

Membranes composites Nafion® – Oxyde de Graphène pour la production d’hydrogène vert par électrolyse

par

Juan Carlos CEBALLOS ALVAREZ

THÈSE PRÉSENTÉE À L’ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L’OBTENTION
DU DOCTORAT EN GÉNIE
Ph.D.

MONTRÉAL, LE 14 AOÛT 2025

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



Juan Carlos Ceballos Alvarez, 2025



Cette licence Creative Commons signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette oeuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'oeuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY

CETTE THÈSE A ÉTÉ ÉVALUÉE

PAR UN JURY COMPOSÉ DE:

M. Ricardo Izquierdo, directeur de thèse
Département de génie électrique à l'École de Technologie Supérieure

Mme. Samaneh Shahgaldi, codirectrice
Université du Québec à Trois-Rivières-Institute de Recherche sur l'Hydrogen

M. Ricardo Zednik, président du jury
Département de génie mécanique à l'École de Technologie Supérieure

Mme. Lyne Woodward, membre du jury
Département de génie électrique à l'École de Technologie Supérieure

M. Mohamed Mohamedi, examinateur externe indépendant
Énergie Matériaux Télécommunications Research Centre - INRS

ELLE A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 30 JUILLET 2025

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, le Professeur Ricardo Izquierdo. Je lui suis particulièrement reconnaissant pour la liberté qu'il m'a accordée dans le choix de l'orientation de mon projet de recherche, ainsi que pour ses conseils et idées inestimables qui ont façonné ce doctorat. L'expertise et l'accompagnement de ma codirectrice, la Prof. Samaneh Shahgaldi, ont également été essentiels au succès de ce parcours scientifique.

Je tiens également à remercier les coauteurs de mes articles, notamment le Prof. Mohamed Siaj et le Dr Maziar Jafari. Toutefois, cette liste de remerciements ne serait pas complète sans mentionner mes collègues et amis (Gloria, Berith, Ilshat, Joel, Charles, Gabriel, Manisha, Chandra, Rihab, Florent, Ericka, Amaury, Pepe, Leila, Anubha et Josée...) ainsi que mes amis de l'UQTR, de l'UQAM et de POLYTECHNIQUE.

Enfin, je tiens à remercier mes parents, ainsi que mes frères et sœurs, pour leur soutien tout au long de ma vie et de mes études. Sans vous, rien de tout cela n'aurait été possible.

Membranes composites Nafion® – Oxyde de Graphène pour la production d’hydrogène vert par électrolyse

Juan Carlos CEBALLOS ALVAREZ

RÉSUMÉ

L’élán mondial en faveur de l’hydrogène comme moyen de décarboner les systèmes énergétiques a pris une ampleur considérable, plusieurs pays lançant leurs stratégies nationales sur l’hydrogène. L’électrolyse de l’eau à membrane échangeuse de protons (PEMWE) s’est révélée être une méthode prometteuse pour la production d’hydrogène en raison de son efficacité, de ses taux de production élevés, de son design compact, de sa sécurité et de son fonctionnement dynamique.

Les membranes Nafion® 115, largement utilisées dans les PEMWE, sont appréciées pour leur stabilité mécanique et thermique, leur haute conductivité protonique et leur comportement de gonflement favorable. Cependant, leur durabilité est souvent compromise par la dégradation chimique et les défaillances mécaniques dues aux cycles d’hydratation et de température. L’oxyde de graphène (GO) est particulièrement avantageux pour renforcer les membranes Nafion® en raison de sa stabilité chimique, de sa grande surface spécifique, de sa résistance mécanique et de sa capacité à former des colloïdes aqueux stables. Cette étude examine l’influence du GO sur les propriétés morphologiques, thermiques et mécaniques des membranes Nafion® 115. Le GO a été appliqué par pulvérisation ultrasonique, suivi de divers traitements de recuit. La caractérisation a révélé une excellente dispersion des flocons de GO, améliorant considérablement la capacité de mouillage du matériau et la stabilité mécanique sous tension. Des niveaux de déformation et des charges de traction accrus ont été observés, en particulier à des températures de recuit plus élevées. L’analyse thermogravimétrique a montré une stabilité thermique accrue des membranes contenant du GO.

L’incorporation de GO a augmenté la rugosité de surface, améliorant ainsi la surface spécifique. Le dépôt de la couche composite du côté cathodique a amélioré les propriétés thermo-mécaniques de la membrane sans impact sur ses performances électrochimiques, malgré une augmentation de 15% de l’épaisseur de la membrane. Le dépôt du côté anodique, ainsi que sur les côtés anodique et cathodique, a également amélioré les performances thermo-mécaniques. Cependant, cela s’est accompagné d’un compromis, entraînant une diminution des performances électrochimiques de la cellule de 9% et 15%, respectivement.

En fin de compte, cette thèse présente l’étude, la conception et la caractérisation des membranes Nafion® améliorées par le GO, contribuant à l’avancement de la technologie PEMWE en améliorant la durabilité et les performances des membranes. Ces résultats ouvrent la voie à de nouvelles applications et à des avancées supplémentaires dans les technologies de production d’hydrogène.

Mots-clés: Oxyde de Graphène, Électrolyse de l’Eau à Membrane Échangeuse de Protons (PEMWE), Membranes Nafion® 115, Production d’Hydrogène

Composite Membranes Nafion® - Graphene Oxide for Green Hydrogen Production by Electrolysis.

Juan Carlos CEBALLOS ALVAREZ

ABSTRACT

The global push for hydrogen as a means to decarbonize energy systems has gained considerable momentum, with several countries launching national hydrogen strategies. Proton Exchange Membrane Water Electrolysis (PEMWE) has emerged as a promising method for hydrogen production due to its efficiency, high production rates, compact design, safety, and dynamic operation.

Nafion® 115 membranes, widely used in PEMWE, are valued for their mechanical and thermal stability, high proton conductivity, and favorable swelling behavior. However, their durability is often compromised by chemical degradation and mechanical failure due to hydration and temperature cycles. To address these issues, composite fabrication with carbon-based nanomaterials like graphene oxide (GO) has been explored. GO is particularly advantageous for reinforcing Nafion® membranes due to its electrical insulating properties, chemical stability, high specific surface area, mechanical strength, and ability to form stable aqueous colloids.

This study investigates the influence of GO on the morphological, thermal and mechanical properties of Nafion® 115 membranes. GO was applied via ultrasonic spraying, followed by various annealing treatments. Characterization revealed excellent dispersion of GO flakes, significantly improving wettability and mechanical stability under tension. Enhanced strain levels and tensile loads were observed, particularly at higher annealing temperatures. Thermogravimetric analysis showed increased thermal stability in GO-containing membranes.

GO incorporation increased surface roughness, thereby enhancing surface area. Deposition of the composite layer on the cathode side improved the membrane's thermo-mechanical properties without impact on its electrochemical performance, despite a 15% increase in membrane thickness. Deposition on the anode side, as well as on both the anode and cathode sides, also improved thermo-mechanical performance. However, this was accompanied by a trade-off, resulting in a decrease in cell electrochemical performance by 9% and 15%, respectively.

Ultimately, this thesis presents the study, design, and characterization of GO-enhanced Nafion® membranes, contributing to the advancement of PEMWE technology by improving membrane durability and performance. These findings pave the way for new applications and further advancements in hydrogen production technologies.

Keywords: Graphene Oxide, Proton Exchange Membrane Water Electrolysis (PEMWE), Nafion® 115 Membranes, Hydrogen Production

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
0.1 Contexte	1
0.1.1 Électrolyse de l'eau par membrane à échange de protons (PEMWE)	6
0.1.2 Principe de fonctionnement	7
0.1.3 Réactions du Processus	9
0.1.4 Éléments constitutifs de la cellule d'électrolyse	10
0.1.5 Avantages des membranes Nafion®	11
0.2 Assemblage de la cellule d'électrolyse	15
0.2.1 Fabrication de l'assemblage membrane-electrode (MEA) pour PEMWE	15
0.2.2 Dépôt de la couche catalytique (CLD)	17
0.2.3 Importance de la surface de la membrane - La limite triphasée	19
0.2.4 Technique de Pulvérisation Ultrasonique	20
0.2.5 Avantages de la Pulvérisation Ultrasonique dans l'Électrolyse PEM	22
0.2.6 Motivation de l'utilisation de l'oxyde de graphène pour améliorer les performances des membranes	25
0.2.7 Défis liés à l'utilisation de la pulvérisation ultrasonique	27
0.3 Problématique de Recherche	28
0.4 Objectifs de Recherche	29
0.5 Signification de l'Étude	30
0.6 Structure de la Thèse	32
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE	33
1.1 Introduction	33
1.1.1 Incorporation des nanocarbones pour améliorer les membranes Nafion®	36
1.1.1.1 Graphène	37
1.1.1.2 Nanotubes de Carbone à Parois Multiples (MWCNTs)	38
1.1.1.3 Oxyde de Graphène (GO)	39
1.1.2 Coulage de solution VS Pulvérisation ultrasonique	44
1.1.2.1 Avantages de la Production à Grande Échelle par Pulvérisation Ultrasonique	46
1.1.3 Identification des lacunes de recherche	46
CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE, MATÉRIAUX ET MÉTHODES	49
2.1 Matériaux et Méthodes	49
2.1.1 Synthèse de l'Oxyde de Graphène et de l'Encre Composite	49
2.1.1.1 Formulation d'encre GO - Eau	49
2.1.1.2 Formulation d'encre GO - Nafion® liquide	50
2.1.2 Pulvérisation Ultrasonique	50
2.1.2.1 Paramètres d'impression pour l'encre GO - Eau	50
2.1.2.2 Paramètres d'impression pour l'encre GO - Nafion®	52

2.1.3	Traitement thermique	52
2.1.4	Caractérisation	53
2.1.4.1	Microscopie à Force Atomique	54
2.1.4.2	Microscopie par Force Photo-Induite	55
2.1.4.3	Microscopie Électronique à Balayage	55
2.1.4.4	Analyse Thermogravimétrique	56
2.1.4.5	Mesures de l'Angle de Contact	56
2.1.4.6	Essais de Traction	56
2.1.4.7	Caractérisation Électrique	57
2.1.4.8	Caractérisation Electrochimique	58
CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION		61
3.1	Résultats de l'encre - Eau + Oxyde de Graphène (Méthode 1)	61
3.1.1	Morphologie	61
3.1.1.1	Morphologie de Surface de la Membrane	61
3.1.1.2	Rugosité et Topographie	63
3.1.1.3	Adhésion du GO à la surface des membranes Nafion®	68
3.1.1.4	Hydrophilie des Membranes Composites	72
3.1.2	Caractérisation Mécanique	74
3.1.2.1	Essais de Traction	75
3.1.2.2	Cartographie nanomécanique de la surface	82
3.1.2.3	Essais de Nanoindentation	85
3.1.2.4	Gonflement de la Membrane	89
3.1.3	Caractérisation Électrique	92
3.1.3.1	Conductivité Électrique	93
3.1.4	Caractérisation Electrochimique	94
3.1.4.1	Performance Electrochimique	95
3.1.4.2	Caractérisation de la Durabilité	97
3.1.4.3	Caractérisation de la Résistance	99
3.2	Résultats de l'encre - Nafion® liquide + Oxyde de Graphène (Méthode 2)	101
3.2.1	Morphologie	102
3.2.1.1	Rugosité et Topographie de la Surface	102
3.2.1.2	Dispersion et Hydrophilie de l'Oxyde de Graphène - Nafion®	107
3.2.1.3	Adhérence de l'Oxyde de Graphène et Compatibilité avec Nafion®	110
3.2.2	Hydrophilie de la Surface	111
3.2.2.1	Hydrophilie des membranes composites	111
3.2.3	Caractérisation Mécanique	113
3.2.3.1	Cartographie nanomécanique	114
3.2.3.2	Essais de Traction	115
3.2.4	Caractérisation Thermique	118
3.2.4.1	Stabilité Thermique	119
3.2.5	Caractérisation Chimique	121

3.2.5.1	Spectres Chimiques par Microscopie à Force Photo-induite (PiFM)	121
3.2.6	Caractérisation Électrochimique	125
3.2.6.1	Performance Électrochimique	125
3.2.6.2	Caractérisation de la Durabilité	128
3.2.6.3	Caractérisation de la Résistance	130
3.2.6.4	Tests réels d'électrolyse PEM – Modification de l'anode vs Modification de la cathode	132
CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS		139
4.1	Conclusions	139
4.1.1	Contributions au Champ d'Étude	143
BIBLIOGRAPHIE		145

LISTE DES TABLEAUX

	Page	
Tableau 2.1	Descriptions des échantillons d'encre Nafion® - GO	53
Tableau 2.2	Descriptions des échantillons d'encre Eau - GO	54
Tableau 3.1	Propriétés mécaniques macroscopiques des membranes composites par rapport aux échantillons témoins en Nafion® sous différentes conditions de traitement thermique (encre GO-Eau)	78
Tableau 3.2	Valeurs de cartographie nanomécanique des échantillons témoins en Nafion® comparées aux membranes composites sous différents traitements thermiques.	82
Tableau 3.3	Propriétés de traction des membranes composites comparées aux échantillons témoins en Nafion® sous différentes conditions de traitement thermique.	118
Tableau 3.4	Paramètres d'ajustement de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour les échantillons, lors d'un test en cellule unique PEMWE à 1 A.cm^{-2}	136
Tableau 3.5	Paramètres d'ajustement de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour les échantillons, lors d'un test en cellule unique d'électrolyse d'eau à membrane échangeuse de protons (PEMWE) à $1,5 \text{ A.cm}^{-2}$	137

LISTE DES FIGURES

	Page	
Figure 0.1	Chaîne de production d'hydrogène vert	3
Figure 0.2	Une nouvelle membrane Nafion® 115 utilisée dans le présent travail	6
Figure 0.3	Décomposition des coûts de la pile pour les électrolyseurs PEM.	8
Figure 0.4	Conception simplifiée d'une cellule PEM	9
Figure 0.5	Conception simplifiée des composants d'une seule cellule dans une pile PEMWE	11
Figure 0.6	Membrane composite Nafion®	12
Figure 0.7	Structures chimiques des ionomères Nafion®, 3M® et Aquivion®	14
Figure 0.8	Méthodes de fabrication de l'assemblage membrane-électrode	17
Figure 0.9	Schémas de la frontière triple phase d'une a) membrane Nafion® plate extrudée et b) membrane composite texturée avec une surface augmentée GO-Nafion®	21
Figure 0.10	Image en coupe transversale d'une buse d'atomisation ultrasonique Sono-Tek.	22
Figure 0.11	Imprimante ultrasonique Sono-Tek utilisée dans le présent travail	22
Figure 0.12	Image de la ligne de production de MEA de piles à combustible 3M® ...	24
Figure 0.13	Perméabilité de l'oxyde de graphène aux protons d'hydrogène tout en rendant le passage de l'eau tortueux.	26
Figure 0.14	Courbes contrainte-déformation de l'oxyde de graphène à différentes températures	26
Figure 0.15	Perforation, combustion et destruction d'une membrane Nafion® 117. ..	29
Figure 1.1	Avantages et inconvénients de la coulée d'une membrane par rapport à la modification d'une membrane extrudée	34
Figure 1.2	Différents types de nanocarbones fréquemment utilisés comme charges .	36

Figure 1.3	Étapes typiques du processus de coulage de solution vs Processus de pulvérisation ultrasonique proposé	44
Figure 2.1	Planification d'expériences	51
Figure 2.2	Détermination du point de puissance d'impression optimal	51
Figure 3.1	Photographie optique illustrant la réponse de la membrane composite à l'augmentation du temps et de la température du traitement thermique.	62
Figure 3.2	Morphologie des îlots de GO à différentes magnifications SEM	63
Figure 3.3	Analyse d'image d'un échantillon représentatif calculant la couverture en oxyde de graphène.	64
Figure 3.4	Image représentative illustrant la topographie typique des îlots de GO près de l'interface Nafion®-GO.	65
Figure 3.5	Topographie typique par AFM et rugosité des îlots d'oxyde de graphène de sur la membrane Nafion® 115.	65
Figure 3.6	Rugosité RMS des îlots de GO en fonction des différents traitements thermiques	66
Figure 3.7	Images en coupe transversale SEM des membranes composites non recuites (a) et recuites (b, c). Vue en SEM de la surface (d).	67
Figure 3.8	Images de topographie AFM du centre des îlots de GO prises à différentes magnifications	68
Figure 3.9	Photographie des membranes composites non recuites et recuites après le test d'angle de contact.	70
Figure 3.10	Valeurs de nanoindentation de l'échantillon témoin recuit et Échantillon recuit avec GO imprimé sur sa surface.	71
Figure 3.11	Mesures d'angle de contact sur des membranes Nafion® avec et sans GO pulvérisé par ultrasons sur leur surface	72
Figure 3.12	Comparaison des mesures d'angle de contact obtenues avec les deux méthodes	73
Figure 3.13	Mesures d'angle de contact sur un substrat PET sans (a) et avec (b) du GO pulvérisé par ultrasons sur sa surface	75

Figure 3.14	Essai de traction sur un échantillon témoin représentatif et sur un échantillon de Nafion® contenant du GO.	76
Figure 3.15	Courbes contrainte-déformation des membranes composites GO comparées aux membranes Nafion® soumises à différents traitements thermiques	77
Figure 3.16	Comparaison entre les échantillons en Nafion® : membrane vierge, échantillon témoin, et membrane avec GO.	78
Figure 3.17	Schéma indiquant l'emplacement des groupes hydroxyles sur le Nafion® et sur le GO.	80
Figure 3.18	Schéma illustrant la conduction protonique entre l'oxyde de graphène et Nafion® via des réseaux de liaisons hydrogène	81
Figure 3.19	Modèle conceptuel de la déformation du Nafion® sous traction uniaxiale.	81
Figure 3.20	Cartographie nanomécanique AFM des échantillons témoins à différentes températures de recuit	84
Figure 3.21	Dix-huit indentations réalisées sur un échantillon représentatif pour déterminer son module de Young.	86
Figure 3.22	Représentation schématique des données de charge en fonction du déplacement de l'indenteur lors d'une expérience d'indentation.	87
Figure 3.23	Image AFM des indentations réalisées à la surface des membranes PEM. 88	
Figure 3.24	Schémas des canaux/nœuds hydrophiles à l'intérieur de la membrane Nafion®	91
Figure 3.25	Pourcentage de gonflement par absorption d'eau de la membrane pour les échantillons témoins (Nafion®) comparé aux échantillons composites (Nafion® + GO)	92
Figure 3.26	Résistance surfacique des échantillons recuits et les échantillons composites GO-Nafion®.	94
Figure 3.27	Schémas des dimensions des membranes fabriquées pour la caractérisation électrochimique : Membrane composite Nafion® - GO et Échantillon témoin.	96
Figure 3.28	Courbes de polarisation de la membrane Nafion® 115 modifiée par GO, comparées aux membranes Nafion 115 vierges	97

Figure 3.29	Courbes de polarisation de la membrane Nafion® 115 modifiée par GO au fil du temps, montrant les performances initiales et les changements après 5 et 15 heures de fonctionnement.	99
Figure 3.30	Diagramme de Nyquist montrant la réponse en impédance électrochimique d'une membrane composite Nafion® - GO.	101
Figure 3.31	Vue en coupe transversale SEM montrant l'augmentation de l'épaisseur d'une membrane composite Nafion®-GO.	103
Figure 3.32	Images optiques de la surface de la membrane composite suite aux différents traitements thermiques.	104
Figure 3.33	Topographie par AFM et rugosité RMS des membranes vierges, avec Nafion® pulvérisé et avec GO.	106
Figure 3.34	Images SEM montrant le contraste de la rugosité de surface entre la membrane Nafion® 115 extrudée et la couche composite GO-Nafion® déposée	107
Figure 3.35	Schéma des morphologies et vue en SEM des feuillets de oxyde de graphène incorporés dans la matrice polymère.	109
Figure 3.36	Micrographies SEM comparant la membrane composite Fumion®-GO coulée de Carboni <i>et al.</i> (2024) (à gauche) avec la dispersion obtenue dans la membrane composite Nafion®-GO réalisée dans ce travail (à droite)	110
Figure 3.37	Images SEM de la membrane composite GO-Nafion®.	112
Figure 3.38	Mesures d'angle de contact sur des membranes Nafion® avec et sans GO pulvérisé par ultrasons sur leur surface.	113
Figure 3.39	Cartographie nanomécanique des membranes composites GO-Nafion®	114
Figure 3.40	Image optique de la membrane composite GO-Nafion® et Cartographie nanomécanique agrandie du même échantillon.	116
Figure 3.41	Courbes contrainte-déformation des membranes composites GO comparées aux membranes Nafion® sous différents traitements thermiques.	117
Figure 3.42	Modèle conceptuel de la déformation des membranes Nafion® sous traction uniaxiale et hypothèse de l'effet agrafant du GO.	119

Figure 3.43	Thermogrammes de l'échantillon témoin Nafion par rapport aux échantillons contenant du GO.	120
Figure 3.44	Topographie de Nafion® et de Nafion®-GO recuites thermiquement	123
Figure 3.45	Images PiFM d'échantillons composites représentatifs en résonance et hors résonance avec spectres chimiques localisés.	124
Figure 3.46	Courbes de polarisation de la membrane Nafion® 115 modifiée par GO, comparées aux membranes Nafion® 115 vierges d'autres études ..	126
Figure 3.47	Courbes de polarisation de la membrane Nafion® 115 modifiée par GO au fil du temps.	130
Figure 3.48	Diagramme de Nyquist montrant la réponse en impédance électrochimique d'une membrane composite Nafion®-GO.	133
Figure 3.49	Courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique des membranes composites dans un test PEMWE.	135
Figure 3.50	Circuit électrique équivalent (CEE) pour le test en cellule unique d'un PEMWE	136
Figure 4.1	Deux méthodes différentes testées pour la fabrication des membranes composites Nafion®-GO dans le présent travail	141

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

CDG	Couche de diffusion de gaz (GDL)
CTP	Couche de transport poreuse (PTL)
ASC	Agence Spatiale Canadienne
MFA	Microscopie à force atomique (AFM)
OG	Oxyde de graphène (GO)
NCPM	Nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT)
EMEP	Électrolyse de l'eau à membrane échangeuse de protons (PEMWE)
PCMEP	Piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)
APS	Acide perfluorosulfonique (PFSA)
MFP	Microscopie par force photo-induite (PiFM)
VQM	Valeur quadratique moyenne (RMS)
MEB	Microscopie électronique à balayage (SEM)
AT	Analyse thermogravimétrique (TGA)
AMD	Analyseur mécanique dynamique (DMA)
DMT	Derjaguin-Muller-Toporov (DMT)
SATM	Société Américaine de Tests et de Matériaux (ASTM)
PTE	Polytétrafluoroéthylène (Teflon®)
MAP	Membrane d'acide perfluorosulfonique (Nafion®)
NQ	Nanomécanique quantitative (QNM)
ARTA	Addition radicalaire par transfert d'atome (ATR)

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

α	Diffusivité thermique
β	Coefficient de dilatation thermique
γ	Tension de surface
δ	Épaisseur
ϵ	Permittivité
λ	Longueur d'onde
μ	Viscosité
ν	Coefficient de Poisson
σ	Contrainte
τ	Contrainte de cisaillement
ϕ	Fonction de travail
ψ	Angle de torsion
ω	Fréquence angulaire
Δ	Variation ou différence
θ	Angle de contact
κ	Conductivité thermique
ρ	Densité
ξ	Rapport d'amortissement
ζ	Facteur d'amortissement
E	Module d'élasticité
F	Force
H	Enthalpie
I	Moment d'inertie
k	Constante de Boltzmann
L	Longueur

m	Masse
P	Pression
Q	Chaleur
R	Résistance
S	Entropie
T	Température
U	Énergie interne
V	Tension
W	Travail
Z	Impédance
Hz	Hertz
s	Seconde
N	Newton
J	Joule
Pa	Pascal

INTRODUCTION

0.1 Contexte

Récemment, l'utilisation de l'hydrogène comme moyen de décarboniser nos systèmes énergétiques a suscité un intérêt considérable à l'échelle mondiale, plusieurs pays ayant lancé leurs stratégies nationales en matière d'hydrogène (Energy (2022); Natural Resources Canada (NRCan) (2020); Federal Ministry for Economic Affairs and Energy (2020); Bruce *et al.* (2018)). L'idée brillante de stocker chimiquement l'excès d'énergies renouvelables intermittentes dans un vecteur énergétique tel que l'hydrogène a attiré une attention considérable (Dawood, Anda & Shafiullah (2020); Kang *et al.* (2022); Siracusano, Baglio, Van Dijk, Merlo & Aricò (2017)). Les gouvernements et les industries du monde entier reconnaissent le potentiel de l'hydrogène en tant qu'élément clé de la transition énergétique, ce qui a conduit à des initiatives visant à augmenter la production, à établir des réseaux de distribution de l'hydrogène et à créer des cadres réglementaires favorables.

Parmi les stratégies connues pour produire de l'hydrogène, l'électrolyse de l'eau par membrane échangeuse de protons, (PEMWE) offre des caractéristiques industrielles attrayantes par rapport aux technologies traditionnelles (vaporeformage du méthane, l'électrolyse alcaline, la pyrolyse du méthane et la gazéification de la biomasse), notamment une plus grande efficacité énergétique, des taux de production plus élevés grâce à une cinétique électrochimique accélérée, une conception plus compacte, la sécurité et une opération dynamique (Millet & Grigoriev (2013); Marshall, Børresen, Hagen, Tsypkin & Tunold (2007); Goñi-Urtiaga, Presvytes & Scott (2012); Baglio *et al.* (2009)).

Au cœur de ce procédé, l'électrolyse de l'eau par membrane échangeuse de protons (PEMWE) utilise l'électricité pour séparer l'eau en hydrogène et en oxygène. Cette méthode de production d'hydrogène est particulièrement significative car elle peut être alimentée par des sources d'énergie renouvelable telles que l'éolien, le solaire et l'hydroélectrique, particulièrement

abondantes au Canada et dans la région du Québec, produisant ainsi de l'hydrogène sans émissions de gaz à effet de serre.

L'importance de l'électrolyse PEMWE dans le paysage de l'énergie verte ne peut être surestimée. L'hydrogène est un vecteur énergétique polyvalent ayant des applications dans de multiples secteurs. Dans le domaine des transports, par exemple, les piles à combustible à hydrogène offrent une alternative propre aux moteurs à combustion interne, ne produisant que de la vapeur d'eau comme sous-produit. Cela fait des véhicules à hydrogène (déjà nombreux sur le marché de fabricants tels que Toyota, Honda, Hyundai et Mercedes-Benz) une solution attrayante pour réduire les émissions dans l'industrie automobile, notamment pour les camions, bus, navires et trains lourds, pour lesquels les solutions par batterie pourraient être moins pratiques en raison des limitations de poids, d'autonomie et de conditions météorologiques, comparativement à l'utilisation de l'hydrogène.

Dans le secteur industriel, l'hydrogène joue déjà un rôle crucial dans des processus tels que la synthèse de l'ammoniac pour les engrains, le raffinage du pétrole et la production d'acier. En passant à l'hydrogène vert produit par électrolyse PEMWE, ces industries peuvent réduire considérablement leur empreinte carbone. De plus, l'hydrogène peut être stocké et transporté, offrant ainsi un moyen d'équilibrer l'offre et la demande sur le réseau énergétique. Cette capacité est particulièrement précieuse pour intégrer les sources d'énergie renouvelable intermittentes, qui peuvent générer un surplus d'énergie lors des pics de production. La Fig. 0.1 présente une représentation visuelle de la chaîne de production d'énergie verte. Le processus d'électrolyse PEM, mis en évidence dans le cercle rouge, est l'objet de la présente étude.

Particulièrement, la technologie PEMWE offre plusieurs avantages par rapport aux autres méthodes d'électrolyse disponibles. Elle fonctionne à des températures plus basses et peut démarrer et s'arrêter rapidement, ce qui la rend très réactive aux fluctuations de l'approvisionnement en électricité provenant de sources renouvelables pour lesquelles la technologie actuelle des

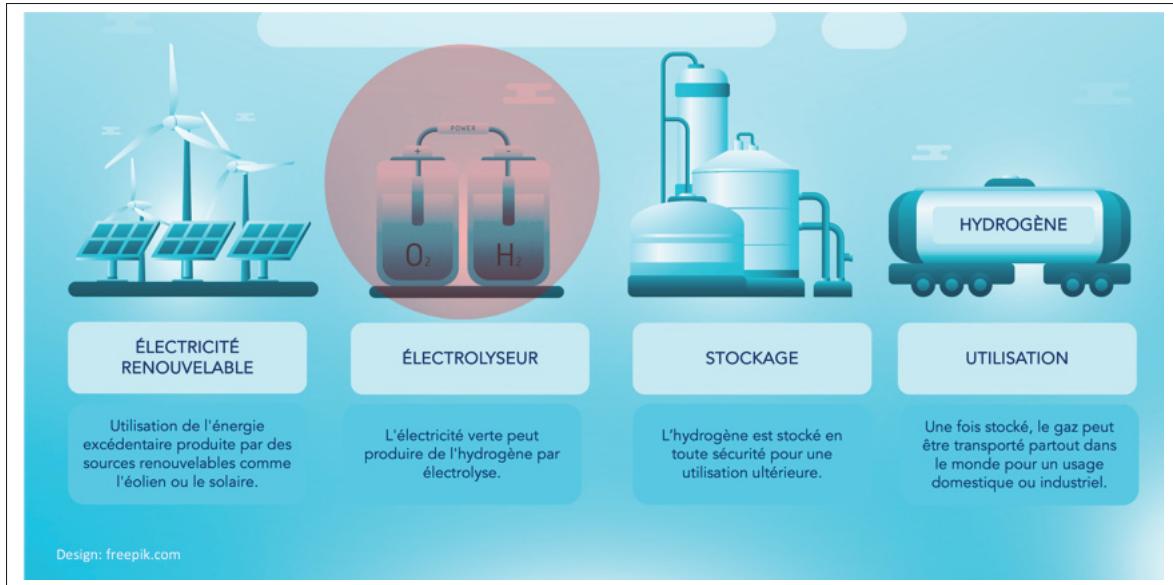


Figure 0.1 Chaîne de production d'hydrogène vert, dans laquelle le processus d'électrolyse (objet de la présente étude) est mis en évidence par le cercle rouge

batteries de stockage sera insuffisante (Hydrogen and Fuel Cell Strategy Council (2019)). De plus, la haute efficacité énergétique de la PEMWE signifie qu'une plus grande proportion de l'énergie d'entrée est convertie en hydrogène, ..., rendant ainsi le processus plus économique à long terme (c'est-à-dire après plusieurs années d'exploitation continue). De plus, la PEMWE présente une meilleure stabilité à long terme, avec une dégradation plus lente de ses composants actifs par rapport aux batteries, dont les performances déclinent plus rapidement avec les cycles de charge-décharge.

Néanmoins, la recherche et le développement en cours visent à résoudre les défis associés à la PEMWE, tels que le coût élevé des matériaux catalytiques et, en particulier, la durabilité des membranes échangeuses de protons. Les innovations dans ces domaines devraient permettre de réduire les coûts et d'améliorer la longévité ainsi que les performances des systèmes PEMWE, rendant la production d'hydrogène à grande échelle plus viable. Le développement de nouvelles stratégies, de nouveaux matériaux et de nouvelles méthodes peut contribuer à réduire de manière

significative le coût global des unités PEMWE. Au fur et à mesure que les avancées continuent de réduire les coûts et d'améliorer l'efficacité, la PEMWE est appelée à jouer un rôle de plus en plus important dans la construction d'un avenir énergétique durable et résilient.

Au sein de la cellule d'électrolyse, la membrane échangeuse de protons solide est de loin l'élément le plus critique et, simultanément, le plus vulnérable. Sa fonction principale est de faciliter le passage des protons tout en empêchant le mélange du carburant et d'autres espèces indésirables. Cette perméabilité sélective est essentielle pour maintenir l'efficacité et la performance du processus d'électrolyse, car elle garantit que seuls les protons peuvent traverser la membrane, générant ainsi un flux pur d'hydrogène et d'oxygène. La performance de la membrane impacte directement l'efficacité globale, la durabilité et la sécurité de la cellule d'électrolyse.

Parmi les différents types de membranes, les membranes polymères à acide perfluorosulfonique (PFSA) se trouvent à la pointe des avancées dans les technologies de l'énergie verte, jouant un rôle crucial dans les piles à combustible, les électrolyseurs d'eau et autres dispositifs de conversion et de stockage de l'énergie. Ces membranes se caractérisent par leur combinaison unique d'une haute conductivité protonique, d'une excellente stabilité chimique et thermique, et d'une robustesse mécanique, ce qui les rend indispensables dans diverses applications visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre et à favoriser un avenir énergétique durable.

En tant que composant intégral des électrolyseurs à membrane échangeuse de protons, la résistance chimique supérieure des membranes PFSA leur permet de résister à l'environnement acide agressif généralement rencontré dans les cellules PEMWE, assurant ainsi une stabilité opérationnelle et une efficacité à long terme. En permettant la production efficace d'hydrogène à partir de sources d'énergie renouvelable, les membranes PFSA contribuent à relever les défis liés au stockage de l'énergie et à l'équilibrage du réseau, facilitant ainsi la transition vers une infrastructure énergétique plus résiliente et durable.

Malgré leurs nombreux avantages, les membranes polymères PFSA ne sont pas exemptes de défis. Le coût élevé de leur production et la nécessité d'améliorations supplémentaires en termes de durabilité et de performance dans des conditions extrêmes constituent des domaines de recherche en cours. Des efforts sont déployés pour développer des procédés de fabrication économiques et pour explorer des matériaux alternatifs pouvant compléter ou remplacer les membranes PFSA dans certaines applications. De plus, il est crucial de prendre en compte l'impact environnemental des membranes PFSA en fin de vie afin d'assurer la durabilité de ces technologies.

Les membranes d'échange de protons (PEM) les plus couramment utilisées et commercialement réussies sont les membranes PFSA Nafion® (Passalacqua *et al.* (2020); Bayer, Selyanchyn, Fujikawa, Sasaki & Lyth (2017)), qui servent de référence grâce à leur excellente stabilité mécanique et thermique, leur haute conductivité protonique et leur tendance à se dilater en présence d'eau (gonflement).

(Yu *et al.* (2013); Saito, Arimura, Hayamizu & Okada (2004); Miyake, Wainright & Savinell (2001); Shi *et al.* (2021); Sigwadi *et al.* (2019); Sahu *et al.* (2016)). La Figure 0.2 montre une nouvelle membrane Nafion® 115 utilisée dans le présent travail. Malgré ses propriétés remarquables, en fonctionnement, la dégradation chimique et la défaillance mécanique dues aux cycles d'hydratation et de température peuvent constituer les facteurs les plus importants limitant la durabilité des PEM Nafion® (Khattra, Santare, Karlsson, Schmiedel & Busby (2015); velan Venkatesan, Lim, Holdcroft & Kjeang (2016); Sadeghi Alavijeh *et al.* (2015); Page *et al.* (2015)). Dans les applications réelles, l'amincissement ou le développement de micro-perforations s'est avéré accélérer la défaillance complète du système pour ce type de membrane (Klose (2020)).



Figure 0.2 Une nouvelle membrane Nafion[®] 115 utilisée dans le présent travail

0.1.1 Électrolyse de l'eau par membrane à échange de protons (PEMWE)

Parmi les technologies actuelles disponibles pour produire de l'énergie de manière durable et propre, l'électrolyse de l'eau par membrane à échange de protons (PEMWE) est un processus qui a gagné une considérable traction en raison de son efficacité, de sa compacité et de sa sécurité. Ce processus utilise de l'énergie électrique pour séparer l'eau (H_2O) en hydrogène (H_2) et en oxygène (O_2). L'hydrogène ainsi produit peut être utilisé comme carburant propre (ne contenant pas de molécules de carbone), tandis que l'oxygène peut être utilisé dans des applications médicales, aérospatiales ou similaires. Cette technologie attire une attention significative en raison de son efficacité, de sa conception compacte et de sa capacité à produire de l'hydrogène de haute pureté (généralement supérieure à 99,999%), essentiel pour diverses applications telles que les piles à combustible, les processus industriels, les systèmes de stockage d'énergie et l'industrie aérospatiale.

De plus, contrairement à l'électrolyse alcaline traditionnelle, la PEMWE utilise un électrolyte solide sous forme de membrane, éliminant ainsi le risque de fuite d'électrolyte, qui réduit l'efficacité du processus et provoque la corrosion et les dommages aux équipements utilisés en électrolyse. Étant donné que les électrolytes sont souvent corrosifs, leur fuite détériore les matériaux de la cellule et d'autres composants, entraînant des problèmes de maintenance et des défaillances potentielles. De plus, les électrolytes peuvent être dangereux et leur fuite peut présenter des risques pour la sécurité du personnel sous forme de brûlures chimiques ou d'intoxication, la plupart étant toxiques ou nocifs s'ils sont libérés dans l'environnement. Une membrane solide d'électrolyte à échange de protons réduit considérablement les interruptions opérationnelles et les arrêts pour réparations et entretien. Ces interruptions peuvent être coûteuses et prendre du temps, affectant la productivité globale du processus.

Diverses stratégies visant à améliorer l'accessibilité de la technologie PEMWE comprennent les efforts de plusieurs groupes scientifiques pour remplacer ou améliorer divers composants de la cellule d'électrolyse. La Figure 0.3 illustre la répartition des coûts de la pile PEM au sein de la cellule d'électrolyse, comme résultant d'une étude menée par Bertuccioli *et al.* (2014). Le diagramme montre en surbrillance rouge que l'amélioration des propriétés de surface et thermomécaniques de la membrane, qui constitue l'objet principal de cette étude, pourrait potentiellement influencer jusqu'à 23% du coût de la pile PEM.

0.1.2 Principe de fonctionnement

PEMWE fonctionne sur le principe de l'électrolyse, où un courant électrique est appliqué à travers l'eau pour la séparer en ses gaz constitutifs. Le composant central du système PEMWE est la membrane à échange de protons (PEM), qui sert à la fois d'électrolyte et de séparateur entre les compartiments anodique et cathodique.

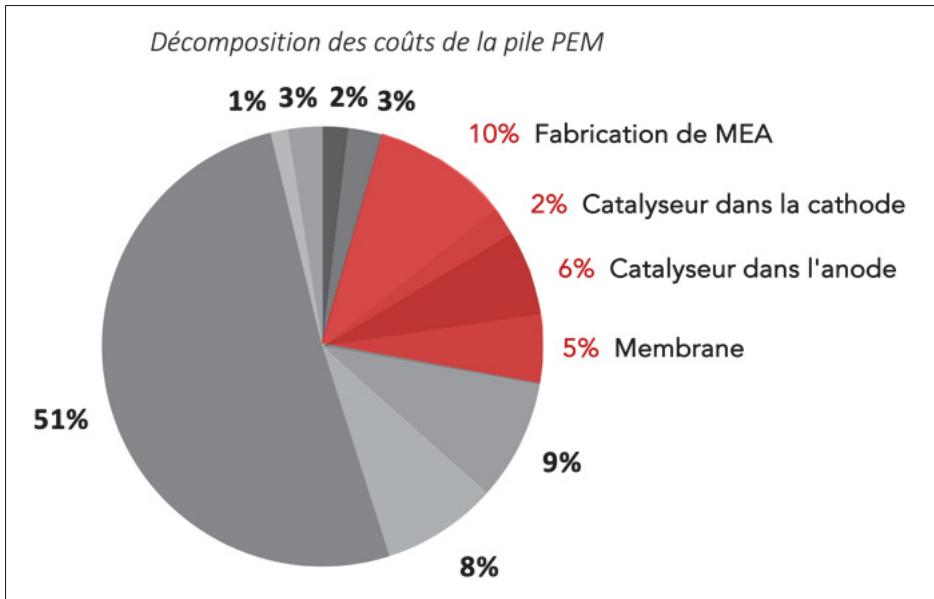


Figure 0.3 Décomposition des coûts de la pile pour les électrolyseurs PEM.

Adaptée de Bertuccioli et al., (2014, p. 36)

La PEM est généralement constituée d'un polymère, tel que le Nafion® utilisé dans le travail présent. Ce polymère doit posséder une haute conductivité protonique et une stabilité chimique. Le diagramme de base du processus PEMWE est illustré à la figure 0.4.

Le fonctionnement de la cellule commence par l'acheminement de H₂O vers la cellule. L'eau atteint la couche catalytique anodique à travers la couche de diffusion de gaz anodique (GDL) et est oxydée en protons, électrons et oxygène. L'oxygène produit est transporté à nouveau à travers la GDL anodique et retiré de la cellule. Les protons issus de la réaction d'évolution de l'oxygène (REO) à l'anode sont transportés à travers la membrane électrolytique polymère jusqu'à la couche de diffusion cathodique, où ils sont réduits en hydrogène par les électrons provenant du circuit électrique externe. C'est là que se produit la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH) (Bessarabov, Wang, Li & Zhao (2015)). Le déplacement des protons à travers la membrane s'accompagne du transport simultané de l'eau en raison du phénomène de traînée électro-osmotique, un phénomène indésirable également connu sous le nom de perméation du

carburant. L'hydrogène produit est ensuite transporté à travers la couche de diffusion de gaz cathodique et retiré de la cellule.

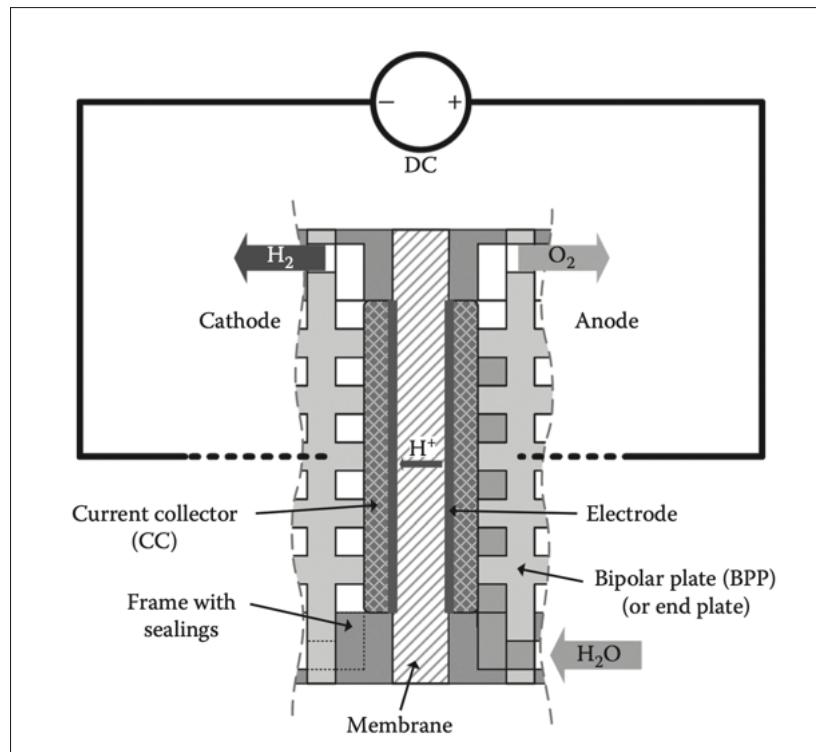


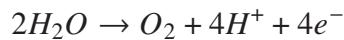
Figure 0.4 Conception simplifiée d'une cellule individuelle dans une pile d'électrolyse de l'eau à PEM
Tirée de Bessarabov et al., (2015, p. 14)

0.1.3 Réactions du Processus

Les réactions fondamentales du processus d'électrolyse de l'eau en membrane à échange de protons jouent un rôle crucial en facilitant l'électrolyse de l'eau en hydrogène et oxygène sous l'effet d'un courant électrique. Ces réactions, impliquant des catalyseurs et des matériaux spécifiques, sont essentielles pour comprendre les performances électrochimiques et la stabilité des systèmes PEMWE.

1. Réaction de Division de l'Eau :

- **Réaction à l'Anode (Oxydation)** : À l'anode, les molécules d'eau sont oxydées pour produire du gaz oxygène, des protons (H^+) et des électrons (e^-) :



2. Conduction des Protons :

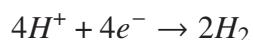
- Les protons produits à l'anode migrent à travers la PEM vers la cathode. La PEM conduit sélectivement les protons tout en étant imperméable aux gaz, maintenant ainsi la séparation de l'hydrogène et de l'oxygène.

3. Flux d'Électrons :

- Les électrons produits à l'anode circulent à travers un circuit externe vers la cathode sous l'effet de la tension appliquée, créant un courant électrique.

4. Génération d'Hydrogène :

- **Réaction à la Cathode (Réduction)** : À la cathode, les protons se combinent avec les électrons pour former du gaz hydrogène :



0.1.4 Éléments constitutifs de la cellule d'électrolyse

- **Membrane d'Échange de Protons (PEM)** : Composant central facilitant la conduction des protons et séparant les compartiments anodique et cathodique. Il s'agit de la partie la plus vulnérable de la cellule en raison des contraintes chimiques, thermiques et mécaniques.
- **Anode** : Electrode où se produit la réaction d'oxydation. Elle est généralement constituée d'un catalyseur tel que l'oxyde d'iridium ou le platine.
- **Cathode** : Electrode où se déroule la réaction de réduction, habituellement constituée d'un catalyseur à base de platine.

- **Plaques Bipolaires** : Ces plaques fournissent un support structurel, conduisent l'électricité et aident à distribuer uniformément les gaz et l'eau à travers les électrodes.
- **Couches de Diffusion de Gaz (GDL)** : Ces couches facilitent le transport des gaz réactifs vers et depuis les électrodes.

Les composants simplifiés de la cellule d'électrolyse à PEM sont présentés à la Fig. 0.5, le composant rouge surligné fait référence à la membrane PEM, qui est l'objet du présent travail.

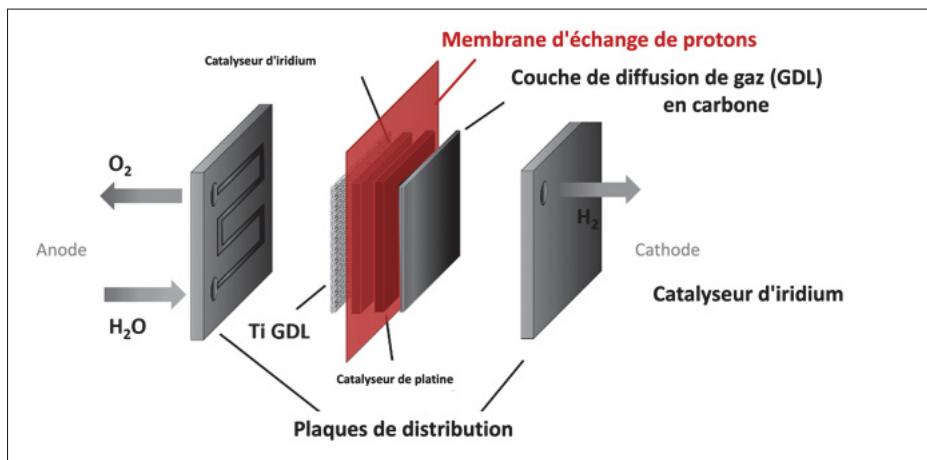


Figure 0.5 Conception simplifiée des composants d'une seule cellule dans une pile d'électrolyse de l'eau par PEM
Adaptée de Chisholm et al., (2014, p. 3027)

0.1.5 Avantages des membranes Nafion®

Le choix de la membrane pour les tests était principalement basé sur ses performances globales et son utilisation prédominante dans l'industrie de l'hydrogène. Nafion® est actuellement la membrane d'acide perfluorosulfonique (PFSA) la plus largement utilisée et commercialement réussie (Passalacqua *et al.* (2020); Bayer *et al.* (2017)) et est considérée comme une référence dans le domaine. Un des principaux avantages de cette membrane est sa robustesse et sa durabilité, qui permettent une manipulation facile lors de la fabrication des cellules d'électrolyse PEM. Cette membrane se présente généralement sous la forme d'un film mince, flexible, transparent

ou légèrement translucide, avec une surface très lisse. Elle est souvent incolore ou a une légère teinte jaunâtre. Le polymère dont elle est constituée est hautement réactif à l'eau, gonflant et se déformant facilement lorsqu'il est exposé à l'humidité, y compris à l'humidité de l'air, en raison de sa capacité à absorber l'eau. Malgré sa minceur, la durabilité et la robustesse de la membrane empêchent les déchirures lors de la manipulation. Lorsqu'elle est sèche, elle peut devenir plus rigide, tandis que l'hydratation restaure sa flexibilité et son élasticité. La figure 0.6 montre l'apparence physique d'un échantillon de Nafion® où l'oxyde de graphène a été incorporé dans le cadre de cette recherche.



Figure 0.6 Membrane composite Nafion®, l'oxyde de graphène est imprimé sur une zone active de 40 mm^2 au centre de celle-ci

Les membranes 3M® et Aquivion® ont également été prises en considération pour ce travail, étant toutes deux des membranes acides perfluorosulfoniques utilisées dans les applications PEM.

Cependant, elles se distinguent par leurs structures chimiques, qui influencent considérablement leurs caractéristiques de performance. Nafion[®], étant la membrane PFSA la plus renommée parmi elles, présente un long squelette perfluoré avec des chaînes latérales se terminant par des groupes acide sulfonique, offrant une haute conductivité protonique et une stabilité chimique élevée. La membrane 3M[®], également une membrane PFSA, possède des chaînes latérales plus courtes par rapport à Nafion[®], ce qui peut entraîner une stabilité mécanique supérieure et une absorption d'eau plus faible, la rendant plus durable dans certaines conditions de fonctionnement. Aquivion[®], également une membrane PFSA, a des chaînes latérales encore plus courtes que la membrane 3M[®], entraînant une absorption d'eau encore plus faible et des propriétés mécaniques améliorées, mais au détriment d'une conductivité protonique légèrement réduite. La Figure 0.7 illustre les différences dans la structure chimique de ces trois membranes. Ces différences structurelles rendent chaque membrane adaptée à des applications spécifiques en fonction de l'équilibre souhaité entre conductivité protonique, durabilité mécanique et stabilité chimique.

Parmi ses homologues, le principal avantage de la membrane Nafion[®] réside dans sa conductivité protonique exceptionnellement élevée, essentielle pour le fonctionnement efficace des piles à combustible et des électrolyseurs. Cette haute conductivité protonique se traduit par de meilleures performances et une efficacité accrue dans les applications électrochimiques. De plus, les membranes Nafion[®] présentent une excellente stabilité chimique dans des environnements difficiles, notamment une résistance aux acides forts et aux bases, les rendant adaptées à un fonctionnement à long terme dans divers systèmes électrochimiques. Par ailleurs, ce polymère est réputé pour ses propriétés mécaniques robustes. Il possède une bonne résistance mécanique et flexibilité, contribuant ainsi à sa durabilité et à sa longévité dans les applications pratiques. Cette robustesse aide à maintenir l'intégrité de la membrane face à divers stress opérationnels. En outre, la structure unique du Nafion[®] facilite une rétention et une gestion efficaces de l'eau au sein de la membrane, élément crucial pour maintenir une haute conductivité protonique et une efficacité globale du système.

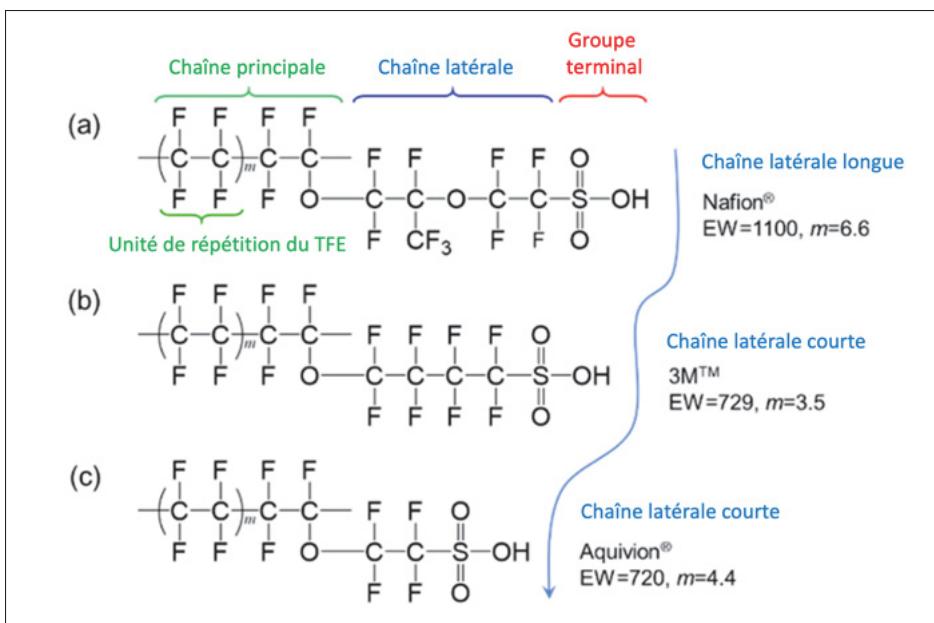


Figure 0.7 Structures chimiques des (a) ionomères Nafion®, (b) 3M®, et (c) Aquiphon®
Tirée de Shin et al. (2019, p. 19154)

En termes de température, ces membranes peuvent fonctionner efficacement sur une large plage de températures, généralement de -20°C à 100°C, et même jusqu'à 120°C dans certains cas. Cette large gamme de température de fonctionnement permet une application polyvalente dans différentes conditions environnementales. Comparées aux membranes 3M®, les membranes Nafion® ont généralement un léger avantage en termes de niveaux de conductivité protonique. Elles présentent également une stabilité chimique légèrement meilleure, notamment dans des environnements chimiques plus agressifs. Bien que les membranes Nafion® et 3M® offrent toutes deux une bonne durabilité mécanique, les membranes Nafion® ont tendance à être plus largement validées dans les applications commerciales en raison de leur historique plus long, étant utilisées depuis les années 1960 dans diverses technologies électrochimiques.

Comparées aux membranes Aquion® , les membranes Nafion® sont souvent préférées pour leur conductivité protonique supérieure et leur meilleure stabilité chimique, notamment dans des

conditions fortement acides ou basiques. De plus, les membranes Nafion® offrent généralement une meilleure résistance mécanique et une plus grande flexibilité, ce qui est avantageux pour maintenir l'intégrité de la membrane au fil du temps.

Dans l'ensemble, les membranes Nafion® offrent une combinaison élevée de conductivité protonique, une excellente stabilité chimique, des propriétés mécaniques robustes, une gestion efficace de l'eau et une large plage de température de fonctionnement. Ces attributs en font un choix préféré non seulement pour ce travail mais aussi pour de nombreuses autres applications, y compris les piles à combustible et les électrolyseurs.

0.2 Assemblage de la cellule d'électrolyse

L'assemblage de la cellule d'électrolyse, un élément clé du processus PEMWE, est présenté ici. Nous examinons différentes configurations spécifiques nécessaires pour optimiser l'efficacité de la conversion électrochimique de l'eau en hydrogène et oxygène.

0.2.1 Fabrication de l'assemblage membrane-électrode (MEA) pour PEMWE

En plus de choisir le type de membrane pour ce travail, le choix de la méthode de fabrication de la cellule d'électrolyse (précédemment montrée à la Fig. 0.5) peut avoir un impact significatif sur les propriétés et les performances de la nouvelle membrane composite créée, qui est l'objet de cette étude. Différentes approches existent pour assembler la cellule, telles que les membranes revêtues de catalyseur (CCM) et les substrats revêtus de catalyseur (CCS), ces méthodes introduisent des interactions et des contraintes uniques sur la membrane.

Dans la méthode CCM, la couche de catalyseur est directement appliquée sur la membrane, ce qui peut améliorer l'interface entre le catalyseur et la membrane, potentiellement améliorer la conductivité protonique et réduire la résistance. Cependant, cette méthode peut également introduire des contraintes mécaniques sur la membrane, en particulier pendant le processus de

séchage, ce qui peut entraîner une déformation ou des fissures si elle n'est pas soigneusement contrôlée. En revanche, la méthode CCS, où le catalyseur est appliqué sur la couche de diffusion de gaz avant l'assemblage avec la membrane, peut réduire ces contraintes mécaniques mais peut conduire à un contact d'interface moins optimal, augmentant potentiellement la résistance. De plus, les traitements thermiques et la pression appliquée lors de l'assemblage de la cellule peuvent également influencer l'intégrité de la membrane, affectant sa durabilité et ses performances électrochimiques globales. Une attention particulière au processus de fabrication est essentielle pour maintenir les propriétés souhaitées de la membrane composite.

Parmi les autres méthodes pour fabriquer la cellule d'électrolyse, on trouve la méthode de transfert par décalcomanie. Dans cette approche, l'encre de catalyseur est d'abord préparée en dispersant de la poudre de catalyseur, comme du platine ou de l'oxyde d'iridium, dans un solvant contenant un liant tel que Nafion®. Cette encre est ensuite enduite sur un substrat de transfert, comme un film de Teflon® ou de Kapton®, à l'aide de techniques telles que la sérigraphie, la technique de la racle ou la pulvérisation. Après que le substrat enduit soit séché pour éliminer le solvant, la couche de catalyseur séchée est transférée sur la membrane électrolyte polymère (PEM) en appliquant chaleur et pression, généralement à l'aide d'une presse chauffante. Enfin, le substrat de transfert est retiré, laissant la couche de catalyseur adhérée à la membrane.

Cependant, ce processus présente plusieurs inconvénients, parmi lesquels sa complexité notable due aux nombreuses étapes requises, entraînant une augmentation des coûts de fabrication, ainsi que sa reproductibilité limitée et sa scalabilité industrielle, rendant particulièrement difficile son adaptation à des niveaux industriels.

Une autre méthode largement utilisée est la méthode de pulvérisation directe, où l'encre de catalyseur est directement pulvérisée sur la surface de la membrane. De manière similaire à la méthode de transfert par décalcomanie, l'encre de catalyseur est préparée en dispersant de la poudre de catalyseur dans un solvant contenant un liant. Ensuite, l'encre est appliquée

directement sur la PEM à l'aide d'un aérographe ou d'une buse de pulvérisation ultrasonique. La membrane pulvérisée est ensuite séchée pour éliminer le solvant, souvent dans une chambre à vide chauffée ou un four. La Fig. 0.8 illustre les deux méthodes de fabrication de l'assemblage membrane-électrode.

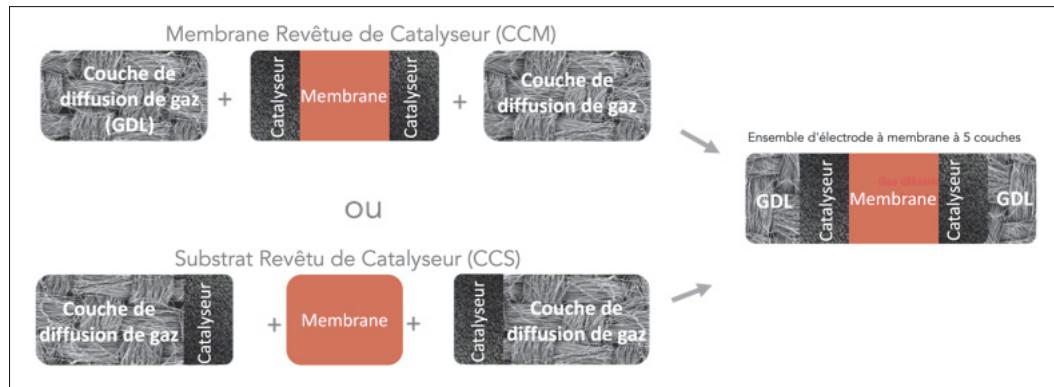


Figure 0.8 Méthodes de fabrication de l'assemblage membrane-électrode

0.2.2 Dépôt de la couche catalytique (CLD)

Le dépôt de la couche catalytique (CLD) est une autre technique qui consiste à déposer des matériaux catalytiques sur la membrane à l'aide de méthodes de dépôt physique ou chimique en phase vapeur. En dépôt physique en phase vapeur (PVD), les matériaux catalytiques sont vaporisés dans une chambre à vide puis condensés sur la surface de la membrane à travers des techniques telles que le pulvérisation cathodique ou l'évaporation par faisceau électronique. La dépôt chimique en phase vapeur (CVD) implique la déposition de matériaux catalytiques sur la membrane à partir d'une réaction chimique en phase vapeur, offrant des couches catalytiques uniformes et hautement contrôlées.

Le dépôt électrochimique est une méthode dans laquelle les matériaux catalytiques sont électrodéposés sur la surface de la membrane. Cela peut être fait par électroplaquage, où la membrane est immergée dans une solution électrolytique contenant des ions métalliques, et en appliquant un potentiel électrique, les ions métalliques sont réduits et déposés sur la surface de

la membrane. Une autre approche est le placage sans courant, où la membrane est immergée dans une solution électrolytique avec un agent réducteur, permettant la déposition des ions métalliques sur la surface de la membrane sans potentiel électrique externe.

L’assemblage couche par couche (LbL) est une méthode de dépôt séquentiel qui implique des matériaux de charges opposées pour construire la couche catalytique sur la membrane. Des solutions de polyélectrolytes chargés positivement et négativement sont préparées, et la membrane est alternativement plongée dans ces solutions, permettant aux couches chargées opposées de se déposer sur la surface de la membrane. Après chaque étape de dépôt, la membrane est rincée et séchée pour éliminer l’excès de solution de polyélectrolyte.

Bien que les techniques de Dépôt de la Couche Catalytique (CLD) telles que le dépôt physique en phase vapeur (PVD), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt electrochimique et l’assemblage couche par couche (LbL) offrent un contrôle précis sur l’épaisseur et l’uniformité de la couche catalytique, elles sont souvent complexes, chronophages et nécessitent un équipement spécialisé et très coûteux. Ces méthodes présentent également des défis en termes de mise à l’échelle et de rentabilité, notamment pour une production à grande échelle.

Parmi toutes les techniques mentionnées précédemment, la technique de pulvérisation ultrasonique offre une approche plus simple et plus efficace pour déposer des matériaux ou des catalyseurs sur la membrane échangeuse de protons. Cette méthode permet une déposition rapide, uniforme et évolutive avec moins de déchets de matériau et des coûts opérationnels réduits grâce à une faible consommation d’énergie et une utilisation optimisée de l’encre, ce qui en fait une alternative attrayante pour la fabrication à grande échelle.

Enfin, pour produire l’assemblage final de la membrane-électrode, la méthode de pressage à chaud est souvent nécessaire pour intégrer les différentes couches. Cette méthode implique de presser directement les couches catalytiques sur la membrane à l’aide de chaleur et de pression.

Les couches catalytiques sont préparées en dispersant une poudre de catalyseur dans un solvant avec un liant et en les coulant sur un substrat. Les couches catalytiques préparées sont ensuite placées sur la membrane à l'aide d'une des méthodes décrites précédemment, et la membrane et les couches catalytiques sont soumises à la chaleur et à la pression dans un presse à chaud, ce qui fait adhérer les couches catalytiques à la membrane.

En raison de considérations de coût, de mise à l'échelle, de simplicité et de reproductibilité, la technique de pulvérisation ultrasonique combinée à la méthode de membrane revêtue de catalyseur a été sélectionnée pour produire les membranes composites dans le cadre de ce travail.

0.2.3 Importance de la surface de la membrane - La limite triphasée

La présente étude a impliqué l'altération de la surface de la membrane échangeuse de protons en introduisant de l'oxyde de graphène dans la matrice polymère, très près de la surface de l'électrolyte solide. La signification de cette modification réside dans le fait que les réactions électrochimiques se produisent précisément à la surface de la membrane échangeuse de protons. Dans les piles à combustible et les électrolyseurs, la réaction électrochimique se produit dans une zone connue sous le nom de frontière triple phase (TPB). Cette zone est une interface cruciale où l'électrolyte, le gaz et les régions de catalyseur électriquement connectées entrent en contact. Dans cette zone, les catalyseurs solides adéquatement supportés, la membrane solide ou l'électrolyte étendu, et les réactifs gazeux convergent.

Cette frontière joue un rôle fondamental en facilitant les réactions électrochimiques qui séparent l'eau en gaz d'hydrogène et d'oxygène. À la TPB de l'anode, généralement revêtue d'un catalyseur comme l'iridium, l'oxydation de l'eau se produit, générant de l'oxygène, des protons et des électrons. Simultanément, à la TPB de la cathode, un autre catalyseur comme le platine initie la réduction des protons provenant de l'électrolyte, produisant du gaz d'hydrogène. La membrane échangeuse de protons permet sélectivement aux protons de migrer de l'anode vers

la cathode, maintenant la neutralité électrique. Les catalyseurs à la TPB optimisent les taux de réaction en fournissant des sites où les molécules d'eau peuvent facilement se dissocier, assurant une conversion efficace de l'énergie électrique en énergie chimique. Comprendre et optimiser la TPB dans l'électrolyse PEM est crucial pour améliorer l'efficacité, minimiser la consommation d'énergie et faire progresser le développement de l'hydrogène propre en tant que source d'énergie durable.

Dans le présent travail, l'importance de cibler la surface des membranes Nafion® 115 extrudées et disponibles commercialement repose sur le fait que la réaction électrochimique se produit précisément à la surface des membranes. La Figure 0.9 montre le schéma de la frontière triple phase sur une membrane avec et sans le traitement visé dans le présent travail. Sur l'image, on peut voir que la membrane sur laquelle une encre composite composée de flocons dispersés de GO et de polymère Nafion® a été imprimée de manière ultrasonique. Cela a pour résultat une membrane avec une rugosité de surface accrue et avec des flocons de GO incorporés dans la matrice polymère.

0.2.4 Technique de Pulvérisation Ultrasonique

La technique de pulvérisation ultrasonique est une méthode avancée pour la fabrication de membranes revêtues de catalyseurs (CCMs) dans les systèmes PEMWE. Cette technique utilise l'énergie ultrasonique (sous forme de vibrations à haute fréquence), pour atomiser une solution liquide, créant ainsi un fin brouillard de gouttelettes qui peut être déposé avec précision sur un substrat. La technique de pulvérisation ultrasonique est fréquemment utilisée pour appliquer une couche uniforme d'encre catalytique sur la membrane Nafion®, assurant ainsi une performance et une efficacité optimales du processus d'électrolyse. Cette technique est déjà largement utilisée dans l'industrie des piles à combustible et de l'électrolyse, d'où l'intérêt d'explorer ses capacités pour améliorer les membranes échangeuses de protons. La figure 0.10 illustre une coupe transversale de la buse ultrasonique Sono-Tek utilisée dans le présent travail.

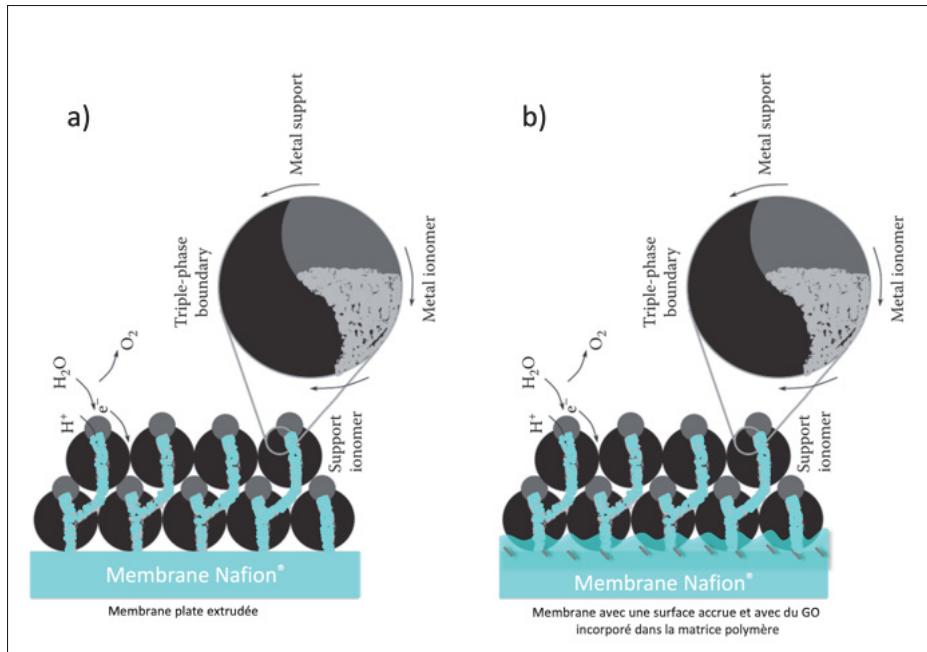


Figure 0.9 Schémas de la frontière triple phase d'une a) membrane Nafion® plate extrudée et b) membrane composite texturée avec une surface accrue et avec du GO-Nafion®
Tirée et adaptée de Bessarabov et al., (2015, p. 80)

Cette technique utilise l'énergie ultrasonique, sous forme de vibrations à haute fréquence, pour atomiser une solution liquide.

La technique de pulvérisation ultrasonique permet un contrôle précis de la taille des gouttelettes et du taux de dépôt, permettant la formation d'une couche uniforme avec une épaisseur contrôlée. Pendant le processus de pulvérisation, le substrat peut être chauffé pour faciliter l'évaporation du solvant et améliorer l'adhérence des particules de catalyseur à la membrane. Le substrat peut également être déplacé de manière contrôlée pour assurer une couverture uniforme sur toute la surface de la membrane. La Figure 0.11 montre l'imprimante ultrasonique utilisée dans le présent travail. Une buse ultrasonique vibrante à haute fréquence permet une dispersion fine et excellente des matériaux imprimés.

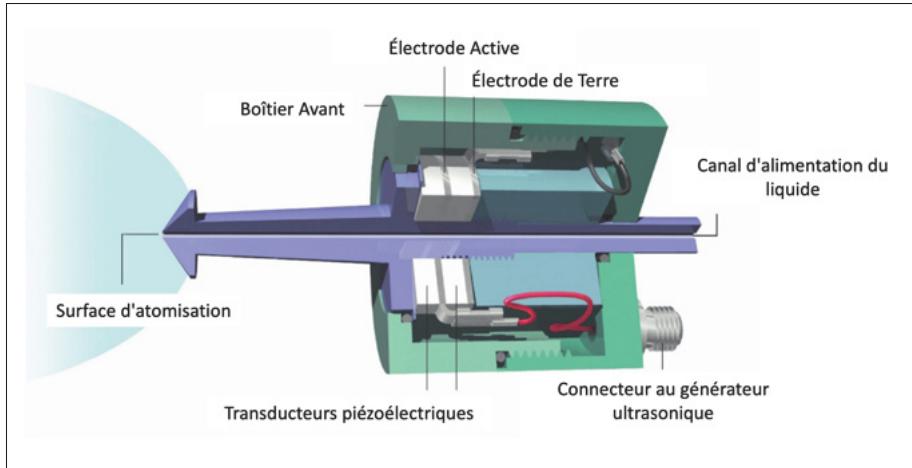


Figure 0.10 Image en coupe transversale d'une buse d'atomisation ultrasonique Sono-Tek

Source : sono-tek.com

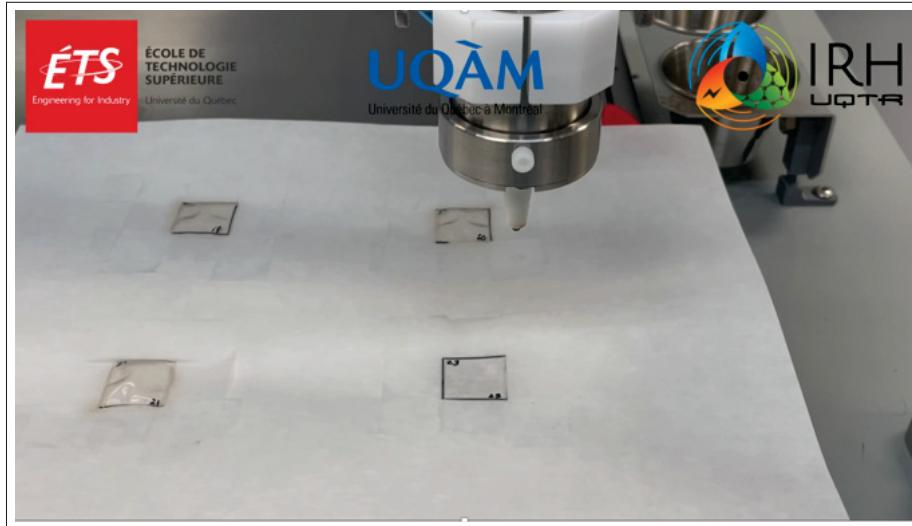


Figure 0.11 Imprimante ultrasonique Sono-Tek utilisée dans le présent travail

0.2.5 Avantages de la Pulvérisation Ultrasonique dans l'Électrolyse PEM

La technique de pulvérisation ultrasonique offre plusieurs avantages pour les systèmes PEMWE. L'un des principaux bénéfices est la capacité à obtenir des couches de catalyseur extrêmement

uniformes et minces, essentielles pour des réactions électrochimiques efficaces. Le contrôle précis du processus de dépôt garantit une distribution uniforme du catalyseur, maximisant la surface active disponible pour les réactions d'évolution de l'hydrogène et de l'oxygène. Dans le cas particulier de l'oxyde de graphène, l'agitation ultrasonique du liquide contenant les plaquettes de GO et sur la buse lors de l'impression de la couche composite aide à disperser les plaquettes de GO et évite les obstructions dans la buse. De plus, le contrôle précis des paramètres de dépôt dans la technique de pulvérisation ultrasonique aide à réduire les déchets et à améliorer la reproductibilité du processus de fabrication. Cela est particulièrement important pour la fabrication à grande échelle, où la reproductibilité et la rentabilité sont critiques.

Un autre avantage significatif de l'intégration de la technique de pulvérisation ultrasonique dans la fabrication de la membrane composite présentée ici est sa compatibilité avec les processus de fabrication à grande vitesse en rouleau à rouleau (R2R). Une ligne de production R2R est illustrée dans la Figure 0.12. La capacité de la technique à atomiser les liquides en fines gouttelettes pour le dépôt sur le substrat est particulièrement pratique pour le dépôt de solutions atomisées sur les membranes. Dans les opérations R2R, où les matériaux sont traités en continu sur des rouleaux de substrat flexibles, cette technique facilite la fabrication à haut rendement. Ses principaux avantages incluent des taux de dépôt rapides adaptés à la production continue, la capacité à obtenir des revêtements uniformes sur de grandes surfaces et la compatibilité avec une large gamme de matériaux tels que les polymères, les métaux, les céramiques et les composés organiques. De plus, les systèmes de pulvérisation ultrasonique permettent un ajustement fin des paramètres de dépôt tels que la taille des gouttelettes, le motif de pulvérisation et l'épaisseur du revêtement. Ces caractéristiques améliorent l'efficacité de production et la polyvalence, faisant de la pulvérisation ultrasonique un choix idéal pour la fabrication rapide et à grande échelle de membranes composites.

De plus, les systèmes de pulvérisation ultrasonique



Figure 0.12 Image de la ligne de production de MEA de piles à combustible 3M®

Tirée de Bessarabov et al., (2015, p. 102)

Figure 0.12 montre une photo de la ligne de production de MEA de piles à combustible 3M® à Menomonie, Wisconsin. Étant donné les similitudes entre les processus de fabrication des membranes PEMWE et des piles à combustible PEM, il est raisonnable de considérer que ce processus roll-to-roll pourrait également être utilisé pour produire des MEA spécifiques aux électrolyseurs. Cela est particulièrement pertinent car les méthodes traditionnelles d'incorporation de composites dans les membranes, telles que l'oxyde de graphène, ont reposé sur le moulage en solutions, ce qui est incompatible avec des techniques à l'échelle industrielle comme la fabrication en continu à grande vitesse.

0.2.6 Motivation de l'utilisation de l'oxyde de graphène pour améliorer les performances des membranes

L'oxyde de graphène est un matériau intrigant pour améliorer les propriétés thermo-mécaniques des membranes d'échange de protons en raison de sa structure et de ses propriétés uniques. On s'attend à ce que les PEM avec des structures de graphène oxydé en couches maintiennent une haute résistance à la perméation des molécules d'eau tout en augmentant simultanément la conductivité protonique. Des améliorations similaires ont été observées dans les piles à combustible au méthanol, où l'ajout de GO améliore significativement les performances. Par exemple, l'incorporation de GO dans les membranes Nafion® a démontré des améliorations substantielles en termes de durabilité et d'efficacité des piles à combustible PEM, une technologie étroitement liée à l'électrolyse de l'eau par PEM.

L'introduction de charges dans la membrane offre l'avantage supplémentaire d'augmenter la tortuosité dans le chemin de diffusion, réduisant ainsi efficacement la perméation de molécules telles que l'éthanol, le méthanol et l'eau (Toikkanen *et al.* (2015)). La Figure 0.13 illustre comment les couches d'oxyde de graphène obstruent ou augmentent la tortuosité, empêchant le passage de molécules plus grandes comme l'eau tout en affectant minimalement les protons d'hydrogène plus petits.

Cette réduction du transfert de carburant améliore non seulement l'efficacité de la membrane, mais prolonge également sa durée de vie opérationnelle, faisant ainsi de l'oxyde de graphène un additif inestimable. De plus, la Fig. 0.14 illustre le comportement mécanique de l'oxyde de graphène sous des températures variables. Comme le montre la figure, l'oxyde de graphène présente une élasticité exceptionnelle entre 90 °C et 120 °C, supportant des charges allant jusqu'à 35 MPa tout en se déformant de moins de 10%. Ce comportement est particulièrement avantageux, étant donné que les électrolyseurs d'eau à PEM fonctionnent généralement entre 60 °C et 90 °C, une plage de température relativement proche de celle à laquelle le GO présente

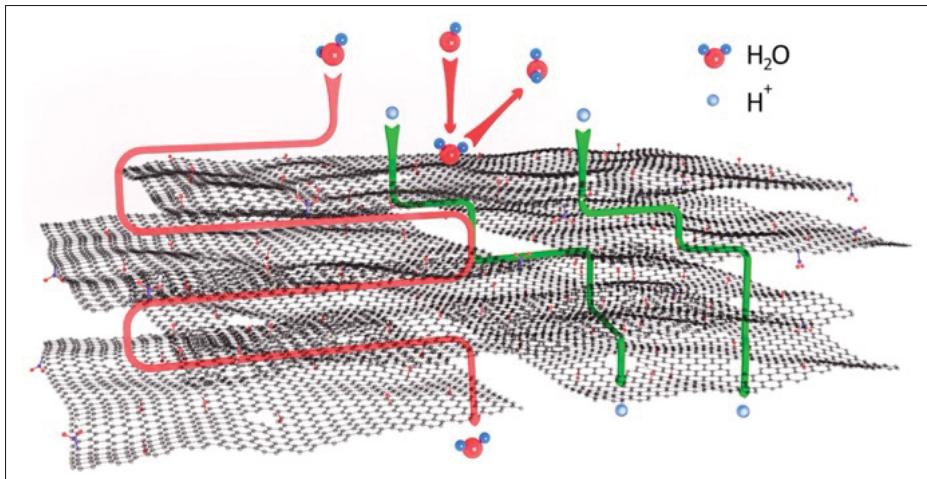


Figure 0.13 Perméabilité de l'oxyde de graphène aux protons d'hydrogène tout en rendant le passage de l'eau tortueux
Tirée de Chernova et al., (2023, page 8)

un comportement très élastique. Par conséquent, des performances mécaniques favorables sont donc attendues lorsque l'oxyde de graphène est incorporé dans la matrice polymère dans les conditions de fonctionnement de l'électrolyseur. Une discussion approfondie sur la sélection de l'oxyde de graphène pour améliorer les propriétés de la membrane PFSA est fournie dans la section de revue de littérature de cette thèse de doctorat.

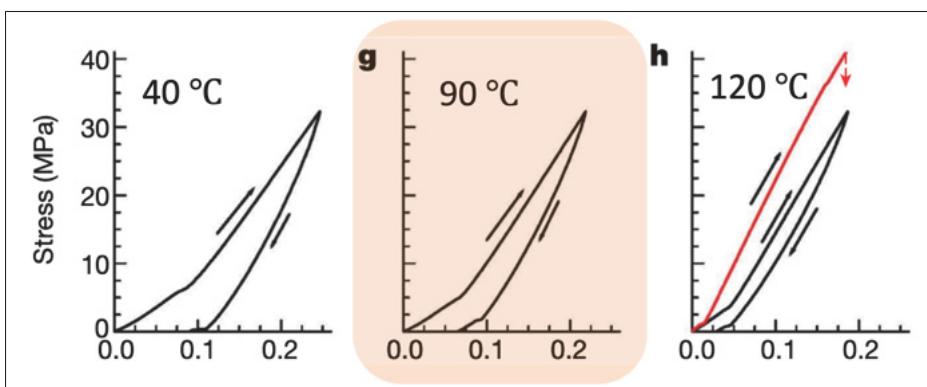


Figure 0.14 Courbes contrainte-déformation de l'oxyde de graphène à différentes températures
Tirée de Dikin et al., (2007, p. 458)

0.2.7 Défis liés à l'utilisation de la pulvérisation ultrasonique

Malgré ses avantages, la technique de pulvérisation ultrasonique présente également certains défis. L'un des principaux problèmes est le risque de colmatage de la buse ultrasonique, ce qui peut affecter la régularité du processus de dépôt. Une conception minutieuse de la formulation de l'encre et une maintenance régulière de l'équipement sont essentielles pour atténuer ce problème.

La pulvérisation ultrasonique nécessite une optimisation minutieuse de plusieurs paramètres, notamment la détermination du point de blocage de l'encre, la puissance ultrasonique, le débit d'alimentation en liquide, le flux de gaz de transport, la distance buse-sousstrat et la température de dépôt sur plaque chauffante. Ces paramètres doivent être adaptés pour chaque encre, principalement en fonction de propriétés telles que la viscosité, la concentration et la taille des particules en suspension, afin d'éviter le colmatage de la buse. De plus, ces réglages doivent être réévalués chaque fois que la concentration de l'encre change pour obtenir des résultats de revêtement optimaux.

Une fois pulvérisée, l'obtention d'une adhésion optimale entre la couche composite et la membrane Nafion® peut être difficile. Il est nécessaire d'optimiser la formulation de l'encre, les traitements thermiques et les paramètres de dépôt pour améliorer l'adhésion entre la couche composite et la surface de la membrane extrudée. De plus, certaines particules en suspension ont tendance à précipiter, et des phénomènes tels que l'effet du "cercle de café" peuvent compromettre la qualité du dépôt. Une analyse approfondie doit être réalisée pour obtenir des résultats optimaux.

Enfin, il existe généralement un compromis lors de l'introduction de matériaux de renforcement dans une membrane spécifiquement conçue telle que Nafion®. Modifier la membrane, notamment en augmentant son épaisseur, pourrait potentiellement réduire l'efficacité d'échange de protons.

Par conséquent, une expérience soigneusement conçue est nécessaire pour exploiter les propriétés mécaniques de l'oxyde de graphène sans compromettre les performances électrochimiques de la membrane. La couche pulvérisée doit atteindre les effets souhaités tout en restant aussi mince que possible. La pulvérisation ultrasonique a été choisie comme technique de dépôt précisément en raison de sa capacité à déposer de très petites quantités de matériau tout en dispersant efficacement les solides contenus dans l'encre.

Dans l'ensemble, la technique de pulvérisation ultrasonique présente un grand potentiel pour la fabrication de CCM avancés pour les PEMWE. La poursuite de la recherche et du développement dans ce domaine pourrait conduire à des améliorations significatives de l'efficacité et de la scalabilité des technologies de production d'hydrogène.

0.3 Problématique de Recherche

Malgré une utilisation répandue des membranes Nafion® dans diverses applications, leurs propriétés mécaniques et thermiques limitées posent des défis significatifs. Ces membranes d'échange de protons fonctionnent généralement dans une plage de température très étroite. Des écarts par rapport à cette plage peuvent entraîner une déshydratation de la membrane et une dégradation thermique, compromettant ainsi son intégrité mécanique. Ces limitations peuvent affecter la durabilité et l'efficacité à la fois des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) et des électrolyseurs PEM. L'amélioration thermomécanique de la membrane, partie la plus vulnérable de la cellule d'électrolyse, constitue un problème de recherche important. La figure 0.15 montre la destruction complète d'un empilement PEM résultant de la perforation de la membrane. L'hydrogène et l'oxygène peuvent former un mélange explosif en cas de perforation de la membrane, créant ainsi un risque élevé d'explosion, surtout en présence d'une étincelle ou d'une chaleur suffisante. Ce type de destruction peut avoir de graves répercussions sur la sécurité des travailleurs et des installations industrielles.

Pour répondre à ces problèmes, cette recherche se concentre sur l'incorporation du matériau révolutionnaire, l'oxyde de graphène, dans les membranes Nafion® afin d'améliorer leur stabilité mécanique et thermique. L'étude exploite la technique de pulvérisation ultrasonique, une méthode scalable déjà largement disponible industriellement, pour intégrer de manière uniforme et efficace le GO dans la matrice Nafion®. Cette approche vise à développer des membranes composites avancées aux caractéristiques de performance améliorées, les rendant ainsi plus adaptées aux applications exigeantes.

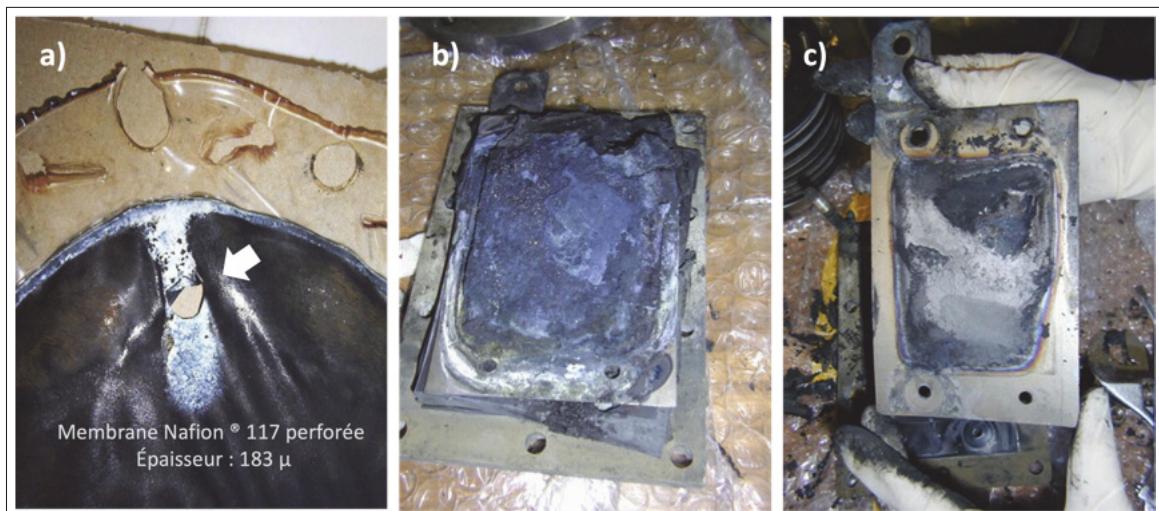


Figure 0.15 a) Perforation d'une membrane Nafion® 117. b) et c) Combustion et destruction catastrophique d'une pile PEM d'électrolyse
Tirée de Feng et al., (2017, p. 43)

0.4 Objectifs de Recherche

Les principaux objectifs de cette recherche sont les suivants :

1. Développer et optimiser une technique de fabrication pour produire des membranes composites Nafion®-GO.

2. Augmenter la surface effective de la membrane afin d'améliorer les sites où la réaction électrochimique peut avoir lieu.
3. Étudier les effets de l'oxyde de graphène sur les propriétés mécaniques des membranes Nafion®.
4. Explorer la stabilité thermique des membranes Nafion® incorporant de l'oxyde de graphène.
5. Améliorer les propriétés de surface, thermiques et mécaniques de la membrane en incorporant de l'oxyde de graphène, tout en minimisant toute altération significative de ses performances électrochimiques.
6. Évaluer l'impact de l'ajout d'une couche supplémentaire de composite GO sur les performances électrochimiques de la membrane lors de tests dans des conditions réelles d'électrolyse PEM.

0.5 Signification de l'Étude

Alors que les composites combinant divers polymères PFSA avec des nanocarbones utilisant des techniques de coulée ont été explorés précédemment, la méthode de pulvérisation ultrasonique de nanocarbones sur des films de Nafion® 115 commercialement disponibles n'a pas été largement étudiée.

De plus, comme détaillé dans la section de revue de littérature de cette thèse, la plupart des études sur les membranes composites PFSA ont été conçues pour des applications de piles à combustible. Ce focus est probablement dû à la maturité et au développement commercial plus avancé de la technologie des piles à combustible par rapport à l'électrolyse PEM. En conséquence, il existe un notable manque de recherche dans l'optimisation des membranes polymères spécifiquement pour les dispositifs d'électrolyse, un manque qui nécessite une investigation approfondie étant donné l'importance émergente de l'hydrogène vert.

La modification d'une membrane PFSA extrudée commercialement disponible au lieu de la coulée, comme communément explorée par la plupart des auteurs, a été choisie car les membranes extrudées sont généralement plus résistantes mécaniquement que les membranes coulées. Étant donné que cette étude vise spécifiquement à améliorer la résistance mécanique de la membrane, la première méthode a été sélectionnée pour atteindre cet objectif.

Une telle étude pourrait apporter un éclairage supplémentaire sur le comportement du polymère en présence d'un matériau aux propriétés thermiques et mécaniques aussi intéressantes que l'oxyde de graphène. De plus, la grande surface des nanocarbones tels que le GO et la présence de multiples groupes fonctionnels peuvent avoir un impact intéressant sur les propriétés du polymère. Des améliorations des propriétés mécaniques du polymère Nafion® ont déjà été rapportées pour les piles à combustible (Yadav, Subhash, Chemmenchery & Kandasubramanian (2018)), pour ne citer qu'un exemple, cependant, il reste encore beaucoup à explorer lorsqu'elles sont appliquées au domaine de l'électrolyse.

L'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques des membranes Nafion® est cruciale pour leur utilisation dans les dispositifs électrochimiques avancés. Une performance améliorée et une durabilité accrue contribuent non seulement à des électrolyseurs d'eau PEM plus efficaces et plus sûrs, mais bénéficient également, en raison des similitudes technologiques, aux piles à combustible PEM, favorisant ainsi le développement de technologies énergétiques durables.

Les études antérieures se sont principalement concentrées sur les matériaux composites, où des solutions de dispersion de Nafion® sont mélangées à d'autres matériaux inorganiques pour augmenter la résistance mécanique. Bien que la plupart de ces études aient réussi à améliorer mécaniquement les matériaux par rapport à leurs homologues Nafion® purs, des techniques plus rapides et industriellement évolutives, telles que la pulvérisation ultrasonique, n'ont pas été largement rapportées.

0.6 Structure de la Thèse

Cette thèse est structurée comme suit :

- **Introduction** - Fournit des informations de base sur les membranes Nafion®, expose le problème de recherche et les objectifs, discute de la signification de l'étude et présente la structure de la thèse.
- **Chapitre 1 : Revue de la Littérature** - Passe en revue les travaux récents sur l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques des membranes Nafion®, en se concentrant sur l'incorporation de composites, les modifications de synthèse et les nouvelles techniques de fabrication.
- **Chapitre 2 : Méthodologie, Matériaux et Méthodes** - Décrit la conception de la recherche, les techniques de collecte de données et les méthodes d'analyse des données utilisées dans cette étude.
- **Chapitre 3 : Résultats et Discussion** - Présente les résultats de la recherche, incluant l'analyse et l'interprétation des données. Interprète les résultats dans le contexte de la littérature existante, discute des implications des résultats, aborde les limitations de l'étude. De plus, les résultats déjà publiés dans deux journaux scientifiques sont largement présentés et discutés.
- **Conclusion et Recommandations** - Résume les principales conclusions, discute des contributions au domaine et propose des recommandations pour de futures recherches.
- **Références** - Liste toutes les sources citées dans la thèse.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 Introduction

La membrane électrolytique solide des piles à combustible et des cellules d'électrolyse est l'un des composants les plus critiques et les plus vulnérables. Son intégrité mécanique facilite non seulement le transfert des protons, mais aussi la séparation des espèces produites telles que l'hydrogène et l'oxygène. Cette séparation physique est cruciale car une perforation dans la membrane peut entraîner le mélange de gaz inflammables, potentiellement conduire à une inflammation et à la destruction complète de l'équipement, mettant ainsi en danger l'installation industrielle et la sécurité de ses travailleurs.

Les membranes Nafion® sont des électrolytes solides largement utilisés dans les systèmes PEMWE, PEMFC, et dans d'autres applications électrochimiques en raison de leur excellente conductivité protonique et de leur stabilité chimique. Bien qu'êtant le matériau le plus couramment utilisé dans ces industries, leurs propriétés mécaniques et thermiques peuvent parfois limiter leurs performances.

Une approche courante pour rendre le matériau Nafion® plus résistant a été la création de composites renforçant la matrice polymère avec différents renforts. L'une des méthodes les plus courantes pour produire des matériaux composites Nafion® est de couler le polymère liquide avec les différentes charges, cependant, choisir de couler une membrane composite au lieu d'utiliser les membranes extrudées commercialement disponibles comporte plusieurs coûts (main-d'œuvre plus intensive, une variabilité entre échantillons, des besoins en équipements spécifiques, et une reproductibilité moindre).

La figure 1.1 met en lumière certains des avantages de la modification d'une membrane extrudée commercialement disponible par rapport à sa coulée.

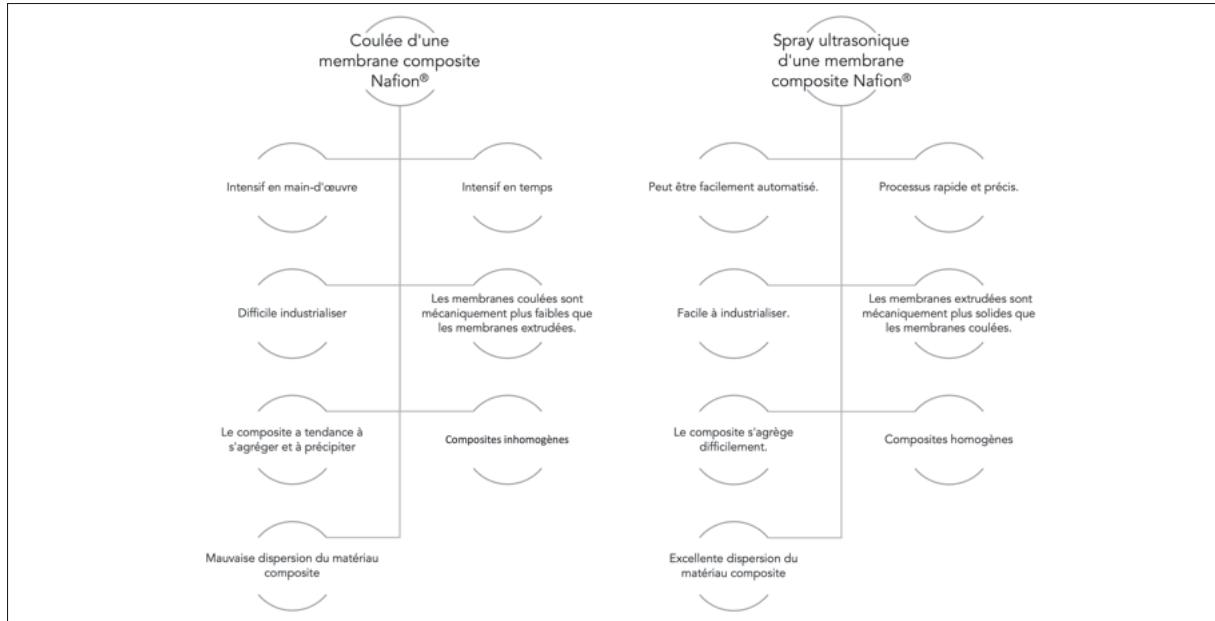


Figure 1.1 Avantages et inconvénients de la coulée d'une membrane (à gauche) par rapport à la modification d'une membrane extrudée (à droite)

Les membranes extrudées commercialement disponibles subissent des processus de fabrication contrôlés qui assurent une uniformité de l'épaisseur et de l'intégrité structurelle, tandis que les membranes coulées en laboratoire peuvent manquer d'uniformité et présenter des variations d'épaisseur et d'intégrité structurelle dues à une manipulation et des conditions de séchage plus manuelles. De plus, les membranes extrudées sont traitées pour aligner les chaînes polymères et optimiser leur orientation. Des méthodes telles que le passage du polymère fondu à travers des filières étroites ou l'extrusion à haute vitesse peuvent soumettre les chaînes polymères à des forces de cisaillement significatives, les faisant s'aligner dans la direction de l'écoulement. D'autres techniques d'extrusion comme le contrôle du profil de température pendant l'extrusion peuvent influencer la mobilité des chaînes polymères. Un refroidissement rapide peut figer les chaînes alignées en place. De plus, l'application de forces de traction à la membrane extrudée peut allonger les chaînes polymères et induire leur alignement, et l'orientation de la masse polymère avant l'extrusion peut également influencer l'orientation initiale des chaînes. Toutes ces

méthodes facilitent l’alignement des chaînes polymères, ce qui se traduit par une amélioration des performances mécaniques. Enfin, d’autres facteurs importants soigneusement contrôlés lors du processus d’extrusion dans la fabrication commerciale, tels que la structure des pores, la densité et les mesures rigoureuses de contrôle de la qualité pour assurer la cohérence et la fiabilité dans la production des matériaux extrudés, ne sont pas nécessairement suivis lors de la production de matériaux coulés.

Par contre, les membranes coulées en laboratoire peuvent ne pas atteindre le même degré d’alignement et d’orientation des chaînes polymères, de structures de pores homogènes et d’épaisseur que leurs homologues extrudées, ce qui se traduit par des propriétés mécaniques plus faibles.

De plus, certains charges incorporés dans les membranes coulées en solution peuvent avoir tendance à s’agréger ou à précipiter pendant la phase de durcissement. Une dispersion non homogène de ces charges peut être préjudiciable aux propriétés mécaniques de la membrane.

En revanche, la modification de la surface de la membrane introduit le charge seulement jusqu’à une certaine profondeur de la membrane (généralement jusqu’à une profondeur maximale de 8 à 20 microns dans le présent travail), tandis que le cœur de la membrane est toujours extrudé et conserve sa robustesse mécanique. En d’autres termes, notre objectif est de modifier la surface de la membrane en introduisant la charge jusqu’à une certaine profondeur où se déroule la réaction électrochimique, tout en conservant la robustesse intrinsèque du matériau extrudé d’origine.

Bien que les membranes d’acide perfluorosulfonique (PFSA), telles que Nafion[®], soient largement utilisées dans les industries des piles à combustible et des électrolyseurs en raison de leur structure stable similaire à celle du Teflon[®] et de leurs excellentes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques (Siracusano *et al.* (2017); Yu *et al.* (2013); Saito *et al.* (2004); Miyake *et al.* (2001); Shi *et al.* (2021); Sigwadi *et al.* (2019); Sahu *et al.* (2016)), leur durabilité est souvent compromise

pendant le fonctionnement. La dégradation chimique et les défaillances mécaniques causées par l'hydratation et les cycles de température peuvent limiter la durée de vie des PEM Nafion® (Khattra *et al.* (2015); velan Venkatesan *et al.* (2016); Sadeghi Alavijeh *et al.* (2015); Page *et al.* (2015)). Dans les applications réelles, la dégradation sous forme d'amincissement ou le développement de microperforations peuvent accélérer la défaillance complète du système (Klose (2020)). Par conséquent, renforcer ces membranes est une stratégie cruciale pour améliorer leur résistance et prolonger leur durée de vie opérationnelle.

1.1.1 Incorporation des nanocarbones pour améliorer les membranes Nafion®

La fabrication de matériaux composites s'est imposée comme l'une des stratégies les plus efficaces pour améliorer la résistance mécanique des membranes PFSA. Parmi les différents charges testées, les nanomatériaux à base de carbone tels que les nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT), le graphène et l'oxyde de graphène se sont révélés offrir des avantages significatifs.

La Figure 1.2 montre les structures chimiques de certains des nanocarbones les plus prometteurs fréquemment utilisés comme charges.

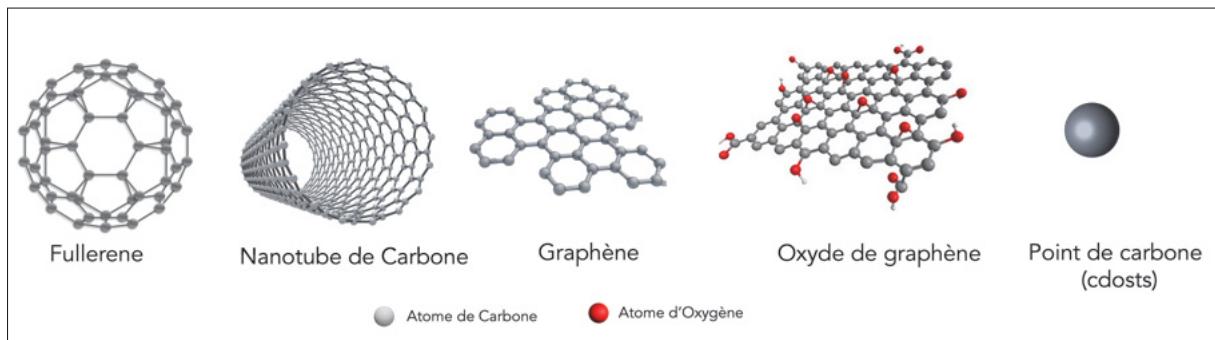


Figure 1.2 Différents types de nanocarbones fréquemment utilisés comme charges

La section suivante présente une revue de la littérature sur trois des nanocarbones les plus étudiés utilisés comme nanocharges pour renforcer les membranes PFSA.

1.1.1.1 Graphène

Ruhkopf et al. (Ruhkopf *et al.* (2023)) ont utilisé un revêtement par pulvérisation pour déposer du graphène exfolié électrochimiquement sur des membranes Nafion® afin d'améliorer leurs propriétés de barrière de diffusion sélective contre le passage de carburant dans les piles à combustible directe au méthanol (DMFC). Les revêtements de graphène ont réduit efficacement la perméabilité à l'hydrogène des membranes renforcées Nafion® HP jusqu'à un facteur de 29 à 80 °C et 65% d'humidité relative. De plus, la perméabilité au méthanol à une concentration d'alimentation de 5M a été réduite presque 20 fois par rapport à un échantillon de référence Nafion® 115.

Yan et ses collègues (Yan, Wu, Xu, Luo & Zhao (2016)) ont conçu une membrane composite pour les DMFCs fabriquée en sandwichant une couche monomoléculaire de graphène entre deux fines membranes Nafion® pour exploiter la perméabilité sélective du graphène aux protons seulement. Ils ont constaté une diminution de 68,6% de la perméabilité au méthanol par rapport aux membranes Nafion® pures tout en conservant une conductivité protonique élevée.

Asmatulu et al. (Asmatulu, Khan, Adigoppula & Hwang (2018)) ont préparé une membrane mince à base de graphène en pulvérisant une solution composite de graphène-Nafion® contenant de 0 à 4 % en poids de nanoflocons de graphène. Ils ont examiné les effets du graphène sur les propriétés de transport de la membrane et ont constaté qu'à 4 % en poids de nanoflocons de graphène, la conductivité électrique et la constante diélectrique étaient considérablement améliorées à 0,4 mS/cm et 26, respectivement. De plus, l'angle de contact avec l'eau est passé de 113° à environ 130°, indiquant un comportement plus hydrophobe qui semble avoir amélioré la conductivité protonique de la membrane dans la pile à combustible.

Le groupe de Chen (Chen *et al.* (2022)) a fabriqué un graphène monocouche (SLG) obtenu par dépôt chimique en phase vapeur et l'a appliqué entre la membrane et les électrodes en utilisant la méthode de transfert chimique humide pour étudier son effet sur les performances et la durabilité des membranes de polybenzimidazole pour les piles à combustible à membrane échangeuse de protons à haute température. Ils ont constaté que l'ajout de graphène monocouche (SLG) améliorait significativement la durabilité de l'MEA. De plus, lors des tests de stress accélérés, le SLG pouvait efficacement limiter le crossover d'hydrogène.

1.1.1.2 Nanotubes de Carbone à Parois Multiples (MWCNTs)

En ce qui concerne les MWCNTs, Kim et al. (Kim, Jang, Choi, Chae & Jang (2022)) ont récemment modifié des membranes commerciales Nafion® en introduisant des couches ultra-minces de MWCNTs/CeO₂ sur les deux côtés d'une membrane de pile à combustible pour construire un ensemble membrane-électrode mécaniquement et chimiquement renforcé en utilisant une approche couche par couche avec un revêtement par pulvérisation. Cette approche a amélioré la stabilité dimensionnelle, les propriétés mécaniques et la stabilité chimique par rapport à celles des membranes Nafion® pures. Le composite a également bénéficié d'une réduction du crossover de l'hydrogène en agissant comme une barrière efficace aux gaz aux surfaces extérieures de la membrane. Nicotera et al. (Nicotera, Coppola & Simari (2024)) ont utilisé la méthode de coulée de solution pour incorporer des nanoparticules hygroscopiques de TiO₂ cultivées sur des MWCNTs commerciaux à l'intérieur de la matrice polymère Nafion® pour préparer des membranes nanocomposites pour les piles à combustible. La membrane nanocomposite a montré des caractéristiques de transport élevées avec d'impressionnantes capacités de rétention d'eau, résultant en une conductivité protonique de 8,3 mS cm⁻¹ à 80 °C et 20% d'humidité relative, avec le nanofiller agissant comme un réservoir d'eau dans des environnements déshydratants tout en fournissant simultanément des chemins conducteurs de protons supplémentaires même sous haute température et faible humidification.

Baker et ses collègues (Baker, Wang, Johnson, Prasad & Advani (2014)) ont exploré le renforcement des membranes Nafion® avec des MWCNTs revêtus de cérium. Cette membrane composite a présenté une meilleure résistance mécanique et une durabilité chimique, attribuées aux propriétés de renforcement des MWCNTs et à la capacité de piégeage des radicaux du cérium, ce qui améliore la longévité de la membrane dans les applications de piles à combustible. Thomassin (Thomassin *et al.* (2007)) a également rapporté les effets bénéfiques des MWCNTs sur les membranes Nafion®. Leur étude a montré que l'incorporation de MWCNTs améliorait significativement les propriétés mécaniques de la membrane et ses performances dans les applications de pile à combustible, offrant une structure robuste et réduisant le crossover des carburants.

1.1.1.3 Oxyde de Graphène (GO)

Alors que les MWCNT et le graphène sont de bons candidats pour fournir un renforcement mécanique, le GO se distingue par sa combinaison unique de propriétés, notamment son comportement isolant électriquement (particulièrement important car la membrane PEM ne doit pas être électriquement conductrice mais seulement conductrice de protons), sa stabilité chimique, sa grande surface spécifique, sa haute résistance mécanique, et sa facilité de fabrication et de manipulation (Pei & Cheng (2012); Zhao, Pei, Ren, Gao & Cheng (2010); Punetha, Kar & Pandey (2020)). Puisque le renforcement des membranes PFSA avec du GO est l'objectif principal de cette thèse, une revue exhaustive de la littérature a été menée pour examiner les travaux rapportés incorporant du GO dans les membranes PFSA et pour identifier les lacunes existantes. Les travaux les plus pertinents sont présentés ici.

Lui et al. (Liu *et al.* (2022)) ont exploré la création de composites Nafion® - GO pour leur utilisation dans les piles à combustible visant à augmenter leur conductivité protonique et ont obtenu une densité de puissance remarquable de $1,056 \text{ W.cm}^{-2}$. Yin et ses collègues (Yin *et al.* (2021)) ont étudié une membrane composite Nafion®-GO sulfoné (SGO) pour ses propriétés

de barrière aux gaz dans les piles à combustible en utilisant un assemblage couche par couche. Ils ont constaté que l'arrangement latéral des feuilles de SGO au sein du composite améliore les performances de barrière aux gaz de la membrane en empêchant la pénétration directe des molécules de gaz et en les forçant à suivre un chemin de diffusion plus long. De plus, les feuilles de SGO facilitent la conduction protonique en augmentant le nombre de sites d'échange ionique disponibles et en formant de nombreux canaux d'eau.

Gagliardi et al. (Gagliardi, Palone, Paris & Borello (2024)) ont intégré des plaquettes de GO au polymère Nafion® et ont partiellement amélioré les propriétés thermiques et mécaniques des performances électrochimiques dans les piles à combustible réversibles, cependant, la méthode de coulée de solution employée a provoqué la précipitation des plaquettes de GO sur la solution, provoquant une concentration des plaquettes dans certaines zones des membranes fabriquées, malheureusement, les plaquettes de GO ne sont pas clairement visibles dans les images de MEB présentées, donc aucune idée claire de la manière dont le GO est fusionné sur la matrice polymère ne peut être établie.

Arunkumar et al. (Arunkumar, Kim, Lee & Yoo (2024)) ont également testé la méthode de coulée de solution pour incorporer de l'oxyde de graphène en tant que nanocharge dans les membranes Fumion® pour des applications de piles à combustible. Les résultats obtenus indiquent que l'absorption d'eau, la conductivité ionique, l'angle de contact de l'eau, la capacité d'échange ionique, la stabilité physico-chimique et les performances des cellules uniques ont été améliorés par l'incorporation de GO.

Choi et al. (Choi *et al.* (2024)) ont pulvérisé une couche de GO de 10 µm sur le dessus d'une membrane de Nafion® pulvérisée sur un treillis de polytétrafluoroéthylène (PTFE) pour créer une membrane de pile à combustible renforcée, réduisant ainsi le crossover des gaz et améliorant la durabilité mécanique et chimique lors des tests accélérés de tension de circuit ouvert humide/sec. Cependant, cette méthode est complexe et la technique pour pulvériser à la fois le polymère

Nafion® et le GO utilisait un système de pulvérisation de laboratoire fabriqué en combinant un aérographe avec une machine d'impression 3D commerciale, une méthode difficile à escalader au niveau industriel.

Barik et al. (Barik *et al.* (2023)) ont étudié des membranes composites composées de Nafion® et de GO fonctionnalisé pour des applications de pile à combustible, obtenant des améliorations des propriétés morphologiques, physicochimiques, thermo-chimiques et électrochimiques. En plus du processus de coulée de solution utilisé pour la fabrication des membranes, le GO a été fonctionnalisé via la réaction d'Arbuzov. Cependant, cette réaction présente plusieurs inconvénients, nécessite des températures élevées pendant une période prolongée et des réactifs forts, ce qui conduit à l'isolement de produits inattendus (Jasiak *et al.* (2019)), ces températures élevées risquent de dégrader ou d'altérer la structure de l'oxyde de graphène. De plus, l'utilisation de réactifs spécialisés et de conditions énergivores peut entraîner des coûts de production plus élevés et soulever des préoccupations environnementales liées à l'élimination des déchets et à l'utilisation de solvants.

Parthiban et al (Parthiban, Akula, Peera, Islam & Sahu (2016)) ont démontré que les membranes hybrides Nafion®-graphène sulfoné réduisaient le crossover du méthanol tout en maintenant une haute conductivité protonique, les rendant ainsi adaptées aux piles à combustible direct au méthanol. Yan et al (Yan *et al.* (2016)) ont introduit une membrane sandwich monolayer de graphène-Nafion® pour des piles à combustible au méthanol direct. Cette membrane composite a montré des améliorations significatives dans la réduction de la perméabilité au méthanol et dans le renforcement mécanique, attribuées aux propriétés de barrière du graphène et à l'interaction robuste entre le graphène et la matrice de Nafion®.

Gahlot et ses collaborateurs (Gahlot & Kulshrestha (2020)) ont étudié l'utilisation de membranes électrolytiques polymères à base de graphène, mettant en évidence une résistance mécanique et une stabilité thermique accrues. Ils ont noté que la grande surface du graphène et ses groupes

fonctionnels facilitent une meilleure interaction avec la matrice de Nafion®, améliorant ainsi les performances de la membrane dans les applications électrochimiques. Lee et al. (Lee, Yang, Park & Kim (2014)) ont étudié des membranes composites Nafion®/oxyde de graphène pour les PEMFC à faible humidité. Leurs résultats ont indiqué que l'incorporation de GO améliore les propriétés mécaniques de la membrane et sa conductivité protonique, même dans des conditions de faible humidité, ce qui est crucial pour les opérations pratiques des piles à combustible.

Vinothkannan et al. (Vinothkannan, Kim, Gnana kumar & Yoo (2018)) ont utilisé la méthode de coulée de solution pour fabriquer des membranes composites Nafion®/Fe₃O₄ - oxyde de graphène sulfoné pour les piles à combustible ; en conséquence, l'absorption d'eau, la capacité d'échange ionique et la conductivité protonique de la membrane composite ont considérablement augmenté. L'incorporation de cette charge dans la membrane a renforcé mécaniquement et thermiquement la membrane de 3,16 et 31,6 fois respectivement.

Ion-Ebrasu (Ion-Ebrasu *et al.* (2019)) a exploré l'utilisation de membranes échangeuses de cations fluorées modifiées au graphène pour l'électrolyse de l'eau à membrane d'échange de protons. Leur étude a montré que les modifications au graphène améliorent significativement la stabilité thermique et mécanique des membranes, les rendant plus adaptées aux applications d'électrolyse à haute température.

Yu et al. (Yu, Lin, Xu & Xi (2016)) ont développé un membrane composite Nafion®/graphène oxyde recastée pour les batteries redox au vanadium. Leur recherche a mis en évidence l'amélioration des propriétés mécaniques et la réduction du passage des ions vanadium, améliorant ainsi l'efficacité globale et la durabilité des batteries.

Les PEMs avec des structures d'oxyde de graphène stratifié sont attendues à maintenir une haute résistance à la perméation des molécules d'eau tout en augmentant simultanément la conductivité protonique. Des résultats similaires ont été observés dans les piles à combustible au méthanol,

où l'ajout de GO a conduit à des améliorations significatives. Par exemple, l'incorporation de GO dans les membranes Nafion® a démontré des améliorations mécaniques exceptionnelles, cruciales pour la durabilité et la performance des piles à combustible (Jin *et al.* (2022)). Plus précisément, les membranes électrolytiques polymères modifiées au graphène ont montré une augmentation impressionnante d'environ 127% du module de Young et une augmentation de 345% de la résistance à la traction avec une charge de graphène de seulement 0,9% en poids. Cette amélioration substantielle des propriétés mécaniques souligne le potentiel du GO en tant que matériau de charge pour améliorer la stabilité et la durabilité des membranes dans des conditions opérationnelles (Yadav *et al.* (2018)).

Enfin, comme démontré par Lue et al. Lue, Pai, Shih, Wu & Lai (2015), le GO bloque efficacement le passage des molécules de carburant à travers la membrane électrolytique, réduisant significativement la perméabilité des petites molécules telles que l'éthanol et le méthanol tout en permettant toujours la conduction des protons, agissant essentiellement comme un filtre à carburant. Dans leur étude, les membranes GO ont atteint une réduction de 41% de la perméabilité au méthanol par rapport au Nafion® 115 pur dans les piles à combustible au méthanol.

Comme indiqué dans la présente section, les progrès dans le développement de membranes composites à base de PFSA avec des nanocarbones ont conduit à des améliorations significatives de leurs propriétés mécaniques et thermiques, renforçant la longévité et l'efficacité des systèmes tels que les PEMFCs et certaines configurations PEMWE sélectionnées. Cependant, à notre connaissance, la combinaison de matériaux, de méthodes et de techniques de caractérisation présentée dans ce travail pour renforcer la membrane d'échange de protons Nafion® pour les dispositifs d'électrolyse n'a pas été rapportée auparavant.

1.1.2 Coulage de solution VS Pulvérisation ultrasonique

Les méthodes traditionnelles comme le coulage de solution pour la production de membranes composites nanocarbone-Nafion® présentent des limites en termes de scalabilité et d'efficacité, ce qui incite à explorer des techniques alternatives. La pulvérisation ultrasonique s'est imposée comme une méthode prometteuse, capable d'exfolier les couches de GO et d'assurer une distribution uniforme avec des tailles de gouttelettes contrôlées (Lee, Song, An, Choi & Kim (2016); Klose (2020)). Contrairement aux méthodes conventionnelles, cette technique est facilement automatisable et adaptée à une industrialisation à grande échelle (Siracusano *et al.* (2018)). La figure 1.3 montre un schéma des étapes typiques pour la création de films composites avec la méthode de coulage de solution par rapport à la méthode de pulvérisation ultrasonique proposée dans le présent travail.

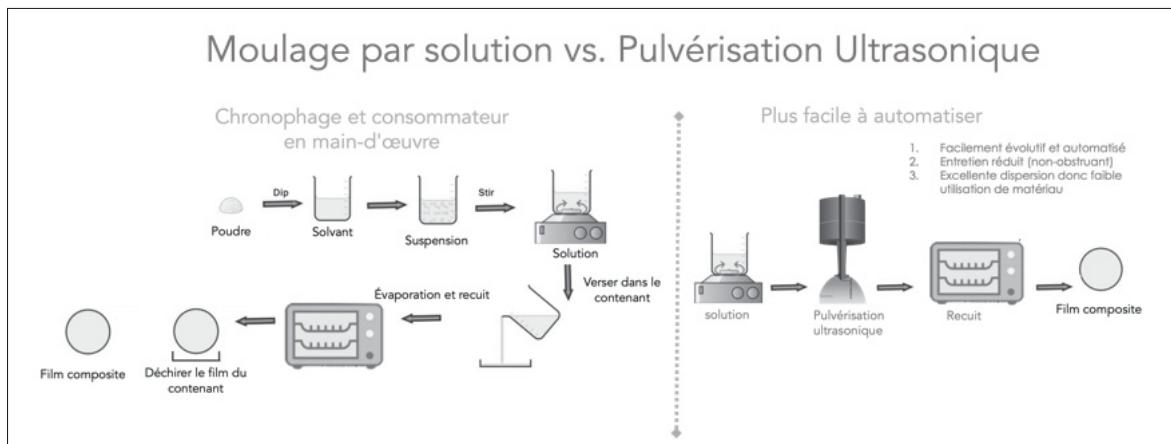


Figure 1.3 Étapes typiques du processus de coulage de solution (à gauche). Processus de pulvérisation ultrasonique proposé (à droite)

En plus de la simplicité et de la scalabilité industrielle de la pulvérisation ultrasonique par rapport au coulage, la décision de modifier une membrane Nafion® extrudée était basée sur plusieurs raisons liées à la qualité de la membrane.

Parmi d'autres caractéristiques importantes, il est bien connu que les membranes extrudées ont généralement une meilleure conductivité protonique et de meilleures propriétés mécaniques comparées aux membranes coulées en laboratoire. Les membranes extrudées subissent des processus de fabrication optimisés qui garantissent l'uniformité et la constance de leur structure et de leur composition. Cette uniformité conduit à une conductivité protonique plus fiable et prévisible à travers la membrane. De plus, les membranes de Nafion® produites commercialement sont fabriquées avec des capacités d'échange ionique (IEC) contrôlées, essentielles pour leur conductivité protonique, et sont produites dans des conditions contrôlées pour minimiser les impuretés et assurer une distribution homogène des groupes acide sulfonique et une séparation microphasique contrôlée, ce qui améliore les voies de transport protonique homogènes et cohérentes à travers la membrane.

En outre, les membranes extrudées subissent souvent des processus de post-traitement qui améliorent encore leurs caractéristiques de performance, comme le conditionnement chimique pour optimiser la mobilité ionique et l'intégrité structurale. Enfin, les membranes commerciales utilisées dans la présente étude fournies par Ion-Power (États-Unis) sont soumises à des mesures rigoureuses de contrôle qualité et à des protocoles de test pour vérifier leurs métriques de performance. Cela garantit que les membranes répondent aux normes spécifiques de l'industrie et aux exigences d'application, contrairement à leurs homologues coulés en laboratoire dont la qualité et les performances peuvent varier en raison de différences dans les techniques de coulée, la pureté des matériaux de départ et les conditions de traitement. La variabilité de ces facteurs peut conduire à une conductivité protonique et à des propriétés mécaniques incohérentes, ajoutant des couches de variables et de complexité à la présente étude. Dans le cadre de ce travail, les membranes de Nafion® extrudées commercialement disponibles ont été privilégiées.

1.1.2.1 Avantages de la Production à Grande Échelle par Pulvérisation Ultrasonique

Le développement de membranes composites renforcées par l'oxyde de graphène présente une approche rentable et scalable pour les applications industrielles à grande échelle. La pulvérisation ultrasonique de l'encre de GO sur les membranes PFSA améliore leurs propriétés mécaniques, thermiques et hydrophiles tout en maintenant leur compatibilité avec les processus PEMWE. Le GO, synthétisé via la méthode Hummers modifiée, est significativement moins cher que le graphène ou les nanotubes de carbone multi-parois et utilise de l'eau déionisée comme solvant, le rendant à la fois économique et facile à manipuler.

La pulvérisation ultrasonique, une technique économique en énergie largement adoptée, rivalise directement avec des procédés coûteux tels que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) utilisé pour produire des nanocomposites de graphène ou de MWCNT. Les entreprises d'électrolyse utilisent déjà des machines de pulvérisation ultrasonique pour fabriquer des membranes revêtues de catalyseurs, assurant une adoption facile en raison de la familiarité existante parmi les techniciens. Sa simplicité, sa reproductibilité et ses faibles besoins énergétiques en font une technique idéale pour le passage à la fabrication de masse, renforçant ainsi la viabilité industrielle des membranes renforcées par le GO.

1.1.3 Identification des lacunes de recherche

Comme discuté précédemment dans ce chapitre, les nanocarbones ont été largement utilisés par d'autres groupes de recherche pour améliorer les propriétés des membranes PFSA. Cependant, la plupart de ces recherches se sont concentrées sur les applications des piles à combustible PEM, qui, bien que similaires en nature, diffèrent de celles utilisées dans les processus d'électrolyse PEM. D'autres auteurs ont également exploré la modification de membranes moins dominantes commercialement que le Nafion®. Par ailleurs, les études visant à améliorer les propriétés mécaniques et thermiques du Nafion® utilisent souvent la méthode de coulée pour incorporer

les nanocarbones dans la matrice polymère. Cette méthode souffre d'une faible reproductibilité, d'une scalabilité industrielle limitée et de défis lors du durcissement, tels que la précipitation des charges, conduisant à des matériaux composites inhomogènes. De plus, certaines approches impliquent des modifications supplémentaires des nanocarbones, telles que la fonctionnalisation et les réactions secondaires, qui sont à la fois chronophages et énergivores.

Comme expliqué dans la section de la revue de littérature de ce chapitre, certains auteurs ont souvent réalisé la fonctionnalisation du GO pour ajuster les propriétés de surface du GO et augmenter sa compatibilité avec la matrice polymère Nafion®. Cependant, l'incorporation d'une étape de fonctionnalisation dans la fabrication des membranes PEM est une tâche laborieuse et augmente les coûts des processus de pile à combustible et d'électrolyse, diminuant ainsi la simplicité du processus et compromettant la rentabilité, un objectif critique dans les industries des PEMFC et des PEMWE. Les réactions de fonctionnalisation sont également énergivores et nécessitent généralement de longs temps d'agitation et de réaction (100°C et typiquement plus de 50 heures d'agitation pour le protocole de synthèse d'Arbuzov, par exemple).

Cette étude vise à incorporer du oxyde de graphène non fonctionnalisé et pur dans la matrice polymère Nafion®, évitant ainsi les étapes de fonctionnalisation supplémentaires et réduisant à la fois la complexité et le coût du processus.

En revanche, notre travail aborde ces limitations en utilisant la technique de pulvérisation ultrasonique, une méthode hautement reproductible et industrielle pour fabriquer des membranes composites. De plus, le processus de création de l'encre composite oxyde de graphène-Nafion® est simple et économique, car il élimine le besoin de réactions supplémentaires ou d'étapes de traitement supplémentaires, maintenant ainsi la simplicité et la rentabilité.

À ma connaissance, seul un auteur a exploré l'utilisation de l'oxyde de graphène pour renforcer les membranes PFSA destinées aux systèmes PEM d'électrolyse de l'eau. Ion-Ebrasu et al.

(Ion-Ebrasu *et al.* (2019)) ont pulvérisé différents chargements de graphène sur des membranes commerciales Fumapem® pour les systèmes PEM d'électrolyse de l'eau. Cependant, cette étude n'a pas rapporté les performances électrochimiques des membranes composites fabriquées dans des conditions réelles d'électrolyse de l'eau par PEM.

Dans le présent travail, l'objectif est d'améliorer les propriétés de surface des membranes Nafion® 115 en utilisant la pulvérisation ultrasonique d'une encre composite simple composée de polymère Nafion® et de oxyde de graphène (GO). À travers ce processus, nous avons réussi à fabriquer avec succès une nouvelle membrane appelée composite GO-Nafion® 115.

En utilisant cette technique, nous avons introduit avec succès l'oxyde de graphène dans la matrice membranaire de manière directe. Nous avons caractérisé de manière approfondie le composite, évaluant ses propriétés morphologiques, thermiques et mécaniques sous diverses conditions de recuit. De plus, nous avons examiné l'influence du GO sur la morphologie et la mouillabilité de la membrane tout en assurant une isolation électrique. À travers la cartographie nanomécanique locale et les tests de traction en vrac, nous avons évalué le module d'élasticité, la résistance à la rupture et le pourcentage d'allongement, et enfin nous avons évalué les performances électrochimiques de la membrane composite dans des conditions réelles d'électrolyse par PEM. À notre connaissance, cette étude est la première à explorer les effets de telles conditions de prétraitement pour des applications d'électrolyse.

CHAPITRE 2

MÉTHODOLOGIE, MATÉRIAUX ET MÉTHODES

2.1 Matériaux et Méthodes

Dans cette section, les matériaux et les méthodes utilisés pour produire et caractériser les membranes composites Nafion-Graphène Oxide sont détaillés. Nous explorons les détails spécifiques de préparation, y compris les processus de dépôt et les traitements thermiques, ainsi que les méthodes de caractérisation employées pour évaluer les propriétés mécaniques, thermiques et électrochimiques des membranes.

2.1.1 Synthèse de l’Oxyde de Graphène et de l’Encre Composite

L’oxyde de graphène a été synthétisé à partir de graphite naturel en utilisant la méthode modifiée de Hummers (Hummers & Offeman (1958)), suivant la procédure décrite par Brisebois et al. (Brisebois & Siaj (2020)).

2.1.1.1 Formulation d’encre GO - Eau

De l’eau déionisée a été utilisée comme solvant afin de produire une encre de GO à une concentration de 1 mg/ml. L’encre ainsi formulée a démontré une stabilité à long terme et une excellente dispersion dans l’eau (Paredes, Villar-Rodil, Martínez-Alonso & Tascón (2008); Konios, Stylianakis, Stratakis & Kymakis (2014)), même après plusieurs mois de formulation, en raison de la présence de groupes fonctionnels hydrophiles (Li, Müller, Gilje, Kaner & Wallace (2008)).

2.1.1.2 Formulation d'encre GO - Nafion® liquide

Pour disperser efficacement le GO, un solvant mélange d'eau et de propanol a été employé, comme recommandé précédemment (Enotiadis, Angjeli, Baldino, Nicotera & Gournis (2012)). Dans la présent étude, une méthode consistant à ajouter directement la dispersion de GO à une solution alcoolique contenant du Nafion® a été adoptée. La préparation de l'encre GO-Nafion® a impliqué la dispersion du chargeur de GO dans un solvant eau-propanol (rapport 1 :1) sous agitation et ultrasonication. Cette dispersion de GO a ensuite été ajoutée lentement à la solution polymère afin d'obtenir une concentration de 0,45 wt% de GO. L'encre GO-Nafion® obtenue a présenté une excellente stabilité à long terme et une dispersion homogène dans le solvant formulé, attribuées à la présence de groupes fonctionnels hydrophiles (Phachaipum, Prapainainar & Prapainainar (2024)).

2.1.2 Pulvérisation Ultrasonique

Des membranes Nafion® 115 d'une épaisseur de 127 microns ont été achetées auprès de Fuel Cell Store (USA) et utilisées telles quelles. Une zone imprimée de 20 mm x 20 mm a été définie pour chaque échantillon. L'encre de GO a été soumise à une sonication pendant 2 heures, puis pulvérisée par ultrasons directement sur la membrane Nafion® 115 à l'aide d'un appareil de pulvérisation ultrasonique Sono-Tek « Exacta-coat » (USA) fonctionnant à haute fréquence (48 kHz), ce qui a permis d'obtenir une charge de GO de 0,105 mgGO/cm². Des balayages en mode raster, décalés de 0,5 millimètre, ont assuré une couverture homogène.

2.1.2.1 Paramètres d'impression pour l'encre GO - Eau

Des essais avec différentes viscosités d'encre, concentrations et paramètres d'impression ultrasonique ont été effectués et ils sont présentés à la figure 2.1.

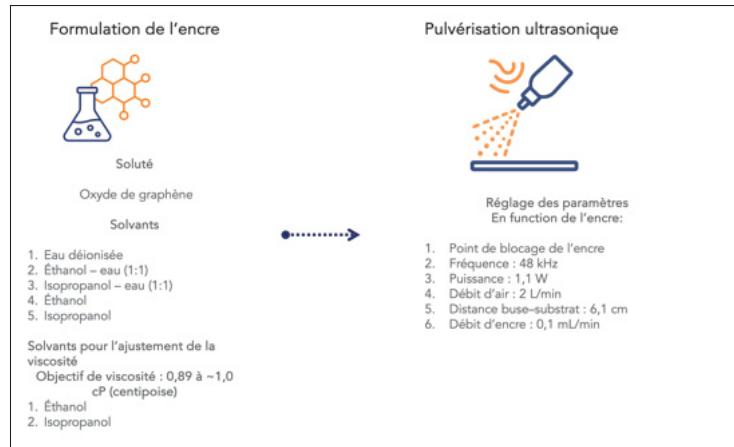


Figure 2.1 Planification d'expériences pour déterminer la meilleure compatibilité encre-paramètres de pulvérisation ultrasonique.

Afin de déterminer le point de blocage optimal pour chaque formulation d'encre. (Le point de blocage est défini comme la puissance minimale de la buse à laquelle l'encre devient trop visqueuse pour être imprimée efficacement, la figure 2.2 illustre la détermination de cette puissance)

Point de blocage (W) (0.3 Watts)	Variation (0,5–1,0) au-dessus	Puissance Totale	Plage de puissance adéquate (W)
0.3	0.5	0.8	Trop faible
0.3	0.6	0.9	Trop faible
0.3	0.7	1.0	Optimal bas
0.3	0.8	1.1	Optimal haut
0.3	0.9	1.2	Trop élevée
0.3	1.0	1.3	Trop élevée

Figure 2.2 Détermination de la puissance optimale de la buse pour l'impression ultrasonique : point optimal à 0,5 W, atteint après le point de blocage.

Pour la pulvérisation par ultrasons – et non la pulvérisation conventionnelle – il est indispensable de régler la puissance ultrasonique très près de ce point de blocage. Cette approche garantit la

formation de microgouttes bien dispersées et aide à éviter la cavitation, qui pourrait produire des gouttes de plus grande taille et compromettre l'efficacité de la pulvérisation ultrasonique.

Un débit d'encre de 0,1 ml/min, une puissance de buse de 1,1 watts, un débit d'air de 2 lt/min et une distance fixe entre la buse et le substrat de 6,1 cm ont été configurés pour tous les échantillons. Des échantillons témoins, constitués de membranes Nafion® 115, ont été préparés en pulvérisant uniquement de l'eau. Les membranes ont ensuite été laissées à sécher et à se stabiliser pendant 24 heures à température ambiante dans une salle blanche avant d'être testées.

2.1.2.2 Paramètres d'impression pour l'encre GO - Nafion®

Un débit d'encre de 0,1 ml/min a été fixé pour la pulvérisation. En raison de la présence du polymère liquide, qui a accru la viscosité de l'encre, un nouveau point de blocage pour l'encre composite a été déterminé. La puissance de la buse a ensuite été augmentée à 1,7 watts, le débit d'air a été maintenu à 2 lt/min et une distance fixe entre la buse et le substrat de 6,1 cm a été utilisée pour tous les échantillons. Des échantillons témoins de membranes Nafion® 115 ont été préparés en pulvérisant la même solution polymère sans GO. Ces membranes ont également été laissées à sécher et à se stabiliser lentement pendant 24 heures à température ambiante dans une salle blanche.

2.1.3 Traitement thermique

Afin de favoriser l'adhésion entre la couche composite GO-Nafion® et la membrane Nafion® 115 extrudée, des traitements thermiques ont été réalisés. Dans les systèmes PEMWE, la membrane polymère limite généralement les températures d'électrolyse à 80°C (Ursúa, Gandía & Sanchis (2012)). En conséquence, les membranes composites ont été traitées thermiquement en air ambiant à 80°C pendant 3 et 12 heures afin d'émuler partiellement les conditions réelles du PEMWE. De plus, un processus de recuit a été effectué à 110°C, la température de transition

vitreuse basse du polymère (passage de l'état vitreux à l'état souple) pendant 3 heures pour évaluer l'influence du GO sur les propriétés mécaniques du polymère après que sa résistance initiale ait été légèrement dégradée.

Les membranes composites préparées ont été recuites à deux températures différentes : Nafion®/GO (non recuite), Nafion®/GO (recuite à 80°C pendant 3 heures), Nafion®/GO (recuite à 80°C pendant 12 heures) et Nafion®/GO (recuite à 110°C pendant 3 heures). Ces échantillons sont désignés respectivement par NGO, NGO-803, NGO-8012 et NGO-1103. Des tests similaires utilisant une encre contenant du Nafion® liquide en remplacement de l'eau comme solvant ont également été réalisés et recuits aux mêmes températures et durées. Ces échantillons sont désignés par NF, NF-803, NF-8012 et NF-1103, respectivement. La Table 2.1 présente la description et la nomenclature des échantillons utilisés dans ce travail.

Tableau 2.1 Descriptions des échantillons d'encre Nafion® - GO

ID de l'échantillon	Temp. de recuit (°C)	Temps de recuit (heures)	Contient du GO
NF	Non Recuit	Non Recuit	Non
NF-803	80	3	Non
NF-8012	80	12	Non
NF-1103	110	3	Non
NGO	Non Recuit	Non Recuit	Oui
NGO-803	80	3	Oui
NGO-8012	80	12	Oui
NGO-1103	110	3	Oui

Pour les échantillons fabriqués en utilisant l'eau comme solvant pour le GO au lieu du polymère Nafion®, la Table 2.2 présente les descriptions et les noms des échantillons.

2.1.4 Caractérisation

Une vaste gamme de techniques de caractérisation a été employée pour étudier les propriétés morphologiques, mécaniques, de surface, thermiques et électrochimiques des membranes

Tableau 2.2 Descriptions des échantillons d'encre Eau - GO

ID de l'échantillon	Temp. de recuit (°C)	Temps de recuit (heures)	Contient du GO
WA	Non Recuit	Non Recuit	Non
WA-803	80	3	Non
WA-8012	80	12	Non
WA-1103	110	3	Non
WGO	Non Recuit	Non Recuit	Oui
WGO-803	80	3	Oui
WGO-8012	80	12	Oui
WGO-1103	110	3	Oui

composites Nafion®-GO. Ces analyses ont permis d'obtenir des informations déterminantes sur la morphologie de surface, l'intégrité structurale, la mouillabilité, la robustesse mécanique, la stabilité dimensionnelle et les performances électrochimiques. Un compte rendu détaillé de chaque méthode est fourni dans la section suivante.

2.1.4.1 Microscopie à Force Atomique

Pour caractériser la morphologie de surface des membranes, des échantillons de films de Nafion® 115 et de Nafion® 115-GO ont été découpés et fixés sur un disque magnétique de 12 mm de diamètre à l'aide d'un ruban adhésif double face conducteur de carbone. Une étude approfondie de la topographie et des propriétés nanomécaniques quantitatives (QNM) a été réalisée à l'aide d'un appareil AFM Multimode8 (Bruker, Allemagne) en mode QNM peak-force, avec un scanner limité à $125\mu\text{m} \times 125\mu\text{m}$ et une pointe de levier en mode tapping en Si_3N_4 . La sensibilité de la pointe a été corrigée en scannant un échantillon standard en saphir et le rayon de courbure de la pointe a été mesuré à 4 nm en scannant un échantillon standard de contrôle de pointe, suivi d'un traitement d'image par logiciel à l'aide de l'outil de qualification de pointe dans le logiciel de traitement d'image Nanoscope Analysis. La fréquence résonnante du cantilever et sa constante de force ont été évaluées à environ 128 kHz et $4,8 \text{ N.m}^{-1}$, respectivement, par la méthode de réglage thermique. Le mode de balayage QNM peak-force a permis d'obtenir

une cartographie locale à haute résolution du module Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) de la membrane composite (module d'élasticité). Les images ont été constituées de 512 lignes raster scannées à un rythme de 1 ligne/s, avec une résolution de 512×512 pixels. Le traitement des images a été effectué à l'aide des logiciels libres et open-source Gwyddion ou WSxM (Horcas *et al.* (2007)).

2.1.4.2 Microscopie par Force Photo-Induite

La topographie de l'échantillon et la spectroscopie localisée dans le moyen infrarouge ont été analysées à l'aide du microscope à sonde balayante VistaScope (MolecularVista Inc., CA, USA). En utilisant une pointe de cantilever en Pt-Ir de rayon nominal de 20 nm, les échantillons ont été scannés en mode raster à 1 ligne/s pour un total de 256 lignes, fournissant une résolution d'image de 256×256 pixels mesurant à la fois la topographie et l'intensité PiFM. Les images d'intensité PiFM ont été capturées en mode direct, permettant des observations sous-surface et offrant un aperçu tridimensionnel de la morphologie de ces matériaux hétérogènes. Les cartes d'intensité PiFM ont mis en évidence l'étirement asymétrique CF₂, indiquant la présence et l'abondance relative de Nafion® (Liang *et al.* (2004)). Une spectroscopie IR sur scan unique a été réalisée sur des zones spécifiques des membranes, de 770 à 1910 cm⁻¹, à un rythme de 20 s/spectre, avec une résolution d'environ 0,5 cm⁻¹. Le traitement des images a été effectué à l'aide du logiciel Gwyddion. La rugosité RMS a été déterminée grâce au logiciel SurfaceWorks, fourni par MolecularVista.

2.1.4.3 Microscopie Électronique à Balayage

La morphologie des membranes composites a été étudiée à l'aide d'un microscope électronique à balayage haute résolution (Hitachi, SU-8230 FE-SEM, Japon) équipé d'un détecteur Bruker QUANTAX FlatQUAD. Pour chaque image SEM, les échantillons ont été recouverts d'une fine couche de 4 nm de platine dans une chambre sous vide, à l'aide d'un sputter coater/carbon coater

à pompe turbo (Q150T, Guelph, Canada). Plusieurs degrés d'angles d'inclinaison et de coupes transversales ont été étudiés pour capturer les flocons d'oxyde de graphène incrustés dans le polymère Nafion®.

2.1.4.4 Analyse Thermogravimétrique

La stabilité thermomécanique des échantillons de membranes a été étudiée à l'aide d'un analyseur mécanique dynamique (DMA) (Q800-TA instruments, USA) sur une plage de température de 30 à 800 °C, avec un taux de chauffage de 10°C/min sous atmosphère d'azote. Le poids moyen des échantillons était de 10 mg et le débit d'azote a été maintenu à 100 ml/min.

2.1.4.5 Mesures de l'Angle de Contact

Les mesures de l'angle de contact ont été réalisées à l'aide d'un goniomètre Dataphysics OCA-20 (DataPhysics Instruments, USA) afin de quantifier l'hydrophilie des membranes composites Nafion®-GO. Des gouttes d'eau déionisée dégazée d'un volume de 5 μ l ont été déposées sur la surface, et tous les angles ont été mesurés une fois que la membrane était stabilisée. Les images ont ensuite été analysées à l'aide du logiciel de mesure statique d'angle de contact SCA20.

2.1.4.6 Essais de Traction

Les essais de traction ont été effectués à l'aide d'un système d'essai de matériaux MTS (Alliance® RF/200, USA) à une vitesse d'allongement de 0,95 mm/min. Les films ont été mis en équilibre dans des conditions ambiantes pendant au moins 72 heures avant les tests mécaniques. Chaque film a été découpé en éprouvettes rectangulaires de 150 mm de long sur 10 mm de large. Les épaisseurs mesurées des échantillons Eau-GO étaient proches de l'épaisseur nominale, soit 0,127 mm, tandis que celles des échantillons Nafion-GO étaient de 0,147 mm. Les échantillons ont

étés découpés et testés conformément aux normes ASTM D6287 ASTM International (2017) et ASTM D882 ASTM International. Les mesures ont été effectuées en triplicata.

Étant donné que la taille des échantillons joue un rôle crucial dans les essais de traction, l'utilisation d'une machine d'essai de traction industrielle (MTS Alliance) a été privilégiée pour effectuer des tests sur des échantillons aux dimensions aussi proches que possible de celles utilisées dans les applications industrielles réelles. Des tailles d'échantillons plus grandes offrent une signification statistique accrue en réduisant la variabilité et les valeurs aberrantes, améliorant ainsi la fiabilité des résultats des tests. De plus, la taille de l'échantillon doit refléter le plus fidèlement possible l'usage prévu du matériau afin de garantir que les résultats des tests soient représentatifs. En termes de propriétés mécaniques, des échantillons plus grands tendent à fournir une mesure plus précise des caractéristiques telles que la résistance à la traction, la limite d'élasticité et l'allongement.

2.1.4.7 Caractérisation Électrique

Étant donné que le GO a été déposé uniquement sur ou à proximité de la surface du polymère, les mesures électriques des membranes composites ont été réalisées sur la face imprimée au GO à l'aide d'une configuration à quatre pointes. Un instrument S-302, avec un espacement d'environ 1 mm entre les pointes, a été utilisé à une température de 25°C, avec trois mesures effectuées pour chaque échantillon.

Les courbes tension-courant (V-I) ont été enregistrées à trois endroits différents sur chaque membrane afin de confirmer l'uniformité. La résistivité surfacique (R_s) et la conductivité électrique (σ) ont été calculées comme décrit dans les Équations (2.1) et (2.2), respectivement, avec le facteur de correction géométrique (k) appliqué conformément à la configuration de la sonde.

$$R_s = \frac{V}{I} \cdot k, \quad (2.1)$$

où V et I représentent respectivement la tension et le courant mesurés, et k est le facteur de correction géométrique. La conductivité électrique σ a été dérivée de la résistivité surfacique selon :

$$\sigma = \frac{1}{R_s} \cdot t, \quad (2.2)$$

où t est l'épaisseur de la membrane (0,0127 cm).

Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante, assurant ainsi des conditions constantes pour une comparaison directe des performances des membranes modifiées et non modifiées.

2.1.4.8 Caractérisation Electrochimique

Préparation de la Membrane Revêtue de Catalyseur (CCM) :

Les assemblages électrodes-membrane (MEA), comprenant la membrane et les couches de catalyseur (CL), sont fabriqués en utilisant la technique CCM (Shahgaldi, Alaefour & Li (2018); Murugaiah & Shahgaldi (2024)). Pour les CL de l'anode et de la cathode, les catalyseurs IrO_x et Pt/C sont mélangés avec des quantités appropriées d'ionomère et de solvant afin de créer une encre, qui est ensuite appliquée directement sur des membranes Nafion® 115 non revêtues et recouvertes de graphène. Les chargements catalytiques pour l'anode et la cathode sont fixés respectivement à 1,0 mg.cm⁻² et 0,5 mg.cm⁻². Tous les MEA sont préparés en utilisant les mêmes lots d'encre.

Assemblage en Cellule Unique :

Le MEA complet est positionné entre une couche de diffusion de gaz (GDL) côté cathodique et une couche de transport poreuse (PTL) côté anodique, formant une configuration à cinq couches. Cet assemblage est placé dans un dispositif de cellule d'électrolyse de 5 cm^2 (Scribner) connecté à une station de test E30 (Greenlight Innovation Inc., Canada). La température de la cellule est maintenue à 80°C à l'aide d'un flux d'eau chauffé, avec un suivi à l'entrée et à la sortie de la cellule.

Après stabilisation de la température, une densité de courant de $0,5\text{ A.cm}^{-2}$ est appliquée pendant 30 minutes, puis portée à $1,0\text{ A.cm}^{-2}$ pendant 30 minutes supplémentaires (afin de laisser le système atteindre un quasi-régime : stabilisation thermique, hydratation de la membrane et de la résistance haute fréquence, mouillage des PTL/GDL et dégazage des bulles). Finalement, une densité de courant augmentée par paliers de $0,5\text{ A.cm}^{-2}$ a été appliquée jusqu'à atteindre un maximum de $2,0\text{ A.cm}^{-2}$.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Résultats de l'encre - Eau + Oxyde de Graphène (Méthode 1)

Dans cette section, les résultats obtenus en utilisant l'encre à base d'eau et d'oxyde de graphène sont largement explorés. Cette encre ne contient pas de Nafion® liquide, ce qui la rend moins coûteuse et extrêmement facile à imprimer sur les membranes. Les résultats de l'utilisation de cette encre sont discutés ici.

3.1.1 Morphologie

La morphologie des membranes composites est largement discutée ici, ce qui est d'une importance majeure car les réactions électrochimiques se déroulent à la surface de la membrane. Comprendre comment l'oxyde de graphène, matériau étranger à la membrane, se répartit à la surface de celle-ci afin d'éclairer l'interaction entre les deux matériaux.

3.1.1.1 Morphologie de Surface de la Membrane

L'électrolyte polymère PFSA conventionnel limite la température de fonctionnement de l'électrolyse de l'eau en PEM à 80°C. Au-delà de cette température, la déshydratation, la perte de conductivité protonique et des taux élevés de dégradation surviennent (Ibrahim, Hossain, Chaggar, Steinberger-Wilckens & El-Kharouf (2020); Sun & Shi (2013)). Les membranes composites GO/Nafion® ont donc été recuites à 80°C pendant 3 et 12 heures, et un test supplémentaire a été réalisé à 110°C pendant 3 heures afin d'explorer le comportement mécanique de la membrane lorsqu'elle se rapproche de sa température de transition vitreuse basse (110 °C) (Satterfield, Majsztrik, Ota, Benziger & Bocarsly (2006); Yeo & Eisenberg (1977); Kerr, Liu & Sun (2004); Jalani, Dunn & Datta (2005)). Lorsque le temps et la température de recuit augmentaient, la

membrane composite passait progressivement d'une apparence transparente à une coloration brunâtre (Figure 3.1), phénomène résultant d'un réarrangement moléculaire lors du processus de relaxation polymérique (de Almeida & Kawano (1999)).

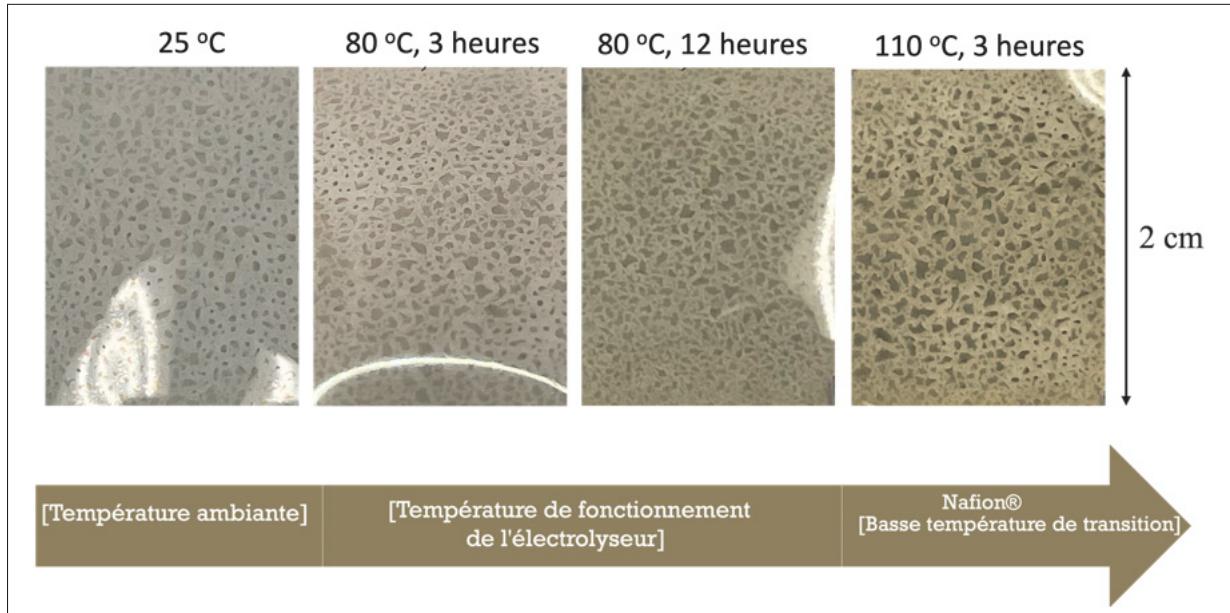


Figure 3.1 Photographie optique illustrant la réponse de la membrane composite à l'augmentation du temps et de la température du traitement thermique

Les paramètres d'impression ultrasonique sélectionnés ont permis d'obtenir une charge de GO de $0,125 \text{ mgGO/cm}^2$, générant des îlots de GO de tailles différentes mais régulièrement répartis à la surface de la membrane Nafion® (Fig. 3.2a). Des agrandissements des îlots révèlent des feuillets de GO plissés (Fig. 3.2b et 3.2c). Une morphologie de surface plissée similaire a été rapportée par d'autres auteurs lors de l'impression de GO (Yang, Lee, Choi & Kim (2016); Yin *et al.* (2018); Le, Ervin, Qiu, Fuchs & Lee (2011)).

L'agrégation des îlots d'oxyde de graphène observée à la surface de la membrane polymère a été quantifiée à l'aide d'un logiciel d'analyse d'images sur trois échantillons représentatifs. L'analyse a révélé que la couverture en GO à la surface de la membrane variait de 34% à 36%, indiquant que, dans tous les cas, la quantité de GO utilisée était suffisante pour couvrir environ

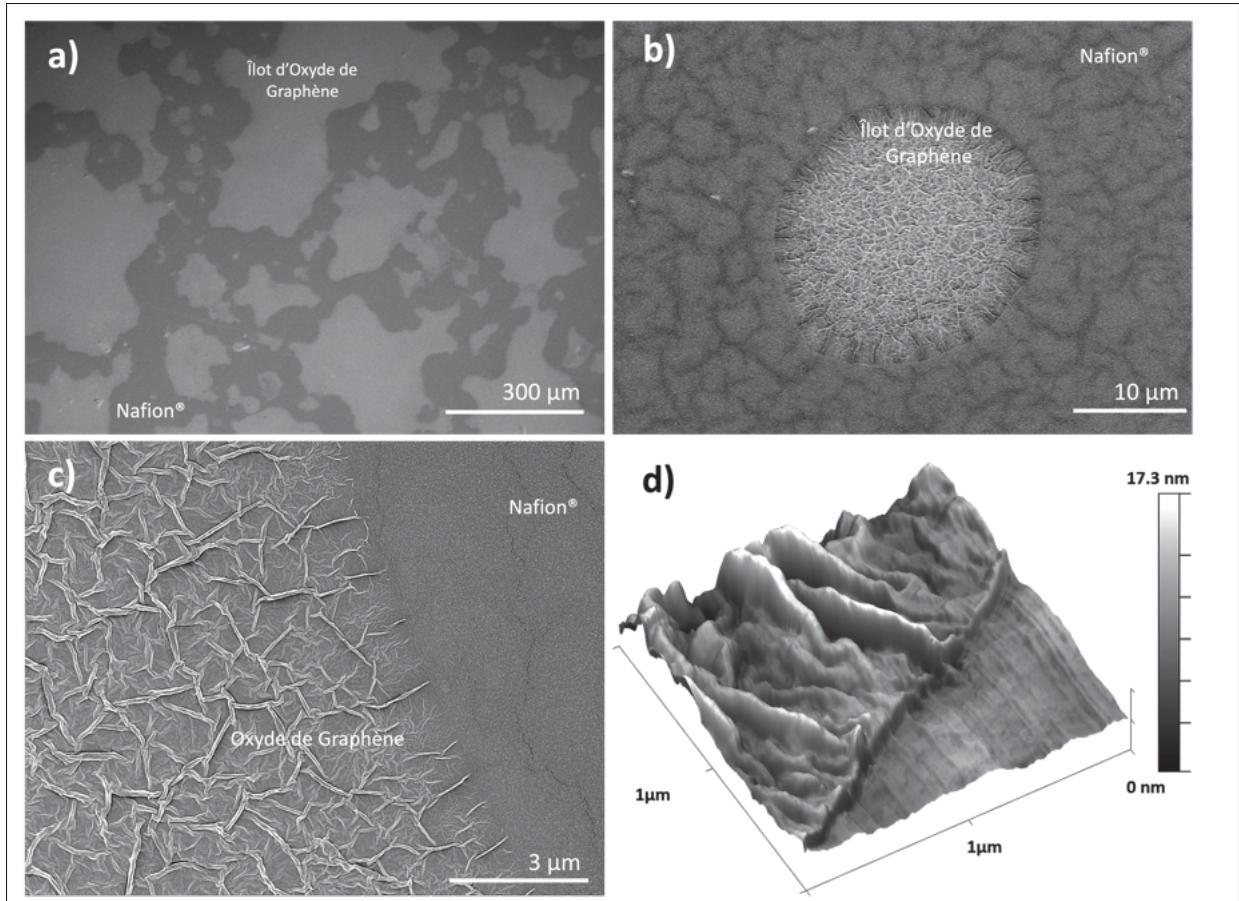


Figure 3.2 Morphologie des îlots de GO à différentes magnifications SEM (a, b, c) et image AFM de l’interface oxyde de graphène - Nafion® (d)

un tiers de la surface de la membrane. La Figure 3.3 illustre l’analyse réalisée sur l’un des échantillons.

3.1.1.2 Rugosité et Topographie

Une analyse de topographie par AFM de différents îlots de GO déposés à la surface de la membrane Nafion® 115 confirme les images SEM, montrant également une morphologie plissée (Fig. 3.2d). La hauteur des îlots se situait entre 7,5 et 9 nanomètres à l’interface, tandis que les zones centrales des îlots atteignaient des valeurs comprises entre 46 et jusqu’à 120 nm. Un gros

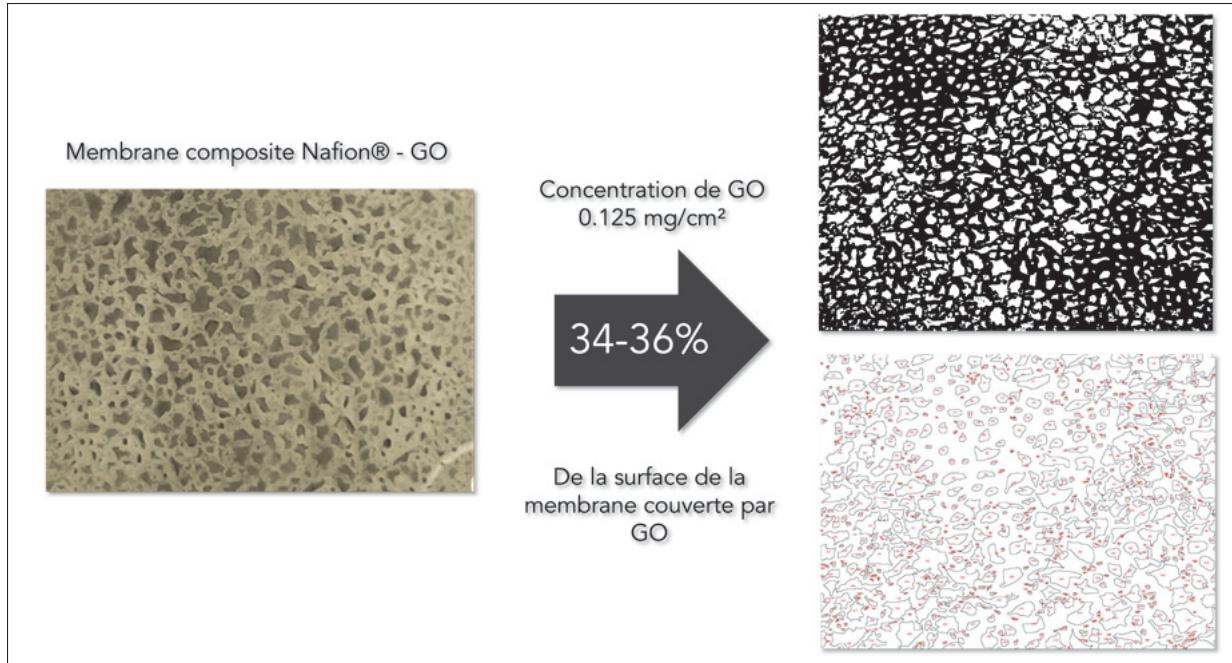


Figure 3.3 Analyse d'image d'un échantillon représentatif calculant la couverture en oxyde de graphène

plan de l'interface composite GO-Nafion® est présenté dans la Fig. 3.4. L'image montre que les îlots de GO sont plus fins près de l'interface Nafion®, conséquence de la lente évaporation du solvant à température ambiante, un comportement typique des encres à faible viscosité avec une teneur élevée en solvant (Suganuma (2014)).

La rugosité en moyenne quadratique (RMS) des échantillons a été analysée par AFM. Les îlots de GO présentaient des valeurs moyennes de rugosité de 14,37 nm (Fig. 3.5), tandis que la surface des membranes Nafion® présentait une rugosité RMS considérablement plus faible de 1,21 nm. En raison de la déformation structurelle et de la présence de groupes fonctionnels liés de manière covalente sur le GO (Paredes *et al.* (2008); Paredes, Villar-Rodil, Solís-Fernández, Martínez-Alonso & Tascón (2009); Mkhoyan *et al.* (2009)), les membranes composites affichent des valeurs de RMS accrues. La Figure 3.6 présente les valeurs de RMS mesurées pour les membranes composites sous les différentes conditions de recuit testées.

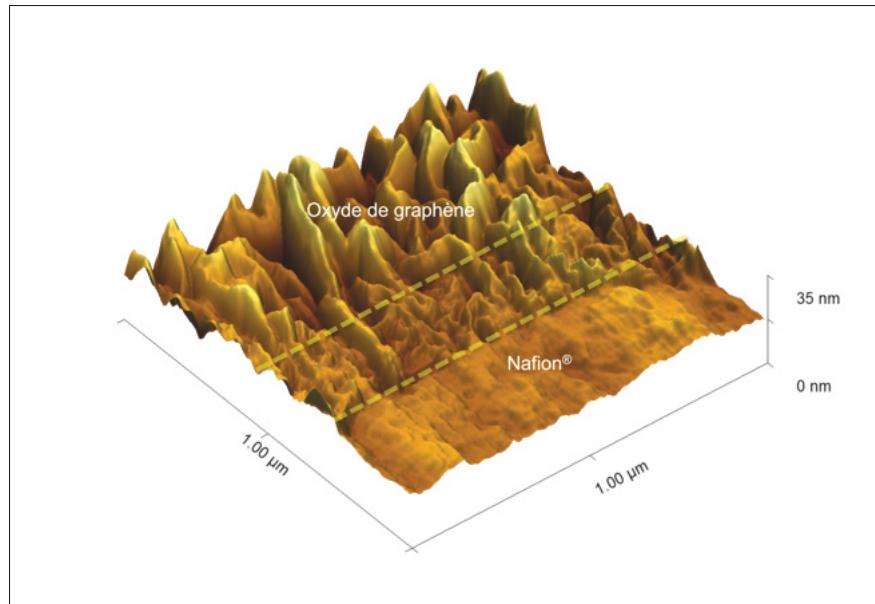


Figure 3.4 Image représentative illustrant la topographie typique des îlots de GO près de l’interface Nafion[®]-GO. La couche de GO est plus mince à proximité de la frontière

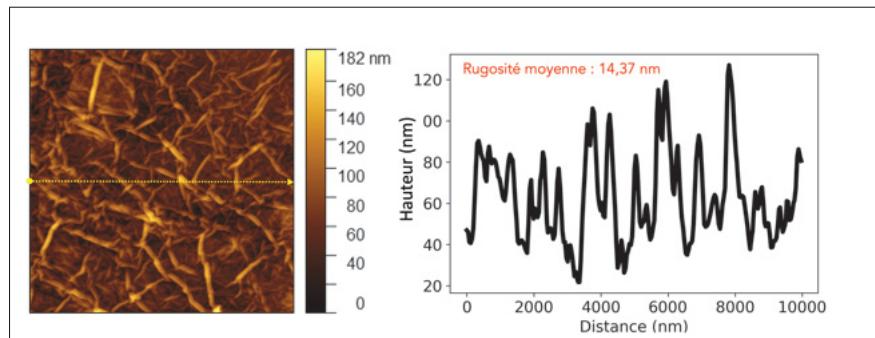


Figure 3.5 Topographie typique par AFM (à gauche) et rugosité (à droite) des îlots de oxyde de graphène sur la membrane Nafion[®] 115

Les valeurs de rugosité des îlots de GO présentent une diminution marquée lorsque l’échantillon est soumis à un traitement prolongé et à des températures plus élevées, avec des valeurs RMS de 8,4 et 10,2 nm respectivement. Ainsi, soumettre les membranes composites à un traitement

thermique prolongé entraîne une réduction de la hauteur des plis caractéristiques du GO, ce qui se traduit par une surface plus lisse pour les membranes composites.

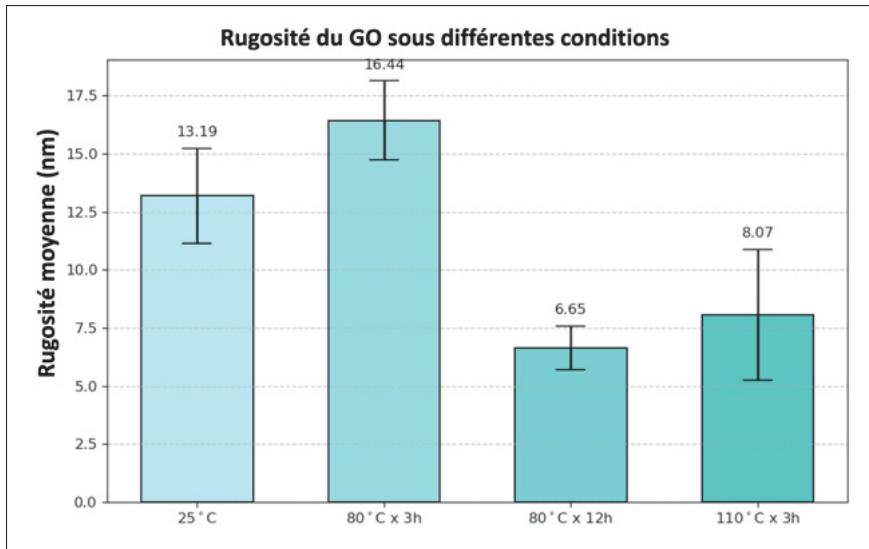


Figure 3.6 Rugosité RMS des îlots de GO en fonction des différents traitements thermiques

Une analyse en coupe transversale par SEM des membranes non recuites a révélé la présence de GO détaché sous forme de 4 à 6 couches, montrant les plis caractéristiques à la surface, un phénomène dû aux forces de van der Waals entre les nanoplaquettes (Heo, Im & Kim (2013)). L'épaisseur de ces feuillets a été mesurée entre 11 et 12 nanomètres, indiquant une interaction plus faible entre Nafion® et GO (Fig. 3.7a). En revanche, une liaison plus intime à l'interface GO-Nafion® a été observée sur les échantillons recuits (Fig. 3.7b et 3.7c). Les images révèlent que le recuit des membranes favorise les connexions entre les deux matériaux. Ces observations confirment des travaux antérieurs indiquant qu'une absence de traitement thermique peut entraîner une adhésion interfaciale insuffisante entre le GO et la matrice polymère, limitant ainsi les bénéfices des PEMs nanohybrides (Pandey, Shukla, Manohar & Shahi (2017)).

La Figure 3.8a présente la topographie par AFM d'un îlot représentatif de GO. La surface caractéristique plissée est visible à différentes magnifications. Ces plis résultent probablement

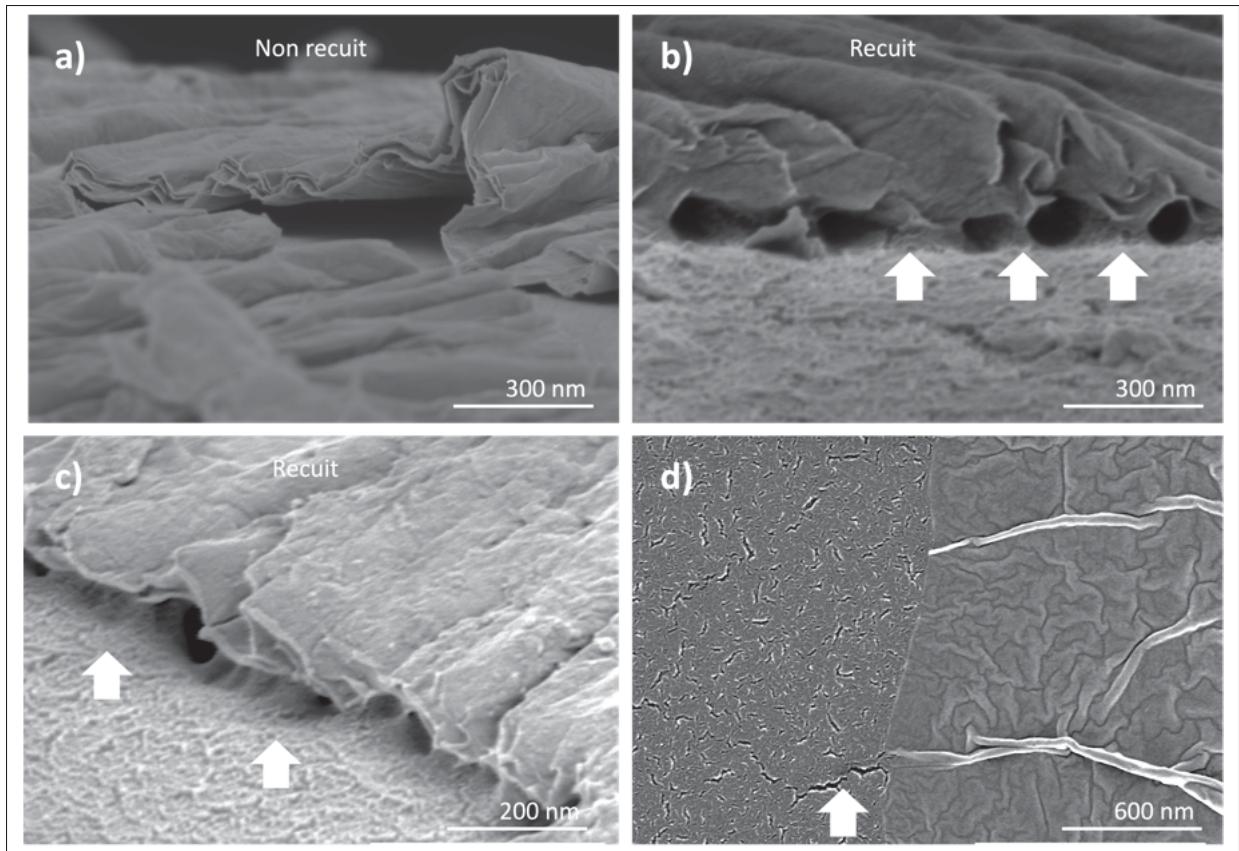


Figure 3.7 Images en coupe transversale SEM des membranes composites non recuites (a) et recuites (b, c). Vue en SEM de la surface montrant un défaut du côté polymère de la composite, qui disparaît en atteignant l'îlot de GO (d)

de l'adhésion entre la couche de GO, plus rigide, et le substrat polymère Nafion[®], plus flexible, menant à des instabilités mécaniques alors que le système cherche à minimiser son énergie globale. La Figure 3.8b montre différents agrandissements de l'interface entre les îlots de GO et le substrat Nafion[®]. Étant donné que seule de l'eau a été utilisée comme solvant pour l'encre de GO, l'évaporation rapide durant le processus de dépôt contribue non seulement à la formation de plis, mais entraîne également la formation de régions de GO considérablement plus fines près du substrat.

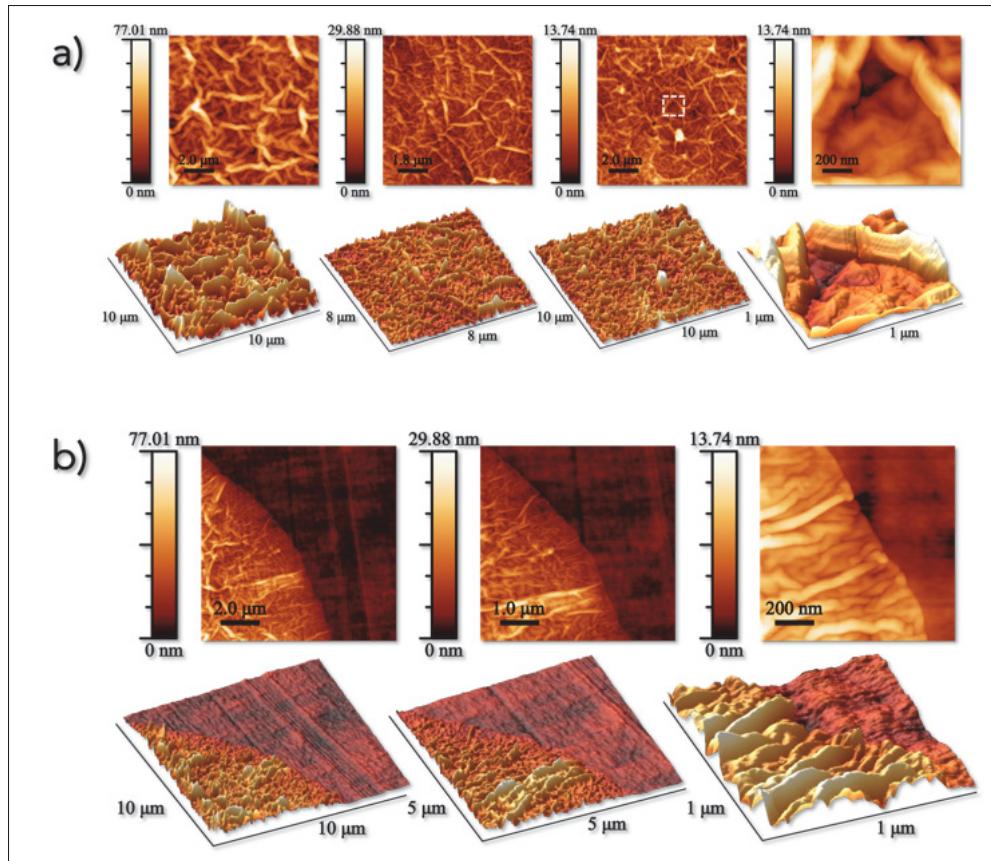


Figure 3.8 Images de topographie AFM du centre des îlots de GO prises à différentes magnifications : (a) Topographie de l'îlot de GO ; (b) Interface entre l'îlot de GO et le polymère Nafion[®]

3.1.1.3 Adhésion du GO à la surface des membranes Nafion[®]

L'un des objectifs du présent travail est de modifier la surface des membranes Nafion[®] extrudées en y ajoutant de l'oxyde de graphène. Cela implique le défi d'attacher partiellement l'oxyde de graphène à la surface de Nafion[®], principalement en raison de la chaîne principale de Nafion[®] constituée de chaînes fluorocarbonées de type Téflon (polytétrafluoroéthylène, PTFE). L'oxyde de graphène, dérivé du graphène auquel sont ajoutés des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène, présente une réactivité et une hydrophilie accrues par rapport au graphène. Nafion[®], un ionomère comportant des groupes acides sulfonique, peut interagir avec les nombreux groupes

fonctionnels de l’oxyde de graphène, notamment les groupes hydroxyle (-OH), époxy (-O) et carboxyle (-COOH). Ces interactions se produisent via des interactions électrostatiques et des liaisons hydrogène, les groupes fonctionnels de l’oxyde de graphène servant d’accepteurs de liaison hydrogène grâce à leurs paires d’électrons libres.

Une manière d’élucider ces interactions de surface et l’adhésion du GO à son substrat consiste à examiner comment la présence de GO affecte l’hydrophilie des membranes. Les effets du recuit des membranes composites ont été évalués par des tests d’angle de contact. Lorsqu’une goutte de 5 μl était déposée sur la surface des membranes non recuites, la goutte dissolvait immédiatement le GO, laissant apparaître une surface polymère dénuée de GO (Figure 3.9 à gauche). En revanche, les membranes recuites restaient inchangées après le test (Figure 3.9 à droite). En accord avec les observations SEM précédemment décrites, ces résultats suggèrent que le traitement thermique catalyse une liaison plus forte entre l’interface GO et Nafion[®].

Cette adhésion explique efficacement la résistance à l’eau du GO observée dans la Figure 3.9. La topographie rugueuse et ondulée de l’oxyde de graphène facilite un emboîtement mécanique avec les chaînes polymériques (Nikhil A. Koratkar (2013)). De plus, sa compatibilité exceptionnelle et sa forte attraction interfaciale avec le polymère renforcent cet effet d’emboîtement mécanique (Yadav *et al.* (2018)).

Les connexions formées entre le GO pulvérisé par ultrasons et le polymère sont particulièrement intéressantes, car la configuration plissée des feuillets d’oxyde de graphène peut contribuer à supprimer la propagation des fissures (Nikhil A. Koratkar (2013)). La Fig. 3.7d montre l’interface d’un îlot de GO avec la membrane polymère. Plusieurs fissures sont perceptibles à la surface de la membrane, témoignant de la réponse du polymère aux variations de température, d’humidité et de gonflement durant le processus d’impression et de recuit (Kusoglu, Karlsson, Santare, Cleghorn & Johnson (2007)). La fissure disparaît à proximité de l’îlot de GO. Afin d’examiner plus en détail si l’interface GO-Nafion[®] est responsable de la prévention de la propagation de

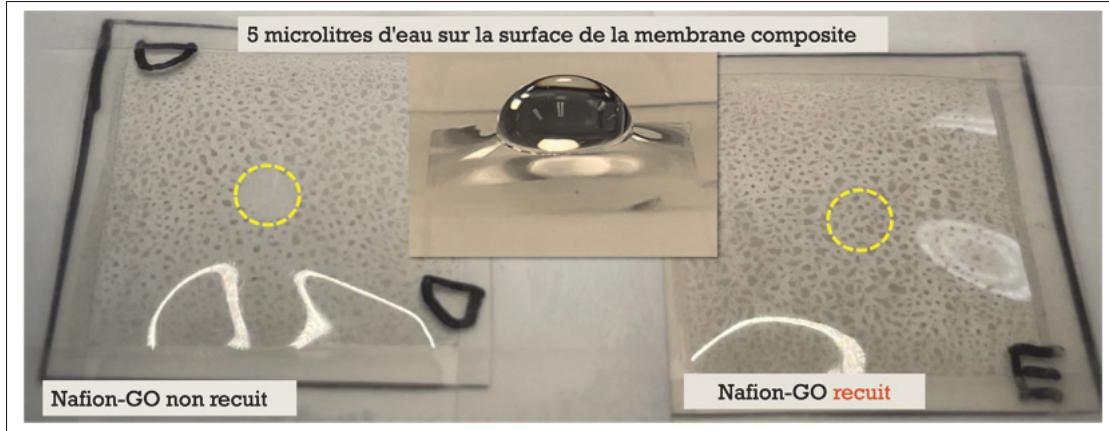


Figure 3.9 Photographie des membranes composites non recuites (à gauche) et recuites (à droite) après le test d'angle de contact. La permanence de la couche de GO est visible sur l'échantillon recuit

ces défauts et, par conséquent, d'une amélioration des propriétés mécaniques des membranes composites, des essais de traction ont été réalisés. Cette question est abordée plus en profondeur à la lumière des données de caractérisation mécanique.

Un autre indice d'une adhésion efficace entre le polymère Nafion® et les îlots de GO déposés à sa surface est fourni par les valeurs du module de Young obtenues par nanoindentation. La Fig. 3.10 montre les valeurs du module de Young mesurées lors de l'indentation du témoin (sans GO) et de l'échantillon Nafion® sur lequel le GO a été déposé, à la fois au-dessus et en dehors de l'îlot de GO. Les mesures indiquent que non seulement la valeur mesurée au-dessus de l'îlot de GO est supérieure à celle du témoin (298,22 MPa, Fig. 3.10a), mais que le Nafion® à proximité de l'îlot de GO présente également une augmentation considérable du module de Young (442,13 MPa, Fig. 3.10b). L'adhésion de l'îlot de GO à la surface polymère influence ainsi les propriétés mécaniques des zones environnantes de l'échantillon.

Lors du dépôt de GO sur la membrane polymère, on s'attendait à la formation de liaisons hydrogène faibles entre les atomes d'hydrogène des groupes sulfoniques de Nafion® et les

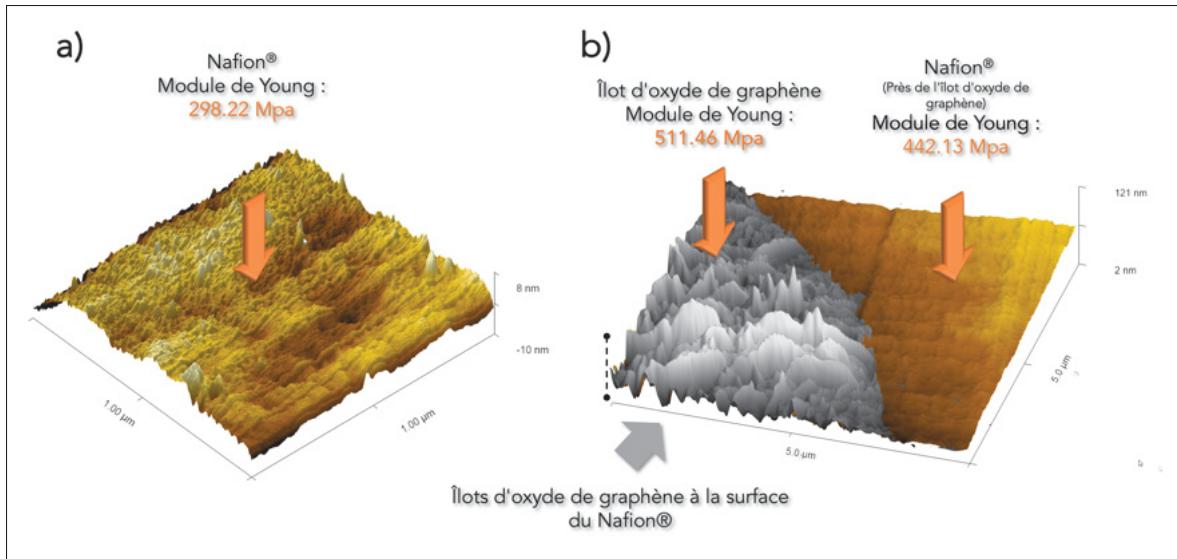


Figure 3.10 a) Valeurs de nanoindentation de l'échantillon témoin recuit (à gauche) b) Échantillon recuit avec GO imprimé sur sa surface

multiples groupes hydroxyles présents sur le GO. Cependant, il est important de noter qu'une augmentation de la température ne favorise généralement pas la formation de liaisons hydrogène ; en effet, si la température est trop élevée, celles-ci tendent à se rompre. Par conséquent, bien qu'un chauffage modéré puisse aider à l'intégration du GO sur la membrane Nafion® lors de la fabrication, il n'améliore pas directement la formation de liaisons hydrogène entre les deux matériaux. Cependant, dans certains cas spécifiques, une élévation modérée de la température, comme celles utilisées dans cette expérience (80°C à 110°C), peut renforcer l'interaction entre les matériaux en facilitant une meilleure intégration ou dispersion des composants pendant le processus de fabrication. Le chauffage modéré appliqué aux membranes composites a ainsi pu contribuer à obtenir un revêtement d'oxyde de graphène plus adhérent à la surface de la membrane Nafion®, comme le montrent les Figures 3.7b et 3.7c, ce qui pourrait conduire à une structure composite améliorée une fois que les deux matériaux refroidissent.

3.1.1.4 Hydrophilie des Membranes Composites

En raison de la perméabilité des protons à travers les molécules d'eau présentes dans la membrane, la teneur en eau, l'hydrophilie et le gonflement des membranes représentent des aspects critiques dans les systèmes PEMWE. Afin de comprendre comment l'incorporation du GO affecte l'hydrophilie du polymère, des mesures d'angle de contact ont été réalisées. La Figure 3.11 présente les valeurs mesurées pour les différents échantillons. Les résultats indiquent que l'angle de contact est systématiquement plus faible pour les échantillons présentant du GO à la surface comparativement aux échantillons témoins en Nafion®, et ce, quelle que soit la condition de recuit.

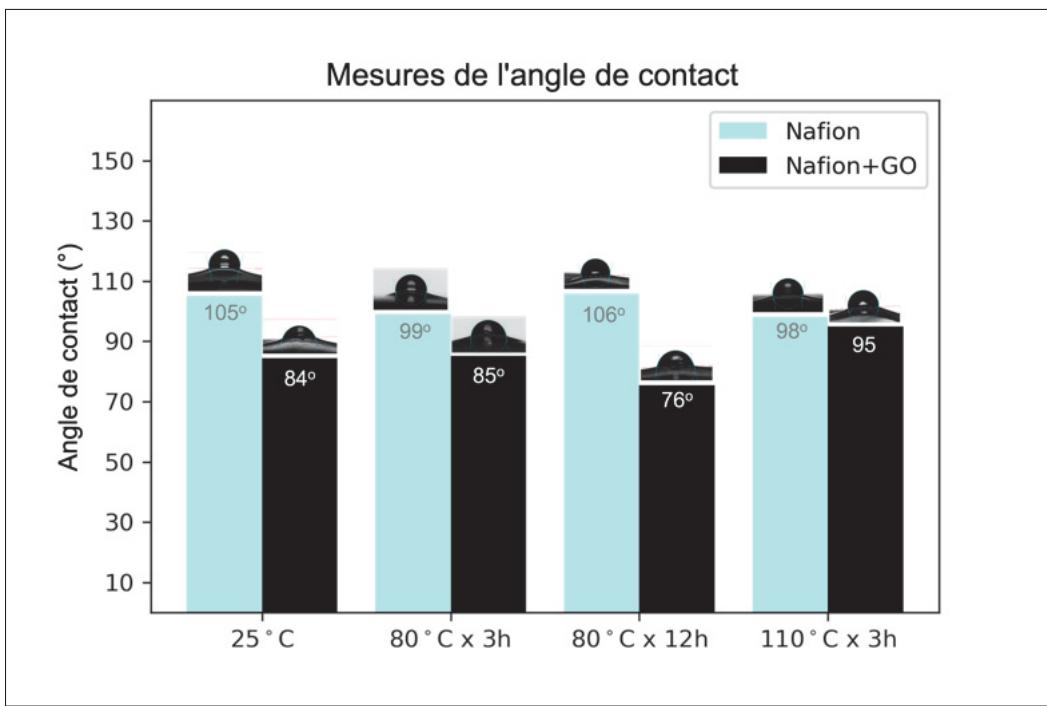


Figure 3.11 Mesures d'angle de contact sur des membranes Nafion® avec et sans GO pulvérisé par ultrasons sur leur surface

La présence de GO améliore significativement l'hydrophilie des substrats, transformant l'angle de contact d'une situation hydrophobe à hydrophile (Pumera (2013)). Ce phénomène peut

être attribué aux groupes fonctionnels contenant de l'oxygène à la surface du GO, incluant les groupes carboxyliques, hydroxyles, époxydes et carbonyles (Dreyer, Park, Bielawski & Ruoff (2009); Lerf, He, Forster & Klinowski (1998)). La Figure 3.12 compare les mesures d'angle de contact obtenues en utilisant les deux méthodes testées dans cette étude (encre Water-GO et encre Nafion®-GO). Les membranes composites sans le polymère liquide Nafion® présentent des angles plus hydrophiles en raison de la présence directe du GO à la surface de la membrane. Une discussion approfondie des résultats de la méthode 2 sera présentée ultérieurement dans cette thèse.

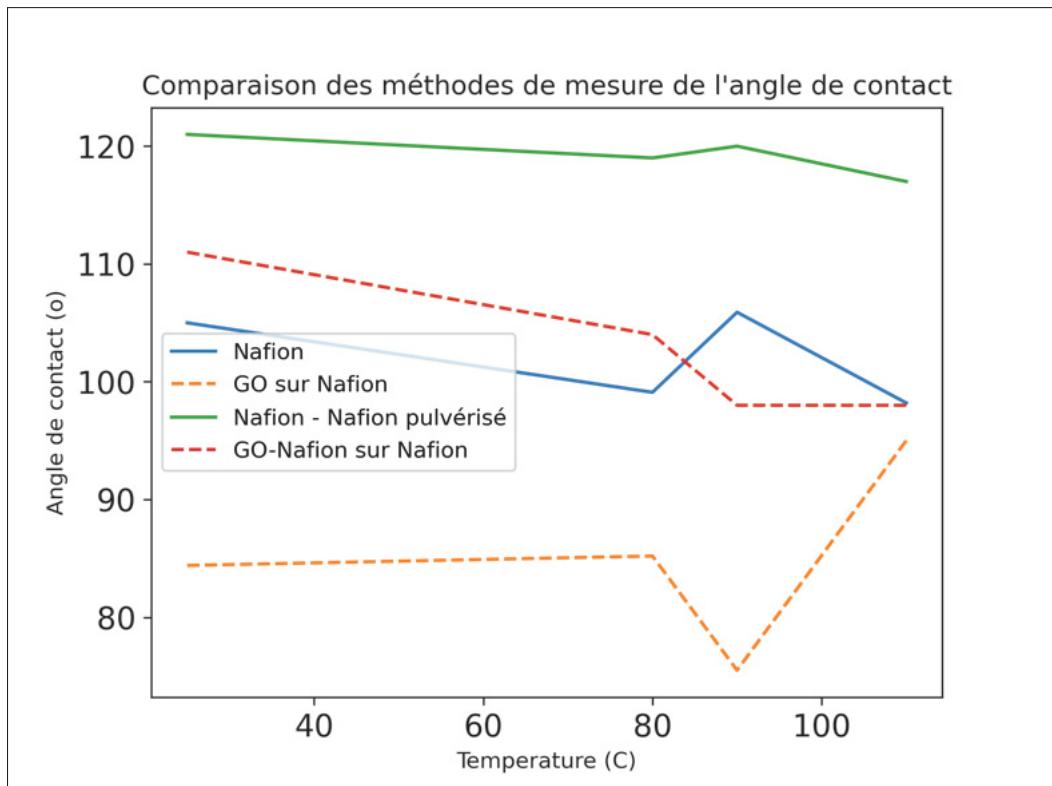


Figure 3.12 Comparaison des mesures d'angle de contact obtenues avec les deux méthodes

L'amélioration de l'hydrophilie de la membrane est souhaitable car la conductivité d'une membrane sèche est inférieure de plusieurs ordres de grandeur à celle d'une membrane entièrement saturée. La conductivité protonique augmente de manière exponentielle avec

l'activité de l'eau dans la membrane (Satterfield *et al.* (2006)) et ne peut atteindre les valeurs souhaitées que lorsque la membrane est correctement hydratée (Kundu, Simon, Fowler & Grot (2005)). Par conséquent, l'incorporation de GO pour améliorer l'hydrophilie des membranes facilitera l'infiltration de l'eau dans le polymère.

Pour isoler l'influence de l'oxyde de graphène sur l'hydrophilie des membranes, indépendamment de l'hydrophilie intrinsèque du polymère Nafion[®], du GO a été pulvérisé par ultrasons sur un substrat de polyéthylène téréphthalate (PET). La Figure 3.13 présente une comparaison entre un substrat PET avec et sans GO pulvérisé par ultrasons sur sa surface. La présence de GO diminue significativement l'angle de contact, passant de 79° à 42°, ce qui indique une hydrophilie accrue. Cette augmentation de l'hydrophilie est attribuable aux nombreux groupes fonctionnels contenant de l'oxygène présents sur la surface du GO, tels que les groupes hydroxyles, carboxyles et époxydes. Ces groupes fonctionnels, répartis sur la surface et les bords du GO, présentent une forte affinité pour les molécules d'eau, permettant ainsi au GO d'absorber facilement l'eau et d'interagir avec celle-ci via des liaisons hydrogène. Cette caractéristique confère au GO une hydrophilie remarquable, lui permettant non seulement de se disperser efficacement dans des solutions aqueuses, mais aussi d'interagir favorablement avec d'autres substances polaires. En revanche, le substrat PET non traité présente un angle de contact plus élevé, reflétant une hydrophilie relativement inférieure par rapport à l'échantillon recouvert de GO.

3.1.2 Caractérisation Mécanique

Dans cette section, la caractérisation mécanique des membranes composites GO-Nafion[®] est abordée. L'incorporation de GO dans les membranes visait principalement à renforcer leur résistance mécanique, ce qui en fait un aspect crucial de cette thèse doctorale. Les techniques telles que les essais de traction, la nanoindentation, la cartographie nanomécanique, ainsi que le gonflement de la membrane, entre autres, sont discutées en détail.

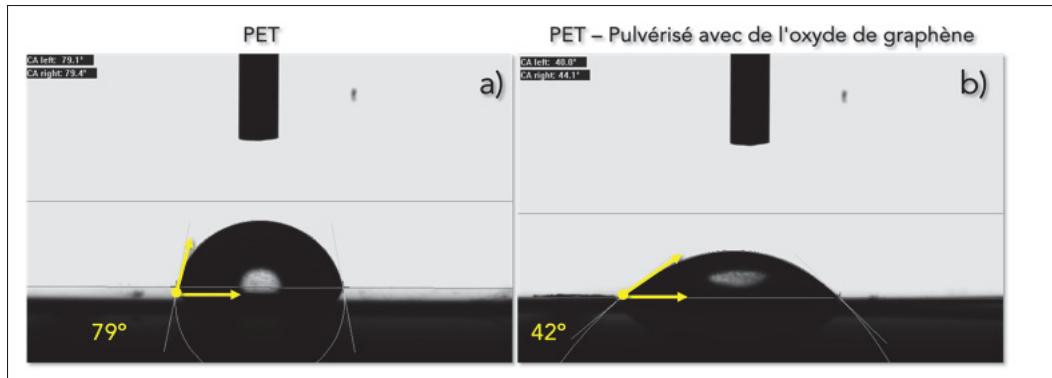


Figure 3.13 Mesures d’angle de contact sur un substrat PET sans (a) et avec (b) du GO pulvérisé par ultrasons sur sa surface

3.1.2.1 Essais de Traction

Afin d’étudier l’influence du GO déposé sur les propriétés mécaniques des membranes PFSA, des essais uniaxiaux de traction jusqu’à rupture ont été réalisés. Des équipements industriels et des échantillons de grandes dimensions ont été privilégiés par rapport aux petits dispositifs de test de traction de laboratoire afin de reproduire au mieux les propriétés mécaniques des échantillons réels (Figure 3.14). L’utilisation d’un équipement à l’échelle industrielle permet de simuler plus précisément les contraintes et déformations auxquelles les membranes sont soumises dans des applications pratiques, garantissant ainsi que les résultats des tests reflètent de manière plus représentative les performances réelles. De plus, des échantillons de plus grande taille réduisent l’impact des éventuelles défauts, qui pourraient être plus marqués dans de petites échantillons, fournissant ainsi une évaluation plus fiable du comportement mécanique de la membrane.

Les courbes de contrainte-déformation réelles des membranes composites GO-Nafion[®], accompagnées d’une comparaison avec les échantillons témoins de Nafion[®] soumis à différentes conditions de recuit, sont présentées dans la Figure 3.15. Les résultats mécaniques issus de ces courbes sont résumés dans la Table 3.3. Les résultats indiquent que, dans tous les cas, l’ajout de GO aux

membranes Nafion® augmente le pourcentage d'allongement, rendant les membranes imprimées au GO plus ductiles lors de la déformation unidirectionnelle par rapport à leurs échantillons témoins sans GO.



Figure 3.14 Essai de traction sur un échantillon témoin représentatif (à gauche) et sur un échantillon de Nafion® contenant du GO

Une diminution remarquable des propriétés mécaniques des membranes sans GO a été observée avec l'augmentation du temps et de la température de recuit (Fig. 3.15c et 3.15d). Alors que les membranes témoins en Nafion® se fracturent à des allongements de 95% et 98%, leurs homologues avec du GO à la surface atteignent des allongements de 248% et 191% respectivement, montrant que la présence de GO contribue à stabiliser mécaniquement les membranes sous traction, en particulier lorsqu'elles sont recuites plus longtemps et à des températures plus élevées. De plus, la réponse ductile des membranes composites au GO lors de la déformation plastique implique une résistance supérieure comparativement au Nafion® nu.

De plus, puisque l'absorption d'humidité entraîne une baisse spectaculaire de la résistance des membranes PFSA en raison de la plastification de l'ionomère (Vielstich, Lamm & Gasteiger (2003)), un échantillon de Nafion® vierge, qui n'a subi ni traitement thermique ni contact avec

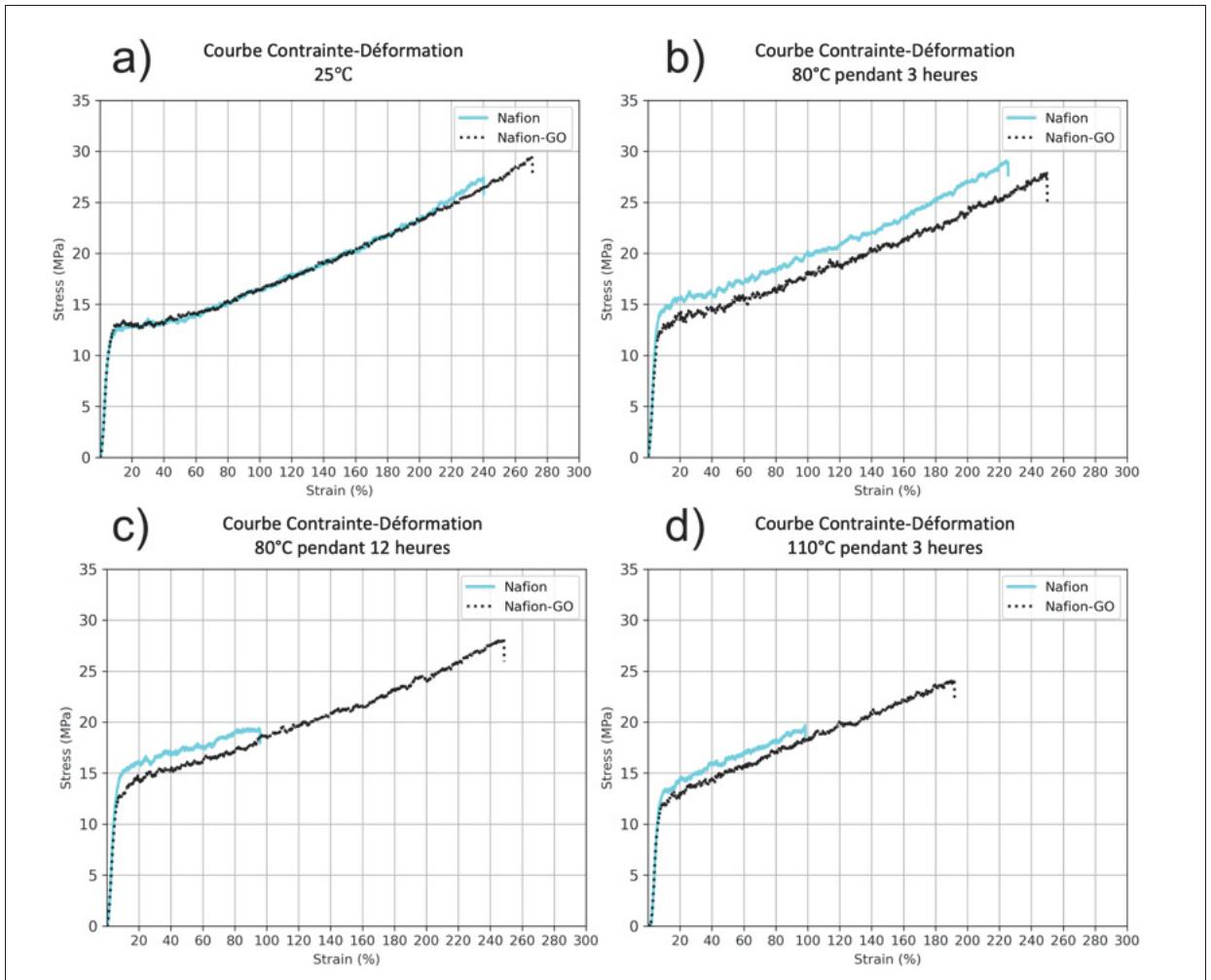


Figure 3.15 Courbes contrainte-déformation des membranes composites GO comparées aux membranes Nafion® soumises à différents traitements thermiques : (a) à 25°C et sans traitement thermique, (b) traitées à 80°C pendant 3 heures, (c) traitées à 80°C pendant 12 heures, et (d) traitées à 110°C pendant 3 heures

l'encre d'eau, a également été testé. La Figure 3.16 compare le comportement mécanique de cet échantillon vierge (Nafion Sec) avec celui des échantillons ayant été en contact avec de l'eau lors du processus d'impression, à savoir l'échantillon témoin (Nafion Humide) et la membrane sur laquelle du GO a été pulvérisé par ultrasons en utilisant l'eau comme solvant (Nafion Humide + GO).

Tableau 3.1 Propriétés mécaniques macroscopiques des membranes composites par rapport aux échantillons témoins en Nafion® sous différentes conditions de traitement thermique (encre GO-Eau)

Traitement Thermique	Résistance à la Rupture (MPa)		Allongement (%)	
	Nafion	GO-Nafion	Nafion	GO-Nafion
Non traité	27.46	29.42	240.27	270.87
80°C x 3h	28.96	27.88	225.46	250.03
80°C x 12h	19.42	28.15	95.85	248.70
110°C x 3h	19.70	24.07	98.47	191.95

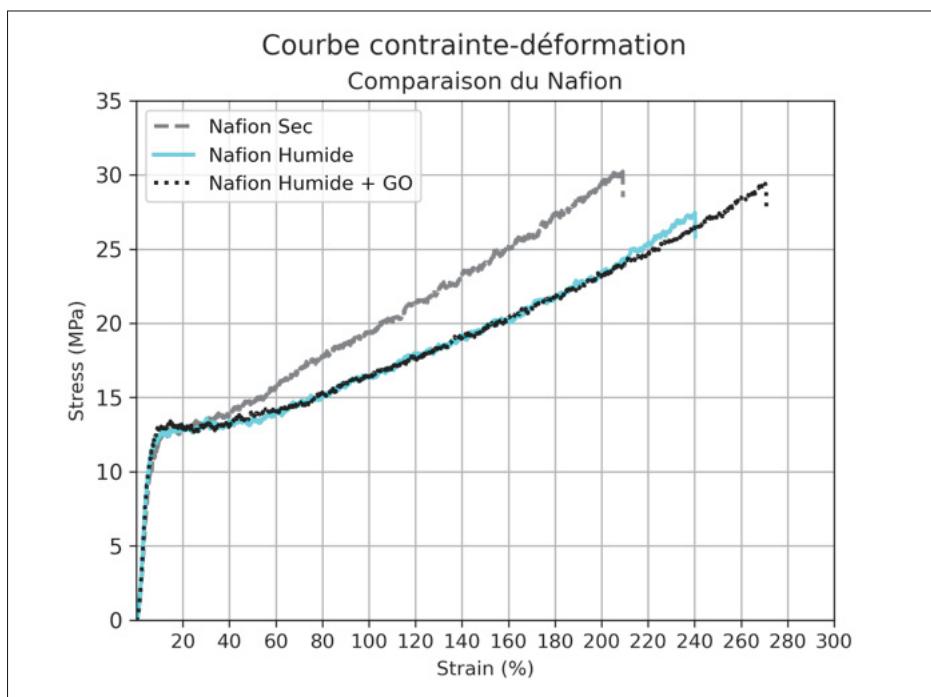


Figure 3.16 Comparaison entre les échantillons en Nafion® : membrane vierge (Nafion Sec), échantillon témoin en contact avec de l'eau pulvérisée par ultrasons (Nafion Humide), et membrane avec GO pulvérisé par ultrasons sur sa surface (Nafion Humide + GO)

Dans ce graphique comparatif, une courbe plus raide est observée pour le Nafion® vierge, indiquant qu'il se déforme à un rythme plus lent que les échantillons ayant été en contact avec l'eau, ce qui s'explique par l'effet de l'eau en tant que plastifiant pour le Nafion®.

(Bauer, Denneler & Willert-Porada (2005)). Cependant, l'échantillon contenant du GO supporte non seulement le même niveau de déformation que l'échantillon témoin, mais dépasse son pourcentage d'allongement de plus de 30% et sa résistance à la rupture de 1,96 MPa. Une comparaison supplémentaire avec les échantillons secs montre également que, grâce à la présence de GO dans le polymère PFSA, celui-ci devient plus ductile sans que sa résistance ne soit dramatiquement diminuée (-0,86 MPa par rapport à l'échantillon sec). Cette constatation représente une caractéristique mécanique intéressante dans les environnements humidifiés, tels que ceux rencontrés dans les piles à combustible et les électrolyseurs.

Les résultats des essais de traction montrent qu'une partie de la charge est transférée du polymère vers l'oxyde de graphène, permettant ainsi à la membrane composite de supporter des niveaux de déformation plus élevés et de résister à des charges plus importantes avant de se rompre. Yadav et al. (Yadav *et al.* (2018)) ainsi que Farooqui et al. (Farooqui, Ahmad & Hamid (2018)) ont expliqué que le GO a la capacité d'améliorer à la fois les chaînes latérales et la chaîne principale du Nafion[®], ce qui se traduit par une amélioration des propriétés mécaniques et thermiques. Ce comportement n'est pas inattendu puisque des améliorations drastiques des propriétés mécaniques ont déjà été observées après l'ajout de GO, en raison notamment des interactions par liaisons hydrogène entre les nanoplaquettes de GO et la matrice de Nafion[®] (Lee *et al.* (2014); Yu *et al.* (2016)).

Une interaction par liaison hydrogène entre les particules de GO et le Nafion[®] due aux groupes OH attachés aux deux entités explique cette amélioration mécanique (Farooqui *et al.* (2018)). Un schéma des structures chimiques du Nafion[®] et de l'oxyde de graphène, indiquant les multiples emplacements où les groupes hydroxyles pourraient interagir et former des liaisons hydrogène entre les deux matériaux, est présenté à la Figure 3.17. On y montre l'emplacement des groupes hydroxyles contenus dans les groupes sulfoniques hautement hydrophiles du Nafion[®] ainsi que

les mêmes groupes hydroxyles homogènement dispersés sur les différentes couches de l'oxyde de graphène.

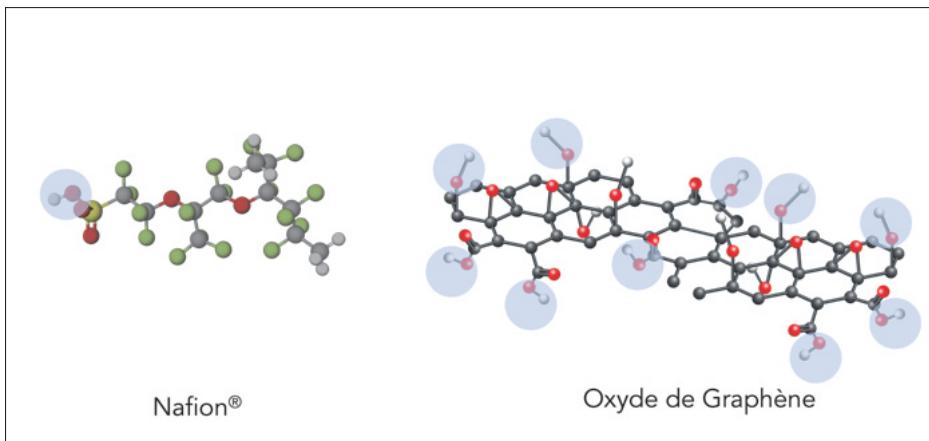


Figure 3.17 Schéma indiquant l'emplacement des groupes hydroxyles sur le Nafion® (à gauche) et sur le GO (à droite)

L'introduction d'un matériau étranger tel que l'oxyde de graphène en tant que chargeur dans la matrice polymère de la membrane à échange de protons présente le risque de créer une barrière potentielle à la conduction protonique, en perturbant la continuité des canaux de conduction protonique présents dans le Nafion®. Cependant, il a été démontré que le GO est perméable aux protons en raison de sa structure chimique unique. La Figure 3.18 fournit une représentation schématique du mécanisme de conduction protonique entre le Nafion® et l'oxyde de graphène. Les nombreux groupes fonctionnels présents dans le GO créent un réseau de liaisons hydrogène qui facilite la conduction des protons d'hydrogène générés lors du processus d'électrolyse.

Les améliorations mécaniques observées lors des essais de traction peuvent être attribuées aux connexions montrées aux Figures 3.7b, 3.7c et 3.7d. Ces liaisons entre le GO et la membrane Nafion® pourraient aider à dévier les fissures sur la surface polymère, absorbant ainsi une partie de l'énergie et permettant à la membrane de supporter des forces de traction plus importantes avant la rupture. Le GO déposé à la surface est supposé avoir un effet « agrafant » sur la membrane. Un schéma illustrant cette hypothèse est présenté à la Figure 3.19.

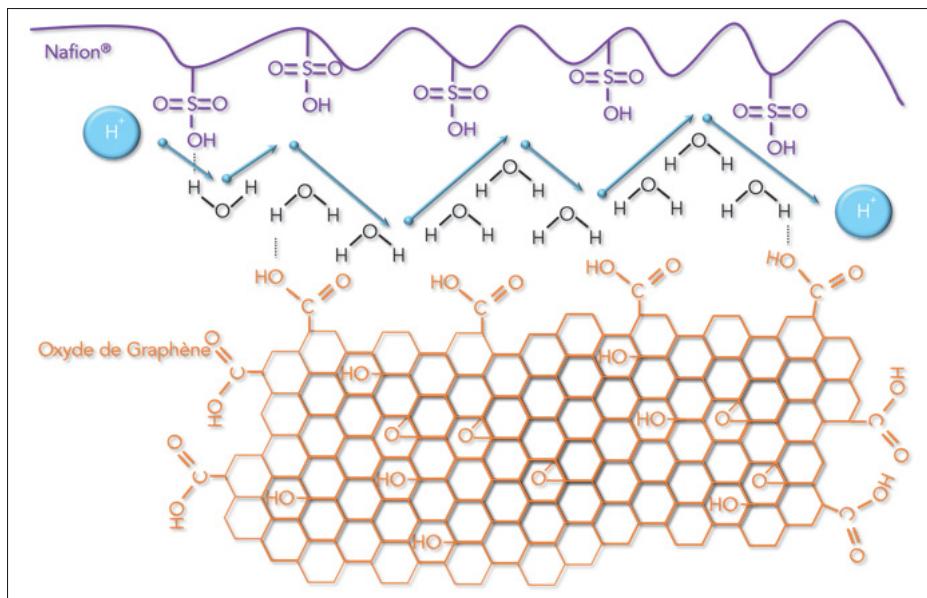


Figure 3.18 Schéma illustrant la conduction protonique entre l'oxyde de graphène et Nafion® via des réseaux de liaisons hydrogène

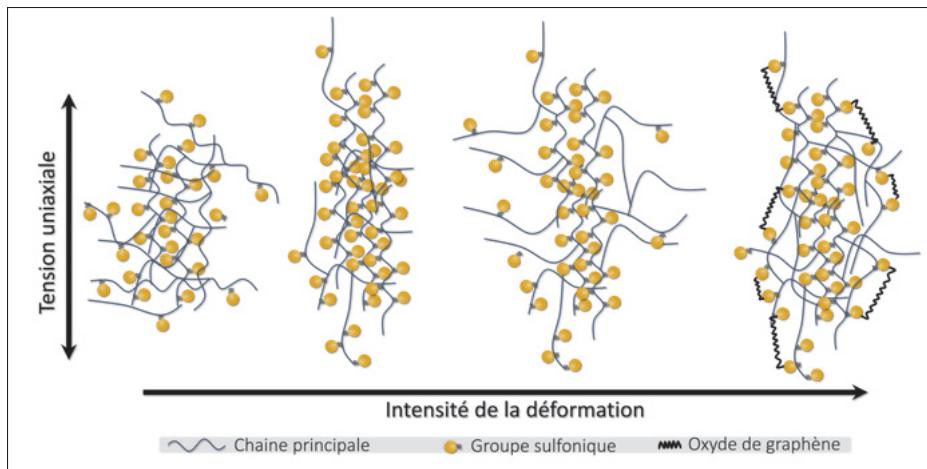


Figure 3.19 Modèle conceptuel de la déformation du Nafion® sous traction uniaxiale : a) à faible déformation ; b) à déformation modérée ; c) à déformation élevée avec rupture partielle des chaînes ; d) hypothèse de l'effet agrafant du GO

De plus, la meilleure performance mécanique des échantillons GO-Nafion® recuits pendant des périodes plus longues (80°C x 12h) et à des températures plus élevées (110°C x 3h), comme on

peut l'observer aux Figures 3.15c et 3.15d, constitue une indication supplémentaire que le GO confère une stabilité thermique accrue au polymère.

3.1.2.2 Cartographie nanomécanique de la surface

L'examen des propriétés mécaniques à l'échelle microscopique peut fournir des indications précieuses sur le comportement macroscopique de la membrane composite. Pour ce faire, nous avons utilisé la microscopie à force atomique (AFM) afin d'étudier les caractéristiques nanomécaniques quantitatives à proximité des îlots de GO et de la membrane Nafion®. La Table 3.2 résume les modules élastiques locaux mesurés à l'interface entre la membrane PFSA et les îlots de GO. La cartographie nanomécanique a révélé des modules élastiques remarquablement élevés, allant de 7 à 41 GPa à la surface des îlots de GO, ce qui est particulièrement notable sachant que les membranes Nafion® 115 présentent généralement un module élastique d'environ 249 MPa (DuPont (2002)). De plus, il a été observé que le module élastique du Nafion® augmentait à proximité des îlots de GO. Cette constatation est cohérente avec l'hypothèse selon laquelle les connexions illustrées aux Figures 3.7(b) et 3.7(c) exercent une influence mécanique sur les zones adjacentes de Nafion®.

Tableau 3.2 Valeurs de cartographie nanomécanique des échantillons témoins en Nafion® comparées aux membranes composites sous différents traitements thermiques.

Traitement Thermique	Module Élastique (GPa)		Module Élastique (GPa) Côté GO
	Nafion	Côté Nafion	
Non traité	0.260	0.300	33.690
80°C x 3h	0.089	0.942	41.072
80°C x 12h	0.161	0.357	7.040
110°C x 3h	0.022	0.249	12.230

Consistant avec le comportement observé lors des essais de traction, le module élastique diminue drastiquement avec l'augmentation du temps et de la température du traitement thermique, passant de 260 MPa à 25°C à 22 MPa à 110°C. Cette tendance est attendue, car le module élastique

ainsi que la contrainte limite proportionnelle de la membrane diminuent avec l'augmentation de l'humidité et de la température (Tang *et al.* (2006)). La Figure 3.20 présente les résultats du module de Young obtenus à partir de la cartographie nanomécanique de tous les échantillons testés. Les données révèlent une augmentation significative du module de Young sur les îlots de GO et dans les zones environnantes. Cette observation confirme que l'attachement des îlots de GO à la surface (voir Figures 3.7b et 3.7c) influence le comportement mécanique des régions adjacentes au GO.

Il est remarquable que, tandis que les échantillons sans oxyde de graphène présentent les modules élastiques les plus faibles—161 MPa pour l'échantillon recuit pendant 12 heures à 80°C et 22 MPa pour l'échantillon recuit pendant 3 heures à 110°C—leurs homologues contenant du GO conservent des valeurs de module élastique proches de celles de la membrane neuve (357 MPa et 249 MPa, respectivement). Ceci explique la meilleure performance mécanique observée lors des essais de traction en termes de pourcentage d'allongement et de résistance à la rupture.

Une autre observation pertinente est que, dans les échantillons témoins non recuits et les échantillons contenant du GO, les modules élastiques ne diffèrent pas significativement (0.260 contre 0.300 MPa, respectivement). Cela suggère que, même si le GO est présent à la surface de la membrane, sans traitement thermique il n'y a pas d'attachement effectif entre le GO et le polymère ; par conséquent, le module élastique du polymère à proximité de l'îlot de GO reste essentiellement le même que celui de l'échantillon témoin.

Une fois le recuit effectué, les attaches GO-Nafion se forment. Par exemple, en comparant les valeurs du module de Young pour des échantillons recuits à 80°C pendant 3 heures, l'échantillon témoin en Nafion présente un module de 0.089 MPa, alors que le Nafion à proximité du GO affiche un module anormalement plus élevé, de l'ordre de 0.942 MPa.

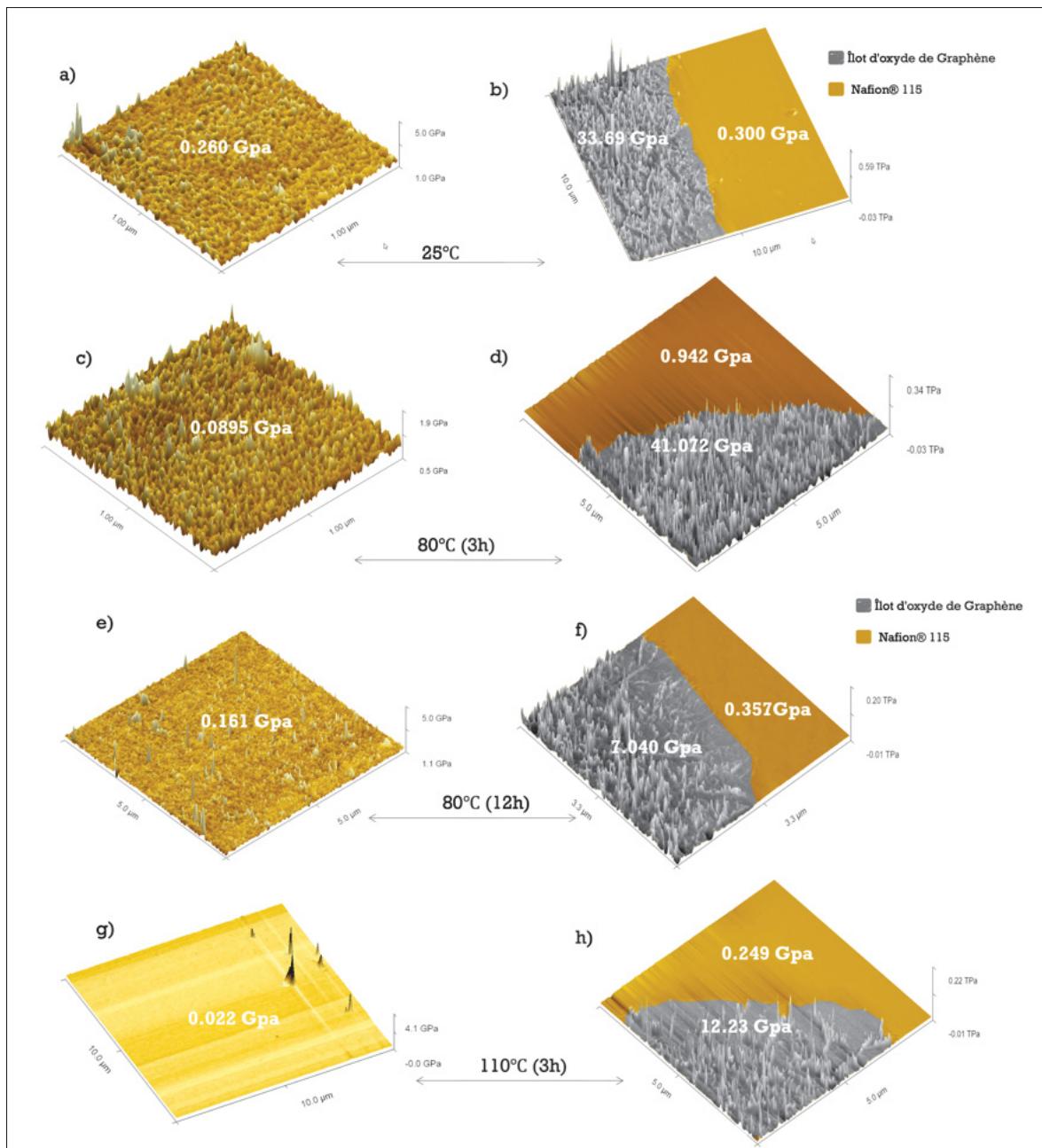


Figure 3.20 Cartographie nanomécanique AFM des échantillons témoins à différentes températures de recuit (a), (c), (e) et (g) et des membranes composites GO-Nafion® (b), (d), (f) et (h)

3.1.2.3 Essais de Nanoindentation

Lors de l’assemblage des piles à combustible PEM et des électrolyseurs, la membrane polymère est souvent maintenue entre deux collecteurs de courant qui, si leur serrage n’est pas homogène, présentent un risque de perforation (Millet, Ranjbari, de Guglielmo, Grigoriev & Auprêtre (2012)). Afin d’obtenir une vision de la réponse mécanique de la membrane composite à une perforation, des essais de nanoindentation ont été réalisés pour calculer le module élastique à des points précis.

Le module de Young réduit (E_r) a été obtenu grâce à l’équation bien connue (3.1), où E_s et ν_s sont respectivement le module de Young et le coefficient de Poisson de l’échantillon, et E_i et ν_i sont les mêmes paramètres pour l’indenteur. La valeur du coefficient de Poisson pour la membrane, qui n’est pas constant pour un matériau viscoélastique, a été fixé égale à 0,50, afin de rester dans l’intervalle rapporté pour les membranes échangeuses de protons (Li *et al.* (2009)).

$$E_r = \left(\frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right)^{-1} \quad (3.1)$$

La Figure 3.21 présente une série de 18 indentations réalisées sur un échantillon témoin représentatif sans GO. Le graphique illustre les différentes phases (Extension et Retrait) d’une indentation effectuée, en montrant la force appliquée ainsi que la distance parcourue par la pointe de l’indenteur. Les résultats de chaque indentation sont analysés et moyennés afin de déterminer les propriétés mécaniques de la zone analysée.

Dans cette expérience, la fonction d’aire d’un indenteur Berkovich parfait a été utilisée pour estimer l’aire de contact (A_c) (Eq. (3.2)). Un cantilever en nitride de silicium a été utilisé, et son module de Young a été obtenu à partir du travail du Khan et al. (Khan, Philip & Hess (2004)). La raideur de contact (S) a été déterminée selon la méthode standard d’Oliver–Pharr

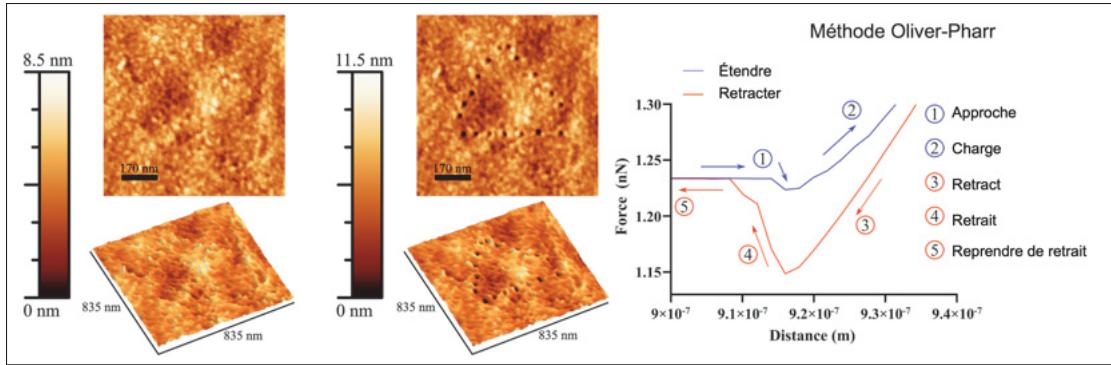


Figure 3.21 (Gauche) Dix-huit indentations réalisées sur un échantillon représentatif. (Droite) Le graphique illustre les différentes phases de l'indenteur, notamment l'extension et le retrait, ainsi que la force appliquée et la distance parcourue par la pointe

(Oliver & Pharr (1992)). Pour calculer la profondeur de contact (h_c) (Eq. (3.3)), les valeurs de h_{\max} et F_{\max} ont été obtenues à partir des courbes charge-déplacement de chaque indentation, où P_{\max} est la charge d'indentation maximale, h_{\max} le déplacement de l'indenteur à la charge maximale, et S la raideur initiale lors du retrait (Fig. 3.22).

$$A_c = 24.5 h_c^2 \quad (3.2)$$

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (3.3)$$

Où :

A_c (aire de contact) $\propto h_c^2$ pour des pointes de forme conique ou pyramidale

$$h_c \text{ (profondeur de contact)} = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \approx h_{\max} - 0.73 \frac{P_{\max}}{S}$$

$$\nu_s = \nu_{\text{Nafion}} = 0.5$$

$$\nu_i = \nu_{\text{pointe Si}_3\text{N}_4} = 0.20$$

$$E_i = E_{\text{Si}_3\text{N}_4 \text{ (amorphe)}} = 285 \text{ GPa}$$

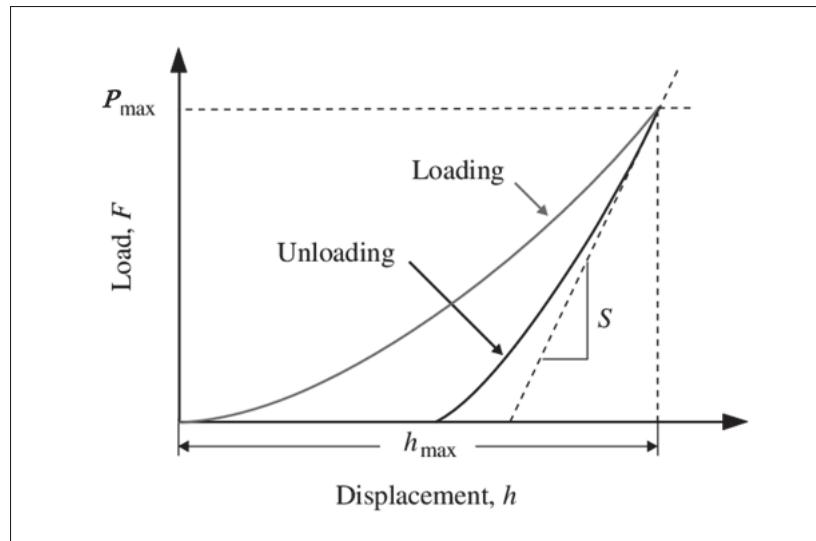


Figure 3.22 Représentation schématique des données de charge en fonction du déplacement de l'indenteur lors d'une expérience d'indentation
Tirée de Oliver et al., (1992, p. 1985)

Pour élucider les différences de propriétés mécaniques dans l'immédiate proximité des îlots de GO et directement sur les îlots de GO, cinq indentations locales supplémentaires ont été réalisées sur les membranes composites. La Figure 3.23 présente une image 3D représentative des indentations exécutées. Dans cette image, les indentations sont clairement visibles sur le côté Nafion® (à gauche) tandis qu'elles sont imperceptibles sur le côté GO (à droite) en raison de sa morphologie plissée et de son élasticité remarquable. Néanmoins, les valeurs obtenues sont cohérentes avec la cartographie nanomécanique, montrant des valeurs plus élevées sur le côté GO que sur le côté Nafion® (511,46 MPa et 430,75 MPa, respectivement).

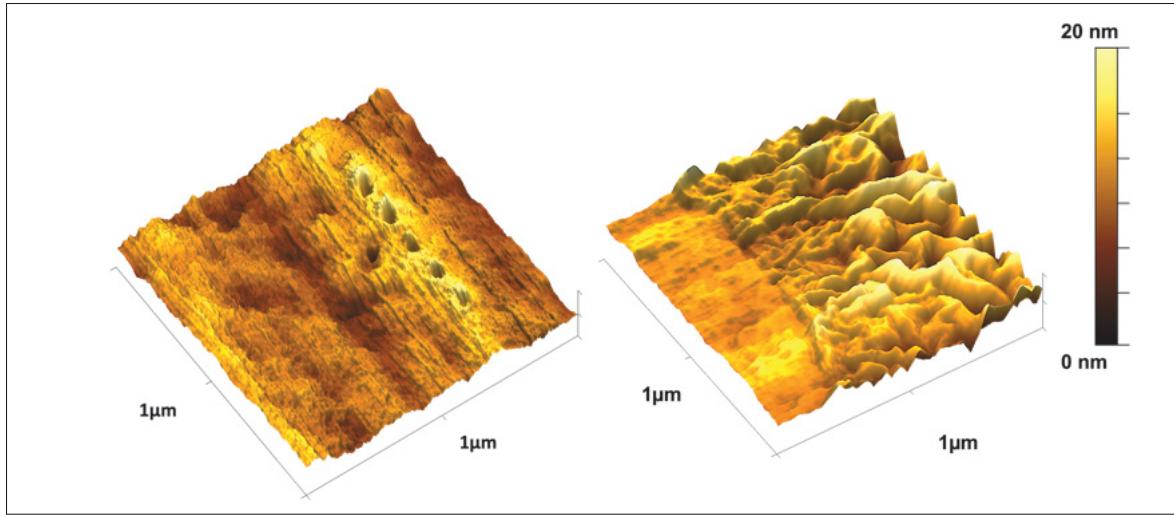


Figure 3.23 Image AFM des indentations réalisées à la surface des membranes PEM, sur le côté Nafion[®] (à gauche) et sur le GO (à droite)

Alors que les valeurs du module élastique obtenues par nanoindentation sur le côté Nafion[®] (0,430 GPa) se rapprochent de celles obtenues lors de la cartographie nanomécanique (0,300 GPa), les valeurs du module de Young pour le GO obtenues par nanoindentation (0,511 GPa) diffèrent drastiquement de celles obtenues par cartographie nanomécanique (33,69 GPa). Il convient cependant de noter qu'en raison de la moindre profondeur des indentations et de la résolution de données supérieure obtenue grâce à l'acquisition d'un nombre nettement plus élevé d'indentations sur une même zone, la cartographie nanomécanique s'avère être une technique plus précise pour la caractérisation des propriétés mécaniques des échantillons par rapport à la méthode de nanoindentation (Kong *et al.* (2021)).

De plus, la surface extrêmement élastique et plissée de l'oxyde de graphène rendait l'indentation très difficile. Comme on peut clairement l'observer sur la Figure 3.23 (à droite), les cinq indentations réalisées ne sont pas visibles sur la surface de l'îlot de GO. L'augmentation de la force pour obtenir des indentations plus profondes conduirait inévitablement à une pénétration dans le substrat Nafion[®], contaminant ainsi les mesures par les propriétés mécaniques de Nafion[®].

L'extrême élasticité du GO a probablement affecté les mesures de profondeur d'indentation. Pour des matériaux hautement élastiques tels que le GO, l'indenteur peut ne pas pénétrer suffisamment ou rebondir de manière significative, ce qui influence les mesures du module. À l'inverse, des indentations superficielles pourraient conduire à des valeurs inexactes si le matériau n'est pas suffisamment déformé, ce qui semble être le cas ici.

L'écart entre les valeurs du module de Young obtenues par nanoindentation et celles obtenues par cartographie nanomécanique peut être attribué aux effets combinés de la grande élasticité et de la rigidité du GO (rigide mais élastique : une forte résistance à la déformation n'est pas incompatible avec la capacité à retrouver sa forme initiale).

Lors de la nanoindentation, cette grande élasticité peut entraîner des temps de contact prolongés et des réponses d'indentation retardées, aboutissant à des mesures du module de Young plus lentes. De plus, l'indenteur pourrait avoir du mal à pénétrer la surface en raison de la grande rigidité du GO, menant ainsi à des mesures inexactes ou retardées. Par ailleurs, la morphologie plissée et rugueuse du GO, notamment lorsqu'il est déposé sur une membrane plane comme le Nafion® 115, peut provoquer un contact irrégulier entre l'indenteur et la surface du GO, ce qui peut entraîner des lectures d'indentation incohérentes ou prolongées.

Enfin, l'interaction entre l'indenteur et la surface du GO pourrait être influencée par des forces adhésives, particulièrement dans les zones où le GO est peut-être faiblement fixé à la membrane Nafion®. Ces interactions auraient pu affecter le processus d'indentation, conduisant à des lectures plus faibles et moins précises.

3.1.2.4 Gonflement de la Membrane

Dans l'électrolyse de l'eau par membrane à échange de protons, le gonflement de la membrane PFSA dû à l'absorption d'eau constitue une arme à double tranchant. D'une part, le gonflement indique que les molécules d'eau ont été incorporées dans la membrane, ce qui est essentiel

puisque les membranes Nafion® nécessitent une hydratation pour fonctionner efficacement. L'absorption d'eau facilite la formation de canaux hydratés qui améliorent le transport des protons, un facteur crucial pour l'efficacité du processus d'électrolyse. Les groupes acides sulfonique hautement polaires présents dans la membrane forment des clusters et des canaux en présence d'eau, attirant et transportant ainsi les molécules d'eau. Lorsque la membrane est hydratée, ces canaux hydrophiles remplis d'eau servent de voies de conduction pour les protons, facilitant leur déplacement tout en bloquant les gaz tels que l'hydrogène ou l'oxygène.

La Figure 3.24 présente un schéma comparant la connectivité de ces canaux hydrophiles dans une membrane sèche et une membrane hydratée. Les canaux gonflés et hydratés facilitent le transport des protons, comme l'indiquent les lignes rouges pointillées sur l'image. Une hydratation adéquate contribue également au maintien de l'intégrité structurelle de la membrane, en empêchant une dégradation mécanique excessive, telle que le dessèchement et la fissuration.

Inversement, un gonflement excessif a un coût. Il peut provoquer des contraintes mécaniques et une déformation, notamment lorsque la membrane est contrainte à l'intérieur de l'électrolyseur, ce qui est souvent le cas. Avec le temps, cela peut conduire à une défaillance mécanique ou à une délamination. De plus, le gonflement pourrait compromettre la stabilité dimensionnelle de la membrane, engendrant des problèmes avec l'assemblage membrane-électrode et affectant les performances de l'électrolyseur. Si le gonflement est trop prononcé, il pourrait également réduire l'étanchéité de la membrane, augmentant ainsi le passage de gaz et potentiellement réduisant l'efficacité globale et la sécurité du procédé.

Lors de la fabrication des membranes composites, l'objectif visé était une absorption d'eau et un gonflement modérés pour assurer le bon fonctionnement des membranes modifiées Nafion® dans le processus PEMWE. Le contrôle d'un gonflement excessif était important mais difficile à atteindre, compte tenu de la forte affinité de l'oxyde de graphène pour l'eau, car cela pourrait entraîner une dégradation mécanique et une baisse des performances.

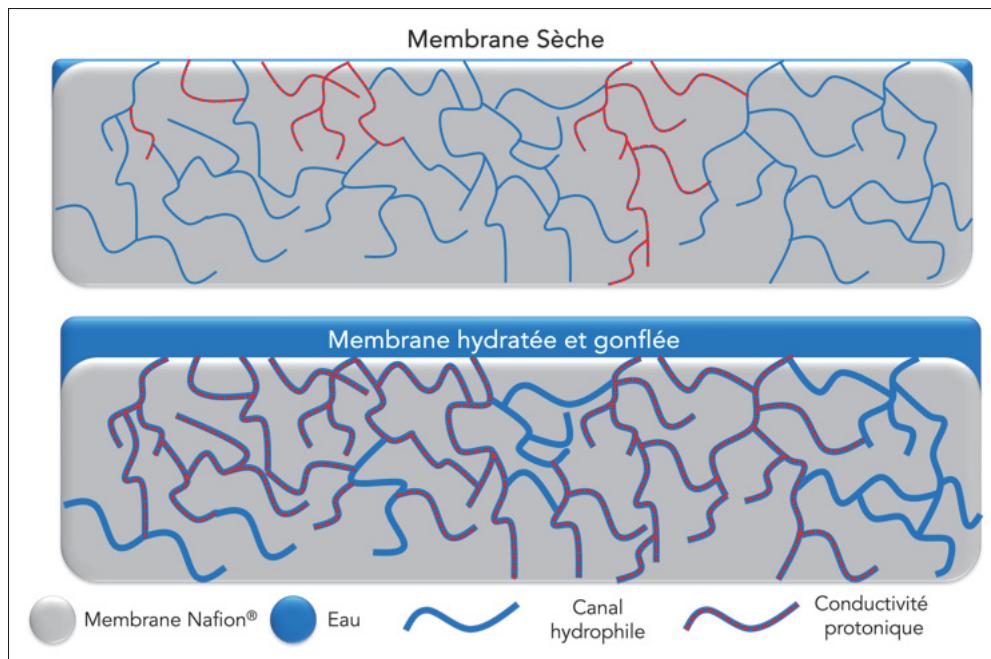


Figure 3.24 Schémas des canaux/nœuds hydrophiles dans la membrane Nafion®. Les canaux hydratés (en bas) sont plus larges et mieux connectés, tandis que les canaux déshydratés (en haut) sont plus fins, moins connectés et plus tortueux pour la conduction des protons

La Figure 3.25 montre le pourcentage de gonflement par absorption d'eau des échantillons témoins et composites. Il est à noter que, bien que toutes les membranes présentent un gonflement dans une plage de 8 à 11% et imitent le comportement de leurs homologues témoins, les membranes composites démontrent des niveaux de gonflement légèrement inférieurs. Comme discuté dans la partie sur les essais de traction du présent travail, le GO exerce un **effet agrafant** lorsqu'il est déposé sur la surface des membranes PFSA.

Comme illustré dans la Figure 3.19, lorsque le GO interagit avec les groupes sulfonique du polymère PFSA, les liaisons formées entre les deux matériaux via les interactions avec ses groupes hydroxyles pourraient effectivement limiter l'expansion mécanique du polymère dans une certaine mesure. Comme discuté dans cette section, cette interaction peut dévier certaines fissures à la surface de la membrane, améliorant ainsi la résistance mécanique du polymère.

Cette restriction pourrait également expliquer pourquoi le GO offre une résistance limitée à l’expansion des membranes gonflées sur lesquelles il a été déposé. Cependant, étant donné que le GO n’a été déposé que sur la surface des membranes et qu’il couvre en réalité seulement 33% de la surface, il est raisonnable de s’attendre à ce qu’une membrane totalement immergée dans l’eau puisse encore gonfler considérablement.

Il est important de noter que les mesures de gonflement dans la direction perpendiculaire ont été effectuées à l’aide d’un micromètre. Toutefois, en raison de la déformation de la membrane dans son état hydraté, une marge d’erreur considérable a été observée dans les résultats.

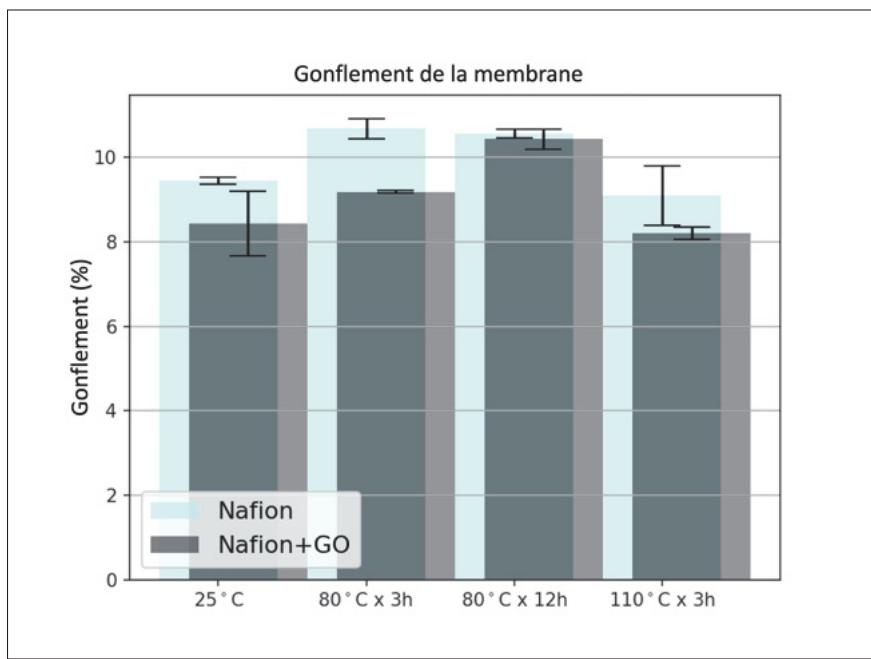


Figure 3.25 Pourcentage de gonflement par absorption d'eau de la membrane pour les échantillons témoins (Nafion[®]) comparé aux échantillons composites (Nafion[®] + GO)

3.1.3 Caractérisation Électrique

Bien qu'une augmentation indésirable de la conductivité électrique de la membrane composite ne soit pas attendue – puisque le GO est généralement décrit comme un isolant électrique en raison

de la perturbation de ses réseaux de liaisons sp² (Yin *et al.* (2018)) – il était néanmoins nécessaire de vérifier que ni le traitement thermique ni le procédé de fabrication par ultrasons n'aient fonctionnalisé le GO de manière à le transformer en un matériau plus conducteur, similaire au graphène. Pour ce faire, la résistivité surfacique des membranes composites a été testée à l'aide d'une mesure à quatre pointes. Lors de ces tests, les sondes étaient en contact direct avec la membrane et trois points différents étaient évalués pour vérifier l'isolation électrique sur la face où le GO a été imprimé.

3.1.3.1 Conductivité Électrique

La conductivité électrique (σ) et la résistivité surfacique (R_s) des membranes ont été déterminées à partir des courbes tension-courant (V-I) présentées à la Fig. 3.26. La résistivité surfacique a été calculée en utilisant la région linéaire de la courbe V-I selon la relation suivante :

$$R_s = \frac{V}{I} \cdot k, \quad (3.4)$$

où V et I représentent respectivement la tension et le courant mesurés, et k est le facteur de correction géométrique propre à la configuration à quatre pointes. La conductivité électrique σ a été dérivée de la résistivité surfacique selon :

$$\sigma = \frac{1}{R_s} \cdot t, \quad (3.5)$$

où t est l'épaisseur de la membrane (0,0127 cm).

Les résultats indiquent que la membrane en Nafion® témoin présente une conductivité électrique de 1.57×10^{-2} S/cm, tandis que la membrane Nafion® modifiée avec GO affiche une conductivité

significativement plus faible de 2.00×10^{-4} S/cm. Les résistivités surfaciques correspondantes sont de $5.00 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour les deux cas, ce qui reflète le caractère isolant de l'oxyde de graphène.

Ces résultats confirment que le dépôt de GO à la surface du polymère n'entraîne pas d'augmentation de sa conductivité électrique. L'impact global reste minimal et ne devrait pas interférer avec les performances adéquates de la membrane.

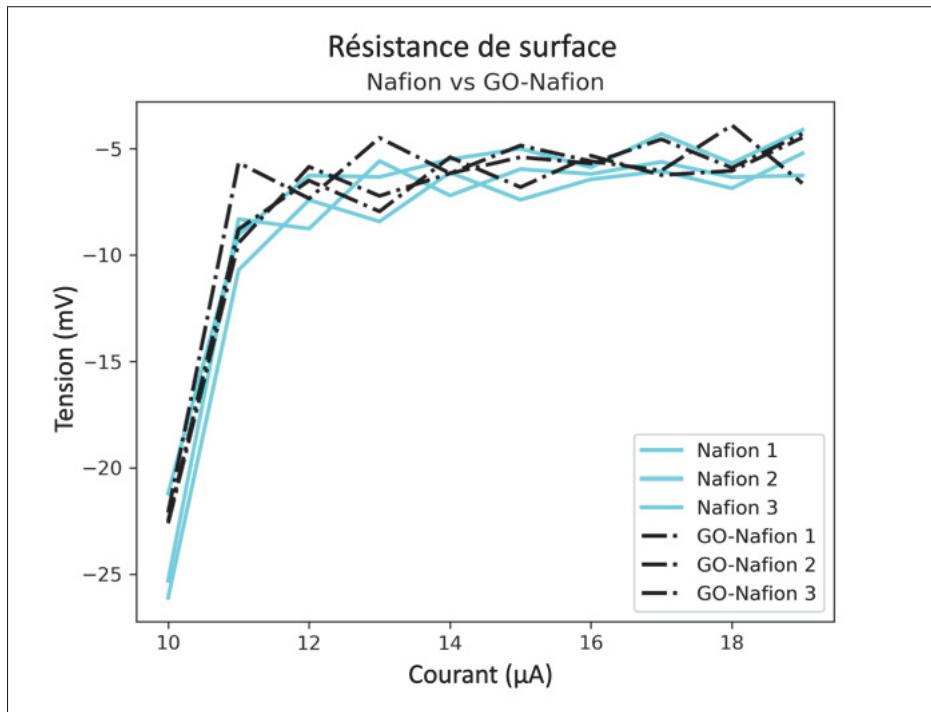


Figure 3.26 Résistance surfacique des échantillons recuits à $80^\circ\text{C} \times 3$ heures, montrant les échantillons en Nafion® (en cyan) et les échantillons composites GO-Nafion® (en pointillés noirs)

3.1.4 Caractérisation Électrochimique

Pour évaluer l'impact de la modification de la membrane Nafion® 115 par pulvérisation ultrasonique de l'encre de Graphène Oxide sur sa surface, des tests d'électrolyse en cellule unique in-situ ont été réalisés. L'étude vise à investiguer comment l'ajout de cette couche intermédiaire composite influence les performances électrochimiques de la membrane.

3.1.4.1 Performance Électrochimique

Dans les sections précédentes de ce travail, il a été démontré que l'incorporation d'oxyde de graphène à la surface de la membrane Nafion® 115 améliore de manière remarquable ses propriétés mécaniques, répondant ainsi à l'un des objectifs principaux de la présente recherche. De plus, la modification par GO a permis d'améliorer l'hydrophilie de la membrane et de réduire légèrement son comportement de gonflement. Toutefois, afin d'évaluer si cette modification de surface — qui modifie la rugosité moyenne en raison du dépôt de GO — pourrait affecter négativement les performances électrochimiques de la membrane, des tests en cellule unique simulant des conditions réelles d'électrolyse ont été réalisés, permettant ainsi de générer des courbes de polarisation. Ces courbes fournissent des informations sur les performances, l'efficacité et les caractéristiques opérationnelles de la membrane à échange de protons modifiée par GO lorsqu'elle est testée dans des conditions réelles du PEMWE.

La Figure 3.27 présente les schémas des dimensions des membranes composites, produites avec des dimensions de 80 x 80 mm et laissant une surface active de 520 mm² sur laquelle le GO a été imprimé. La Figure 3.28 présente la courbe de polarisation de la membrane Nafion® 115 modifiée par GO, en comparaison avec celle de la membrane Nafion® 115 non modifiée. La membrane modifiée par GO a exhibé une densité de courant significativement plus faible à 2,0 V (1011.59 mA/cm²) comparativement à la membrane non modifiée (1748.56 mA/cm²). Cette réduction met en évidence un compromis introduit par la modification par GO, où l'amélioration des propriétés mécaniques se fait au détriment des performances électrochimiques.

La tension de cellule accrue nécessaire pour atteindre une densité de courant donnée suggère que la couche de GO, couvrant environ 34% de la surface de la membrane, pourrait partiellement entraver le transport des protons. Cet effet proviendrait probablement de modifications structurelles ou électrochimiques introduites lors du procédé de pulvérisation ultrasonique. La couche de GO

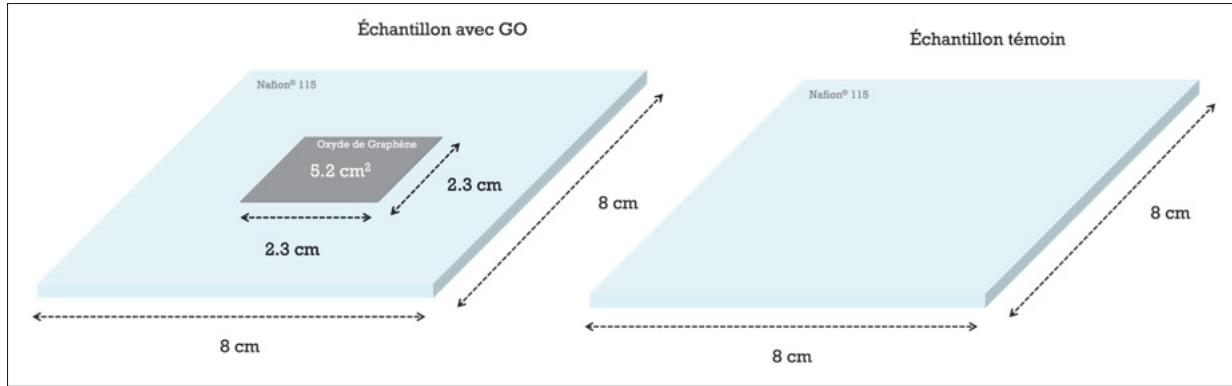


Figure 3.27 Schémas des dimensions des membranes fabriquées pour la caractérisation électrochimique : (gauche) Membrane composite Nafion® - GO, (droite) Échantillon témoin

pourrait créer des zones barrières qui augmentent la résistance de la membrane, entraînant ainsi des exigences énergétiques plus élevées pour maintenir la réaction.

Malgré les avantages structurels du GO — attestés par l'amélioration de la durabilité des membranes lors des essais de traction —, le procédé de dépôt semble introduire une couverture de surface hétérogène, certaines zones entravant la mobilité protonique.

Dans cette étude, la charge de GO de $0,125 \text{ mg/cm}^2$ a pu contribuer à la réduction observée des performances électrochimiques. Des stratégies d'optimisation pourraient inclure la diminution de la charge en GO, l'obtention d'une dispersion plus uniforme, ou la modification du procédé de dépôt afin de contrôler l'épaisseur et l'homogénéité de la couche de GO. De plus, l'utilisation de solvants alternatifs ou l'ajustement de l'exposition ultrasonique pourraient favoriser une exfoliation plus fine des feuillets de GO, améliorant potentiellement le transport ionique tout en conservant les bénéfices mécaniques.

Par ailleurs, dans la méthode actuelle, le GO a été déposé sur les deux faces de la membrane, ce qui pourrait exacerber la résistance observée. Étant donné que le côté anode subit généralement des conditions plus sévères en raison de surpotentiels plus élevés, un test ultérieur (décris dans

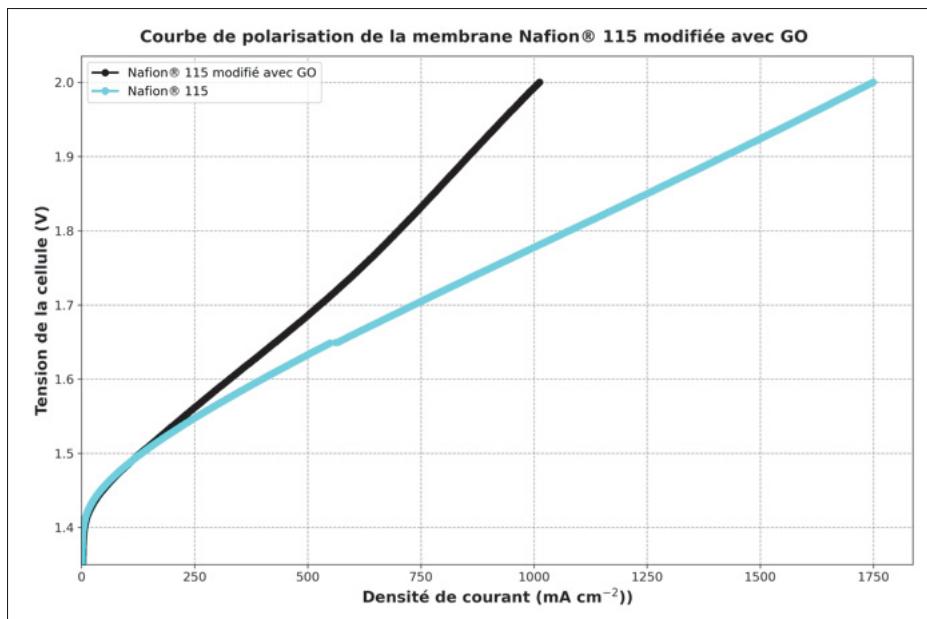


Figure 3.28 Courbes de polarisation de la membrane Nafion® 115 modifiée par GO, comparées aux membranes Nafion 115 vierges

les sections suivantes) se concentrera sur le dépôt de GO exclusivement sur l'une des électrodes. Cette approche pourrait permettre de conserver les améliorations mécaniques induites par le GO tout en réduisant l'interférence avec la conductivité protonique.

En résumé, bien que la modification par GO renforce l'intégrité structurelle de la membrane Nafion® 115, les résultats actuels soulignent la nécessité d'une optimisation supplémentaire pour équilibrer la durabilité mécanique et des performances électrochimiques adéquates.

3.1.4.2 Caractérisation de la Durabilité

Pour évaluer la performance électrochimique à long terme de la membrane composite, des études de durabilité ont été réalisées. Des courbes de polarisation ont été mesurées à trois moments distincts : immédiatement (initial), après 5 heures, et après 15 heures de fonctionnement de la membrane. L'étude de durabilité menée sur la membrane Nafion® 115 modifiée par GO révèle

une relation complexe entre le procédé de modification et la stabilité électrochimique de la membrane au fil du temps.

Comme le montre la Fig. 3.29, la membrane modifiée par GO présente initialement une densité de courant de 700 mA/cm^2 à une tension de cellule appliquée de 1.800 V. Après 5 heures de fonctionnement continu, la densité de courant à la même tension appliquée augmente légèrement, correspondant à une baisse de la tension de cellule à 1.750 V. Ce comportement suggère une phase de stabilisation durant laquelle la couche de GO pourrait s'intégrer plus efficacement à la matrice de Nafion® dans les conditions de fonctionnement. Cependant, après 15 heures, la densité de courant diminue à nouveau et la tension de cellule s'élève à 1.928 V pour la même densité de courant.

Cette augmentation de la tension de cellule après une opération prolongée indique une dégradation des performances électrochimiques, vraisemblablement due à la délamination ou à la détérioration de la couche de GO. De tels changements pourraient introduire des voies de résistance supplémentaires, réduisant l'efficacité globale de la membrane. Ces observations soulignent la nécessité de poursuivre les investigations sur la stabilité à long terme des membranes composites modifiées par GO dans des conditions opérationnelles typiques de PEMWE.

À la lumière de ces résultats expérimentaux, une autre explication potentielle à la diminution des performances électrochimiques au fil du temps pourrait résider dans le fait que le GO est excessivement exposé à la surface de la membrane et n'y est pas véritablement incorporé. Par conséquent, la couche de GO pourrait être aisément détachée de la membrane dans de telles conditions. Afin de valider cela, une méthode alternative dans laquelle le GO est incorporé au sein du polymère Nafion® sera abordée dans le chapitre suivant de cette thèse.

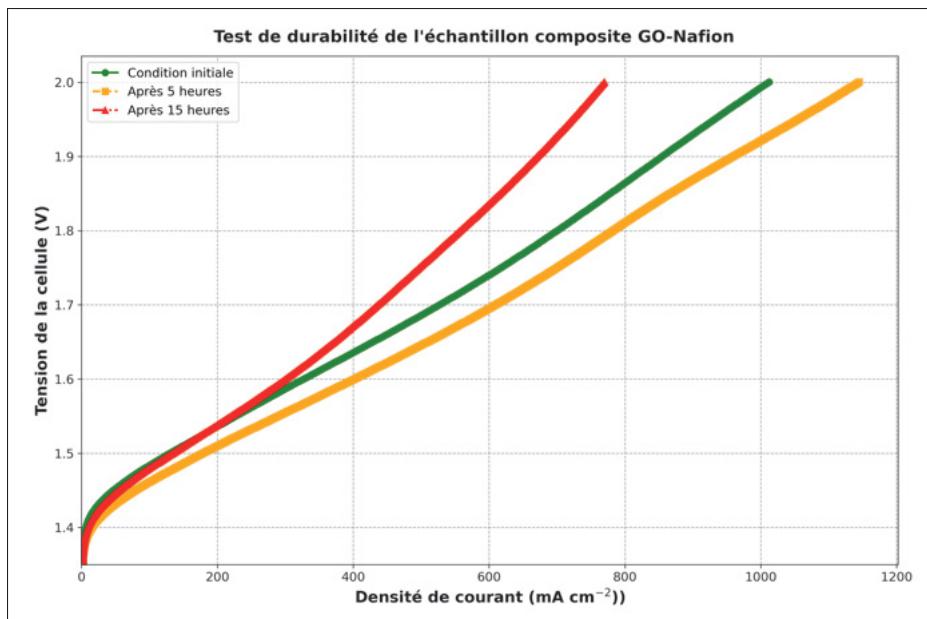


Figure 3.29 Courbes de polarisation de la membrane Nafion® 115 modifiée par GO au fil du temps, montrant les performances initiales et les changements après 5 et 15 heures de fonctionnement

3.1.4.3 Caractérisation de la Résistance

Pour mieux élucider le comportement électrochimique des membranes composites modifiées par GO, un test de durabilité a été réalisé sous un potentiel constant (CP) de 1 A cm^{-2} pendant 15 heures afin d'évaluer la capacité de la membrane à résister à un stress opérationnel prolongé. Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été enregistrées avant et après le test de durabilité, fournissant des diagrammes de Nyquist qui montrent les variations des composantes réelle et imaginaire de l'impédance, notées respectivement $\text{Re}(Z)$ et $-\text{Im}(Z)$.

Les diagrammes fournissent des indications sur la résistance au transfert de charge (R_{ct}) de la membrane ainsi que sur le profil de résistance global au fil du temps. Le diagramme de Nyquist de la Fig. 3.30 illustre la réponse en impédance électrochimique d'une membrane Nafion® 115 modifiée par pulvérisation ultrasonique d'encre de GO, dans laquelle l'eau a été utilisée comme

solvant. Les valeurs initiales de résistance sont représentées par la courbe étiquetée « Condition Initiale », tandis que la courbe « Après 15 Heures » représente la réponse en impédance après 15 heures de fonctionnement.

Le diagramme de Nyquist révèle que la résistance initiale (déterminée à partir de l'intersection de la courbe avec l'axe de l'impédance réelle) est significativement plus faible que la résistance observée après 15 heures. Cette augmentation de la composante réelle de l'impédance suggère une hausse de la résistance ohmique, vraisemblablement attribuée à l'absorption progressive d'eau par la membrane Nafion[®], ce qui affecte la conductivité ionique au fil du temps.

La forme semi-circulaire observée sur les deux courbes est indicative de la résistance au transfert de charge et de la capacité interfaciale entre la membrane Nafion[®] modifiée par GO et l'électrolyte. Le rayon du semi-cercle, qui est corrélé à la résistance au transfert de charge, augmente également après 15 heures, suggérant que les propriétés interfaciales ont pu être modifiées par une exposition prolongée.

Dans l'ensemble, le diagramme de Nyquist démontre l'effet de la modification par encre de GO sur les propriétés électrochimiques de la membrane, avec des preuves claires d'une augmentation à la fois de la résistance ohmique et de la résistance au transfert de charge au fil du temps.

Dans la section suivante de cette thèse doctorale, une seconde méthode est explorée dans laquelle diverses encres sont formulées, remplaçant l'eau par un mélange d'alcool, d'eau et de polymère Nafion[®] liquide comme solvant pour l'oxyde de graphène. Cet ajustement vise à améliorer la dispersion et l'interaction du GO au sein de la matrice de la membrane. De plus, les paramètres de pulvérisation ultrasonique ont été finement ajustés pour obtenir une dispersion optimale des feuillets de GO, qui étaient désormais intégrés ou entourés par le Nafion[®] liquide. Cette approche devrait permettre d'améliorer encore les performances de la membrane Nafion[®] 115

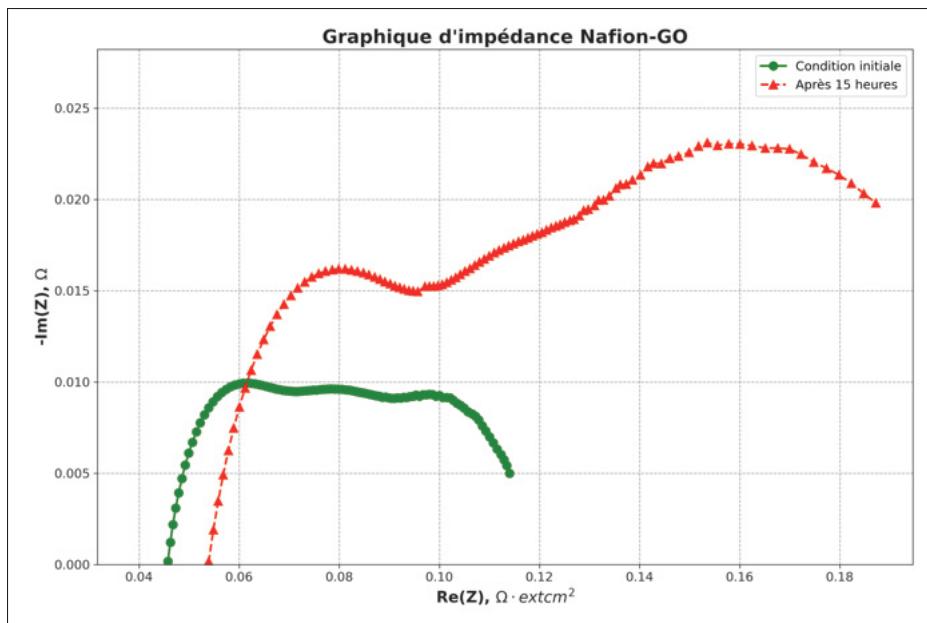


Figure 3.30 Diagramme de Nyquist montrant la réponse en impédance électrochimique d'une membrane composite Nafion[®] - GO

modifiée par GO et d'obtenir de meilleurs résultats électrochimiques que ceux obtenus avec la méthode 1.

3.2 Résultats de l'encre - Nafion[®] liquide + Oxyde de Graphène (Méthode 2)

Dans cette section, les résultats obtenus en utilisant une encre contenant de l'oxyde de graphène et du Nafion[®] liquide sont largement explorés. Cette formulation vise à intégrer efficacement les nanoplaquettes de GO au sein de la couche composite, plutôt que seulement à la surface de la membrane Nafion[®] 115. Ce procédé devrait permettre une meilleure dispersion du graphène oxyde dans la couche composite, influençant ainsi différemment les propriétés thermomécaniques de la membrane. Les résultats de l'utilisation de cette encre sont discutés ici.

3.2.1 Morphologie

La suite de cette thèse examine en détail les effets des propriétés de la membrane Nafion® lors de l'incorporation de GO en utilisant un polymère liquide comme solvant. Dans cette section, la discussion et la description portent sur la structure physique et les caractéristiques de surface des membranes, en mettant l'accent sur leurs aspects microscopiques et nanoscopiques. Ces observations fournissent des informations détaillées sur la forme, la taille, la distribution et l'organisation des composants qui constituent la membrane.

3.2.1.1 Rugosité et Topographie de la Surface

Dans les systèmes de piles à combustible PEM et d'électrolyse PEM, la réaction électrochimique se produit exclusivement aux jonctions de surface appelées limites triple phase (Tang, Wang, Jiang & Pan (2007); Mo *et al.* (2016)). Ces interactions de surface se produisent là où convergent l'électrolyte, le matériau réactif et les particules de catalyseur électriquement connectées. Par conséquent, maximiser la surface de l'interface entre l'électrolyte polymère et le catalyseur est crucial. En général, une augmentation de la rugosité de surface est corrélée à une augmentation de l'aire de surface en raison de l'accroissement des irrégularités et des reliefs, tels que les crêtes et les creux, ce qui contribue à une plus grande aire de surface globale par rapport à des surfaces plus lisses, comme celles présentées par les membranes Nafion® vierges (Al-Saygh *et al.* (2017)).

Cependant, comme inconvénient potentiel, l'application d'une couche supplémentaire sur la surface de la membrane Nafion® 115 augmente l'épaisseur de l'électrolyte. Cette augmentation est indésirable car elle allonge la distance que doivent parcourir les protons, réduisant ainsi l'efficacité globale de la cellule. Dans ce travail, des augmentations d'épaisseur allant de 8 à 20 micromètres ont été enregistrées. La Figure 3.31a montre une image en coupe transversale d'une des membranes composites les plus fines, avec une vue agrandie illustrée à la Figure 3.31b. Une

augmentation de 8 micromètres révèle un contact intime entre les couches. L'impact de cette augmentation d'épaisseur sera discuté dans la section de caractérisation électrochimique.

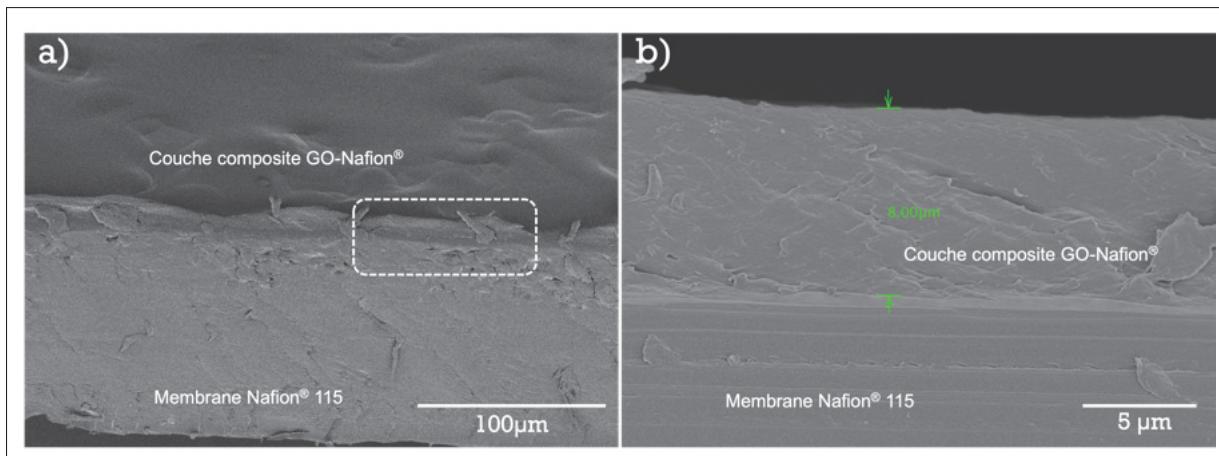


Figure 3.31 a) Vue en coupe transversale SEM montrant l'augmentation de l'épaisseur d'une membrane composite Nafion[®]-GO. b) Image agrandie de la membrane composite illustrée en (a)

L'augmentation de l'épaisseur nominale de la membrane, passant de 127 à un maximum de 147 microns, est généralement indésirable. Cependant, cette augmentation était nécessaire pour incorporer la couche de GO à la surface de la membrane polymère. Malgré cela, la nouvelle couche composite a l'effet positif de créer une texture supplémentaire et de contribuer à une plus grande surface globale. Cette amélioration peut offrir davantage de sites pour la formation de la limite triple phase, ce qui pourrait améliorer l'utilisation du catalyseur. Une augmentation de la rugosité de surface sur les membranes Nafion[®] a été associée à une amélioration de l'adhésion du catalyseur et à une réduction de la quantité de matériau utilisé, menant ainsi à une réduction des coûts dans les ensembles globaux (Wang, Zhu, Liu, Chang & Chen (2016); Cho *et al.* (2006)).

Comme cela a été réalisé dans la Méthode 1 (encre GO + Eau), les membranes ont été traitées thermiquement afin de compacter la couche composite et de promouvoir l'adhésion avec le polymère substrat. Le recuit des membranes a entraîné un changement de couleur vers une

teinte plus jaunâtre. Ce brunissement des membranes Nafion® 115, observé avec l'augmentation du temps et de la température de recuit (Figure 3.32), peut être attribué au processus de réarrangement moléculaire au sein de la structure du polymère. À mesure que les conditions de recuit deviennent plus intenses, de nouvelles liaisons chimiques se forment et les chaînes polymériques subissent une réorganisation significative. Cette réorganisation peut conduire à la dégradation de la structure du polymère et à la formation de composés qui absorbent la lumière, donnant ainsi une couleur plus foncée au matériau. L'effet de brunissement sert d'indicateur de ces modifications thermiques et structurelles, reflétant les changements dans les propriétés physiques et chimiques de la membrane Nafion®. Ces changements sont essentiels pour comprendre la stabilité thermique et les performances des membranes dans différentes conditions de fonctionnement.

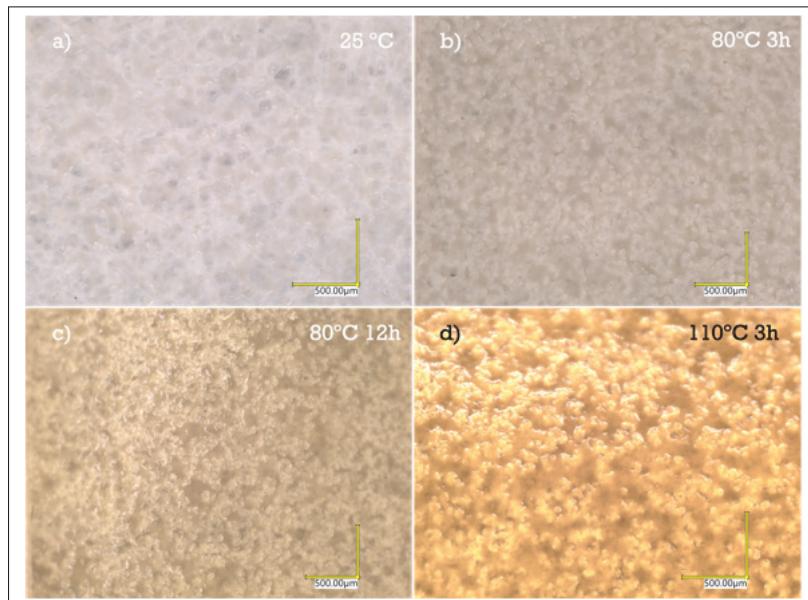


Figure 3.32 Images optiques de la surface de la membrane composite suite aux différents traitements thermiques

La Fig. 3.33 présente la topographie par AFM et l'évolution de la rugosité RMS des membranes en présence ou en absence de GO, avec ou sans recuit des membranes pendant 12 heures à 80°C. Les résultats indiquent une rugosité RMS très faible pour la membrane Nafion® vierge (Fig.

3.33a), fabriquée par extrusion, avec une valeur de 1,69 nm. Après recuit, cette valeur reste pratiquement inchangée, avec une rugosité RMS de 1,73 nm (Fig. 3.33b). L'échantillon témoin (une membrane Nafion® 115 pulvérisée avec l'encre formulée sans GO) présente une rugosité RMS similaire de 1,85 nm (Fig. 3.33c). Cette similarité est attendue car il s'agit essentiellement de Nafion liquide pulvérisé sur une membrane Nafion extrudée. Cependant, la contrepartie recuite montre une diminution d'environ 50% de la rugosité RMS (0,94 nm) (Fig. 3.33d). Cette diminution est attendue, car le traitement thermique favorise un meilleur réarrangement moléculaire et une compacité accrue de la couche récemment imprimée.

Les résultats les plus intéressants sont observés dans l'échantillon contenant du GO. On observe une augmentation de la rugosité RMS d'un facteur d'environ dix par rapport à l'échantillon témoin (Fig. 3.33c, rugosité RMS de 1,85 nm) versus l'échantillon contenant du GO (Fig. 3.33e, rugosité RMS de 17,14 nm), ce qui est l'effet souhaité. Un comportement similaire est observé dans les échantillons recuits : l'échantillon témoin (Fig. 3.33d, rugosité RMS de 0,94 nm) comparé à sa contrepartie recuite contenant du GO (Fig. 3.33f, rugosité RMS de 9,13 nm). Ce comportement indique que la présence de GO augmente effectivement la rugosité RMS d'environ un ordre de grandeur tant dans les échantillons non recuits que dans les échantillons recuits. Cette augmentation de la rugosité RMS est souhaitable en raison de la forte corrélation entre une rugosité accrue et une surface effective plus grande, ce qui augmente l'interaction de la membrane avec le catalyseur, améliore le transport de masse et potentiellement l'efficacité de l'électrolyse. Cette modification de surface pourrait conduire à davantage de sites actifs pour la réaction électrochimique, améliorant ainsi les taux de production d'hydrogène et l'efficacité énergétique.

À travers l'analyse d'images SEM inclinées (Figure 3.34), une augmentation significative de la texture et de la rugosité de surface est observée. La Figure 3.34a montre une surface nettement plate pour la membrane Nafion® 115 (en bas), tandis que la couche composite GO-Nafion®

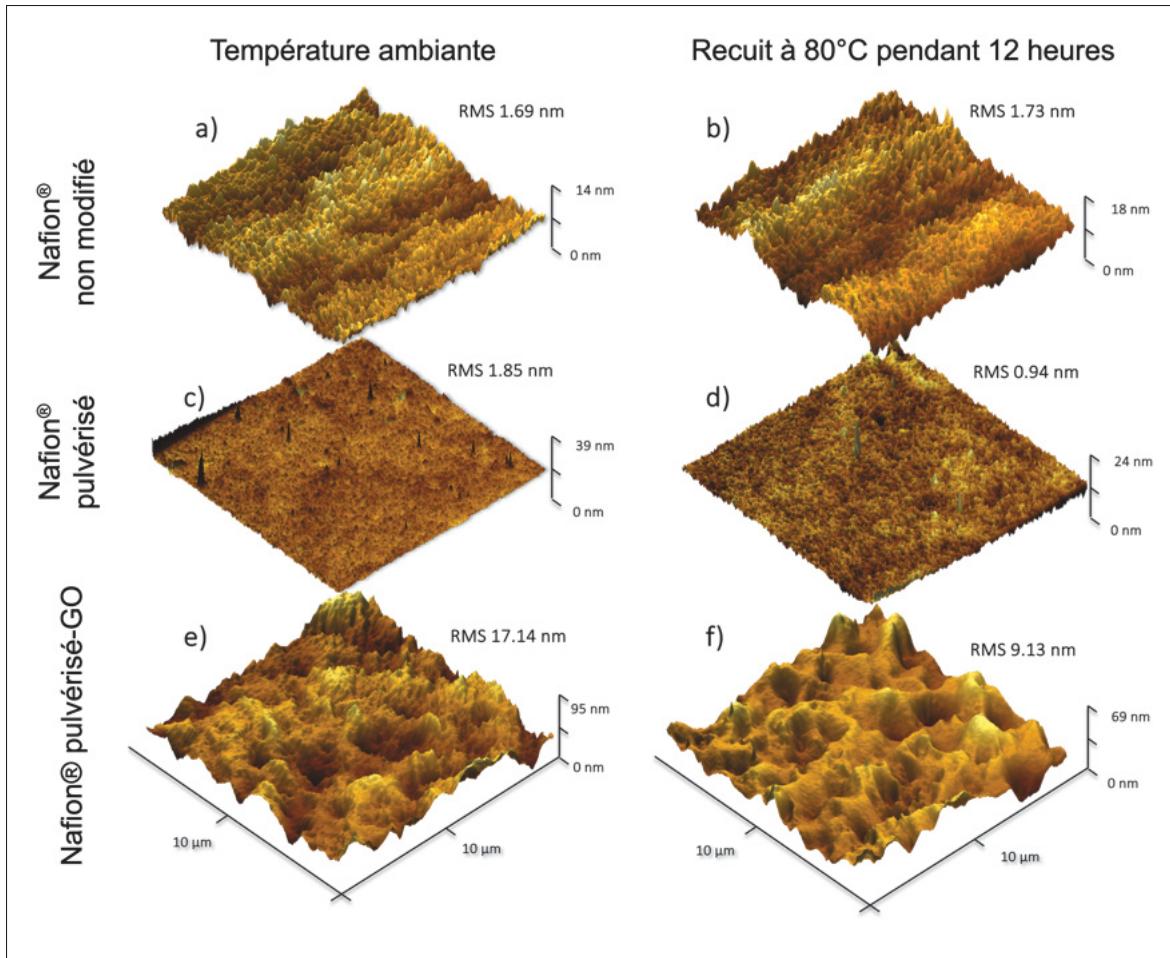


Figure 3.33 Topographie par AFM et rugosité RMS de (a) Nafion[®] vierge. (b) Membrane Nafion[®] vierge recuite ; (c) Échantillon témoin ; (d) Échantillon témoin recuit ; (e) Membrane contenant du GO ; (f) Membrane contenant du GO recuite

présente une morphologie plus rugueuse, caractérisée par des reliefs accentués tels que des crêtes et des creux, témoignant d'une texture accrue. Un agrandissement supplémentaire fourni à la Figure 3.34b révèle des caractéristiques similaires, mettant en évidence l'interaction intime entre les deux matériaux résultant du processus de recuit. Cette texture de surface améliorée a le potentiel d'accroître la surface interfaciale effective entre le catalyseur et l'électrolyte.

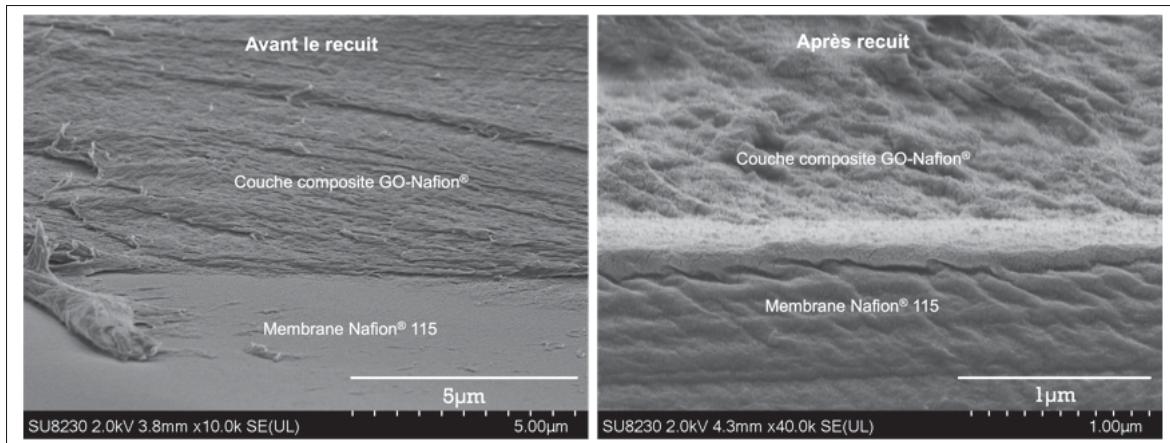


Figure 3.34 (a) Image SEM illustrant le contraste de la rugosité de surface entre la membrane Nafion® 115 extrudée et la couche composite GO-Nafion® déposée. (b) agrandissement montrant une coupe transversale de la même membrane

Étant donné que l'un des indicateurs les plus importants de la membrane est la quantité de surface disponible par gramme de catalyseur chargé, afin de maximiser l'utilisation du catalyseur, l'étendue de la zone de réaction doit être maximisée, idéalement sans augmenter la résistance au transport des réactifs accédant à la zone de réaction (Omosebi & Besser (2013)). Cependant, ce dernier aspect représente un défi dans le présent travail puisque, pour ajouter de la texture à la surface et y incorporer le GO, une quantité supplémentaire de matériau a été déposée. À partir de l'épaisseur nominale de la membrane Nafion® 115 (127 micromètres), une moyenne de 15 à 20 micromètres a été ajoutée pour déposer la couche composite.

3.2.1.2 Dispersion et Hydrophilie de l'Oxyde de Graphène - Nafion®

La présence de GO sur la membrane vise à améliorer sa résistance mécanique et thermique. Toutefois, pour maximiser ses effets, le GO doit être bien dispersé dans la matrice polymère. Les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène à la surface des feuillets de GO peuvent interagir par liaisons hydrogène ou interactions électrostatiques, conduisant à la formation d'agrégats. De plus, les forces de Van der Waals entre feuillets adjacents et la nature extrêmement flexible

des feuilles de GO contribuent au pliage, à l’empilement, au plissement, au repliement et à l’auto-agréation lors du procédé de fabrication (Stankovich *et al.* (2006); Kim & Macosko (2009)).

Le contrôle de l’agrégation des feuillets de GO est essentiel pour diverses applications, et des méthodes telles que la sonication, la stabilisation par tensioactifs ou la fonctionnalisation peuvent être employées pour atténuer ou contrôler l’agrégation et améliorer la stabilité de la dispersion. La Figure 3.35a présente un schéma illustrant les différentes morphologies formées par les feuillets de GO. L’inspection de la vue en SEM de surface, présentée à la Figure 3.35b, qui montre les feuillets de GO incorporés dans le polymère Nafion[®], révèle la dispersion efficace obtenue grâce à l’imprimante ultrasonique. La configuration en empilement-agrégat ainsi que les configurations dispersées des feuillets de GO sont illustrées respectivement aux Figures 3.35c et 3.35d.

L’application de la technique de pulvérisation ultrasonique pour le dépôt de l’encre GO-Nafion[®] dans cette étude présente un avantage significatif. Grâce à l’agitation ultrasonique dans la seringue contenant le liquide et à la buse ultrasonique durant le processus de pulvérisation, nous obtenons une dispersion très efficace des feuillets de GO dans la matrice polymère. Cette approche synergique aboutit à la formation de feuillets de GO bien dispersés dans le polymère Nafion[®], comme le démontre la Figure 3.35b.

Une manière d’élucider la qualité de la dispersion obtenue par pulvérisation ultrasonique par rapport à la méthode traditionnelle de coulée consiste à comparer la technique actuelle avec un travail récent dans lequel une autre membrane composite GO-PFSA a été fabriquée par la méthode de coulée (Carboni *et al.* (2024)). La Figure 3.36 montre le degré de dispersion du GO dans la matrice polymère obtenu par coulée (à gauche) et le degré de dispersion obtenu par la méthode proposée ici (à droite). Même avec des concentrations plusieurs fois supérieures – en raison de la tendance naturelle du GO à s’agrégger – de gros agrégats peuvent être observés

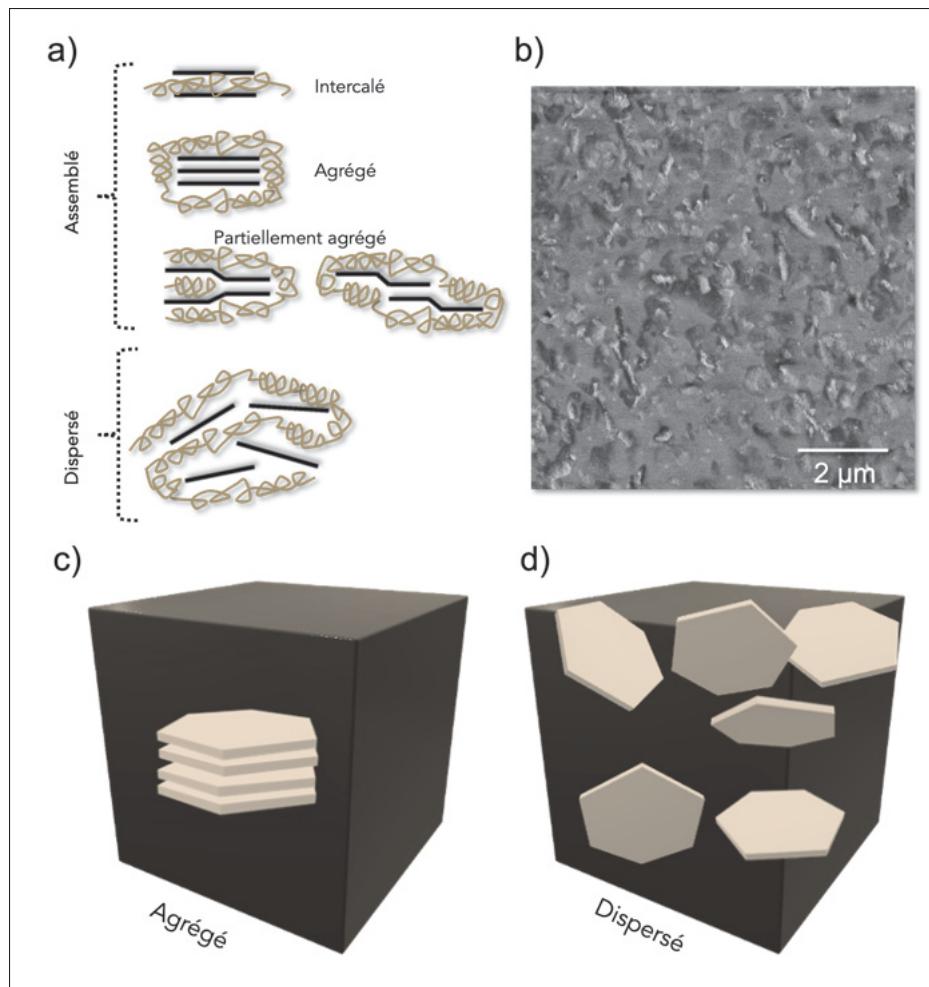


Figure 3.35 (a) Schéma des différentes morphologies des feuillets de oxyde de graphène. (b) Vue en SEM montrant les feuillets de GO dans la matrice polymère. (c) Configuration empilée des feuillets initialement agrégés. (d) Configuration initiale dispersée

sur la membrane composite coulée. Il est à noter que l'échelle présentée dans le présent travail est significativement plus petite que celle de la membrane coulée (5 micromètres contre 100 micromètres). Ceci illustre la capacité de la technique de pulvérisation ultrasonique à disperser les feuillets de GO.

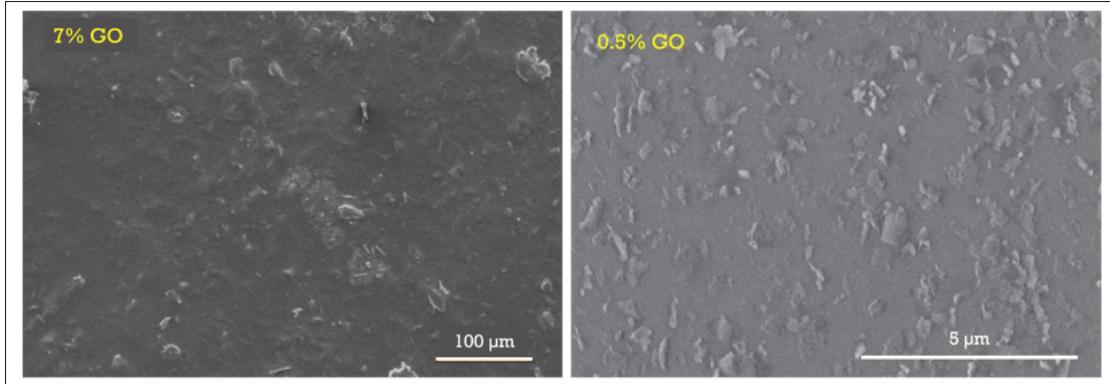


Figure 3.36 Micrographies SEM comparant la membrane composite Fumion[®]-GO coulée de Carboni *et al.* (2024) (à gauche) avec la dispersion obtenue dans la membrane composite Nafion[®]-GO réalisée dans ce travail (à droite)

3.2.1.3 Adhérence de l’Oxyde de Graphène et Compatibilité avec Nafion[®]

Un autre défi posé par l’agrégation du GO lorsqu’il est utilisé comme matériau de renforcement est que l’on a démontré que les agrégats adhèrent mal à la matrice polymère et concentrent les contraintes, compromettant ainsi l’effet des nanocarbones en tant que renfort (Thomassin *et al.* (2007); Landi *et al.* (2002)). Comme l’ont rapporté d’autres études, la dispersion du GO est essentielle puisque le contact du Nafion[®] avec la surface du matériau carboné joue un rôle dans la stabilisation du polymère (Krasnova, Glebova, Kastsova, Rabchinskii & Nechitailov (2023)).

La Fig. 3.37 présente des images SEM prises sous différents angles et à différentes magnifications de la couche composite GO fixée sur la membrane Nafion[®] 115. La Fig. 3.37a montre la surface ondulée et rugueuse que la couche composite GO ajoute aux membranes, conférant plus de texture que la membrane vierge, partiellement visible en bas de l’image. La Fig. 3.37b illustre l’excellente dispersion du GO près de la surface de la membrane. Il est important de mentionner que, bien que dans la Fig. 3.37b les feuillets de GO semblent être à la surface de la membrane, ils sont en réalité « enfouis » et seulement visibles en raison de la profondeur de pénétration du faisceau SEM, qui est de l’ordre de quelques micromètres (Ul-Hamid (2018)). Ce constat est

confirmé par le fait que les feuillets de GO ne sont pas visibles sur les surfaces présentées dans la Fig. 3.37a et la Fig. 3.37c.

La Fig. 3.37c montre une vue en coupe transversale qui met en évidence que les feuillets de GO ne sont pas seulement bien dispersés dans la partie supérieure de la couche composite, mais également sur la majeure partie de l'épaisseur de la partie hybride de la membrane, avec une présence légèrement plus importante de feuillets de GO à proximité de la surface. La Fig. 3.37d présente un agrandissement de la coupe transversale illustrée à la Fig. 3.37c : l'image montre des feuillets de oxyde de graphène incorporés dans la matrice polymère. Le polymère Nafion® semble mouiller fortement la surface des feuillets de GO, ce qui s'explique par la réaction d'addition radicalaire par transfert d'atome qui se produit entre le groupe C–F des chaînes de Nafion® et le groupe C=C du GO, renforçant ainsi la compatibilité interfaciale avec le Nafion® (Gahlot & Kulshrestha (2020)). De plus, comme rapporté ailleurs, les feuillets de oxyde de graphène produits à partir de oxyde de graphite possèdent une densité élevée de défauts de surface qui pourraient offrir des sites à haute énergie pour l'adsorption des chaînes polymères, conduisant ainsi les polymères à présenter une propension plus forte à mouiller les surfaces de graphène (Nikhil A. Koratkar (2013)).

3.2.2 Hydrophilie de la Surface

Dans cette section, nous présentons l'influence du graphène oxyde intégré dans le polymère Nafion® sur la mouillabilité des membranes hybrides.

3.2.2.1 Hydrophilie des membranes composites

Puisque la conduction des protons se fait via les molécules d'eau présentes dans la membrane (Lee, Yang, Park, Park & Kim (2015)), l'hydrophilie est un paramètre important dans les systèmes PEMWE. Afin de clarifier l'effet du GO sur l'hydrophilie du polymère, des mesures

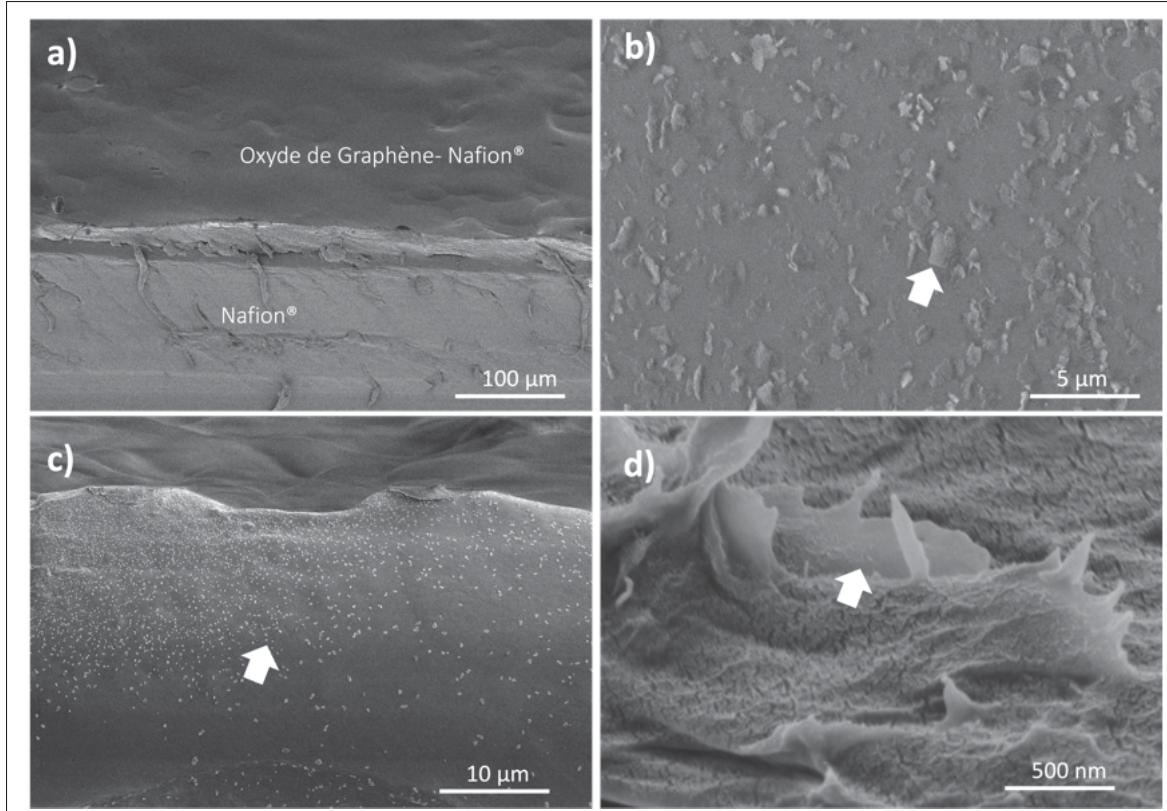


Figure 3.37 (a) Coupe transversale de la membrane composite GO-Nafion®. (b) Dispersion des feuillets d'oxyde de graphène près de la surface de la membrane. (c) Gros plan de la coupe transversale de la membrane composite. (d) Feuillets d'oxyde de graphène ancrés dans la matrice polymère Nafion®

d'angle de contact ont été effectuées. La Fig. 3.38 résume les valeurs mesurées pour les différents échantillons. Les résultats indiquent que l'angle de contact est systématiquement inférieur sur les échantillons présentant du GO à la surface, comparé aux échantillons témoins en Nafion®, et ce, quelles que soient les conditions expérimentales. La présence de GO augmente considérablement la mouillabilité par l'eau, transformant des angles hydrophobes en angles hydrophiles (Pumera (2013)), phénomène dû aux groupes fonctionnels contenant de l'oxygène à la surface du GO, tels que les groupes carboxyliques, hydroxyles, époxydes et carbonyles (Dreyer *et al.* (2009); Lerf *et al.* (1998)).

L'amélioration de l'hydrophilie de la membrane est souhaitable puisque la conductivité d'une membrane sèche est inférieure de plusieurs ordres de grandeur à celle d'une membrane entièrement saturée, et la conductivité protonique augmente de manière exponentielle avec l'activité de l'eau dans la membrane (Suter, Sinclair & Coveney (2020)), n'atteignant les taux souhaités que lorsque la membrane est correctement hydratée (Kundu *et al.* (2005)). L'utilisation de GO pour augmenter l'hydrophilie des membranes facilitera ainsi l'infiltration d'eau dans le polymère.

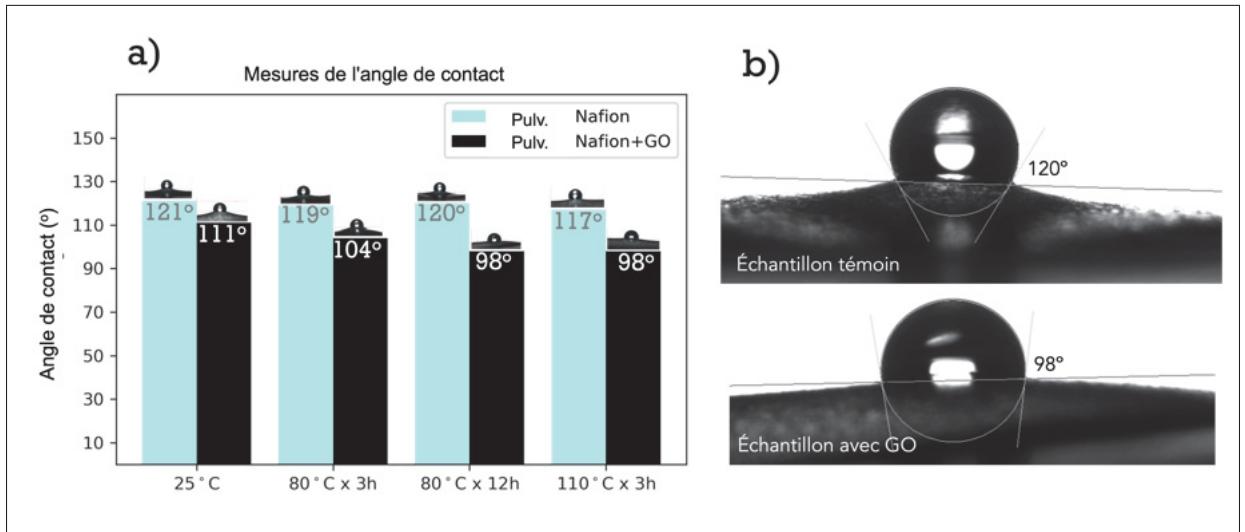


Figure 3.38 (Gauche) Mesures d'angle de contact sur des membranes Nafion® avec et sans GO pulvérisé par ultrasons sur leur surface. (Droite) Vue rapprochée des angles enregistrés sur l'échantillon recuit à 80°C pendant 12 heures

3.2.3 Caractérisation Mécanique

Dans cette section, nous discutons à la fois de la cartographie nanomécanique et des tests de traction uniaxiale. Nous examinons l'influence mécanique du graphène oxyde intégré non plus seulement en surface, mais à l'intérieur de la section hybride de la membrane composite.

3.2.3.1 Cartographie nanomécanique

L'un des objectifs principaux de l'ajout de GO aux membranes PEM est d'explorer comment les remarquables propriétés mécaniques du GO pourraient influencer les propriétés mécaniques de la membrane PEM. Pour ce faire, les propriétés mécaniques des membranes composites ont été évaluées par cartographie nanomécanique. La Figure 3.39 présente le résultat d'un film composite représentatif. La Fig. 3.39a montre des zones bien dispersées où la pointe AFM détecte des valeurs élevées du module de Young, de l'ordre de 2,5 GPa, alors que le module de Young de la membrane Nafion® vierge est de l'ordre de 260 MPa. Ceci représente une augmentation notable d'un ordre de grandeur, signifiant une rigidité mécanique multipliée par dix, soulignant une amélioration substantielle de la raideur du matériau. Une telle progression est indicative d'un renforcement structurel potentiel induit par la présence de GO, rendant le matériau plus résistant aux contraintes mécaniques et à la déformation. La Figure 3.39b montre la même topographie AFM de l'échantillon, dans laquelle plusieurs zones bien dispersées où le GO s'est enfoncé peuvent être appréciées sur la surface composite modifiée caractérisée par une texture irrégulière.

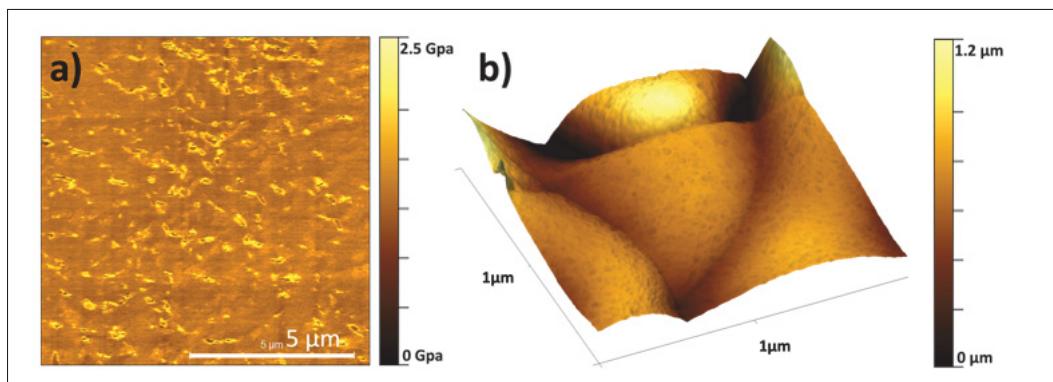


Figure 3.39 (a) Cartographie nanomécanique des membranes composites GO-Nafion®. (b) Image topographique de l'échantillon montrant la surface caractéristique irrégulière qui augmente l'aire de surface des membranes

Un examen plus approfondi de l'un des échantillons révèle une autre caractéristique mécanique intéressante des membranes produites : une excellente intégration et dispersion des feuillets de GO sur l'ensemble de la surface de l'échantillon composite. L'image 3.40 montre une membrane composite recuite à 110°C pendant 3 heures. La Figure 3.40(a) présente son apparence optique, où le matériau semble être dispersé de manière homogène sur la surface de l'échantillon, bien que quelques grands espaces dépourvus de GO soient visibles. Cependant, ce qui pourrait initialement sembler être une dispersion partielle se révèle, à l'échelle nanométrique, être une excellente dispersion, comme l'illustre la Figure 3.40(b). Cette image agrandie est le résultat de la cartographie mécanique d'une petite zone de l'échantillon montrée à gauche. Comme mentionné précédemment, les zones contenant du GO exhibent des valeurs plus élevées du module de Young, le Nafion® affichant des valeurs d'environ 0,260 GPa (proches des valeurs nominales du Nafion®) et les zones avec présence de GO présentant des valeurs environ dix fois supérieures (2,5 GPa). Cette image révèle en réalité que le GO, agissant comme chargeur, n'est pas agrégé en zones comme le suggère l'image optique. Au contraire, les feuillets de GO sont uniformément dispersés sur l'ensemble de la surface de l'échantillon, sans agrégation visible ni gros noeuds. Cette dispersion de haute qualité résulte du procédé de fabrication par encre-solvant, impliquant des paramètres soigneusement choisis pour produire une atomisation qui assure une excellente dispersion des feuillets de GO dans la brume d'impression.

3.2.3.2 Essais de Traction

Pour étudier plus en détail l'influence de la présence de GO sur les propriétés mécaniques des membranes composites Nafion®, des essais uniaxiaux de traction jusqu'à rupture ont été réalisés. Les courbes de contrainte-déformation réelles des membranes composites GO-Nafion® et la comparaison avec leurs échantillons témoins en Nafion® soumis à différentes conditions de recuit sont présentées dans la Figure 3.41, et les résultats mécaniques issus de ces courbes sont résumés dans la Table 3.3. On peut voir, dans la Fig. 3.41a, que, de manière inattendue,

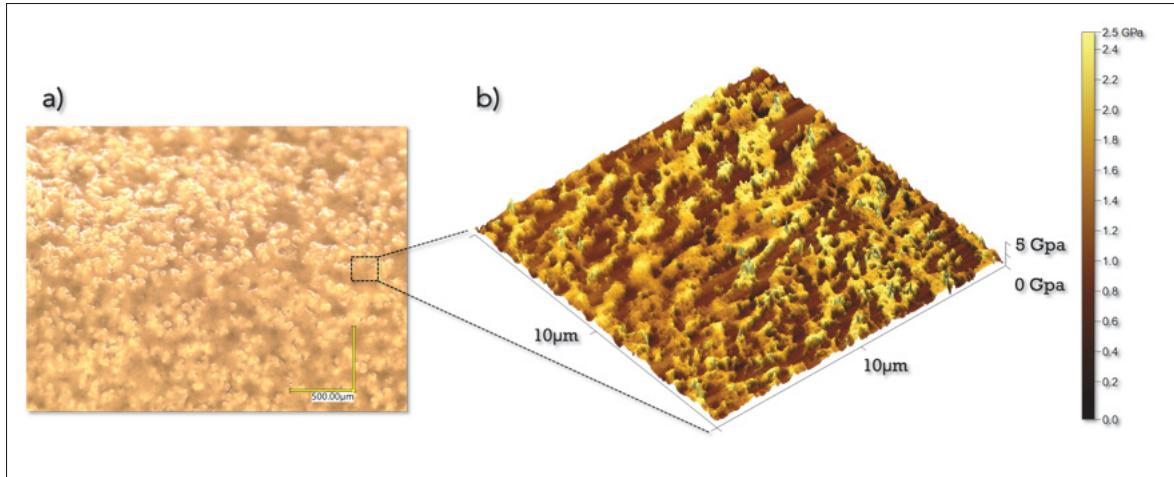


Figure 3.40 (a) Image optique de la membrane composite GO-Nafion[®] recuite à 110°C pendant 3 heures. (b) Cartographie nanomécanique agrandie du même échantillon

l'échantillon témoin à température ambiante présente un comportement relativement médiocre. Les membranes Nafion[®] 115 vierges présentent une résistance à la rupture de 27,46 MPa et des allongements à la rupture de 240,27%, cependant, on observe que l'échantillon témoin, exposé à la pulvérisation ultrasonique du Nafion[®] liquide et des solvants (sans GO), se comporte de manière moins performante par rapport aux échantillons vierges.

Cependant, il faut considérer que le Nafion liquide pulvérisé par ultrasons sur ces membranes contient une forte teneur en solvant 1-propanol (44%). Les membranes Nafion réagissent de manière considérablement différente à l'eau qu'aux solvants alcooliques. Alors que le volume des membranes Nafion augmente de 42% en présence d'eau, le 1-propanol provoque une augmentation de leur volume de 148%, tout en interagissant avec les chaînes d'éther vinyle perfluoré (Affoune, Yamada & Umeda (2005)). Cette interaction chimique, en plus du stress mécanique induit par l'augmentation considérable du volume de la membrane en présence de l'alcool, a pu avoir un effet négatif sur les propriétés mécaniques des membranes composites.

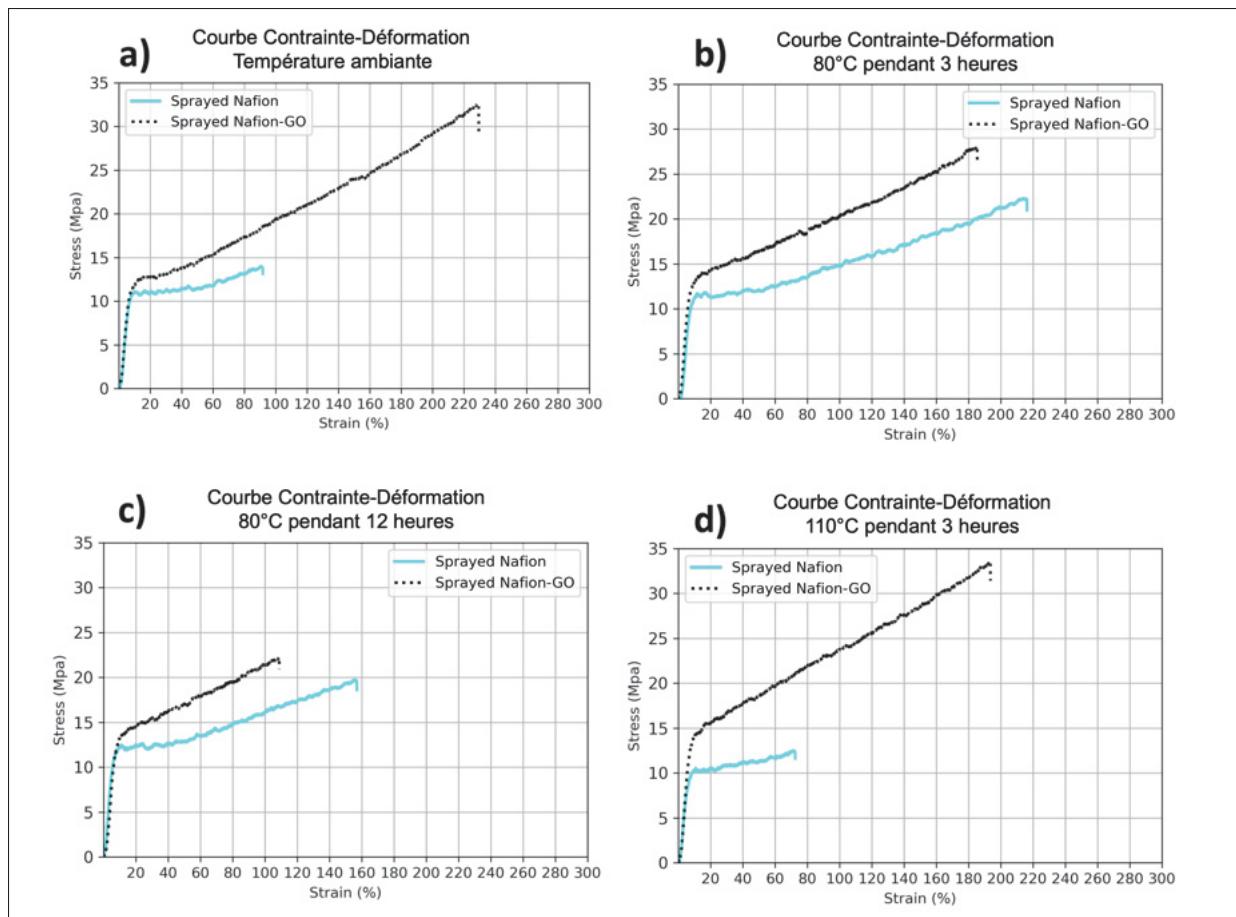


Figure 3.41 Courbes contrainte-déformation des membranes composites GO comparées aux membranes Nafion® sous différents traitements thermiques : (a) à 25°C sans traitement thermique, (b) traitées à 80°C pendant 3 heures, (c) traitées à 80°C pendant 12 heures, et (d) traitées à 110°C pendant 3 heures

Les essais de traction réalisés à différentes températures de recuit montrent que le GO supporte des valeurs de contrainte plus élevées dans tous les cas, présentant des courbes similaires lorsque le traitement thermique est appliqué à 80°C pendant 3 heures et 12 heures (Fig. 3.41b et 3.41c), tout en surperformant de manière remarquable les échantillons témoins non recuits (Fig. 3.41a) et ceux traités à 110°C pendant 3 heures (Fig. 3.41d).

Tableau 3.3 Propriétés de traction des membranes composites comparées aux échantillons témoins en Nafion® sous différentes conditions de traitement thermique.

Traitement Thermique	Résistance à la Rupture (MPa)		Allongement (%)	
	Nafion	GO-Nafion	Nafion	GO-Nafion
Non traitée	14.00	32.53	91.84	229.53
80°C x 3h	22.31	27.90	216.25	185.44
80°C x 12h	19.71	22.17	157.00	108.87
110°C x 3h	12.52	33.47	72.53	193.56

La performance mécanique globale supérieure des échantillons contenant du GO peut s'expliquer par le fait que les feuillets de GO synthétisés à partir de oxyde de graphite possèdent des groupes hydroxyles résiduels, lesquels offrent des points de fixation chimiques pour interagir avec la matrice polymère environnante. De plus, la présence de GO pourrait améliorer la résistance à la traction des échantillons en réduisant la propagation des fissures, comme cela a été rapporté ailleurs (Nikhil A. Koratkar (2013)), puisque les fissures possèdent une tension linéaire : le fléchissement entre les charges telles que le GO présent dans les membranes augmente la longueur de la fissure et donc l'énergie absorbée pour sa propagation. Par conséquent, il faut plus d'énergie pour que la fissure continue de se propager. Par ailleurs l'augmentation de l'énergie nécessaire à la propagation des fissures en présence du composite GO, la Fig. 3.42 présente un modèle conceptuel illustrant la manière dont le Nafion® pourrait interagir avec le GO présent. Les liaisons hydrogène entre les nombreux groupes hydroxyles présents sur le GO et les groupes sulfoniques du Nafion® peuvent agir comme des agrafes, absorbant une partie de l'énergie sous tension uniaxiale, ce qui confère aux membranes composites une résistance accrue à l'allongement avant rupture (Farooqui *et al.* (2018)).

3.2.4 Caractérisation Thermique

Dans cette section, l'influence de la membrane composite sur les propriétés thermiques est présentée. Le matériau est soumis à une dégradation thermique progressive jusqu'à atteindre la

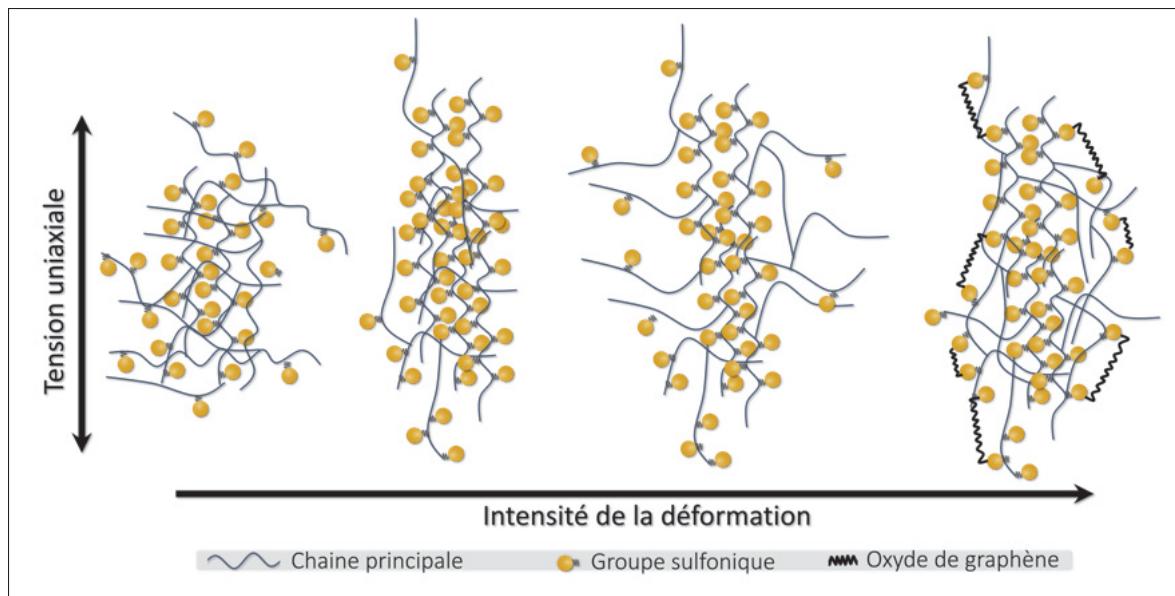


Figure 3.42 Modèle conceptuel de la déformation des membranes Nafion® sous traction uniaxiale : (a) à faible déformation, (b) à déformation modérée, (c) à forte déformation avec rupture partielle des chaînes, (d) hypothèse de l’effet agrafant du GO

destruction thermique, et les différentes phases sont enregistrées et discutées. Une comparaison entre les membranes vierges et celles contenant du GO est également présentée.

3.2.4.1 Stabilité Thermique

L’introduction de GO pour stabiliser thermiquement le polymère Nafion® présente un intérêt particulier puisque le polymère conducteur de protons constitue la composante la plus thermiquement instable dans la cellule d’électrolyse (Krasnova *et al.* (2023)). La Fig. 3.43 présente les résultats de l’analyse thermogravimétrique réalisée afin d’explorer la stabilité thermique de l’échantillon témoin (Nafion Ambiente) et des échantillons contenant du GO, soumis à tous les traitements thermiques testés dans le cadre de cette étude. Le thermogramme est complété par des zones mises en évidence correspondant à des transitions spécifiques. Trois intervalles de température caractéristiques, responsables de divers processus physiques et

chimiques conduisant à la destruction de la membrane composite, ont été identifiés. Les plages de température correspondantes à ces intervalles sont de 75–200°C, 250–350°C, et 375–575°C. Ces étapes correspondent respectivement à l'évaporation de l'eau, à la rupture de la liaison C–S accompagnée de l'élimination d'autres solvants absorbés, et à la décomposition de la matrice perfluorée (Feng *et al.* (2015)). Dans la présente recherche, ces trois étapes caractéristiques de la thermolyse du Nafion® ont également été observées lors de tous les tests effectués sur les échantillons.

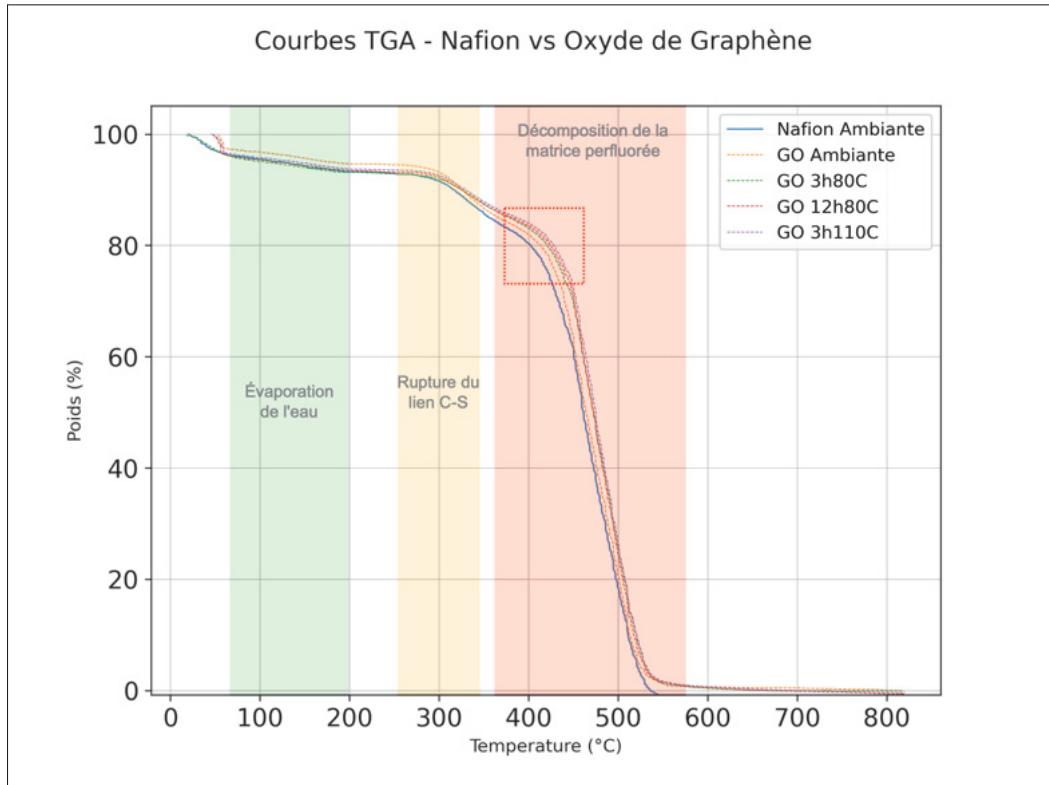


Figure 3.43 Thermogrammes de l'échantillon témoin Nafion® par rapport aux échantillons contenant du GO. Le carré en pointillés rouges met en évidence le pic exothermique discuté dans le texte

Dans la Figure 3.43, il est évident que le pic exothermique de décomposition de la chaîne perfluorocarbonée du Nafion® se décale vers des températures plus élevées dans toutes les membranes contenant du GO. La courbe TGA de l'échantillon témoin en Nafion® (Nafion

Ambiante) présente un pic exothermique à 387°C (zone en pointillés dans la Figure 3.43). Cependant, pour les membranes composites avec GO comme chargeur, ce pic se décale à 399°C, 410°C, 414°C et 418°C pour des membranes traitées respectivement à température ambiante, pendant 3 heures à 80°C, pendant 12 heures à 80°C, et pendant 3 heures à 110°C. Cela indique une différence de 31°C entre l'échantillon témoin et la membrane composite la plus performante. Le décalage vers des températures plus élevées signifie une stabilité thermique améliorée des membranes composites due à la présence de GO, ce qui implique que le GO renforce efficacement la résistance thermique de la matrice de Nafion®. De plus, la résistance thermique supérieure du nanocomposite par rapport à celle de la membrane pure Nafion® fournit des preuves supplémentaires de la dispersion homogène des feuillets de oxyde de graphène dans la matrice polymère (Enotiadis *et al.* (2012)). Ces résultats confirment que le GO retarde efficacement la réaction de dégradation du Nafion® lorsqu'il est exposé à la chaleur. La masse résiduelle plus élevée observée dans les membranes composites indique clairement la stabilité thermique améliorée des membranes contenant de l'oxyde de graphène.

3.2.5 Caractérisation Chimique

Afin d'approfondir notre compréhension des phases Nafion-GO, une analyse structurale par PiFM a été réalisée, permettant d'établir une corrélation entre le polymère et la présence des nanoplaquettes de GO. Une stratégie pour différencier ces deux matériaux est également discutée.

3.2.5.1 Spectres Chimiques par Microscopie à Force Photo-induite (PiFM)

Pour étudier plus en détail l'effet thermique sur la structure de surface et tenter une observation rapprochée des feuillets de GO précédemment identifiés par SEM, les échantillons témoins de Nafion® et les échantillons Nafion®-GO ont été examinés au moyen de la PiFM. L'échantillon témoin a présenté la morphologie de surface plane et lisse attendue (Figure 3.44a). La hauteur maximale enregistrée sur une zone de 5 µm × 5 µm était de 5,4 nm et la rugosité de surface a été

évaluée à 0,9489 nm. Lorsque le GO faisait partie de la solution de pulvérisation ultrasonique de Nafion®, la surface s'est révélée perforée et présentait une architecture en réseau (Figure 3.44b), ce qui est en accord avec la topographie AFM observée dans la Fig. 3.39b. La hauteur maximale mesurée sur le même cadre était de 68,0 nm. Dans les deux cas, conformément aux images SEM des Figures 3.37a et 3.37c, les feuillets de GO étaient impossibles à identifier à la surface des membranes. En ce qui concerne les images SEM où le GO semble être à la surface de la membrane (Figure 3.37b), étant donné que la profondeur de pénétration du faisceau SEM est de l'ordre de quelques micromètres, on peut raisonnablement supposer que le GO est enfoui sous la surface (Ul-Hamid (2018)), d'autant plus que les feuillets de GO étaient visibles à travers la surface transparente de la membrane en microscopie optique par illumination par le haut.

La sensibilité de la PiFM est une technique habituellement utilisée pour sonder les caractéristiques chimiques de surface (Nowak, Grenon, Albrecht & Park (2022); Nowak, O'Reilly, Park & Albrecht (2023)). Cependant, elle offre un mode alternatif adapté aux mesures en profondeur ou "en volume", dans lequel le faisceau de l'appareil est capable de pénétrer jusqu'à environ 1000 microns à l'intérieur de l'échantillon (Jafari *et al.* (2023)). Lors de la collecte de spectres IR en ce mode, l'empreinte chimique du Nafion® a été enregistrée et correspondait aux données de la littérature (Liang *et al.* (2004)) (Figure 3.44e). Les spectres enregistrés sur l'échantillon témoin étaient superposables, ce qui est en accord avec les images de cartographie d'intensité PiFM montrant un signal réparti uniformément sur l'ensemble du cadre (Figure 3.44c). En revanche, les cartes d'intensité PiFM de l'échantillon Nafion®-GO étaient marquées par des zones de géométries diverses et présentant des signaux de moindre intensité à divers degrés (Figure 3.44d). En comparant les spectres IR localisés pris sur des zones à haute intensité (•) avec ceux pris sur des zones à faible (ou nulle) intensité (▲), une différence de signal constante suggérait que l'abondance en Nafion variait en dessous de la surface. Dans les zones à faible (ou nulle) intensité, la présence de Nafion était remplacée par du GO dans une certaine mesure, à différentes profondeurs, et par conséquent, l'intensité détectée était atténuée. La PiFM a ainsi

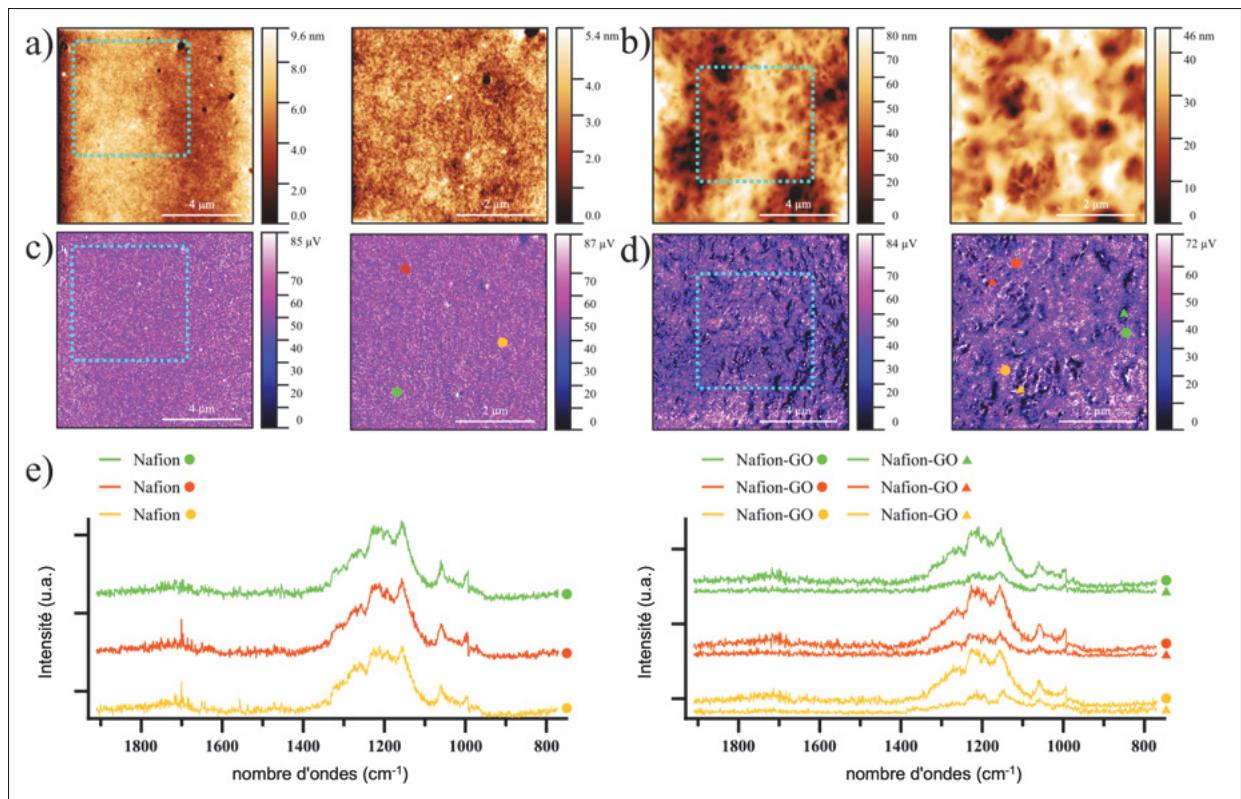


Figure 3.44 Topographie de Nafion[®] et de Nafion[®]-GO recuites thermiquement : (a) topographie de Nafion[®], (b) topographie de Nafion[®]-GO, (c) cartes d'intensité PiFM, (d) cartes d'intensité PiFM pour Nafion[®]-GO, et (e) spectres IR localisés

permis de suggérer la distribution sous-surface du GO dans les membranes Nafion[®], ce qui a été préalablement corroboré par des images SEM en coupe transversale.

La Figure 3.45 présente des images PiFM d'échantillons composites représentatifs, mesurées (a) en résonance et (b) hors résonance avec la transition électronique à 1210 nm. Les flèches orange et rouges du panneau (b) pointent vers le même emplacement que dans le panneau (a). Le panneau (c) montre les spectres chimiques des points pris aux emplacements précis indiqués par ces flèches. L'image démontre une diminution significative de l'intensité des spectres chimiques à l'endroit pointé par la flèche rouge. Sachant que seuls deux matériaux sont présents dans

les membranes composites (Nafion® et l'oxyde de graphène), cette technique montre qu'à ces emplacements précis, le signal de Nafion® diminue significativement en raison de la présence chimique du GO.

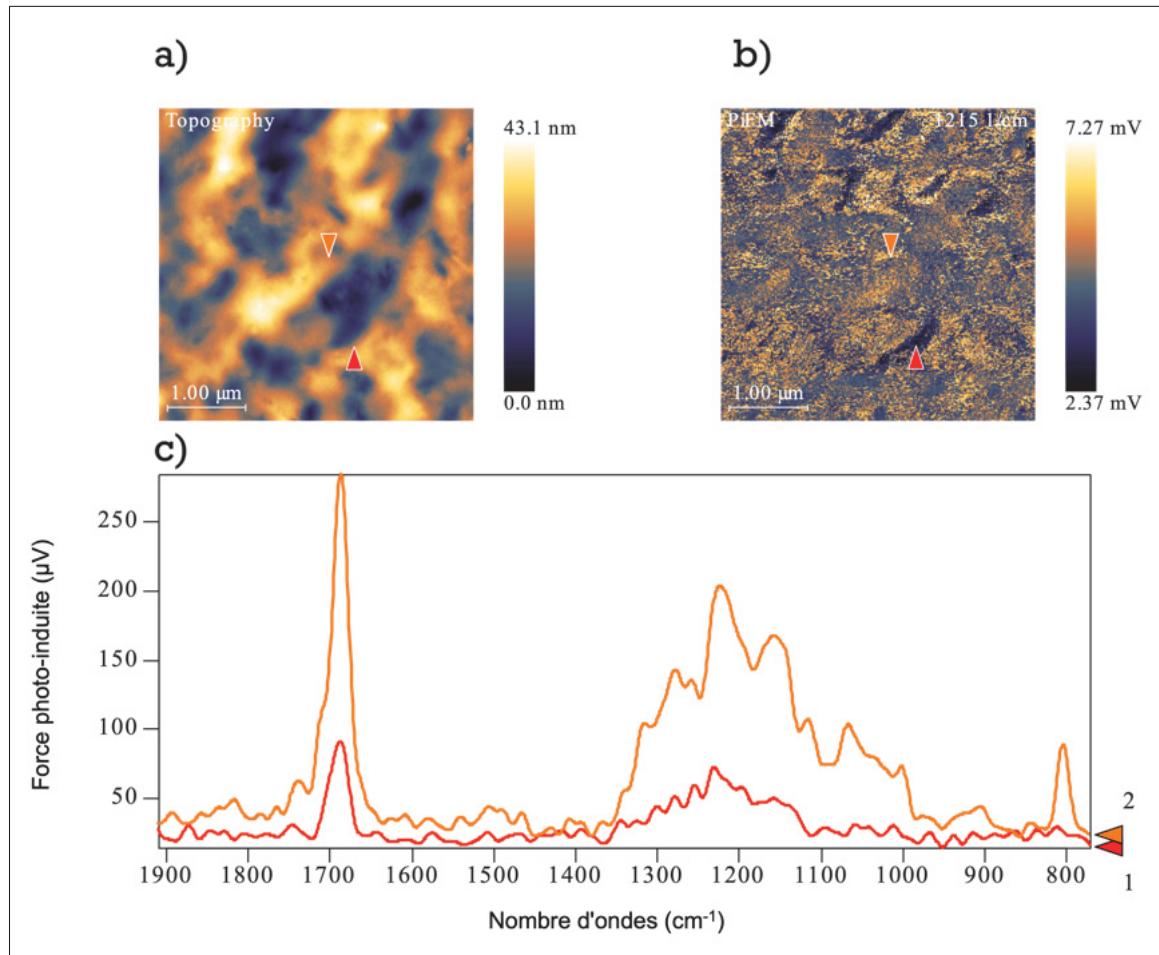


Figure 3.45 Images PiFM d'échantillons composites représentatifs mesurées (a) en résonance et (b) hors résonance à 1210 nm. Les flèches orange et rouges dans le panneau (b) indiquent les mêmes emplacements que dans le panneau (a). Le panneau (c) montre les spectres chimiques localisés aux emplacements indiqués par ces flèches

3.2.6 Caractérisation Électrochimique

Dans cette section, nous discutons des performances électrochimiques de la membrane hybride. Une analyse de l'influence de la couche nanocomposite est réalisée en variant le dépôt sur le côté de la membrane (déposé sur l'anode, la cathode et sur les deux électrodes). Des graphiques de durabilité et de performance électrochimique de la membrane présentée sont comparés à ceux d'autres membranes similaires.

3.2.6.1 Performance Électrochimique

Les performances électrochimiques des membranes composites produites en utilisant de l'eau comme solvant pour le GO afin d'imprimer des membranes Nafion® 115 étaient loin d'être idéales (Méthode 1). Le dépôt de GO brut à la surface de la membrane, même si seulement 34% de la surface était couverte, s'est avéré préjudiciable aux performances électrochimiques (Fig. 3.28). Dans la Méthode 1, le GO qui n'était pas entièrement incorporé et entouré par le polymère Nafion® augmentait considérablement la résistance aux réactions électrochimiques.

Pour surmonter cette limitation tout en conservant l'amélioration mécanique fournie par le GO, un mélange de polymère Nafion® liquide, de 2-propanol et d'eau a été utilisé comme solvant pour le GO, remplaçant ainsi l'eau pure. Ce changement a permis d'incorporer les feuillets de GO dans la matrice polymère plutôt que de simplement les imprimer à la surface. En conséquence, le GO est désormais entièrement intégré à l'intérieur de la couche composite sans pénétrer la membrane extrudée. Avec cette amélioration, les performances électrochimiques des nouvelles membranes composites ont de nouveau été testées et des courbes de polarisation ont été obtenues.

La Figure 3.46 présente la courbe de polarisation de la membrane Nafion® 115 modifiée par GO, en comparaison avec les courbes de polarisation de deux membranes Nafion® 115 vierges

rapportées dans la littérature, désignées ici sous les noms « Pristine Nafion 115 » (van der Merwe, Uren, van Schoor & Bessarabov (2013)) et « Pristine Nafion 115-2 » (Su, Bladergroen, Pasupathi, Linkov & Ji (2012)) à titre de référence.

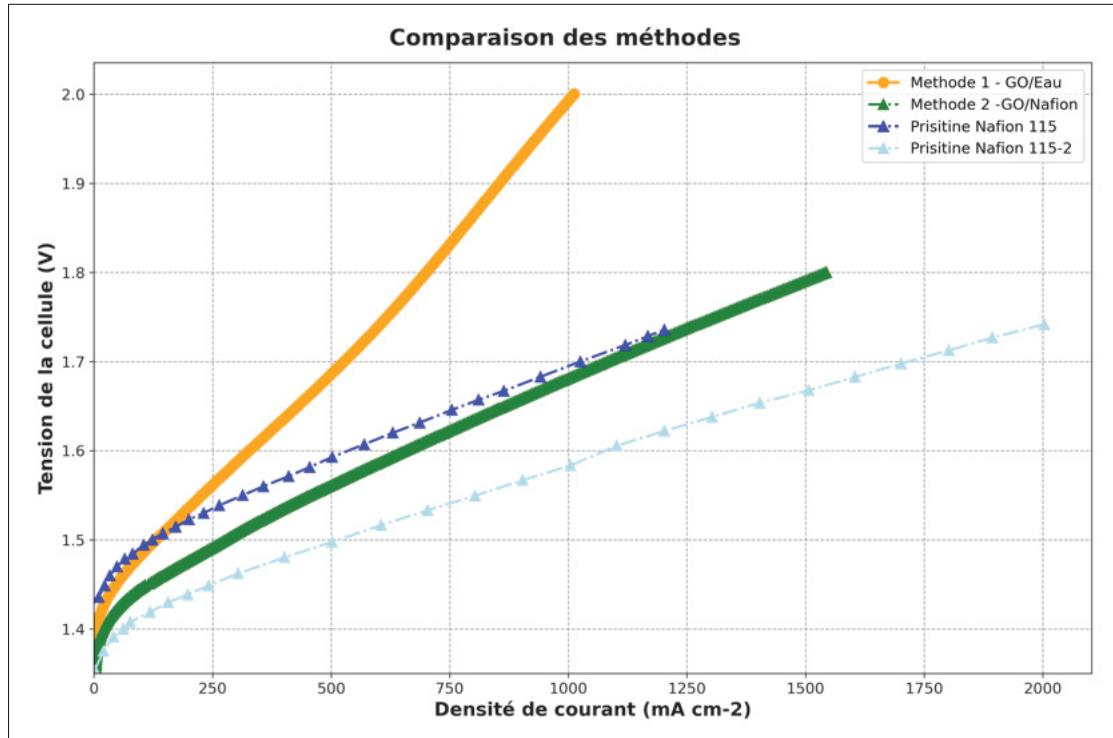


Figure 3.46 Courbes de polarisation de la membrane Nafion® 115 modifiée par GO, comparées aux membranes Nafion® 115 vierges

Notamment, dans des expériences précédentes (Méthode 1), le GO était dispersé uniquement dans l'eau déionisée avant d'être pulvérisé par ultrasons sur la membrane Nafion® 115. Bien que cette méthode ait amélioré les propriétés mécaniques de la membrane, les performances électrochimiques en ont souffert, comme l'indique sa courbe de polarisation. Pour remédier à cela, le système de solvant a été modifié dans la Méthode 2, où le GO est dispersé dans un mélange de Nafion® liquide, de 2-propanol et d'eau avant d'être pulvérisé par ultrasons sur la membrane Nafion® 115. Cette modification visait à intégrer plus efficacement les feuillets de GO

dans la matrice polymère, améliorant ainsi les propriétés électrochimiques sans compromettre les améliorations mécaniques induites par le GO.

La membrane modifiée par GO utilisant le nouveau solvant (Méthode 2) présente des performances électrochimiques améliorées par rapport à la Méthode 1, comme le montre une tension de cellule plus faible à 1 A cm^{-2} . Plus précisément, la membrane de la Méthode 2 a atteint une tension de cellule de 1,681 V à 1 A cm^{-2} , comparativement à 1,993 V dans la Méthode 1, ce qui reflète une amélioration d'environ $\Delta V = 1,993 - 1,681 = 0,312 \text{ V}$, soit environ 15,7%.

Ce résultat place également la performance de la membrane de la Méthode 2 légèrement au-dessus de la référence « Pristine Nafion 1 », qui affichait une tension de 1,700 V, bien qu'elle reste inférieure aux performances supérieures de « Pristine Nafion 2 », avec une tension de 1,583 V au même densité de courant.

La réduction de la tension de cellule à 1 A cm^{-2} indique que la Méthode 2 a effectivement diminué la résistance globale de la membrane, aboutissant à une meilleure efficacité électrochimique. Cette amélioration est probablement due à une incorporation plus homogène des feuillets de GO dans la matrice polymère, facilitée par le nouveau mélange de solvants, ce qui réduit l'interférence avec la réaction électrochimique observée dans la Méthode 1.

Ainsi, la membrane Nafion[®] 115 modifiée par GO préparée avec le système de solvant Nafion[®]-Alcool-Eau offre un équilibre entre une résistance mécanique accrue et une performance électrochimique améliorée, avec une réduction de la tension de cellule passant de 1,993 V à 1,681 V, tout en conservant les avantages mécaniques évoqués précédemment. Ce résultat souligne l'importance d'optimiser la composition du solvant afin d'obtenir une membrane composite alliant durabilité et efficacité.

De plus, il est important de souligner que les performances électrochimiques de la membrane modifiée par GO sont comparées à celles des membranes Nafion® 115 vierges, dont l'épaisseur nominale est de 127 micromètres. La méthode proposée ici dépose non seulement de l'oxyde de graphène sur la membrane, mais également du polymère Nafion® liquide, ce qui augmente l'épaisseur de la membrane d'environ 20 microns de chaque côté. Cela se traduit par une épaisseur totale d'environ 168 microns, contre 128 microns à l'origine (lorsque la couche composite est déposée des deux côtés de la cellule). Il est bien établi qu'une membrane PEM plus épaisse introduit généralement une résistance protonique plus élevée, car les protons doivent parcourir une distance plus grande à travers le matériau, ce qui peut entraver un transport ionique efficace et réduire les performances électrochimiques.

Malgré cet inconvénient naturel lié à l'augmentation de l'épaisseur, la membrane plus épaisse démontre néanmoins des performances électrochimiques supérieures par rapport à la référence « Pristine Nafion 115 -1 ». Cette amélioration, associée à l'amélioration mécanique observée (comme le montre la section de caractérisation mécanique), souligne l'efficacité de la conception de la membrane modifiée. Le fait qu'une membrane plus épaisse, renforcée par du GO, puisse atteindre un niveau de performance comparable ou supérieur à celui d'une membrane Nafion® standard est une réalisation remarquable, permettant de concilier à la fois le renforcement mécanique et la fonctionnalité électrochimique.

3.2.6.2 Caractérisation de la Durabilité

Comme dans la Méthode 1 (où l'encre de GO utilisait de l'eau comme solvant), des études de durabilité ont été menées dans la Méthode 2 (encre de GO avec un mélange de solvants composé de Nafion® liquide, de 2-propanol et d'eau) afin d'évaluer la performance électrochimique à long terme des membranes composites. Des courbes de polarisation ont été mesurées à trois moments : immédiatement (initial), après 5 heures, et après 15 heures de fonctionnement de la membrane. L'étude de durabilité réalisée sur la membrane Nafion® 115 modifiée par GO

révèle une relation complexe entre le procédé de modification et la stabilité électrochimique de la membrane au fil du temps.

Comme le montre la Fig. 3.47, la membrane modifiée par GO présente une tension de cellule plus faible de 1,634 V à une densité de courant de 800 mA cm^{-2} comparée à la membrane de référence en Nafion® 115 vierge, qui atteint 1,657 V à la même densité de courant (données de référence issues de van der Merwe *et al.* (2013)). Ce résultat est particulièrement remarquable étant donné que notre membrane, en raison du procédé d'impression du GO, est environ 40 microns plus épaisse que la membrane vierge. En général, une membrane plus épaisse augmente la distance de transport des protons, entraînant une résistance protonique plus élevée et, par conséquent, une tension plus élevée pour la même densité de courant. Malgré cette limitation inhérente, notre membrane modifiée par GO surpasse néanmoins la référence vierge en atteignant une tension de cellule plus basse, ce qui souligne les gains d'efficacité grâce à l'intégration du GO et à la modification de la matrice polymère.

De plus, notre membrane—malgré son épaisseur accrue—maintient cette tension plus faible (1,634 V) après 5 heures de fonctionnement continu, comparativement aux 1,657 V de la membrane vierge. Cette constance suggère une stabilisation potentielle des performances de la membrane après 5 heures, pouvant refléter une « phase d'adaptation » au cours de laquelle les feuillets de GO incorporés deviennent plus pleinement intégrés dans la matrice de Nafion® sous des conditions de fonctionnement prolongé.

Après 15 heures de fonctionnement continu, la tension de cellule pour la membrane modifiée par GO s'élève à 1,775 V, dépassant celle de la membrane vierge, qui est de 1,657 V. Bien que cette augmentation indique une certaine dégradation des performances électrochimiques au fil du temps, elle reste nettement meilleure que les 1,928 V observés pour la membrane produite avec la Méthode 1 après 15 heures de fonctionnement (Fig. 3.29). Ce résultat en termes de durabilité suggère que la Méthode 2 offre une stabilité à long terme améliorée par rapport à la Méthode

1, faisant d'elle une approche prometteuse pour maintenir des performances accrues sur des périodes prolongées. Il est à noter que cette méthode préserve les améliorations mécaniques apportées par l'intégration du GO dans la membrane composite (comme discuté précédemment), et ce, sans compromettre les performances électrochimiques. Ces résultats mettent en évidence une opportunité prometteuse pour l'incorporation du GO dans les matériaux PFSA.

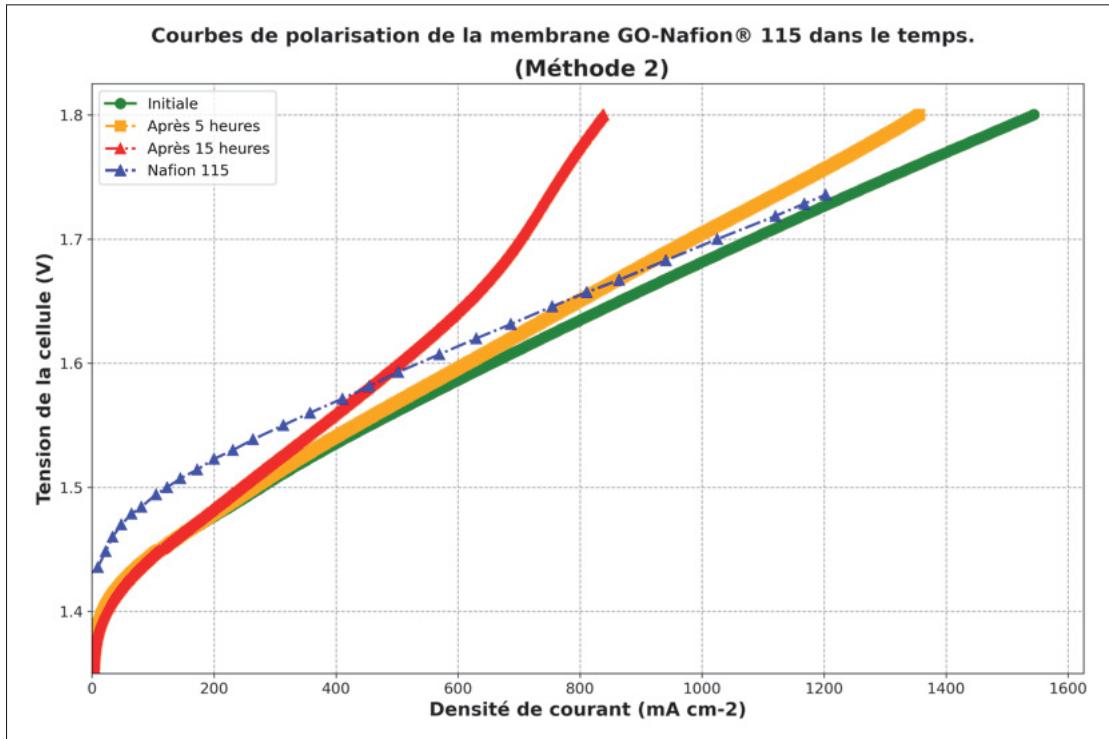


Figure 3.47 Courbes de polarisation de la membrane Nafion® 115 modifiée par GO au fil du temps, montrant les performances initiales et les changements après 5 et 15 heures de fonctionnement

3.2.6.3 Caractérisation de la Résistance

Pour approfondir l'étude du comportement électrochimique des membranes composites modifiées avec GO, fabriquées selon la Méthode 2 (encre de GO avec Nafion® liquide, 2-propanol et eau comme solvant), un test de durabilité a été réalisé sous un potentiel constant (CP) de 1 A cm^{-2} pendant 15 heures. Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été

enregistrées dans l'état initial, après 5 heures, et après 15 heures afin d'évaluer la stabilité et les variations de l'impédance au fil du temps. Les diagrammes de Nyquist correspondants, présentés à la Fig. 3.48, fournissent des indications sur la résistance au transfert de charge (R_{ct}) et le profil de résistance global de la membrane pendant l'essai.

Le diagramme de Nyquist révèle des différences significatives dans la réponse électrochimique par rapport à la Méthode 1 (où l'eau est utilisée comme solvant). Dans l'état initial et après 5 heures de fonctionnement, les courbes présentent des semi-cercles remarquablement petits, indiquant une faible et stable résistance au transfert de charge durant ces périodes. Cela suggère que la membrane modifiée par GO, fabriquée selon la Méthode 2, atteint une conductivité ionique et des caractéristiques de transfert de charge améliorées en conditions de fonctionnement, probablement en raison de la meilleure intégration interfaciale entre le GO et le Nafion[®] liquide au sein de la matrice.

Cependant, après 15 heures de fonctionnement, le diagramme de Nyquist montre une augmentation notable de la taille du semi-cercle, entraînant une hausse substantielle de la résistance ohmique et de la résistance au transfert de charge. Ce changement marqué implique une dégradation des propriétés électrochimiques de la membrane sur une longue durée de fonctionnement, potentiellement due à une déstabilisation interfaciale ou à des modifications structurelles dans le composite GO-polymère. Le contraste net entre les petits semi-cercles observés aux premiers instants et le grand semi-cercle après 15 heures souligne une transition d'un comportement stable vers une performance détériorée au fil du temps.

Dans l'ensemble, les diagrammes de Nyquist pour la Méthode 2 mettent en évidence une période initiale de stabilité supérieure et une faible résistance, suivie d'une dégradation notable sur des durées prolongées. Il est à noter que ces performances sont clairement supérieures à celles observées pour la Méthode 1 (Fig. 3.30) en termes de stabilité durant les phases initiale et intermédiaire. Cette évolution des performances souligne le rôle crucial de la composition du

solvant dans l'ajustement de la durabilité et du comportement électrochimique des membranes Nafion® modifiées par GO.

Il convient également de rappeler que l'intégration de matériaux étrangers dans la matrice polymère de Nafion® comporte le risque d'une dégradation des performances en raison d'une faible compatibilité chimique. Dans la présente étude, des feuillets d'oxyde de graphène ont été incorporés dans la matrice polymère de la membrane à des profondeurs variables pouvant atteindre 20 micromètres. Toutefois, la modification du Nafion® avec des nanofillers est limitée par la taille du filler. Par exemple, l'introduction de nanofillers dont la taille dépasse celle des domaines ioniques du Nafion® (envir. 4 nm), tels que les feuillets de GO utilisés dans cette étude (dont la taille peut atteindre 200 nm), peut entraîner un désaccord dimensionnel. Ce décalage de taille risque de perturber les voies ioniques continues au sein du Nafion® et de détruire partiellement ses structures microphasées d'origine, entravant ainsi ses capacités de transport des protons (Song, He, Chai & Li (2024)).

Même si la Méthode 2 parvient à renforcer de manière significative mécaniquement la membrane Nafion® et à présenter un comportement électrochimique stable jusqu'à 5 heures, le manque de stabilité à long terme demeure un défi. Une optimisation supplémentaire de la formulation du solvant et des expériences additionnelles sont nécessaires pour résoudre ce problème et améliorer la durabilité de la membrane composite sur des périodes d'opération prolongées.

3.2.6.4 Tests réels d'électrolyse PEM – Modification de l'anode vs Modification de la cathode

Pour évaluer l'impact de la modification de la membrane Nafion® 115 par pulvérisation ultrasonique d'une encre Nafion®-Oxyde de Graphène sur sa surface, des tests in-situ en cellule unique d'électrolyse ont été réalisés. L'étude avait pour objectif d'examiner comment l'ajout de cette intercouche composite influence la performance électrochimique en fonction du site de

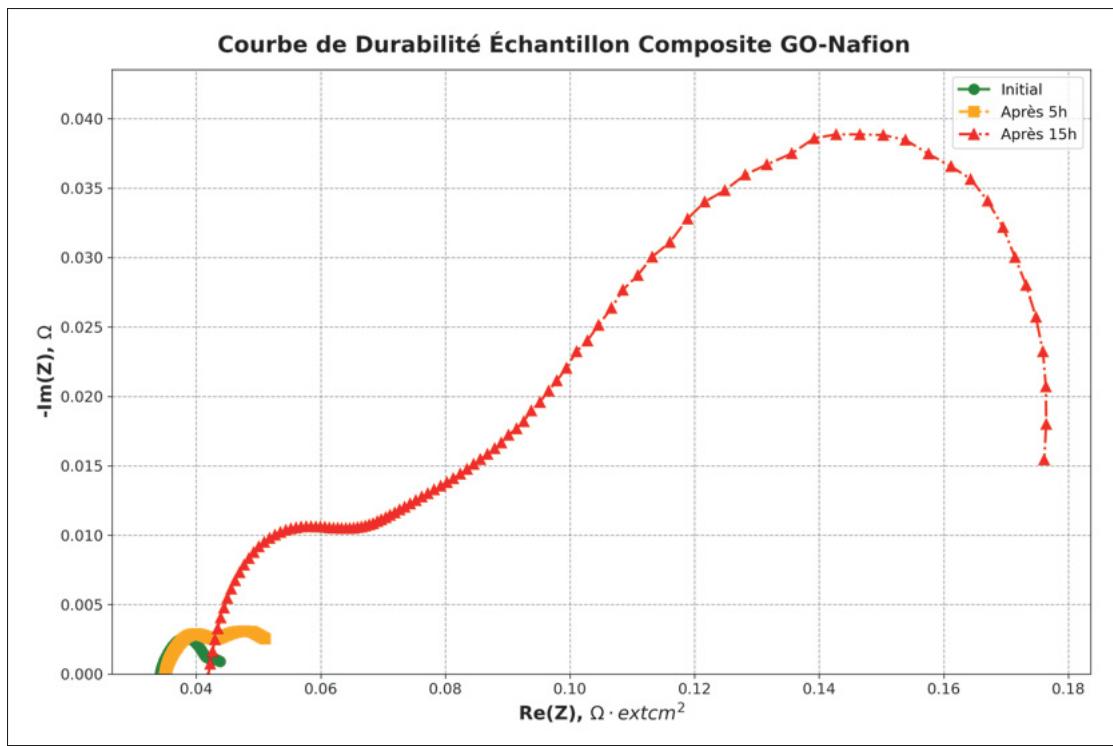


Figure 3.48 Diagramme de Nyquist montrant la réponse en impédance électrochimique d'une membrane composite Nafion[®] - GO

dépôt. Pour ce test, trois échantillons modifiés ont été fabriqués : l'un avec la couche composite déposée sur le côté anode, un autre sur le côté cathode, et un troisième avec la couche appliquée sur les deux faces de la membrane. Des assemblages membrane-électrode ont été réalisés, et les échantillons modifiés ont été comparés aux MEA non revêtus, composés de membranes Nafion[®] 115, afin d'évaluer les effets de la modification sur les performances.

La Figure 3.49 compare la performance en cellule unique du MEA commercial et de ceux dotés d'une couche intercalée d'oxyde de graphène. Comme le montre la Figure 3.49a, le MEA avec une couche intercalée d'oxyde de graphène sur le côté cathodique présente une densité de courant de $1,8 \text{ A.cm}^{-2}$ à $+2,0 \text{ V}$, ce qui est comparable au MEA non modifié. Cela est remarquable compte tenu du fait que le dépôt de la membrane composite augmente l'épaisseur de la membrane d'environ 20 microns par rapport aux 127 microns nominaux, ce qui augmenterait

normalement la résistance de la membrane à la perméation des protons. Obtenir des performances électrochimiques similaires malgré cette augmentation de l'épaisseur suggère que la couche intercalée d'oxyde de graphène améliore les propriétés conductrices des protons sans affecter négativement la performance du MEA dans les PEMWE.

En revanche, les MEA revêtus de couches intercalées d'oxyde de graphène sur le côté anode ou sur les deux côtés présentent des densités de courant légèrement inférieures à +2,0 V, avec des valeurs de $1,63 \text{ A.cm}^{-2}$ et $1,53 \text{ A.cm}^{-2}$, respectivement.

La Figure 3.49b présente le test de stabilité réalisé à une tension fixe de +2,0 V_{RHE}, simulant les conditions anodiques des électrolyseurs PEM. Les densités de courant du MEA revêtu sur la cathode (670 mA.cm^{-2}) et du MEA non revêtu (656 mA.cm^{-2}) sont significativement supérieures à celles des MEA revêtus sur l'anode (586 mA.cm^{-2}) et ceux revêtus sur les deux faces (564 mA.cm^{-2}). Malgré ces différences, tous les échantillons présentent une densité de courant stable durant le test. La performance améliorée du MEA revêtu sur la cathode est vraisemblablement due à une résistance réduite et à des propriétés interfaciales améliorées, facilitant un transport efficace des protons et des cinétiques de réaction optimisées. La Figure 3.49c et la Figure 3.49d présentent respectivement les diagrammes de Nyquist obtenus à 1 et $1,5 \text{ A.cm}^{-2}$, lesquels ont été ajustés à l'aide du circuit électrique équivalent (CEE) présenté à la Figure 3.50. (CEE utilisé tel quel, afin d'assurer la comparaison avec des données déjà produites dans le groupe). L'erreur d'ajustement est inférieure à 1%, indiquant une forte corrélation entre le modèle et les données expérimentales. Le CEE se compose de la résistance ohmique (R_Ω) et de deux paires résistance-capacité : la résistance à haute fréquence (R_{hf}) et la résistance à basse fréquence (R_{lf}), chacune couplée à des éléments de phase constants (CPE_{hf} et CPE_{lf} , respectivement).

Le point d'intersection le plus à gauche de la courbe EIS représente R_Ω , correspondant à la résistance ohmique de la cellule PEMWE, tandis que le point d'intersection le plus à droite

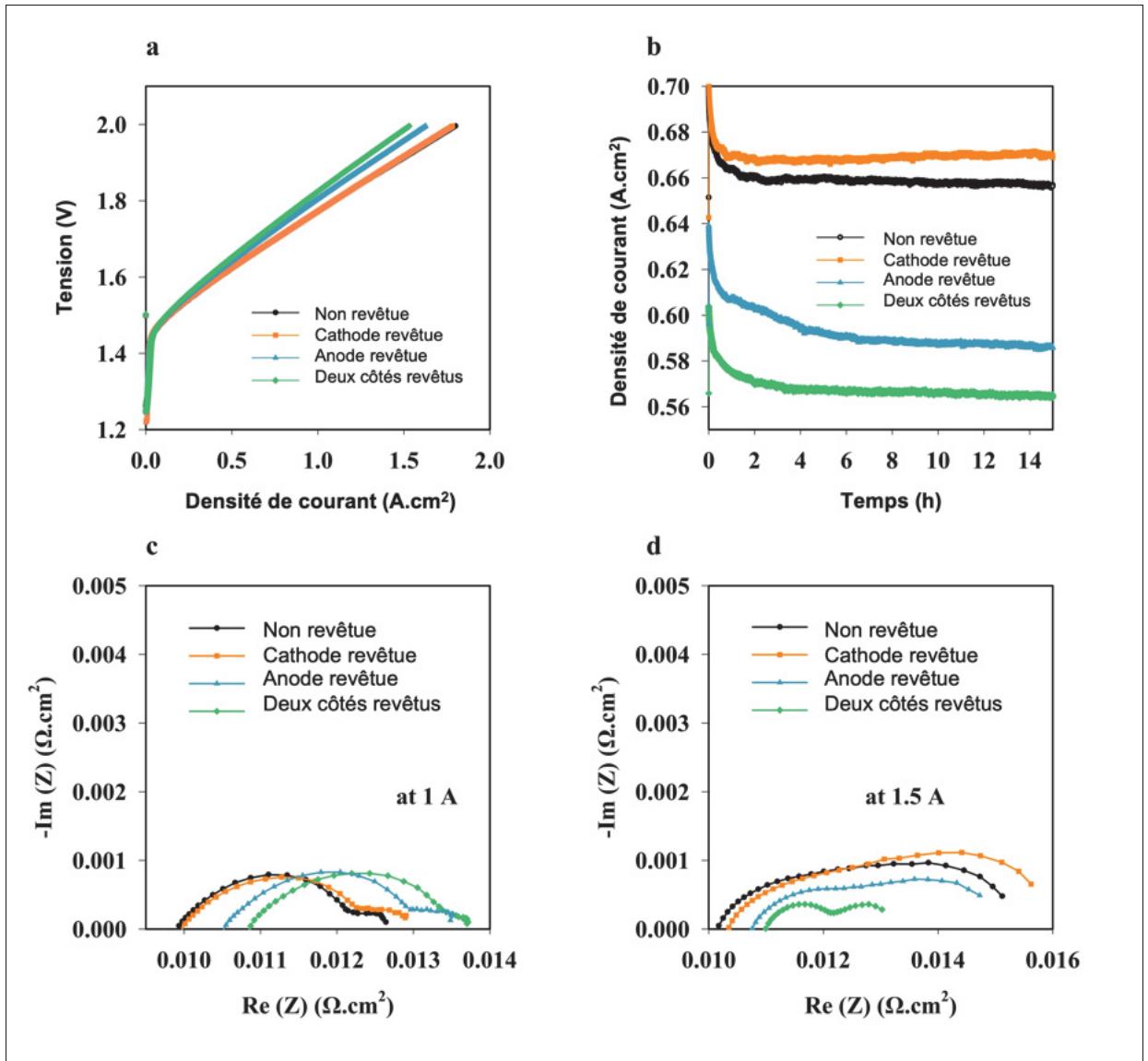


Figure 3.49 (a) Courbes de polarisation, (b) stabilité à 2 V, et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) à (c) 1 A.cm^{-2} et (d) 1.5 A.cm^{-2} dans un test en cellule unique d'électrolyse d'eau à membrane échangeuse de protons (PEMWE)

réfère la résistance totale de la cellule, incluant R_Ω , la résistance au transfert de charge (R_{ct}) et la résistance au transport de masse (R_{mt}). Dans les PEMWE, R_Ω provient principalement de la membrane, des couches de catalyseur (CL), des couches de transport poreux (PTL), des plaques

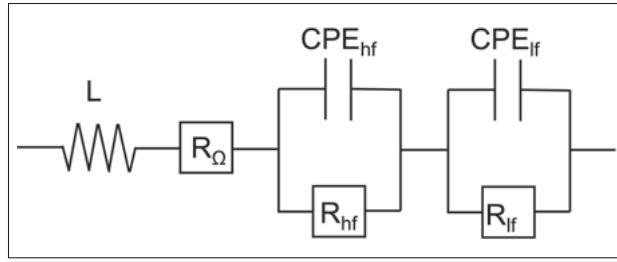


Figure 3.50 Circuit électrique équivalent (CEE) pour le test en cellule unique d'un PEMWE

bipolaires (BPP) et des résistances interfaciales associées. La majorité des pertes ohmiques provient généralement de la membrane et des résistances interfaciales. Puisque les MEA utilisés dans cette étude partagent des composants de base homogènes, la réduction de R_Ω peut être raisonnablement attribuée au revêtement intercalé en oxyde de graphène.

D'après les résultats de l'ajustement du circuit équivalent, il apparaît que les valeurs de R_Ω pour les MEA non revêtus et ceux revêtus sur le côté cathode sont comparables, tandis que les MEA revêtus sur le côté anode et sur les deux faces présentent des valeurs de R_Ω plus élevées (Figure 3.49c et Figure 3.49d). Les résistances extraites des données EIS à 1 A.cm^{-2} et $1,5 \text{ A.cm}^{-2}$ sont résumées respectivement dans les Tables 3.4 et 3.5.

Tableau 3.4 Paramètres d'ajustement de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour les échantillons, lors d'un test en cellule unique PEMWE à 1 A.cm^{-2} .

Échantillon	$R_\Omega (\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_{ct} (\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_{mt} (\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2)$
Revêtu des deux côtés	10.9	1.6	0.6
Revêtu côté anode	10.6	1.7	1.0
Revêtu côté cathode	10.1	2.0	1.2
Non revêtu	10.0	1.7	0.9

Dans l'ensemble, les résultats des tests électrochimiques démontrent que l'ajout de la couche intercalée composite sur le côté cathode de la membrane Nafion® 115 offre des performances similaires à celles de la membrane vierge, non revêtue. Plus précisément, les densités de courant et la stabilité dans le temps du MEA revêtu côté cathode correspondent étroitement à celles de la

Tableau 3.5 Paramètres d'ajustement de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour les échantillons, lors d'un test en cellule unique d'électrolyse d'eau à membrane échangeuse de protons (PEMWE) à $1,5 \text{ A.cm}^{-2}$.

Échantillon	$R_\Omega (\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_{ct} (\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_{mt} (\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2)$
Revêtu des deux côtés	11.0	1.2	1.0
Revêtu côté anode	10.7	2.4	1.9
Revêtu côté cathode	10.2	7.1	0.0
Non revêtu	10.1	3.3	2.0

référence, ce qui suggère que la couche intercalée en oxyde de graphène améliore les propriétés conductrices de la membrane sans affecter négativement ses performances électrochimiques. Ceci est également confirmé par les résultats de la spectroscopie d'impédance, où la membrane revêtue côté cathode a présenté une résistance ohmique (R_Ω) plus faible par rapport aux membranes revêtues côté anode et sur les deux faces, soulignant ainsi l'efficacité du revêtement du côté cathode dans l'optimisation des performances de la membrane.

Cependant, lorsque l'encre composite Nafion®-Oxyde de Graphène est déposée sur le côté anode ou sur les deux faces (anode et cathode), les résultats électrochimiques et de stabilité montrent une dégradation des performances. Les MEA revêtus côté anode et sur les deux faces présentent des densités de courant et une stabilité moindres, ce qui indique que le dépôt de cette intercouche sur ces faces pourrait introduire des pertes résistives ou entraver les processus de transfert d'électrons à l'anode, élément crucial pour la performance globale des PEMWE. Cette disparité suggère que le positionnement de la couche intercalée en oxyde de graphène joue un rôle déterminant dans le comportement électrochimique des membranes modifiées. Alors que le côté cathode bénéficie des propriétés d'amélioration de la conductivité conférées par l'intercouche, des investigations supplémentaires sont nécessaires pour comprendre les effets délétères lorsqu'elle est appliquée sur l'anode ou sur les deux faces. Des facteurs tels que les interactions interfaciales, la distribution du oxyde de graphène ou son impact sur la conductivité protonique à l'anode pourraient contribuer à ces variations de performance.

CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

4.1 Conclusions

Dans cette étude, les propriétés mécaniques, thermiques et de surface des membranes Nafion® 115 modifiées par une solution pulvérisée par ultrasons d’Oxyde de Graphène-Nafion® ont été examinées sous diverses conditions de recuit thermique. Les paramètres optimisés de la méthode de pulvérisation ultrasonique, associés à la conception minutieuse de l’encre et de ses solvants, ont permis d’obtenir une excellente dispersion des feuillets de GO dans la matrice polymère. Cette dispersion a été confirmée par les techniques SEM, AFM et TGA. L'imagerie SEM et les techniques PiFM ont démontré que les feuillets de GO sont bien dispersés non seulement à proximité de la surface de la membrane, mais également dans l'ensemble du volume de la couche composite, avec une concentration légèrement plus élevée dans une zone de 1 à 11 micromètres de la surface. Le polymère a présenté une mouillabilité forte de la surface des feuillets de GO, sans séparation de phase visible, ce qui indique une bonne compatibilité des matériaux due aux interactions entre les groupes hydroxyles du GO et les groupes sulfoniques du polymère. La couche composite déposée sur la membrane a augmenté la rugosité de la membrane Nafion® d'un facteur de 10, améliorant ainsi la surface effective et offrant davantage de sites pour les réactions électrochimiques. La présence de feuillets de GO à proximité de la surface a également rendu la membrane plus hydrophile, comme en témoignent les angles de contact réduits avec l'eau.

Les traitements thermiques ont renforcé l'intégration intime des deux matériaux, comme le démontre la caractérisation SEM de l'interface. La caractérisation mécanique a révélé que l'incorporation du GO améliorait significativement les performances mécaniques, notamment dans les membranes recuites à des températures plus élevées (110°C) et celles non traitées thermiquement (température ambiante). Les courbes contrainte-déformation ont mis en évidence une nette amélioration des propriétés mécaniques grâce à l'incorporation du GO. Les échantillons

témoins non recuits supportaient une contrainte de 14 MPa et une déformation de 91,84%, tandis que les échantillons contenant du GO supportaient une contrainte de 32,53 MPa et une déformation de 229,53%. Pour les échantillons recuits à 110°C, l'échantillon témoin supportait une contrainte de 12,52 MPa et une déformation de 72,53%, alors que les homologues contenant du GO supportaient une contrainte de 33,47 MPa et une déformation de 193,56%. Le GO a également amélioré la stabilité thermique dans tous les cas, l'échantillon recuit à 110°C étant le plus stable thermiquement, nécessitant 31°C de plus pour perdre la même quantité de masse que son échantillon témoin.

Cependant, l'ajout de la couche composite a augmenté l'épaisseur de la membrane jusqu'à 20 micromètres, ce qui a partiellement augmenté la résistance à la perméation des protons. La Figure 4.1 présente les schémas des deux procédés différents utilisés dans ce travail. Comme le montre cette figure, l'ajout de oxyde de graphène incorporé dans le Nafion® liquide (Méthode 2) permet de mouiller efficacement les feuillets de GO et de les intégrer dans le polymère Nafion, améliorant ainsi les propriétés mécaniques et thermiques de la membrane composite. Cependant, le compromis associé à cette méthode est l'augmentation de l'épaisseur évoquée précédemment. Cette augmentation d'épaisseur se traduit par une distance plus grande à parcourir pour les protons, entraînant une augmentation de la résistance de la membrane.

De plus, bien que les échantillons recuits à 80°C aient supporté des contraintes plus élevées, leur flexibilité était légèrement réduite. Dans l'ensemble, cette méthode simple et facilement évolutive a considérablement amélioré la stabilité mécanique et thermique des membranes tout en augmentant leur surface effective.

La couche intercalée composite de GO appliquée sur le côté cathode de la membrane Nafion® 115 démontre des performances électrochimiques comparables à celles de la membrane vierge, non revêtue. Le MEA revêtu côté cathode présente des densités de courant et une stabilité similaires, ce qui indique une conductivité améliorée sans compromettre l'efficacité électrochimique. En

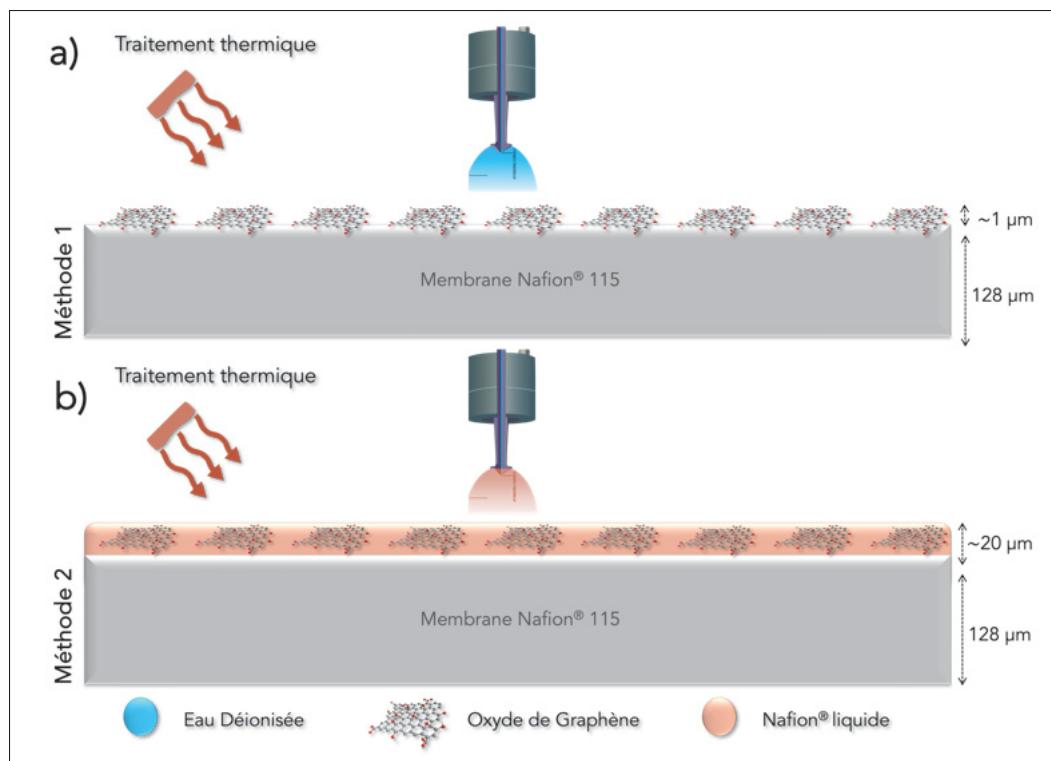


Figure 4.1 Deux méthodes différentes testées pour la fabrication des membranes composites Nafion®-GO dans le présent travail

revanche, le dépôt sur le côté anode ou sur les deux faces conduit à des performances réduites, probablement en raison de pertes résistives accrues et d'un transfert d'électrons entravé. Le positionnement de la couche intercalée en GO influence de manière significative le comportement de la membrane, suggérant des considérations critiques pour la conception future des membranes. Par ailleurs, l'augmentation de l'épaisseur de la membrane d'environ 20 microns et les défis qui y sont associés nécessitent des investigations supplémentaires afin d'optimiser les performances des PEMWE.

En résumé, deux encres distinctes ont été soigneusement formulées et les paramètres d'impression ultrasonique ont été minutieusement calibrés. En conséquence, les deux encres formulées ont démontré une excellente dispersion de l'oxyde de graphène sur les substrats. Cette technique a

permis le dépôt d'une très faible quantité de matériau grâce à son processus d'impression efficace. Par conception, cette méthode facilite l'impression fluide, et la vibration haute fréquence de la buse élimine pratiquement le colmatage, ce qui constitue un avantage significatif pour la montée en échelle industrielle de cette approche.

Parmi les deux encres formulées, celle composée uniquement d'oxyde de graphène et d'eau déionisée a donné les meilleurs résultats mécaniques, tandis que l'encre composite Nafion[®]-GO a présenté des performances thermiques et électrochimiques supérieures. La méthode GO-eau a ainsi démontré un comportement mécanique remarquable, une bonne stabilité thermique et une affinité accrue pour l'eau. En raison de sa simplicité de formulation et de ses coûts de production réduits, les membranes composites GO-eau se sont avérées très efficaces pour des tests expérimentaux ultérieurs. Toutefois, les meilleurs résultats électrochimiques et de durabilité ont été obtenus avec l'encre de GO dissoute dans le Nafion[®] liquide, rendant cette méthode plus compatible avec des applications industrielles potentielles en conditions réelles.

Parmi les deux encres formulées, celle composée uniquement d'oxyde de graphène et d'eau déionisée a démontré des propriétés mécaniques supérieures, associées à une bonne stabilité thermique et à une forte affinité pour l'eau. Ces caractéristiques confèrent aux membranes composites GO-eau une grande efficacité pour les tests expérimentaux, soutenue par la simplicité de leur formulation et leur rentabilité. À l'inverse, l'encre composite Nafion[®]-GO a présenté des performances thermiques et électrochimiques améliorées, mettant en évidence une durabilité et une efficacité électrochimique supérieures. L'inclusion de Nafion[®] liquide dans cette formulation d'encre améliore la compatibilité avec des applications industrielles potentielles, soulignant ainsi ses avantages dans des conditions réelles.

Dans l'ensemble, ce travail a démontré que la pulvérisation ultrasonique d'oxyde de graphène est hautement compatible avec les membranes polymères de Nafion[®] et peut améliorer leurs propriétés mécaniques, thermiques et de surface sans affecter de manière significative leurs

performances électrochimiques. Cette amélioration est obtenue grâce à une méthode simple, directe et facilement évolutive.

L'étude des effets de la variation de la composition de l'encre, des paramètres de pulvérisation ultrasonique, de l'épaisseur de la couche ou de l'utilisation d'autres techniques de dépôt pourrait fournir des indications précieuses sur la manière d'exploiter pleinement le potentiel de l'oxyde de graphène en tant qu'additif dans les membranes PEMWE. Ces efforts pourraient ouvrir la voie à l'amélioration des performances électrochimiques et de la stabilité des systèmes PEMWE, avec des applications potentielles dans de futures études ou technologies commerciales.

4.1.1 Contributions au Champ d'Étude

Au cours du développement du présent projet, de nombreuses productions scientifiques ont été réalisées et diffusées au sein de la communauté de recherche. La liste ci-dessous présente un aperçu des principales contributions, incluant des publications dans des revues spécialisées telles que le Journal of Membrane Science et Nanomaterials, ainsi que des communications orales lors de conférences de renom, notamment la 247e conférence de la Société Électrochimique. Des distinctions ont également été obtenues, notamment le premier prix pour une présentation orale à la Conférence LaCIME 2024 et le troisième prix pour une présentation par affiche, témoignant de la qualité et de l'impact scientifique du projet.

- **Mai 2025**
 - ▷ **Publication dans un journal scientifique :** C. Ceballos-Alvarez, M. Jafari, L. Moradizadeh, M. Siaj, S. Shahgaldi, R. Izquierdo. Enhanced Graphene Oxide-Nafion® Membranes for Proton Exchange Membrane Water Electrolysis. *Journal of Membrane Science*, 734 - 124267 (2025)
 - ▷ **Status :** Publié
- **Janvier 2025**

- ▷ **Publication dans un journal scientifique :** C. Ceballos-Alvarez, M. Jafari, M. Siaj, S. Shahgaldi, R. Izquierdo. Influence of Graphene Oxide on Mechanical and Morphological Properties of Nafion® Membranes, *Nanomaterials* 15 (1) (2025).
- ▷ **Status :** Publié
- **Mai 2025**
 - ▷ **Article de conférence et présentation orale** C. Ceballos-Alvarez, M. Jafari, L. Moradizadeh, M. Siaj, S. Shahgaldi, R. Izquierdo, Fabrication of Graphene Oxide - Nafion® composite membranes for Proton Exchange Membrane Water Electrolysis., 2025. 247th ECS Meeting| Montréal, Canada| May 18–22, 2025. *Electrochim. Soc. Interface*.
 - ▷ **Status :** Présenté
 - ▷ **Observations :** Présentation orale présentée
- **Septembre 2024**
 - ▷ **Présentation orale :** Conférence CQMF NANOQAM
 - ▷ **Status :** Presentation - Gagnant de la deuxième place.
- **Juin 2024**
 - ▷ **Présentation orale :** Lacime Conference 2024
 - ▷ **Statut :** Presentation - Gagnant de la première place
- **Juin 2024**
 - ▷ **Présentation de Poster :** Conférence Lacime 2024
 - ▷ **Statut :** Presentation - Gagnant de la troisième place
- **Mai 2023**
 - ▷ **CQMF Student Conference :** Présentation orale :
 - ▷ **Statut :** Présenté

BIBLIOGRAPHIE

- Affoune, A. M., Yamada, A. & Umeda, M. (2005). Conductivity and surface morphology of Nafion membrane in water and alcohol environments. *Journal of Power Sources*, 148, 9–17. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.039>.
- Al-Saygh, A., Ponnamma, D., AlMa’adeed, M., VIJAYAN P, P., Karim, A. & Hassan, M. (2017). Flexible Pressure Sensor Based on PVDF Nanocomposites Containing Reduced Graphene Oxide-Titania Hybrid Nanolayers. *Polymers*, 9, 33. doi : 10.3390/polym9020033.
- Arunkumar, I., Kim, A. R., Lee, S. H. & Yoo, D. J. (2024). Enhanced fumion nanocomposite membranes embedded with graphene oxide as a promising anion exchange membrane for fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 52, 139–153. doi : <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.184>.
- Asmatulu, R., Khan, A., Adigoppula, V. K. & Hwang, G. (2018). Enhanced transport properties of graphene-based, thin Nafion® membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells. *International Journal of Energy Research*, 42(2), 508–519. doi : 10.1002/er.3834.
- ASTM International. ASTM D882-18 Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. American Society for Testing and Materials.
- ASTM International. (2017). *ASTM D6287 - 17, Standard Practice for Cutting Film and Sheeting Test Specimens*. Book of Standards Volume : 08.03.
- Baglio, V., Ornelas, R., Matteucci, F., Martina, F., Ciccarella, G., Zama, I., Arriaga, L. G., Antonucci, V. & Aricò, A. S. (2009). Solid Polymer Electrolyte Water Electrolyser Based on Nafion-TiO₂ Composite Membrane for High Temperature Operation. *Fuel Cells*, 9(3), 247–252. doi : <https://doi.org/10.1002/fuce.200800063>.
- Baker, A. M., Wang, L., Johnson, W. B., Prasad, A. K. & Advani, S. G. (2014). Nafion Membranes Reinforced with Ceria-Coated Multiwall Carbon Nanotubes for Improved Mechanical and Chemical Durability in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(46), 26796–26802. doi : 10.1021/jp5078399.
- Barik, B., Yun, Y., Kumar, A., Bae, H., Namgung, Y., Park, J.-Y. & Song, S.-J. (2023). Highly enhanced proton conductivity of single-step-functionalized graphene oxide/nafion electrolyte membrane towards improved hydrogen fuel cell performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(29), 11029–11044. doi : <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.137>.
- Bauer, F., Denneler, S. & Willert-Porada, M. (2005). Influence of temperature and humidity on the mechanical properties of Nafion® 117 polymer electrolyte membrane. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 43(7), 786–795. doi : 10.1002/polb.20367.

- Bayer, T., Selyanchyn, R., Fujikawa, S., Sasaki, K. & Lyth, S. M. (2017). Spray-painted graphene oxide membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 541, 347–357. doi : <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.012>.
- Bertuccioli, L., Chan, A., Hart, D., Lehner, F., Madden, B. & Standen, E. (2014). Study on development of water electrolysis in the EU. *Fuel cells and hydrogen joint undertaking*, 1–160.
- Bessarabov, D., Wang, H., Li, H. & Zhao, N. (2015). *PEM Electrolysis for Hydrogen Production : Principles and Applications*.
- Brisebois, P. P. & Siaj, M. (2020). Harvesting graphene oxide – years 1859 to 2019 : a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(5), 1517–1547. doi : 10.1039/C9TC03251G.
- Bruce, S., Temminghoff, M., Hayward, J., Schmidt, E., Munnings, C., Palfreyman, D. & Hartley, P. (2018). *Australia National Hydrogen Roadmap*.
- Carboni, N., Mazzapioda, L., Caprì, A., Gatto, I., Carbone, A., Baglio, V. & Navarra, M. A. (2024). Composite anion exchange membranes based on graphene oxide for water electrolyzer applications. *Electrochimica Acta*, 486, 144090. doi : <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144090>.
- Chen, J., Bailey, J. J., Britnell, L., Perez-Page, M., Sahoo, M., Zhang, Z., Strudwick, A., Hack, J., Guo, Z., Ji, Z., Martin, P., Brett, D. J. L., Shearing, P. R. & Holmes, S. M. (2022). The performance and durability of high-temperature proton exchange membrane fuel cells enhanced by single-layer graphene. *Nano Energy*, 93, 106829. doi : <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106829>.
- Cho, S. A., Cho, E. A., Oh, I.-H., Kim, H.-J., Ha, H. Y., Hong, S.-A. & Ju, J. B. (2006). Surface modified Nafion® membrane by ion beam bombardment for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 155(2), 286–290. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.040>.
- Choi, E., Kang, H., Jang, Y., Kim, J. H., Ahn, H. S., Kim, S. M. & Jang, S. (2024). Construction of PTFE/Nafion Composite Membrane with Ultrathin Graphene Oxide Layer for Durable Fuel Cells. *Advanced Materials Technologies*, 9(1), 2301191. doi : 10.1002/admt.202301191.
- Dawood, F., Anda, M. & Shafiullah, G. M. (2020). Hydrogen production for energy : An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 3847–3869. doi : 10.1016/j.ijhydene.2019.12.059.

- de Almeida, S. H. & Kawano, Y. (1999). Thermal Behavior of Nafion Membranes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 58(3), 569–577. doi : 10.1023/A:1010196226309.
- Dreyer, D., Park, S., Bielawski, C. & Ruoff, R. (2009). The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 39. doi : 10.1039/B917103G.
- DuPont. (2002). *Nafion® PFSA Membranes N-112, NE-1135, N-115, N-117, NE-1110, Product Information*. Fayetteville, NC, U.S.A. Repéré à <http://www.hesen.cn/userfiles/bochi/file/117%C3%A1115%C3%A9Tř.pdf>.
- Energy, U. D. o. (2022). *US Department of Energy National Clean Hydrogen Strategy Roadmap*.
- Enotiadis, A., Angjeli, K., Baldino, N., Nicotera, I. & Gournis, D. (2012). Graphene-Based Nafion Nanocomposite Membranes : Enhanced Proton Transport and Water Retention by Novel Organo-functionalized Graphene Oxide Nanosheets. *Small*, 8(21), 3338–3349. doi : 10.1002/smll.201200609.
- Farooqui, U. R., Ahmad, A. L. & Hamid, N. A. (2018). Graphene oxide : A promising membrane material for fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 714–733. doi : <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.081>.
- Federal Ministry for Economic Affairs and Energy. (2020). National Hydrogen Strategy. *Federal Ministry for Economic Affairs and Energy Public Relations Division 11019 Berlin www.bmwi.de*, 32. Repéré à <https://consult.industry.gov.au/national-hydrogen-strategy-taskforce/national-hydrogen-strategy-request-for-input/>.
- Feng, M., Qu, R., Wei, Z., Wang, L., Sun, P. & Wang, Z. (2015). Characterization of the thermolysis products of Nafion membrane : A potential source of perfluorinated compounds in the environment. *Scientific Reports*, 5(1), 9859. doi : 10.1038/srep09859.
- Gagliardi, G. G., Palone, O., Paris, E. & Borello, D. (2024). An efficient composite membrane to improve the performance of PEM reversible fuel cells. *Fuel*, 357, 129993. doi : <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129993>.
- Gahlot, S. & Kulshrestha, V. (2020). Graphene based polymer electrolyte membranes for electro-chemical energy applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(34), 17029–17056. doi : <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.047>.
- Goñi-Urtiaga, A., Presvytes, D. & Scott, K. (2012). Solid acids as electrolyte materials for proton exchange membrane (PEM) electrolysis : Review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(4), 3358–3372. doi : <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.152>.

- Heo, Y., Im, H. & Kim, J. (2013). The effect of sulfonated graphene oxide on Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) membrane for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 425-426, 11–22. doi : <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.09.019>.
- Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J. M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J. & Baro, A. M. (2007). WSXM : A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, 78(1), 013705. doi : 10.1063/1.2432410.
- Hummers, W. S. & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339. doi : 10.1021/ja01539a017.
- Hydrogen and Fuel Cell Strategy Council. (2019). The Strategic Road Map for Hydrogen and Fuel Cells - Industry-academia-government action plan to realize a “ Hydrogen Society ” - Hydrogen and Fuel Cell Strategy Council. 59.
- Ibrahim, A., Hossain, O., Chaggar, J., Steinberger-Wilckens, R. & El-Kharouf, A. (2020). GO-nafion composite membrane development for enabling intermediate temperature operation of polymer electrolyte fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(8), 5526–5534. doi : 10.1016/j.ijhydene.2019.05.210.
- Ion-Ebrasu, D., Pollet, B. G., Spinu-Zaulet, A., Soare, A., Carcdea, E., Varlam, M. & Capraescu, S. (2019). Graphene modified fluorinated cation-exchange membranes for proton exchange membrane water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(21), 10190–10196. doi : <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.148>.
- Jafari, M., Nowak, D. B., Huang, S., Carlos Abrego, J., Yu, T., Du, Z., Hammouti, B., Jeffali, F., Touzani, R., Ma, D. & Siaj, M. (2023). Photo-induced force microscopy applied to electronic devices and biosensors. *Materials Today : Proceedings*, 72, 3904–3910. doi : <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.10.216>.
- Jalani, N. H., Dunn, K. & Datta, R. (2005). Synthesis and characterization of Nafion®-MO₂ (M=Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells. *Electrochimica Acta*, 51(3), 553–560. doi : <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.016>.
- Jasiak, A., Mielińczak, G., Owsianik, K., Koprowski, M., Krasowska, D. & Drabowicz, J. (2019). Solvent-Free Michaelis–Arbuzov Rearrangement under Flow Conditions. *The Journal of Organic Chemistry*, 84(5), 2619–2625. doi : 10.1021/acs.joc.8b03053.
- Jin, J., Jia, J., Song, D., Wang, N., Liu, K., Zuo, T. & Che, Q. (2022). A facile strategy to construct layered membranes with high and stable proton conductivity based on sulfonated graphene oxide. *International Journal of Energy Research*, 46(3), 3349–3361. doi : 10.1002/er.7385.

- Kang, Z., Wang, M., Yang, Y., Wang, H., Liu, Y., Mo, J., Li, J., Deng, P., Jia, C. & Tian, X. (2022). Performance improvement induced by membrane treatment in proton exchange membrane water electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(9), 5807–5816. doi : <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.227>.
- Kerr, J. B., Liu, G. & Sun, X. (2004). New Polyelectrolyte Materials for High Temperature Fuel Cells, Membrane-Electrode Assemblies and Enhanced Selectivity. *Prog. Rep. - DOE Hydrog. Progr.*, 366 – 372. Repéré à <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84907211949&partnerID=40&md5=612bf7b69c3c9782ab7d6e4ebf55f9e3>.
- Khan, A., Philip, J. & Hess, P. (2004). Young's modulus of silicon nitride used in scanning force microscope cantilevers. *Journal of Applied Physics*, 95(4), 1667–1672. doi : [10.1063/1.1638886](https://doi.org/10.1063/1.1638886).
- Khattra, N. S., Santare, M. H., Karlsson, A. M., Schmiedel, T. & Busby, F. C. (2015). Effect of Water Transport on Swelling and Stresses in PFSA Membranes. *Fuel Cells*, 15(1), 178–188. doi : [10.1002/fuce.201400058](https://doi.org/10.1002/fuce.201400058).
- Kim, D., Jang, Y., Choi, E., Chae, J. E. & Jang, S. (2022). Reinforced Nafion Membrane with Ultrathin MWCNTs/Ceria Layers for Durable Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *Membranes*, 12(11). doi : [10.3390/membranes12111073](https://doi.org/10.3390/membranes12111073).
- Kim, H. & Macosko, C. W. (2009). Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites. *Polymer*, 50(15), 3797–3809. doi : <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.05.038>.
- Klose, C. (2020). *Novel polymer electrolyte membrane compositions for electrolysis and fuel cell systems*. (Thèse de doctorat, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau). Repéré à https://www.researchgate.net/publication/340540880_Novel_polymer_electrolyte_membrane_compositions_for_electrolysis_and_fuel_cell_systems.
- Kong, L., Hadavimoghaddam, F., Li, C., Liu, K., Liu, B., Semnani, A. & Ostadhassan, M. (2021). AFM vs. Nanoindentation : Nanomechanical properties of organic-rich Shale. *Marine and Petroleum Geology*, 132, 105229. doi : <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105229>.
- Konios, D., Stylianakis, M. M., Stratakis, E. & Kymakis, E. (2014). Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 430, 108–112. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.05.033>.
- Krasnova, A. O., Glebova, N. V., Kastsova, A. G., Rabchinskii, M. K. & Nechitailov, A. A. (2023). Thermal Stabilization of Nafion with Nanocarbon Materials. *Polymers*, 15(9). doi : [10.3390/polym15092070](https://doi.org/10.3390/polym15092070).

- Kundu, S., Simon, L. C., Fowler, M. & Grot, S. (2005). Mechanical properties of NafionTM electrolyte membranes under hydrated conditions. *Polymer*, 46(25), 11707–11715. doi : <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.09.059>.
- Kusoglu, A., Karlsson, A. M., Santare, M. H., Cleghorn, S. & Johnson, W. B. (2007). Mechanical behavior of fuel cell membranes under humidity cycles and effect of swelling anisotropy on the fatigue stresses. *Journal of Power Sources*, 170(2), 345–358. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.063>.
- Landi, B. J., Raffaelle, R. P., Heben, M. J., Alleman, J. L., VanDerveer, W. & Gennett, T. (2002). Single Wall Carbon Nanotube–Nafion Composite Actuators. *Nano Letters*, 2(11), 1329–1332. doi : [10.1021/nl025800h](https://doi.org/10.1021/nl025800h).
- Le, L. T., Ervin, M. H., Qiu, H., Fuchs, B. E. & Lee, W. Y. (2011). Graphene supercapacitor electrodes fabricated by inkjet printing and thermal reduction of graphene oxide. *Electrochemistry Communications*, 13(4), 355–358. doi : <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.01.023>.
- Lee, D. C., Yang, H. N., Park, S. H. & Kim, W. J. (2014). Nafion/graphene oxide composite membranes for low humidifying polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 452, 20–28. doi : <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.018>.
- Lee, D. C., Yang, H. N., Park, S. H., Park, K. W. & Kim, W. J. (2015). Self-humidifying Pt-graphene/SiO₂ composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 474, 254–262. doi : <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.10.001>.
- Lee, H.-J., Song, Y.-S., An, T. K., Choi, W.-K. & Kim, S.-R. (2016). Ultrasmooth transparent conductive hybrid films of reduced graphene oxide and single-walled carbon nanotube by ultrasonic spraying. *Synthetic Metals*, 221, 340–344. doi : <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.10.012>.
- Lerf, A., He, H., Forster, M. & Klinowski, J. (1998). Structure of Graphite Oxide Revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4477–4482. doi : [10.1021/jp9731821](https://doi.org/10.1021/jp9731821).
- Li, D., Müller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B. & Wallace, G. G. (2008). Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*, 3(2), 101–105. doi : [10.1038/nnano.2007.451](https://doi.org/10.1038/nnano.2007.451).
- Li, Y., Dillard, D. A., Case, S. W., Ellis, M. W., Lai, Y.-H., Gittleman, C. S. & Miller, D. P. (2009). Fatigue and creep to leak tests of proton exchange membranes using pressure-loaded blisters. *Journal of Power Sources*, 194(2), 873–879. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.083>.

- Liang, Z., Chen, W., Liu, J., Wang, S., Zhou, Z., Li, W., Sun, G. & Xin, Q. (2004). FT-IR study of the microstructure of Nafion® membrane. *Journal of Membrane Science*, 233(1), 39–44. doi : <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.12.008>.
- Liu, L., Li, X., Liu, Z., Zhang, S., Qian, L., Chen, Z., Li, J., Fang, P. & He, C. (2022). High-performance fuel cells using Nafion composite membranes with alignment of sulfonated graphene oxides induced by a strong magnetic field. *Journal of Membrane Science*, 653, 120516. doi : <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120516>.
- Lue, S. J., Pai, Y.-L., Shih, C.-M., Wu, M.-C. & Lai, S.-M. (2015). Novel bilayer well-aligned Nafion/graphene oxide composite membranes prepared using spin coating method for direct liquid fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 493, 212–223. doi : <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.07.007>.
- Marshall, A., Børresen, B., Hagen, G., Tsyplkin, M. & Tunold, R. (2007). Hydrogen production by advanced proton exchange membrane (PEM) water electrolyzers—Reduced energy consumption by improved electrocatalysis. *Energy*, 32(4), 431–436. doi : <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.07.014>.
- Millet, P., Ranjbari, A., de Guglielmo, F., Grigoriev, S. A. & Auprêtre, F. (2012). Cell failure mechanisms in PEM water electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(22), 17478–17487. doi : <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.017>.
- Millet, P. & Grigoriev, S. (2013). Water Electrolysis Technologies. *Renewable Hydrogen Technologies : Production, Purification, Storage, Applications and Safety*, 19–41. doi : 10.1016/B978-0-444-56352-1.00002-7.
- Miyake, N., Wainright, J. S. & Savinell, R. F. (2001). Evaluation of a Sol-Gel Derived Nafion/Silica Hybrid Membrane for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications : II. Methanol Uptake and Methanol Permeability. *Journal of the Electrochemical Society*, 148(8), A905–A909. doi : 10.1149/1.1383072.
- Mkhoyan, K. A., Contryman, A. W., Silcox, J., Stewart, D. A., Eda, G., Mattevi, C., Miller, S. & Chhowalla, M. (2009). Atomic and Electronic Structure of Graphene-Oxide. *Nano Letters*, 9(3), 1058–1063. doi : 10.1021/nl8034256.
- Mo, J., Kang, Z., Retterer, S. T., Cullen, D. A., Toops, T. J., Green, J. B., Mench, M. M. & Zhang, F.-Y. (2016). Discovery of true electrochemical reactions for ultrahigh catalyst mass activity in water splitting. *Science Advances*, 2(11), e1600690. doi : 10.1126/sciadv.1600690.

Murugaiah, D. K. & Shahgaldi, S. (2024). Recent progress in understanding the dispersion stability of catalyst ink for proton exchange membrane fuel cell and water electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 66, 156–169. doi : <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.036>.

Natural Resources Canada (NRCan). (2020). *Hydrogen Strategy for Canada, a call to action.*

Nicotera, I., Coppola, L. & Simari, C. (2024). Novel Nafion nanocomposite membranes embedded with TiO₂-decorated MWCNTs for high-temperature/low relative humidity fuel cell systems. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 13(3), 307–318. doi : 10.1007/s40243-024-00266-7.

Nikhil A. Koratkar. (2013). *Graphene in Composite Materials*. DEStech.

Nowak, D., Grenon, B., Albrecht, T. & Park, S. (2022). Identification of sub-20 nm EUV defects with nano-IR PiFM. *Metrology, Inspection, and Process Control XXXVI*, 12053, 120530F. doi : 10.11117/12.2620726.

Nowak, D., O'Reilly, P., Park, S. & Albrecht, T. (2023). Chemical Identification of Sub-20 nm Defects and Sub-Monolayer Residues with Nano IR PiFM. *Solid State Phenomena*, 346, 204–209. doi : 10.4028/p-0NjBB4.

Oliver, W. C. & Pharr, G. M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7(6), 1564–1583. doi : 10.1557/JMR.1992.1564.

Omosebi, A. & Besser, R. S. (2013). Electron beam patterned Nafion membranes for DMFC applications. *Journal of Power Sources*, 228, 151–158. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.076>.

Page, K. A., Shin, J. W., Eastman, S. A., Rowe, B. W., Kim, S., Kusoglu, A., Yager, K. G. & Stafford, G. R. (2015). In Situ Method for Measuring the Mechanical Properties of Nafion Thin Films during Hydration Cycles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(32), 17874–17883. doi : 10.1021/acsami.5b04080.

Pandey, R. P., Shukla, G., Manohar, M. & Shahi, V. K. (2017). Graphene oxide based nanohybrid proton exchange membranes for fuel cell applications : An overview. *Advances in Colloid and Interface Science*, 240, 15–30. doi : 10.1016/j.cis.2016.12.003.

Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A. & Tascón, J. M. D. (2008). Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir*, 24(19), 10560–10564. doi : 10.1021/la801744a.

- Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Solís-Fernández, P., Martínez-Alonso, A. & Tascón, J. M. D. (2009). Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Graphene Nanosheets Derived from Graphite Oxide. *Langmuir*, 25(10), 5957–5968. doi : 10.1021/la804216z.
- Parthiban, V., Akula, S., Peera, S. G., Islam, N. & Sahu, A. K. (2016). Proton Conducting Nafion-Sulfonated Graphene Hybrid Membranes for Direct Methanol Fuel Cells with Reduced Methanol Crossover. *Energy and Fuels*, 30(1), 725–734. doi : 10.1021/acs.energyfuels.5b02194.
- Passalacqua, E., Pedicini, R., Carbone, A., Gatto, I., Matera, F., Patti, A. & Saccà, A. (2020). Effects of the Chemical Treatment on the Physical-Chemical and Electrochemical Properties of the Commercial Nafion™ NR212 Membrane. *Materials*, 13(22). doi : 10.3390/ma13225254.
- Pei, S. & Cheng, H.-M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210–3228. doi : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>.
- Phachaipum, S., Prapainainar, C. & Prapainainar, P. (2024). Proton-exchange polymer composite membrane of Nafion and microcrystalline cellulose for performance improvement of direct glycerol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 52, 1111–1120. doi : <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.091>.
- Pumera, M. (2013). Electrochemistry of graphene, graphene oxide and other graphenoids : Review. *Electrochemistry Communications*, 36, 14–18. doi : <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.08.028>.
- Punetha, D., Kar, M. & Pandey, S. K. (2020). A new type low-cost, flexible and wearable tertiary nanocomposite sensor for room temperature hydrogen gas sensing. *Scientific Reports*, 10(1), 2151. doi : 10.1038/s41598-020-58965-w.
- Ruhkopf, J., Plachetka, U., Moeller, M., Pasdag, O., Radev, I., Peinecke, V., Hepp, M., Wiktor, C., Lohe, M. R., Feng, X., Butz, B. & Lemme, M. C. (2023). Graphene Coating of Nafion Membranes for Enhanced Fuel Cell Performance. *ACS Applied Engineering Materials*, 1(3), 947–954. doi : 10.1021/acsaenm.2c00234.
- Sadeghi Alavijeh, A., Goulet, M.-A., Khorasany, R. M. H., Ghataurah, J., Lim, C., Lauritzen, M., Kjeang, E., Wang, G. G. & Rajapakse, R. K. N. D. (2015). Decay in Mechanical Properties of Catalyst Coated Membranes Subjected to Combined Chemical and Mechanical Membrane Degradation. *Fuel Cells*, 15(1), 204–213. doi : 10.1002/fuce.201400040.

- Sahu, A. K., Ketpang, K., Shanmugam, S., Kwon, O., Lee, S. & Kim, H. (2016). Sulfonated Graphene–Nafion Composite Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells Operating under Reduced Relative Humidity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(29), 15855–15866. doi : 10.1021/acs.jpcc.5b11674.
- Saito, M., Arimura, N., Hayamizu, K. & Okada, T. (2004). Mechanisms of Ion and Water Transport in Perfluorosulfonated Ionomer Membranes for Fuel Cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(41), 16064–16070. doi : 10.1021/jp0482565.
- Satterfield, M. B., Majsztrik, P. W., Ota, H., Benziger, J. B. & Bocarsly, A. B. (2006). Mechanical properties of Nafion and titania/Nafion composite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 44(16), 2327–2345. doi : 10.1002/polb.20857.
- Shahgaldi, S., Alaefour, I. & Li, X. (2018). Impact of manufacturing processes on proton exchange membrane fuel cell performance. *Applied Energy*, 225, 1022–1032. doi : <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.05.086>.
- Shi, C., Liu, T., Chen, W., Cui, F., Liu, L., Cai, Y. & Li, Y. (2021). Interaction, structure and tensile property of swollen Nafion® membranes. *Polymer*, 213, 123224. doi : <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123224>.
- Sigwadi, R., Dhlamini, M. S., Mokrani, T., Nemavhola, F., Nonjola, P. F. & Msomi, P. F. (2019). The proton conductivity and mechanical properties of Nafion®/ ZrP nanocomposite membrane. *Heliyon*, 5(8), e02240. doi : <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02240>.
- Siracusano, S., Van Dijk, N., Backhouse, R., Merlo, L., Baglio, V. & Aricò, A. S. (2018). Degradation issues of PEM electrolysis MEAs. *Renewable Energy*, 123, 52–57. doi : <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.024>.
- Siracusano, S., Baglio, V., Van Dijk, N., Merlo, L. & Aricò, A. S. (2017). Enhanced performance and durability of low catalyst loading PEM water electrolyser based on a short-side chain perfluorosulfonic ionomer. *Applied Energy*, 192, 477–489. doi : <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.011>.
- Song, S., He, H., Chai, S. & Li, H. (2024). Advanced Nafion/nanofiller composite proton exchange membranes for fuel cell applications. *Polymer*, 307, 127241. doi : <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.127241>.
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T. & Ruoff, R. S. (2006). Graphene-based composite materials. *Nature*, 442(7100), 282–286. doi : 10.1038/nature04969.

- Su, H., Bladergroen, B. J., Pasupathi, S., Linkov, V. & Ji, S. (2012). Performance Investigation of Membrane Electrode Assemblies for Hydrogen Production by Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(5), 4223–4234. doi : [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)19533-2](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)19533-2).
- Suganuma, K. (2014). *Introduction to Printed Electronics* (éd. 2014th edi). Springer New York : Springer.
- Sun, Y. & Shi, G. (2013). Graphene/polymer composites for energy applications. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics*, 51(4), 231–253. doi : 10.1002/polb.23226.
- Suter, J. L., Sinclair, R. C. & Coveney, P. V. (2020). Principles Governing Control of Aggregation and Dispersion of Graphene and Graphene Oxide in Polymer Melts. *Advanced Materials*, 32(36), 2003213. doi : 10.1002/adma.202003213.
- Tang, H., Wang, S., Jiang, S. P. & Pan, M. (2007). A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 170(1), 140–144. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.062>.
- Tang, Y., Karlsson, A. M., Santare, M. H., Gilbert, M., Cleghorn, S. & Johnson, W. B. (2006). An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane. *Materials Science and Engineering : A*, 425(1), 297–304. doi : <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.03.055>.
- Thomassin, J.-M., Kollar, J., Caldarella, G., Germain, A., Jérôme, R. & Detrembleur, C. (2007). Beneficial effect of carbon nanotubes on the performances of Nafion membranes in fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 303(1), 252–257. doi : <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.07.019>.
- Toikkanen, O., Nisula, M., Pohjalainen, E., Hietala, S., Havansi, H., Ruotsalainen, J., Halttunen, S., Karppinen, M. & Kallio, T. (2015). Al₂O₃ coating grown on Nafion membranes by atomic layer deposition. *Journal of Membrane Science*, 495, 101–109. doi : <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.021>.
- Ul-Hamid, A. (2018). Introduction BT - A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy (pp. 1–14). Cham : Springer International Publishing. doi : 10.1007/978-3-319-98482-7{_}1.
- Ursúa, A., Gandía, L. M. & Sanchis, P. (2012). Hydrogen production from water electrolysis : Current status and future trends. *Proceedings of the IEEE*, 100(2), 410–426. doi : 10.1109/JPROC.2011.2156750.

- van der Merwe, J., Uren, K., van Schoor, G. & Bessarabov, D. (2013). A study of the loss characteristics of a single cell PEM electrolyser for pure hydrogen production. *2013 IEEE International Conference on Industrial Technology (ICIT)*, pp. 668–672. doi : 10.1109/ICIT.2013.6505751.
- velan Venkatesan, S., Lim, C., Holdcroft, S. & Kjeang, E. (2016). Progression in the Morphology of Fuel Cell Membranes upon Conjoint Chemical and Mechanical Degradation. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(7), F637–F643. doi : 10.1149/2.0671607jes.
- Vielstich, W., Lamm, A. & Gasteiger, H. (2003). *Handbook of fuel cells. Fundamentals, technology, applications*. United Kingdom.
- Vinothkannan, M., Kim, A. R., Gnana kumar, G. & Yoo, D. J. (2018). Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high temperature and low humidity proton exchange membrane fuel cells. *RSC Adv.*, 8(14), 7494–7508. doi : 10.1039/C7RA12768E.
- Wang, Y., Zhu, Z., Liu, J., Chang, L. & Chen, H. (2016). Effects of surface roughening of Nafion 117 on the mechanical and physicochemical properties of ionic polymer–metal composite (IPMC) actuators. *Smart Materials and Structures*, 25(8), 85012. doi : 10.1088/0964-1726/25/8/085012.
- Yadav, R., Subhash, A., Chemmenchery, N. & Kandasubramanian, B. (2018). Graphene and Graphene Oxide for Fuel Cell Technology. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(29), 9333–9350. doi : 10.1021/acs.iecr.8b02326.
- Yan, X. H., Wu, R., Xu, J. B., Luo, Z. & Zhao, T. S. (2016). A monolayer graphene - Nafion sandwich membrane for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 311, 188–194. doi : 10.1016/j.jpowsour.2016.02.030.
- Yang, H., Lee, W. H., Choi, B. S. & Kim, W. (2016). Preparation of Nafion/Pt-containing TiO₂/graphene oxide composite membranes for self- humidifying proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 504. doi : 10.1016/j.memsci.2015.12.021.
- Yeo, S. C. & Eisenberg, A. (1977). Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (nafion) polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 21(4), 875–898. doi : 10.1002/app.1977.070210401.
- Yin, C., Li, J., Zhou, J., Zhang, H., Fang, P. & He, C. (2018). Enhancement in Proton Conductivity and Thermal Stability in Nafion Membranes Induced by Incorporation of Sulfonated Carbon Nanotubes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10. doi : 10.1021/acsami.8b01513.

- Yin, C., He, C., Liu, Q., Xiong, B., Li, J. & Zhou, Y. (2021). Effect of the orientation of sulfonated graphene oxide (SG) on the gas-barrier properties and proton conductivity of a SG/Nafion composite membrane. *Journal of Membrane Science*, 625, 119146. doi : <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119146>.
- Yu, L., Lin, F., Xu, L. & Xi, J. (2016). A recast Nafion/graphene oxide composite membrane for advanced vanadium redox flow batteries. *Rsc Advances*, 6(5), 3756–3763.
- Yu, S., Liu, Q., Yang, W., Han, K., Wang, Z. & Zhu, H. (2013). Graphene–CeO₂ hybrid support for Pt nanoparticles as potential electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, 94, 245–251. doi : <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.149>.
- Zhao, J., Pei, S., Ren, W., Gao, L. & Cheng, H.-M. (2010). Efficient Preparation of Large-Area Graphene Oxide Sheets for Transparent Conductive Films. *ACS Nano*, 4(9), 5245–5252. doi : 10.1021/nn1015506.