

projet exploratoire PE 08-1.5-2

Développement d'une méthode originale, par microscopie RAMAN confocale, pour la détermination *in situ* des profils d'eau et de leurs établissements dans une membrane polymère pour applications pile à combustible

- **Stefano DEABATE**, Patrice HUGUET et Philippe SISTAT

Institut Européen des Membranes (IEM), UMR 5635, ENSCM, UM2, CNRS, Université Montpellier 2, cc 047, Place Eugène Bataillon, 34095 MONTPELLIER cedex 5

- **Gérard GEBEL** et Hakima MENDIL-JAKANI

Unité Mixte de Recherche Structure et Propriétés des Architectures Moléculaires (SPrAM) 5819, CEA, CNRS, UJF, CEA-Grenoble, 17 avenue des martyrs, 38054 GRENOBLE cedex 9

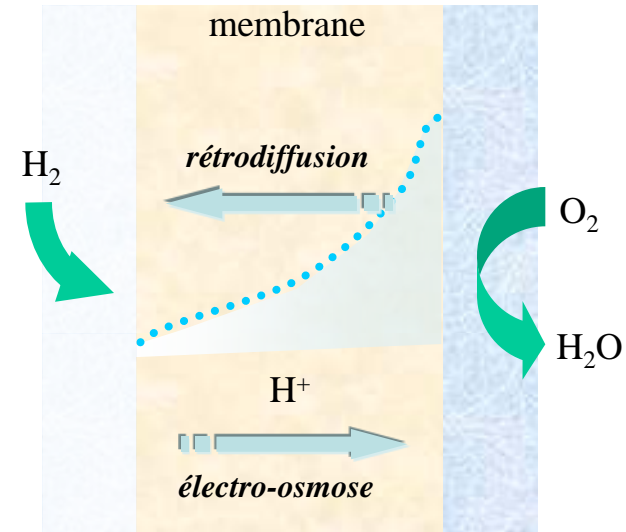
- **Arnaud MORIN**, Pascal SCHOTT et Sébastien SOLAN

Laboratoire d'Innovations pour les Technologies des Energies et Nanomatériaux/Département des Technologies de l'Hydrogène/Laboratoire de Composants pour Piles à Electrolytes Membranaires (Liten/DTH/LCPEM), CEA-Grenoble, 17 avenue des martyrs, 38054 GRENOBLE cedex 9



La gestion de l'eau dans les PEMFC

- ✓ *Les performances électrochimiques d'une PEMFC dépendent de la conductivité ionique de l'électrolyte. Cette conductivité dépend, à son tour, de la teneur en eau.*
- ✓ *L'état local d'hydratation de la membrane dans une PEMFC en opération est extrêmement hétérogène (dans l'épaisseur comme à la surface).*
 - ↳ Assèchement : chute de la conductivité protonique
 - ↳ Noyage : engorgement en eau (notamment à la cathode)



- ✓ *Toute stratégie d'amélioration des performances et de la durée de vie des PEMFCs nécessite l'établissement d'un modèle rigoureux des flux d'eau dans l'électrolyte.*

Démarche

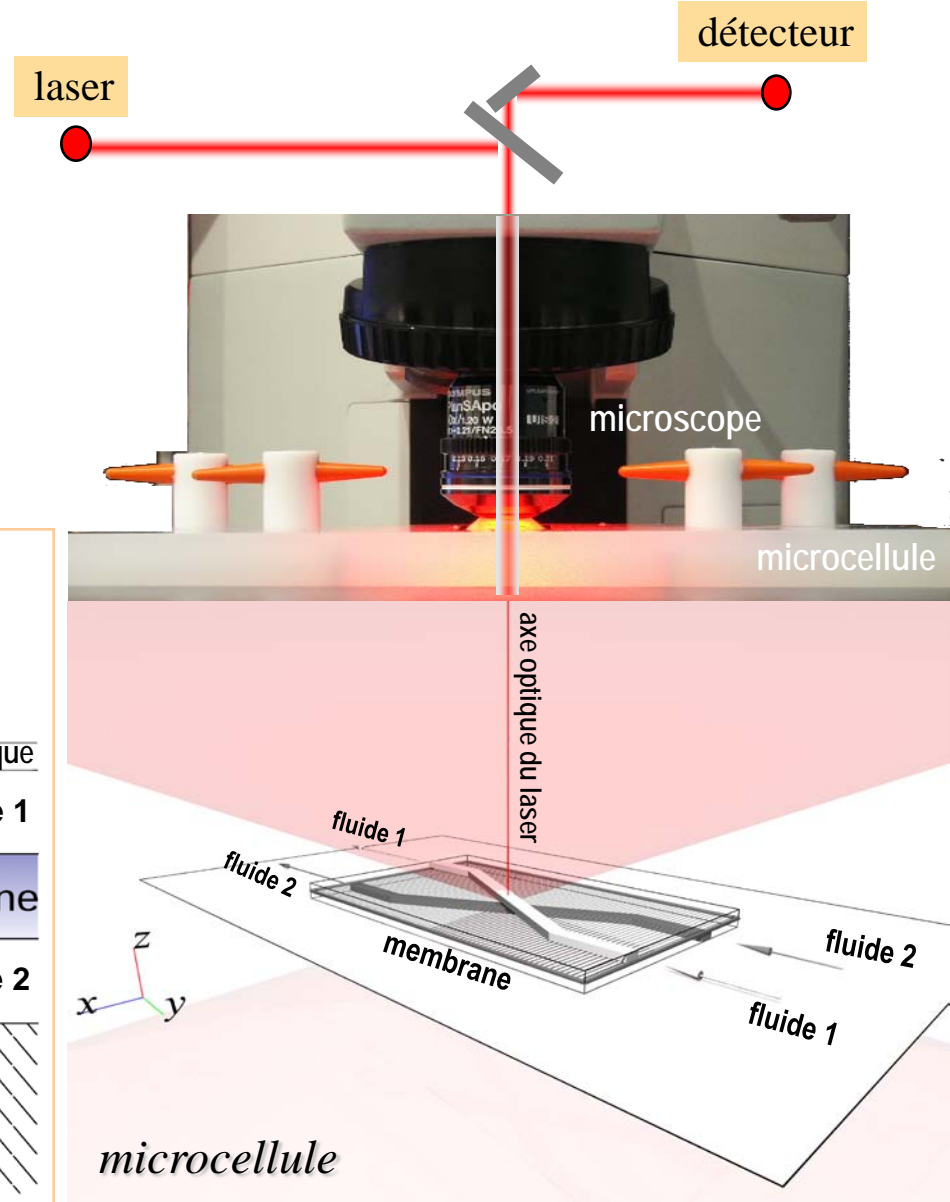
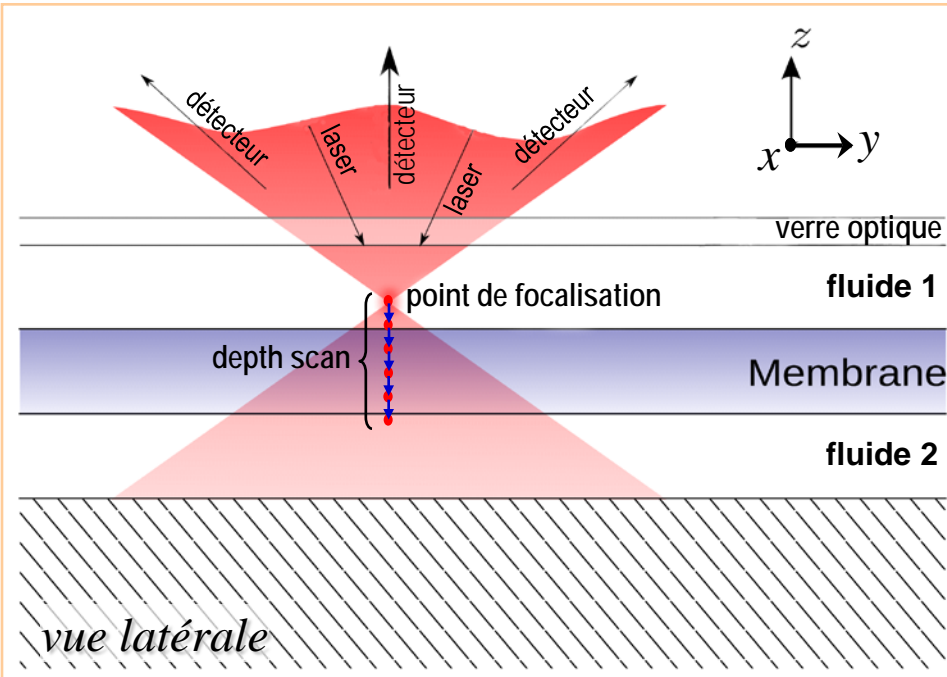
- ✓ *Mise en œuvre d'une méthode d'analyse in situ, par spectroscopie RAMAN confocale (méthode non destructive et capable d'une définition spatiale micrométrique), des profils de concentration en eau au travers d'une membrane Nafion® (électrolyte de référence).*
 - **Etude hors fonctionnement** (système modèle) : en microcellule de transport sous gradient d'activité.
 - ↳ propriétés de transport de l'électrolyte seul, en conditions de référence.
 - **Etude in situ et operando** : en pile monocellule, fonctionnelle pour la génération d'énergie et adaptable sous microscope optique.



Etude hors fonctionnement

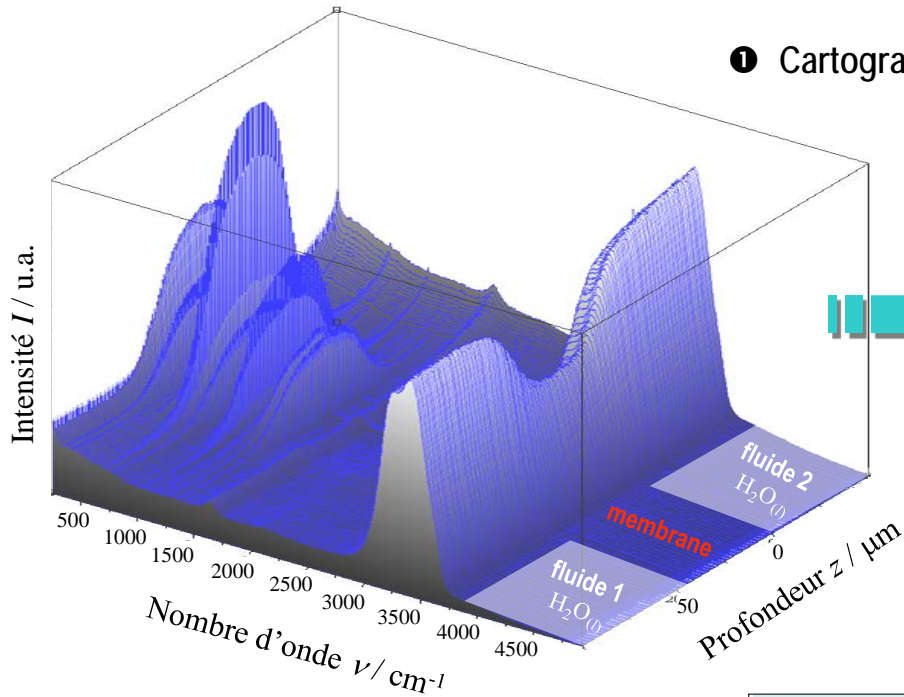
- ✓ Etude dans des conditions précises et homogènes pour les fluides en contact de part et d'autre du polymère ionique \Rightarrow pour déterminer les facteurs limitants les phénomènes diffusifs internes de l'électrolyte.
- ✓ La membrane, à l'équilibre dynamique entre 2 fluides de différent teneur en eau, se trouve soumise à des forces de transfert provenant d'un gradient de potentiel chimique.

Montage expérimental

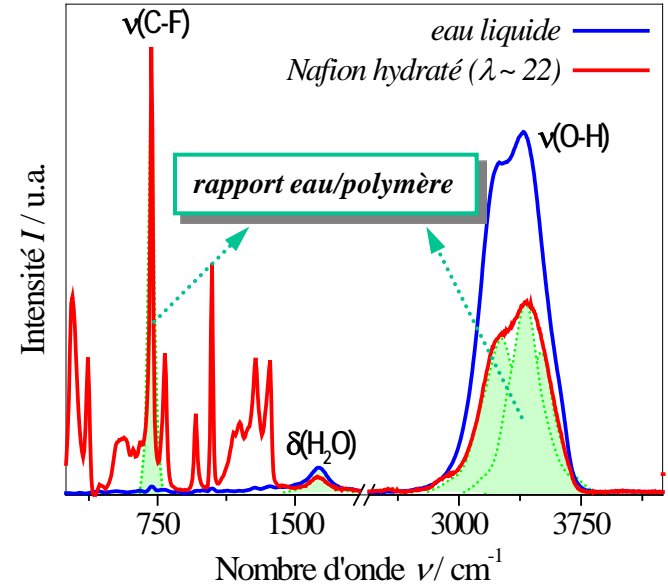




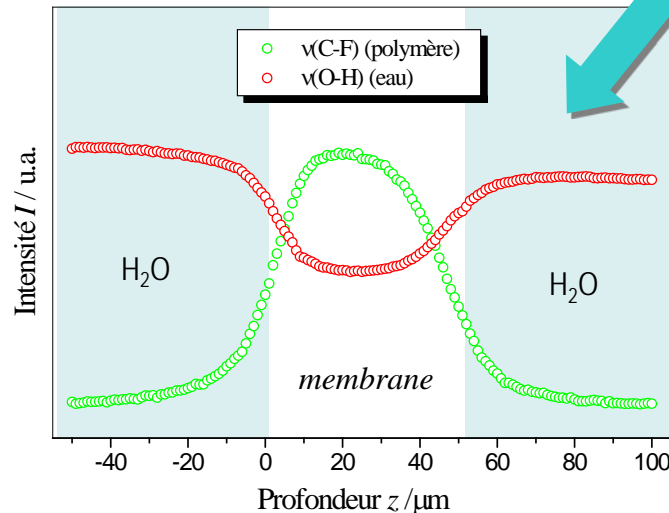
Résultats : exemple de cartographie RAMAN au travers l'épaisseur d'une membrane Nafion NRE212



❶ Cartographie RAMAN



❷ Evaluation des surface

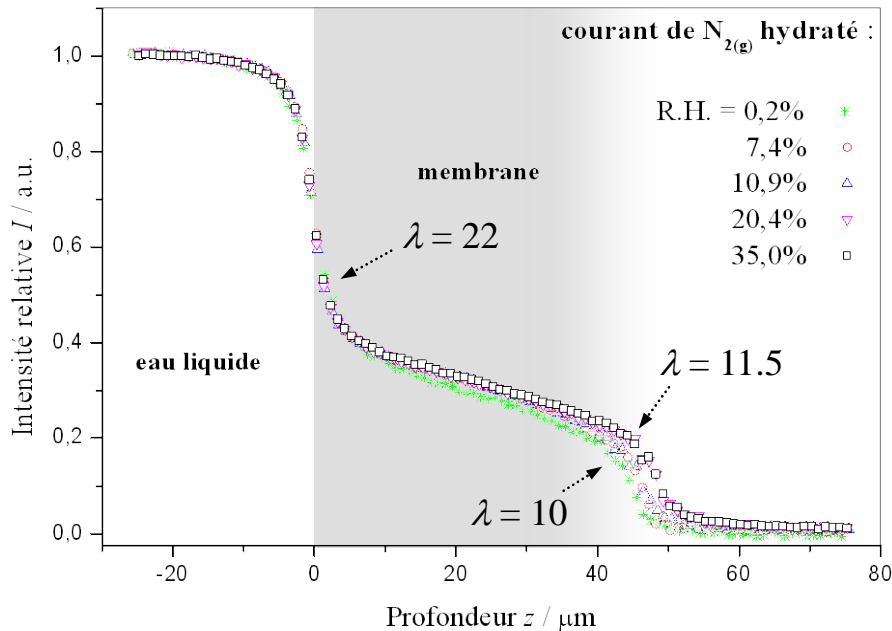


❸ Profils de concentration



Résultats : profils de concentration en eau au travers d'une membrane Nafion NRE212

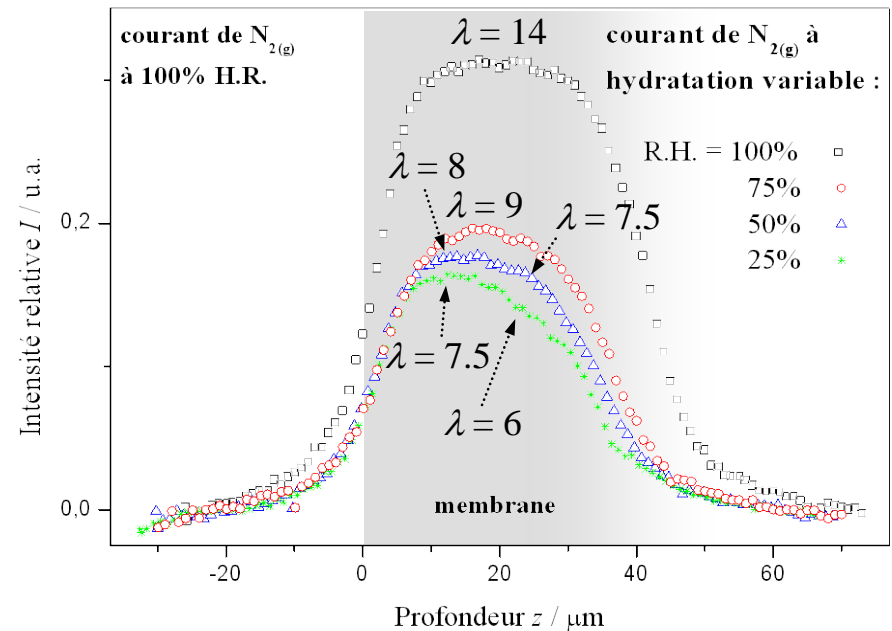
A l'équilibre dynamique entre de l'eau liquide et un courant de $N_{2(g)}$ à hydratation variable



✓ Les profils d'eau sont peu sensibles au taux d'hydratation du gaz.

● Les phénomènes limitant la diffusion de l'eau au travers de la membrane se situent à l'interface membrane/gaz (notamment celui de sorption) plutôt que dans le polymère.

► A l'équilibre dynamique entre deux courants de $N_{2(g)}$ à hydratations différentes

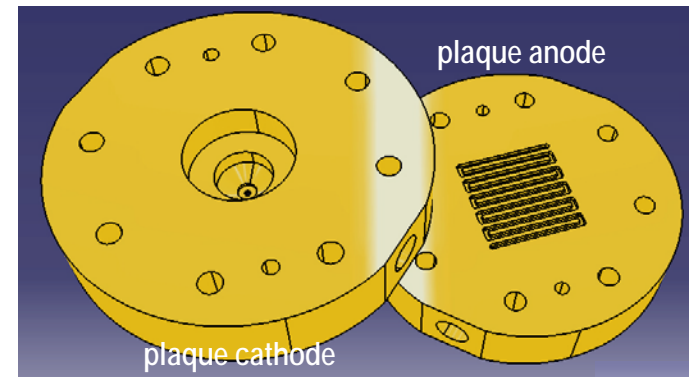
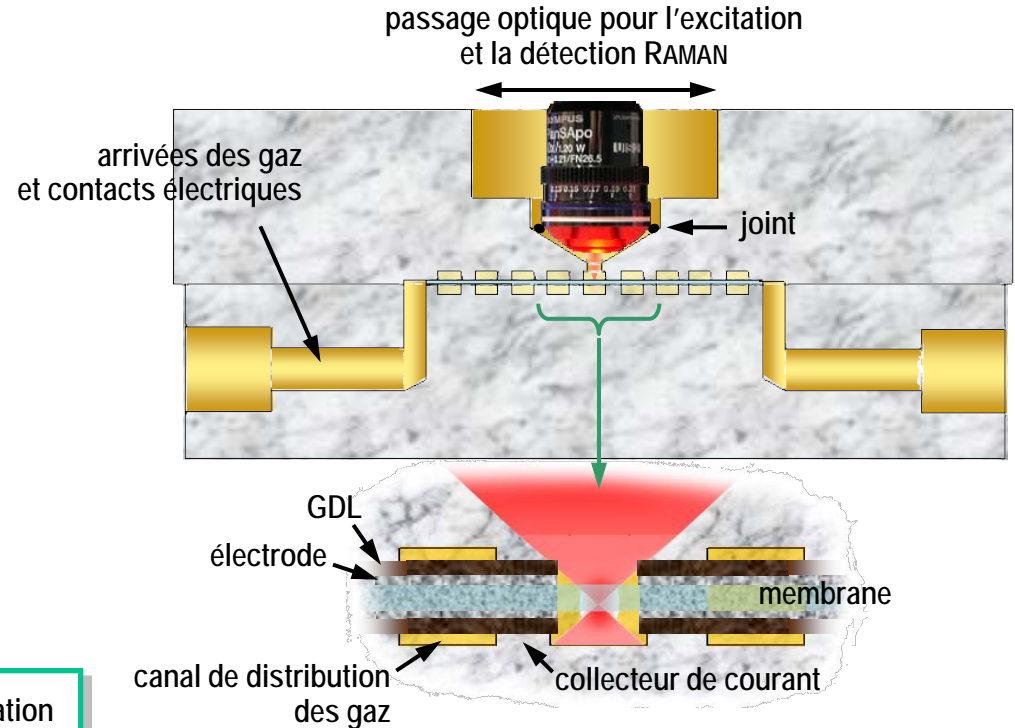
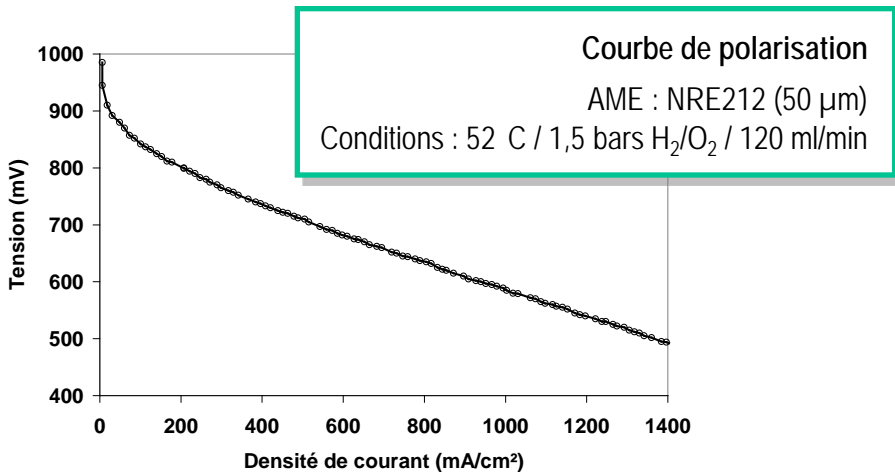
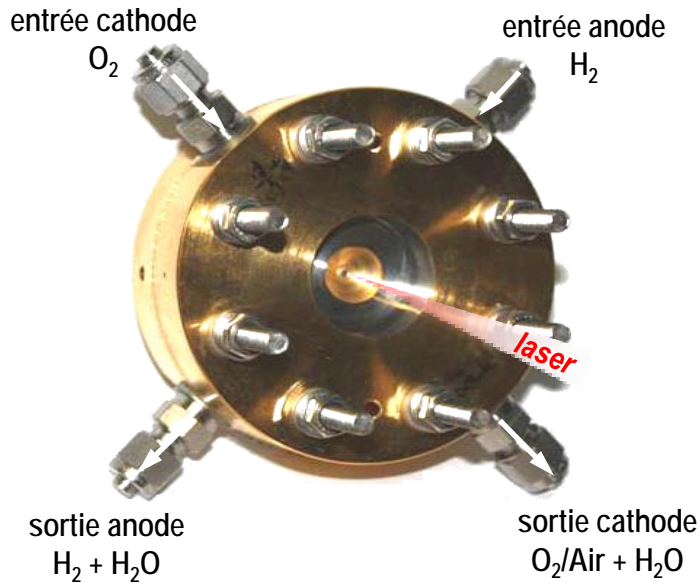


✓ L'inclinaison des profils d'eau devient moins importante, toutefois la concentration d'eau diminue sensiblement avec la baisse du taux d'humidité.



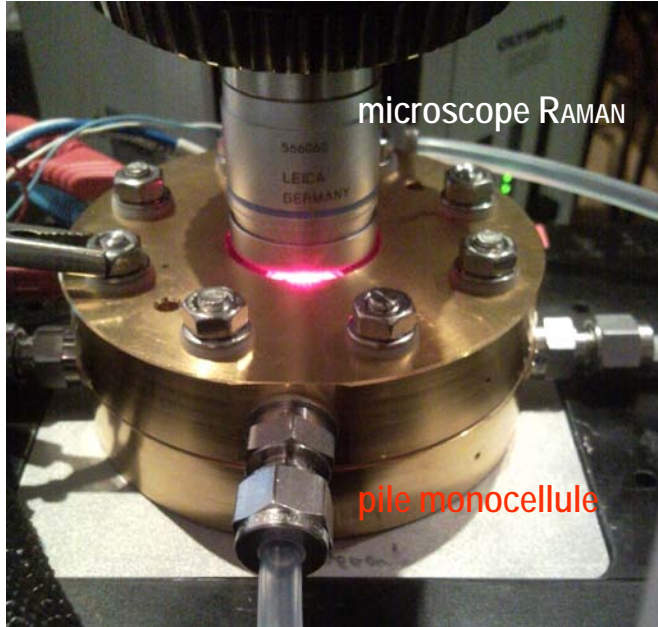
Etude in situ et operando

Conception et réalisation d'une pile monocellule, fonctionnelle pour la génération d'énergie et adaptable sous un microscope optique

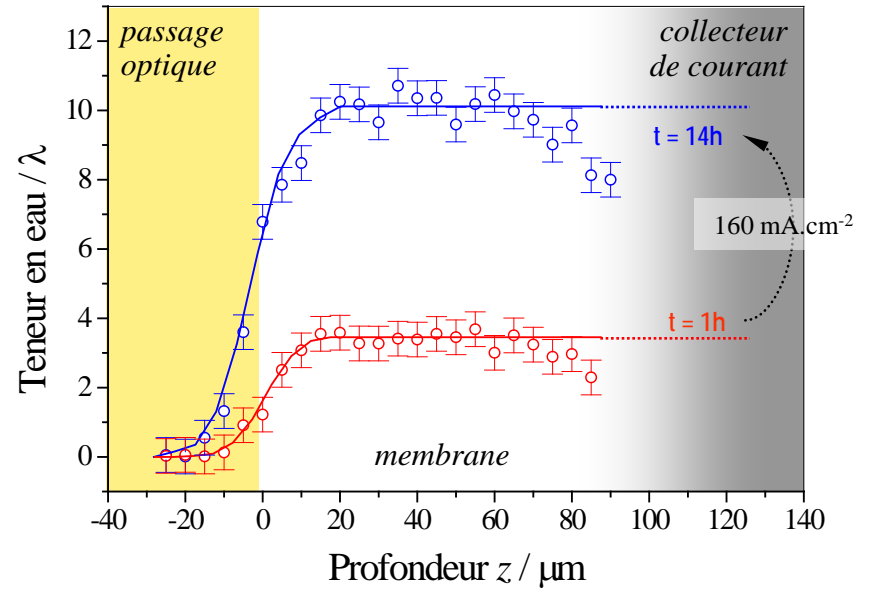




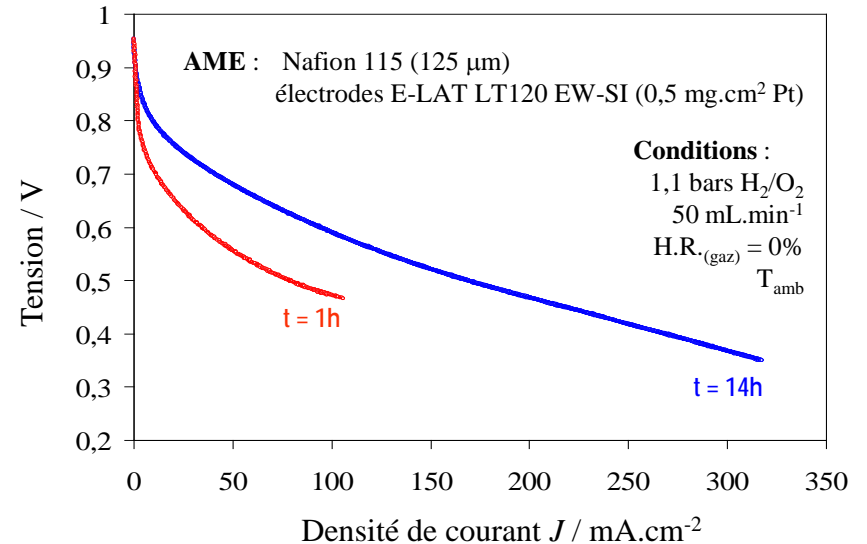
Premiers tests



► Profils d'eau en fonction du temps de fonctionnement



► Performances électrochimiques



✓ *Les premiers résultats semblent montrer un profil horizontal pour la teneur en eau !*

✓ *Mise en évidence expérimentale d'une relation entre les performances électrochimiques de la pile et l'état d'hydratation de l'électrolyte.*



Conclusions & Perspectives

- ▶ Les premiers résultats sont encourageants : la spectroscopie RAMAN confocale est applicable à ce type d'étude. ➡ S. Deabate et al., *In situ dynamic characterization of water transport and proton mobility in Nafion by ATR-FTIR and micro-RAMAN spectroscopy*, **Euromembrane2009**, 6-10 septembre 2009, Montpellier (France)
- ▶ Pour les tests en pile, des problèmes expérimentaux ont été mis en évidence (couche active, GDL, ...). Des solutions sont envisageables et doivent être maintenant testées.
- ▶ Une étude rigoureuse et complète est donc maintenant nécessaire pour déterminer les profils d'eau en fonctionnement, les cinétiques de sorption/desorption et remonter au coefficient de diffusion locale de l'eau. Ces résultats seront ensuite confrontés à la modélisation et serviront à la prévision du fonctionnement de la pile.
- ▶ La comparaison des comportements des différents électrolytes existants (Nafion, Hyflon, PEEK-S, ...) ainsi que des nouvelles membranes à structure multicouche et/ou orientée permettront d'avancer dans la compréhension des relations entre la structure du polymère, la mobilité protonique et les performances des PEMFCs.

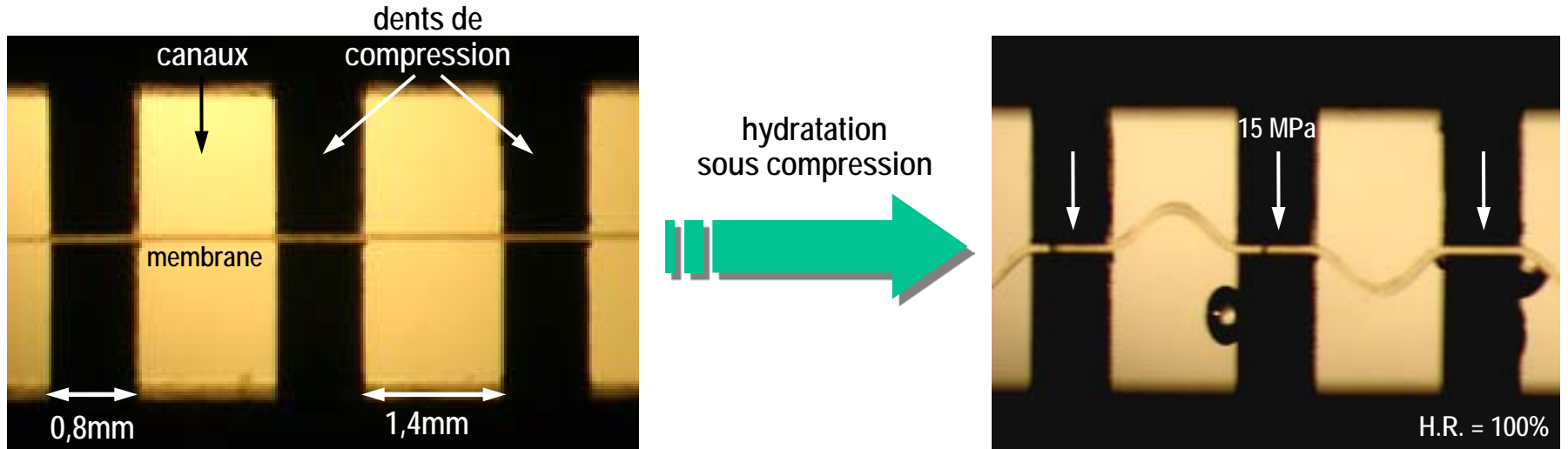
Deux thèses (collaboration IEM / CEA-Grenoble) ont débutées en 2009 sur des thématiques voisines :

- ✓ **Thèse Anna Katharina SUTOR** : Etude par IRTF-ATR et μ -RAMAN confocale *in situ* des mécanismes d'absorption/diffusion d'eau et de migration protonique au sein des polymères ioniques électrolytes pour pile à combustible.
- ✓ **Thèse Zhe PENG** : Développement de nouvelles structures de membranes conductrices protoniques pour PEMFC. Détermination des profils d'eau par μ -RAMAN, SAXS et SANS.

↳ L'obtention d'un PR CNRS pourrait venir en soutien logistique de ces travaux.



Problèmes rencontrés : déplacement de la membrane suite au gonflement sous contrainte mécanique



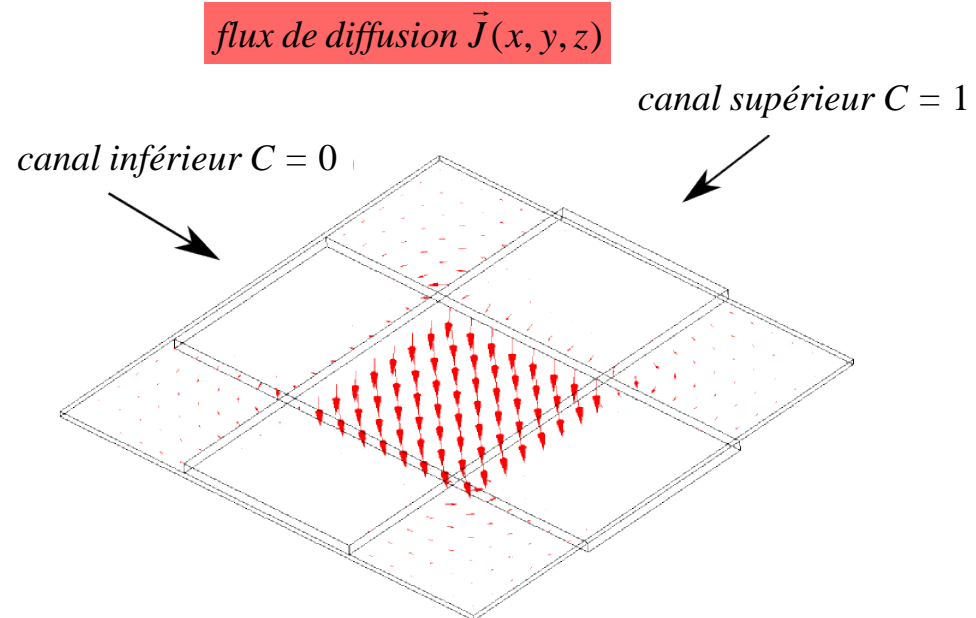
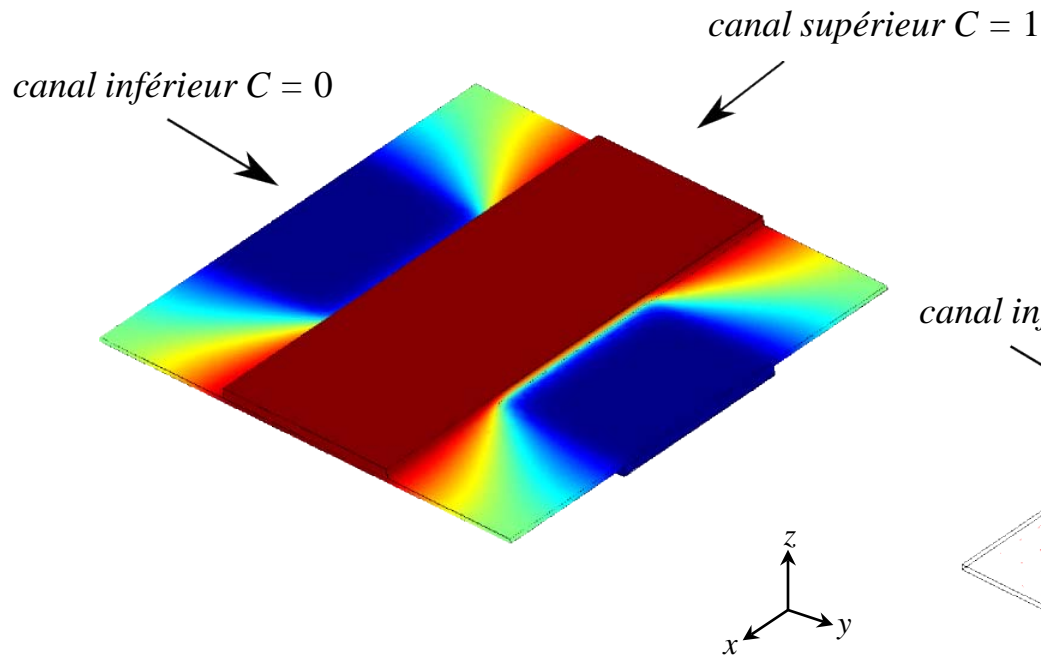
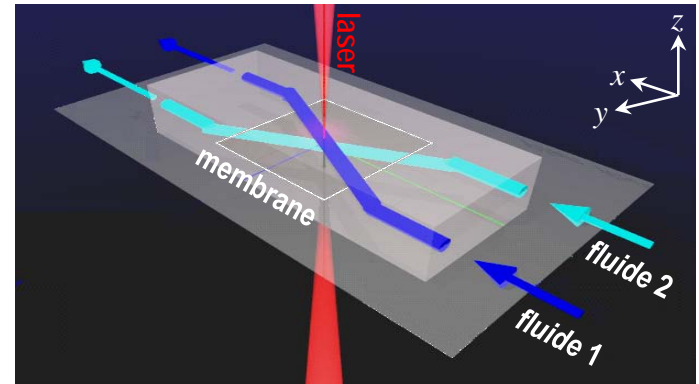
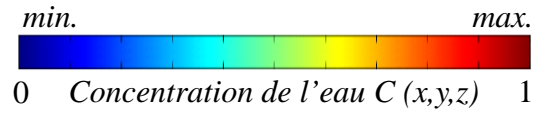
* N. Otmani, A. Morin, P. Hugué, S. Deabate, G. Gebel et S. Besse, *Structure and swelling of Nafion® membranes under compression*, **Euromembrane2009**, 6-10 septembre 2009, Montpellier (France)

- ⇒ *Modification de la microcellule d'étude pour éviter l'obstruction des canaux de circulation des fluides en cours d'analyse.*
- ⇒ *Impossibilité d'étudier les cinétiques d'établissement des profils de concentration d'eau au travers l'épaisseur de la membrane.*



Etude hors fonctionnement

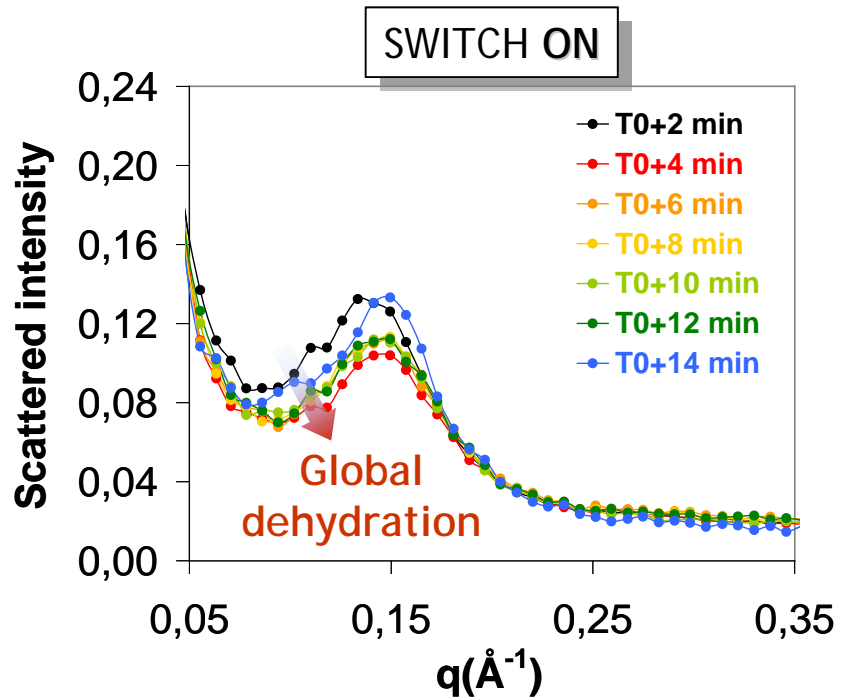
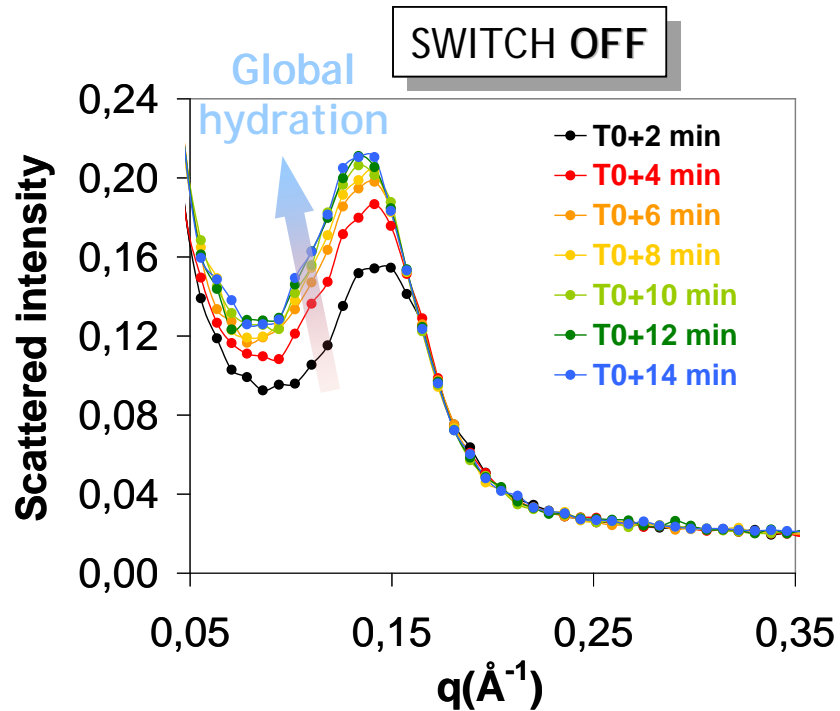
Estimation de l'orientation des flux d'eau à travers la membrane, pour la géométrie de la microcellule expérimentale





Etude par diffusion de neutrons aux petits angles en cours de fonctionnement en mode cyclage marche-arrêt

Cinétiques d'hydratation



- ✓ Lors du fonctionnement, la pile se déshydrate sous l'effet de l'électro-osmose alors que pendant la phase d'arrêt la pile se réhydrate par rétro-diffusion de l'eau produite à la cathode.
- ✓ Les cinétiques sont relativement rapides, de l'ordre d'une dizaine de minutes, en accord avec la réponse électrochimique globale de la pile.