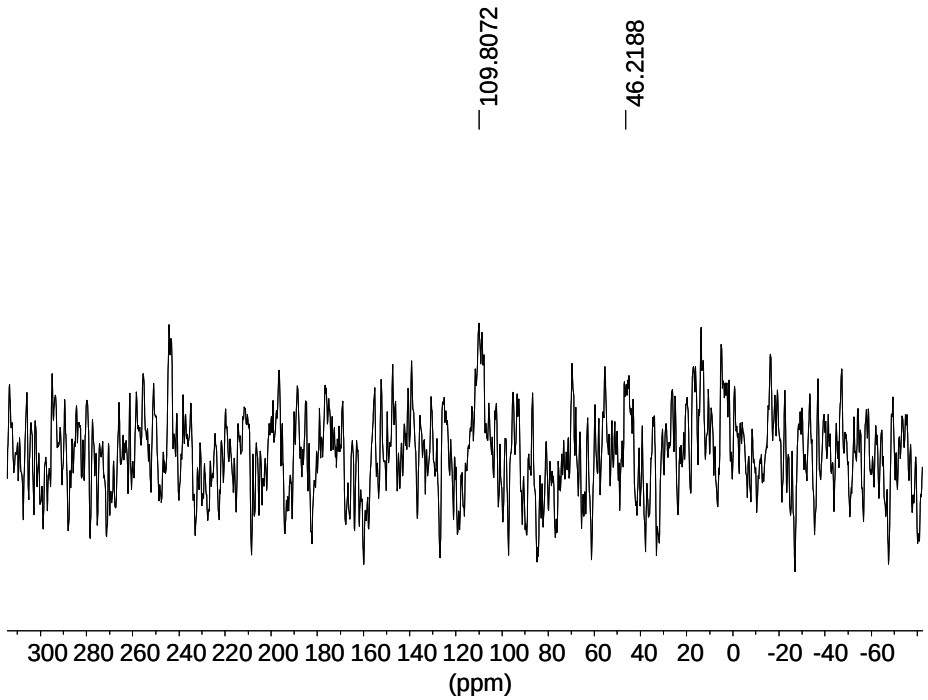


Evolution du spectre RMN ^{19}F Nafion® 112 vieilli à 80°C, 80%RH



Evolution du spectre RMN ^{1}H Nafion® 112 vieilli à 80°C, 80%RH

Annexe 4 : Spectre ^{13}C découplé ^{1}H



Spectre ^{13}C découplé ^{1}H d'un échantillon de Nafion® 112 vieilli 56 jours à 80°C, 80%RH

Le spectre ^{13}C découplé ^{1}H CPMAS accumulé sur 56h montre très peu de signal. Ceci signifie qu'il a très peu d'atomes de carbone avec un environnement protoné.

Néanmoins, on entrevoit des signaux à 109 ppm et à 45 ppm qui sont caractéristiques des groupements CF_2 et CH_2, groupes présents en très faible quantité dans l'échantillon.

Annexe 5 : Evolution de l'allongement à la rupture, de la contrainte à la rupture et du Module d'Young (E) d'échantillon de Nafion® 212-CS

Valeur du module d'Young et des propriétés mécaniques à la rupture d'un Nafion® 212-CS est exposé à 80°C, 0%RH

Tps de vieillissement (jours)	allongement (%) (+/- 8%)	contrainte (Mpa) (+/- 0,6MPa)	E (Mpa) (+/- 16MPa)
0	172	19	131
67	157	20	154
110	159	20	139
159	150	22	162
190	150	22	183
230	144	23	194
275	130	23	189
300	124	23	223
345	107	24	222
376	111	25	219
398	121	24	205
450	105	23	203
513	117	23	190

Valeur du module d'Young et des propriétés mécaniques à la rupture d'un Nafion® 212-CS est exposé à 80°C, 95%RH

Tps de vieillissement (jours)	allongement (%) (+/- 9%)	contrainte (Mpa) (+/- 0,9MPa)	E (Mpa) (+/- 14MPa)
0	172	19	131
20	145	22	167
53	127	23	161
90	100	25	192
111	95	25	158
143	85	27	206
168	78	28	242
189	86	26	184
230	81	27	179

Annexe 6 : Evolution du Volume de Langmuir et de la prise de masse d'eau d'échantillon de Nafion® 212-CS

Volume de Langmuir (V_L) et quantité d'eau à l'équilibre à l'activité de 0,9 d'échantillons de Nafion® 212-CS exposés à 80°C en étuve (0%RH) à différents temps de vieillissement

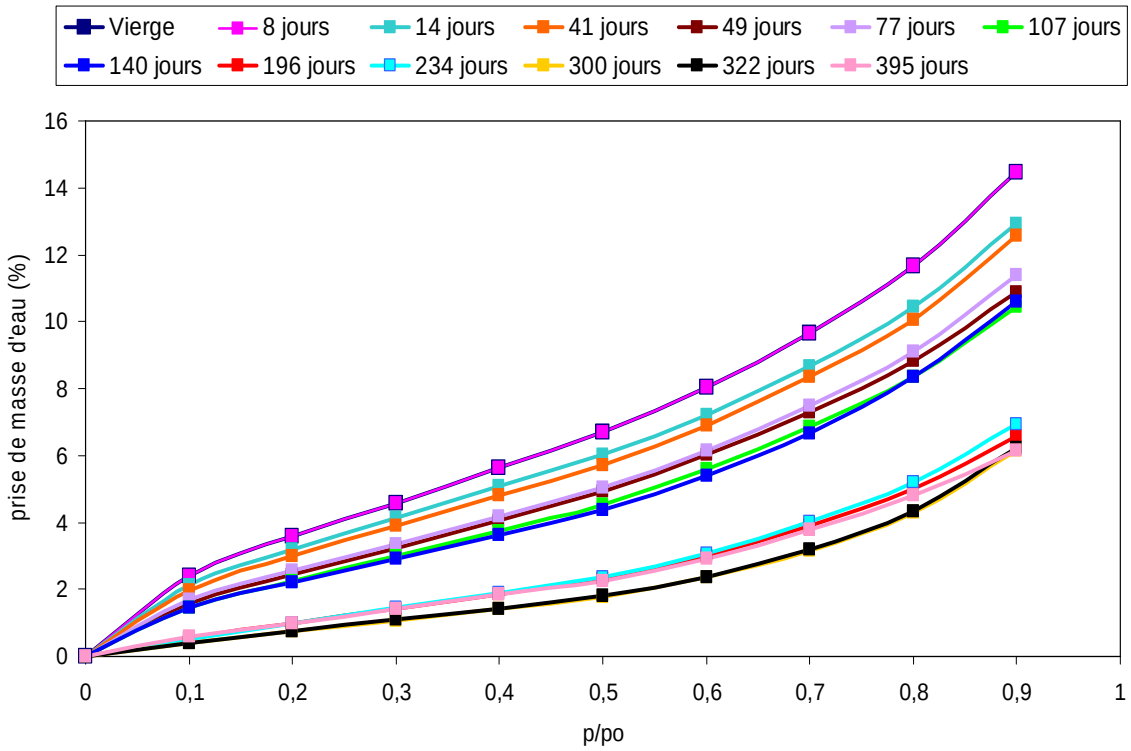
Temps de vieillissement (jours)	V_L(*10^{-4})	prise de masse (%)
0	1926	14,6
23	341	13,3
62	328	13,1
78	282	12,1
110	277	11,9
159	211	11,0
190	273	12,0
230	229	11,2
275	206	11,3
300	223	11,7
345	177	10,5
376	168	9,9
398	148	9,6
450	140	9,7
513	122	8,8

Volume de Langmuir (V_L) et quantité d'eau à l'équilibre à l'activité de 0,9 d'échantillons de Nafion® 212-CS exposés à 80°C en enceinte climatique (95%RH) à différents temps de vieillissement

Temps de vieillissement (jours)	V_L(*10^{-4})	prise de masse (%)
0	1926	14,6
20	287	13,2
53	165	11,9
89	64	9,6
90	50	9,5
111	2	8,2
143	0	8,2
168	0	8
189	0	7,6
230	0	8
245	0	7,8

Annexe 7 : Evolution de l'hydrophilie du Nafion® 112 vieilli à 80°C en étuve (0%RH)

Les isothermes de sorption du Nafion® 112 exposé à 80°C en étuve (0%RH) sont montrées ci-dessous.



Evolution de la prise de masse d'eau lorsque le Nafion® 112 est exposé à 80°C, 0%RH

A partir des isothermes de sorption, nous obtenons les résultats consignés dans le tableau suivant.

Volume de Langmuir (V_L) et quantité d'eau à l'équilibre à l'activité de 0,9 d'échantillons de Nafion® 112 exposés à 80°C en étuve (0%RH) à différents temps de vieillissement

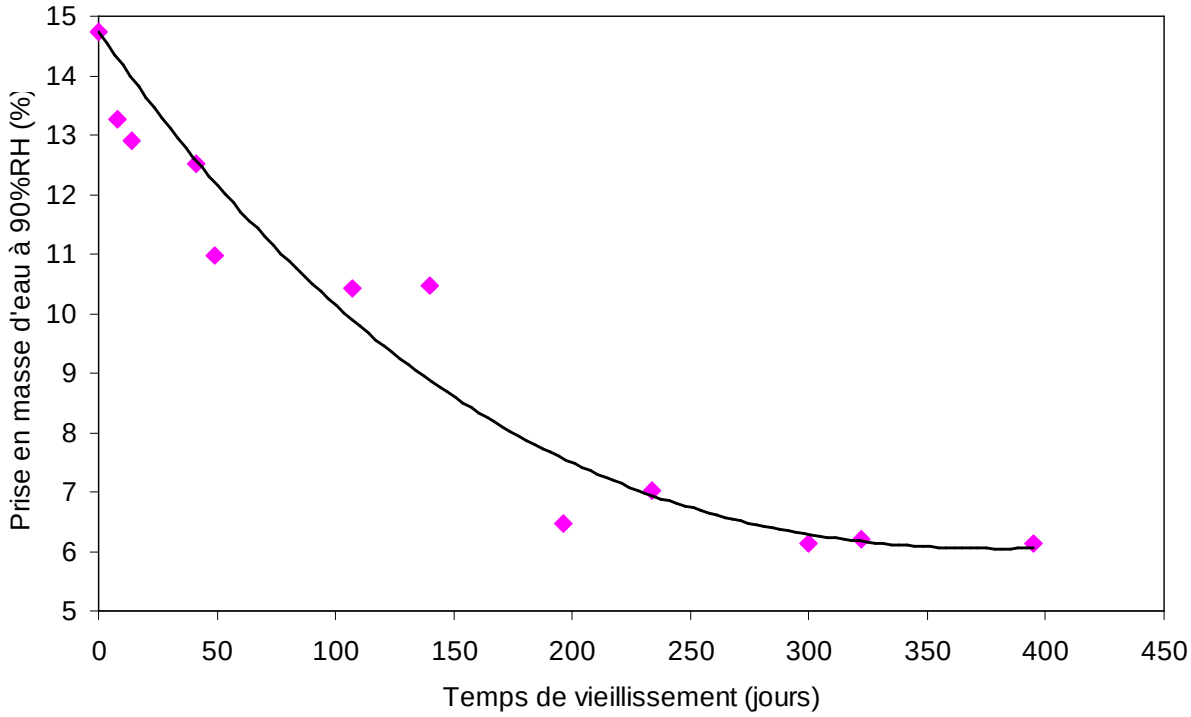
Temps de vieillissement (jours)	V_L(*10^{-4})	prise de masse d'eau (%)
0	341	14,7
8	325	13,3
14	299	12,9
41	273	12,5
49	194	11
77	215	11,4
107	175	10,4
140	178	10,5
196	31	6,5
234	43	7
300	16	6,1
322	15	6,2
395	43	6,1

Lorsque le Nafion® 112 est exposé à 80°C en étuve (0%RH), les mêmes observations sont faites lorsque les échantillons sont exposés à 80°C en enceinte climatique (80%RH) :

- une diminution de la prise de masse d'eau à l'équilibre à toutes les activités comprises entre 0 et 0,9
- une disparition de la contribution de Langmuir aux faibles activités (a<0,2)

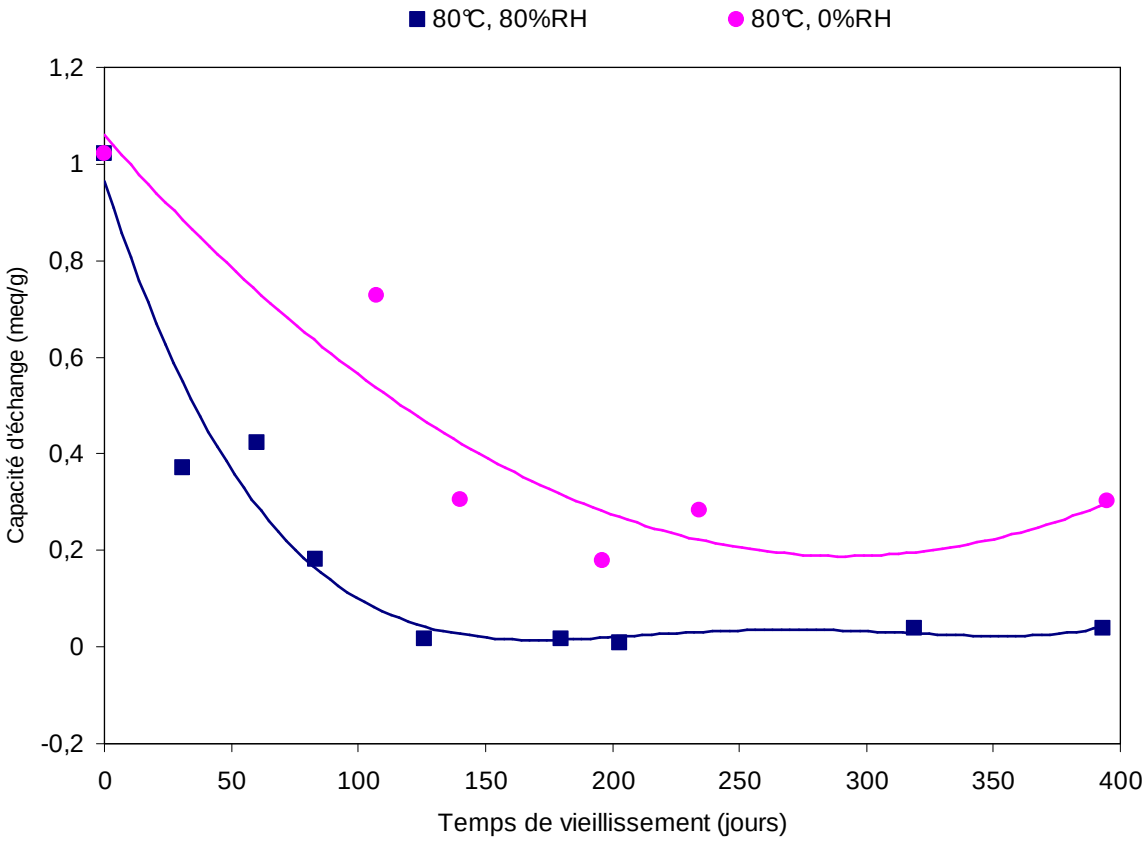
Cependant les modifications s'effectuent moins rapidement qu'en présence d'humidité.

A l'activité maximale de 0,9, la concentration en eau diminue de 14,7% à 6,5% à une vitesse de 0,04%/jour jusqu'à ~200 jours puis se stabilise (voir figure ci-dessous).



Evolution de la prise de masse d'eau du Nafion® 112 à l'activité 0,9 avec le temps de vieillissement effectué à 80°C dans une étuve (0%RH)

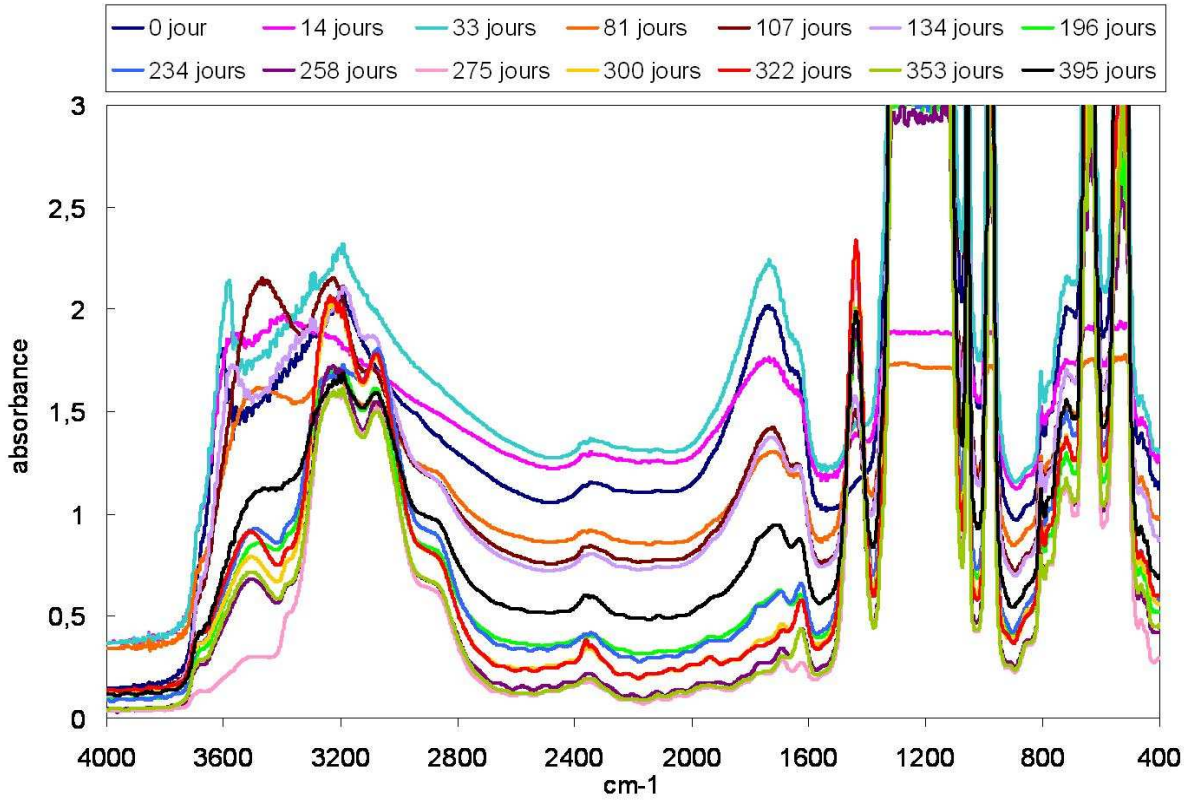
Annexe 8 : Evolution de la capacité d'échange ionique du Nafion® 112



Evolution de la capacité d'échange ionique du Nafion® 112 vieilli à 80°C en étuve (0%RH) ou en enceinte climatique (80%RH) en fonction du temps de vieillissement

Annexe 9 : Evolution de la structure chimique du Nafion® 112 vieilli à 80°C en étuve (0%RH) suivie par spectroscopie IR

Les spectres infrarouge obtenus pour le Nafion® 112 vieilli à 0%RH sont représentés ci-dessous.

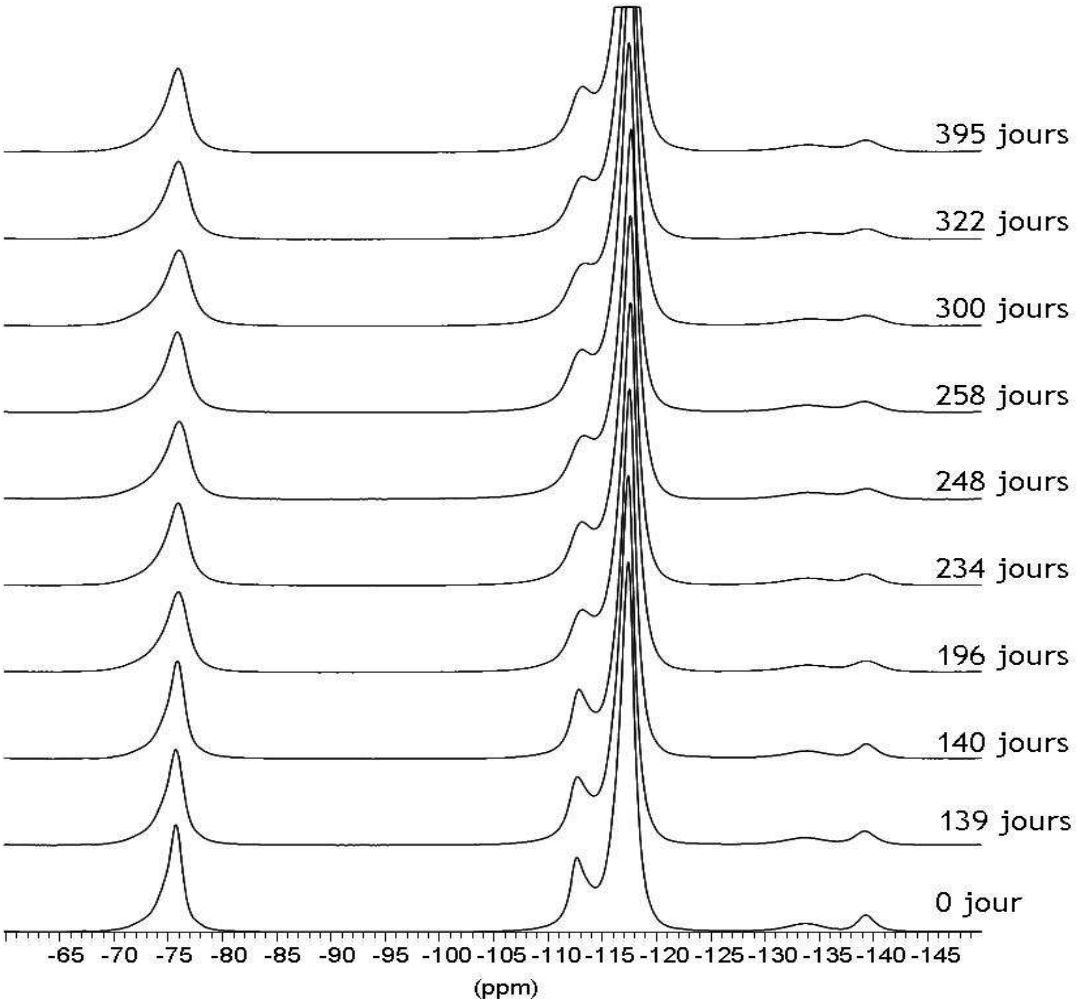


Evolution de la structure chimique du Nafion® 112 vieilli à 80°C, 0%RH

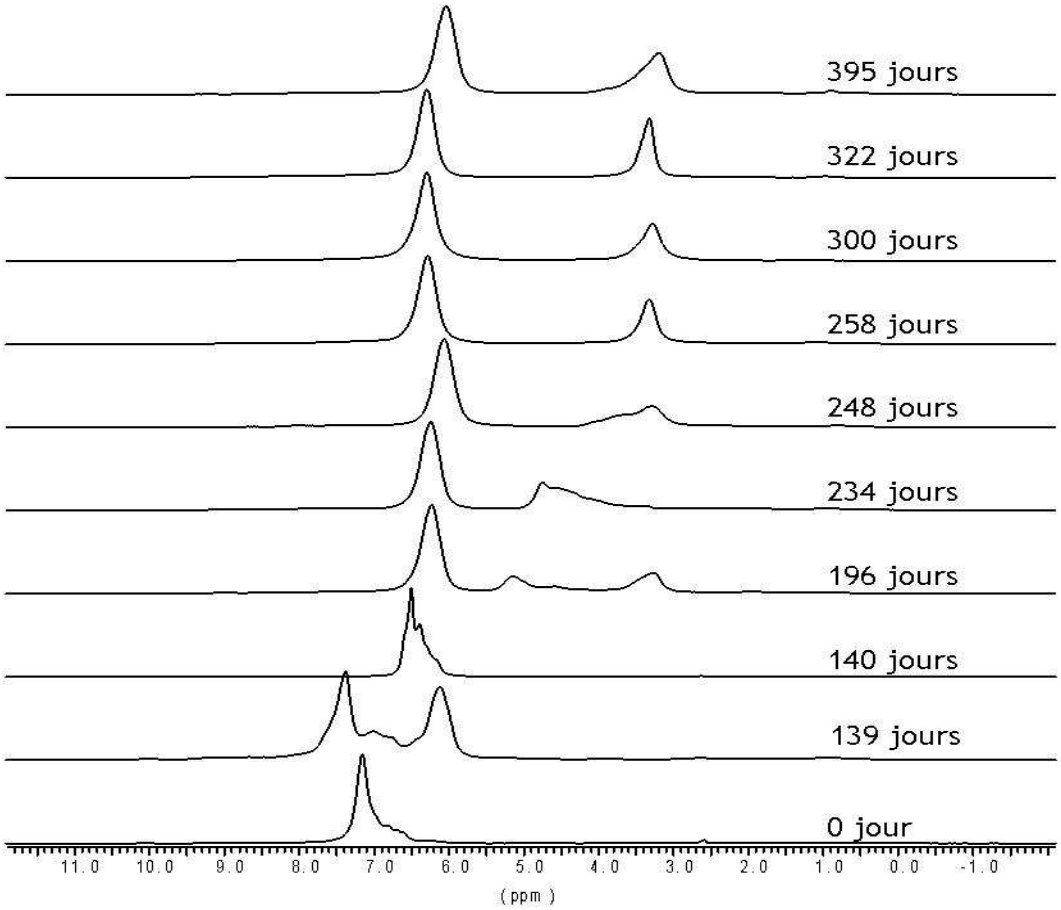
Evolution des fréquences infrarouge et des intensités des bandes de l'eau du Nafion® 112 vieilli à 80°C, 0%RH

Temps de vieillissement (jours)	$\upsilon_{\sim 1630}$ (cm^{-1})	$\upsilon_{\sim 3500}$ (cm^{-1})	$I_{\sim 1630}$	$I_{\sim 3500}$
0	1639		0,60	
14	1637		0,38	
33	1635		0,56	
81	1630	3479	0,33	1,09
107	1635	3466	0,46	1,85
134	1630		0,49	
196	1626	3488	0,20	0,66
234	1624	3489	0,25	0,74
275	1621	3493	0,06	0,21
300	1624	3502	0,23	0,60
322	1624	3507	0,22	0,72
353	1624	3503	0,21	0,63
395	1624	3474	0,29	0,87

Annexe 10 : Evolution de la structure chimique du Nafion® 112 vieilli à 80°C en étuve (0%RH) suivie par RMN

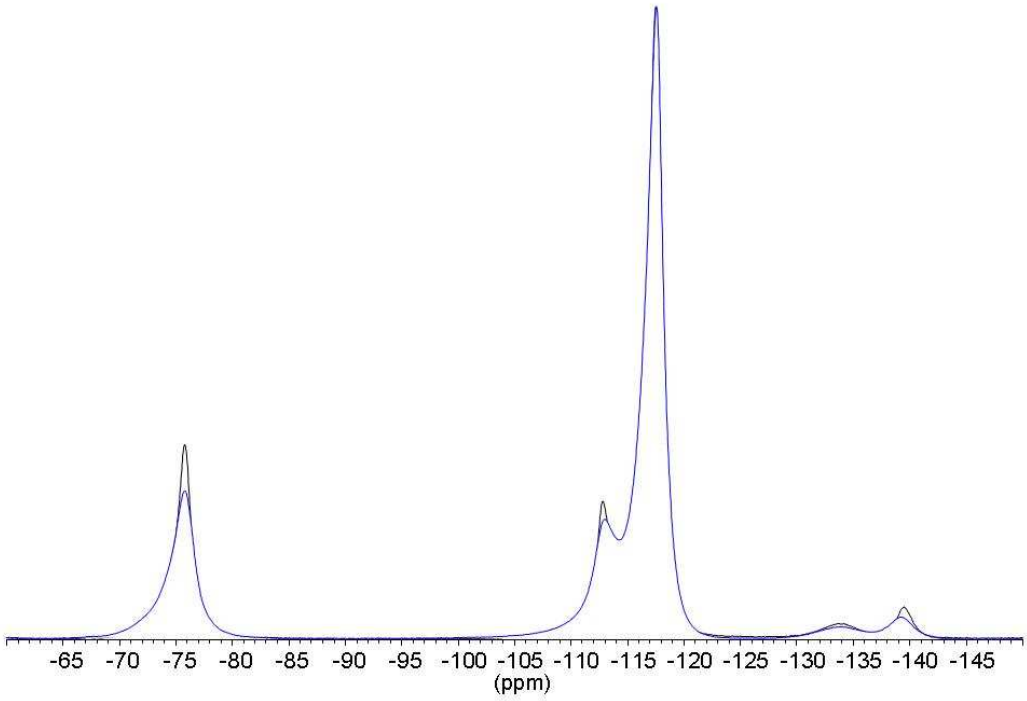


Evolution du spectre ^{19}F RMN de Nafion® 112 vieilli à 80°C, 0%RH

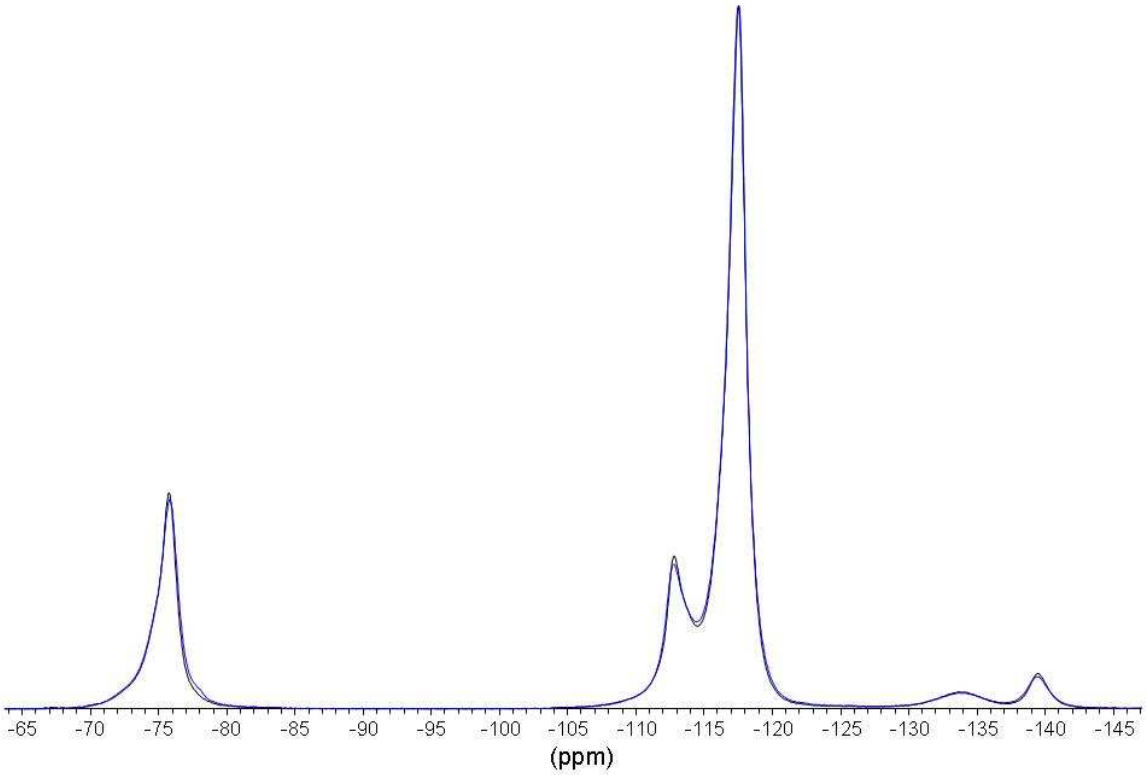


Evolution du spectre ^{1}H RMN de Nafion® 112 vieilli à 80°C, 0%RH

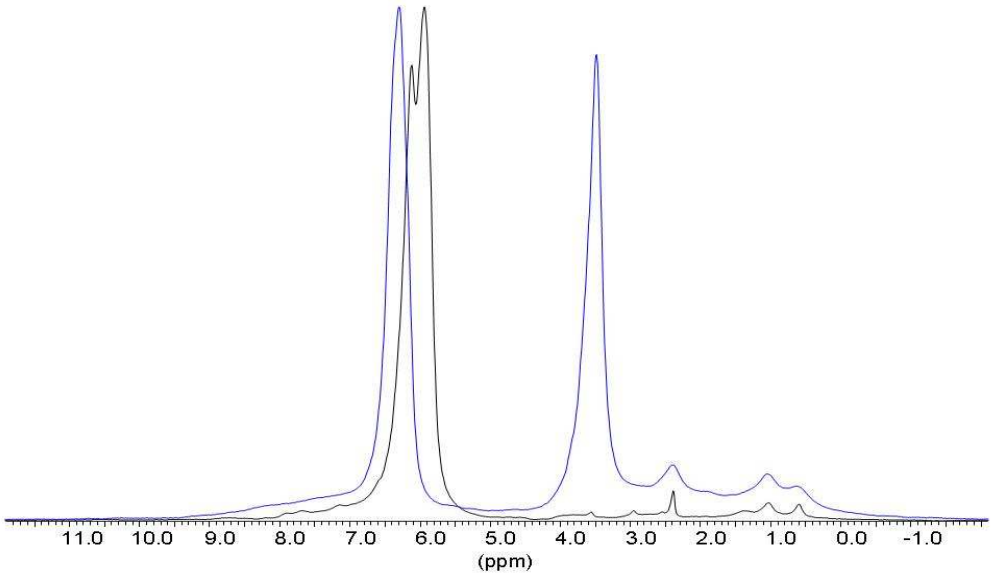
Annexe 11 : Structure chimique du Nafion® 112 vieilli 203 jours à 80°C, à 80%RH, suivie par RMN avant et après hydrolyse par une solution d'acide chlorhydrique (1M)



Superposition du spectre RMN ^{19}F du Nafion® 112 vieilli 203 jours à 80°C, 80%RH (spectre bleu) puis hydrolysé par HCl 1M (spectre noir)

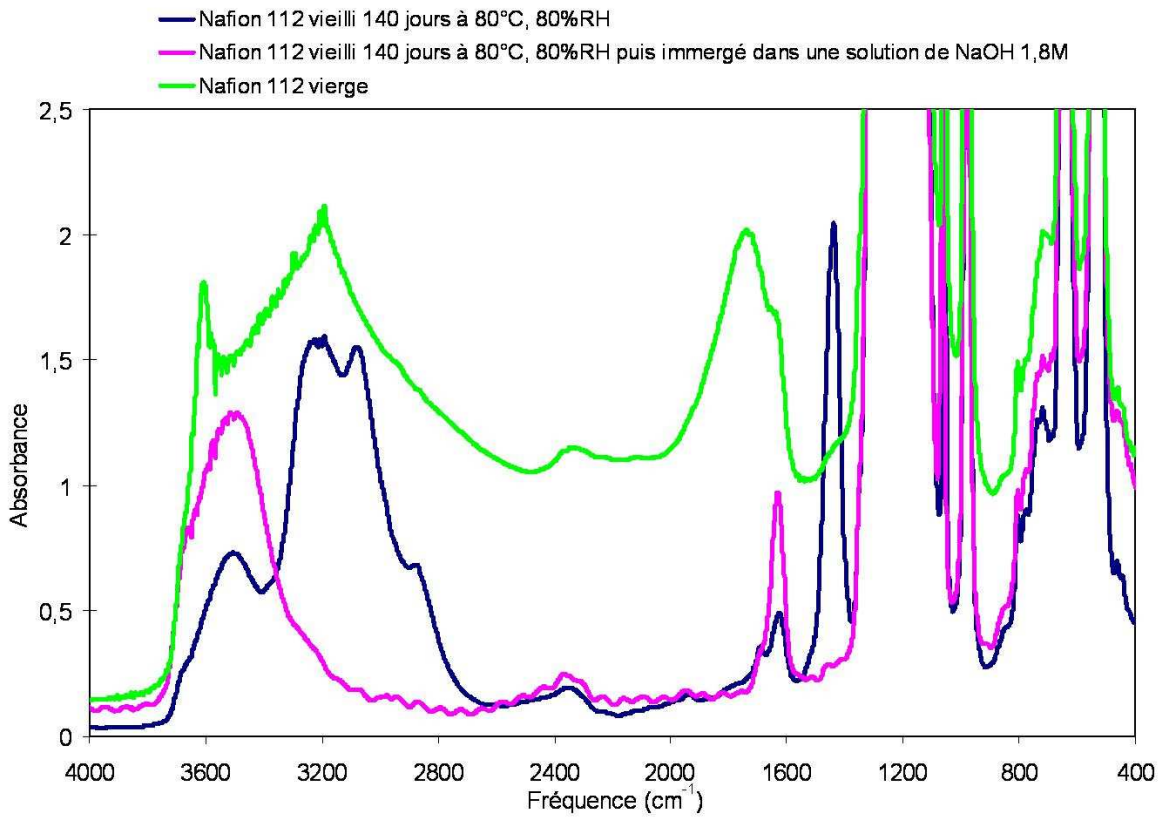


Superposition du spectre RMN ^{19}F du Nafion® 112 vierge (spectre noir) et d'un échantillon de Nafion® 112 vieilli 203 jours à 80°C, 80%RH puis hydrolysé par HCl 1M (spectre bleu)

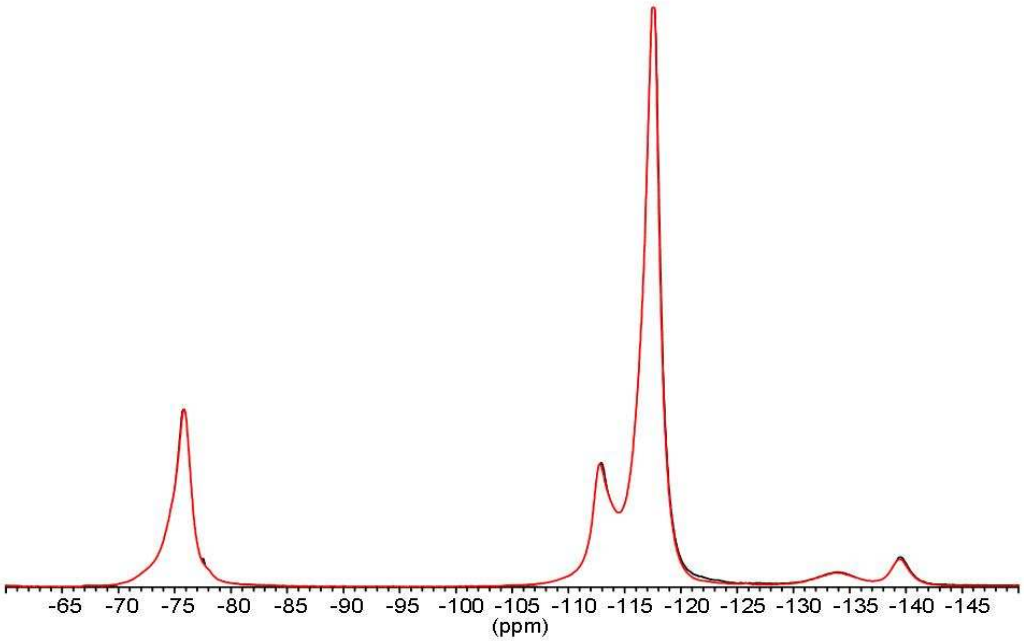


Superposition du spectre RMN ^{1}H du Nafion® 112 vieilli 203 jours à 80°C, 80%RH (spectre bleu) puis hydrolysé par HCl 1M (spectre noir)

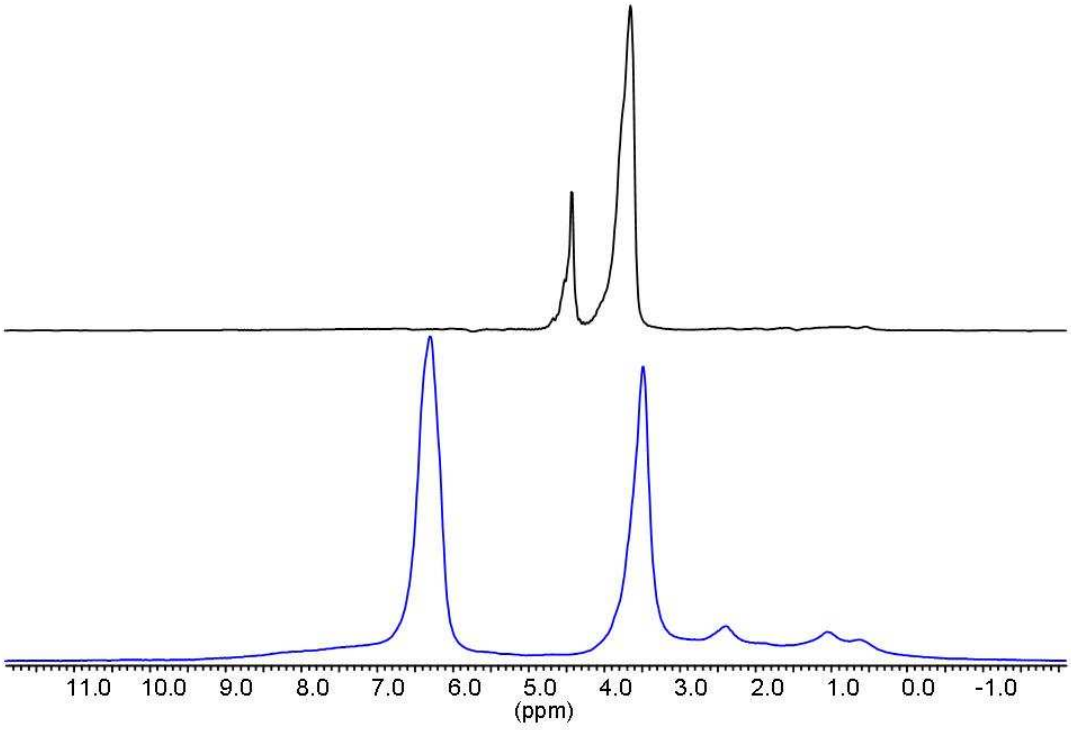
Annexe 12 : Structure chimique du Nafion® 112 vieilli 203 jours à 80°C, à 80%RH, suivie par RMN avant et après hydrolyse par une solution hydroxyde de sodium (1,8M)



Superposition du spectre IR de Nafion® 112 vieilli 140 jours à 80°C, 80%RH puis hydrolysé dans une solution de NaOH 1,8M



Superposition du spectre RMN ^{19}F de Nafion® 112 vierge (spectre noir) et d'un échantillon de Nafion® 112 vieilli 203 jours à 80°C, 80%RH puis hydrolysé par NaOH (spectre rouge)



Spectres RMN ^{1}H d'échantillon de Nafion® 112 vieilli 203 jours à 80°C, 80%RH (spectre bleu) puis hydrolysé par NaOH (spectre noir)

L'échantillon étant en immersion dans la solution d'hydroxyde de sodium lors de la mesure RMN, on observe un deuxième pic à 4,8 ppm dû à l'eau liquide se trouvant autour de l'échantillon.

Références bibliographiques

1. M-H. Aubert, Rapport sur le projet de loi autorisant l'approbation du protocole de Kyoto à la Convention-cadre sur le changement climatique, Assemblée Nationale, rapport n° 2296, 2000

2. P. Dietrich, J. Caveron, Hydrogène, rayon d'espoir : que peut-on en attendre vraiment?, Le point sur l'énergie, N°12, (Novembre 2004)

3. F. Barbier, T. Priem, La pile à combustible en questions, Clefs CEA, N°50/51, (Hiver 2004-2005), p65

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

5. H. Dhar, On solid polymer fuel cells, Journal of Electroanalytical Chemistry 357 (1993), 237-250

6. P. Serre-Combe, M. Pineri, G. Gebel, F. Jousse, R. Mosdale, S. Escribano, P. Baurens, R. Riva, J. Granier, Les piles basse température PEMFC, Clefs CEA, N°44, (Hiver 2000-2001), 48-56

7. F. de Bruijn, V. Dam, G. Janssen, Review: Durability and degradation issues of PEM fuel cell components, Fuel Cells, 8, (2008), 3-22

8. G. Meyer, G. Gebel, L. Gonon, P. Capron, D. Marscaq, C. Marestin, R. Mercier, Degradation of sulfonated polyimide membranes in fuel cell conditions, Journal of Power Sources, (2005), *In Press, Corrected Proof, Available online 7 September 2005*

9. www.annso.freesurf.fr/PEMFC.html

10. S. Escribano, P. Aldebert, M. Pineri, Volumic electrodes of fuel cells with polymer electrolyte membranes: electrochemical performances and structural analysis by thermoporometry, Electrochimica Acta, 43, (1998), 2195-2202

11. S. Escribano, P. Aldebert, Electrodes of hydrogen/oxygen polymer electrolyte membrane fuel cells, Solid State Ionics, 77, (1995), 318-323

12. A. Biyikoglu, Review of proton exchange membrane fuel cell models, International Journal of Hydrogen Energy, 30, (2005), 1181-1212

13. M. Tsuda, N. Arboleda, H. Kasai, Initial driving force for proton transfer in Nafion, Journal of Chemical Physics, (2005), *In Press, Corrected Proof, Available online 6 December 2005*

14. G. Meyer, Etude des modes de dégradation de membranes polyinmides sulfonés en pile à combustible H_2/O_2, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France, (2004)

15. www.pile-a-combustible.fr/pdf/olivier_lottin_2.pdf

16. R. O'Hayre, D. Barnett, F. Prinz, the triple phase boundary : A mathematical model and experimental investigations for fuel cells, Journal of Electrochemical Society, 152 (2), (2005), A439-A444

17. N. Jalani, 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, (2005), 167-175

18. G. Gebel, Pile à combustible basse température PEMFC, Clefs CEA, N°50/51, (Hiver 2004-2005), p69

19. E. Easton, Chemical modification of fuel cell catalysts and electrochemistry of proton exchange membrane fuel cell electrodes, Thèse de doctorat, Université de Newfoundland, Saint John's, Canada, (1998)

20. D. Curtin, R. Lousenberg, T. Henry, P. Tangeman, M. Tisack, Advanced materials for improved PEMFC performance and life, Journal of Power Sources, 131, (2004), 41-48

21. L. Rubatat, Nouveau modèle structural des membranes Nafion®, polymère de référence pour l'application pile à combustible basse température, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, (2003)

22. J. Uan-Zo-li, The effects of structure, humidity and aging on the properties of polymeric ionomers for fuel cell applications, Thèse de Master, 2001, Institut Polytechnique de Virginie, Blacksburg, Virginie, USA

23. A. Gruger, A. Régis, T. Schmatko, P. Colomban, Nanostructured of Nafion membranes at different states of hydration. An IR and Raman study, Vibrational Spectroscopy, 26, (2001), 215-225

24. J. Elliot, P. James, T. McMaster, J. Newton, A. Elliot, S. Hanna, M. Miles, Hydrolysis of the Nafion® precursor studied by X-ray scattering and in-situ atomic force microscopy, e-Polymers, 22, (2001)

25. www.permapure.com

26. A. Lehmani, S. Durand-Vidal, P. Turq, Surface morphology of Nafion 117 membrane by tapping mode atomic force microscope, Journal of Applied Science, 68, (1998), 503-507

27. H. Yeager, A. Steck, Cation and water diffusion in Nafion ion exchange membranes: influence of polymer structure, Journal of Electrochemical Society, 128, (1981), 1880

28. K. Kreuer, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, Journal of Membrane Science, 185, (2001), 29-39

29. G. Gebel, O. Diat, Neutron and X-ray scattering: Suitable tools for studying ionomère membranes, Fuel Cells, 5, (2005), 261-276

30. J. Chabé, Etude des interactions moléculaires polymère-eau lors de l'hydratation de la membrane Nafion, électrolyte de référence de la pile à combustible, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, (2008)

31. M. Falk, Infrared spectra of perfluorosulfonated polymer and of water in perfluorosulfonated polymer, "Perfluorinated Ionomer Membranes", ACS Symposium Series, Series Ed., 1977

32. J. Ostrowska, A. Narebska, Infrared study of hydration and association of functional groups in a perfluorinated Nafion membrane. Part 1., Colloid & Polymer Science, 261, (1983), 93-98

33. J. Ostrowska, A. Narebska, Infrared study of hydration and association of functional groups in a perfluorinated Nafion membrane. Part 2., Colloid & Polymer Science, 262, (1984), 305-310

34. M. Laporta, M. Pegoraro, L. Zanderighi, Perfluorosulfonated membrane (Nafion) : FT-IR study of the state of water with increasing humidity, Physical Chemistry Chemical Physics, 1, (1999), 4619-4628

35. L. Lage, P. Delgado, Y. Kawano, Vibrational and thermal characterization of Nafion® membranes substituted by alkaline earth cations, European Polymer Journal, 40, (2004), 1309-1316

36. T. Kinumoto, M. Inaba, Y. Nakayama, K. Ogata, R. Umebayashi, A. Tasaka, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide, Journal of Power Sources, 158, (2006), 1222-1228

37. J. Qiao, M. Saito, K. Hayamizu, T. Okada, Degradation of Perfluorinated Ionomer Membranes for PEMFC Fuel Cells during Processing with H_2O_2, Journal of Electrochemical Society, 153 (6), (2006), A967-A974

38. Q. Chen, K. Schmidt-Rohr, ^{19}F and ^{13}C NMR Signal Assignment and Analysis in a Perfluorinated Ionomer (Nafion) by Two-Dimensional Solid-State NMR, Macromolecules, 37, (2004), 5995 - 6003

39. P. Batamack, J. Fraissard, Proton NMR studies on concentrated aqueous sulfuric acid solutions and Nafion-H, Catalysis Letters, 49, (1997), 129-136

40. J. Zhang, M. Giotto, W. Wen, A. Jones, An NMR study of the state of ions and diffusion in perfluorosulfonate ionomer, Journal of Membrane Science, 269, (2006), 118-125

41. S. Hietala, S. Maunu, F. Sundholm, T. Lehtinen, G. Sundholm, Water sorption and diffusion coefficients of protons and water in PVDF-g-PSSA polymer electrolyte membranes, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1999, 37 (20), 2893-2900

42. R. Dinius, M. Emerson, G. Choppin, Nuclear magnetic resonance study of ion-exchange resins. I. Hydrated Dowex-50 resins, Journal of Physical Chemistry, 1963, 67, 1178-82

43. G. Ye, N. Janzen, G. Goward, Solid-State NMR Study of Two Classic Proton Conducting Polymers: Nafion and Sulfonated Poly(ether ether ketone)s, Macromolecules, 2006, 39(9), 3283-3290

44. C. Heitner-Wirguin, Recent advances in perfluorinated ionomère membranes: structure, properties and applications, Journal of Membrane Science, 120, (1996), 1-33

45. P. James, J. Elliott, T. McMaster, J. Newton, A. Elliott, S. Hanna, M. Miles, Hydration of Nafion® studied by AFM and X-ray scattering**,** Journal of Material Science, 35, (2000), 5111-5119

46. J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, M. Brundage, H. Gasteiger, J. Abbott, Aspects of the chemical degradation of PFSA ionomers used in PEM fuel cells, Fuels Cells, 5 (2), (2005), 302-308

47. S. Yeo, A. Eisenberg, Physical properties and supramolecular structure of perfluorinated ion-containing (Nafion) Polymers, Journal of Applied Polymer Science, 21, (1977), 875

48. T. Kyu, A. Eisenberg, Mechanical relaxations in perfluorosulfonate ionomère membranes, “Perfluorinated Ionomer Membranes”, ACS Symposium Series, Series Ed., 1977

49. A. Eisenberg, M. King, Ion-Containing Polymers : Physical Properties and Structure, vol. 2., Academic Press : New York, (1977), 163-169

50. M. Rigdahl, A. Eisenberg, "Viscoelastic Properties of Sulfonated Styrene Ionomers", Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 19, (1981), 1641-1654

51. T. Zawodzinski, T. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, S. Gottesfeld, A comparative study of water uptake by and transport through ionomeric fuel cell membranes, Journal of Eletrochemical Society, 140, n°7, (1993), 1981

52. R. Duplessix, M. Escoubès, B. Rodmacq, F. Volino, E. Roche, A. Eisenberg, M. Pineri, Water absorption in acid Nafion membranes, ACS Symposium Series 127, ch 28, (1980), 469-486

53. T. Hashimoto, M. Fujimura, H. Kawai, Structure of sulfonated and carboxylated perfluorinated ionomer membranes: small-angle and wide-angle X-ray scattering and light scattering, ACS Symposium Series 180, ch11, (1982), 217-248

54. K. Kreuer, T. Dippel, W. Meyer, J. Maier, NAFION® Membranes: Molecular Diffusion, Proton Conductivity and Proton Conduction Mechanism, Materials Research Society Symposium Proceedings, 293**,** (1993), 273-282

55. M. Cappadonia, J. Erning, U. Stimming, Proton conduction of Nafion® 117 membrane between 140 K and room temperature, Journal of Electroanalytical Chemistry, 376, (1994), 189-193

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

57. T. Takamatsu, M. Hashiyama, A. Eisenberg, Sorption phenomena in Nafion membranes, Journal of Applied Polymer Science, 24, (1979), 2199

58. M. Legras, Y. Hirata, Q. T. Nguyen, D. Langevin, M. Métayer, Sorption and diffusion behaviors of water in Nation 117 membranes with different counter ions, Desalination, 147, (2002), 351-357

59. R. Duplessix, M. Escoubes, B. Rodmacq, V. Volino, E. Roche, A. Eisenberg, M. Pineri, Water absorption in acid Nafion membranes, ACS Symposium Series 127 "Water in Polymers", (1980), 469-486

60. M. Escoubes, M. Pineri, Thermodynamic Studies of the Water-Perfluorinated Polymer Interactions, “Perfluorinated Ionomer Membranes”, ACS Symposium Series, Series Ed., (1977), 9-24

61. T. Takamatsu, M. Hashiyama, A. Eisenberg, Sorption phenomena in Nafion membranes, Journal of Applied Polymer Science, 24, (1979), 2199-2220

62. Y. Kawano, Y. Wang, R. Palmer, S. Aubuchon, Stress-strain curves of Nafion membranes in acid and salt forms, Polímeros : Ciência e Tecnologia, 12 (2), (2002), 96-101

63. S. Kundu, L. Simon, M. Fowler, S. Grot, Mechanical properties of Nafion electrolyte membranes under hydrated conditions, Polymer, 46, (2005), 11707-11715

64. R. Kambour, J. Kelly, B. McKinley, Modulus and yield resistance of glassy blends containing diluents manifesting varying degrees of mobility: Polyphenylene ether/polystyrene/diluent mixtures, Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics, 27, (1989), 1979-1992

65. R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, N. Iwashita, Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation, Chemical Reviews, 2007, 107, 3904-3951

66. M. Williams, H. Kunz, J. Fenton, Operation of Nafion-based PEM fuel cells with no external humidification: influence of operating conditions and gas diffusion layers, Journal of Power Sources, 135, (2004), 122-134

67. D. Steeliger, C. Hartnig, E. Spohr, Aqueous pore structure and proton dynamics in solvated Nafion membranes, Electrochimica Acta, 50, (2005), 4234-4240

68. D. Chu, R. Jiang, Comparative studies of polymer membrane fuel cell stack and single cell, Journal of Power Sources, 80, (1999), 226-234

69. H. Tang, S. Peikang, S. Jiang, F. Wang, M. Pan, A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells, Journal of Power Sources, 170, (2007), 85-92

70. A.B. LaConti, M. Hamdan, R.C. McDonald, Mechanisms of membrane degradation" extrait de handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger Eds, Vol.3, Part 3, Chapter 49, 647-662; John Wiley & Sons, Ltd, Chichster

71. M. Inaba, Degradation Mechanism of Polymer Electrolyte Fuel Cells, 14th International Conference on the Properties of Water and Steam: Symposium 6. Fuel Cells and Electrochemistry in Aqueous Systems, (2004), Kyoto, Japon

72. H. Yamada, J. Tokunaga, M. Inaba, A. Tasaka, Effect of agglomeration of Pt/C catalyst on hydrogen peroxide formation, Electrochemical and Solid-state Letters, 7, (2004), A474-A476

73. U. Paulus, T. Schmidt, H. Gasteiger, R. Behm, Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst : a thin-film rotating ring-disk electrode study, Journal of Electroanalytical Chemistry, 495, (2001), 134-145

74. J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, M. Brundage, H. Gasteiger, J. Abbott, Aspects of the chemical degradation of PFSA ionomers used in PEM fuel cells, Fuels Cells, 5 (2), (2005), 302-308

75. M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, Gas crossover and membrane degradation polymer electrolyte fuel cells, Electrochemica Acta, 51, (2006), 5746-5753

76. M. Aoki, H. Uchida, M. Watanabe, Novel evaluation method for degradation rate of polymer electrolytes in fuel cells, Electrochemistry Communications, 7, (2005), 1434-1438

77. M. Pianca, E. Barchiesi, G. Esposto, S. Radice, End groups of fluoropolymers, Journal of Fluorine Chemistry, 95, (1999), 71-84

78. A. Alentiev, J. Kostina, G. Bondarenko, Chemical aging of Nafion: FTIR study, Desalination, 200, (2006), 32-33

79. Q. Deng, C. Wilkie, R. Moore, K. Mauritz, TGA-FTi.r. investigation of the thermal degradation of Nafion® and Nafion®/[silicon oxide]-based nanocomposites, Polymer, 39 (24), (1998), 5961-5972

80. S. Samms, S. Wasmus, R. Savinell, Thermal stability of Nafion in simulated fuel cell environments, Journal of Electrochemical Society, 143, (1996), 1498-1504

81. S. De Almeida, Y. Kawano, Ultraviolet-visible spectra of Nafion membrane, European Polymer Journal, 33 (8), (1997), 1307-1311

82. K. Page, K. Cable, R. Moore, Molecular origins of the thermal transitions and dynamic mechanical relaxations in perfluorosulfonate ionomers, Macromolecules, 38, (2005), 6472-6484

83. T. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R. Sherman, V. Smith, T. Springer S. Gottesfeld, Water uptake by and transport through Nafion® 117 membranes, Journal of Eletrochemical Society, 140 (4), (1993), 1041-1047

84. B. Fayolle, L. Auouin, J. Verdu, Radiation induced embrittlement of PTFE, Polymer, 44, (2003), 2773-2780

85. S. Slade, S. Campbell, T. Ralph, F. Walsh, Ionic conductivity of an extruded Nafion 1100 EW series of membranes, Journal of the Electrochemical Society, 149, (2002), A1556-A1564

86. L. Rubatat, A. Rollet, O. Diat, G. Gebel, Caractérisation de la structure des membranes ionomères (NAFION®) par diffusion de rayons X aux petits angles, Journal de Physique IV, 12 (6), (2002), 197-205

87. T. Gramstad, R. Haszeldine, Perfluoroalkyl derivatives of sulfur. Part VII.Alkyl Trifluoromethanesulfonates as alkylating agents, trifluoromethanesulfonic anhydride as a promoter for esterification, and some reactions of trifluormethanesulfonic acid, Journal of Chemical Society,(1957), 4069-4079

88. http://www.sigmaaldrich.com/spectra/rair/RAIR006389.PDF

89. M. Smith, J. March, Aliphatic nucleophilic substitution (ch.10, p 575). Dans : March's advanced organic chemistry, 5th ed., New York, NY : Wiley-interscience publication, 2001

90. N. Cornet, G. Gebel, A. de Geyer, Existence d'un paradoxe de Schroeder avec la membrane Nafion ? Etude par diffusion de rayons X aux petits angles, Journal de Physique IV France, 8, (1998), Pr5-63-Pr5-68

91. M. Bass, V. Freger, An experimental study of Schroeder's paradox in Nafion and Dowex polymer electrolytes, Desalination, 199, (2006), 277-279

92. I. Merdas, F. Thominette, J. Verdu, Hydrolytic ageing of polyamide 11-effect of carbon dioxide on polyamide 11 hydrolysis, Polymer Degradation and Stability, 79, (2003), 419-425

VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE DU NAFION®

RESUME: Dans le développement des piles à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells), la durabilité des membranes est une question cruciale. Le vieillissement *in-situ* du Nafion® dans les piles ne permet pas de dégager de mécanisme de dégradation. C'est pourquoi des tests de vieillissement *ex-situ*, en enceinte climatique et en étuve, sur une durée de 500 jours ont été réalisés sur du Nafion® 112 et du Nafion® 212-CS dans des conditions proches de celles de la pile en fonctionnement (à 80°C à une hygrométrie variant de 0%RH à 95%RH).
L'évolution des propriétés mécaniques montre une augmentation du module d'Young et une diminution de l'allongement à la rupture tandis que l'hydrophilie (directement liée à la conductivité) mesurée par DVS (Dynamic Vapour Sorption) diminue. L'évolution de la structure chimique, suivie par spectroscopie infrarouge, met en évidence la formation d'anhydride sulfonique. Une preuve indirecte de la formation de cette espèce est apportée par la résonnance magnétique nucléaire.
Le mécanisme de dégradation proposé est celui de la condensation des acides sulfoniques pour former l'anhydride. L'évolution des propriétés s'explique à la lumière de ce mécanisme.
La comparaison du Nafion® 112 et du Nafion® 212-CS montre que le Nafion® 212-CS vieillit trois fois moins vite que le Nafion® 112. La catalyse de la réaction de condensation par les cations métalliques présents en plus grande quantité dans le Nafion® 212-CS est à l'origine de cette différence de cinétique de vieillissement observée.
D'autre part, les essais à différentes humidités montrent que lorsque le taux d'hygrométrie croît, la réaction de condensation est accélérée. On propose un mécanisme de dégradation ionique de type SN_1 avec formation d'une espèce intermédiaire RSO_2^+.
Enfin, on montre qu'en présence de catalyseur, la réaction de condensation est réversible : il y a hydrolyse de l'anhydride conduisant à des propriétés recouvrées. Il y a rajeunissement de la membrane.

Mots-clés: *Nafion®, vieillissement, température, hygrométrie, dégradation, sorption, conductivité, spectroscopie infrarouge, RMN*

HYGROTHERMAL AGING OF NAFION®

ABSTRACT: For the development of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC), membrane durability is a crucial issue. Nafion® *in-situ* aging in fuel cell did not lead to determine a degradation mechanism. That is why *ex-situ* aging tests were performed, in drying oven and in climatic chambers, over 500 days on Nafion® 112 and on Nafion® 212-CS in practical fuel cell usage conditions (e.g. 80°C, with a hygrometric rate between 0%RH and 95%RH).
The evolution of the mechanical properties shows an increase of the Young modulus and a decrease of the breaking strain while the hydrophilicity (directly linked to the protonic conductivity) measured by DVS (Dynamic Vapour Sorption) decreases. The evolution of the polymer chemical structure, monitored by infrared spectroscopy, underlines sulfonic anhydride formation. An indirect proof of the anhydride formation is given by Nuclear Magnetic Resonance.
The suggested mechanism is the sulfonic acid condensation to form an anhydride. The properties evolution is explained via this mechanism.
The comparison of Nafion® 112 and Nafion® 212-CS shows that Nafion® 212-CS gets aged three times faster than Nafion® 112. The condensation reaction catalysis by metallic cations which concentrations is higher in Nafion® 112 explains the aging kinetics difference.
Moreover, the tests done at different relative humidities show that when the hygrometric rate increases, the condensation reaction is accelerated. We suggest an SN_1 type ionic degradation mechanism which implies the formation of RSO_2^+ as an intermediate.
Lastly, we point out that, in presence of a catalyser, the condensation reaction is reversible: The anhydride is hydrolysed which leads to recovered properties. The membrane is rejuvenated.

Keywords: *Nafion®, aging, temperature, hygrometry, degradation, sorption, conductivity, Infrared spectroscopy, NMR*