

# **Membranes track-etched pour pile à combustible : étude de la conductivité protonique**

Pr R. LEGRAS

Dr E. FERAIN

Ir C. CHARLIER

Ing. N. JANSEN

GRAMME – Liège

*Les membranes track-etched sont des membranes nano-poreuses obtenues en faisant subir une attaque radiochimique à un film polymérique. Cette attaque consiste en une exposition du film à un faisceau d'ions lourds monoénergétiques suivie de l'attaque chimique du film irradié. L'étude de la conductivité protonique de ces membranes est réalisée en vue de leur utilisation comme électrolyte dans des piles à combustible de type PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell).*

*Mots-clefs : Pile à combustible – PEMFC – Polyimide – Nafion – irradiation – membranes track-etched – conductivité protonique*

*The track-etched membranes are nanoporous membranes obtained by a radiochemical attack on a polymeric film. This attack consists of an irradiation of the film by a beam of monoenergy heavy ions followed by the chemical attack of the irradiated film. The study of the protonic conductivity of those membranes has been carried out for a potential application as electrolyte in the PEMFC-type fuel cells (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell).*

*Keywords : Fuel Cell – PEMFC – Polyimide – Nafion – irradiation – track-etched membranes – protonic conductivity.*

## 1. Introduction

Ce travail est issu du projet PICOM (Pile à COMbustible) qui s'inscrit dans la stratégie de la Commission Européenne présentée en 2003 dont le but est le développement de l'utilisation de l'hydrogène et des piles à combustible (PAC) compte tenu de la volonté des gouvernements de réduire notre dépendance vis-à-vis des énergies fossiles. Le projet est financé par la Région Wallonne dans le cadre du plan Marshall. Il a pour but la conception d'un assemblage 'électrode-membrane' pour PAC de type PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) à partir de matériaux innovants et moins coûteux. Ceci afin de permettre une plus grande diffusion des PAC.

Un des axes stratégiques est le développement de membranes de type 'track-etch' en polyimide ou PI afin de remplacer les membranes en Nafion<sup>®</sup> utilisées actuellement et dont l'utilisation est limitée à des températures relativement basses (80 à 100°C). L'intérêt des membranes en PI est leur haute résistance thermique qui leur permet de fonctionner à des températures allant jusqu'à 400°C. Valeur largement suffisante pour les utilisations envisagées. De plus, les premières observations laissent imaginer une performance particulière pour le PI en terme de conductivité, ce qui pourrait être dû à l'existence d'une conductivité de surface des pores des membranes en polyimide. L'objectif de ce travail est l'étude des caractéristiques électriques des membranes 'track-etched' en vue d'une utilisation comme électrolyte pour PAC.

Le but va être de déterminer les paramètres qui sont à l'origine de la conductivité protonique des membranes en PI. A titre de comparaison, l'étude s'étendra aussi aux membranes de PET et PC. Une deuxième partie du travail consistera à effectuer des mesures sur des films irradiés ainsi que sur des films vierges afin de déterminer s'il existe une conductivité des traces laissées dans le polymère par l'irradiation ou encore s'il existe une conductivité intrinsèque du polymère.

Cette recherche a été effectuée à l'unité Poly du département matériaux de l'Ecole Polytechnique de Louvain-La-Neuve où ces membranes 'track-etched' sont développées.

## 2. La pile à combustible (PAC)

### 2.1 Principe de fonctionnement des PAC

Le principe de la pile à combustible a été démontré en 1839 par l'Anglais William Grove, le processus peut être décrit comme l'inverse de l'électrolyse de l'eau. Il s'agit d'une combustion électrochimique contrôlée d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur selon une réaction globale :



Une PAC est un assemblage de cellules élémentaires, comprenant deux électrodes (anode et cathode) chargées en catalyseur (souvent du platine), séparées par un électrolyte qui permet la migration des ions d'une électrode à l'autre sous l'effet du champ électrique créé. L'électrolyte ne permet pas le passage des électrons, ces derniers sont forcés de circuler à travers un circuit externe. L'exploitation de ces électrons va permettre la production de courant électrique (fig. 1).

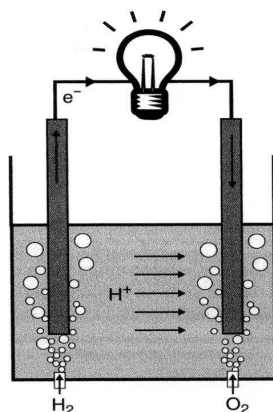
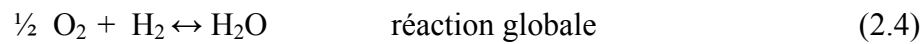
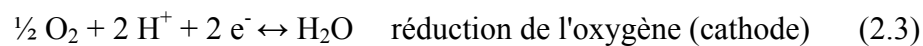
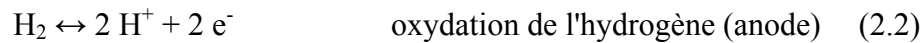


Figure 1 : Exploitation des électrons pour la production de courant

Les réactifs les plus utilisés sont l'hydrogène (carburant) et l'oxygène (oxydant), dans ce cas, la PAC est appelée PAC acide H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. La combustion de l'hydrogène est séparée en deux demi-réactions électrochimiques. L'hydrogène est oxydé à l'anode, c-à-d décomposé en protons et en électrons. Les protons traversent ensuite l'électrolyte et se retrouvent à la cathode. Le déséquilibre en électrons crée alors un pôle

positif et un pôle négatif entre lesquels circulent les électrons produisant ainsi de l'électricité. Simultanément à la cathode, les protons réagissent avec les électrons et l'oxygène, il s'agit de la réduction de l'oxygène. Cette deuxième demi-réaction donne de l'eau, seul sous-produit de cette réaction chimique.



Pour que les deux demi-réactions puissent se produire à une vitesse convenable, il faut charger les électrodes d'un catalyseur. Un catalyseur permet en effet d'augmenter la vitesse de réaction sans que celui-ci ne soit consommé par la réaction, une vitesse de réaction plus élevée permet alors d'obtenir un courant plus élevé.

## 2.2 Les Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells ou PEMFC

Il existe cinq grandes catégories de PAC dont les différentes caractéristiques sont présentées dans le tableau 1. Parmi celles-ci, nous nous intéresserons plus particulièrement aux PEMFCs dont il est question dans ce travail.

	PEMFC	PAFC	AFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Polymer membrane	Liquid H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (immobilized)	Liquid KOH (immobilized)	Molten carbonate	Ceramic
Charge carrier	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Operating temperature	80°C	200°C	60–220°C	650°C	600–1000°C
Catalyst	Platinum	Platinum	Platinum	Nickel	Perovskites (ceramic)
Cell components	Carbon based	Carbon based	Carbon based	Stainless based	Ceramic based
Fuel compatibility	H <sub>2</sub> , methanol	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO

Tableau 1 : Description des différentes catégories de PAC

Les PEMFCs sont construites à partir d'une membrane en polymère conductrice de protons qui joue le rôle d'électrolyte. Les membranes ont des épaisseurs allant de 20 à 200 µm, elles sont flexibles et transparentes. La membrane est placée entre deux électrodes de carbone poreux recouvert

d'un catalyseur à base de platine. Cette structure en sandwich (électrode-catalyseur-membrane-catalyseur-électrode) est appelée assemblage membrane-électrode (MEA pour membrane electrode assembly). Reprécisons encore que les innovations que devraient apporter le projet PICOM pourraient permettre d'atteindre des températures d'utilisation plus élevées en remplaçant les membranes en Nafion<sup>®</sup> par des membranes en PI.

### **3. Les membranes track-etched**

#### **3.1 Introduction**

Le but de ce travail est d'étudier les possibilités offertes par les membranes track-etched pour leur utilisation comme électrolyte dans les PAC. Il s'agit de déterminer les paramètres optima (diamètre des pores, densité, épaisseur, nature des ions utilisés) afin d'optimiser leur utilisation. Cette membrane fera partie d'un assemblage électrode – membrane pour une pile à combustible de type PEM (Proton Exchange Membrane).

Les matériaux utilisés pour la production de membranes track-etched sont des films de polyimide (PI), de polycarbonate (PC) ou encore de polyéthylène téréphtalate (PET). Tous ces polymères présentent la propriété commune d'être des polymères thermoplastiques, propriété nécessaire pour la fabrication de films. Les membranes sont le plus souvent ou facilement obtenues à partir de films disponibles de PET ou de PC, le PI étant une alternative plus récente. Cependant, pour l'application pile à combustible, c'est ce dernier qui doit être privilégié pour remplacer le Nafion déjà existant vu son domaine restreint de température (assez basse, jusque 80°C max).

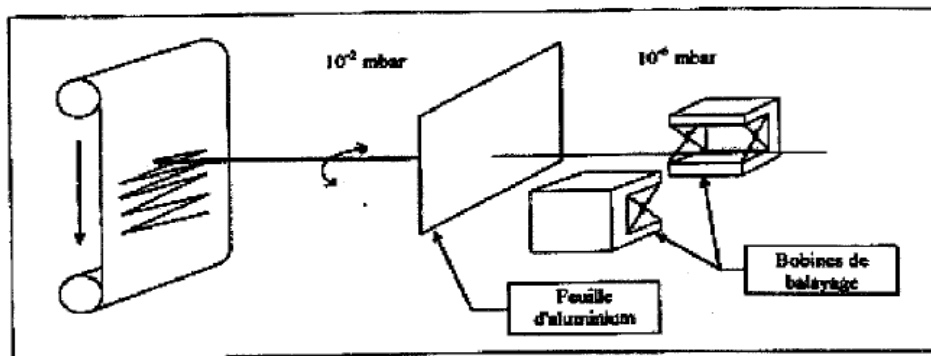
#### **3.2 Principe de fabrication des membranes track-etched**

Les membranes nanoporeuses sont obtenues par la technique du track-etching. Cette méthode développée à partir de films de polymère (polycarbonate PC, polyéthylène téréphtalate PET, polyimide PI, etc.) consiste en une irradiation des films à l'aide d'ions lourds accélérés suivie d'une attaque chimique. Ces ions sont obtenus à partir de Ar (MM = 40g/mol), Kr (MM = 84g/mol), Xe (MM = 131g/mol), etc.

### *Irradiation des films*

La porosité du film est amorcée en l'exposant à un faisceau d'ions lourds mono-énergétiques accélérés par un cyclotron et focalisés perpendiculairement au film. Les ions lourds utilisés sont Xe, Ar, Kr ou O suivant le polymère. Par exemple, Kr et Ar seront plutôt utilisés pour le PET et PC alors que pour le PI, le Xe sera utilisé. Les énergies de ces ions se situent aux alentours de 3 à 5 MeV par nucléon.

Le dispositif d'irradiation se compose de plusieurs parties. La première est la source d'ions lourds. Le gaz est ionisé par un dispositif micro-ondes. Ce plasma est accéléré et les atomes d'étages d'ionisation différents passent au travers d'un déflecteur électrostatique pour sélectionner l'ion possédant le niveau d'ionisation voulu (par exemple  $\text{Ar}^{9+}$  pour le polycarbonate). Ces ions sont ensuite accélérés dans un cyclotron avant de passer entre les bobines de balayage qui orienteront le faisceau d'ions accélérés (fig. 2). La dernière partie du dispositif est l'endroit où se trouve le film à irradier. La feuille d'aluminium permet de séparer les zones à pressions différentes.



*Figure 2 : Schéma du dispositif d'irradiation des films polymères*

Le flux d'irradiation maximum est de  $4 \cdot 10^8$  ions par  $\text{cm}^2$  et par sec. En faisant varier la vitesse de défilement du film devant le faisceau ionique, la fluence d'irradiation peut être fixée à une valeur comprise entre  $10^5$  et  $10^{10}$  ions par  $\text{cm}^2$  selon la densité de pores souhaitée dans la membrane.

Au cours de leur trajectoire, les ions traversent le film, perdent une partie de leur énergie et provoquent la rupture ou la modification d'un certain nombre de liaisons chimiques. Le passage des particules chargées suffisamment lourdes au travers du polymère provoque la formation de traces latentes

linéaires caractérisées par une modification importante du matériau à l'échelle atomique. Cette trace n'est pas visible au microscope électronique mais il est reconnu qu'elle existe grâce à ses propriétés particulières par rapport aux endroits du film non touchés par les ions (mesure par perméabilité).

### ***Attaque chimique des films***

L'irradiation concernait le tracking du film, vient ensuite l'etching (l'attaque). Lors de la mise en solution du film dans une solution d'attaque bien choisie (NaOH, NaClO, etc., suivant le polymère utilisé), les zones sensibilisées par le bombardement vont être attaquées beaucoup plus vite que les zones non sensibilisées, ceci est appelé l'attaque sélective du polymère. Le polymère est attaqué avec une vitesse  $V_g$  (c'est aussi la vitesse d'attaque perpendiculaire aux pores à l'intérieur de ceux-ci) et l'attaque se fait avec une vitesse  $V_t$  le long de la trace laissée par l'ion. La vitesse d'attaque autour du coeur de la trace est égale à  $V_r$ . Cette dernière vitesse varie entre  $V_t$  et  $V_g$  en fonction de l'intensité des dégâts laissés par l'ion depuis le coeur de la trace jusqu'au polymère non modifié. La sélectivité est définie par le rapport  $V_t/V_g$ . Au plus cette sélectivité est grande, au plus les pores seront de forme cylindrique, ce qui est la forme recherchée. Si la sélectivité est faible, les pores auront plutôt une forme de diablo, l'élargissement des pores commence déjà en surface alors que le pore n'est pas encore totalement débouché. La figure 3 montre les différentes vitesses d'attaque du film polymérique lorsqu'il est immergé dans la solution d'attaque.

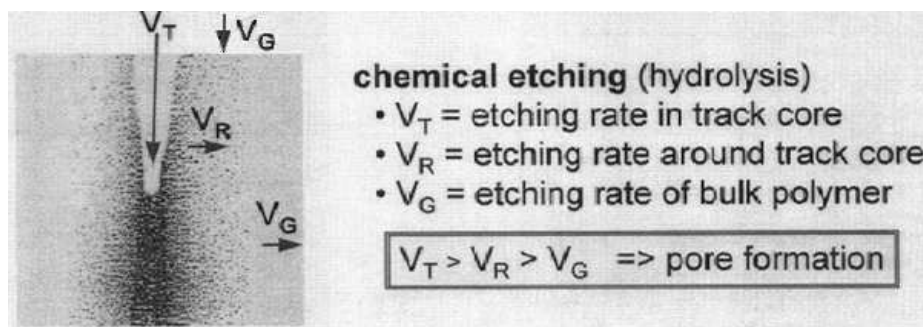


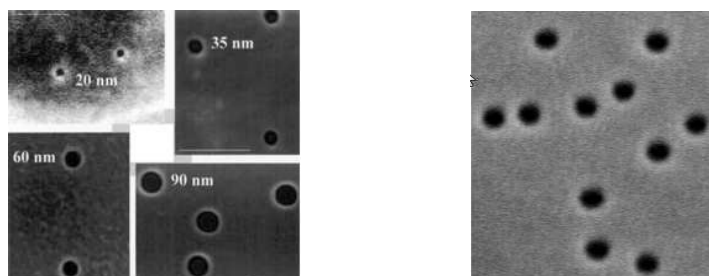
Figure 3 : Représentation des vitesses d'attaque du polymère ( $V_t$  pour la trace latente et  $V_g$  pour le polymère)

La sélectivité de l'attaque chimique peut être augmentée en exposant les films irradiés de PET et PC aux UV. Pour le PI, c'est une exposition à la lumière bleue qui va permettre d'augmenter sa sélectivité. Ceci permet de diminuer le temps de percement, c'est-à-dire la durée de formation du premier pore. La longueur d'onde des UV est située entre 280 et 400 nm. Au laboratoire, deux type d'UV sont utilisés : les UVA ( de 300 à 400 nm) et les UVB (de 280 à 330 nm). Pour la lumière bleue, la longueur d'onde est de 400nm.

### ***Les membranes track-etched***

Une membrane track-etched (TEM) est le résultat du bombardement suivi d'une attaque chimique d'un film vierge. Ces membranes peuvent avoir une épaisseur de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ , des diamètres de pores allant de quelques nm à quelques  $\mu\text{m}$  et des densités généralement comprises entre  $10^4$  et  $10^{10}$  pores par  $\text{cm}^2$ . Cette flexibilité de diamètre de pores et de densité sont les deux avantages majeurs de cette technique de mise en oeuvre. Il est à noter que la porosité de la membrane ne peut être supérieure à environ 30% pour des raisons de résistance mécanique. Au dessus d'une certaine densité, il est aussi nécessaire de tenir compte du recouvrement des pores. En effet, quand la densité augmente, la probabilité d'avoir un recouvrement de pores, c'est-à-dire d'avoir 2 ou 3 pores qui se juxtaposent, augmente elle aussi.

La densité de pores dépend de la vitesse de déroulement du film devant le faisceau d'ions lourds et de l'intensité de ce dernier ( $\mu\text{A}$ , mA). La taille des pores quant à elle est fonction de la durée d'immersion dans la solution d'attaque, de la température, de la nature des réactifs et de la concentration de ceux-ci. La figure 4 représente des membranes track-etched vues au microscope électronique.



*Figure 4 : Membranes track-etched vues au microscope électronique*



## 4. Partie expérimentale

### 4.1 Introduction

Les premières mesures ont été effectuées sur des membranes de PI en présence de solutions conductrices de protons et en faisant varier la densité de pores ainsi que la taille de ceux-ci. Ceci nous a permis de tirer des conclusions quant au lien qu'il existe entre la conductivité électrique des membranes et leurs caractéristiques géométriques. D'autres mesures ont été ensuite effectuées sur du PI irradié à des densités différentes ainsi que sur du PI vierge, c'est-à-dire non irradié. Toutes ces mesures ont été étendues aux membranes et films (irradiés et vierges) de PET et PC. Des mesures seront aussi effectuées sur du PEEK (Poly Ether Ether Ketone) irradié au Pb et à l'Ar. L'intérêt des mesures pour des films en PEEK irradiés au Pb qui est très lourd (MM = 207 g/mol) est qu'il provoque plus de dégâts dans ces films. Il sera alors possible de vérifier si ce paramètre a une influence sur la conductivité des films irradiés. Il est à noter qu'à l'heure actuelle, il n'existe encore aucun procédé permettant la fabrication de membranes en PEEK.

### 4.2 Méthode expérimentale

Le but est la caractérisation des diamètres des pores. La membrane à caractériser est ainsi placée dans un diaphragme entre deux électrodes et en présence d'une solution conductrice de protons (fig. 4.1, paragraphe 4.3).

La résistance électrique  $R_m$  ( $\Omega$ ) qu'oppose la membrane au passage des charges est proportionnelle à la résistivité électrique de la solution de mesure  $\rho$  ( $\Omega\text{m}$ ) et à la longueur des pores  $l$  (m), et inversement proportionnelle à la surface ouverte de la membrane  $S$  ( $\text{m}^2$ ). Cette surface ouverte dépend de la densité de pores  $N$  (pores par  $\text{cm}^2$ ), du diamètre des pores  $d$  (m) ainsi que de la surface de film analysée  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) déterminée par le diaphragme (diamètre = 0,6 cm).

$$R_m = \rho l / S = (4 \rho l) / (A N \pi d^2) \quad (4.1)$$

Cette relation permet donc de calculer le diamètre moyen des pores à partir de la valeur mesurée de  $R_m$ .

### 4.3 Dispositif de mesure

En accord avec le paragraphe précédent, le film à analyser est maintenu entre deux demi-cellules consistant chacune en deux cylindres concentriques en verre. Le cylindre intérieur contient la solution dans laquelle la mesure est effectuée alors que l'eau circulant dans le deuxième assure le maintien de la température à l'intérieur du dispositif. La surface du film analysé est définie par un diaphragme en Téflon d'ouverture de 0,6 cm de diamètre composé de deux anneaux venant serrer le film. Chaque demi-cellule possède 2 entrées : une pour une électrode de platine et une pour le remplissage de la cellule avec la solution d'attaque préchauffée. Il y a également une sortie pour pouvoir vidanger la cellule. Le coeur de la cellule de conductivité est représenté à la figure 5.

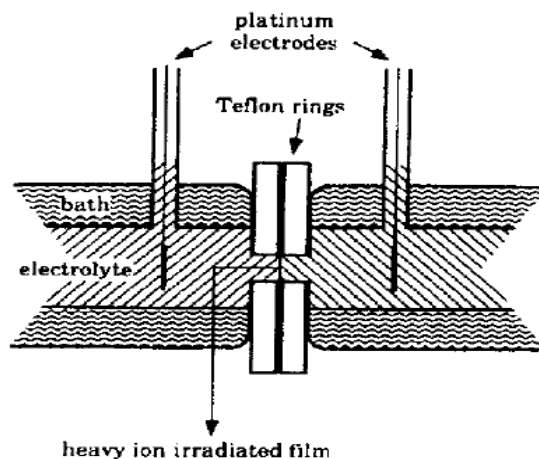


Figure 5 : Cœur de la cellule de conductivité

Un amplificateur lock-in fournit un signal sinusoïdal d'amplitude de 2 V et de fréquence de 100 Hz à une des électrodes en platine. L'amplitude du courant électrique traversant la membrane est estimée à partir de la tension mesurée aux bornes d'une résistance de 1 ohm placée en série dans le circuit électrique.

Moyennant un étalonnage préalable de la cellule de conductivité au moyen de résistances de valeurs connues, l'amplitude de la tension mesurée aux bornes de la résistance de mesure permet de déterminer la résistance électrique de la membrane.

#### 4.4 Matériaux utilisés

Les matériaux utilisés sont disponibles dans le commerce et une fiche technique accompagne les échantillons de membranes utilisés. Elle décrit la densité, l'épaisseur et la taille des pores de l'échantillon. La fiche technique fournit également un numéro de lot qui permet de retrouver toutes les informations sur l'échantillon (date d'irradiation, ions utilisés, énergie des ions, date de l'attaque chimique, durée d'attaque, temps d'exposition aux UV ou à la lumière bleue, etc.).

La gamme d'échantillons utilisés lors des manipulations est relativement large. Les polymères utilisés, tant au niveau des membranes qu'au niveau des films irradiés ou vierges, sont le PI, le PET et le PC. Des mesures supplémentaires ont été effectuées sur des films irradiés et vierges en PEEK. La raison est dans l'utilisation d'ions lourds pour l'irradiation, qui varient en fonction du polymère. En général, le PI est irradié au Xe, le PET et PC à l'Ar. Pour le PEEK, un échantillon est irradié au Pb, l'autre à l'Ar.

Pour les membranes, les porosités s'étendent d'environ 0,05% à 10%, et ce pour des densités de pores allant de  $10^8$  à  $6 \cdot 10^9$  pores par  $\text{cm}^2$  et des tailles de pores allant de 10 nm à 400 nm. L'épaisseur de la membrane est toujours de 25  $\mu\text{m}$  pour les échantillons utilisés. Le tableau 2 reprend toutes les membranes utilisées pour les mesures et leurs caractéristiques.

code	nature	épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	densité (traces/ $\text{cm}^2$ )	diamètre pores (nm)	ions	énergie ions (MeV)	énergie par nucléon (MeV/nucl)
M/291007/L/1	PI	25	9,68E+007	25	Xe	420	3,21
M/070507/A/2	PI	25	1,24E+008	57	Xe	420	3,21
M/030608/L/1	PI	25	6,50E+009	13	Xe	526	4,02
M/120209/L/1	PI	25	1,00E+009	25	Xe	420	3,21
M/120209/L/2	PI	25	1,00E+009	43	Xe	420	3,21
M/060608/L/1	PI	25	5,20E+008	89	Xe	526	4,02
M/070308/L/1	PI	25	1,50E+008	295	Xe	526	4,02
M/311007/L/1	PC	25	5,00E+008	60	Ar	220	5,5
M/311007/L/2	PC	25	5,30E+008	90	Ar	220	5,5
M/311007/L/3	PC	25	6,00E+008	140	Ar	220	5,5
M/180309/R/2	PC	25	2,00E+006	460	Ar	220	5,5
M/240407/R/2	PET	23	4,45E+009	30	Xe	536	4,09
M/180309/R/1	PET	23	2,16E+006	380	Ar	220	5,5

Tableau 2 : Tableau reprenant les caractéristiques des membranes utilisées lors des mesures

Pour les films irradiés, la densité d'irradiation varie entre  $4 \cdot 10^8$  et  $4 \cdot 10^9$  traces par  $\text{cm}^2$ . Les différentes épaisseurs de films rencontrées sont 12,7 ; 25 et 50  $\mu\text{m}$ . Le tableau 3 reprend tous les films irradiés utilisés pour les mesures et leurs caractéristiques.

B/020605/R/20	PI	12,7	5,00E+009	Kr	469	5,58
B/221204/R/4	PI	25	4,00E+009	Ye	420	3,21
B/160305/R/4	PI	25	6,00E+009	Ye	420	3,21
B/020605/R/15	PI	50	4,00E+008	Kr	469	5,58
-	PEEK	25	1,00E+009	Ar	-	-
-	PEEK	25	1,00E+009	Pb	-	-
B/010102/R/3	PET	23	4,00E+009	Ar	220	5,5
B/120705/R/4	PC	25	4,00E+009	Ar	220	5,5

*Tableau 3 : Tableau reprenant les caractéristiques des différents échantillons de films irradiés utilisés pour les mesures (- signifie information non disponible).*

## 5. Résultats et discussion

### 5.1 Les membranes

Pour chaque échantillon de membrane, des mesures ont été effectuées dans des solutions de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et de  $\text{KCl}$  de résistivités différentes. Par la suite, à titre de comparaison avec le PI, les mesures se sont étendues aux membranes de PC et de PET.

L'échantillon de membrane est placé dans la cellule de conductivité à des résistivités de solution différentes. Tout d'abord, la conductivité de la solution est mesurée à l'aide du conductimètre. Cette valeur est ensuite convertie en une valeur de résistivité de solution. La cellule est ensuite remplie avec cette solution. Une tension peut alors être lue sur le Lock-in, cette tension est convertie en une valeur de résistance grâce à la table d'étalonnage. Cette valeur de résistance représente la résistance totale ( $R_{\text{tot}}$ ) du circuit (membrane + cellule sans membrane). Pour obtenir une valeur de la résistance de la membrane  $R_m$ , une mesure sans membrane est nécessaire de façon à connaître la résistance de la cellule sans membrane  $R_0$ . Il vient alors :

$$R_m = R_{\text{tot}} - R_0 \quad (5.1)$$

A titre d'exemple, la figure 6 présente les résultats des mesures effectuées à 35°C sur une membrane en PI ayant des pores de 25nm à raison de  $10^8$  pores par  $\text{cm}^2$ . Les mesures effectuées dans l'acide sulfurique et dans le chlorure de potassium sont toutes deux représentées.

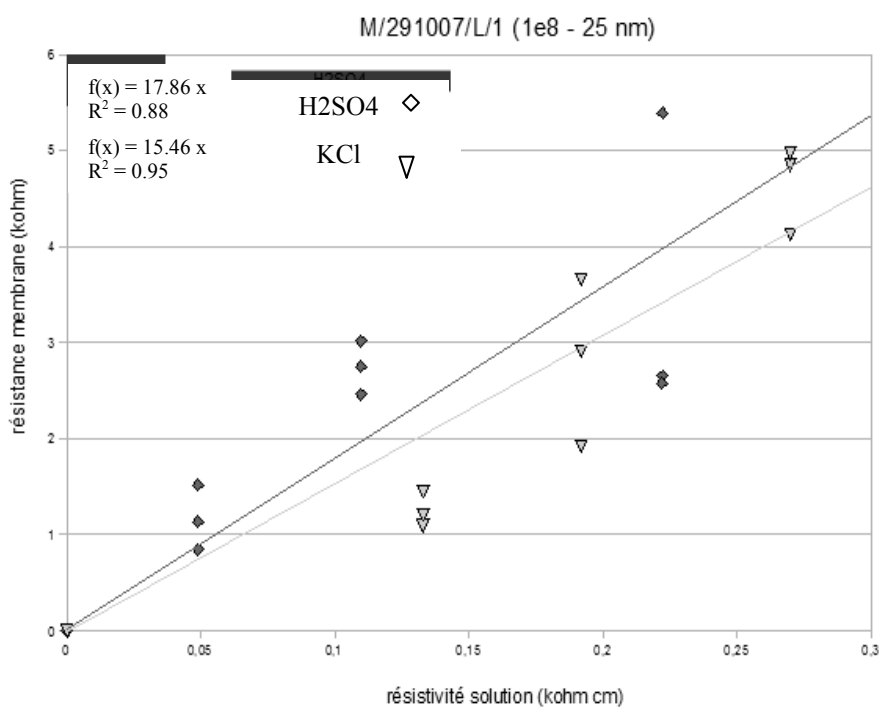


Figure 6 : Résistance de la membrane en fonction de la résistivité de la solution

La figure présente les résultats des mesures effectuées à 35°C sur une membrane en PI ayant des pores de 25 nm à raison de  $10^8$  pores par  $\text{cm}^2$ . Les mesures effectuées dans l'acide sulfurique (droite supérieure, losanges) et dans le chlorure de potassium (droite inférieure, triangles) sont également toutes deux représentées.

Ces mesures sont étendues à tous les échantillons de PI présentés au tableau 4.1 ainsi qu'aux échantillons de PC, de PET et de PEEK présentés au tableau 4.2.

Pour une discussion des résultats, précisons que la formule classique de la résistance (4.1) du paragraphe 4.2 peut aussi s'écrire sous la forme suivante :

$$R_m/\rho = l/S \quad (5.2)$$

où  $R_m$  est la résistance de la membrane calculée à partir de la formule (5.1),  $\rho$  est la résistivité de la solution obtenue en calculant l'inverse de la conductivité de la solution mesurée avec le conductimètre. Ce rapport n'est autre que la pente de la droite de régression linéaire du graphique présentant la résistance de la membrane  $R_m$  en fonction de la résistivité de la solution  $\rho$ .

Il se dégage alors un rapport  $l/S$  appelé "rapport  $l/S$  mesuré" qui va pouvoir être comparé au "rapport  $l/S$ " géométrique. Ce dernier est calculé en faisant le rapport de l'épaisseur de la membrane sur la surface ouverte totale de l'échantillon mesuré. Pour rappel, cette surface ouverte est obtenue de la façon suivante :

$$S = 4 / (A N \pi d^2) \quad (5.3)$$

où  $N$  représente la densité de pores par  $\text{cm}^2$ ,  $d$  est le diamètre moyen des pores et  $A$  représente la surface de l'échantillon analysé. Dans le cas de la cellule de conductivité disponible au laboratoire, le diaphragme de la cellule a une ouverture de 0,6 cm de diamètre. La surface de l'échantillon  $A$  est donc de  $[(0,6^2 \pi)/4] \text{ cm}^2$ .

Il vient donc :

$$(l/S)_{\text{mesuré}} = R_m/\rho \quad (5.4)$$

$$(l/S)_{\text{géométrique}} = (4 l) / (A N \pi d^2) \quad (5.5)$$

Si, sur un même graphique le  $(l/S)_{\text{géométrique}}$  est repris en fonction du  $(l/S)_{\text{mesuré}}$  pour toutes les membranes utilisées (fig. 7), nous pouvons voir que la droite de régression linéaire reprenant tous les points à une pente proche de 1. Ceci nous permet de dire que la conductivité électrique des membranes n'est en fait que la conductivité de la solution qui se trouve dans les pores de ces membranes. En d'autres mots, cela signifie tout simplement que plus la membrane est poreuse, plus il y a conductivité électrique (moins la membrane s'oppose au passage des protons). Ceci rejette l'hypothèse de départ selon laquelle il existait une conductivité de surface pour les membranes, et plus particulièrement pour les membranes en PI.

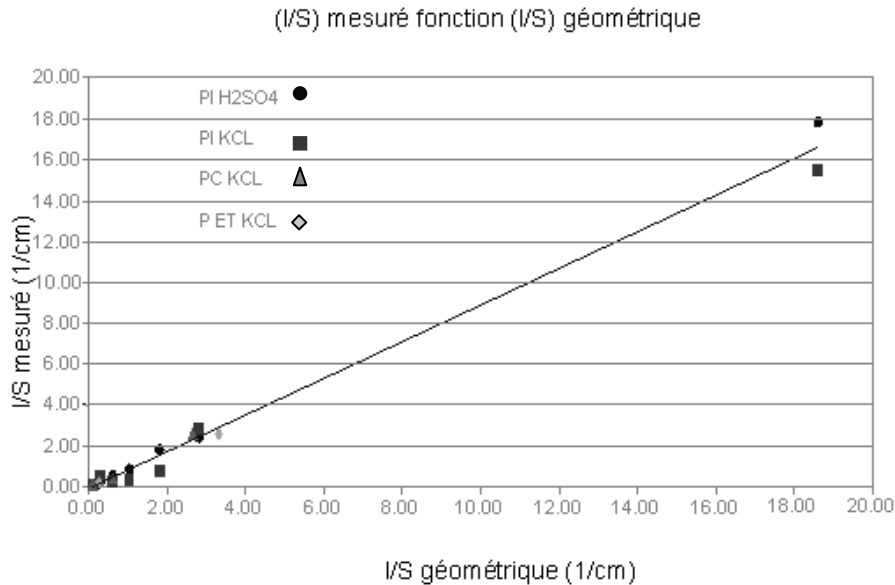
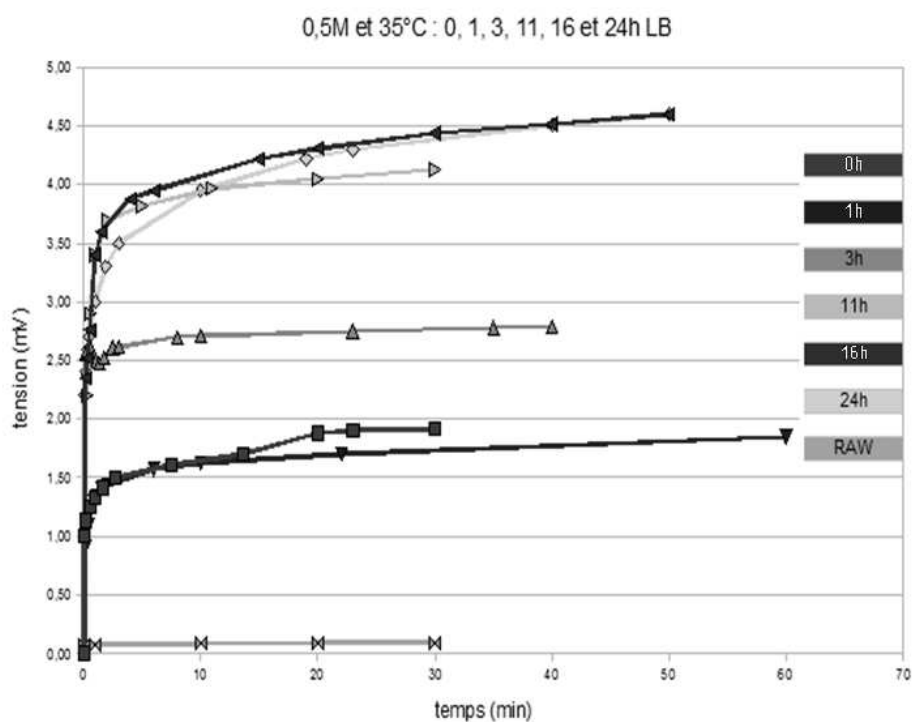


Figure 7 : Graphique reprenant le  $(I/S)_{calculé}$  en fonction du  $(I/S)_{mesuré}$  pour toutes les membranes utilisées (PI, PET et PC), aussi bien pour les mesures faites au KCl que pour les mesures faites avec  $H_2SO_4$

## 5.2 Les films irradiés

Il s'agit ici d'essayer de mesurer la conductivité des traces pour les films irradiés. L'étude va s'étendre aux films irradiés et films vierges de PI, PET et PC mais aussi au PEEK irradié par Ar et Pb.

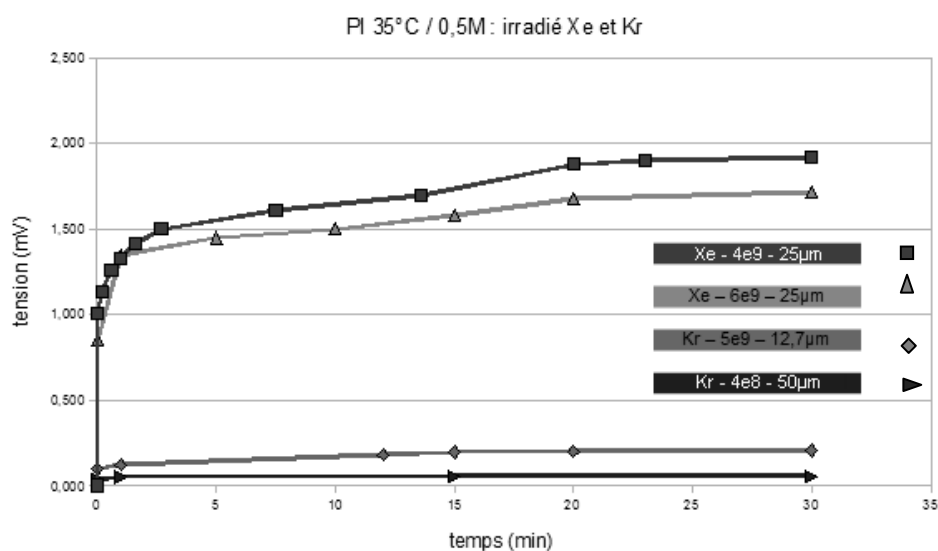
Toutes les mesures ont été effectuées dans une solution d'acide sulfurique. L'effet d'une variation de température et de concentration de cette solution a aussi été étudiée sur du PI irradié à  $4 \cdot 10^9$  traces par  $cm^2$  et de  $25\mu m$  d'épaisseur. D'autres effets ont été étudiés comme l'exposition à la lumière bleue des films irradiés en PI, l'exposition aux UV des films irradiés en PC, PET et PEEK ou encore l'influence de l'ion utilisé lors de l'irradiation. Le tableau 4.2 reprend tous les échantillons utilisés pour ces mesures avec leurs caractéristiques. Les figures suivantes représentent une partie des résultats obtenus en mesurant la conductivité des films irradiés. De manière à évaluer l'influence des paramètres cités ci-dessus, les graphiques représentent l'évolution de la tension mesurée en fonction du temps d'irradiation.



*Figure 8 : Evolution de la tension en fonction du temps en faisant varier le temps d'exposition du film irradié en PI à la lumière bleue. Mesures effectuées dans une solution d' $H_2SO_4$  0,5M à 35°C + mesure sur le PI vierge*

La figure 8 montre l'influence de l'exposition à la lumière bleue des films irradiés en PI. En laissant l'échantillon exposé durant 24h à la lumière bleue plusieurs heures dans la cellule, la tension peut se rapprocher des 5 mV soit une résistance d'environ 375 k $\Omega$  (d'après la table d'étalonnage).





*Figure 9 : Evolution de la tension en fonction du temps pour des échantillons de PI irradiés par des ions différents. Les mesures ont été effectuées dans une solution d'acide sulfurique 0,5 M à 35°C*

La figure 9 nous montre l'influence du type d'ions utilisés lors de l'irradiation. Il existe un facteur 10 entre les tensions mesurées pour les échantillons irradiés au Xe et ceux irradiés au Kr.

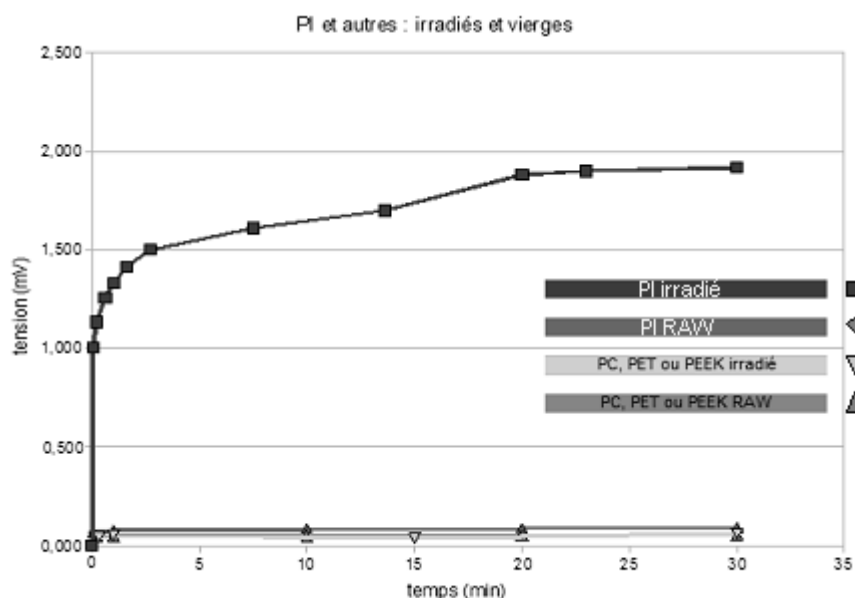


Figure 10 : Evolution de la tension en fonction du temps pour les échantillons de PI vierges et irradiés en comparaison aux autres films (PET, PC et PEEK) vierges et irradiés

Les résultats présentés à la figure 10 montrent que les polymères autres que le PI ne présentent aucune conductivité de trace étant donné que les tensions mesurées pour le polymère vierge et pour le polymère irradié sont les mêmes.

#### **Discussion des résultats**

Les mesures effectuées sur les films irradiés permettent de tirer de nombreux enseignements. Tout d'abord, il semble que seuls les films de PI irradiés au Xe présentent une conductivité qui se démarque de celles mesurées pour tous les autres films. Il existe une conductivité de trace pour ces films qui n'est pas retrouvée pour les autres échantillons. En effet, il n'y a que pour le PI irradié au Xe qu'est observée une différence entre le film vierge et le film irradié. Pour tous les autres échantillons (PET, PC, PEEK et PI irradié au Kr), la tension mesurée pour les films irradiés est équivalente à celle mesurée pour les films vierges.

Concernant les films PI irradiés au Xe, les mesures effectuées en faisant varier les différents paramètres (température, concentration, lumière bleue, etc.) mettent en avant plusieurs propriétés des traces. Tout d'abord, quelle que soit la concentration de la solution, la conductivité du film irradié reste la même. Une augmentation de la concentration de la solution permettra seulement d'atteindre la conductivité maximale plus rapidement. Ceci constitue une grande différence avec les membranes pour lesquelles la conductivité était assurée par la solution présente dans les pores et était donc fonction de la concentration de celle-ci.

Un deuxième point à mettre en évidence est l'effet d'une exposition à la lumière bleue des films de PI irradiés au Xe. Une exposition de 12h permet d'augmenter la conductivité des traces d'un facteur 2,5 (cela passe de 2 à 5mV). L'augmentation de la conductivité des traces est déjà mise en évidence pour une exposition de 3h et est maximale pour un conditionnement d'environ 12h. La sensibilisation des traces laissées dans le PI par la lumière bleue permet donc d'augmenter la conductivité de ces traces alors que la sensibilisation des traces laissées dans le PC, le PET ou le PEEK par une exposition aux UV n'a aucun effet sur la conductivité des traces. Ceci semble logique puisque il a été possible montrer qu'il n'existe pas de conductivité de trace dans ces films.

Une augmentation d'un facteur 2,5 peut aussi être obtenue grâce à une augmentation de la température (de 35 à 55°C) à laquelle la mesure sur le PI irradié Xe a été effectuée.

## **6. Conclusion**

Le développement des membranes de type 'track-etch' comme électrolyte pour pile à combustible est relativement récent. Par conséquent, ce domaine de recherches peut encore être considéré comme pratiquement inexploré.

Dans un premier temps, ce travail a permis de déterminer le paramètre principal conférant la conductivité protonique de ces membranes, à savoir leur porosité. La conductivité des membranes est tout simplement la conductivité de la solution présente dans leurs pores. La nature du film de polymère ne semble pas influencer les résultats alors qu'il était annoncé des performances particulières pour le polyimide. L'intérêt pour le polyimide

reste cependant justifié par sa haute résistance thermique. Bien que ces conclusions puissent paraître logiques à première vue, il n'en est rien dans le monde du nano qui réserve parfois bien des surprises.

La seconde partie du travail a permis d'étudier la conductivité des traces latentes provoquées par l'irradiation des films par un faisceau d'ions lourds mono énergétiques. Il s'agit d'un domaine de recherche complètement nouveau qui a fourni des résultats assez surprenants. En effet, seuls les films en polyimide irradiés au Xe présentent une conductivité de trace significative. Les résultats de cette étude vont permettre d'ouvrir la porte à de nouvelles recherches éventuelles.

Il serait intéressant d'étudier la résistance électrique de ces films irradiés pour des densités plus élevées que celles rencontrées dans ce travail (environ  $5 \cdot 10^9$  traces par  $\text{cm}^2$ ). D'autres ions plus lourds que le xénon (plomb, etc.) pourraient aussi être utilisés. Ils provoqueraient plus de dégâts locaux, grâce à un plus grand transfert d'énergie. En parallèle, une étude de la résistance mécanique de la membrane devrait être effectuée afin de déterminer la densité maximale acceptable car l'irradiation provoque une fragilisation des films. Ceci permettrait éventuellement de diminuer la résistance électrique du film irradié tout en garantissant une imperméabilité aux réactifs.

Il serait aussi intéressant d'étudier la conductivité des traces latentes en fonction des ions présents dans la solution de mesure. Les mesures effectuées en présence de chlorure de potassium (KCl) ont montré que la conductivité mesurée était la même que celle mesurée en présence d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Le rayon ionique des ions  $\text{K}^+$  étant de  $1,5\text{Å}$  ( $10^{-10}$  m), il est permis de dire que des ions de  $1,5\text{Å}$  et moins passent au travers des traces.

Ce travail dégage de nombreuses possibilités de recherches, tant du point de vue de la science fondamentale que de la technologie, dans le domaine des membranes et des films irradiés comme électrolytes dans les PEMFCs. Il constitue un petit pas dans leur développement mais de nombreux autres devront encore suivre afin de pouvoir maîtriser ce domaine encore peu connu et à connaître.

---

1 [Http://elements.chimiques.free.fr/fr/proTable.php?champ=chiRIo](http://elements.chimiques.free.fr/fr/proTable.php?champ=chiRIo)

## 7. Références bibliographiques

### 7.1 Articles

YAMAKI, T., KOZONE Y., HIROKI, A., HOSOI, K., ASANO, M., KUBOTA, H. et al. (2007), *Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications Prepared by Ion Track Technology*, *Electrochemistry*, 75 (2), 175.

MURUNGARAJ, P., MAINWARING, D., SIEGELE, R., *Electron transport properties of irradiated polyimide thin films in single track regime*, *Applied Physics Letters*, 94, 122101 1-3, 2009.

MOLENBERG, I., THOMASSIN, J-M., FERAIN, E., DETREMBLEUR, C., HUYNEN, I., *RF Diagnostic Methods for Two Nanostructured Polymer Applications*, 2009, non publié pour l'instant.

RUBATAT, L., DIAT, O., ET GEBEL, G., *New Structural Model For Nafion<sup>®</sup> Membrane*, 2004, *Physical Chemistry and Soft Matter*, p.106-107.

### 7.2 Mémoires et thèses

FERAIN, E., *Etude de l'interaction entre les ions lourds énergétiques et les polymères, application à la réalisation de membranes de microfiltration*, Université Catholique de Louvain, Faculté des Sciences Appliquées, Département des Sciences des Matériaux et des Procédés, 1992.

EDELBERG, S., *Etude de la cinétique d'attaque chimique de films en polyimide irradiés avec des ions lourds accélérés – fabrication de membranes track-etched*, Université Catholique de Louvain, Faculté des Sciences Appliquées, Département des Sciences des Matériaux et des Procédés, 2008.

WARNIER, O., *Etude des transferts de masse dans une pile à combustible à membrane polymère*. Institut Gramme, Liège, 2007.

### 7.3 Projet

PROJET PICOM, *Assemblage 'Electrode-Membrane' innovant pour pile à combustible de type PEM*. Subsidé par la Région Wallonne dans le cadre du plan Marshall, déposé le 25 mai 2007.

### 7.4 Livres

O'HAYRE, Ryan, CHA, Suk-Won, COLLELA, Whitney et PRINZ, FRITZ, B., *Fuel Cell Fundamentals*, New York, John Wiley & Sons, 2006, p.409.

### 7.5 Notes de cours

CHARLIER, Christian, *Chimie Industrielle, La Chimie Industrielle des Polymère, Etude des Matériaux*, 2009.