

Université du Québec
INRS Énergie Matériaux Télécommunications

**ÉTUDE DE LA CONDUCTIVITÉ IONIQUE DU DIOXYDE DE
RUTHÉNIUM HYDRATÉ ET DE LA PERMÉATION DE
L'ACIDE FORMIQUE DANS LES MEMBRANES COMPOSITES
POUR APPLICATION DANS LES PILES À COMBUSTIBLE**

par
Romain Dugas

Thèse présentée
pour l'obtention
du grade de Philosophiae doctor (Ph.D.)
en sciences de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation

Président du jury et examinateur interne	Alain Pignolet INRS ÉMT
Examineur externe	Steen Schougaard Département de Chimie Université du Québec À Montréal
Examineur externe	Armand Soldera Département de Chimie Université de Sherbrooke
Directeur de recherche	Daniel Guay INRS ÉMT
Codirecteure de recherche	Ana C. Tavares INRS ÉMT

Résumé

Les piles à acide formique direct utilisent à l'heure actuelle des membranes de Nafion comme électrolyte. Dans ce matériau biphasé, l'eau dans la phase hydrophile est le support à la conduction des protons. Les combustibles liquides comme l'acide formique, miscibles avec l'eau, sont eux aussi transportés d'une électrode à l'autre dans cette phase hydrophile. Cela entraîne d'importantes pertes de rendement limitant les performances et le développement des piles à combustible liquide direct.

Afin d'améliorer la sélectivité des membranes, une approche consiste à incorporer une charge conductrice protonique dans le Nafion. Le dioxyde de ruthénium hydraté, $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, est un matériau performant comme électrode de supercondensateur du fait que les protons peuvent diffuser en son volume. L'étude présente a pour but d'exploiter cette conductivité protonique de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pour application dans les électrolytes de piles à combustible. À cette fin, des membranes composites de polypropylène et $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ont été préparées. Deux grandeurs ont été mesurées sur ces membranes : leur perméabilité et leur conductivité ionique.

L'optimisation de l'analyse des mesures de perméabilité *ex-situ* a permis d'accéder simultanément aux deux coefficients de diffusion de l'eau et de l'acide formique dans les membranes. Dans le Nafion, ces coefficients sont de $12 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour l'eau et $6,8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour l'acide formique. Le coefficient de diffusion de l'acide formique dans les membranes composites est de 0,8 à $8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, du même ordre de grandeur que celui du Nafion. Le coefficient de diffusion de l'eau est inférieur à $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ soit dix fois plus faible que dans le Nafion.

Concernant les propriétés électriques, un modèle tridimensionnel a été mis en place pour décrire les membranes composites. Conformément aux résultats reportés dans la littérature, $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est représenté par des lignes de transmission dans ce modèle. Ces lignes sont dispersées parmi des éléments de conductivité négligeable tenant compte de la matrice polymère. Ce modèle permet de décrire l'impédance des membranes composites de manière satisfaisante et d'établir le rapport entre leur conductivité et la conductivité de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. D'après ces mesures, $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a une conductivité protonique inférieure à 30 mS cm^{-1} . La conduction des protons à travers la porosité des membranes apparaît significative, ce qui permet de déterminer uniquement une limite haute de la conductivité de la charge. Cette limite haute a été affinée à 10 mS cm^{-1} par des mesures directes de conductivité dans une cellule à électrolyte liquide, alors que la conductivité mesurée pour le Nafion dans cette cellule est de 150 mS cm^{-1} . Le comportement de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ au cours de ces mesures reste en accord avec la réponse d'une ligne de transmission et la capacité observée apparaît comme représentative de la quantité de matériau accessible aux protons.

D'après ces résultats, la conductivité protonique de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ n'est pas suffisante pour qu'il présente un intérêt dans les membranes de piles à combustible. En contrepartie, sa réponse à un échelon de courant dans un électrolyte liquide permet d'envisager son utilisation dans un dispositif basé sur des charges et décharges de supercondensateurs pour transférer des protons.

Étudiant

Directeur de recherche

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Daniel Guay pour m'avoir donné la chance d'effectuer ce travail dans son laboratoire. J'ai beaucoup apprécié à la fois la disponibilité en cas de besoin et la latitude pour apprendre par soi-même comment les choses marchent ou ne marchent pas. Merci aussi pour la confiance que cela implique d'une certaine manière.

Je remercie également Ana Tavares qui m'a permis d'effectuer une partie de ce travail dans son laboratoire, ainsi que pour son aide et le partage de son point de vue souvent depuis un autre angle.

Je souhaite aussi remercier ici mes précédents superviseurs, Thierry Brousse et Patrice Simon, auprès de qui j'ai pu prendre goût au travail de recherche et sans qui cette thèse n'aurait probablement jamais été écrite, ainsi que pour les conseils lorsque la question de reprendre les études s'est posée.

Bien que n'étant pas directement impliqué dans ce travail, Sébastien Garbarino l'a suivi du début à la fin et n'a pas été avare de conseils et remarques. Merci pour ce soutien quasi quotidien et aussi pour l'accueil à Montréal et tous les bons moments que nous avons pu partager à l'INRS ou en dehors pendant ces quelques années.

Je remercie bien-sûr les différents étudiants et postdocs des groupes de Daniel Guay et Ana Tavares grâce à qui ce travail a pu s'effectuer dans une saine ambiance. Merci tout spécialement à Manuel Martin, Jules Galipaud, Valeria Felice et Erwan Bertin pour leurs nombreuses remarques pertinentes et avec qui cette ambiance a été transposée du travail au privé avec un succès certain.

J'adresse un grand merci aussi à Julie Gaudet sans qui tout fonctionnerait nettement moins bien, ainsi que pour toutes les fois où elle a tenté vainement d'engraisser ses collègues.

Merci également à Christophe Chabanier pour son aide avec les appareils de caractérisation et sa disponibilité légendaire.

À l'atelier, Claude Sirois, Léonard Pelletier et Carol Morissette ont toujours été de bon conseil et d'une aide précieuse en cas de pépins et je voudrais les en remercier, ainsi que Guy Lebrun.

Enfin, les derniers et non les moindres, je souhaite adresser mes remerciements aux étudiants et postdocs que j'ai pu côtoyer à l'INRS. Toutes ces personnes venant d'un peu partout dans le monde, parfois même du Québec, ont grandement contribué à rendre cette expérience enrichissante.

Table des matières

Introduction	1
1 Contexte de l'étude : les piles à acide formique direct	1
2 Le Nafion	5
3 Le dioxyde de ruthénium et ses hydrates	8
4 Percolation dans des membranes composites	12
5 Objectifs et démarche	15
1 Méthodes expérimentales	17
1.1 Préparation des échantillons	17
1.1.1 Taux d'hydratation du dioxyde de ruthénium	17
1.1.2 Préparation des membranes composites	19
1.1.3 Membranes de Nafion	23
1.2 Mesures électrochimiques à trois électrodes	24
1.3 Mesures de conductivité	25
1.3.1 Mesures en courant alternatif	26
1.3.2 Mesures en courant continu	30
1.4 Mesures de perméabilité	32
2 Modélisation de l'impédance des membranes composites	35
2.1 Impédance d'une ligne de transmission	36
2.2 Réseau percolant de lignes de transmission	39
2.2.1 Éléments unitaires	39
2.2.2 Assemblage des éléments unitaires	41
2.2.3 Courbes de percolation	45
2.2.4 Impédance en configuration à trois électrodes	48
2.2.5 Réponse dans la cellule de conductivité à quatre fils	55

3 Mesures électrochimiques à trois électrodes	59
3.1 Voltamétrie cyclique	59
3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique	63
4 Mesures de conductivité à quatre électrodes	71
4.1 Mesures en courant alternatif	72
4.2 Mesures en courant continu	76
5 Mesures de perméabilité	95
5.1 Détermination des coefficients de diffusion	95
5.2 Perméabilité du Nafion N117 à l'acide formique et à l'eau	102
5.3 Perméabilité des membranes composites	109
6 Dispositif alternatif utilisant $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pour la conduction de protons	115
6.1 Utilisation d'un supercondensateur "inversé"	115
6.2 Cellule à deux circuits entrecroisés	118
6.3 Cellule à élément rotatif	119
Conclusion	127
Liste des références	135

Liste des figures

1	Schéma d'une pile à combustible de type PEMFC.	2
2	Formule chimique du Nafion.	5
3	Représentation schématique de la structure du Nafion après traitement dans une solution acide.	6
4	Schéma de la structure de RuO_2 : maille cristalline de type rutile (A) et agencement d'octaèdres RuO_6 correspondant (B). . .	8
5	Représentation de la structure de $\text{RuO}_2 \cdot 0,14\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{RuO}_2 \cdot 0,48\text{H}_2\text{O}$ (B) et $\text{RuO}_2 \cdot 2,11\text{H}_2\text{O}$ (C); allure des conductivités électronique et protonique et de la capacité spécifique de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en fonction de son taux d'hydratation (D).	10
6	Conductivité σ d'un réseau cubique simple de $15 \times 15 \times 15$ éléments ayant une conductivité unitaire avec une probabilité P ou une conductivité σ_2 avec une probabilité $1 - P$	14
7	Variation de masse de la poudre de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ au cours d'une montée à 480°C à $10^\circ\text{C min}^{-1}$ suivie d'un palier d'une heure, sous argon. Le refroidissement est déterminé par l'inertie du four.	18
8	Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ portée à 520°C et données de la fiche JCPDS n° 00-040-1290.	19
9	Fractographie d'une membrane composite contenant $4 \text{ V}_f\%$ de $\text{RuO}_2 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$. Microscopie électronique à balayage en électrons secondaires avec tension d'accélération de 20 kV (A) et cartographie du signal EDX du ruthénium sur la même zone (B).	21
10	Exemples d'échantillons de membranes PTFE-PP- $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pressés sur des grilles en acier inoxydable. A) membrane assemblée avec une feuille de polypropylène pour les mesures de perméabilité et de conductivité ionique dans une cellule à électrolyte liquide; B) échantillon pourvu de contacts électriques sur ses faces.	22
11	Représentation schématique d'une cellule électrochimique à trois électrodes.	25
12	Schéma de principe des mesures de conductivité en courant alternatif. L'échantillon est placé sur quatre fils de platine parallèles, un courant alternatif est appliqué entre les fils extérieurs et la tension mesurée entre les fils centraux.	26

13	Montage employé pour les mesures de conductivité en atmosphère contrôlée. L'azote bulle dans un réservoir d'eau à température T_1 puis circule dans une enceinte à température T_2 où est placé l'échantillon.	28
14	Conductivité du Nafion à 80 °C.	29
15	Montage pour la mesure de conductivité protonique d'un échantillon composé d'une membrane de Nafion N117 et d'un fil d'or en parallèle.	30
16	Cellule employée pour la mesure de conductivité des membranes en courant continu dans H_2SO_4	31
17	Valeurs de conductivité données par le conductimètre dans les solutions d'acide formique en fonction de leur concentration. . . .	33
18	Condensateur simple décrivant le stockage de charge pseudocapacitif par $RuO_2 \cdot xH_2O$ (A) et ligne de transmission composée par la distribution de condensateurs le long d'un chemin résistif (B). . . .	37
19	Impédance de lignes de transmission ayant une capacité totale de 4,5 F en série avec une résistance de 500 m Ω . La ligne de transmission homogène a une résistance totale de 20 Ω ; pour la distribution exponentielle, la ligne contient 99 résistances r distribuées suivant $r(l) = 2 \times 10^{-4} e^{0.12l} + 0.04 \Omega$	38
20	Éléments unitaires correspondant au polypropylène (A) et au dioxyde de ruthénium (B) utilisés pour former le réseau percolant. . . .	40
21	Détail d'une des trois lignes de transmission dans l'élément unitaire de la figure 20B. Les deux autres lignes de transmission sont identiques à celle-ci.	41
22	A) géométrie du réseau en configuration à 3 électrodes; B) conditions aux limites côté collecteur de courant ($l = 0$); C) conditions aux limites côté électrolyte ($l = L$).	43
23	Géométrie du réseau pour la simulation d'une mesure de conductivité dans la cellule à 4 fils avec utilisation de bandelettes de Nafion N117 isolant électroniquement l'échantillon des fils de Pt. . . .	45
24	Rapport entre la conductivité des réseaux tridimensionnels et la conductivité de la phase conductrice en fonction de la fraction d'éléments conducteurs dans le réseau, pour les géométries correspondant à une mesure d'impédance à trois électrodes et à une mesure de conductivité à quatre fils.	47
25	Aire occupée par l'impédance de 80 réseaux contenant 25 % de lignes de transmission, impédance moyenne de ces 80 réseaux et impédance du réseau représentatif pour un domaine fréquentiel de 10 kHz à 1 mHz.	49
26	Influence des différents paramètres sur l'impédance du réseau percolant avec $P = 25$ %, $Re = 0,5$ m Ω , $Ri = 20$ Ω et $C = 4,5$ F pour la simulation d'une mesure à trois électrodes. P est varié de 25 à 100 % en (A) et (B), Re de ± 2 ordres de grandeur en (C) et (D), Ri de 1 ou 2 ordres de grandeur en (E) et (F) et C de ± 1 ordre de grandeur en (G) et (H).	51

27	Impédances de la ligne de transmission dont la résistance est distribuée exponentiellement sur la figure 19 et du réseau percolant avec $P = 25 \%$, $R_e = 5 \text{ m}\Omega$, $R_i = 14,4 \Omega$ et $C = 4,5 \text{ F}$ en série avec une résistance de $495 \text{ m}\Omega$, pour $10 \text{ mHz} \leq f \leq 10 \text{ kHz}$. L'impédance d'une ligne de transmission homogène ayant les mêmes résistance ionique et capacité totale que le réseau et une résistance électronique nulle, en série avec une résistance de $0,5 \Omega$, est également tracée.	52
28	Impédance des réseaux contenant $P = 25$ et 100% de lignes de transmission. En (A) et (C), les contacts électriques sont pris entre deux faces opposées du réseau au complet alors qu'en (B) et (D) un contact est pris sur l'intérieur du périmètre d'une face et l'autre au centre de la face opposée. Les courbes en (C) et (D) sont tracées pour $1 \text{ mHz} \leq f \leq 10 \text{ kHz}$ avec $R_e = 0,5 \text{ m}\Omega$, $R_i = 20 \Omega$ et $C = 4,5 \text{ F}$ pour chaque réseau en série avec une résistance de $0,5 \Omega$	54
29	Influence des différents paramètres sur la réponse du réseau percolant avec $P = 55 \%$, $R_e = 1 \Omega$, $R_i = 800 \Omega$ et $C = 2 \text{ mF}$ lors d'une mesure de conductivité à quatre fils avec électrodes bloquantes. P est varié de 42 à 100% en (A) et (B), R_e de ± 1 ordre de grandeur en (C) et (D), R_i de ± 1 ordre de grandeur en (E) et (F) et C de ± 1 ordre de grandeur en (G) et (H).	55
30	Diagramme de Nyquist des réponses des réseaux percolants en configuration de mesure de conductivité à quatre fils avec électrodes bloquantes pour des proportions de lignes de transmission P de 42 , 55 et 100% avec $R_e = 1 \Omega$, $R_i = 800 \Omega$ et $C = 2 \text{ mF}$	57
31	Voltampérogrammes des membranes PTFE-PP-RuO ₂ , PTFE-PP-RuO ₂ ·0,6H ₂ O et PTFE-PP-RuO ₂ ·2,2H ₂ O à 5 mV s^{-1} dans H ₂ SO ₄ $0,5 \text{ M}$ à température ambiante.	60
32	Charge totale mise en jeu par unité de masse de RuO ₂ ·0,6H ₂ O au cours de la dernière alternance à 5 mV s^{-1} , dans le sens des potentiels décroissants.	62
33	Capacité spécifique du RuO ₂ ·xH ₂ O contenu dans les membranes composites, calculée sur les domaines de potentiel définis dans le tableau 3, en fonction de la vitesse de balayage.	63
34	Impédances des membranes composites à $10 \text{ V}_f\%$ de RuO ₂ ·xH ₂ O dans la représentation de Nyquist pour $x = 0$ en (A), $x = 0,6$ en (B) et $x = 2,2$ en (C). Les détails des réponses à haute fréquence figurent en (D), (E) et (F) pour $x = 0$, $0,6$ et $2,2$, respectivement, ainsi que l'impédance d'une résistance en parallèle avec un condensateur décrivant au mieux chaque réponse à haute fréquence, tracée en trait plein.	64

35	Impédances de la membrane composite à 10 V _f % de RuO ₂ ·2,2H ₂ O et des réseaux percolants comportant P = 25, 30 et 100 % de lignes de transmission en représentation de Bode : phase en A) et module en B).	66
36	Diagrammes de Bode, phase sur la ligne supérieure et module au-dessous, de l'impédance des membranes composites à 10 V _f % de RuO ₂ ·xH ₂ O pour x = 0 en (A) et (B), x = 0,6 en (C) et (D) et x = 2,2 en (E) et (F). Les traits pleins correspondent à l'impédance d'un modèle constitué d'un réseau percolant contenant 25 % de lignes de transmission en série avec une résistance.	68
37	Conductivité des membranes PTFE-PP-RuO ₂ ·xH ₂ O et PTFE-PP-TiO ₂ mesurée à 80 °C et 80 % d'humidité relative dans la cellule à quatre fils, les échantillons étant en contact avec les fils de platine (A) ou isolés électroniquement par des pièces de Nafion (B).	73
38	Réponse d'une membrane composite à 10 V _f % de RuO ₂ ·2,2H ₂ O lors d'une mesure de conductivité dans H ₂ SO ₄ 0,5 M à température ambiante. Un profil de charge exponentiel est tracé en trait plein à titre de comparaison.	76
39	Ligne de transmission dans des conditions correspondant aux mesures de conductivité en courant continu.	77
40	Variations qualitatives du potentiel sur les rails de conduction électronique et ionique de la ligne de transmission au cours du temps lors du passage d'un courant continu dans la configuration de la figure 39. En A) le courant est nul ; en B) le courant le courant est appliqué ; C) et D) sont des profils en régime transitoire ; en E) l'état stationnaire est atteint.	79
41	A) montage employé pour la mesure d'une tension auxiliaire entre les deux faces opposées de l'échantillon au cours d'une mesure de conductivité dans la cellule à électrolyte liquide ; B) courant requis pour la génération d'un créneau de 600 mV entre les ECS avec une membrane composite à 7 V _f % de RuO ₂ ·2,4H ₂ O ; C) tension mesurée simultanément entre les contacts électriques aux faces de l'échantillon.	81
42	A) réponse à un échelon de 1 A en t = 0 pour des lignes comportant 1, 2, 4, 10, 100 et 1 000 résistances. Leur résistance électronique est nulle, leur résistance ionique totale de 1 Ω et leur capacité totale de 4 F ; B) capacité apparente de lignes de transmission lorsqu'un échelon de courant est appliqué aux bornes de leur rail de conduction ionique, en fonction du nombre de résistances placées sur ce rail. Chaque ligne de transmission a une résistance ionique totale de 1 Ω et une capacité totale de 4 F. Trois séries de données sont tracées correspondant à des résistances électroniques totales de 0, 0,5 ou 100 mΩ sur les rails de conduction électronique.	82

43	Réponses des lignes de transmission comportant 1, 10, 100 et 1 000 résistances de la figure 42A, tracées à constante de temps $R_i \times C_{app}$ identique.	85
44	Réponse de membranes composites contenant 7 V _f % (A), 10 V _f % (B), 15 V _f % (C) et 18 V _f % (D) de RuO ₂ ·2,2H ₂ O (D) à un échelon de courant dans la cellule de conductivité à électrolyte liquide.	86
45	Ligne de transmission dans des conditions correspondant aux mesures de conductivité en courant continu, au milieu de laquelle une seconde ligne est connectée.	88
46	Capacité spécifique de RuO ₂ ·xH ₂ O dans les membranes composites à 10 V _f % (symboles ouverts) et 15 à 16 V _f % d'oxyde (symboles pleins) observée lors des mesures de conductivité dans H ₂ SO ₄ 0,5 M (triangles) ou par voltamétrie cyclique à trois électrodes (cercles et disques).	89
47	A) capacité spécifique de RuO ₂ ·xH ₂ O en fonction du nombre de cycles pour x = 0, 0,8 et 2,4. La capacité est mesurée dans la configuration à quatre électrodes représentée en B), pour les cycles 1 à 20 et 41 à 60, ou par voltamétrie cyclique à 5 mV s ⁻¹ avec le montage à trois électrodes schématisé en C), pour les cycles 21 à 40.	91
48	Conductivité des membranes PTFE-PP-RuO ₂ ·xH ₂ O et PTFE-PP-TiO ₂ obtenues dans H ₂ SO ₄ 0,5 M à température ambiante, en fonction de leur fraction volumique d'oxyde. Les trois séries de données pour RuO ₂ ·xH ₂ O correspondent à des membranes composites préparées avec la poudre non traitée thermiquement (2,2 ≤ x ≤ 2,4), ayant subi un traitement à 150 °C (0,6 ≤ x ≤ 0,8) ou bien à 480 °C (x = 0).	93
49	A) schéma de la cellule de perméation constituée de deux réservoirs séparés par une membrane ; B) diagramme décrivant la méthode employée pour le calcul des concentrations et volumes dans les réservoirs en fonction des coefficients de diffusion de l'acide formique et de l'eau.	97
50	Volume des solutions (A) et concentration en acide formique dans le réservoir contenant initialement de l'eau (B) obtenus au cours du temps avec une membrane N117 et [HCOOH] _{ini} = 5 M. Les traits pleins sont les courbes données par le calcul itératif avec D _{HCOOH} = 1,8 10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹ et D _{H₂O} = 12 10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹ . L'aire grisée est décrite par des variations de D _{HCOOH} et D _{H₂O} jusqu'à ±13 % et ±21 %, respectivement.	99
51	Volume des solutions (A) et concentration en acide formique dans le réservoir contenant initialement de l'eau (B) obtenus au cours du temps avec une membrane N117 et [HCOOH] _{ini} = 17,5 M. Les traits pleins sont les courbes données par le calcul itératif avec D _{HCOOH} = 0,68 10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹ et D _{H₂O} = 13 10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹ . L'aire grisée est décrite par des variations de D _{HCOOH} et D _{H₂O} jusqu'à ±8 % et ±14 %, respectivement.	100

52	Flux, en (A), volume des solutions, en (B), et concentrations en acide formique, en (C), obtenus par extrapolation du calcul itératif avec les paramètres correspondant à la figure 51 pour des temps de diffusion allant jusqu'à 55 h.	101
53	Coefficients de diffusion de l'acide formique, en (A), et de l'eau, en (B), à travers le Nafion N117 sous forme H^+ et Ba^{2+} en fonction de la concentration initiale de la solution d'acide formique diffusant.	103
54	Fraction volumique de liquide dans les membranes N117 sous forme H^+ et Ba^{2+} en fonction de la concentration de la solution d'acide formique dans laquelle elles sont immergées.	105
55	Coefficients de diffusion de l'acide formique (A) et de l'eau (B) normalisés par la fraction surfacique des canaux hydrophiles du Nafion N117, en fonction de la concentration moyenne en acide formique dans les membranes sous forme H^+ et Ba^{2+}	107
56	Coefficients de diffusion de l'acide formique (A) et de l'eau (B) dans les membranes composites en fonction de leur fraction volumique de $RuO_2 \cdot xH_2O$ ou TiO_2 , obtenus par des mesures de perméabilité à l'acide formique 17,5 M à température ambiante.	110
57	Conductance des membranes composites en fonction du coefficient de proportionnalité entre la quantité d'eau les traversant et la différence de concentration en eau entre leurs faces.	113
58	Schéma d'un échantillon $RuO_2 \cdot xH_2O$ métal $RuO_2 \cdot xH_2O$ entre les connecteurs de la cellule pour la mesure de conductivité en courant continu.	116
59	Réponse de l'échantillon $RuO_2 \cdot 0,6H_2O$ Ti $RuO_2 \cdot 0,6H_2O$ à des créneaux galvanostatiques de ± 5 mA dans H_2SO_4 0,5 M à température ambiante.	117
60	Schéma de principe d'une cellule à deux circuit entrecroisés : A) partie coulissante constituée d'un élément supercapacitif et deux zones isolantes ; B) configuration permettant le passage du courant dans le circuit inférieur ; C) configuration permettant le passage du courant dans le circuit supérieur.	118
61	Schéma de principe d'une cellule consituée de quatre circuits parallèles connectés sur un disque tournant comportant trois secteurs supercapacitifs.	120
62	Schéma équivalent de la cellule de la figure 61 pour des contacts ponctuels en A,B, C et D.	122
63	Réponse de la cellule rotative à un échelon de 100 mA avec les paramètres listés dans le tableau 7 et une vitesse de rotation de 1 rad s^{-1}	123
64	Réponse à un pic de courant superposé à un courant continu.	124

Liste des tableaux

2	Coefficients reliant les propriétés des réseaux percolants à celle du matériau actif ayant la capacité volumique C	49
3	Potentiels de circuit ouvert des électrodes et bornes inférieure (V1) et supérieure (V2) des fenêtres sur lesquelles le coefficient de corrélation entre la charge et le potentiel d'une membrane PTFE-PP-RuO ₂ ·xH ₂ O est supérieur à 0,9995, pour des vitesses de balayage v de 5, 10 et 20 mV s ⁻¹	62
4	Paramètres du modèle décrivant l'impédance des membranes PTFE-PP-RuO ₂ ·xH ₂ O pour $x = 0$, $x = 0,6$ et $x = 2,2$. R_s : résistance en série avec un réseau contenant $P = 25$ % de lignes de transmission, incluant la contribution d'une boucle à haute fréquence et de l'électrolyte; R_e : résistance électronique du réseau percolant; C : capacité non isolée dans le réseau rapportée à la masse de RuO ₂ ·xH ₂ O dans l'échantillon; R_i : résistance ionique du réseau; r^2 : coefficient de corrélation avec les données expérimentales sur l'intervalle de fréquence de 1 mHz à 100 Hz.	68
5	Capacité spécifique de RuO ₂ ·xH ₂ O d'après la réponse des membranes composites à un échelon de tension dans H ₂ SO ₄ 0,5M, pour différentes valeurs de x et fractions volumiques d'oxyde dans les membranes.	87
6	Circuits auxquels sont reliés les trois secteurs supercapacitifs du disque et sens de variation de la tension à leurs bornes, en fonction de l'angle θ entre le disque et les connecteurs fixes.	121
7	Paramètres électriques utilisés pour l'estimation de la réponse de la cellule représentée sur la figure 61.	122

Liste des abréviations

c	capacité d'une ligne de transmission par unité de longueur
C	capacité totale d'un échantillon, d'une ligne de transmission ou d'un réseau de lignes de transmission
$D_{\text{H}_2\text{O}}$	coefficient de diffusion de l'eau
D_{HCOOH}	coefficient de diffusion de l'acide formique
e	base du logarithme népérien
ep	épaisseur d'une membrane
E_A	énergie d'activation
f	fréquence
i	courant
$i\sim$	courant alternatif
i_A à i_D	courants aux extrémités d'une ligne de transmission
I	courant continu
I_e	courant continu d'électrons
I_H	courant continu de protons
j	$\sqrt{-1}$
$J_{\text{H}_2\text{O}}$	flux d'eau
J_{HCOOH}	flux d'acide formique
k	pente de la relation linéaire entre $[\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{HCOOH}]$
l	abscisse le long d'une ligne de transmission ou dans la première direction du réseau de lignes de transmission
L	longueur d'une ligne de transmission ou distance entre deux fils de mesure de tension
m	coordonnée selon la seconde direction du réseau de lignes de transmission
n	coordonnée selon la troisième direction du réseau de lignes de transmission
n_0	nombre de moles contenues dans un litre d'eau
P	fraction volumique d'élément conducteur ou de lignes de transmission
P_c	seuil de percolation
r	résistance d'une ligne de transmission par unité de longueur

Re	résistance électronique équivalente du réseau de lignes de transmission
Ri	résistance ionique équivalente du réseau de lignes de transmission
Rs	résistance série
S	section de l'échantillon ou du réseau de lignes de transmission
t	temps
T	température
v	vitesse de balayage
V	tension
V_{\sim}	tension alternative
V_A à V_D	potentiels aux nœuds aux extrémités d'une ligne de transmission
V_d	volume du réservoir droit de la cellule de perméation
V_g	volume du réservoir gauche de la cellule de perméation
x	taux d'hydratation du dioxyde de ruthénium
[Y]	matrice admittance d'une ligne de transmission
ρ	densité d'une solution d'acide formique
σ	conductivité
τ	constante de temps
χ	rapport entre la conductivité d'un réseau ou une membrane composite et celle de la phase conductrice
ω	pulsation ou vitesse de rotation

Introduction

1 Contexte de l'étude : les piles à acide formique direct

Le principe de fonctionnement des piles à combustible a été mis en évidence au cours du XIX^e siècle avec une cellule constituée de deux électrodes de platine disposées verticalement dans une solution d'acide sulfurique. Un tube fermé en verre étant placé au-dessus de chacune des électrodes, l'un contenant de l'hydrogène et l'autre de l'oxygène, le passage d'un courant est observé entre les électrodes ainsi que la diminution du volume des gaz dans les tubes au cours du temps [1]. L'assemblage en série de 26 de ces cellules permet de décomposer l'eau dans une 27^e cellule [2]. Par comparaison aux machines thermiques, les piles à combustible permettent la conversion d'énergie chimique avec une efficacité supérieure, puisque cette efficacité n'est pas limitée par le rapport des deux températures de sources chaude et froide comme dans le cas du cycle de Carnot. Ainsi, pour une pile fonctionnant à une température de 25 °C avec l'hydrogène comme combustible et l'oxygène comme comburant, l'efficacité théorique est de 83 % [3,4].

Au cours des décennies suivantes la technologie s'est développée d'abord par la mise au point d'électrodes et de configurations de cellules plus efficaces [5,6]. Par la suite, différents types d'électrolytes ont été employés, définissant les différents types de piles à combustible. Les électrolytes solides sont ainsi apparus au milieu des années 1930, les carbonates fondus et électrolytes alcalins 10 ans plus tard [5]. Les années 1960 ont été une période majeure de développement avec l'utilisation de piles à combustibles alcalines dans le programme Apollo et

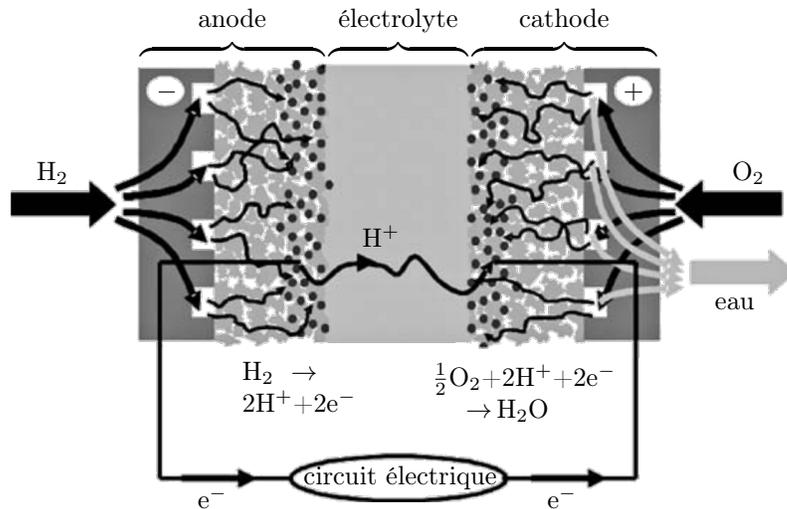


Figure 1 – schéma d'une pile à combustible de type PEMFC, d'après [4].

l'apparition des piles à combustible à membrane électrolyte polymère ("Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell", PEMFC), employées dans le programme Gemini. Elles ont enfin vu l'arrivée des membranes Nafion qui ont encore encouragé le développement des PEMFC, notamment en permettant de découpler leur durée de vie [7]. Pour ce type de piles à combustible, le Nafion reste la membrane électrolyte de référence à l'heure actuelle.

La figure 1 représente une pile à hydrogène de type PEMFC. Deux électrodes y sont représentées, séparées par un électrolyte qui est dans le cas des PEMFC un conducteur protonique. La tension théorique de cette cellule en circuit ouvert est de 1,23 V à 25 °C. À l'anode, l'oxydation du dihydrogène produit deux électrons et deux protons qui réagissent avec le dioxygène à la cathode pour former de l'eau. Entre les deux électrodes, les électrons alimentent le circuit électrique auquel la pile fournit l'énergie tandis que les protons sont transférés par l'électrolyte. Le rôle de l'électrolyte est donc à la fois de conduire les ions de l'anode à la cathode et de prévenir le passage du combustible vers la cathode.

L'hydrogène est le combustible le plus performant en terme d'énergie spécifique. Toutefois, le stockage et la production de l'hydrogène restent problématiques à l'heure actuelle et cantonnent les piles à hydrogène à des marchés de niche [8]. À cause de ces limitations, les combustibles liquides, alcools ou déri-

vés d'hydrocarbures, conservent également de l'intérêt. Avec ces combustibles alternatifs, deux approches peuvent être employées : soit de l'hydrogène est produit à partir d'une première étape de reformage, soit la pile à combustible est alimentée directement en combustible liquide à l'anode.

Les piles à combustible liquide direct sont étudiées principalement pour des applications portables. Elles peuvent fonctionner sans pompe ou humidificateur, ce qui permet de réaliser des piles dont les dimensions sont de quelques cm^3 en incluant le réservoir de combustible [9–11]. Cette compacité permet d'envisager leur emploi pour des applications telles que les ordinateurs portables ou les téléphones cellulaires [12]. Toutefois, pour ce type d'applications, l'usage de dispositifs tels que des cartouches de combustibles interchangeables doit pouvoir être plus avantageux que celui d'une seconde batterie qui peut la plupart du temps être rechargée aisément [13]. Un autre type d'applications portables concerne les sources de puissance de l'ordre du kW, par exemple pour des utilisations dans les campings, la navigation de plaisance ou les camions transportant des marchandises sur de longues distances. Les piles à combustible ont alors l'avantage par rapport aux groupes électrogènes d'être plus silencieuses et ne pas émettre de gaz nocifs [13].

Parmi les combustibles liquides, le méthanol est le plus largement étudié. Comme il est le plus simple des alcools, son électro-oxydation ne nécessite pas la rupture de liaison entre deux carbones. Elle met en jeu six électrons par molécule de méthanol ce qui, avec une tension de cellule théorique de 1,2 V, donne une énergie spécifique de $6,1 \text{ kWh kg}^{-1}$ [14] et une densité d'énergie de $4,9 \text{ kWh L}^{-1}$ pour le méthanol pur. L'importante perméation du méthanol au travers des membranes électrolytes actuelles limite la concentration à l'anode à des valeurs généralement inférieures à 5 M. Par ailleurs, l'électro-oxydation du méthanol consomme de l'eau à l'anode, selon la réaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$. Ces deux points complexifient la gestion de l'eau dans la pile ou bien diminuent d'autant la densité d'énergie si le combustible est stocké sous forme diluée [15].

Par rapport au méthanol, l'acide formique a une énergie spécifique 3,8 fois plus faible, de $1,6 \text{ kWh kg}^{-1}$ [14]. La densité d'énergie théorique correspondante est de 2 kWh L^{-1} pour l'acide formique pur, soit de l'ordre de six fois la densité d'énergie d'une batterie au lithium [16]. À encombrement équivalent, cela laisse donc peu de marge pour qu'un gain significatif d'autonomie puisse être

obtenu en remplaçant une batterie au lithium par une pile à acide formique. Toutefois, en restant dans le cadre des piles à combustible liquide direct, cette faible énergie spécifique est compensée par une plus faible perméation au travers des membranes électrolytes [17,18]. Contrairement à celle du méthanol, l'électro-oxydation de l'acide formique ne nécessite pas d'eau à l'anode. Ceci permet d'utiliser l'acide formique à des concentrations plus importantes que le méthanol, pouvant typiquement aller jusqu'à 10 ou 15 M [9,11,17,19,20]. La perméation du combustible reste toutefois un des problèmes majeurs des piles à acide formique direct [21].

Étant un électrolyte, l'acide formique favorise l'accès des protons au catalyseur [22]. La cinétique de sa réaction à l'anode est également plus élevée que celle de la réaction du méthanol. Cela entraîne des densités de courant supérieures à celles obtenues avec le méthanol pour les catalyseurs usuels à base de platine ou alliages de platine [23].

Comme celle du méthanol, il est généralement admis que l'électro-oxydation de l'acide formique sur le platine ou les catalyseurs bimétalliques à base de platine s'effectue suivant deux voies ayant lieu en parallèle [24]. La première est la voie directe où une molécule d'acide formique, HCOOH, est décomposée en une molécule de CO₂, deux électrons et deux protons. La seconde voie, indirecte, fait intervenir une espèce intermédiaire, le monoxyde de carbone. Pour les catalyseurs à base de platine, le monoxyde de carbone est un poison qui provoque une chute de la densité de courant à mesure qu'il est produit. Il est également un intermédiaire de l'électro-oxydation du méthanol [25]. Le fait que l'électro-oxydation de l'acide formique ne mette en jeu que deux protons et deux électrons rend toutefois son étude plus simple que celle du méthanol. Elle est donc régulièrement utilisée pour l'étude des mécanismes réactionnels et des catalyseurs [24,26–28].

L'acide formique présente de plus l'intérêt de pouvoir être obtenu par réduction du dioxyde de carbone [29,30] et d'être un des produits du traitement de la biomasse [31,32].

Pour toutes ces raisons, l'acide formique a connu un intérêt croissant depuis la première pile à acide formique direct dont les performances ont été reportées en 1996 [33,34]. Dans le cadre de cette thèse, notre attention se portera de manière plus spécifique sur ce carburant.

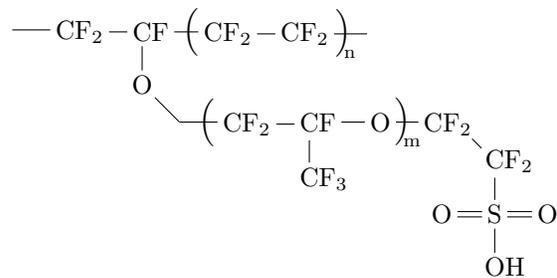


Figure 2 – formule chimique du Nafion.

2 Le Nafion

Les piles à combustible liquide direct utilisent dans leur grande majorité une membrane polymère perfluorée comme électrolyte, telle que le Nafion produit par DuPont. La structure chimique du Nafion est dessinée sur la figure 2. Elle est constituée d'un squelette de polytétrafluoroéthylène (PTFE) auquel sont greffées des chaînes terminées par des groupements acides sulfoniques, $-\text{SO}_3\text{H}$. Le Nafion comporte donc une partie hydrophobe, le squelette de PTFE et une partie hydrophile, les groupements acides sulfoniques. Cette particularité en fait un solide biphasé auquel le squelette de PTFE procure les propriétés mécaniques, notamment de par son haut taux de cristallinité, tandis que la phase hydrophile permet le transport d'éléments en solution. Les propriétés de transport de masse à travers une membrane de Nafion sont donc dépendantes de la fraction de phase liquide dans la membrane et de la vitesse de diffusion des espèces dans cette phase.

Avant leur utilisation, les membranes de Nafion sont conditionnées dans un milieu acide afin de dissocier les groupements acides sulfoniques. La structure représentée sur la figure 3 est alors obtenue [35]. Comme le représente ce schéma, les groupements $-\text{SO}_3^-$ restent liés aux chaînes de polymère tandis que les protons, solvatés, sont mobiles dans la phase hydrophile. Ces porteurs de charge mobiles confèrent sa conductivité ionique au Nafion.

La proportion de phase hydrophile dans le Nafion est dépendante de la température, de l'état de son environnement (liquide ou gazeux) et, dans le cas d'un gaz, du taux d'humidité relative [36,37]. Elle est aussi dépendante de la nature du contre-ion dans la membrane. Ainsi, si les protons sont échangés par d'autres cations, la proportion de phase hydrophile diminue [38,39]. Lorsque

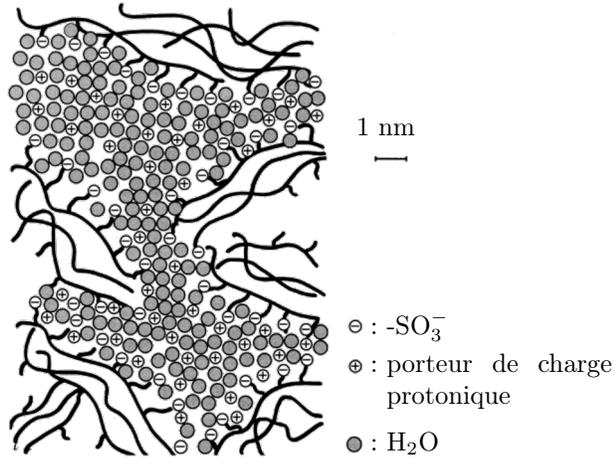


Figure 3 – représentation schématique de la structure du Nafion après traitement dans une solution acide, adaptée de [35].

l'humidité relative tend vers 100 %, le coefficient de diffusion de l'eau dans la phase hydrophile tend vers le coefficient d'autodiffusion de l'eau [37].

La conductivité σ d'un matériau est proportionnelle à sa concentration de porteurs de charge, la charge de ces porteurs et leur mobilité, elle-même reliée à leur coefficient de diffusion. La conductivité du Nafion correspond à un coefficient de diffusion des protons supérieur à celui de l'eau [40], ce qui met en évidence que les charges effectuent des sauts d'une molécule d'eau à l'autre [41]. La résonance magnétique nucléaire (RMN) permet de mesurer la fréquence à laquelle les porteurs de charge effectuent des sauts entre deux sites et d'en déduire l'énergie d'activation E_A pour le transfert de ces porteurs [42,43]. Pour les protons dans le Nafion complètement hydraté, E_A est de $11,0 \pm 0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ [44].

Le flux des combustibles liquides à travers les membranes de Nafion est plusieurs dizaines de fois supérieur à celui de l'hydrogène [45,46]. Ce flux de combustible à travers la membrane constitue une perte de combustible qui affecte le rendement global de la pile s'il n'est pas récupéré. Le passage du combustible au travers de la membrane a également pour effet la mise en place d'un potentiel mixte à la cathode, ce qui diminue la tension de cellule et en diminue encore le rendement. Il contribue de surcroît à l'accumulation de liquide au niveau de la cathode ("flooding") qui en limite l'accessibilité du catalyseur par le comburant.

Afin d'abaisser ce flux de combustible liquide entre l'anode et la cathode, différentes approches sont employées dans la littérature. La plus radicale consiste à développer de nouvelles membranes afin de remplacer le Nafion [47,48]. Parmi ces électrolytes alternatifs, le principe des membranes polymères acide-base consiste à doper un polymère basique avec un acide amphotère. Cet acide se comporte à la fois comme donneur et comme accepteur de protons, ce qui permet leur diffusion sans faire intervenir l'eau [49,50], avec laquelle les combustibles liquides sont miscibles. En particulier, les membranes à base de polybenzimidazole suscitent l'intérêt avec des conductivités pouvant être supérieures à 1 mS cm^{-1} à 25 °C [51–53].

D'autres approches consistent à modifier le Nafion afin de le rendre moins perméable au combustible. Parmi celles-ci, certaines sont des traitements de surface dont le but est de créer une couche servant de barrière au combustible sans affecter démesurément la conductivité de la membrane [54–56].

Plutôt qu'une modification de la surface uniquement, d'autres travaux portent sur la préparation de membranes composites en associant le Nafion à une charge répartie dans tout son volume. Les oxydes hygroscopiques sont largement employés dans ce type de composites puisqu'ils permettent de maintenir une hydratation favorable à la conduction des protons dans la membrane. Leur présence induit une plus grande tortuosité qui limite le passage du combustible. Parmi ces oxydes, la silice est fréquemment employée [57–60], ainsi que de nombreux composés de la famille des silicates, en particulier la montmorillonite [61,62] et les zéolites [63–65]. Ces composés sont régulièrement fonctionnalisés avec des groupements acides afin d'augmenter le nombre de porteurs de charges dans les membranes composites. Suivant la même démarche, des membranes composites ont aussi pu être préparées avec du Nafion et de l'alumine, de la zirconie ou du dioxyde de titane [66,67].

Pour obtenir une meilleure sélectivité des protons par rapport au combustible, une amélioration consiste à associer au Nafion des charges conduisant les protons en leur volume. Dans cette optique, les composés à base phosphates de zirconium semblent des matériaux prometteurs puisque leur conductivité peut atteindre 10 mS cm^{-1} à des températures de l'ordre de 100 °C [68]. Cette valeur étant plus faible que la conductivité du Nafion, aux températures inférieures à 100 °C les membranes composites ont une conductivité inférieure à celle du Nafion seul [69]. Elles ont par contre l'avantage de permettre l'opération des

piles à combustible à des températures plus élevées. Suivant cette approche, le but de la présente étude est la préparation de membranes composites de Nafion et dioxyde de ruthénium hydraté, matériau connu pour permettre la conduction des protons en son volume.

3 Le dioxyde de ruthénium et ses hydrates

Le dioxyde de ruthénium, RuO_2 , fait partie des oxydes de métaux de transition conducteurs métalliques de structure rutile [70,71]. La maille élémentaire en est représentée sur la figure 4A. Les six premiers voisins de chaque Ru sont des atomes d'oxygène formant un octaèdre. Cet octaèdre est matérialisé sur la figure 4A pour le Ru situé au centre de la maille. La structure rutile peut ainsi être décrite comme l'agencement d'octaèdres RuO_6 dont le ruthénium occupe les centres et reliés par les oxygènes, tel que représenté sur la figure 4B. Le dioxyde de ruthénium et ses hydrates, $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ont été massivement étudiés pour la production de chlore, l'électrocatalyse et le stockage de l'énergie [72,73].

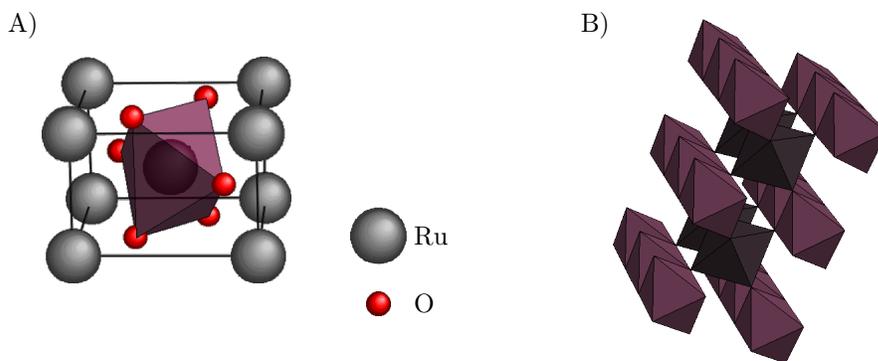


Figure 4 – schéma de la structure de RuO_2 : maille cristalline de type rutile (A) et agencement d'octaèdres RuO_6 correspondant (B).

Pour le stockage de l'énergie, le caractère pseudo-capacitif de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en fait un des matériaux les plus performants comme électrode de supercondensateur. L'interaction entre les sites de Ru en différents états d'oxydation a pour conséquence d'étaler l'énergie requise pour oxyder progressivement le Ru, sur une fenêtre de potentiel de 1 V ou plus [74]. Cet étalement implique un profil de voltamétrie quasi-rectangulaire sur cette fenêtre de potentiel [75]. Cette ré-

ponse, semblable à celle d'un condensateur, caractérise la pseudo-capacité et est décrite par l'équation (1) [73] :



Pour le dioxyde de ruthénium anhydre, la réaction (1) se produit majoritairement à la surface du matériau [74]. La diffusion des protons pour accéder à des sites supplémentaires, vraisemblablement le long de joints de grains, a pu être mise en évidence par voltamétrie cyclique avec de faibles vitesses de balayage et accroissement progressif de la fenêtre de potentiel [76].

Dans le cas d'oxydes préparés par une méthode électrolytique [74] ou par coprécipitation [77], le matériau obtenu est hydraté. Le taux d'hydratation de ces oxydes peut ensuite être ajusté par traitement thermique. Leur capacité spécifique présente alors un maximum pour des taux d'hydratation intermédiaires de 0,5 à 0,6 H₂O par Ru et atteint couramment plus de 600 F g⁻¹. Cette valeur est trop élevée pour pouvoir être due uniquement à une réaction de surface. Elle indique par conséquent que l'eau contenue dans la structure de l'oxyde hydraté permet aux protons d'accéder au volume du matériau [77].

Au-delà d'une quantité x de 0,5 H₂O par ruthénium, les pics de la structure rutile ne sont plus identifiables sur des diffractogrammes de rayons X et les patrons de diffraction sont similaires à ceux de matériaux amorphes [77]. Une analyse plus fine par diffusion X a toutefois montré qu'à l'échelle des octaèdres la structure n'est pas affectée par la présence de l'eau mais que seul leur arrangement à longue distance est perturbé [78]. La structure correspondante est schématisée sur les figures 5A, 5B et 5C pour des taux d'hydratation x de 0,14, 0,48 et 2,11, respectivement. Les figures 5A à 5C représentent des zones de $2,5 \times 2,5 \text{ nm}^2$, les domaines cristallins y sont dessinés en gris et les domaines hydratés en blanc. Pour chacune de ces trois figures, les domaines cristallins sont conducteurs électroniques tandis que les régions hydratées et mal cristallisées permettent la conduction des protons. La conductivité électronique décroît donc à mesure que le taux d'hydratation augmente alors que, à l'inverse, la conductivité protonique augmente. Ces variations des deux types de conductivité sont tracées qualitativement sur la figure 5D en fonction du taux d'hydratation de RuO₂· x H₂O, ainsi que les variations de sa capacité spécifique. Puisque la réaction (1) nécessite à la fois des électrons et des protons, la capacité spécifique est

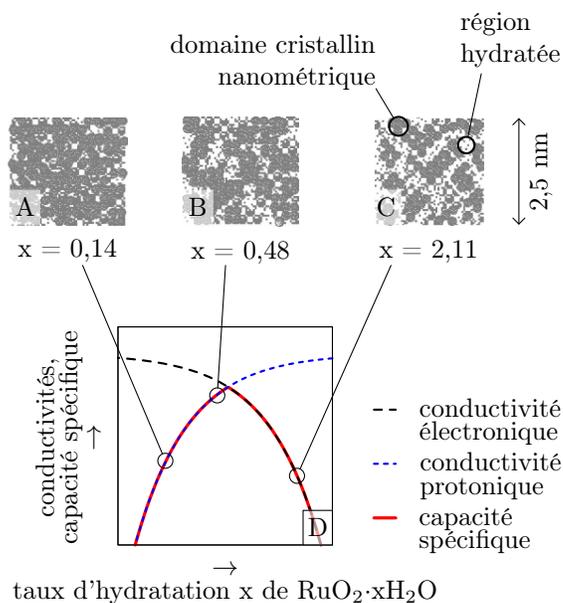


Figure 5 – représentation de la structure de $\text{RuO}_2 \cdot 0,14\text{H}_2\text{O}$ (A), $\text{RuO}_2 \cdot 0,48\text{H}_2\text{O}$ (B) et $\text{RuO}_2 \cdot 2,11\text{H}_2\text{O}$ (C); allure des conductivités électronique et protonique et de la capacité spécifique de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en fonction de son taux d'hydratation (D), d'après [78].

représentative du volume accessible par les deux types de porteurs de charge. À des taux d'hydratation intermédiaires, tels que celui représenté sur la figure 5B, un maximum de matière est accessible à la fois aux électrons et aux protons, ce qui maximise la capacité spécifique du matériau. Aux plus faibles valeurs de x une fraction significative du volume est inaccessible aux protons (comme sur la figure 5A), tandis qu'aux taux d'hydratation les plus élevés une partie des octaèdres est isolée électriquement par les domaines hydratés (figure 5C). La capacité est par conséquent moindre à ces compositions qu'à des taux d'hydratation intermédiaires.

L'un des principaux freins à l'utilisation du dioxyde de ruthénium est son coût élevé. À l'échelle du laboratoire il est obtenu au prix de 2315 \$ pour 100 g [79]. Toutefois, le Nafion est lui aussi un matériau coûteux : une feuille de $0,41 \times 1,23 \text{ m}^2$ de Nafion N117 est vendue 810 \$ tandis que 125 mL de

suspension D2020 à 20 % en masse d'ionomère de 1 000 g eq⁻¹ (et densité de 1,01 à 1,03 g cm⁻³ pour la suspension) sont vendus 280 \$ [80]. Cela correspond à des coûts de 450 et 1 110 \$ pour 100 g de Nafion sous forme de membrane ou dans la suspension, respectivement. Ainsi, pour une membrane composite préparée à partir de RuO₂·xH₂O et de suspension de Nafion, le coût de la matière est par exemple 2,75 fois plus important que celui d'une membrane N117 par unité de masse, si elle contient 10 % de RuO₂·xH₂O en masse. En assimilant son épaisseur à celle des 90 % de Nafion, le rapport des coûts par unité d'épaisseur est de l'ordre de 3. Si la perméabilité de la membrane composite au combustible est au moins trois fois plus faible que celle du Nafion seul, il est possible d'en mettre une épaisseur trois fois moindre pour un même flux de combustible à travers la membrane. En ce cas, si la conductivité de la membrane composite est de plus du tiers de la conductivité du Nafion, un gain de performances peut être obtenu à coût de matière constant.

Bien que la conduction des protons au sein de RuO₂·xH₂O soit manifeste, sa conductivité ionique est elle-même mal connue. L'influence des différences de conductivité ionique sur la réponse d'électrodes de RuO₂·xH₂O avec différents taux d'hydratation a pu être observée par spectroscopie d'impédance électrochimique [81] mais sans que des valeurs de conductivité soient accessibles. La conductivité d'aérogels RuO₂-TiO₂ a été mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique également [82,83]. Dans ces matériaux, TiO₂ prévient la conduction électronique mais permet la conduction des protons [82]. D'après l'analyse des spectres d'impédance de ces aérogels, la conductivité ionique de RuO₂·xH₂O est supérieure à 10 mS cm⁻¹ [84], ce qui est comparable à la conductivité du Nafion à 80 °C et plus de 60 % d'humidité relative [85]. Cette conductivité ionique élevée est généralement reconnue comme une des raisons pour lesquelles les catalyseurs à base de ruthénium et platine peuvent être plus performants que le platine seul [86–89]. Toutefois, la résistivité d'une pile directe au méthanol comportant une couche de RuO₂·xH₂O entre son anode et son électrolyte suggère que la conductivité de RuO₂·xH₂O à l'état stationnaire pourrait être plus faible que ce qui est attendu [90]. Pour expliquer cette faible conductivité, l'hypothèse émise est qu'à l'état stationnaire chaque Ru est entouré du nombre de protons correspondant à cet état d'équilibre et qu'une modification du potentiel de RuO₂·xH₂O est nécessaire pour créer des vacances et permettre la diffusion des protons dans le matériau. Cette hypothèse pourrait être compatible avec l'observation de performances accrues en partie grâce à une meilleure

conduction des protons pour les catalyseurs comportant du ruthénium, lorsque des techniques telles que la voltamétrie cyclique sont employées.

En l'absence de valeurs manifestes de sa conductivité ionique, les mesures de RMN fournissent un autre moyen de comparaison de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ au Nafion. L'énergie d'activation pour le déplacement des protons dans $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est dépendante du taux d'hydratation. Le maximum de capacité pour le matériau porté à 150 °C correspond à un minimum de l'énergie d'activation E_A [91]. Ce minimum de 2,5 kJ mol⁻¹ est plus de 4 fois plus faible que la valeur de E_A pour les protons dans le Nafion (11,0 ± 0,4 kJ mol⁻¹ [44]) et E_A reste inférieure à 5 kJ mol⁻¹ pour $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ recuit à des températures comprises entre 50 et 300 °C. La RMN indique également que la coexistence de différents états d'oxydation du ruthénium pourrait être un paramètre crucial pour le transfert des protons d'un site à l'autre [91]. Par ailleurs, d'après la réaction (1), la transition de Ru^{II} à Ru^{IV} implique le transfert de deux électrons et deux protons par Ru. Avec 85 % du ruthénium réagissant et une densité valant au moins 2,3 g cm⁻³ pour $\text{RuO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [77], cela correspond à la mise en jeu d'un minimum de 28 millimoles de H⁺ par cm³. En comparaison, le Nafion N117 a une capacité d'échange d'ions de 0,9 meq g⁻¹ et une densité de 2 g cm⁻³ [92] ce qui correspond à une concentration de porteurs de charge de l'ordre de 1,8 mmol cm⁻³. Les valeurs de E_A et du nombre de protons pouvant accéder au volume de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ laissent donc croire qu'il peut être suffisamment bon conducteur ionique pour que des membranes composites Nafion- $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ soient plus performantes que le Nafion seul. Comme il est aussi conducteur électronique, il faudra par contre veiller à ce que son emploi dans des électrolytes de piles à combustibles ne crée pas de court-circuit entre l'anode et la cathode.

4 Percolation dans des membranes composites

Lorsque deux constituants de conductivités électriques différentes sont mélangés, deux types d'agencements particuliers peuvent être distingués :

- si tout le volume d'un constituant est placé en série avec celui du second, la conductivité de l'ensemble est minimisée ;
- si les volumes des deux constituants sont placés en parallèle, la conductivité de l'assemblage est maximisée.

La conductivité d'un composite obtenu en répartissant les deux constituants aléatoirement dans le volume sera située entre ces deux extrêmes. La conductivité d'une distribution aléatoire peut être calculée numériquement à l'aide de réseaux tridimensionnels de sites reliés à leurs plus proches voisins par des conductances unitaires [93]. Avec une probabilité correspondant à une fraction volumique, les propriétés d'un constituant sont attribuées à un site : les conductances unitaires le reliant à ses plus proches voisins correspondent à la conductivité du constituant en question. La conductivité globale du réseau tridimensionnel est calculée en imposant que la somme des courants doit être nulle à chacun de ses nœuds.

Pour un réseau composé d'une fraction P de sites ayant la conductivité d'une charge conductrice et une fraction $1 - P$ de sites ayant la conductivité d'une matrice isolante, la conductivité σ est de l'ordre de celle de la matrice tant que P est inférieure à une composition critique P_c . Cette composition critique, ou seuil de percolation, correspond à la composition à partir de laquelle il devient possible de relier deux faces du composite en empruntant un chemin constitué uniquement par la charge conductrice. Au-delà de P_c , la conductivité croît rapidement suivant une loi puissance : $\sigma \propto (P - P_c)^s$ [93,94], la valeur de s étant typiquement de 1,4 à 2 [94].

Le seuil de percolation P_c obtenu par ce type de modèle est dépendant du type de réseau considéré [95], en particulier de son nombre de coordination. Toutefois, en considérant que chaque site est occupé par une sphère et en prenant en compte la compacité de différents réseaux (cubique à faces centrées, hexagonal compact, cubique centré, cubique simple et structure diamant), il apparaît que la percolation a lieu lorsque les sphères d'élément conducteur occupent $15,4 \pm 0,5$ % du volume total [96]. Expérimentalement, les seuils de percolation peuvent significativement différer de cette composition de 15 % en volume : des facteurs de forme de l'élément conducteur ou des paramètres de mise en forme des composites peuvent affecter la composition au seuil de percolation [97,98].

L'étude présente consiste à associer un conducteur protonique et isolant électronique, la matrice de Nafion, à une charge qui est un conducteur mixte, le dioxyde de ruthénium hydraté, en vue de produire un matériau conduisant uniquement les protons. Deux types de conductivité doivent donc être prises en compte : la conductivité électronique et la conductivité ionique.

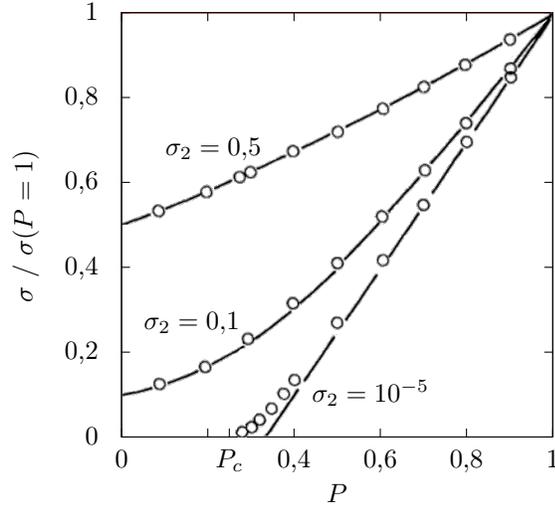


Figure 6 – conductivité σ d'un réseau cubique simple de $15 \times 15 \times 15$ éléments ayant une conductivité unitaire avec une probabilité P ou une conductivité σ_2 avec une probabilité $1 - P$, d'après [99].

La conductivité électronique correspond au cas décrit aux paragraphes précédents, où la charge a une conductivité supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle de la matrice. Pour des membranes composites homogènes, la teneur en dioxyde de ruthénium doit donc être inférieure au seuil de percolation afin qu'elles restent isolantes électroniques. En revanche, dans le cas de la conduction de protons, matrice et charge sont toutes les deux conductrices. L'influence de la conductivité de la matrice sur la conductivité des réseaux tridimensionnels a été calculée numériquement [99] et est reportée sur la figure 6. Comme il peut être observé sur cette figure, lorsque la conductivité de la matrice représente 10 ou 50 % de celle de la charge, la conductivité du composite est augmentée dès les plus faibles valeurs de P , inférieures à P_c . Par exemple, avec $P = 20$ % de charge dont la conductivité est de dix fois celle de la matrice, la conductivité du composite est plus de 50 % supérieure à celle de la matrice. D'après ces courbes, une amélioration significative de la conductivité protonique de composites homogènes Nafion – $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est donc possible sans qu'ils ne soient conducteurs électroniques, si la conductivité protonique du $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est supérieure à celle du Nafion.

Une approche alternative consiste à préparer des composites en couches. Dans ce cas une couche contenant une composition en dioxyde de ruthénium supérieure au seuil de percolation serait associée en série à une couche l'isolant électriquement, par exemple un simple dépôt de Nafion qui peut être effectué à partir d'une suspension. Avec cette approche, chacune des couches remplit l'une des fonctions de barrière au passage du combustible ou d'isolation électronique. Il peut alors être envisagé d'aller jusqu'à retirer le Nafion de la couche dense en $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et le remplacer par une matrice inerte afin de diminuer encore la perméabilité au combustible.

5 Objectifs et démarche

Le but de la présente étude est de produire et caractériser des membranes composites Nafion - $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en vue de leur utilisation comme électrolytes de piles à acide formique direct. À cette fin, les travaux se concentrent dans un premier temps sur les propriétés du seul dioxyde de ruthénium, en particulier sur la mesure de sa conductivité ionique qui est peu documentée. Cette première étape vise également à déterminer le taux d'hydratation optimal pour la conduction des protons par l'oxyde. En effet, lorsque le taux d'hydratation augmente la densité de porteurs de charge augmente potentiellement. Comme l'énergie nécessaire au mouvement de ces porteurs présente un minimum, la sélection du meilleur taux d'hydratation pour l'application visée n'est pas immédiate d'après les seules données de la littérature. Les premières mesures sont donc effectuées sur des composites pour lesquels le Nafion est remplacé par un polymère inerte, le polypropylène, dans le but que le dioxyde de ruthénium contribue majoritairement à leur conductivité protonique.

Pour que la conductivité ionique de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ puisse être mesurable, les membranes composites préparées sans Nafion comportent une fraction volumique significative d'oxyde, supérieure au seuil de percolation. Ces membranes sont donc des conducteurs mixtes et peuvent par conséquent être étudiées par des méthodes électrochimiques à trois électrodes. En particulier, la spectroscopie d'impédance électrochimique peut permettre d'estimer la conductivité ionique des membranes composites. Pour cela, un modèle à base de lignes de transmission est mis en place afin de décrire l'impédance des membranes composites avec

une structure s'approchant de leur structure réelle.

La conductivité ionique des membranes composites est ensuite mesurée directement par deux méthodes différentes. L'une emploie des courants alternatifs avec un montage à quatre électrodes bloquant la conduction électronique. L'autre utilise des courants continus et un électrolyte liquide. Le modèle de ligne de transmission est employé pour la description des mesures dans les différentes configurations et reste cohérent avec les résultats obtenus.

Afin de comparer les performances de membranes composites à la fois en terme de conductivité et de perméabilité au combustible, un second volet concerne la perméabilité des membranes à l'acide formique. Celle-ci est mesurée ex-situ et une méthode simple est mise en place pour permettre d'accéder simultanément à la perméabilité des membranes à l'eau.

Enfin, à partir des observations du comportement de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ lors des mesures de conductivité ionique, une méthode alternative est proposée pour l'employer dans un dispositif servant à la conduction des protons.

Chapitre 1

Méthodes expérimentales

1.1 Préparation des échantillons

1.1.1 Taux d'hydratation du dioxyde de ruthénium

Le dioxyde de ruthénium, $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, employé au cours de cette étude est une poudre commerciale (Alfa-Aesar) contenant au minimum 54 % de ruthénium en masse. La teneur en chacun des éléments autres que Ru, O et H est certifiée inférieure à 110 ppm. La poudre est utilisée telle quelle ou bien après un traitement thermique sous atmosphère d'argon, effectué dans un appareil d'analyse thermogravimétrique de type ThermoCahn TG2151. Cet instrument fonctionne avec des creusets d'une contenance de l'ordre du cm^3 , ce qui permet des mesures sur des échantillons de plusieurs centaines de milligrammes. Cette masse suffisant à la préparation de plusieurs membranes composites, l'analyse thermique peut être utilisée pour la préparation de chacune des poudres. Le taux d'hydratation est ainsi systématiquement contrôlé.

La perte de masse d'un échantillon de 366 mg de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ au cours d'une montée en température de 20 à 480 °C à 10 °C min^{-1} est reportée en fonction de la température sur la figure 7. Au-delà de 450 °C, la masse de la poudre est stabilisée et ne varie pas de plus de $\pm 0,2 \%$. La masse perdue est de 24,5 % de la masse initiale, ce qui correspond à un taux d'hydratation initial de

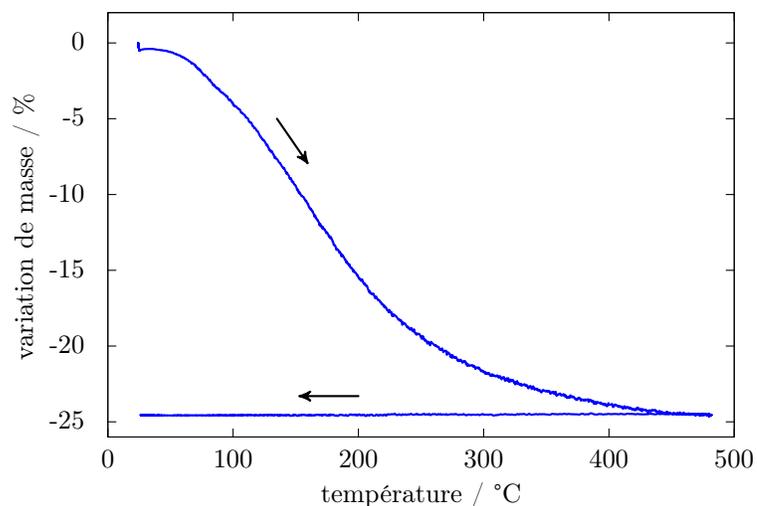


Figure 7 – variation de masse de la poudre de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ au cours d'une montée à 480°C à $10^\circ\text{C min}^{-1}$ suivie d'un palier d'une heure, sous argon. Le refroidissement est déterminé par l'inertie du four.

$x = 2,4$. Selon les lots, cette valeur initiale de x varie de 2,1 à 2,4. À partir de la poudre commerciale, des poudres ayant un taux d'hydratation intermédiaire ont été obtenues par traitement thermique constitué d'une montée à 2°C min^{-1} jusqu'à 150°C , suivie d'un maintien pendant une heure à cette température. Le taux d'hydratation est alors de 0,6 à 0,8 H_2O par Ru, selon le taux d'hydratation de la poudre initiale.

La figure 8 montre le patron de diffraction des rayons X de la poudre de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ portée à 520°C . Lors du traitement thermique, la masse de poudre reste stable entre 480 et 520°C . Le diffractogramme a été enregistré en mode θ - θ . En ce mode, la source et le détecteur de rayons X sont positionnés au même angle d'incidence θ , variable, par rapport à l'échantillon immobile. Un pas angulaire de $0,02^\circ$ et un temps de pause d'une seconde par pas ont été utilisés. Ces mesures ont été réalisées avec un diffractomètre Bruker D8 Advance et un rayonnement incident de $1,5406\text{ nm}$ de longueur d'onde ($\text{Cu K}\alpha$). Comme le montre la figure 8, les pics de ce diffractogramme correspondent bien à la structure du dioxyde de ruthénium cristallin telle qu'elle est renseignée dans la fiche JCPDS 00-040-1290.

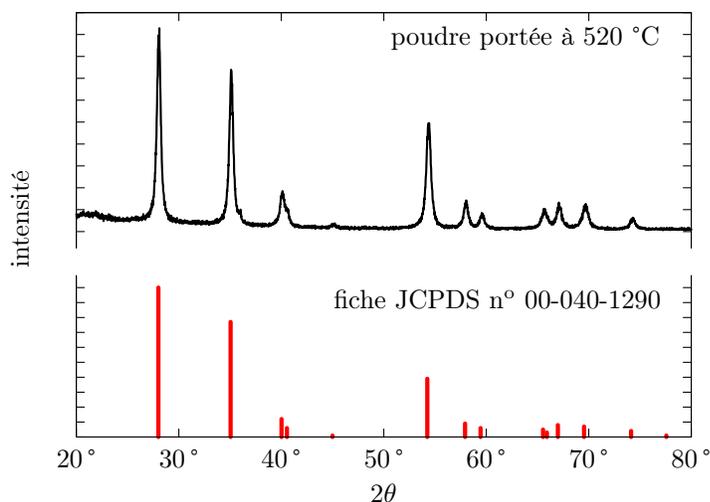


Figure 8 – diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ portée à 520 °C (en haut) et données de la fiche JCPDS n° 00-040-1290 (en bas).

1.1.2 Préparation des membranes composites

Les techniques de mesure de la conductivité ionique ou de la perméabilité au combustible employées au cours de ce travail requièrent des échantillons sous forme de membranes. La pression de serrage, nécessaire au maintien des échantillons dans ces cellules, les rend incompatibles avec de fragiles pastilles constituées uniquement de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Des membranes composites ont donc été préparées avec les poudres de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ afin d'en évaluer les propriétés. Dans ces membranes composites, l'oxyde est associé à un polymère inerte, le polypropylène (PP), afin de diminuer la porosité des membranes. Le polypropylène obtenu sous forme de pastilles (Aldrich) est réduit en poudre dans l'azote liquide avec un broyeur centrifuge Retsch ZM 200 muni d'un tamis de 0,5 mm d'ouverture. Les membranes composites ne comportent pas d'ionomère de sorte que la conduction de protons ne peut s'effectuer que grâce au dioxyde de ruthénium ou au travers de la porosité résiduelle.

La méthode retenue pour la fabrication de ces membranes composites est une technique couramment employée pour la préparation d'électrodes de supercondensateurs [74,100,101]. Elle consiste à mélanger les poudres d'oxyde de ru-

thénium et polypropylène à une suspension de polytétrafluoroéthylène (PTFE) dans de l'éthanol et à porter le tout à ébullition. Une fois le solvant évaporé, la pâte obtenue est travaillée par laminages successifs qui entraînent la fibrillation du PTFE. Lorsque cette fibrillation est suffisamment importante, les poudres d'oxyde de ruthénium et polypropylène sont maintenues ensemble par le PTFE qui procure une tenue mécanique à la membrane composite. Cette méthode conduit à une dispersion homogène des constituants dans le volume de la membrane composite et ne nécessite pas de porter les matériaux à une température supérieure au point d'ébullition de l'éthanol, qui est de 76 °C. Les membranes composites sont ensuite découpées aux dimensions voulues et placées entre deux feuilles d'aluminium pour être densifiées à 105 °C sous une pression de 750 kg cm⁻² pendant 30 min pour préparer des échantillons autosupportés. La pression est maintenue au cours du refroidissement jusqu'à ce qu'une température inférieure à 60 °C soit atteinte. Les feuilles d'aluminium qui adhèrent aux deux faces de la membrane composite lors de la densification sous presse sont ensuite dissoutes dans NaOH ~1 M à température ambiante.

Afin de comparer les performances de RuO₂·xH₂O à celles d'un matériau ne conduisant pas les protons dans son volume, une série de membranes composites a également été préparée en substituant RuO₂·xH₂O par TiO₂ (Aldrich). La conductivité d'une membrane composite constituée d'une charge conductrice distribuée dans une matrice isolante est fonction de la teneur volumique de matériau conducteur. Pour comparer les membranes composites entre elles, il est donc préférable de s'intéresser à leur fraction volumique en oxyde plutôt que leur fraction massique. À cause de l'eau dans la structure, la densité de RuO₂·xH₂O n'est pas bien connue. La valeur correspondant au RuO₂ cristallin, 7,06 g cm⁻³, est donc utilisée pour en estimer la teneur en volume à partir des masses des différentes poudres et de PTFE utilisées pour la préparation de chaque membrane composite. La porosité résiduelle après densification n'a pas été mesurée et est négligée pour l'estimation des compositions volumiques. Avec ces hypothèses simplificatrices, toutes les membranes composites contiennent 2 % de PTFE en volume. Par la suite, ces membranes composites PTFE-PP-RuO₂·xH₂O et PTFE-PP-TiO₂ sont identifiées par leur fraction volumique d'oxyde, bien qu'elle soit connue moins précisément que leur composition massique. Dans la suite de ce travail, la fraction volumique de RuO₂·xH₂O dans les membranes composites PTFE-PP-RuO₂·xH₂O est variée de 0 à 49 V_f% et celle de TiO₂ dans les membranes composites PTFE-PP-TiO₂ de 0 à 25 V_f%.

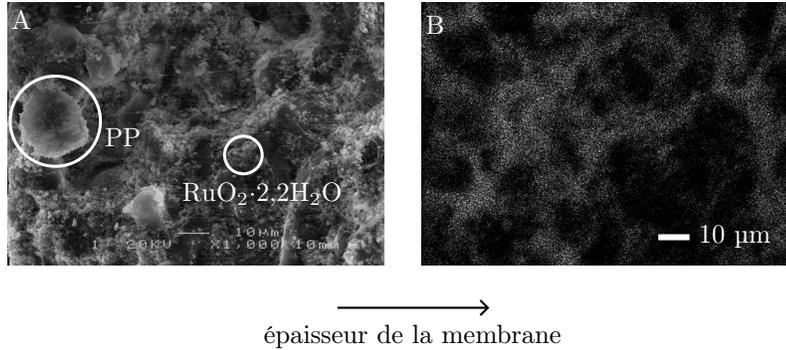


Figure 9 – fractographie d'une membrane composite contenant 4 $V_f\%$ de $RuO_2 \cdot 2,2H_2O$. Microscopie électronique à balayage en électrons secondaires avec tension d'accélération de 20 kV (A) et cartographie du signal EDX du ruthénium sur la même zone (B).

La figure 9A est l'image de la fracture d'une de ces membranes composites obtenue par microscopie électronique à balayage avec un microscope Jeol JSM-6300F. L'échantillon contient 4 $V_f\%$ de $RuO_2 \cdot 2,2H_2O$ et la figure 9A en montre plus de 95 % de l'épaisseur, orientée selon la direction horizontale de l'image. Sur cette image, des grains de PP restent identifiables après la densification et sont d'une taille supérieure à 10 μm . Entre et sur ces grains de polymère, la poudre de $RuO_2 \cdot 2,2H_2O$ est nettement identifiable et se présente sous forme de grains de taille de l'ordre du micromètre. Le microscope est muni d'un détecteur Oxford Si(Li) pour les mesures de dispersion en énergie X ("Energy Dispersive X-ray spectrometry", EDX). La figure 9B est la cartographie du signal EDX du ruthénium sur la zone correspondant à la figure 9A. Sur cette figure, la luminosité est proportionnelle à l'intensité du signal de sorte que les zones sombres sont les plus pauvres en Ru. Elle montre que le $RuO_2 \cdot 2,2H_2O$ est bien réparti de manière homogène dans l'épaisseur de l'échantillon.

Les propriétés mécaniques de ces membranes composites ne sont pas suffisantes pour les employer dans les cellules de perméation ou de conductivité en milieu liquide : ces cellules nécessitent de placer l'échantillon comme séparateur entre deux demi-cellules et de maintenir une pression suffisante pour assurer l'étanchéité. Afin de permettre les mesures sur les membranes composites dans ces cellules, des échantillons ont été pressés sur une grille d'acier inoxydable de type 304 (40 fils de diamètre 0,25 mm par pouce, Alfa-Aesar). La figure 10A

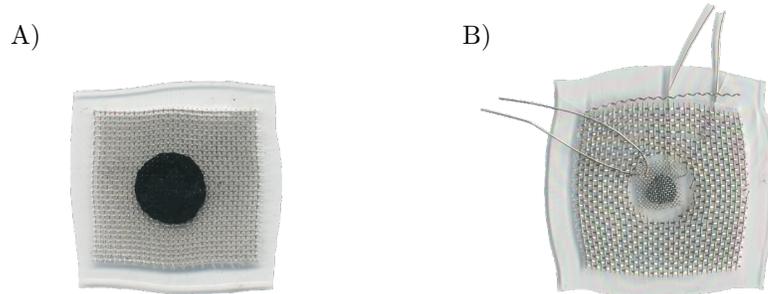


Figure 10 - exemples d'échantillons de membranes PTFE-PP- $RuO_2 \cdot xH_2O$ pressés sur des grilles en acier inoxydable. A) membrane assemblée avec une feuille de polypropylène pour les mesures de perméabilité et de conductivité ionique dans une cellule à électrolyte liquide; B) échantillon pourvu de contacts électriques sur ses faces.

montre un exemple d'un de ces échantillons. Ils ont pour support un carré de feuille de polypropylène (épaisseur 0,5 mm, Goodfellow) dans lequel un trou de 10 mm est pratiqué à l'emporte-pièce. Un disque de membrane composite du même diamètre est inséré dans cette ouverture et un morceau de grille d'acier inoxydable est placé sur l'ensemble avant la densification à 105 °C. Une feuille de copolymère de fluoroéthylène et propylène (Alfa-Aesar) est placée sur l'assemblage au cours de la densification. Cette feuille en se déformant permet à la pression d'être appliquée de manière plus homogène sur toute la surface de membrane composite et non uniquement sur la surface en contact avec la grille. Lorsque ce type d'échantillon est mis entre les connecteurs d'une cellule, le serrage s'effectue sur la feuille de polypropylène, ce qui limite la sollicitation mécanique de la membrane composite et assure que toute sa surface est en contact avec les solutions présentes dans la cellule. Les échantillons devant être employés dans la cellule de perméation de 25 mm de diamètre ont été préparés de la même manière avec un carré de polypropylène de 40 mm de côté. Le diamètre des échantillons de membrane composite employé dans ce cas est resté de 10 mm afin qu'ils soient compatibles avec les deux types de cellules. Sur certains échantillons, quelques fils de la grille support sont gardés suffisamment longs pour y permettre la prise d'un contact électrique. Dans ce cas, l'étanchéité imparfaite ne permet pas les mesures de perméabilité.

La figure 10B est un exemple d'échantillon pourvu de contacts électriques sur ses faces. Pour ce type d'échantillons, le diamètre du disque de membrane

composite est réduit à 3 mm. La grille en acier inoxydable contient une ouverture de 8 mm de diamètre pour éviter qu'elle ne crée un court-circuit entre les deux faces de l'échantillon. Un contact électrique est assemblé sur chacune des faces de l'échantillon, le premier lors de la densification de la membrane composite et le second au cours d'un pressage supplémentaire avec les mêmes conditions. Les contacts sont constitués d'un fil de platine enfilé dans un morceau de gaze de platine (Aldrich) de $4 \times 4 \text{ mm}^2$.

1.1.3 Membranes de Nafion

Les membranes de Nafion commerciales servent de référence tout au long de ce travail. Trois types de membranes ont été employés dont les références sont N117, N115 et NR212 (Ion Power). Le dernier chiffre de ces désignations indique l'épaisseur nominale de la membrane sèche en millièmes de pouces. Les membranes ont donc des épaisseurs nominales de 178, 127 et 51 μm . La membrane NR212 est produite par moulage alors que les N117 et N115 sont produites par extrusion. Avant utilisation, les membranes sont conditionnées selon une procédure consistant à immerger la membrane dans plusieurs solutions en ébullition [102]. La première étape dans une solution de H_2O_2 à 3 % en volume est un simple nettoyage chimique de la membrane. La seconde solution de H_2SO_4 1,2 M sert à dissocier les groupes sulfonés de la membrane en l'exposant à un milieu acide, afin que les protons deviennent mobiles dans la phase hydratée du Nafion, qui est alors sous forme H^+ . La dernière étape est un simple rinçage à l'eau déminéralisée. Chaque étape a une durée d'une heure.

La nature du contre-ion dans les membranes influence leur conductivité ainsi que leur teneur en eau. Afin de mesurer l'influence de ce paramètre, en particulier sur la perméabilité des membranes au combustible, des membranes ont été préparées sous forme Ba^{2+} . Ces membranes sont obtenues à partir des membranes sous forme H^+ par une étape supplémentaire d'échange des protons par des ions baryum. Cette opération s'effectue dans une solution de BaCl_2 0,1 M en ébullition pendant une heure et elle est suivie d'un dernier rinçage d'une heure dans l'eau bouillante [103]. Après ces conditionnements, les membranes sous forme Ba^{2+} comme les membranes sous forme H^+ sont conservées dans l'eau avant utilisation.

Dans le contexte des piles directes à acide formique, la quantité de liquide contenue dans les membranes en milieu acide formique est un paramètre essentiel puisqu'il est représentatif du volume auquel les protons et l'acide formique peuvent accéder dans la membrane. Cette quantité de solution dans le Nafion N117 a été mesurée en immergeant des carrés de $25 \times 25 \text{ mm}^2$ de membrane dans 50 mL de solution d'acide formique de concentration connue (obtenue par dilution de $\text{HCOOH} \geq 98 \%$, Aldrich), agitée modérément. Au bout de 48h, les membranes sont retirées de la solution, les gouttes de liquide pouvant subsister à la surface sont essuyées et les membranes sont pesées. La masse totale de membrane hydratée, m_{hydr} , est alors obtenue. Les membranes sont ensuite découpées et placées dans un pilulier contenant 2 mL d'eau distillée et le tout est vigoureusement agité pendant 7 j. Les morceaux de membrane sont enfin séchés dans une étuve à $120 \text{ }^\circ\text{C}$ sous vide pendant une nuit puis pesés à nouveau pour obtenir la masse de Nafion sec, m_{sec} . La fraction volumique de solution dans les membranes, X_V , peut être déduite à partir de m_{hydr} et m_{sec} :

$$X_V = \frac{\frac{m_{hydr} - m_{sec}}{\rho_{sol}}}{\frac{m_{sec}}{\rho_{Nafion}} + \frac{m_{hydr} - m_{sec}}{\rho_{sol}}}$$

Où ρ_{Nafion} est la masse volumique du Nafion ($1,98 \text{ g cm}^{-3}$ [92]) et ρ_{sol} est celle de la solution contenue dans le bécher. L'utilisation de cette valeur de ρ_{sol} implique l'hypothèse que la solution contenue dans les membranes est de même concentration que la solution dans laquelle elles sont immergées pendant 48 h.

1.2 Mesures électrochimiques à trois électrodes

Les mesures à trois électrodes sont effectuées dans une cellule électrochimique conventionnelle représentée schématiquement sur la figure 11. La référence est une électrode au calomel saturé (ECS) et la contre-électrode est constituée d'une grille de platine. L'électrolyte est l'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à température ambiante. Les échantillons de membrane composite employés dans cette cellule sont pressés sur une grille d'acier inoxydable qui sert de collecteur de courant.

Deux techniques de mesure ont été employées dans la présente étude : la voltamétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces deux techniques ont été contrôlées en potentiel, la voltamétrie l'étant par définition.

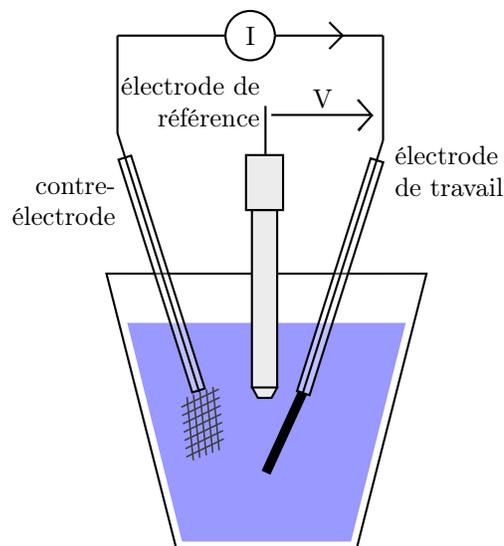


Figure 11 – représentation schématique d'une cellule électrochimique à trois électrodes.

En ce cas, la consigne est un profil de tension V entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et le potentiostat, de type Autolab PGStat 302, régule le courant I entre la contre-électrode et l'électrode de travail afin de suivre cette consigne. Pour la voltamétrie cyclique, le potentiel de l'échantillon par rapport à la référence varie entre une borne positive et une borne négative, à une vitesse constante et paramétrable. Lorsqu'une des bornes est atteinte, le sens de variation de V en fonction du temps est inversé jusqu'à ce que le nombre de cycles voulu soit effectué. Dans le cas de la spectroscopie d'impédance électrochimique, la consigne est une tension sinusoïdale de fréquence variable. Pour une fréquence donnée, l'appareil mesure la valeur du courant et son déphasage avec la tension, ce qui donne l'impédance complexe du circuit composé de l'électrode de travail, incluant son collecteur de courant, en série avec la fraction d'électrolyte présente entre cette électrode de travail et la référence.

1.3 Mesures de conductivité

Les mesures de conductivité ont été effectuées grâce à deux techniques distinctes, l'une employant des courants alternatifs et l'autre des courants continus.

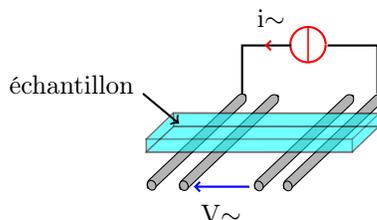


Figure 12 – schéma de principe des mesures de conductivité en courant alternatif. L'échantillon est placé sur quatre fils de platine parallèles, un courant alternatif est appliqué entre les fils extérieurs et la tension mesurée entre les fils centraux.

Les deux techniques ont en commun l'usage de quatre électrodes alignées, l'application d'un courant entre les électrodes externes et la mesure d'une tension entre les électrodes centrales pour en déduire la résistance de l'échantillon.

1.3.1 Mesures en courant alternatif

Dans le cas des mesures de conductivité en courant alternatif, l'échantillon est placé sur quatre fils de platine parallèles, comme le représente la figure 12. Le courant alternatif est appliqué entre les fils extérieurs et la tension mesurée entre les fils centraux. Les échantillons sont soit des fils métalliques soit des pièces de membranes rectangulaires, de sorte que leur section S dans la direction du champ électrique peut être considérée comme constante. Dans le cas des membranes PTFE-PP-RuO₂·xH₂O, la largeur est de 1 cm et l'épaisseur de 150 μm en moyenne, soit une section de l'ordre de 1,5 mm².

La cellule est connectée à un potentiostat multivoies de type Solarton 1480 et un analyseur de spectre Solarton 1255. Lors d'une mesure de conductivité, un courant alternatif est appliqué entre les fils extérieurs de la cellule. La fréquence est balayée sur une gamme allant de 100 kHz à 100 mHz et l'amplitude du courant est réglée de sorte que l'amplitude de la tension entre les fils centraux soit de 10 mV, à l'exception des mesures sur une membrane composite à 10 V_f% de TiO₂ pour laquelle cette tension a dû être portée à 300 mV pour obtenir un signal fiable. Aux fréquences les plus basses et sur au moins trois décades, le déphasage entre tension et courant est de moins de 0,2°. Les chutes ohmiques entre l'échantillon et les fils extérieurs, auxquels est appliqué le courant, n'affectent

pas la tension entre les fils centraux. À l'inverse la forte impédance d'entrée de l'appareil de mesure, de $1 \pm 0,02 \text{ M}\Omega$, implique de faibles courants pour la mesure de la tension, ce qui rend négligeable l'influence des résistances de contact entre les fils centraux. Dans ces conditions, la tension entre les fils centraux est le produit de la résistance R de la partie d'échantillon entre ces deux fils par le courant appliqué. La conductivité σ du matériau qui compose l'échantillon est alors simplement $\sigma = \frac{L}{RS}$. Afin de s'assurer de leur stabilité, chacune des mesures est répétée 80 fois, soit quatre séries de 20 répétitions réparties sur une période de 5h. Les conductivités reportées sont les moyennes de ces 80 répétitions ; les erreurs incluent le double de leur écart-type et la contribution de l'incertitude sur les dimensions des échantillons.

Un fil d'or et des membranes commerciales de Nafion ont été employées afin de contrôler la validité des mesures dans cette cellule. Ces deux types d'échantillons ont ensuite été utilisés simultanément pour des tests de montages à électrodes bloquantes, dans le but de s'affranchir de la conductivité électronique de conducteurs mixtes tels que le dioxyde de ruthénium.

Conductivité de matériaux de référence

La résistance mesurée dans la cellule pour un fil d'or de $127 \mu\text{m}$ de diamètre (99,99 % Au, Aldrich) est de $18,155 \pm 0,013 \text{ m}\Omega$ à température ambiante, pour une longueur de fil d'or, L , de $9,7 \pm 0,6 \text{ mm}$ entre les contacts centraux. En négligeant l'incertitude sur le diamètre du fil, ces données correspondent à une conductivité de $4,2 \pm 0,3 \cdot 10^5 \text{ S cm}^{-1}$, soit une résistivité de $2,4 \pm 0,2 \mu\Omega \text{ cm}$. Cette résistivité est en accord avec la valeur de $2,44 \mu\Omega \text{ cm}$ reportée dans la littérature scientifique [104], ce qui permet de valider les mesures de conductivité dans la cellule à quatre fils.

La conduction protonique des membranes électrolytes polymères peut varier de plusieurs ordres de grandeur en fonction de l'humidité relative de leur environnement. Il est donc nécessaire de contrôler l'humidité relative pour la mesure de conductivité protonique de telles membranes. À cette fin, le montage représenté figure 12 est placé dans une enceinte fermée pourvue de connections permettant la circulation d'un gaz [85,103,105]. Ce montage est schématisé sur la figure 13. Dans la présente étude, de l'azote est employé. La température de l'enceinte contenant l'échantillon est maintenue à une valeur T_2 . En amont de

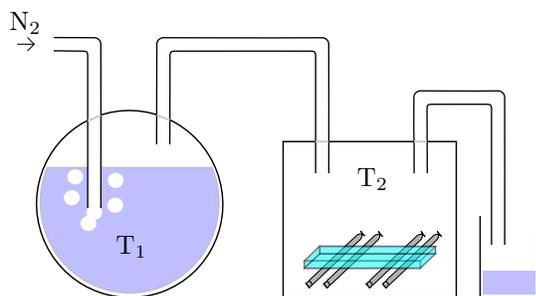


Figure 13 – montage employé pour les mesures de conductivité en atmosphère contrôlée. L’azote bulle dans un réservoir d’eau à température T_1 puis circule dans une enceinte à température T_2 où est placé l’échantillon.

l’enceinte, le gaz bulle dans un ballon d’eau dont la température T_1 , inférieure à T_2 , est réglée au dixième de degré. Au passage dans ce ballon, le gaz se sature en eau (humidité relative, RH, de 100 %). Comme la température de l’eau dans le ballon est inférieure à celle de l’étude, le taux d’humidité relative dans le gaz est plus faible dans l’enceinte. Le contrôle des deux températures T_1 et T_2 permet ainsi de maîtriser l’humidité relative dans l’enceinte. Entre le ballon et l’enceinte, la température est supérieure à T_2 pour éviter toute condensation de l’eau.

La conductivité du Nafion sous forme H^+ , mesurée à 80 °C avec ce montage, est reportée sur la figure 14 pour les membranes commerciales NR212, N115 et N117. À chaque taux d’humidité relative, les trois membranes présentent une conductivité similaire, bien que la membrane NR212 ne soit pas préparée industriellement par le même procédé que les deux autres. De 20 à 80 % d’humidité relative, la conductivité du Nafion change d’un ordre de grandeur, passant par exemple de $4,1 \pm 0,6$ à 48 ± 14 mS cm⁻¹ pour le N117. Ces conductivités sont en conformité avec celles qui ont été mesurées précédemment au laboratoire pour des membranes de Nafion similaires ou bien préparées par moulage [103,105]. Elles sont aussi comparables à celles obtenues dans une autre étude [85] puisque seule une déviation est observée pour le plus faible taux d’humidité relative employé ici, de 20 %, ainsi que le montre la figure 14. À ce taux d’humidité relative, la conductivité du N117 paraît significativement plus élevée que celle du N115, ce qui peut être attribué à sa plus importante épaisseur (180 μm contre 130 μm) lui permettant de conserver une meilleure hydratation dans le volume.

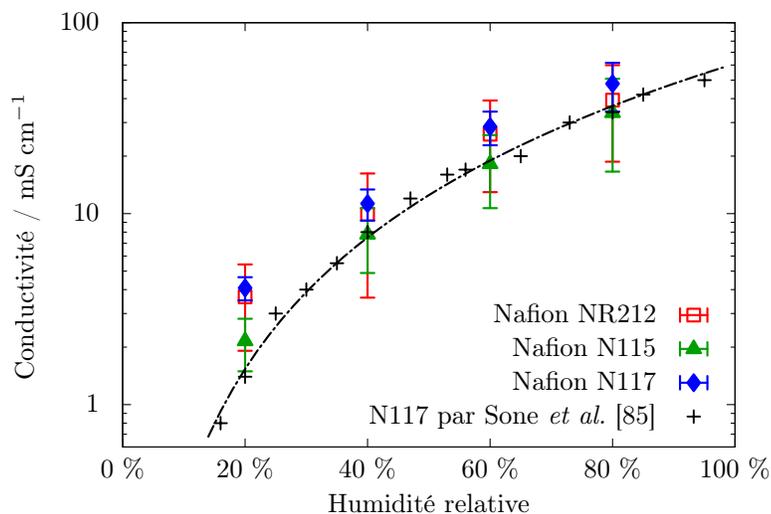


Figure 14 – conductivité du Nafion à 80 °C.

La conductivité du Nafion N117 sous forme Ba^{2+} a également été mesurée à 80 °C dans cette cellule. Pour que le signal obtenu avec cette membrane puisse être exploitable, le taux d'humidité relative a dû être porté à 95 %. La conductivité obtenue est de $0,43 \pm 0,28 \text{ mS cm}^{-1}$, soit deux ordres de grandeur plus faible que celle du Nafion sous forme H^+ avec une humidité relative moindre, de 80 %.

Isolation de la conduction électronique

L'utilisation d'électrodes bloquantes permet la mesure de la conductivité ionique des conducteurs mixtes [106–108]. Elle consiste à intercaler un matériau conducteur ionique et isolant électronique entre l'échantillon et les contacts métalliques de la cellule, afin de l'isoler électroniquement de l'appareil mesurant la résistance.

Ce principe a été adapté au montage représenté sur la figure 12 en disposant des bandelettes de Nafion N117 sur chacun des quatre fils de platine. Afin de limiter l'augmentation de l'incertitude sur la valeur de L , les bandes de Nafion placées sur les fils centraux doivent être les plus étroites possible. Dans la pratique, leur largeur est de l'ordre de 2 mm. Puisque les résistances de

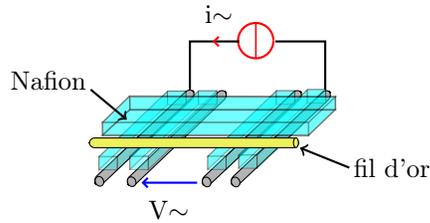


Figure 15 – montage pour la mesure de conductivité protonique d'un échantillon composé d'une membrane de Nafion N117 et d'un fil d'or en parallèle.

contact ont un impact négligeable sur les mesures à quatre fils, la conductivité mesurée avec un échantillon de Nafion N117 dans ces conditions (par exemple $26 \pm 11 \text{ mS cm}^{-1}$ à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et 60 \% RH) est la même qu'en le plaçant directement au contact des fils de platine ($28 \pm 6 \text{ mS cm}^{-1}$ pour $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et 60 \% RH).

Afin de simuler un conducteur mixte, la résistance d'un échantillon constitué du fil d'or en parallèle avec une membrane de Nafion N117 a été mesurée dans cette configuration à quatre fils avec électrodes bloquantes, comme il est représenté schématiquement sur la figure 15. Dans cette configuration, la résistance obtenue à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et 80 \% d'humidité relative est de $1385 \pm 20 \text{ } \Omega$ malgré la présence du fil d'or dont la résistance est de l'ordre de $20 \text{ m}\Omega$. En tenant compte de la section de la membrane de Nafion et de la géométrie de la cellule, cette résistance correspond à une conductivité de $50 \pm 17 \text{ mS cm}^{-1}$. Cette conductivité est similaire à celle obtenue avec une membrane N117 en contact direct avec les fils de platine reportée sur la figure 14 ($48 \pm 14 \text{ mS cm}^{-1}$), ce qui montre qu'il est possible de mesurer la conductivité protonique de conducteurs mixtes avec ce montage.

1.3.2 Mesures en courant continu

Contrairement aux mesures en courant alternatif, les mesures de conductivité protonique en courant continu nécessitent l'apport de porteurs de charge à l'échantillon depuis une source extérieure. Ces mesures en courant continu sont par conséquent effectuées dans un électrolyte aqueux à l'aide de la cellule représentée schématiquement sur la figure 16, réalisée d'après des travaux portant sur la conductivité du Nafion [109]. Cette cellule est constituée de deux demi-

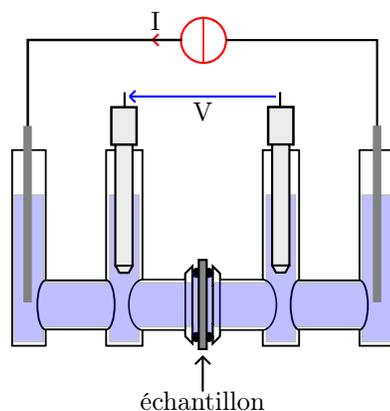


Figure 16 – cellule employée pour la mesure de conductivité des membranes en courant continu dans H_2SO_4 .

cellules identiques séparées par l'échantillon. La cellule est remplie d'électrolyte, ici l'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Le courant I est appliqué entre des électrodes de platine placées dans chacune des demi-cellules et effectue l'électrolyse de l'eau. Il est donc porté par des protons dans la solution et dans l'échantillon. La tension entre les deux cellules est mesurée à l'aide de deux électrodes de référence, dans le cas présent des électrodes saturées au calomel (ECS). Comme le potentiel de ces électrodes est constant, la variation de tension V à leurs bornes lorsque I est appliqué est uniquement le produit de I par l'impédance des éléments situés entre elles. Cette impédance est elle-même constituée de l'impédance de l'échantillon en série avec la résistance de l'électrolyte présent entre les deux électrodes de référence. Deux capillaires de Luggin, non représentés sur la figure 16, permettent de mesurer la tension au plus proche des faces de l'échantillon. Le potentiostat employé pour ces mesures est également le Solartron 1480 dans le cas général. Seules les mesures effectuées sur des échantillons comportant des contacts auxiliaires à leurs faces (tels que celui de la figure 10B) l'ont été avec un Biologic SP-300.

La répétabilité des mesures dans cette cellule est plus faible que celle des mesures en courant alternatif. Ainsi, 46 mesures de résistance de la cellule en l'absence d'échantillon ont une moyenne de $198 \text{ m}\Omega$ et un écart-type de $52 \text{ m}\Omega$. Dans la suite de cette étude, la valeur de la résistance de l'électrolyte en série avec l'échantillon sera donc de $0,2 \pm 0,1 \Omega$ (l'incertitude correspondant à deux fois la valeur de l'écart-type). La répétition de 23 mesures avec un même échantillon de

membrane composite à 10 % de $\text{RuO}_2 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ donne une résistance de $54 \pm 15 \Omega$, soit une incertitude de $\pm 30 \%$. En conséquence, les mesures dans cette cellule sont répétées 5 fois, en incluant un démontage systématique de la cellule. La valeur de $\pm 30 \%$ est utilisée comme incertitude sur la mesure de la résistance totale. Pour chacune des cinq mesures, six courants différents sont employés de manière à couvrir une décade. Le plus fort de ces six courants est adapté à la résistance de l'échantillon pour obtenir des variations de tension de 100 à 350 mV au maximum.

1.4 Mesures de perméabilité

Les mesures de perméabilité des membranes sont effectuées à température ambiante dans une cellule à deux compartiments d'une capacité de 180 mL chacun et séparés par la membrane. Au temps initial de la mesure, l'un des compartiments contient un volume connu d'eau déminéralisée et le second une solution de combustible (acide formique) de volume et concentration connus. Les deux solutions sont agitées vigoureusement par des agitateurs magnétiques au cours de la mesure. La surface d'échange entre la membrane et chacun des compartiments est de $4,9 \text{ cm}^2$. Au cours du temps, le combustible diffuse à travers la membrane vers le compartiment contenant initialement de l'eau. Simultanément, un flux d'eau opposé à ce flux de combustible dilue la solution de combustible. Le suivi des volumes des solutions et de la concentration en combustible dans le compartiment de plus faible concentration permet de connaître les flux de matière à travers la membrane au cours du temps.

Les compartiments cylindriques ont un diamètre interne de 25 mm, ce qui permet de mesurer le volume de solution dans chacune d'entre elles avec une précision de $\pm 1 \text{ mL}$.

L'acide formique est employé comme combustible pour ces mesures. La concentration en acide formique dans le compartiment initialement rempli d'eau est suivie par conductimétrie à l'aide d'un conductimètre Oakton de type CON 110 et une cellule de 1 cm^{-1} . Dix solutions d'acide formique couvrant une gamme de concentrations de 0,1 à 13 M ont servi à calibrer la mesure. La conductivité de ces solutions est reportée sur la figure 17 ; elle présente un maximum entre 5 et 13 M. Ceci est en accord avec la tendance reportée dans la

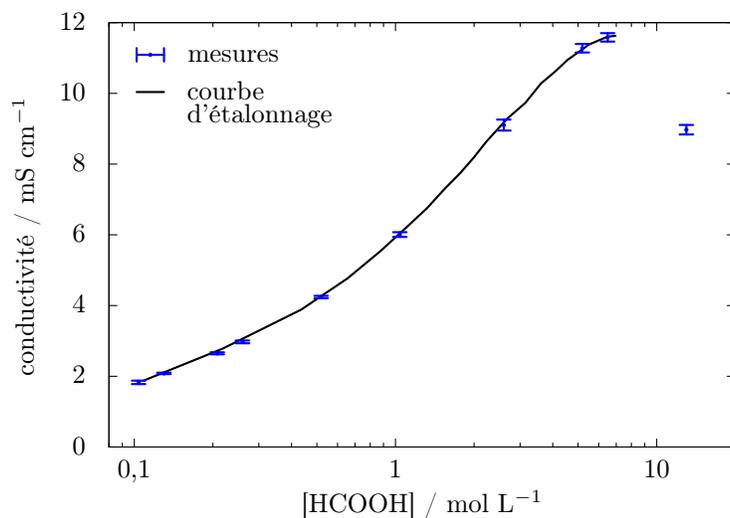


Figure 17 – valeurs de conductivité données par le conductimètre dans les solutions d'acide formique en fonction de leur concentration.

littérature, où un maximum de $10,5 \text{ mS cm}^{-1}$ est observé autour d'une concentration de 7 mol L^{-1} [110]. La courbe de calibration tracée sur la figure 17 a été utilisée ultérieurement pour déterminer la concentration en acide formique d'une solution en effectuant une mesure de conductivité. Cette courbe de calibration est jusqu'à 10 % supérieure à celle qui peut être tracée à partir des données de la littérature. Avant chaque mesure, la conductivité de plusieurs solutions de concentrations différentes a été mesurée afin de vérifier le bon fonctionnement du système de mesure.

Chapitre 2

Modélisation de l'impédance des membranes composites

Parmi les techniques expérimentales présentées dans le chapitre précédent, deux utilisent des tensions alternatives de faible amplitude (10 mV) : les mesures d'impédance à trois électrodes et les mesures de conductivité à quatre fils. À ces faibles amplitudes, le système peut être considéré comme linéaire car les dépendances de l'amplitude de la tension au carré de celle du courant et aux puissances supérieures peuvent être négligées. Dans ces conditions, le lien entre courant et tension est analogue à l'impédance d'un circuit électrique constitué d'éléments linéaires tels que résistances, bobines ou condensateurs [111–113]. Il est alors possible d'établir un circuit équivalent par l'assemblage de ces éléments simples pour favoriser l'interprétation des résultats expérimentaux. Le circuit électrique ayant la même impédance que le système étudié n'étant pas unique, ses composants doivent pouvoir être identifiables à une grandeur physique ou une réaction électrochimique du système.

Dans ce chapitre, un modèle est mis en place de sorte qu'il soit cohérent avec la structure des membranes composites et le circuit électrique correspondant est étudié en détail. La première section présente le modèle de ligne de transmission qui est communément employé pour décrire l'impédance des matériaux pseudo-capacitifs tels que $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [74,113–117]. Ensuite, les lignes de transmission

servent de base à la construction d'un modèle prenant en compte la présence de la matrice polymère dans les membranes composites.

2.1 Impédance d'une ligne de transmission

Dans les conditions où la réponse du système peut être considérée comme linéaire, la réaction (1) de stockage de charge pseudocapacitif peut être décrite par la réponse d'un condensateur, comme représenté sur la figure 18A. Les porteurs de charge diffèrent entre les deux branches de ce condensateur : des électrons à l'une et des protons à l'autre. Comme ces porteurs sont de charge opposée et que la réaction (1) en requiert des quantités égales dans des directions opposées, le courant électrique est bien conservé de part et d'autre du condensateur.

Pour une électrode de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ plongée dans un électrolyte, l'accessibilité des différents octaèdres RuO_6 par les protons n'est en général pas identique. Le transport des protons entre les différents sites correspond à un incrément de résistance entre deux condensateurs tels que celui de la figure 18A. La prise en compte de cet incrément de résistance mène à la ligne de transmission représentée sur la figure 18B. Cette ligne de transmission est constituée de deux rails, l'un correspondant à la conduction électronique et l'autre à la conduction ionique. À chaque abscisse l le long de la ligne, un nœud est défini sur chacun des deux rails et matérialisé par un point noir ou bleu sur la figure 18B. L'incrément de résistance entre deux condensateurs est placé sur le rail de conduction ionique. Aucune résistance n'est insérée sur le rail de conduction électronique, ce qui revient à négliger la résistivité électronique de l'électrode devant sa résistivité ionique. En conséquence, l'ensemble du rail électronique est au potentiel du collecteur de courant.

La ligne de transmission dont le nombre de résistances et de condensateurs tend vers l'infini a été étudiée en détail. Pour décrire le comportement d'un pore cylindrique de longueur semi-infinie, une distribution homogène de la résistance en fonction de la capacité a été utilisée [118]. Dans ces conditions, l'impédance de la ligne de transmission est donnée par

$$Z_{\text{lt}} = \frac{V_{\sim}}{i_{\sim}} = \sqrt{\frac{r}{j\omega c}} \coth(L\sqrt{j\omega rc})$$

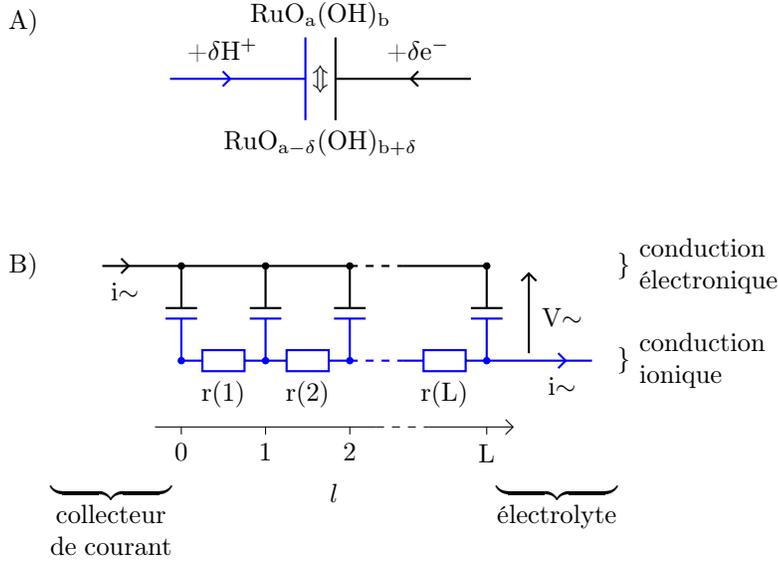


Figure 18 – condensateur simple décrivant le stockage de charge pseudo-capacitif par $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (A) et ligne de transmission composée par la distribution de condensateurs le long d'un chemin résistif (B).

où j vaut $\sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$ est la pulsation, L est la longueur de la ligne de transmission et r et c sont ses résistance et capacité par unité de longueur, respectivement [113].

L'impédance $Z = Z_{\text{lt}} + R_s$ d'un circuit comprenant une ligne de transmission homogène en série avec une résistance R_s de $500 \text{ m}\Omega$ pour représenter la résistance de la solution est tracée en traits pleins sur la figure 19, pour des fréquences allant de $f = 1 \text{ mHz}$ à $f = 10 \text{ kHz}$. La résistance ionique totale de la ligne de transmission, R_i , a été fixée à 20Ω et sa capacité totale à $4,5 \text{ F}$. Sur la représentation de Nyquist de la figure 19A, l'impédance joint l'axe des réels en $Z = R_s$. Ce point correspond à la réponse du circuit aux hautes fréquences, pour lesquelles l'impédance d'un condensateur tend vers 0. Aux fréquences les plus basses, l'impédance décrit une verticale en $\text{Re}(Z) = R_s + R_i / 3$, identique à la réponse d'un simple condensateur en série avec une résistance $R_s + R_i / 3$. Entre ces deux régimes, l'impédance forme une droite à 45° dans le plan de Nyquist [113].

La distribution de la résistance en fonction de la capacité dans la ligne de

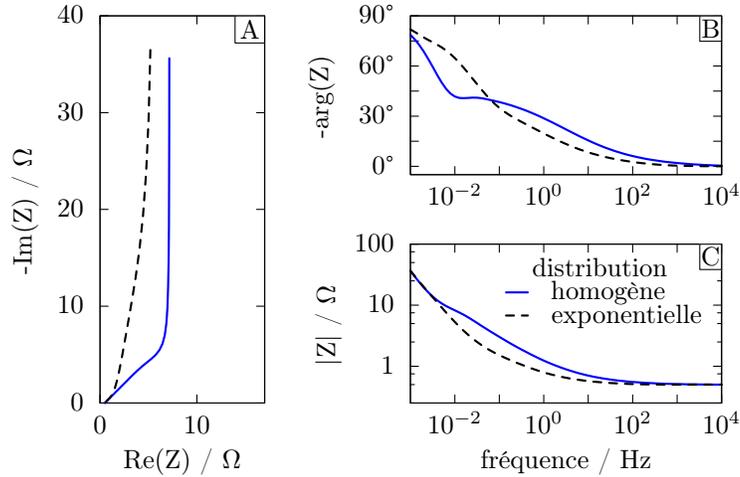


Figure 19 – impédance de lignes de transmission ayant une capacité totale de $4,5 \text{ F}$ en série avec une résistance de $500 \text{ m}\Omega$. La ligne de transmission homogène a une résistance totale de $20 \text{ }\Omega$; pour la distribution exponentielle, la ligne contient 99 résistances r distribuées suivant $r(l) = 2 \times 10^{-4} e^{0,12l} + 0,04 \text{ }\Omega$.

transmission affecte la forme de son spectre d'impédance [114]. Par exemple, l'impédance d'une ligne de transmission ayant une résistance distribuée exponentiellement le long du rail de conduction ionique est tracée en pointillés sur la figure 19. La ligne de transmission est en série avec la même résistance de $500 \text{ m}\Omega$ que précédemment et sa capacité totale est également de $4,5 \text{ F}$. Elle comporte $L = 99$ résistances dont la somme vaut $260 \text{ }\Omega$ et qui sont réparties suivant $r(l) = 2 \times 10^{-4} e^{0,12l} + 0,04 \text{ }\Omega$. Sur la figure 19A, la zone à 45° apparaît plus de cinq fois plus courte avec cette distribution exponentielle comparativement à l'impédance de la ligne de transmission homogène. La courbe tend ensuite vers une verticale de manière moins brusque dans le cas de la distribution exponentielle. Sur la représentation de Bode, la phase et le module de son impédance, tracés respectivement sur les figures 19B et 19C, présentent en conséquence une transition plus lisse entre le comportement résistif à haute fréquence et le comportement capacitif à basse fréquence. Aux fréquences les plus faibles, $\text{atan}\left(-\frac{\text{d Im}(Z)}{\text{d Re}(Z)}\right)$ vaut $88,5^\circ$, soit très proche de la verticale dans le plan de Nyquist, mais $\text{Re}(Z)$ est plus faible que dans le cas de la ligne homogène alors que la résistance totale de la distribution exponentielle est plus de dix fois

plus élevée.

La figure 19 montre ainsi que la partie réelle de l'impédance à basse fréquence est fortement dépendante de la distribution de la résistance le long de la ligne de transmission. Afin d'estimer une conductivité ionique à partir d'un spectre d'impédance, cette distribution devra donc à la fois produire un spectre concordant avec les données expérimentales et être cohérente avec la distribution du matériau actif dans l'échantillon.

2.2 Réseau percolant de lignes de transmission

Les mesures d'impédance sont effectuées sur des membranes composites dont la teneur en matériau actif est de l'ordre de 10 $V_f\%$. La plus grande partie du volume de ces membranes est donc occupée par la matrice inerte. Un modèle tridimensionnel a donc été écrit afin de tenir compte de la présence de cette matrice sur l'impédance des membranes composites. Il reprend l'approche utilisée classiquement pour le calcul des seuils de percolation [93] en remplaçant les simples résistances de l'élément conducteur par des lignes de transmission qui prennent en compte le stockage de charge dans $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Les programmes calculant l'impédance des réseaux tridimensionnels ont été écrits pour le logiciel Octave. Les calculs ont été effectués sur un ordinateur de bureau conventionnel équipé d'un processeur Intel Celeron 450 dont la fréquence est de 2,2 Ghz.

2.2.1 Éléments unitaires

Sur la figure 18B, un nœud est défini sur le rail de conduction électronique et un sur le rail de conduction ionique à chaque abscisse de la ligne de transmission. De manière similaire, le réseau tridimensionnel comportera des nœuds appariés en chacun de ses embranchements, ce qui revient à créer deux sous-réseaux superposés : l'un pour la conduction électronique et l'autre pour la conduction ionique. Chaque paire de nœuds sera reliée à la suivante dans chacune des trois directions par des éléments unitaires représentant soit la matrice de PP, soit le matériau actif $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

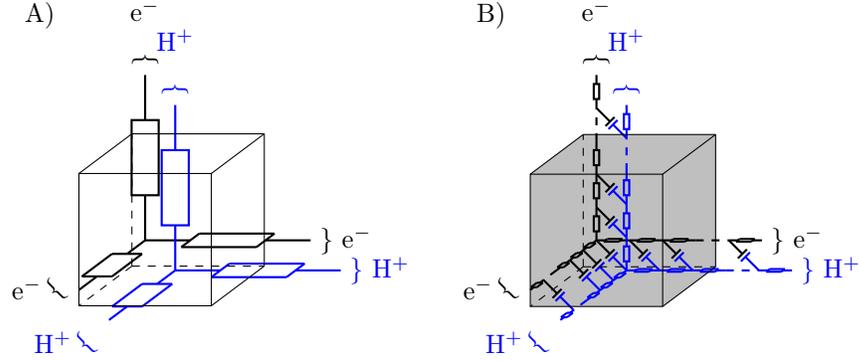


Figure 20 – éléments unitaires correspondant au polypropylène (A) et au dioxyde de ruthénium (B) utilisés pour former le réseau percolant.

Un élément correspondant à la matrice polymère est représenté sur la figure 20A. Puisque la matrice n'est pas électroactive, cet élément comprend simplement trois paires de résistances, soit une paire dans chacune des trois directions du réseau. Pour chaque direction, une des deux résistances est utilisée pour la conduction des électrons et l'autre pour la conduction des protons. Comme la matrice est isolante, la valeur de chacune des six résistances sera fixée de sorte que les résistivités électronique et ionique dans cet élément unitaire soient de 10^8 fois la résistivité ionique du matériau actif.

Lorsqu'il correspond à $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, l'élément unitaire comprend trois lignes de transmission, ce qui est représenté sur la figure 20B. Comme l'impédance de matériaux pseudocapacitifs est convenablement décrite par une ligne de transmission homogène [117,119,120], les lignes de transmission employées pour décrire $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans le modèle tridimensionnel sont elles aussi homogènes.

La figure 21 représente une des trois lignes de transmission dans l'élément unitaire correspondant au matériau actif. Elle est constituée de 100 résistances sur chaque rail de conduction, électronique et ionique, et de 99 condensateurs reliant les deux rails entre chacune de ces résistances. Cette ligne de transmission comporte quatre bornes par lesquelles elle est reliée aux autres composants du réseau électrique, qui sont les deux extrémités de chacun des rails. Les potentiels à ces bornes sont indiqués V_A à V_D sur la figure 21A ainsi que les courants i_A à i_D entrant dans la ligne de transmission à ces bornes. Pour une fréquence donnée, f , les quatre courants i_A , i_B , i_C et i_D entrant dans la ligne de transmission

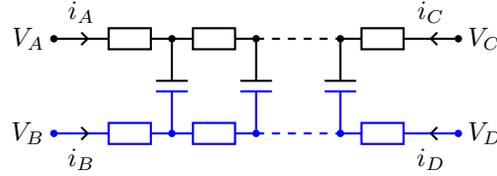


Figure 21 – détail d’une des trois lignes de transmission dans l’élément unitaire de la figure 20B. Les deux autres lignes de transmission sont identiques à celle-ci.

sont calculés pour un potentiel $V_A = e^{2j\pi f}$ et des potentiels V_B , V_C et V_D nuls, en annulant la somme des courants à chaque nœud de la ligne de transmission. Quatre coefficients complexes reliant chacun des courants i_A , i_B , i_C et i_D à V_A sont alors déduits. Cette procédure est ensuite répétée pour le calcul des coefficients reliant les courants i_A à i_D aux potentiels V_B , V_C et V_D . Comme le système est linéaire, les courants entrant dans la ligne de transmission ayant quatre potentiels quelconques à ses bornes sont les sommes des courants obtenus pour chacun des quatre cas où l’un de ces potentiels est appliqué uniquement, les trois autres étant nuls. Ceci peut s’exprimer simplement sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} i_A \\ i_B \\ i_C \\ i_D \end{pmatrix} = [Y] \times \begin{pmatrix} V_A \\ V_B \\ V_C \\ V_D \end{pmatrix}$$

où $[Y]$ est une matrice 4×4 contenant les coefficients calculés précédemment et qui représente l’admittance de la ligne de transmission. Elle permet les calculs d’impédance du réseau tridimensionnel sans nécessiter la détermination du potentiel à chaque nœud de chaque ligne de transmission dans le réseau.

2.2.2 Assemblage des éléments unitaires

Le réseau tridimensionnel est formé de l’assemblage d’une fraction P d’éléments correspondant au $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et une fraction $1 - P$ d’éléments correspondant au polypropylène. Les éléments unitaires correspondant à l’un ou l’autre des constituants de la membrane composite sont tous identiques dans le réseau. Comme indiqué précédemment, cet assemblage crée deux sous-réseaux

correspondant l'un à la conduction des électrons et l'autre à la conduction des protons. Pour créer le réseau, un tableau binaire à trois dimensions est généré aléatoirement avec l'algorithme Mersenne Twister. Ses éléments valent 1 avec une probabilité P ou 0 avec une probabilité $1 - P$. Les coordonnées dans les trois dimensions du tableau sont repérées par les indices l , m et n .

Une valeur de 1 en (l, m, n) est associée à un élément unitaire constitué de trois lignes de transmission à ces mêmes coordonnées dans le réseau percolant. Les courants entrant dans ces lignes de transmission sont alors reliés aux potentiels aux sous-réseaux de conduction électronique et ionique en (l, m, n) , $(l, m, n + 1)$, $(l, m + 1, n)$ et $(l + 1, m, n)$ par les termes de la matrice $[Y]$ calculée précédemment. Pour une valeur de 0 en (l, m, n) , les coefficients reliant les potentiels à ces nœuds et les courants entre deux de ces nœuds sont simplement les valeurs attribuées à la résistance électronique ou ionique de la matrice (dans les deux cas, 10^8 fois la résistance totale du rail de conduction ionique d'un élément unitaire correspondant à $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Enfin, l'admittance d'un condensateur identique à ceux présents dans les lignes de transmission est ajoutée en (l, m, n) , entre le sous-réseau de conduction électronique et le sous-réseau de conduction ionique, si au moins une ligne de transmission y a une extrémité.

Une fois établis tous les coefficients reliant les potentiels des nœuds du réseau tridimensionnel aux courants entre les nœuds consécutifs, les potentiels sont déterminés de sorte que la somme des courants à chacun des nœuds soit nulle, de la même manière que pour le calcul des coefficients de la matrice $[Y]$. Comme les termes de cette matrice sont dépendants de la fréquence, cette procédure doit être répétée pour chaque fréquence à laquelle l'impédance du réseau tridimensionnel est calculée.

La géométrie du réseau et les conditions aux limites sont adaptées soit à la description d'une mesure d'impédance à trois électrodes, soit à celle d'une mesure de conductivité ionique à quatre fils. Ces deux configurations sont représentées respectivement sur les figures 22 et 23. Chacune de ces deux figures représente un assemblage aléatoire d'éléments unitaires correspondant à la matrice de PP, en blanc, ou bien à $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, en gris. Dans les deux cas, le nombre d'éléments unitaires est de l'ordre de 1000 afin de conserver un temps de calcul de l'ordre d'une heure pour l'impédance d'un réseau à 70 fréquences données.

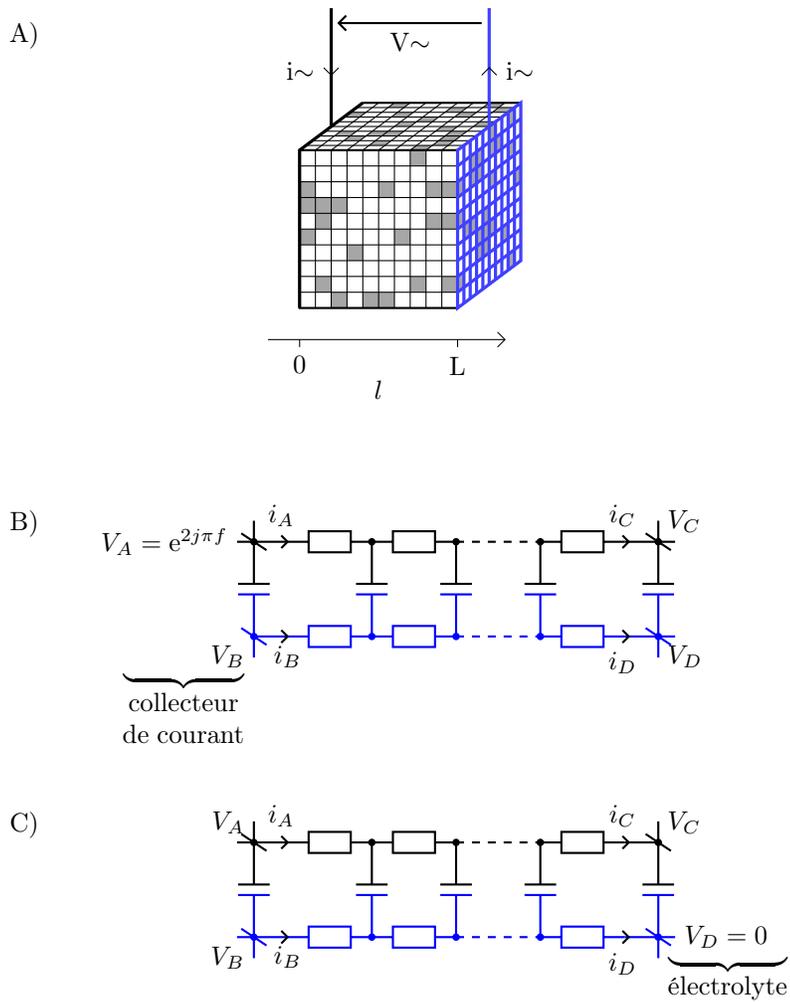


Figure 22 – A) géométrie du réseau en configuration à 3 électrodes; B) conditions aux limites côté collecteur de courant ($l = 0$); C) conditions aux limites côté électrolyte ($l = L$).

Lors des mesures d'impédance à trois électrodes, la tension V_{\sim} est mesurée entre une référence plongée dans l'électrolyte et le collecteur de courant sur lequel est assemblée la membrane composite. Le courant i_{\sim} circule entre ces mêmes collecteurs de courant et électrolyte. Pour décrire ces mesures, un réseau de géométrie cubique est employé. Il contient $10 \times 10 \times 10$ éléments unitaires et est représenté sur la figure 22A. La tension V_{\sim} est appliquée entre la face en $l = L$ et la face en $l = 0$. En $l = 0$, le contact électrique est pris sur l'échantillon par l'intermédiaire du collecteur de courant. À cette face, les nœuds du sous-réseau de conduction électronique sont fixés à un potentiel $e^{2j\pi f}$. Ces conditions sont représentées sur la figure 22B pour une ligne de transmission : le potentiel V_A est maintenu à $e^{2j\pi f}$ et V_B , V_C et V_D sont laissés libres. À l'opposé, sur la face en $l = L$, la membrane est en contact avec l'électrolyte. Tous les nœuds du sous-réseau de conduction ionique y sont fixés à un potentiel nul. Dans le cas d'une ligne de transmission y ayant une extrémité, ces conditions correspondent à $V_D = 0$ et aucune contrainte pour les potentiels V_A , V_B et V_C , ce qui est représenté sur la figure 22C. Comme les figures 22B et 22C représentent des lignes de transmission une fois l'assemblage des éléments unitaires effectué, les capacités ajoutées aux extrémités des lignes lors de l'assemblage y sont représentées, contrairement au schéma de la figure 21.

Dans le cas des mesures de conductivité à quatre fils, la tension est mesurée entre les fils centraux de la cellule tandis que le courant est appliqué entre les fils externes. La géométrie représentée sur la figure 23 est employée pour décrire ce type de mesures avec le réseau percolant de lignes de transmission. Afin d'être au plus proche de la géométrie de la cellule, les dimensions du réseau ont été fixées à $3 \times 6 \times 50$ éléments unitaires. Pour simuler les contacts linéaires, l'application de i_{\sim} et la lecture de V_{\sim} sur le réseau se font sur des lignes parallèles, dans la direction selon laquelle la taille du réseau est de 6 éléments. Dans la cellule de conductivité, les deux fils les plus éloignés sont distants de 2,5 cm et la tension est mesurée entre deux fils distants de 1 cm, soit 40 % de la plus grande distance entre deux fils. Pour rester proche de cette géométrie, la distance L entre les lignes auxquelles la tension V_{\sim} est calculée est de 24 éléments unitaires, ce qui est un peu moins de la moitié de la longueur totale du réseau. La section des membranes composites étant en moyenne de $1,5 \text{ mm}^2$, la distance de 10 mm entre les fils centraux de la cellule est de l'ordre de 8 fois la racine carrée de cette section. Dans le réseau, la valeur de $L = 24$ représente 5,7 fois la racine carrée de la section S de 3×6 éléments. Cette géométrie du réseau est donc un

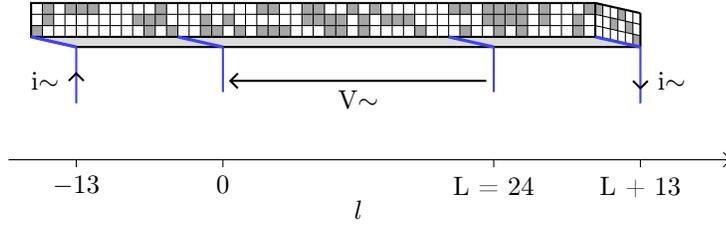


Figure 23 – géométrie du réseau pour la simulation d’une mesure de conductivité dans la cellule à 4 fils avec utilisation de bandelettes de Nafion N117 isolant électriquement l’échantillon des fils de Pt.

compromis permettant de s’approcher de celle des mesures puisque si la valeur de L dans le réseau était diminuée pour l’approcher des 40 % expérimentaux, le rapport $\frac{L}{\sqrt{S}}$ deviendrait lui de plus en plus éloigné des conditions expérimentales.

Le calcul d’impédance à la fréquence f dans la configuration de la figure 23 est effectué en appliquant une différence de potentiel de $e^{2j\pi f}$ entre les contacts en $l = -13$ et $l = L + 13$, pour obtenir le courant i_{\sim} par la même méthode que pour la configuration à trois électrodes. Les conditions aux limites appliquées sur la géométrie de la figure 23 visent à simuler la présence d’une bandelette de Nafion entre chaque fil de Pt et l’échantillon. En conséquence, en $l = -13$ et $l = L + 13$, le potentiel est appliqué sur des nœuds du rail de conduction ionique, de manière semblable à celle représentée sur la figure 22C. En $l = L$, les nœuds auxquels le contact est pris pour la mesure de V_{\sim} sont uniquement des nœuds du sous-réseau de conduction ionique et sont placés à un même potentiel inconnu V_1 . De même, en $l = 0$, les nœuds utilisés pour la mesure de V_{\sim} appartiennent au sous-réseau de conduction ionique et sont à un potentiel inconnu V_2 . Une fois tous les potentiels calculés dans le réseau, la tension $V_{\sim} = V_2 - V_1$ et le courant i_{\sim} sont obtenus, puis l’impédance $Z = \frac{V_{\sim}}{i_{\sim}}$.

2.2.3 Courbes de percolation

Au cours des mesures d’impédance ou de conductivité à quatre fils, les résistances électronique et ionique qui sont observées expérimentalement sont les résistances équivalentes des membranes composites pour la conduction des électrons et des ions, respectivement. Les paramètres du modèle auxquels ces résistances mesurables peuvent être identifiées sont par conséquent les résistances

électronique et ionique équivalentes du réseau formé par l'assemblage des deux types d'éléments unitaires. Les résistances qui peuvent être variés dans le modèle sont par contre celles présentes sur les lignes de transmission. Il est donc nécessaire de connaître à quelle fraction χ de la résistance d'un élément unitaire simulant le dioxyde de ruthénium équivaut la résistance du réseau tridimensionnel.

La détermination de χ en fonction de P revient au calcul classique de la conductivité d'un réseau de résistances. Dans le cas présent, elle est aussi équivalente à ne considérer que le sous-réseau de conduction ionique et à calculer la résistance R_i entre ses faces en $l = 0$ et $l = L$, en l'absence du sous-réseau de conduction électronique et de tous les condensateurs. La conductivité σ du sous-réseau ionique est alors $\sigma = \frac{L}{R_i \times S}$, où S est la section du réseau dans la direction du champ électrique. S vaut 10×10 fois la section d'un élément unitaire dans le cas correspondant aux mesures d'impédance à trois électrodes et 6×3 fois dans le cas des mesures de conductivité à quatre fils. Le facteur χ obtenu à partir de ces valeurs de σ est tracé en fonction de P sur la figure 24 pour les deux configurations. Pour chaque point de cette figure, les conductivités de 80 réseaux ont été calculées et les paramètres d'une distribution normale sont ajustés à la distribution de ces conductivités. La moyenne de ces distributions normales est tracée sur la figure 24 et les barres d'erreur correspondent au double de l'écart-type. Pour $P = 0$ la conductivité est celle de la matrice seule, fixée à une valeur 10^8 fois plus faible que celle de l'oxyde. Dans les deux configurations, la conductivité reste de l'ordre de grandeur de celle de la matrice pour les valeurs de P inférieures à 20 %. Pour la géométrie cubique correspondant aux mesures à trois électrodes, la conductivité augmente de plus de quatre ordres de grandeur entre $P = 20$ et $P = 22$ %. Ce seuil de percolation de l'ordre de 20 % est plus faible que la valeur de 32 % qui a été déterminée avec une taille de 64 000 éléments pour le réseau cubique simple [121]. Un seuil de percolation de 25 % a été reporté avec des réseaux cubiques simples de $15 \times 15 \times 15$ éléments [99], soit 3 375 éléments dans le réseau cubique simple. Le seuil de percolation dépend donc largement de la taille du réseau cubique simple. En conséquence, il est vraisemblable que le faible seuil de percolation du réseau cubique sur la figure 24 est dû à l'utilisation d'un réseau qui est encore plus petit (1 000 éléments) que ceux qui ont été considérés précédemment dans la littérature. Comme mentionné précédemment, la taille des réseaux a été limitée à 1 000 éléments dans la présente étude afin de conserver un temps de calcul

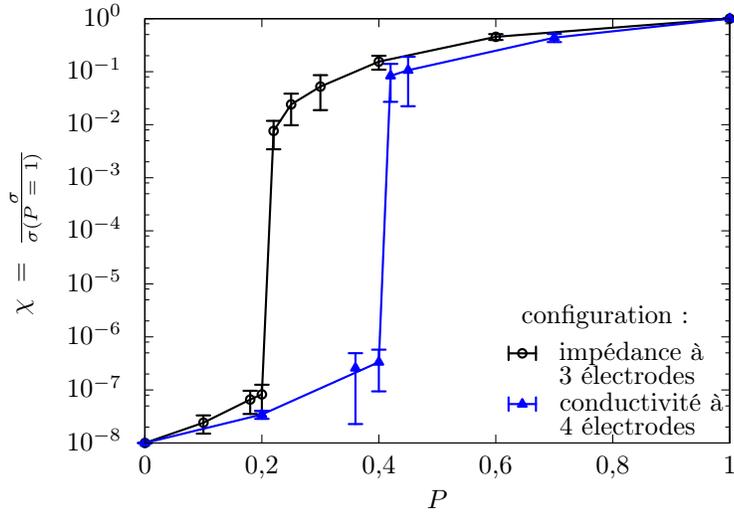


Figure 24 – rapport entre la conductivité des réseaux tridimensionnels et la conductivité de la phase conductrice en fonction de la fraction d'éléments conducteurs dans le réseau, pour les géométries correspondant à une mesure d'impédance à trois électrodes et à une mesure de conductivité à quatre fils.

d'impédance de l'ordre d'une heure.

Dans le cas de la géométrie correspondant à une mesure de conductivité à quatre fils, la percolation n'est en moyenne observée qu'au-delà de $P = 40\%$. Du fait de l'augmentation du rapport $\frac{L}{\sqrt{S}}$ dans cette configuration, une plus grande quantité d'éléments conducteurs est requise pour que la conduction puisse avoir lieu entre les deux faces du réseau les plus éloignées, ce qui apparaît comme une limitation due au nombre restreint de nœuds dans le réseau tridimensionnel. En effet si chaque élément unitaire dans ce réseau était lui-même un réseau cubique élémentaire, c'est-à-dire si tous les éléments unitaires de la figure 23 étaient des réseaux identiques tels que celui de la figure 22A, il suffirait que le réseau cubique élémentaire percole pour que l'ensemble du réseau de $3 \times 6 \times 50$ éléments soit percolant.

2.2.4 Impédance en configuration à trois électrodes

Du fait de leur taille limitée à 1 000 éléments, deux réseaux contenant la même fraction P de lignes de transmission pourront avoir des impédances différenciant significativement. Pour une valeur de P donnée, il est donc nécessaire d'identifier un réseau particulier dont l'impédance soit représentative de cette composition. À cette fin, pour chaque valeur de P considérée dans ce travail (25, 30, 40 et 60 % de lignes de transmission), 80 réseaux ont été générés aléatoirement. Chacune de leurs courbes d'impédance a été calculée, puis la moyenne de ces 80 courbes. De cette manière, l'impédance obtenue en moyenne à chaque valeur de P est déterminée en s'affranchissant de la contrainte imposée par la relativement faible taille du réseau.

Par exemple, pour $P = 25$ % de lignes de transmission l'impédance des 80 réseaux différents décrit l'aire tracée sur la figure 25, pour des fréquences allant de 100 mHz à 10 kHz. Tous ces réseaux ont une résistance électronique équivalente de $0,5 \text{ m}\Omega$, une résistance ionique équivalente de 20Ω , une capacité totale de $4,5 \text{ F}$ et sont placés en série avec une résistance R_s de $500 \text{ m}\Omega$. L'impédance moyenne de ces 80 réseaux est également tracée en pointillés sur la figure 25. Parmi les 80 réseaux, il est possible d'identifier celui dont l'impédance est la plus proche de la moyenne et dont l'impédance est tracée en traits pleins. Ce réseau particulier, représentatif de la composition $P = 25$ %, peut alors être utilisé pour ajuster les autres paramètres.

Afin d'observer l'influence de P sur l'impédance du réseau percolant, 80 réseaux ont également été générés pour des compositions de 30, 40 et 60 % de lignes de transmission et un réseau représentatif a été identifié pour chacune de ces compositions. Dans ces réseaux, une partie de la capacité peut être isolée par les éléments simulant la matrice polymère, en particulier aux faibles valeurs de P . Cette capacité a été identifiée comme celle séparée de chacune des faces en $l = 0$ ou $l = L$ par une résistance de plus de 10^6 fois la résistance d'un élément correspondant à $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Cette proportion de capacité isolée dans les réseaux représentatifs des différentes compositions ainsi que leurs valeurs de χ sont listées dans le tableau 2. À titre de comparaison, ces mêmes propriétés sont reportées pour un réseau contenant 20 % de lignes de transmissions et pour le réseau en contenant 100 %.

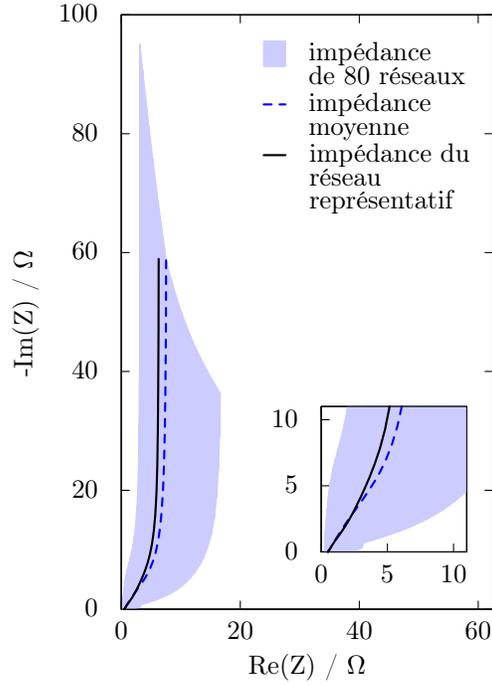


Figure 25 – aire occupée par l'impédance de 80 réseaux contenant 25 % de lignes de transmission, impédance moyenne de ces 80 réseaux et impédance du réseau représentatif pour un domaine fréquentiel de 10 kHz à 1 mHz.

P	capacité volumique totale	proportion de capacité isolée	capacité volumique accessible	χ
20	0,20 C	100 %	0	$\sim 7,7 \cdot 10^{-8}$
25	0,25 C	8,9 %	0,233 C	0,025
30	0,30 C	2,1 %	0,289 C	0,074
40	0,40 C	0,7 %	0,385 C	0,135
60	0,60 C	0,0 %	0,598 C	0,458
100	C	0,0 %	C	1

Tableau 2 – coefficients reliant les propriétés des réseaux percolants à celle du matériau actif ayant la capacité volumique C .

Ainsi, l'impédance du réseau percolant est dépendante de quatre paramètres :

- la résistance électronique équivalente, R_e , entre ses faces en $l = 0$ et $l = L$;
- la résistance ionique équivalente, R_i , entre ces deux mêmes faces ;
- la capacité totale contenue dans le réseau, C ;
- la proportion de lignes de transmission, P .

La figure 26 montre l'influence de chacun de ces paramètres sur l'impédance du réseau en représentation de Bode. L'impédance du réseau représentatif de la composition $P = 25$ %, en traits pleins sur la figure 25, y sert de référence et chacun des paramètres est modifié alors que les trois autres gardent la même valeur que précédemment ($P = 25$ %, $R_e = 0,5$ m Ω , $R_i = 20$ Ω et $C = 4,5$ F).

Sur les figures 26A et 26B, la proportion de lignes de transmission dans le réseau est portée de 25 à 40 ou 100 %. La phase présente alors un plateau à un angle proche de 45° , qui n'est pas présent pour $P = 25$ %, et tend vers celle d'une seule ligne de transmission homogène lorsque P tend vers 100 %. Sur les figures 26C et 26D, les variations de R_e entre 5 $\mu\Omega$ et 500 m Ω ne présentent pas d'influence significative. Seule une faible variation du module peut être observée à haute fréquence, où la réponse est équivalente à R_s en série avec R_e . Dans cette configuration à trois électrodes, le modèle n'est donc pas sensible à la résistivité électronique de l'échantillon tant qu'elle est inférieure de plusieurs ordres de grandeur à sa résistivité ionique. À l'inverse, une modification de la résistivité ionique affecte l'amplitude du domaine fréquentiel sur lequel se produit la transition entre comportement résistif et comportement capacitif, comme le montrent les figures 26E et 26F. Le module de l'impédance n'y est affecté par la valeur de R_i que sur ce domaine de transition. Enfin, sur la dernière colonne (figures 26G et 26H) il apparaît que la capacité détermine la position des courbes d'impédance dans le domaine fréquentiel, sans en influencer la forme avec une échelle de fréquence logarithmique.

La réponse du réseau tridimensionnel apparaît donc comme globalement comparable à celle de la ligne de transmission homogène. Seule la transition entre comportement résistif à hautes fréquences et comportement capacitif à basses fréquences est affectée lorsque P se rapproche du seuil de percolation. En particulier la comparaison de l'impédance obtenue pour $P = 25$ %, (tracée dans les représentations de Nyquist sur la figure 25 et de Bode sur la figure 26) avec les courbes de la figure 19 montre que, près du seuil de percolation, l'impédance du réseau tridimensionnel est plus proche de celle d'une ligne de transmission

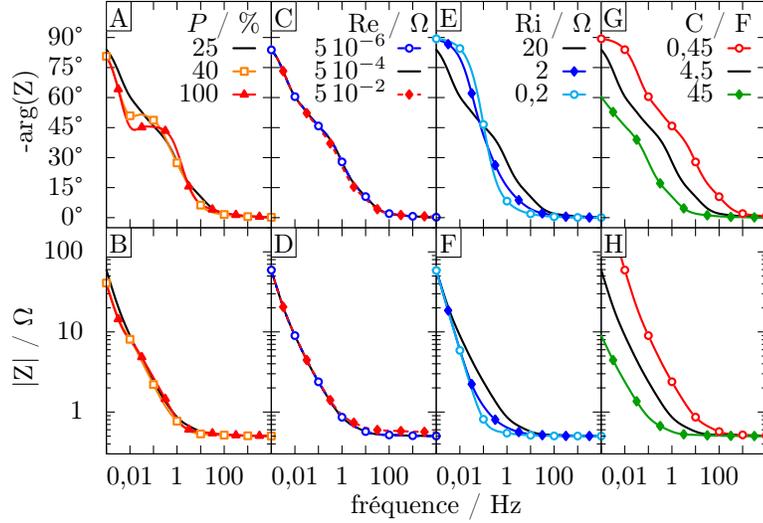


Figure 26 – influence des différents paramètres sur l'impédance du réseau percolant avec $P = 25\%$, $Re = 0,5\text{ m}\Omega$, $Ri = 20\ \Omega$ et $C = 4,5\text{ F}$ pour la simulation d'une mesure à trois électrodes. P est varié de 25 à 100 % en (A) et (B), Re de ± 2 ordres de grandeur en (C) et (D), Ri de 1 ou 2 ordres de grandeur en (E) et (F) et C de ± 1 ordre de grandeur en (G) et (H).

inhomogène que d'une ligne de transmission homogène.

Sur le diagramme de Nyquist en figure 27, l'impédance du réseau percolant est comparée à celle des lignes de transmission seules pour des fréquences de 10 kHz à 1 mHz. Pour cette figure, la capacité totale et la résistance ionique du réseau contenant $P = 25\%$ de lignes de transmission ont été adaptées de sorte que son impédance s'approche de celle de la ligne de transmission inhomogène de la figure 19. Ces valeurs sont de $14,4\ \Omega$ et $7,3\text{ F}$, respectivement, alors que la capacité de la ligne de transmission inhomogène est $4,5\text{ F}$ et sa résistance totale $260\ \Omega$. À titre de comparaison, l'impédance d'une ligne de transmission homogène ayant les mêmes résistance ionique et capacité totales que le réseau percolant est également tracée sur la figure 27. Les lignes de transmission sont en série avec une résistance de $500\text{ m}\Omega$ et le réseau percolant en série avec une résistance de $495\text{ m}\Omega$ a une résistance électronique de $5\text{ m}\Omega$, de sorte que les trois modèles ont la même impédance à haute fréquence.

Bien que les deux courbes correspondantes ne soient pas superposables, la

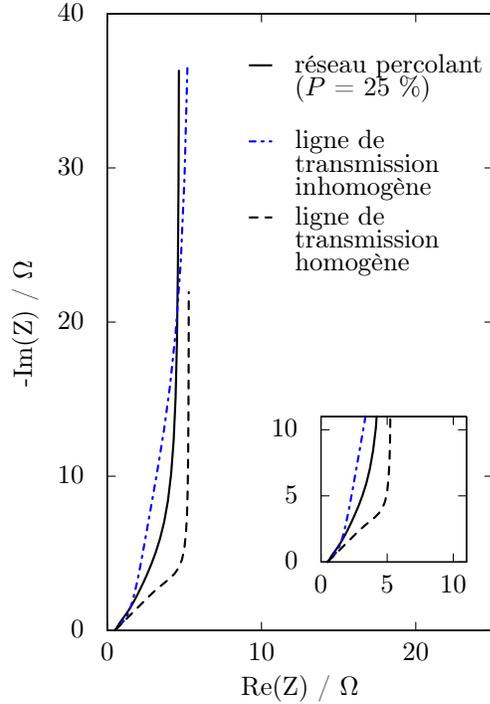


Figure 27 – impédances de la ligne de transmission dont la résistance est distribuée exponentiellement sur la figure 19 et du réseau percolant avec $P = 25\%$, $Re = 5\text{ m}\Omega$, $Ri = 14,4\ \Omega$ et $C = 4,5\text{ F}$ en série avec une résistance de $495\text{ m}\Omega$, pour $10\text{ mHz} \leq f \leq 10\text{ kHz}$. L'impédance d'une ligne de transmission homogène ayant les mêmes résistance ionique et capacité totale que le réseau et une résistance électronique nulle, en série avec une résistance de $0,5\ \Omega$, est également tracée.

figure 27 montre que la diminution de la quantité de lignes de transmission dans le réseau et la modification de la distribution de la résistance dans une ligne de transmission seule ont toutes deux pour effet de lisser la transition entre les réponses à haute et basse fréquences. En effet sur ces deux courbes la zone à 45° , que présente l'impédance de la ligne de transmission homogène, est atténuée et la transition vers l'asymptote verticale est lissée. Il est donc possible de s'approcher de l'impédance d'une membrane composite avec une ligne de transmission inhomogène en ajustant la distribution de ses paramètres électriques le long de la ligne. Toutefois, sur la figure 27 la résistance ionique de la ligne de transmission et celle du réseau percolant diffèrent de près d'un facteur 20, ce

qui prévient l'estimation de la conductivité ionique d'une membrane composite à l'aide d'une simple ligne de transmission inhomogène en décrivant fidèlement l'impédance.

Pour la simulation des mesures d'impédance à trois électrodes, la tension est appliquée entre deux faces opposées du réseau cubique, ce qui est représenté sur la figure 28A. Expérimentalement, ces conditions aux limites correspondraient à l'utilisation d'une plaque de métal comme collecteur de courant. Les membranes composites employées ici sont assemblées sur des grilles support plutôt que sur des plaques, ce qui peut modifier l'impédance mesurée pour une même membrane. Afin de comparer l'effet du type de collecteur de courant à l'effet de la présence de la matrice, l'impédance de réseaux contenant $P = 25\%$ et $P = 100\%$ de lignes de transmission a été calculée dans la configuration représentée sur la figure 28B, qui représente un collecteur de courant sous la forme d'une grille. Dans cette configuration, le potentiel imposé sur le sous-réseau électronique l'est uniquement aux 36 nœuds situés en périphérie d'une face. À l'opposé, le potentiel est fixé sur le sous-réseau ionique aux 64 nœuds au centre de la face. Cette configuration correspond à une membrane composite placée entre deux grilles de 64 % d'ouverture, l'une servant de collecteur de courant et l'autre masquant une partie de l'électrolyte, et accentue ainsi l'influence de la géométrie des contacts pris sur l'échantillon. Les impédances du réseau représentatif de $P = 25\%$ et du réseau à $P = 100\%$ sont tracées dans le plan de Nyquist sur la figure 28C, pour les conditions aux limites correspondant à la figure 28A, et sur la figure 28D, pour des conditions aux limites correspondant à la figure 28B. Pour $P = 100\%$, lorsque les contacts sont pris entre la périphérie d'une face et le centre de la face opposée, l'asymptote verticale est légèrement décalée vers de plus grandes valeurs de $\text{Re}(Z)$ par rapport à la configuration de la figure 28A. Ce décalage entraîne une surestimation de la résistivité ionique de 8 %. Pour le réseau à $P = 25\%$, les courbes d'impédance restent d'allure comparable entre les figures 28C et 28D. Le module à la plus faible fréquence de 1 mHz est plus élevé de 24 % avec le contact électrique pris uniquement sur un périmètre.

La figure 28 montre donc que l'influence du type de collecteur de courant est mineure devant celle d'une modification de P . Un rapprochement entre ces deux paramètres peut être fait en considérant un réseau particulier dont les 64 éléments au centre de la face en $l = 0$ correspondent à la matrice polymère. Puisque

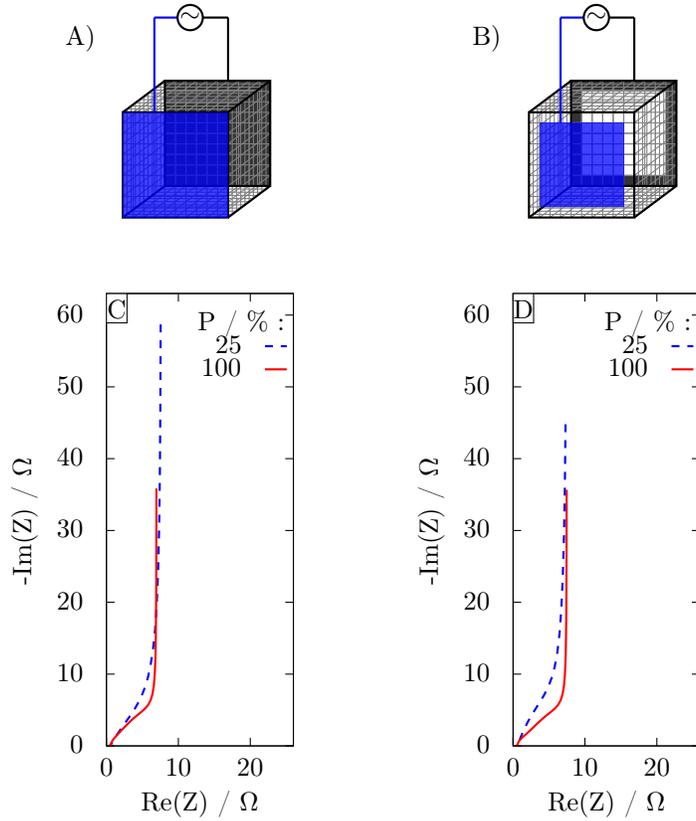


Figure 28 – impédance des réseaux contenant $P = 25$ et 100 % de lignes de transmission. En (A) et (C), les contacts électriques sont pris entre deux faces opposées du réseau au complet alors qu'en (B) et (D) un contact est pris sur l'intérieur du périmètre d'une face et l'autre au centre de la face opposée. Les courbes en (C) et (D) sont tracées pour $1 \text{ mHz} \leq f \leq 10 \text{ kHz}$ avec $Re = 0,5 \text{ m}\Omega$, $Ri = 20 \Omega$ et $C = 4,5 \text{ F}$ pour chaque réseau en série avec une résistance de $0,5 \Omega$.

cette matrice est isolante, la même impédance sera obtenue que le potentiel soit imposé sur la totalité de la face en $l = 0$ ou bien seulement sur sa périphérie. Ainsi l'ouverture du collecteur de courant et la valeur de P ont une influence analogue au niveau des conditions aux limites, mais P affectant tout le volume de l'échantillon, son effet sur l'impédance est prépondérant. En conséquence, les simples conditions de la figure 28A sont utilisées pour la comparaison avec l'impédance des échantillons.

2.2.5 Réponse dans la cellule de conductivité à quatre fils

La même démarche qu'à la section précédente a été employée dans les conditions correspondant à une mesure de conductivité dans la cellule à quatre fils : 80 réseaux ont été générés pour chaque valeur de P et des réseaux représentatifs ont été identifiés. Les quatre paramètres du modèle ont ensuite été variés indépendamment afin d'observer leurs effets respectifs, ce qui est résumé sur la figure 29. De la même manière que sur la figure 26, l'influence des variations de P est reportée en 29A et 29B, celle des variations de Re en 29C et 29D, celle des variations de Ri en 29E et 29F et finalement celle des variations de C en 29G et 29H. L'impédance du réseau représentatif contenant $P = 55\%$ de lignes de transmission, une résistance électronique de $1\ \Omega$, une résistance ionique de $800\ \Omega$ et une capacité de $2\ \text{mF}$ est reportée sur chacune des figures 29A à 29H à titre de référence. Les valeurs de Re , Ri et C indiquées sont celles de la fraction de réseau située entre les plans en $l = 0$ et $l = L$, entre lesquels la tension V_{\sim} est définie (tels que représentés sur la figure 23).

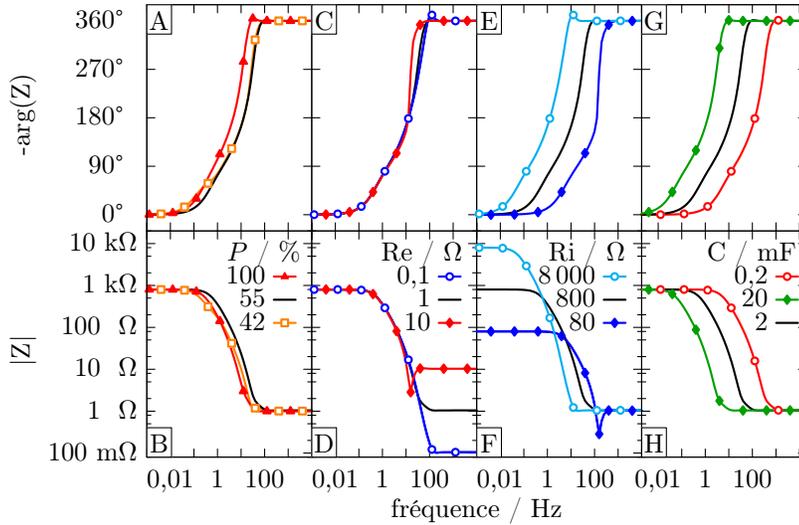


Figure 29 – influence des différents paramètres sur la réponse du réseau percolant avec $P = 55\%$, $Re = 1\ \Omega$, $Ri = 800\ \Omega$ et $C = 2\ \text{mF}$ lors d'une mesure de conductivité à quatre fils avec électrodes bloquantes. P est varié de 42 à 100 % en (A) et (B), Re de ± 1 ordre de grandeur en (C) et (D), Ri de ± 1 ordre de grandeur en (E) et (F) et C de ± 1 ordre de grandeur en (G) et (H).

À haute fréquence, l'impédance des condensateurs tend vers 0, conduction électronique et conduction ionique ont lieu en parallèle. Comme la résistivité ionique est au moins 80 fois plus élevée que la résistivité électronique sur la figure 29, l'impédance observée à ces fréquences est équivalente à la résistance électronique de l'échantillon. À l'inverse, à basse fréquence, l'impédance des condensateurs tend vers l'infini et isole les deux sous-réseaux l'un de l'autre. Le courant étant appliqué sur des nœuds du sous-réseau de conduction ionique, la résistance observée pour ces fréquences est la résistance ionique de l'échantillon. La transition entre les deux états a lieu sur une plage de fréquence de 10 mHz à 100 Hz avec les paramètres employés pour les figures 29A et 29B. Sur ces mêmes figures, la diminution de P de 100 à 42 % modifie l'allure des courbes sur le domaine de transition, de manière analogue à l'effet de P sur la figure 26. La valeur de la résistance électronique R_e modifie l'étendue de ce domaine de transition : sur les figures 29C et 29D, une valeur de R_e plus faible entraîne une extension vers les hautes fréquences. Aux plus basses fréquences, lorsque $-\arg(Z)$ est inférieur à 90° , l'impédance est indépendante de R_e . Sur les figures 29E et 29F, plus R_i est élevée plus la transition a lieu à basse fréquence. Aux plus basses fréquences, l'allure du déphasage pour $-\arg(Z) < 90^\circ$ n'est pas modifiée lorsque R_i varie. Du côté des hautes fréquences, plus R_i est élevée et plus le domaine de transition est élargi. Comme pour le cas des mesures à trois électrodes, sur les figures 29G et 29H la capacité de l'échantillon influence le positionnement des courbes d'impédance dans le domaine fréquentiel sans en changer l'allure.

Les données des figures 29A et 29B sont tracées dans le plan de Nyquist sur la figure 30. Dans cette représentation, l'impédance décrit une spirale dans le sens trigonométrique à mesure que la fréquence décroît. Une diminution de la quantité de lignes de transmission dans le réseau déforme la spirale qui paraît écrasée sans que ses extrémités sur l'axe des impédances réelles ne soient affectées, puisqu'elles correspondent aux limites à haute et basse fréquence. Si le rapport $\frac{R_i}{R_e}$ était diminué, ce tracé couperait le demi-axe des réels négatifs en un point de plus en plus proche de zéro, ce qui se traduit par l'observation de minima de $|Z|$ sur la figure 29D pour $R_e = 10 \Omega$ et sur la figure 29F pour $R_i = 80 \Omega$.

En configuration de mesure de conductivité à quatre fils, ce modèle montre donc que la résistance électronique peut être observée malgré la prise de contacts sur le sous-réseau de conduction ionique, du fait de la présence des condensa-

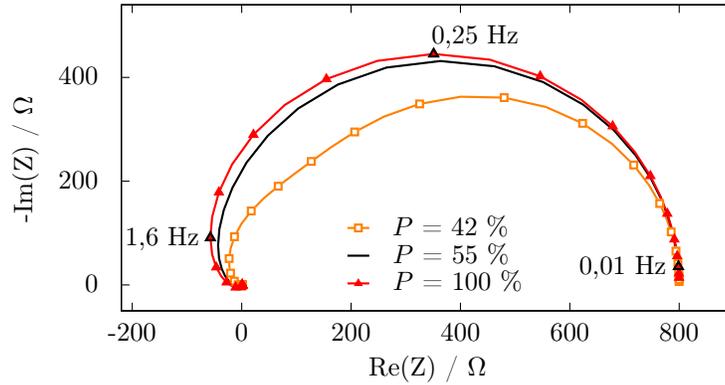


Figure 30 – diagramme de Nyquist des réponses des réseaux percolants en configuration de mesure de conductivité à quatre fils avec électrodes bloquantes pour des proportions de lignes de transmission P de 42, 55 et 100 % avec $R_e = 1 \Omega$, $R_i = 800 \Omega$ et $C = 2 \text{ mF}$.

teurs connectant les deux sous-réseaux de conduction électronique et ionique. Expérimentalement, cela correspond à l'observation de la résistance électronique de l'échantillon sur cet intervalle de fréquences, malgré l'utilisation d'électrodes bloquantes. Pour ces fréquences et d'après ce modèle, le courant alternatif est porté par des protons dans les bandelettes de Nafion, la réaction (1) se produit en des directions opposées de part et d'autre de l'échantillon et un transfert alternatif d'électrons a lieu d'un côté de l'échantillon à l'autre. La fréquence en-deçà de laquelle la conductivité ionique est effectivement observée avec ce montage est dépendante de la résistance ionique de l'échantillon et de sa capacité.

Chapitre 3

Mesures électrochimiques à trois électrodes

Le dioxyde de ruthénium étant largement étudié pour les applications de stockage et de conversion d'énergie ou la production de chlore, son comportement en cellule électrochimique à trois électrodes est bien connu. Les mesures à trois électrodes servent ici, dans un premier temps, à contrôler que l'oxyde commercial employé dans les membranes composites présente bien les propriétés attendues. Dans un second temps, elles permettent de valider le modèle d'impédance décrit au chapitre précédent et d'obtenir une première estimation de la conductivité ionique de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ces mesures ont été effectuées à température ambiante sur des échantillons de membranes composites à 10 $V_f\%$ de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pressés sur une grille en acier inoxydable. La masse de membrane composite est comprise entre 14.5 et 21.2 mg et l'électrolyte est l'acide sulfurique 0,5 M.

3.1 Voltamétrie cyclique

Après mesure de leur potentiel de circuit ouvert ("Open Circuit Potential", OCP), des cycles de voltamétrie ont été effectués sur les échantillons entre $V_{\text{inf}} = -0,35$ et $V_{\text{sup}} = 1,15$ V par rapport à l'électrode au calomel saturée. Dix cycles ont été effectués à une vitesse de balayage v de 20 mV s^{-1} , cinq à

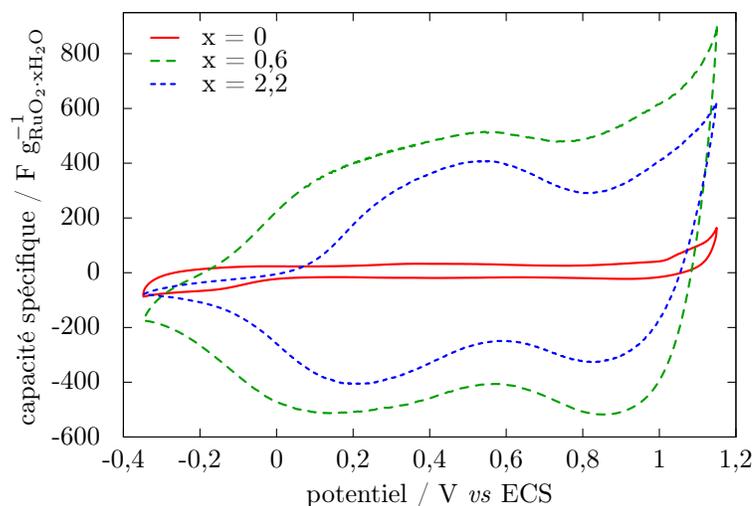


Figure 31 – voltampérogrammes des membranes PTFE-PP- RuO_2 , PTFE-PP- $\text{RuO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ et PTFE-PP- $\text{RuO}_2 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ à 5 mV s^{-1} dans H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ à température ambiante.

$v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ et trois à $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, dans cet ordre. Le dernier des voltampérogrammes enregistrés à 5 mV s^{-1} est tracé sur la figure 31 pour les membranes composites chargées en RuO_2 , $\text{RuO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{RuO}_2 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$. Sur cette figure, le courant I est divisé par la vitesse de balayage et la masse d'oxyde dans la membrane afin de l'exprimer en farad par gramme de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

L'oxyde le plus capacitif est $\text{RuO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$, ce qui concorde avec les résultats reportés dans la littérature, où la capacité de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est maximisée après traitement thermique de l'oxyde à des températures de 150 à $160 \text{ }^\circ\text{C}$ [77,122]. Pour les deux oxydes hydratés $\text{RuO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{RuO}_2 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$, sur une fenêtre de potentiel de 220 à 980 mV vs ECS , le courant correspond à plus de 200 F g^{-1} . Ces deux courbes présentent chacune deux minima pour l'alternance en réduction, l'un aux environs de 850 mV vs ECS et l'autre vers 100 à 200 mV vs ECS . Ces caractéristiques paraissent similaires à celles de voltampérogrammes reportés dans la littérature pour $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ recuit à des températures inférieures ou égales à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ [77]. Les forts courants sur des fenêtres de potentiels de plusieurs centaines de millivolts et l'absence de pics bien définis sont une traduction du caractère pseudocapacitif du dioxyde de ruthénium. Pour RuO_2 anhydre, la capacité est inférieure à 100 F g^{-1} . En-dessous de 0 V vs ECS , une augmentation

de l'amplitude du courant est observée sur l'alternance négative. Ce plus fort courant paraît similaire à celui analysé avec des films minces de nanoparticules de RuO₂ et Nafion déposés sur un substrat de carbone vitreux et qui a été attribué au stockage de charge aux joints de grains [76,123].

Au cours de l'alternance négative, la charge nécessaire pour porter l'échantillon du potentiel V_{sup} à un potentiel V est :

$$Q(V) = -\frac{1}{v} \int_{V_{\text{sup}}}^V I \, dV$$

Dans cette relation, le signe "-" provient du fait que la charge est calculée sur l'alternance négative, pour laquelle le potentiel décroît au cours du temps, alors que la vitesse de balayage v est définie en valeur absolue. La charge Q par unité de masse d'oxyde est tracée sur la figure 32 pour RuO₂·0,6H₂O à 5 mV s⁻¹ en fonction du potentiel de l'échantillon. La pente en un point de cette courbe donne la capacité spécifique du matériau actif autour du potentiel correspondant. Dans le cadre d'une utilisation comme conducteur de protons, le dioxyde de ruthénium n'est pas relié à une source de courant et reste au potentiel correspondant au circuit ouvert. Dans ce contexte, l'intérêt porte plutôt sur les propriétés de RuO₂·xH₂O au voisinage de l'OCP plutôt que sur sa capacité maximale ou bien la capacité moyenne sur une large fenêtre de potentiel. Sur la figure 32, un domaine de potentiel incluant l'OCP a donc été identifié de sorte qu'il soit le plus large possible et que le coefficient de corrélation entre V et $Q(V)$ soit supérieur à 0,9995. Ce domaine correspond à l'aire grisée sur la figure 32, qui s'étend de -250 à +230 mV par rapport à l'OCP. La régression linéaire entre Q et V sur ce domaine est elle représentée par une ligne pointillée.

Cette procédure a été répétée pour chacun des taux d'hydratation et chacune des vitesses de balayage employées. Les potentiels de circuit ouvert et les bornes des différents domaines de potentiel sur lequel le coefficient de corrélation entre V et $Q(V)$ est supérieur à 0,9995 sont récapitulés dans le tableau 3. Les valeurs nommées V_1 et V_2 sont les limites basse et haute de ce domaine de potentiel, respectivement. Comme l'indiquent les valeurs listées dans ce tableau, la capacité des membranes composites à 10 V_f% de RuO₂·xH₂O peut être considérée comme constante sur des fenêtres de potentiel de plus de 200 mV au voisinage de l'OCP.

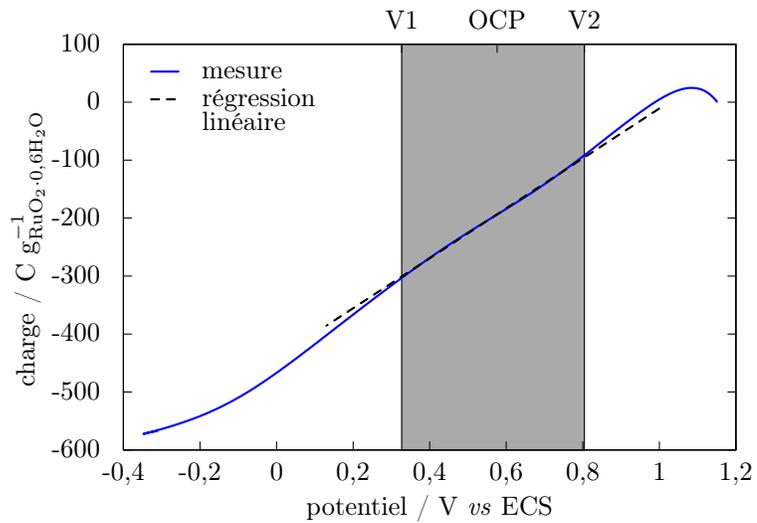


Figure 32 – charge totale mise en jeu par unité de masse de $\text{RuO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ au cours de la dernière alternance à 5 mV s^{-1} , dans le sens des potentiels décroissants.

x	v / mV s^{-1}	OCP / mV vs ECS	V1	V2
0	5		117	938
	10	650	118	1 069
	20		101	978
0,6	5		327	804
	10	575	86	1 031
	20		27	852
2,2	5		659	960
	10	770	367	945
	20		623	847

Tableau 3 – potentiels de circuit ouvert des électrodes et bornes inférieure (V1) et supérieure (V2) des fenêtres sur lesquelles le coefficient de corrélation entre la charge et le potentiel d'une membrane PTFE-PP- $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est supérieur à 0,9995, pour des vitesses de balayage v de 5, 10 et 20 mV s^{-1} .

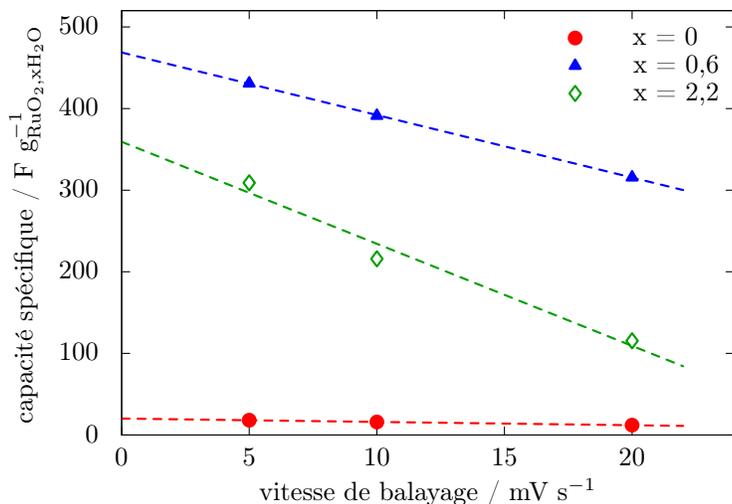


Figure 33 – capacité spécifique du $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ contenu dans les membranes composites, calculée sur les domaines de potentiel définis dans le tableau 3, en fonction de la vitesse de balayage.

La capacité spécifique de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sur les domaines de potentiel indiqués dans le tableau 3 est tracée sur la figure 33 en fonction de la vitesse de balayage, pour $x = 0, 0,6$ et $2,2$. Pour chaque vitesse de balayage, la capacité la plus élevée est obtenue avec l'échantillon à 10 $\text{V}_f\%$ de $\text{RuO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$. En utilisant l'approximation que la capacité varie linéairement avec la vitesse de balayage, les capacités lorsque cette vitesse tend vers zéro sont de 20, 470 et 360 F g^{-1} pour RuO_2 , $\text{RuO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{RuO}_2 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$, respectivement, comme l'indiquent les lignes pointillées sur la figure 33.

3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Suite aux mesures de voltamétrie cyclique, le potentiel de chaque échantillon a été stabilisé à son OCP puis son impédance Z a été mesurée pour des fréquences allant de 10 kHz à 1 mHz. Ces impédances sont tracées dans le plan de Nyquist sur les figures 34A, 34B et 34C pour les membranes composites contenant 10 $\text{V}_f\%$ de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec $x = 0, 0,6$ et $2,2$, respectivement. Sur la figure 34A, le tracé est limité aux valeurs de parties imaginaires supérieures

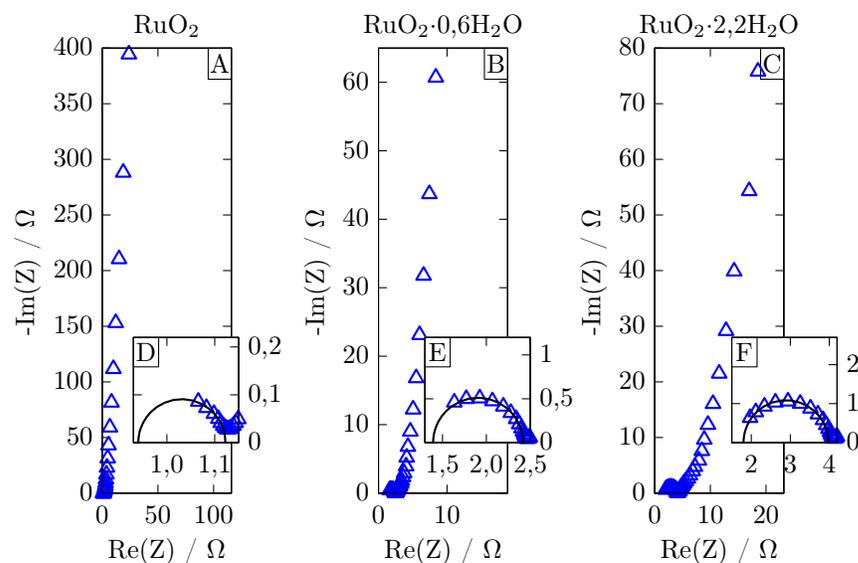


Figure 34 – impédances des membranes composites à 10 $V_f\%$ de $RuO_2 \cdot xH_2O$ dans la représentation de Nyquist pour $x = 0$ en (A), $x = 0,6$ en (B) et $x = 2,2$ en (C). Les détails des réponses à haute fréquence figurent en (D), (E) et (F) pour $x = 0, 0,6$ et $2,2$, respectivement, ainsi que l'impédance d'une résistance en parallèle avec un condensateur décrivant au mieux chaque réponse à haute fréquence, tracée en trait plein.

à -400Ω pour la membrane chargée de RuO_2 anhydre, ce qui correspond aux fréquences supérieures à 2,6 mHz. Sur le domaine de fréquence employé pour la mesure, l'impédance des membranes composites préparées avec $RuO_2 \cdot 0,6H_2O$ et $RuO_2 \cdot 2,2H_2O$ a une partie imaginaire inférieure à 80 Ω , ce qui est en accord avec la mesure de capacités supérieures d'un ordre de grandeur à celle du RuO_2 anhydre en voltamétrie cyclique.

Les trois membranes composites présentent le même type d'impédance constitué d'une boucle assimilable à un arc de cercle à haute fréquence et d'une branche capacitive aux plus basses fréquences. Les détails des boucles à hautes fréquences sont tracés sur les figures 34D, 34E et 34F pour les échantillons contenant RuO_2 , $RuO_2 \cdot 0,6H_2O$ et $RuO_2 \cdot 2,2H_2O$, respectivement. Ces réponses à haute fréquence peuvent être assimilées à celle d'une résistance en parallèle à un condensateur. La résistance et la capacité de ce circuit parallèle ont été ajustées pour décrire au mieux chacune des trois boucles à haute fréquence ; les demi-cercles correspondants sont également tracés en traits pleins sur les

figures 34D à 34F. L'intersection la plus proche de zéro de ces demi-cercles avec l'axe des impédances réelles permet d'estimer la résistance en série du montage, qui est ainsi comprise entre 0,9 et 1,8 Ω . Comme la capacité de ces boucles correspondrait à quelques 10^{-4} F par gramme de matériau actif, elle peut être négligée devant la capacité de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et leur origine n'a pas été étudiée. Il est par exemple possible qu'elles soient simplement dues à une interface non optimisée entre la membrane composite et le collecteur de courant [124].

Sur la figure 35, les données expérimentales obtenues avec $\text{RuO}_2 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ (figure 34C) sont reportées dans la représentation de Bode. Sur cette figure, la phase est proche de 0 pour une fréquence de 100 Hz et tend vers 90° sans présenter d'inflexion lorsque la fréquence décroît. Cette réponse apparaît similaire à l'impédance des réseaux percolants lorsque leur composition tend vers le seuil de percolation. Il est donc possible d'ajuster les paramètres de ce modèle pour que son impédance corresponde aux données expérimentales.

Comme il a été vu lors de la description de ce modèle de réseau percolant, une modification de la fraction P de lignes de transmission dans le réseau nécessite la génération d'un nombre suffisant de réseaux avec la nouvelle valeur de P , afin d'identifier un réseau représentatif. La valeur de P n'est donc pas un paramètre ajustable du modèle, comme peuvent l'être les paramètres électriques du réseau. La valeur de ce paramètre doit donc être définie *a priori*. Il paraîtrait naturel d'utiliser la valeur expérimentale de la fraction volumique d'oxyde. Cependant, la fraction volumique d'oxyde dans les membranes composites n'est pas connue de manière précise du fait que la masse volumique de l'oxyde n'est pas connue précisément pour $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec $x = 0,6$ et $x = 2,2$. De plus, dans tous les cas, il existe vraisemblablement une porosité résiduelle dans la membrane qu'il est difficile d'évaluer précisément. Pour ces raisons, il n'est pas possible d'utiliser une fraction volumique expérimentale comme valeur de P .

Pour sélectionner la valeur de P , les données expérimentales ont donc été comparées à l'impédance des réseaux représentatifs de différentes compositions, ce qu'illustre la figure 35. Sur cette figure, l'impédance des réseaux percolants représentatifs des compositions $P = 25, 30$ et 100 % de lignes de transmission est superposée à celle de la membrane composite. Comme il a été vu au chapitre 2, le paramètre P influence l'allure de la transition entre la réponse du réseau à haute fréquence, assimilable à celle d'une résistance, et sa réponse à basse fréquence, de type capacitive. Sur la figure 35, les courbes correspon-

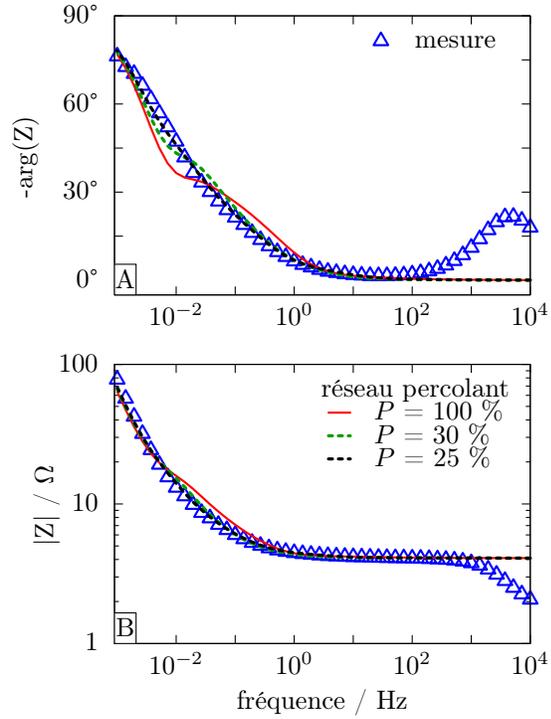


Figure 35 – impédances de la membrane composite à 10 V_f % de $RuO_2 \cdot 2,2H_2O$ et des réseaux percolants comportant $P = 25, 30$ et 100 % de lignes de transmission en représentation de Bode : phase en A) et module en B).

dant aux réseaux percolants ont donc été adaptées sommairement de sorte que leur réponse se rapproche de l'impédance de la membrane composite à la fois pour les fréquences de 10 à 100 Hz et aux trois plus basses fréquences utilisées expérimentalement (comprises entre 1 et 2 mHz).

Pour $P = 100$ %, les variations du module et de la phase entre 10 mHz et 1 Hz ne permettent pas de décrire de manière satisfaisante l'impédance mesurée expérimentalement. Ceci est en accord avec l'absence de droite à 45° dans la représentation de Nyquist (figure 34), indiquant que l'impédance des membranes composites n'est pas identique à celle d'une simple ligne de transmission homogène. Lorsque la proportion de lignes de transmission est diminuée dans le réseau, son impédance se rapproche de celle de la membrane composite. Ainsi

pour $P = 30 \%$, le module est comparable à celui obtenu expérimentalement pour les fréquences inférieures à 100 Hz. La phase présente toutefois des variations qui ne correspondent pas encore aux résultats expérimentaux sur des fréquences de 5 à 50 mHz. Pour $P = 25 \%$, l'impédance du réseau est similaire à l'impédance de la membrane composite. En deçà de 100 Hz, elles ne diffèrent pas de plus de 15 % l'une de l'autre, à la fois par leur module et par leur phase. Par conséquent, cette valeur de P de 25 % a été sélectionnée pour décrire l'impédance des membranes composites. Comme les trois membranes dont l'impédance a été mesurée ont la même teneur en $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ de 10 $V_f\%$, la même valeur de P est utilisée pour chacune d'elles.

Une fois la valeur de 25 % sélectionnée pour P , les autres paramètres du modèle de réseau percolant ont été ajustés afin que son impédance corresponde à celle des membranes composites obtenue expérimentalement. La figure 36 compare l'impédance de ce modèle aux résultats expérimentaux pour les trois taux d'hydratation étudiés. Les courbes en traits pleins sur la figure 36 sont les impédances du réseau percolant dont les paramètres ont été ajustées aux impédances expérimentales, en série avec une résistance R_s ajustée elle aussi. Pour chacun des trois taux d'hydratation ($x = 0$ en 36A et 36B, $x = 0,6$ en 36C et 36D et $x = 2,2$ en 36E et 36F), le modèle permet de décrire l'impédance des membranes composites de manière satisfaisante pour les fréquences inférieures à 100 Hz. Au-delà de cette fréquence, l'impédance correspond aux boucles sur lesquelles se focalisent les figures 34D à 34F. Comme mentionné précédemment, ces boucles à haute fréquence ne sont pas décrites par le réseau percolant.

Le tableau 4 liste les paramètres électriques des réseaux dont les impédances sont tracées sur la figure 36. Comme le réseau percolant est employé pour la description de l'impédance des membranes composites aux fréquences inférieures à 100 Hz, la résistance R_s inclut la contribution des boucles à haute fréquence et semble par conséquent augmenter avec le taux d'hydratation de l'oxyde. Les résistances électroniques des réseaux ne sont que de quelques milliohms. Comme il a été vu lors de la mise en place du modèle, une résistivité électronique non nulle est nécessaire pour que le calcul de son impédance puisse être effectué en deux étapes mais le modèle n'a pas de sensibilité à ce paramètre (voir la figure 26). Aucune conclusion ne peut donc être tirée des faibles différences entre les valeurs de R_e pour $x = 0, 0,6$ et $2,2$.

Avec 25 % de lignes de transmission dans le réseau percolant, une fraction de

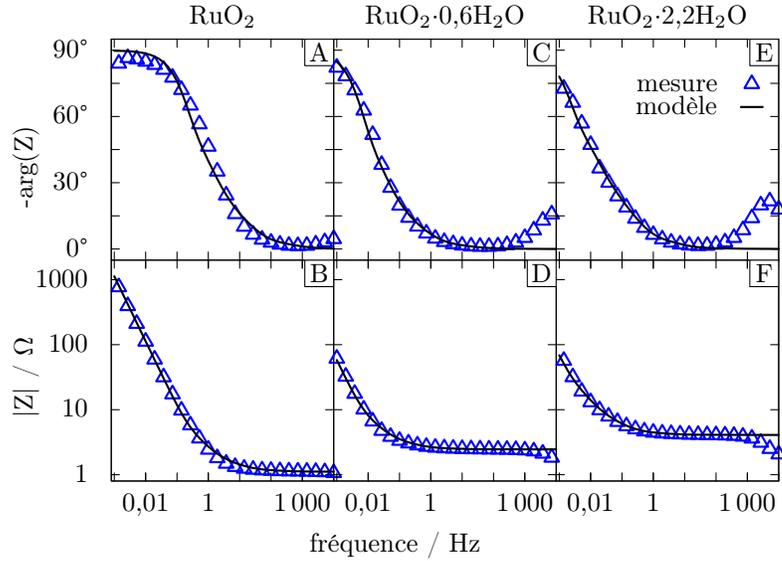


Figure 36 – diagrammes de Bode, phase sur la ligne supérieure et module au-dessous, de l'impédance des membranes composites à 10 $V_f\%$ de $RuO_2 \cdot xH_2O$ pour $x = 0$ en (A) et (B), $x = 0,6$ en (C) et (D) et $x = 2,2$ en (E) et (F). Les traits pleins correspondent à l'impédance d'un modèle constitué d'un réseau percolant contenant 25 % de lignes de transmission en série avec une résistance. Les paramètres du modèle sont indiqués dans le tableau 4.

x	R_s / Ω	$R_e / m\Omega$	$C / F g^{-1}$	R_i / Ω	r^2
0	1,1	2,6	22	6,2	0,9996
0,6	2,4	1,7	625	9,8	0,9993
2,2	4,1	2,2	435	35	0,9963

Tableau 4 – paramètres du modèle décrivant l'impédance des membranes PTFE-PP- $RuO_2 \cdot xH_2O$ pour $x = 0$, $x = 0,6$ et $x = 2,2$. R_s : résistance en série avec un réseau contenant $P = 25\%$ de lignes de transmission, incluant la contribution d'une boucle à haute fréquence et de l'électrolyte ; R_e : résistance électronique du réseau percolant ; C : capacité non isolée dans le réseau rapportée à la masse de $RuO_2 \cdot xH_2O$ dans l'échantillon ; R_i : résistance ionique du réseau ; r^2 : coefficient de corrélation avec les données expérimentales sur l'intervalle de fréquence de 1 mHz à 100 Hz.

près de 10 % des éléments correspondant au matériau actif est isolée par ceux simulant la matrice polymère, comme il a été reporté dans le tableau 2. Aussi, les capacités spécifiques listées dans le tableau 4 correspondent à la somme de la capacité non isolée dans le réseau percolant rapportée à la masse totale d'oxyde dans la membrane composite. Conformément à ce qui est attendu d'après la bibliographie et les résultats obtenus en voltamétrie cyclique, la capacité est maximale pour $x = 0,6$. Les capacités spécifiques allant jusqu'à 625 F g^{-1} s'avèrent plus élevées que celles mesurées en voltamétrie cyclique, qui sont inférieures à 500 F g^{-1} sur la figure 33. En revanche, les valeurs obtenues sont plus proches de ce qu'indique la littérature, où la capacité maximale est typiquement de 620 à 850 F g^{-1} [77,78,91,125].

Les résistances ioniques des membranes composites sont de $6,2 \Omega$, $9,8 \Omega$ et 35Ω pour $x = 0$, $x = 0,6$ et $x = 2,2$, respectivement. En tenant compte des dimensions des échantillons, ces valeurs correspondent à des conductivités ioniques respectives de $1,6 \pm 0,7$, $0,7 \pm 0,3$ et $0,25 \pm 0,1 \text{ mS cm}^{-1}$. Bien que le modèle ait une bonne sensibilité à la résistance ionique de l'échantillon, les incertitudes sont élevées du fait de la présence de la grille d'acier inoxydable qui empêche une mesure précise de l'épaisseur de matériau composite.

Le rapport entre la conductivité de la membrane composite et la conductivité du matériau actif a été défini comme le paramètre χ . Celui-ci ne peut pas être obtenu expérimentalement à partir des mesures d'impédance mais peut être estimé d'après des mesures directes de conductivité. En supposant qu'il est similaire à celui du réseau percolant dont l'impédance décrit convenablement celle des membranes composites, soit 0,025 pour $P = 25 \%$, la conductivité de RuO_2 est de 65 mS cm^{-1} , celle de $\text{RuO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ de 27 mS cm^{-1} et celle de $\text{RuO}_2 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ de 10 mS cm^{-1} . Ces deux dernières valeurs sont inférieures d'un ordre de grandeur à la conductivité du Nafion en conditions totalement hydratées (de 90 à 160 mS cm^{-1} [40,109]). Elles sont ainsi nettement en-deçà de ce qui était attendu en considérant l'énergie requise pour le transfert d'un proton d'un site à un suivant dans $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, qui peut descendre jusqu'à $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [91]. Par comparaison, dans le Nafion totalement hydraté $11,0 \pm 0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ sont nécessaires [44], ce qui représente un coût énergétique plus de 4 fois plus élevé.

Il est également notable que la conductivité estimée d'après ces mesures d'impédance décroît avec le taux d'hydratation du dioxyde de ruthénium, ce qui va à l'encontre du fait que l'eau présente dans la structure sert de support

à la conduction des protons. Il est donc vraisemblable que la conduction des protons puisse s'effectuer majoritairement dans la porosité résiduelle des membranes composites et non dans le volume du dioxyde de ruthénium lui-même. En ces circonstances, les valeurs de 10 à 65 mS cm⁻¹ estimées d'après les mesures d'impédance ne seraient que des limites supérieures de la conductivité ionique de RuO₂·xH₂O, qui pourrait être encore plus faible. Ces conductivités semblent ainsi en accord avec l'observation d'une conductivité plus faible que celle attendue lorsqu'une couche riche en RuO₂·xH₂O est insérée entre l'anode et l'électrolyte d'une pile directe au méthanol [90].

Chapitre 4

Mesures de conductivité à quatre électrodes

Deux techniques différentes ont été employées dans le but d'obtenir une mesure directe de la conductivité protonique des échantillons. Les résultats obtenus avec ces deux techniques sont présentés dans ce chapitre. Pour la première technique, l'échantillon est placé dans une enceinte dont la température et le taux d'humidité relative sont contrôlées. La mesure utilise des courants alternatifs. Deux configurations sont utilisées avec cette première technique : dans un cas, les contacts électriques sont pris sur l'échantillon avec des fils de platine et la conductivité totale est obtenue ; dans l'autre, des électrodes bloquantes sont utilisées pour isoler électroniquement l'échantillon des fils de platine, afin d'en mesurer la conductivité ionique.

La seconde technique employée pour les mesures de conductivité utilise des courants continus dans un électrolyte liquide. Une fois la tension stabilisée dans cette cellule, une mesure directe de la conductance de la membrane est obtenue. La réponse des membranes composites dans cette cellule reste en accord avec le modèle de ligne de transmission utilisé pour décrire leur impédance. L'analyse du régime transitoire de ces réponses permet d'accéder à de l'information supplémentaire concernant la quantité de matériau actif accessible aux protons.

4.1 Mesures en courant alternatif

Les mesures de conductivité en courant alternatif ont été effectuées dans la cellule à quatre fils à une température de 80 °C et un taux d'humidité relative de 80 %. Les résultats de ces mesures de conductivité, ainsi que de celles du Nafion prises dans les mêmes conditions, sont reportées sur la figure 37 pour des membranes composites contenant jusqu'à 10 % d'oxyde en volume. Des mesures sur des membranes contenant une plus grande teneur en oxyde n'ont pas pu être effectuées car la faible tenue mécanique de ces membranes ne permet pas d'en mesurer les propriétés.

Les mesures de conductivité ont été réalisées dans deux configurations différentes. Lors des mesures de la figure 37A, les membranes ont été placées directement au contact des fils de platine. En revanche, pour les mesures de la figure 37B, des bandelettes de Nafion ont été insérées entre chacun des fils de platine et l'échantillon. Les mesures de la figure 37A montrent donc la conductivité totale de l'échantillon, alors que celles de la figure 37B sont effectuées dans une configuration qui isole électroniquement l'échantillon des fils de platine.

Pour une membrane contenant 1 V_f% de RuO₂·0,6H₂O, il n'est pas possible de mesurer un signal permettant de calculer la conductivité de l'échantillon. À l'inverse, les conductivités de toutes les membranes contenant 4 V_f% de RuO₂·xH₂O sont mesurables, ce qui indique que le seuil de percolation des membranes composites est inférieur à 4 V_f% d'oxyde. Ce seuil est au moins 3,7 fois plus faible que la valeur de 15,4 ± 0,5 V_f% qui correspond à une distribution aléatoire de deux composés de taille volumétrique identique [96]. Ce faible seuil de percolation expérimental est vraisemblablement dû à la différence entre la taille des poudres d'oxydes, de l'ordre du micron, et la taille de la poudre de polypropylène, de l'ordre de la centaine de microns, qui sont utilisées pour la préparation des membranes composites [97].

La figure 37A montre la conductivité totale des membranes composites en fonction de leur fraction volumique d'oxyde. Pour une membrane contenant 3 V_f% de RuO₂·2,2H₂O, la conductivité est inférieure à 5 mS cm⁻¹, ce qui est plus de 20 fois inférieur à la conductivité du Nafion mesurée dans les mêmes conditions. À partir de 7 V_f% de RuO₂·xH₂O, la conductivité est supérieure à 100 mS cm⁻¹. À fraction volumique d'oxyde constante, la conductivité totale

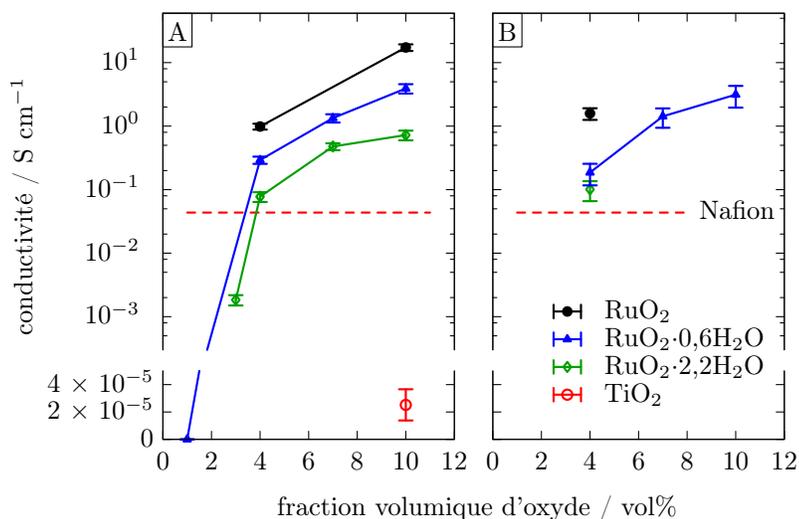


Figure 37 – conductivité des membranes PTFE-PP- $RuO_2 \cdot xH_2O$ et PTFE-PP- TiO_2 mesurée à 80 °C et 80 % d’humidité relative dans la cellule à quatre fils, les échantillons étant en contact avec les fils de platine (A) ou isolés électriquement par des pièces de Nafion (B).

diminue lorsque le taux d’hydratation x augmente, conformément à ce qui est attendu d’après la littérature [77,126]. Ainsi, pour une teneur de 10 V_f% les conductivités sont de 17 ± 2 S cm⁻¹ pour $x = 0$, $3,9 \pm 0,7$ S cm⁻¹ pour $x = 0,6$ et $0,72 \pm 0,13$ S cm⁻¹ pour $x = 2,2$. Pour des taux d’hydratations comparables de $x = 0,11$, $x = 0,5$ et $x = 2,00$, des conductivités respectives de 735, 310 et 46 S cm⁻¹ ont été reportées pour des pastilles de $RuO_2 \cdot xH_2O$ seul [77]. La comparaison entre ces deux ensembles de données est biaisée du fait que les membranes composites contiennent une fraction seulement d’oxyde de ruthénium, à l’opposé des mesures de conductivité effectuées sur des pastilles constituées uniquement de ce même oxyde. Une comparaison entre les deux ensembles de données nécessite donc la détermination de la valeur de χ .

D’après les résultats du chapitre 3, l’impédance des membranes composites à 10 V_f% de $RuO_2 \cdot xH_2O$ est correctement décrite par un réseau percolant dont la valeur de χ est 25 %. En utilisant conjointement cette valeur et les conductivités reportées sur la figure 37A, des conductivités de 670, 155 et 28 S cm⁻¹ sont obtenues pour les poudres de RuO_2 , $RuO_2 \cdot 0,6H_2O$ et $RuO_2 \cdot 2,2H_2O$. Bien qu’elles en soient inférieures de 8, 50 et 40 %, respectivement, ces valeurs restent de

l'ordre de grandeur des conductivités des pastilles constituées de $\text{RuO}_2 \cdot 0,11\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{RuO}_2 \cdot 2,0\text{H}_2\text{O}$. Elles valident ainsi l'utilisation de la valeur de χ du réseau percolant d'après l'analyse des mesures d'impédance et l'ordre de grandeur des limites hautes de 10 à 65 mS cm^{-1} qui en découlent pour la conductivité de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

À la figure 37A, on note également que la conductivité d'une membrane contenant 10 $\text{V}_f\%$ d'oxyde de titane (TiO_2) est de $2,5 \pm 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, soit de trois ordres de grandeur inférieure à celle du Nafion. Il est bien connu que le TiO_2 ne conduit pas les protons dans son volume. Par la suite, la valeur de $2,5 \pm 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ sera utilisée comme référence pour déterminer la contribution de la porosité des membranes à la valeur de conductivité mesurée dans un électrolyte liquide : si une conductivité significativement plus élevée que $2,5 \pm 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ est observée lorsque des mesures de conductivité sont effectuées en milieu liquide sur cette même membrane PTFE-PP- TiO_2 , on pourra alors soupçonner que la porosité de la membrane joue un rôle important dans le mécanisme de conduction.

Des mesures similaires ont été effectuées avec insertion de bandelettes de Nafion entre les fils de platine et l'échantillon afin de l'isoler électriquement. Les conductivités obtenues dans cette configuration sont reportées sur la figure 37B pour cinq échantillons de compositions différentes. Pour toutes ces compositions, la conductivité obtenue est similaire à celle mesurée sans utilisation des bandelettes de Nafion (figure 37A). Cette similitude pourrait laisser croire que la conductivité protonique représente la principale contribution à la conductivité totale des échantillons, étant donné que l'utilisation des bandelettes de Nafion permet de s'affranchir de la contribution électronique de la conductivité (électrodes bloquantes). Cette affirmation est cependant mise à mal par le fait que l'échantillon contenant 4 $\text{V}_f\%$ de RuO_2 anhydre possède une conductivité significativement plus élevée que ceux contenant la même proportion de $\text{RuO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{RuO}_2 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$, ce qui est en contradiction avec le fait bien connu que la présence de molécules d'eau au sein de la structure de l'oxyde favorise la conduction des protons [81,91]. Cette contradiction apparente peut venir du fait, montré par les calculs d'impédance effectués au chapitre 2, que la conductivité électronique des membranes composites peut être observée dans la cellule à quatre fils pourvue d'électrodes bloquantes lorsque les fréquences utilisées pour la réalisation des mesures sont suffisamment élevées. Il est donc

vraisemblable que la plage de fréquences employée pour les mesures de conductivité dans la cellule à quatre fils, qui s'étend sur la gamme de 100 mHz à 100 kHz, soit située dans le domaine fréquentiel pour lequel la conductivité électronique est observée malgré la présence de Nafion entre fils de platine et échantillon. Une analyse plus poussée montre que c'est effectivement le cas.

À partir du modèle présenté au chapitre 2, il est possible de déterminer la gamme de fréquences à laquelle la conductivité ionique d'une membrane composite peut être mesurée sans interférence avec la conductivité électronique. Cette gamme de fréquences dépend des paramètres électriques de la membrane : résistance électronique R_e , résistance ionique R_i et capacité C . Pour l'exemple de l'échantillon contenant 10 $V_f\%$ de $\text{RuO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$, la conductivité totale de $3,9 \pm 0,7 \text{ S cm}^{-1}$, sur la figure 37A, a été déterminée suite à la mesure d'une résistance de $17,49 \pm 0,04 \Omega$. Selon les résultats des mesures d'impédance à trois électrodes du chapitre 3, la conductivité ionique de cette même membrane composite plongée dans H_2SO_4 0,5 M est de $0,7 \pm 0,3 \text{ mS cm}^{-1}$, soit de l'ordre de 5 000 fois moins élevée que sa conductivité totale. Ce facteur 5 000 permet d'attribuer la résistance de près de 20 Ω , obtenue lors de la mesure à quatre fils, à la résistance électronique de la partie d'échantillon située entre les fils centraux, R_e . La résistance ionique, R_i , est alors de l'ordre de 100 $\text{k}\Omega$ et négligeable vis-à-vis de R_e . Pour cette même membrane, une capacité spécifique de 625 F par gramme de $\text{RuO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ dans la membrane composite a été obtenue lors des mesures d'impédance. En tenant compte de la quantité d'oxyde dans l'échantillon utilisé pour la mesure de conductivité, cela correspond à une capacité C de 6 F entre les fils centraux. Avec ces valeurs de 20 Ω , 100 $\text{k}\Omega$ et 6 F pour R_e , R_i et C , respectivement, le modèle présenté au chapitre 2 indique que la conductivité électronique de l'échantillon est observée pour des fréquences supérieures à 1 mHz. Il prévoit également qu'il faudrait descendre à des fréquences inférieures à 10^{-7} Hz pour pouvoir mesurer la conductivité ionique avec les électrodes bloquantes. Puisque 1 mHz est la plus basse fréquence à laquelle l'analyseur de spectre peut travailler et qu'une fréquence de 10^{-7} Hz correspondrait à un signal d'une période de près de trois mois, cette technique s'avère inadaptée à la mesure de conductivité ionique de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Pour cette raison, une seconde technique utilisant des courants continus a été employée afin de déterminer la conductivité ionique de l'oxyde de ruthénium.

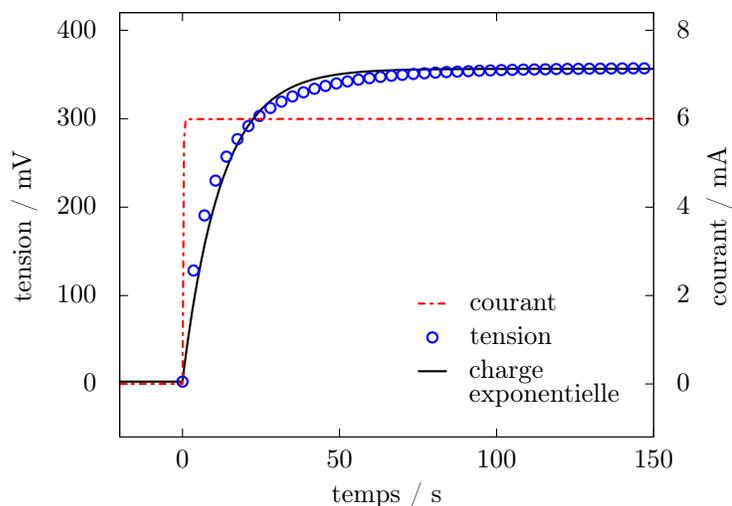


Figure 38 – réponse d’une membrane composite à 10 $V_f\%$ de $RuO_2 \cdot 2,2H_2O$ lors d’une mesure de conductivité dans H_2SO_4 0,5 M à température ambiante. Un profil de charge exponentiel est tracé en trait plein à titre de comparaison.

4.2 Mesures en courant continu

Les mesures de conductivité en courant continu ont été effectuées dans H_2SO_4 0,5 M à température ambiante à l’aide de la cellule représentée sur la figure 16. Un exemple de réponse typiquement obtenue avec une membrane composite dans cette cellule est présenté sur la figure 38. Pour cet exemple, la membrane composite utilisée contient 10 $V_f\%$ de $RuO_2 \cdot 2,2H_2O$ et un échelon de 6 mA est appliqué entre les électrodes de platine au temps $t = 0$. Lorsque le courant est appliqué, un profil de charge est observé pour la tension mesurée entre les électrodes de référence. Cette tension tend ensuite vers une valeur stationnaire correspondant à la mesure de la résistance R_i de la membrane en série avec la résistance R_s de l’électrolyte. Cette réponse présente donc une similitude avec celle d’un élément capacitif en parallèle avec une résistance. La charge exponentielle d’un simple condensateur en parallèle avec une résistance est tracée en trait plein sur la figure 38 et met cette similitude en évidence.

Les mesures électrochimiques à trois électrodes ont montré que les membranes composites ne sont pas des condensateurs idéaux et que l’impédance de

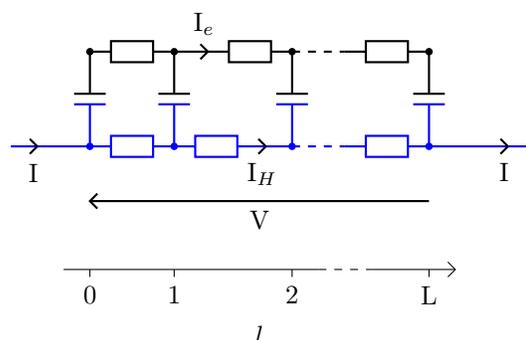


Figure 39 – ligne de transmission dans des conditions correspondant aux mesures de conductivité en courant continu.

$\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est mieux décrite par une ligne de transmission que par un condensateur seul. Puisque les mesures à trois électrodes et les mesures de conductivité dans H_2SO_4 sont effectuées sur les mêmes matériaux, il est préférable d'utiliser des lignes de transmission pour l'analyse des résultats dans cette configuration également. Ainsi le modèle employé pour représenter le matériau actif est indépendant du type de mesure et seules les conditions aux limites sont variées selon la configuration de la cellule.

La ligne de transmission est représentée sur la figure 39 avec des conditions aux limites correspondant à une mesure dans la cellule à quatre électrodes. Puisque le courant I est appliqué dans un électrolyte entre deux électrodes de platine, les porteurs de charge de part et d'autre de l'échantillon sont des protons. De même, sur la ligne de transmission le courant est appliqué sur le rail de conduction ionique en $l = 0$ et $l = L$. La tension étant mesurée expérimentalement entre deux électrodes de référence plongées dans l'électrolyte, elle est constituée de la tension V aux bornes du rail de conduction ionique de la ligne de transmission et de la chute ohmique dans l'acide sulfurique. À chaque abscisse l le long de la ligne de transmission, le courant I est la somme du courant I_e dans le rail de conduction électronique et du courant I_H dans le rail de conduction ionique. Le rapport entre I_e et I_H est dépendant du temps et de l .

Les variations du potentiel sur chacun des deux rails d'une ligne de transmission homogène sont représentées qualitativement sur la figure 40 à différents temps pour un échelon de courant appliqué en $t = 0$. Le temps augmente de manière monotone de la figure 40A à la figure 40E. La figure 40A correspond à

la ligne de transmission à l'équilibre, avant que le courant ne soit appliqué. À cet état initial, tous les nœuds de la ligne de transmission sont au potentiel de circuit ouvert de la membrane composite.

Au temps $t = 0$, le courant est appliqué alors que tous les condensateurs de la ligne de transmission sont déchargés. Ils ont par conséquent une impédance nulle. À chaque abscisse l , le potentiel est donc le même sur chacun des deux rails, comme le représente la figure 40B. Le courant circule dans les deux rails en parallèle, il est ainsi porté à la fois par des électrons et des protons. Le profil de potentiel dans la ligne de transmission est linéaire puisque la ligne est homogène. Tout le courant porté par le rail de conduction électronique passe par les condensateurs situés aux extrémités de la ligne de transmission, en $l = 0$ et $l = L$.

Les figures 40C et 40D correspondent au régime transitoire. À mesure que le temps avance, la charge des condensateurs augmente leur impédance et rend de moins en moins favorable le passage du courant dans le rail de conduction électronique. Comme les condensateurs aux extrémités de la ligne de transmission sont les premiers chargés, en $l = 0$ et $l = L$ le potentiel du rail de conduction électronique se rapproche de sa valeur d'équilibre, tandis que celui du rail de conduction ionique s'en éloigne. Plus le temps augmente, plus la distance sur laquelle les potentiels diffèrent significativement entre les deux rails augmente. En régime stationnaire, l'ensemble du rail de conduction électronique est revenu au potentiel d'équilibre. Tout le courant circule dans le rail de conduction ionique sur lequel le potentiel varie linéairement le long de la ligne de transmission homogène, ce qui est représenté sur la figure 40E.

Du point de vue du matériau actif, cette réponse de la ligne de transmission dans les conditions correspondant à une mesure de conductivité dans H_2SO_4 implique une redistribution des états d'oxydation du Ru dans la membrane. En effet, la différence de potentiel entre les deux rails (c'est-à-dire la différence entre les deux courbes des figures 40A à 40E) correspond à la tension aux bornes des condensateurs dans la ligne de transmission. Ces condensateurs décrivent eux-mêmes le fait que la réaction (1) se produit. Sur la figure 40E, lorsque l'état stationnaire est atteint les tensions aux bornes des condensateurs sont de signes opposés de part et d'autre de la ligne de transmission. Cela implique que la réaction (1) s'est produite dans un sens d'un côté de la membrane et dans l'autre sens de l'autre côté. Comme dans l'équation (1) le nombre d'oxydation

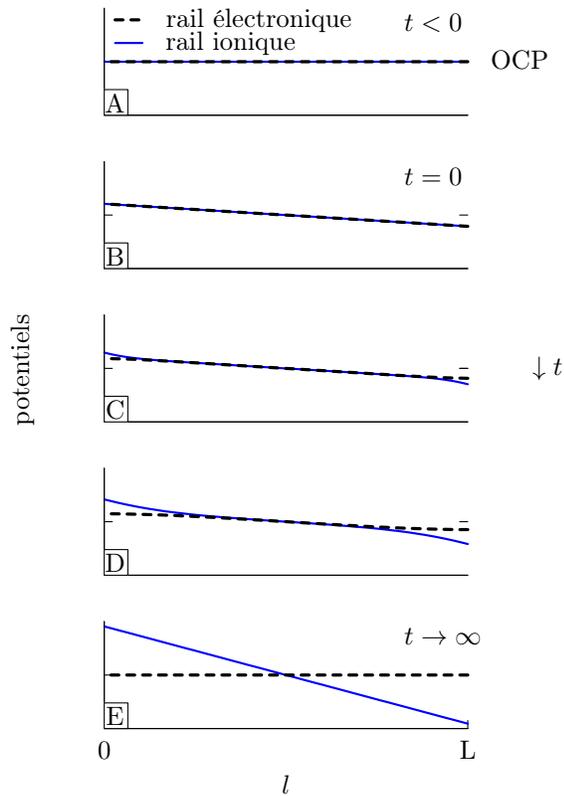


Figure 40 – variations qualitatives du potentiel sur les rails de conduction électronique et ionique de la ligne de transmission au cours du temps lors du passage d'un courant continu dans la configuration de la figure 39. En A) le courant est nul; en B) le courant est appliqué; C) et D) sont des profils en régime transitoire; en E) l'état stationnaire est atteint.

de Ru est $2a - b$ à gauche et $2a - b + \delta$ à droite, selon ce modèle le ruthénium est oxydé en $l = 0$ et réduit en $l = L$.

D'après cette analyse qualitative, le courant est porté à la fois par les électrons et les protons pendant le régime transitoire. Ceci est cohérent avec le fait que la réaction (1) ait lieu en sens opposés de part et d'autre de la membrane puisqu'elle met en jeu des électrons. Toutefois, la membrane n'est pas connectée à une source de courant lors des mesures de conductivité dans H_2SO_4 . Un transfert d'électrons pendant la durée du régime transitoire impliquerait donc que la densité électronique dans le matériau ne soit pas constante lorsque le régime

stationnaire est atteint. Cette situation peut sembler en contradiction avec le fait qu'à ce moment les domaines de conduction électronique seraient tous au même potentiel, comme l'indique la figure 40E, et que $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ présente une conductivité métallique.

Afin de vérifier si un transfert d'électrons se produit effectivement en régime transitoire, les échantillons du type de celui présenté sur la figure 10B ont été employés. Sur ceux-ci, chacune des deux faces de l'échantillon comporte un contact électrique. La tension entre ces contacts électriques est mesurée à l'aide d'une voie auxiliaire du potentiostat pendant que le courant est appliqué entre les électrodes de platine sur la voie principale. Ce montage est représenté schématiquement sur la figure 41A. Le courant (ionique) requis pour générer un échelon de 600 mV entre les deux électrodes de référence ECS avec l'échantillon contenant 7 V_f% de $\text{RuO}_2 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$ est reporté sur la figure 41B. Un fort pic de courant est nécessaire pour produire l'échelon de tension sur la voie principale : sur la figure 41B, le courant initial atteint 64 mA. La tension mesurée simultanément entre les contacts auxiliaires est tracée sur la figure 41C. Dans cette mesure, un pic de tension de près de 25 mV est observé sur la voie secondaire lorsque le courant est appliqué sur la voie principale, comme le montre la figure 41C. Des réponses semblables ont été observées avec des échantillons contenant 7 V_f% de $\text{RuO}_2 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$ et RuO_2 anhydre, bien que les pics de tension sur la voie auxiliaire n'aient été que de quelques millivolts. Ces pics de tension ne sont toutefois pas observés lorsque les fils de la voie auxiliaire sont placés en court-circuit au lieu d'être connectés aux deux faces opposées de l'échantillon. Il ne s'agit donc pas d'une interférence entre les deux voies du potentiostat. Ces mesures mettent en évidence le fait que les électrons sont soumis à une différence de potentiel au moment où le courant ionique I est appliqué dans l'électrolyte et qu'ils participent au transport du courant dans l'échantillon pendant le régime transitoire.

Comme nous venons de le montrer, l'utilisation du modèle de ligne de transmission pour décrire la réponse des membranes composites lors des mesures de conductivité en milieu liquide a pour conséquence qu'un transfert d'électrons doit avoir lieu en régime transitoire entre les deux faces de la membrane lors de l'imposition d'un échelon de courant ou de potentiel. Puisque les conséquences du modèle ont été vérifiées, il nous est loisible de l'utiliser pour étudier la réponse des membranes composites au cours des mesures de ce type.

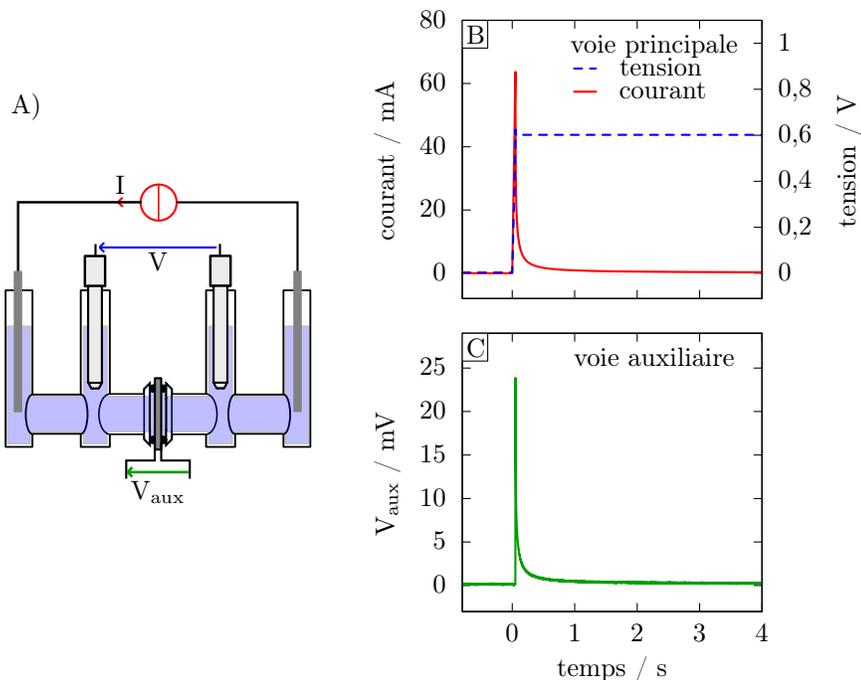


Figure 41 – A) montage employé pour la mesure d'une tension auxiliaire entre les deux faces opposées de l'échantillon au cours d'une mesure de conductivité dans la cellule à électrolyte liquide ; B) courant requis pour la génération d'un créneau de 600 mV entre les ECS avec une membrane composite à 7 $V_f\%$ de $RuO_2 \cdot 2,4H_2O$; C) tension mesurée simultanément entre les contacts électriques aux faces de l'échantillon.

Afin de simuler une mesure de conductivité dans H_2SO_4 , un échelon de courant est appliqué aux bornes du rail de conduction ionique de la ligne de transmission, au temps $t = 0$. Avec cette approche, la réponse de la ligne de transmission est extrapolée pour des sollicitations supérieures à celles employées lors des mesures d'impédance (10 mV). Pour un bon accord entre la réponse de la ligne de transmission et celle obtenue expérimentalement avec les membranes composites, le système doit rester linéaire sur l'intervalle de potentiel employé pour les mesures de conductivité dans H_2SO_4 . L'observation d'une capacité indépendante du potentiel sur des domaines de plusieurs centaines de millivolts en voltamétrie cyclique (sur le tableau 3) permet de s'attendre à ce que ce soit effectivement le cas. Cette condition pourra être vérifiée par la comparaison des courbes expérimentales à la réponse de la ligne de transmission.

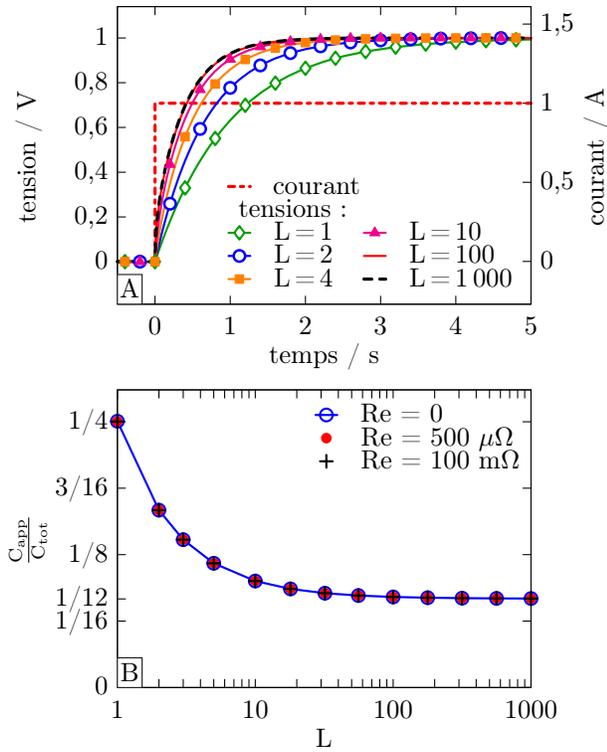


Figure 42 – A) réponse à un échelon de 1 A en $t = 0$ pour des lignes comportant 1, 2, 4, 10, 100 et 1000 résistances. Leur résistance électronique est nulle, leur résistance ionique totale de 1 Ω et leur capacité totale de 4 F; B) capacité apparente de lignes de transmission lorsqu'un échelon de courant est appliqué aux bornes de leur rail de conduction ionique, en fonction du nombre de résistances placées sur ce rail. Chaque ligne de transmission a une résistance ionique totale de 1 Ω et une capacité totale de 4 F. Trois séries de données sont tracées correspondant à des résistances électroniques totales de 0, 0,5 ou 100 m Ω sur les rails de conduction électronique.

La réponse de la ligne de transmission à un échelon de courant de 1 A a été calculée par inversion numérique de la transformée de Laplace [127]. Les profils de charge sont tracés sur la figure 42A pour des lignes de transmission de longueur $L = 1, 2, 4, 10, 100$ et 1000 résistances par rail. Ces lignes de transmission ont toutes une résistance ionique totale R_i de 1 Ω , une résistance électronique R_e nulle et une capacité totale C de 4 F.

Dans le cas où $L = 1$, le schéma électrique de la figure 39 est constitué simplement de deux branches en parallèle. La première comporte la seule résistance R_i . La seconde contient les deux condensateurs de valeur $\frac{C}{2}$ en série avec la résistance électronique nulle, ce qui est équivalent à un condensateur valant $\frac{C}{4}$. La réponse à un échelon de courant pour $L = 1$ est donc une charge exponentielle de constante de temps $\frac{R_i \times C}{4}$. Il en découle que la tension au bout de trois fois cette constante de temps vaut 95 % de la tension à l'état stationnaire, soit 950 mV à $t = 3$ s avec les paramètres utilisés dans le cas présent. Dans le cas où $L = 2$, pour raison de symétrie la tension aux bornes de chacune des deux résistances du rail de conduction ionique vaut $\frac{V}{2}$. Pour la même raison, avec $R_e = 0$ l'ensemble du rail de conduction électronique est toujours au même potentiel que le nœud situé entre les deux résistances sur le rail de conduction ionique. Cela implique que le condensateur central n'est pas chargé, la réponse est à nouveau exponentielle mais la constante de temps est diminuée d'un tiers par rapport au cas où $L = 1$, puisque le condensateur central représente un tiers de la capacité totale de la ligne. Sur la figure 42A, la tension de 950 mV est donc atteinte au bout de 2 s pour $L = 2$. Lorsque L est augmenté à 4, 10 et 100 résistances, cette valeur de 950 mV est atteinte au bout de 1,5, 1,2 et 1 s respectivement. Si L est encore augmenté de 100 jusqu'à 1 000 résistances, aucune différence n'est observable sur la figure 42A.

Par analogie avec la réponse d'une résistance et un condensateur en parallèle, une capacité apparente C_{app} peut être définie à partir des profils de charge. C_{app} est obtenue en intégrant la différence entre la réponse d'une résistance simple de valeur R_i et la tension V :

$$C_{app} = \frac{1}{R_i^2 I} \int_0^{\infty} (R_i \times I - V) dt \quad (2)$$

Cette capacité apparente a été calculée par intégration numérique de l'équation (2) sur les profils de charge précédents entre $t = 0$ et $t = 10$ s. Ce même calcul a été effectué pour des lignes de transmission ayant une résistance totale R_e de $500 \mu\Omega$ ou $100 m\Omega$ sur leur rail de conduction électronique, les valeurs de R_i et C étant maintenues à 1Ω et $4 F$, respectivement. Les rapports entre C_{app} et C obtenus pour ces différentes lignes de transmission sont tracés sur la figure 42B en fonction de leur longueur, L . Pour $R_e = 0$, la capacité apparente est de $\frac{1}{4}$ de la capacité totale de la ligne pour $L = 1$ et $\frac{1}{6}$ pour $L = 2$, ce qui correspond bien aux circuits équivalents à la ligne de transmission dans

ces cas respectifs, décrits au paragraphe précédent. Pour de plus grandes valeurs de L , la capacité apparente décroît pour se stabiliser à un 12° de C . Sur la figure 42B, les valeurs obtenues pour les lignes de transmission de résistance électronique non nulle se superposent aux capacités apparentes des lignes avec $R_e = 0$. La capacité apparente de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans la cellule de conductivité en courant continu est donc indépendante de la conductivité électronique de l'échantillon. De même, il a été vérifié que l'ajout d'une résistance de fuite de $10 \times R_i$, $5 \times R_i$ ou $1 \times R_i$, en parallèle du rail de conduction ionique entre $l = 0$ et $l = L$, n'affecte pas la valeur de la capacité mesurée non plus. La conduction de protons à travers la porosité résiduelle dans l'échantillon ne prévient donc pas l'observation de la capacité de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

D'après la réponse de la ligne de transmission, la capacité apparente obtenue par l'équation (2) correspond à un 12° de la capacité du matériau électroactif dans l'échantillon, comme l'indique la figure 42B. À partir d'une mesure de conductivité en courant continu, la détermination de la capacité du matériau actif dans une membrane composite nécessite donc de mesurer la capacité apparente C_{app} et de corriger cette valeur en la multipliant par 12.

Sur la figure 43, les profils de tension tracés sur la figure 42A pour les lignes ayant $L = 1, 10, 100$ et 1000 résistances sont tracés à constante de temps équivalente, c'est-à-dire, sur une échelle de temps en nombre de fois leur constante de temps $R_i \times C_{\text{app}}$. Comme pour $L = 1$ la courbe est une charge exponentielle, cette figure montre que la réponse de la ligne de transmission diffère d'une exponentielle si L est augmenté. À l'instant où le courant est appliqué, la tension augmente plus brutalement pour les lignes de transmission contenant 100 ou 1000 résistances. Toutefois, les courbes restent proches les unes des autres : sur l'intervalle $0 \leq t \leq 6 \times R_i \times C_{\text{app}}$, le coefficient de corrélation entre les tensions obtenues pour $L = 1$ et $L = 1000$ est de 0,9950. Il est par conséquent hasardeux de tenter de discriminer entre la réponse d'une ligne de transmission et une exponentielle à partir de la réponse des membranes composites dans la cellule de conductivité dans H_2SO_4 . C'est donc le fait que l'impédance de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est correctement décrite par une ligne de transmission et non par un simple circuit R-C qui justifie l'utilisation du facteur 12 pour déterminer la capacité du matériau actif à partir de C_{app} .

La figure 44 compare la réponse des membranes composites à celle de la ligne de transmission pour un échelon de courant I appliqué en $t = 0$. Les

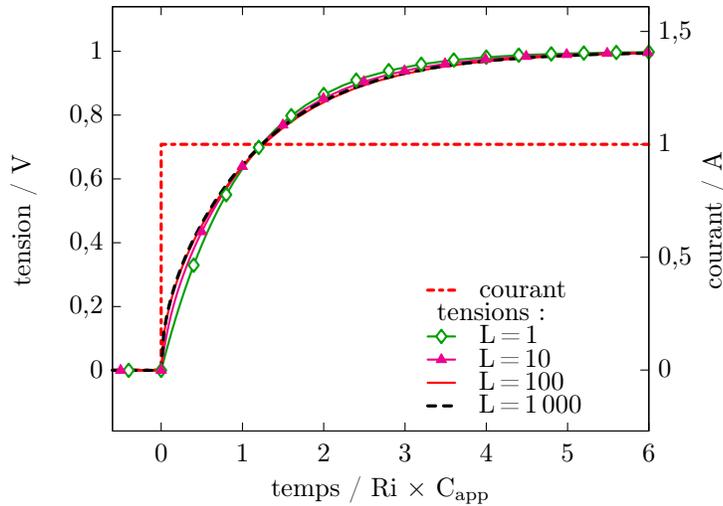


Figure 43 – réponses des lignes de transmission comportant 1, 10, 100 et 1000 résistances de la figure 42A, tracées à constante de temps $Ri \times C_{app}$ identique.

tensions mesurées pour des membranes comportant 7, 10, 15 et 18 $V_f\%$ de $RuO_2 \cdot 2,2H_2O$ sont reportées par des cercles sur les figures 44A, 44B, 44C et 44D, respectivement. Les tensions sont normalisées par leur valeur à l'état stationnaire, correspondant à $(R_s + Ri) \times I$, où R_s est la résistance de la cellule mesurée en l'absence d'échantillon et Ri la résistance ionique de l'échantillon. La capacité apparente C_{app} est obtenue par intégration numérique de l'équation (2) et les échelles de temps sont exprimées en nombre de constantes de temps $Ri \times C_{app}$ sur la figure 44. La réponse d'une ligne de transmission en série avec une résistance R_s est également tracée en trait plein sur chacune des figures 44A à 44D. La ligne de transmission comporte 1 000 résistances sur son rail de conduction ionique et une résistance électronique nulle. Pour une teneur en oxyde de 7 $V_f\%$, la tension mesurée avec la membrane composite augmente rapidement pour $0 \leq t \leq 2 \times Ri \times C_{app}$ puis continue à croître lentement. Au bout d'un temps de six fois la constante $Ri \times C_{app}$, la tension n'est toujours pas stabilisée. Cette réponse est mal décrite par une ligne de transmission seule et le coefficient de corrélation n'est que 0,9632. Cette différence peut vraisemblablement être attribuée à la présence d'un important volume de matrice polymère dans la membrane composite, tout comme cette matrice en influence l'impédance en configuration à trois électrodes.

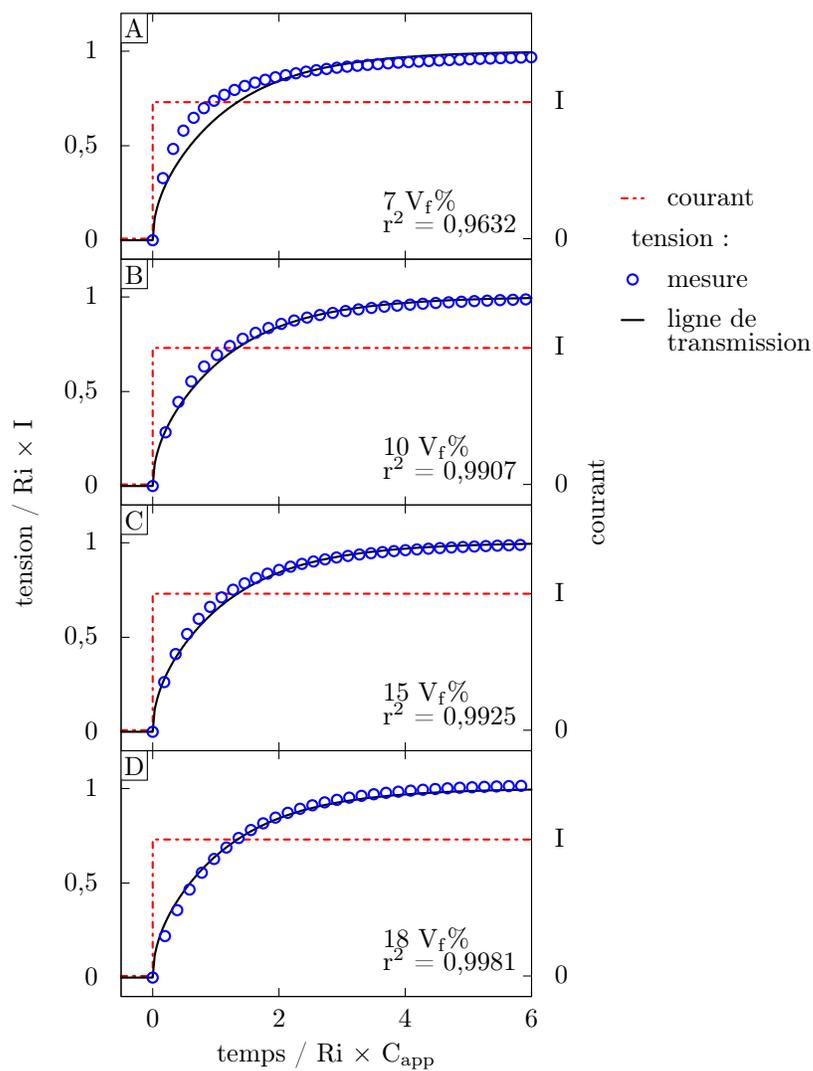


Figure 44 – réponse de membranes composites contenant 7 V_f% (A), 10 V_f% (B), 15 V_f% (C) et 18 V_f% (D) de RuO₂·2,2H₂O (D) à un échelon de courant dans la cellule de conductivité à électrolyte liquide.

x	0				0,6			2,2		
teneur en RuO ₂ ·xH ₂ O / V _f %	7	10	20	30	10	16	34	10	18	49
capacité / F·g _{RuO₂·xH₂O} ⁻¹	1	8	6	17	125	425	520	385	660	740

Tableau 5 – capacité spécifique de RuO₂·xH₂O d’après la réponse des membranes composites à un échelon de tension dans H₂SO₄ 0,5M, pour différentes valeurs de x et fractions volumiques d’oxyde dans les membranes.

Pour des fractions volumiques d’oxyde suffisamment élevées, la ligne de transmission décrit convenablement la réponse des membranes composites avec des coefficients de corrélation meilleurs que 0,99 au-delà de 10 V_f% de RuO₂·2,2H₂O. Comme dans le cas de l’impédance du réseau de lignes de transmission en configuration à trois électrodes, la réponse des membranes composites tend vers celle d’une ligne de transmission seule à mesure que la fraction volumique de matériau actif est augmentée. Des courbes similaires ont été obtenues quel que soit le taux d’hydratation de l’oxyde dans la membrane. La réponse des membranes composites dans la cellule à électrolyte liquide reste ainsi en accord avec le modèle de ligne de transmission qui décrit correctement leur impédance en cellule à trois électrodes.

Les capacités spécifiques de RuO₂·xH₂O, mesurées lors des mesures de conductivité en électrolyte liquide, sont listées dans le tableau 5 pour x = 0, x = 0,6 et x = 2,2 et des teneurs en oxyde allant de 7 à 49 V_f%. Conformément à la réponse d’une ligne de transmission, ces capacités correspondent à douze fois la capacité apparente C_{app}, obtenue d’après l’équation (2), et rapportée à la masse totale de RuO₂·xH₂O dans l’échantillon. Les capacités vont de 1 F g⁻¹ pour l’échantillon contenant la plus faible quantité de RuO₂ jusqu’à 740 F g⁻¹ pour la membrane composite à 49 V_f% de RuO₂·2,2H₂O. Pour chacun des trois taux d’hydratation, la capacité spécifique du matériau actif augmente avec sa fraction volumique dans la membrane composite. Cette augmentation de la capacité spécifique du matériau actif est très importante aux plus faibles fractions volumiques et s’amenuise lorsque la fraction volumique est plus importante. Ceci est vraisemblablement attribuable à une augmentation de la tortuosité des matériaux composites lorsque la teneur en matériau actif diminue. À faible fraction

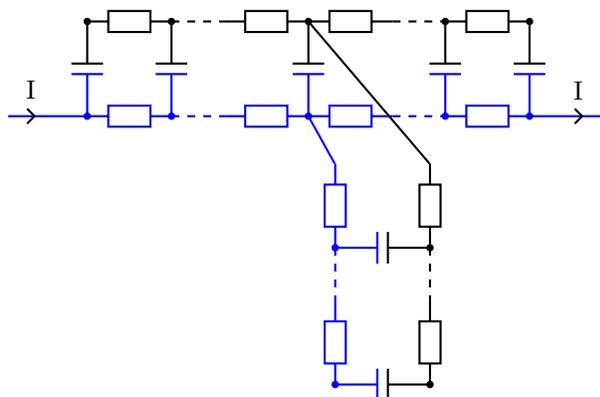


Figure 45 – ligne de transmission dans des conditions correspondant aux mesures de conductivité en courant continu, au milieu de laquelle une seconde ligne est connectée.

de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, une partie de l'oxyde est isolée électriquement par la matrice polymère. Une autre partie peut former des branches non débouchantes dans la membrane composite et ne pas participer à la réaction : comme il a été vu pour la ligne de transmission simple, le condensateur situé au milieu de la ligne n'est pas chargé lorsque le courant est appliqué aux bornes du rail de conduction ionique. Si une seconde ligne de transmission est connectée à ce condensateur, comme il est représenté sur la figure 45, c'est alors l'ensemble de la capacité située sur cette seconde ligne qui n'est pas chargé.

Dans le tableau 5, le maximum de capacité de 740 F g^{-1} correspond bien à l'ordre de grandeur de la capacité maximale de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, qui est typiquement de 600 à 850 F g^{-1} [77,78,91,125]. La tendance est toutefois différente de celle obtenue lors de mesures à trois électrodes puisque le maximum de capacité est observé pour l'oxyde préparé par traitement thermique à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ en configuration à trois électrodes. À l'inverse, les capacités listées dans le tableau 5 augmentent de manière monotone lorsque le taux d'hydratation de l'oxyde augmente.

Cette différence de comportement entre les mesures à quatre et à trois électrodes peut s'expliquer de la manière suivante. Dans le cas d'une mesure à trois électrodes, le courant est porté par les protons entre l'électrode de travail et la contre-électrode et par des électrons dans le collecteur de courant de l'électrode de travail. La capacité qui est mesurée est celle accessible à la fois par les deux types de porteurs de charge. À l'inverse, pour les mesures de conduc-

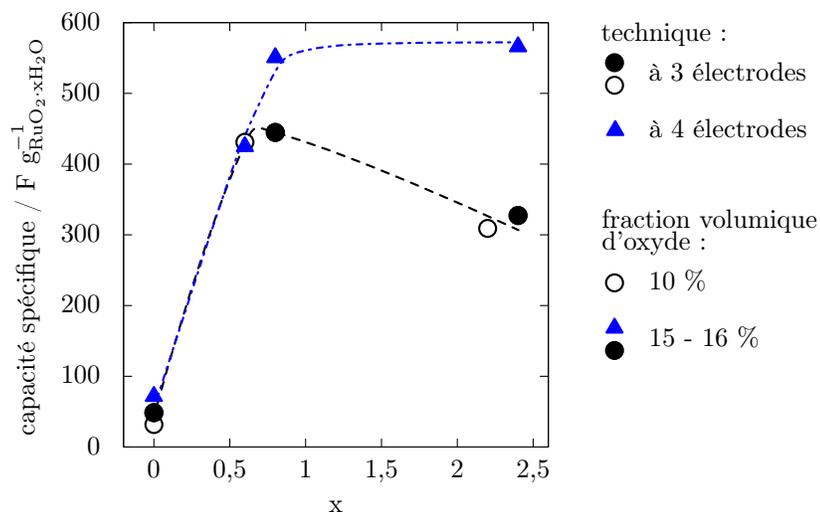


Figure 46 – capacité spécifique de $RuO_2 \cdot xH_2O$ dans les membranes composites à 10 V_f % (symboles ouverts) et 15 à 16 V_f % d'oxyde (symboles pleins) observée lors des mesures de conductivité dans H_2SO_4 0,5 M (triangles) ou par voltamétrie cyclique à trois électrodes (cercles et disques).

tivité dans l'acide sulfurique, les porteurs de charge en jeu sont des protons de part et d'autre de la membrane et la capacité n'est plus limitée par les domaines accessibles aux électrons par l'intermédiaire d'un collecteur de courant. Les capacités observées avec les deux techniques, voltamétrie cyclique à trois électrodes et mesure de conductivité galvanostatique à quatre électrodes, sont récapitulées sur la figure 46. Les capacités sont reportées en fonction du taux d'hydratation x de $RuO_2 \cdot xH_2O$ pour des membranes composites contenant 10 et 15 à 16 V_f % d'oxyde. Les capacités à trois électrodes ont été mesurées par voltamétrie cyclique à 5 mV s^{-1} et prises autour du potentiel de circuit ouvert, comme décrit au chapitre 3. Sur la figure 46, des capacités similaires sont obtenues avec les deux techniques pour $x = 0$ et 0,6 alors que la capacité observée est sensiblement plus élevée avec la mesure à quatre électrodes lorsque les taux d'hydratation sont importants. Cette figure paraît ainsi analogue au schéma décrivant le maximum de capacité de $RuO_2 \cdot xH_2O$ comme le meilleur compromis entre chemins de conduction électronique et chemins de conduction ionique dans l'oxyde hydraté, établi d'après des mesures de diffusion des rayons X [78] et reproduit sur la figure 5. Elle montre qu'à $x = 2,4$ la quantité de Ru accessible par les protons n'est pas significativement plus élevée qu'à $x = 0,8$. Ceci porte

à croire que pour $x = 0,8$ la quasi totalité des octaèdres RuO_6 ont une zone hydratée à leur périphérie. L'augmentation du taux d'hydratation au-delà de cette valeur de $x = 0,8$ éloignerait alors de plus en plus les domaines cristallins nanométriques les uns des autres sans qu'une quantité supplémentaire n'en soit accessible par les protons. D'après la figure 46, la capacité observée lors des mesures de conductivité en courant continu pourrait donc être représentative de la quantité de matériau actif auquel les ions de l'électrolyte peuvent accéder, indépendamment de leur accessibilité par les électrons.

Afin de faire ressortir de manière flagrante la différence de capacité observée entre les deux techniques, des mesures ont été effectuées dans les deux configurations sans changement d'échantillon ni démontage de cellule pour des membranes composites à 15 $V_f\%$ de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Les résultats ainsi obtenus sont reportés sur la figure 47A en fonction du nombre de cycles effectués pour $x = 0, 0,8$ et $2,4$. Pour les 20 premiers cycles, la mesure est effectuée selon la configuration à quatre électrodes rappelée sur la figure 47B. La capacité est donc reportée comme 12 fois la valeur de C_{app} pour ces cycles 1 à 20. Chaque cycle correspond à un créneau de ± 5 mA pendant 5 min pour $x = 0,8$ ou $2,4$ et 20 s pour $x = 0$, suivi d'une période de 5 min à courant nul. L'état stationnaire est atteint à la fin de chaque créneau et une décharge symétrique est observée lorsque le courant est coupé. Pour ces 20 premiers cycles, les capacités spécifiques de $\text{RuO}_2 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$ et $\text{RuO}_2 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$ ne diffèrent que de 2 à 8 % et sont en moyenne de 560 F g^{-1} , tandis que celle de RuO_2 , de 65 F g^{-1} , est de 8 à 12 fois plus faible.

Les 20 cycles suivants sont des mesures à trois électrodes pour lesquelles une des ECS est utilisée comme référence et les deux électrodes de platine servent de contre-électrode, ce qui est schématisé sur la figure 47C. Les capacités reportées pour ces cycles 21 à 40 ont été obtenues par voltamétrie cyclique à 5 mV s^{-1} entre $-0,25$ et $1,05 \text{ V}$ par rapport à l'ECS et prises autour du potentiel de circuit ouvert au cours de la décharge, de la même manière qu'au chapitre 3. Dans ces conditions, la capacité mesurée est significativement plus élevée pour $\text{RuO}_2 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$ puisqu'elle atteint 445 F g^{-1} alors que celle de $\text{RuO}_2 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$ est de 330 F g^{-1} . La capacité spécifique de RuO_2 est elle inférieure à 50 F g^{-1} . La tendance attendue d'après la bibliographie est ainsi retrouvée dans la configuration à trois électrodes, avec une capacité maximale à taux d'hydratation intermédiaire.

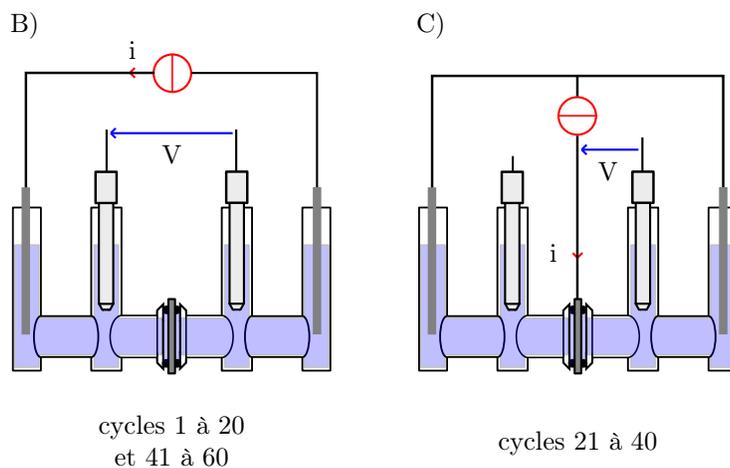
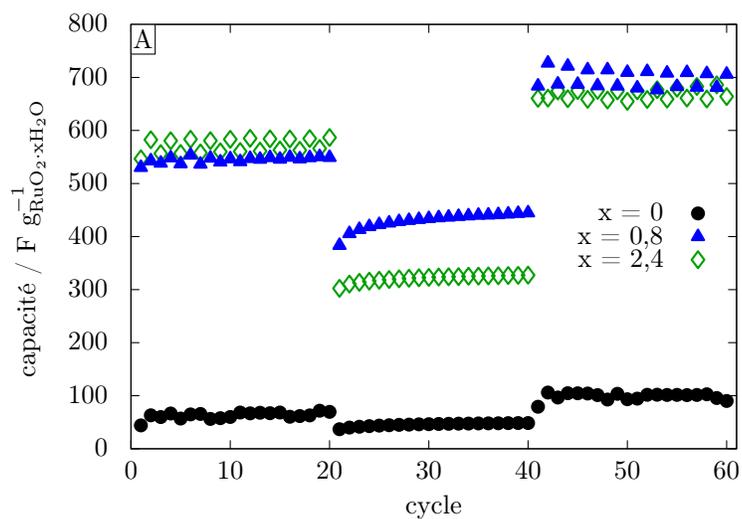


Figure 47 – A) capacité spécifique de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en fonction du nombre de cycles pour $x = 0, 0,8$ et $2,4$. La capacité est mesurée dans la configuration à quatre électrodes représentée en B), pour les cycles 1 à 20 et 41 à 60, ou par voltamétrie cyclique à 5 mV s^{-1} avec le montage à trois électrodes schématisé en C), pour les cycles 21 à 40.

Les cycles 41 à 60 ont été effectués dans la même configuration que les 20 premiers. Selon le taux d'hydratation, les capacités sont en moyenne de 35 à 100 F g⁻¹ plus élevées qu'au cours des premiers cycles, ce qui paraît lié à l'augmentation de la capacité observable au cours de la voltamétrie cyclique. Malgré cet accroissement de la capacité, les oxydes hydratés RuO₂·0,8H₂O et RuO₂·2,4H₂O gardent une capacité comparable comprise dans un intervalle de ±6,5 % autour d'une moyenne de 685 F g⁻¹. Ceci montre que l'absence de maximum de capacité aux taux d'hydratations intermédiaires, pour les mesures en configuration à quatre électrodes, n'est pas due à l'absence de balayage du potentiel de l'échantillon ou à une mauvaise imprégnation de la membrane composite par l'électrolyte.

En configuration à quatre électrodes, la résistance ionique de chaque membrane, R_i , peut être obtenue à partir des tensions à l'état stationnaire. La conductivité ionique de la membrane peut alors être déduite en tenant compte de ses dimensions. Ces conductivités ioniques sont tracées sur la figure 48 en fonction de la fraction volumique d'oxyde dans des membranes composites chargées de RuO₂·xH₂O ou TiO₂. Les trois séries de données pour RuO₂·xH₂O correspondent aux membranes préparés avec la poudre commerciale sans traitement thermique (x = 2,2-2,4), après traitement thermique à 150 °C (x = 0,6-0,8) et après traitement thermique à 480 °C (x = 0). La conductivité du Nafion N117 dans la cellule à électrolyte liquide est également reportée sur la figure 48. Les membranes composites ayant la plus grande conductivité sont celles préparées avec RuO₂·2,2H₂O. La conductivité de ces membranes augmente avec la teneur en oxyde ; pour une composition de 10 V_f%, la conductivité de 0,43 ±0,31 mS cm⁻¹ concorde avec celle déduite de l'impédance à trois électrodes des mêmes membranes composites au chapitre 3 (0,25 ±0,1 mS cm⁻¹). Au-delà de 25 V_f% de RuO₂·xH₂O, toutes les membranes composites ont une conductivité comprise entre 1 et 10 mS cm⁻¹. Toutes ces membranes ont ainsi une conductivité inférieure de plus d'un ordre de grandeur à celle du Nafion. En l'absence d'oxyde, la conductivité d'une membrane PTFE-PP est de 0,22 ±0,15 mS cm⁻¹ et correspond à la conductivité de l'électrolyte présent dans la porosité résiduelle dans la membrane composite après densification. Une série d'échantillons de type PTFE-PP-TiO₂ a également été préparée afin d'estimer l'influence de cette porosité résiduelle sur la conductivité mesurée dans la cellule à électrolyte liquide. Sur la figure 48, la conductivité de ces membranes PTFE-PP-TiO₂ s'avère du même ordre de grandeur que celle des membranes

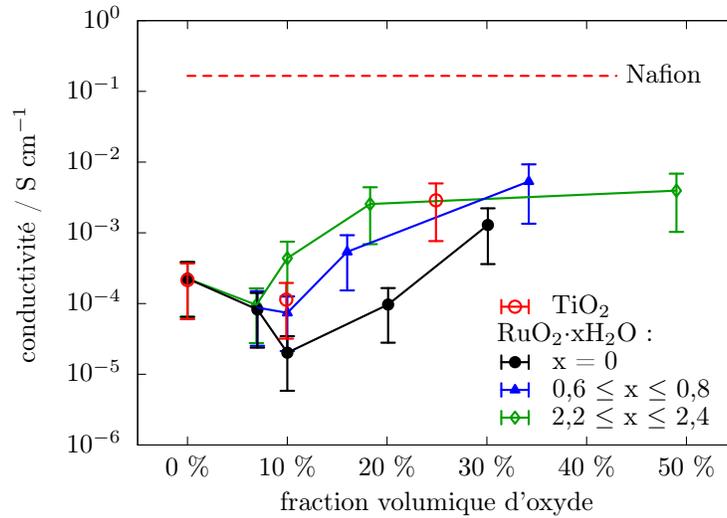


Figure 48 – conductivité des membranes PTFE-PP- $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et PTFE-PP- TiO_2 obtenues dans H_2SO_4 0,5 M à température ambiante, en fonction de leur fraction volumique d'oxyde. Les trois séries de données pour $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ correspondent à des membranes composites préparées avec la poudre non traitée thermiquement ($2,2 \leq x \leq 2,4$), ayant subi un traitement à 150 °C ($0,6 \leq x \leq 0,8$) ou bien à 480 °C ($x = 0$).

PTFE-PP- $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, alors que sur la figure 37A, une membrane composite à 10 $V_f\%$ de TiO_2 a une conductivité inférieure à $4 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ en atmosphère gazeuse. Par conséquent, la conduction dans l'acide sulfurique présent dans la porosité résiduelle des membranes composites contribue majoritairement à leur conductivité dans la cellule à électrolyte liquide. Les compositions de plus de 30 $V_f\%$ d'oxyde sont plus de 10 fois supérieures au seuil de percolation dans les membranes composites. À ces compositions, la conductivité des membranes composites serait de l'ordre de celle de l'oxyde si la contribution de la conduction dans leur porosité était négligeable. Comme la conductivité dans les composites est due majoritairement à leur porosité, cela indique que la conductivité ionique de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est inférieure à 10 mS cm^{-1} .

Chapitre 5

Mesures de perméabilité

Avec leur conductivité ionique, les perméabilités des membranes à l'eau et au combustible sont des paramètres essentiels qui conditionnent leurs performances comme électrolytes dans les piles à combustible. Dans ce chapitre, ces perméabilités sont mesurées ex-situ avec une simple cellule à deux compartiments. Dans un premier temps, une méthode simple est mise en place pour obtenir à la fois le coefficient de diffusion de l'eau et celui de l'acide formique à travers la membrane à partir de ces mesures. Afin de valider cette méthode, elle est ensuite appliquée à la perméabilité du Nafion, dont les propriétés sont bien connues dans la littérature. Enfin, la perméabilité des membranes composites est déterminée et mise en parallèle avec leur conductivité ionique, obtenue au chapitre précédent.

5.1 Détermination des coefficients de diffusion

La cellule de perméation est représentée schématiquement sur la figure 49A. Sur ce schéma, le réservoir de gauche contient la solution la plus concentrée en acide formique et le réservoir de droite contient initialement de l'eau. Par la suite les indices g et d se rapporteront aux grandeurs mesurées ou calculées pour les réservoirs gauche et droit, respectivement. Les volumes des réservoirs, V_g et V_d , ainsi que la concentration en acide formique dans le réservoir droit, $[\text{HCOOH}]_d$,

sont suivis au cours du temps. Pour toutes les membranes de Nafion et quelle que soit la concentration initiale $[\text{HCOOH}]_{\text{ini}}$ dans le réservoir gauche, V_{d} diminue avec le temps tandis que V_{g} augmente, ce qui indique que la diffusion de l'eau à travers la membrane est significative. Avec ces membranes, l'utilisation d'un état initial asymétrique ($V_{\text{g}} = 100 \text{ mL}$ et $V_{\text{d}} = 120 \text{ mL}$ au temps $t = 0$) permet d'augmenter la durée des mesures sans que la solution du côté gauche ne déborde ou que la membrane ne soit partiellement découverte du côté droit.

La différence de volume entre les deux solutions implique une différence de pression hydrostatique. Afin de déterminer l'impact de cette différence de pression sur la diffusion de l'acide formique et l'eau, des mesures de contrôle ont été effectuées à gradient de concentration nul dans la membrane. Aucune variation de volume n'a été observée sur une période de trois jours lorsque les compartiments contiennent l'un 80 mL d'eau et l'autre 150 mL d'eau. De même, avec 80 mL et 150 mL d'acide formique 5 M, volumes et concentrations sont stationnaires sur une même période de trois jours. L'influence de la différence de pression hydrostatique sur la diffusion de l'acide formique et l'eau à travers la membrane est donc négligeable.

À partir de données sur la densité ρ des solutions d'acide formique en fonction de leur concentration [110], le nombre de moles d'eau par unité de volume de solution, $[\text{H}_2\text{O}]$, peut être calculé en fonction de $[\text{HCOOH}]$. La relation entre $[\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{HCOOH}]$ s'avère linéaire :

$$[\text{H}_2\text{O}] = -k [\text{HCOOH}] + n_0 \quad (3)$$

avec $k = 2,00$ et $n_0 = 55,5 \text{ mol L}^{-1}$, où n_0 correspond à la quantité de matière par unité de volume d'eau pure. Le rapport molaire entre les deux constituants de la solution, $n_{\text{HCOOH}}/n_{\text{H}_2\text{O}}$, peut également être déduit de ces données en fonction de $[\text{HCOOH}]$.

Le diagramme de la figure 49B décrit la méthode itérative développée au cours de ce travail pour la détermination des coefficients de diffusion en utilisant à la fois :

- les mesures de $[\text{HCOOH}]_{\text{g}}$;
- les mesures de V_{g} et V_{d} ;
- les données de ρ et $n_{\text{HCOOH}}/n_{\text{H}_2\text{O}}$ pour les solutions d'acide formique.

À tout instant t auquel le volume et les nombres de moles d'acide formique

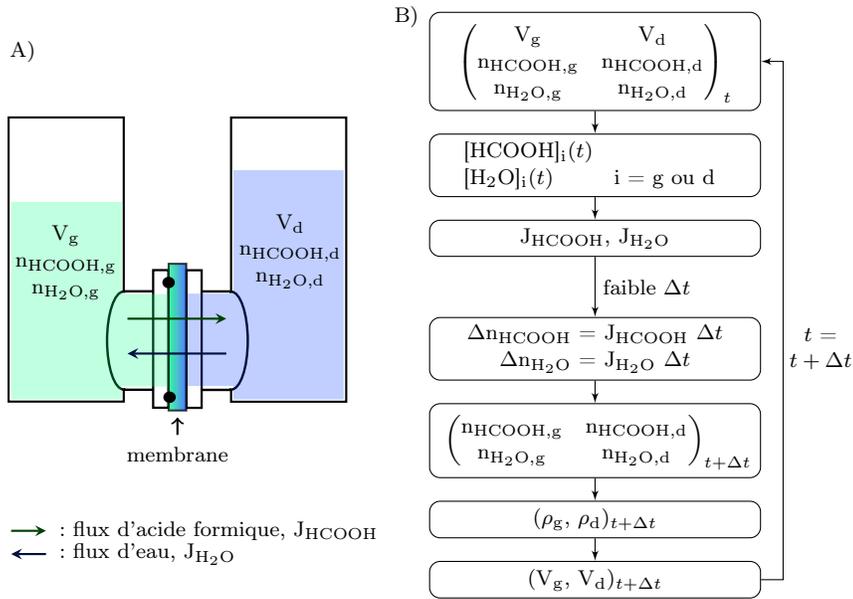


Figure 49 – A) schéma de la cellule de perméation constituée de deux réservoirs séparés par une membrane ; B) diagramme décrivant la méthode employée pour le calcul des concentrations et volumes dans les réservoirs en fonction des coefficients de diffusion de l'acide formique et de l'eau.

et d'eau sont connus pour chacun des deux compartiments, les gradients de concentrations en acide formique et en eau sont supposés invariants dans l'épaisseur de la membrane et valant respectivement $([\text{HCOOH}]_g - [\text{HCOOH}]_d)/ep$ et $([\text{H}_2\text{O}]_d - [\text{H}_2\text{O}]_g)/ep$. L'épaisseur de la membrane, ep , a été mesurée à la fin de chaque expérience et est supposée constante pour toute sa durée. Conformément à la loi de Fick, les flux d'acide formique, J_{HCOOH} , et d'eau, $J_{\text{H}_2\text{O}}$, à travers la membrane sont proportionnels à leurs gradients de concentration et coefficients de diffusion respectifs, D_{HCOOH} et $D_{\text{H}_2\text{O}}$. Sur un intervalle de temps Δt suffisamment court, les gradients de concentration peuvent être considérés comme constants. Les nombres de moles traversant la membrane de section S pendant cet intervalle de temps sont alors $J_{\text{HCOOH}} S \Delta t$ pour l'acide formique du compartiment gauche vers le droit et $J_{\text{H}_2\text{O}} S \Delta t$ pour l'eau dans le sens opposé. Les nombres de moles totaux d'acide formique et d'eau dans chacun des compartiments sont ainsi connus à $t + \Delta t$ et les densités des solutions correspondant aux nouveaux rapports $n_{\text{HCOOH}}/n_{\text{H}_2\text{O}}$ à $t + \Delta t$ peuvent être déterminées. Enfin, les nouveaux volumes V_g et V_d peuvent être obtenus, puis les concentrations des

solutions à $t + \Delta t$. Tous les paramètres du système sont alors connus à $t + \Delta t$ et le processus peut être répété.

À partir d'un état initial donné, les deux seuls paramètres ajustables pour le processus itératif sont les deux coefficients de diffusion D_{HCOOH} et $D_{\text{H}_2\text{O}}$. Leur valeur détermine l'évolution des volumes et concentrations en acide formique dans les deux réservoirs en fonction du temps. D_{HCOOH} et $D_{\text{H}_2\text{O}}$ ont été ajustés pour décrire au mieux les données expérimentales en divisant la durée totale de chaque mesure en 10 000 intervalles de temps Δt équivalents. Une fois les coefficients de diffusion ajustés, il a été vérifié qu'une diminution du pas de temps d'un facteur dix ne modifie pas les courbes calculées de plus de 0,01 %.

Deux exemples de séries de données obtenues lors de mesures de perméabilité sont présentés sur les figures 50 et 51. La membrane employée pour ces mesures est le Nafion N117 sous forme H^+ . Les concentrations initiales des solutions d'acide formique sont de 5 M dans le cas de la figure 50 et 17,5 M pour la figure 51. Les valeurs des coefficients de diffusion de l'acide formique et de l'eau ont été ajustées dans chacun de ces deux cas pour décrire au mieux les données expérimentales par la méthode itérative. Les volumes des solutions et concentrations en acide formique dans le réservoir contenant initialement de l'eau ainsi obtenus sont tracés en traits pleins sur les figures 50 et 51. Les aires grisées sont délimitées par les courbes obtenues par l'ajustement aux valeurs extrêmes des incertitudes de mesure en chaque point, ce qui permet d'estimer l'erreur sur les coefficients de diffusion. Pour chacune de ces deux figures, un jeu de deux coefficients D_{HCOOH} et $D_{\text{H}_2\text{O}}$ est suffisant pour décrire convenablement à la fois les variations de volumes et de concentrations observées au cours du temps. D_{HCOOH} et $D_{\text{H}_2\text{O}}$ étant indépendants du temps dans le calcul itératif, les propriétés de transport des membranes peuvent être considérées comme constantes pour toute la durée d'une mesure, malgré l'évolution du profil de concentration en acide formique dans les membranes au cours du temps.

Sur la figure 50B, la vitesse d'accroissement de la concentration en acide formique, $d[\text{HCOOH}]_d/dt$, diminue au cours du temps. Ce type de comportement est attendu simplement en considérant que le gradient de concentration en acide formique, auquel J_{HCOOH} est proportionnel, diminue au fur et à mesure que l'acide diffuse. À l'inverse, sur la figure 51B, $d[\text{HCOOH}]_d/dt$ augmente tout au long de la mesure pour $[\text{HCOOH}]_{\text{ini}} = 17,5$ M. Ce comportement est plus inattendu et devrait éventuellement s'inverser puisque le système tend vers un

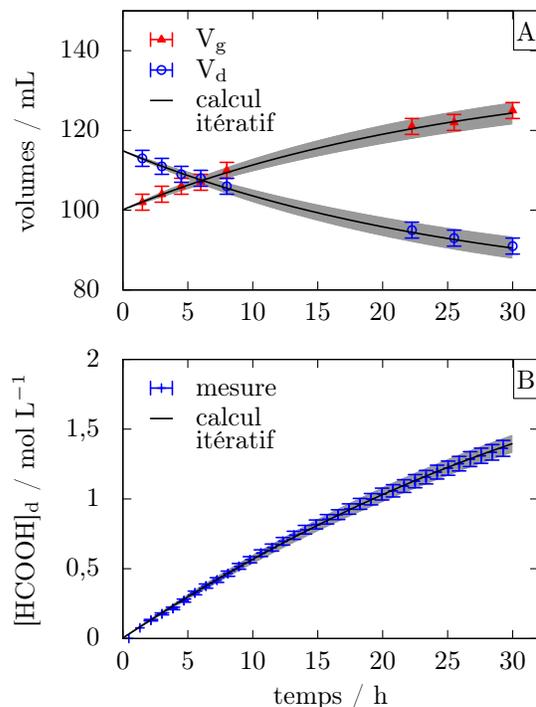


Figure 50 – volume des solutions (A) et concentration en acide formique dans le réservoir contenant initialement de l'eau (B) obtenus au cours du temps avec une membrane N117 et $[HCOOH]_{ini} = 5$ M. Les traits pleins sont les courbes données par le calcul itératif avec $D_{HCOOH} = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $D_{H_2O} = 12 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. L'aire grisée est décrite par des variations de D_{HCOOH} et D_{H_2O} jusqu'à ± 13 % et ± 21 %, respectivement.

état stationnaire auquel la concentration en acide formique est la même dans les deux réservoirs.

Le calcul itératif avec les conditions décrivant au mieux la mesure de perméabilité du Nafion N117 avec $[HCOOH]_{ini} = 17,5$ M a été extrapolé jusqu'à un temps de 55 h. Les données ainsi générées sont reportées sur la figure 52. En plus des volumes des solutions sur la figure 52B et de leurs concentrations sur la figure 52C, les flux d'acide formique et d'eau à travers la membrane sont tracés en fonction du temps sur la figure 52A. Du fait de la linéarité de la relation (3), le rapport des gradients de concentrations en eau et en acide formique

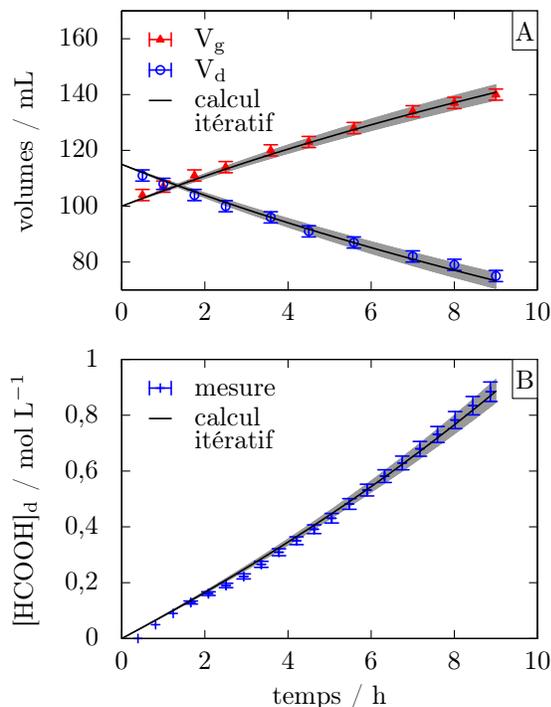


Figure 51 – volume des solutions (A) et concentration en acide formique dans le réservoir contenant initialement de l'eau (B) obtenus au cours du temps avec une membrane N117 et $[HCOOH]_{\text{ini}} = 17,5 \text{ M}$. Les traits pleins sont les courbes données par le calcul itératif avec $D_{HCOOH} = 0,68 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $D_{H_2O} = 13 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. L'aire grisée est décrite par des variations de D_{HCOOH} et D_{H_2O} jusqu'à $\pm 8 \%$ et $\pm 14 \%$, respectivement.

est invariant. Le rapport entre le flux d'acide formique et le flux d'eau à travers la membrane est donc indépendant du temps et vaut $k \times D_{H_2O} / D_{HCOOH}$. Comme D_{HCOOH} est près de 20 fois plus faible que D_{H_2O} , le flux d'eau est près de 40 fois plus important que le flux d'acide formique. Cet important flux d'eau implique de rapides variations de volume des solutions au début de la mesure. Ainsi sur la figure 52B V_d a diminué de 40 % au bout de 10 h. Dans le réservoir initialement rempli d'eau, les deux flux tendent à augmenter la concentration en acide formique : J_{HCOOH} augmente la quantité d'acide dans le réservoir tandis que J_{H_2O} concentre cette quantité d'acide dans un volume de plus en plus faible. Au cours des premières heures, la vitesse à laquelle V_d diminue fait plus

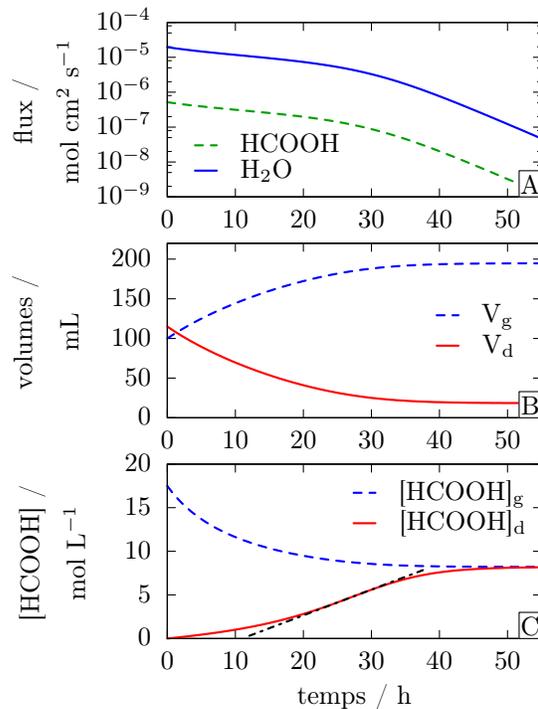


Figure 52 – flux, en (A), volume des solutions, en (B), et concentrations en acide formique, en (C), obtenus par extrapolation du calcul itératif avec les paramètres correspondant à la figure 51 pour des temps de diffusion allant jusqu’à 55 h.

que compenser la diminution du flux d’acide formique à travers la membrane de sorte que $d[\text{HCOOH}]_d/dt$ augmente. Au bout de 27 h, la tendance s’infléchit. La tangente au point d’inflexion est tracée en trait mixte sur la figure 52C. À ce moment, il reste moins de 30 mL de solution dans le réservoir droit et le gauche en contient près de 200, ce qui n’est pas un état atteignable avec la cellule utilisée pour ce travail.

5.2 Perméabilité du Nafion N117 à l'acide formique et à l'eau

Pour les mesures de perméabilité comme pour les mesures de conductivité, le Nafion sert de référence au cours de ce travail. La perméabilité du Nafion N117 à l'acide formique et à l'eau a été mesurée avec quatre concentrations en acide formique différentes : 1, 5, 10 et 17,5 mol L⁻¹. Comme la conductivité de l'acide formique présente un extrémum aux alentours de [HCOOH] = 7 mol L⁻¹, les quatre concentrations employées correspondent à deux niveaux de conductivité : 5 mS cm⁻¹ pour les solutions à 1 et 17,5 M et 10 mS cm⁻¹ pour 5 et 10 M. Deux types de traitement de membrane ont également été employés, l'un conduisant à du Nafion sous la forme H⁺ et l'autre sous la forme Ba²⁺. À ces deux traitements correspondent deux niveaux de conductivité ionique et de teneur en eau dans les membranes.

Les coefficients de diffusion de l'acide formique et l'eau au travers des membranes de Nafion N117 sont reportés sur les figures 53A et 53B, respectivement, en fonction de la concentration initiale [HCOOH]_{ini}. Lorsque la concentration de la solution d'acide formique est augmentée, le coefficient de diffusion de l'acide formique au travers de la membrane sous forme H⁺ décroît linéairement, passant de 2,4 ± 0,4 à 0,69 ± 0,08 10⁻⁶ cm² s⁻¹ sur la gamme de concentrations employée.

Dans la littérature, la plupart des études se sont intéressées à des concentrations en acide formique plus faibles ce qui limite les possibilités de comparaison. Il a par exemple été observé que D_{HCOOH} augmente de 5 10⁻⁸ cm²s⁻¹ à [HCOOH]_{ini} = 0,1 M jusqu'à 7,5 10⁻⁷ cm² s⁻¹ pour [HCOOH]_{ini} = 0,72 M [128]. Pour cette dernière concentration, l'ordre de grandeur de D_{HCOOH} est en accord avec celui des coefficients de diffusion reportés sur la figure 53A. Conjointement, les données de la littérature pour 0,1 M ≤ [HCOOH] ≤ 0,72 M et de la figure 53A suggèrent qu'il existe un maximum du coefficient de l'acide formique pour une concentration de l'ordre de 1 M. Malheureusement, nous n'avons pas effectué de mesure à des concentrations inférieures à 1 M pour vérifier l'existence de ce maximum.

Le produit de D_{HCOOH} par le gradient de concentration initial, [HCOOH]_{ini}/ep, donne le flux initial d'acide formique à travers la membrane.

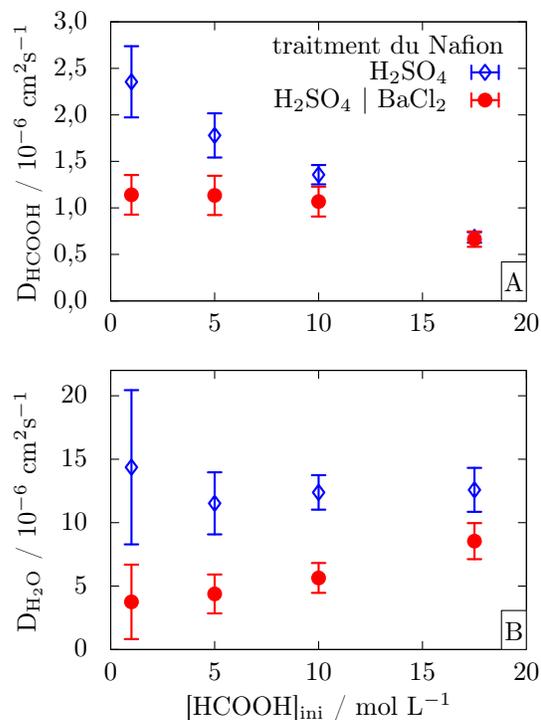


Figure 53 – coefficients de diffusion de l'acide formique, en (A), et de l'eau, en (B), à travers le Nafion N117 sous forme H^+ et Ba^{2+} en fonction de la concentration initiale de la solution d'acide formique diffusant.

Pour les coefficients de diffusion de la figure 53A pour les membranes en forme H^+ , ces flux initiaux sont de 10, 40, 56 et 52 10^{-8} mol cm^{-2} s^{-1} pour les concentrations initiales de 1, 5, 10 et 17,5 M, respectivement. L'observation du flux maximum pour $[HCOOH]_{ini} = 10$ M s'avère elle aussi en accord avec les flux reportés dans la littérature [129]. Les valeurs obtenues ici sont toutefois de trois à cinq fois plus élevées que celles reportées précédemment [129], ce qui pourrait être dû à l'agitation constante des solutions dans le cas présent.

Dans les membranes sous forme Ba^{2+} , D_{HCOOH} a une valeur constante de $1,1 \pm 0,2$ 10^{-6} cm^2 s^{-1} pour des concentrations $[HCOOH]_{ini}$ inférieures à 10 M. Avec $[HCOOH]_{ini} = 17,5$ M, le coefficient de diffusion plus faible, de $0,66 \pm 0,08$ 10^{-6} cm^2 s^{-1} est équivalent à celui mesuré avec une membrane sous forme H^+ .

Les coefficients de diffusion de l'eau, sur la figure 53B, sont de 3 à 18 fois supérieurs à ceux de l'acide formique. Pour le Nafion ayant H^+ comme contre-ion, D_{H_2O} s'avère indépendant de la concentration en acide formique et d'une moyenne de $12 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est trois fois plus élevée que celle qui a été déterminée par une étude de diffusion de radiotraceurs [39]. Dans le cas des membranes sous forme Ba^{2+} , D_{H_2O} augmente légèrement avec $[HCOOH]_{ini}$. Pour $[HCOOH]_{ini} = 1M$, il est similaire au coefficient de diffusion de l'eau reporté pour une membrane N117 conditionnée dans une solution de sel de baryum, soit $2,15 \pm 0,05 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [39]. De même que D_{HCOOH} , D_{H_2O} mesuré avec les membranes sous forme Ba^{2+} tend vers la valeur obtenue avec les membranes sous forme H^+ pour les fortes concentrations.

La membrane de Nafion étant constituée d'un squelette hydrophobe et de domaines hydratés, il peut être attendu qu'une plus grande quantité de solution aqueuse dans la membrane permette une diffusion plus rapide des constituants de cette solution. La fraction volumique de liquide dans les membranes, X_V , a donc été mesurée pour le Nafion immergé dans les solutions d'acide formique à 1, 5, 10 ou 17,5 mol L^{-1} . Ces fractions volumiques de liquide sont tracées sur la figure 54 en fonction de la concentration en acide formique pour les membranes sous forme H^+ et Ba^{2+} . Dans les membranes sous forme H^+ , X_V est indépendante de la concentration en acide formique et représente 47,5 % du volume total de la membrane. À l'inverse, la quantité de liquide dans le Nafion sous forme Ba^{2+} augmente avec la concentration en acide formique. Pour ce type de membrane, une approximation linéaire suffit à décrire les variations de X_V en fonction de $[HCOOH]$. En conséquence de cette variation de volume, les membranes sous forme Ba^{2+} employées pour les mesures de perméabilité avec $[HCOOH]_{ini} = 10 M$ et $[HCOOH]_{ini} = 17,5 M$ sont légèrement déformées à la fin des mesures. L'impact de cette variation de géométrie sur la diffusion a toutefois été négligé.

Lorsque la concentration en acide formique est augmentée, la valeur de X_V pour les membranes sous forme Ba^{2+} tend vers celle dans les membranes sous forme H^+ . Un tel comportement laisse croire qu'un échange d'ions baryum et de protons se produit dans les solutions d'acide formique. Cet échange d'ions a pu être vérifié par analyse EDX des membranes sous forme Ba^{2+} . Dans ces membranes, le soufre provient uniquement des groupements acides sulfoniques du Nafion. Le rapport atomique du baryum et du soufre est donc représentatif

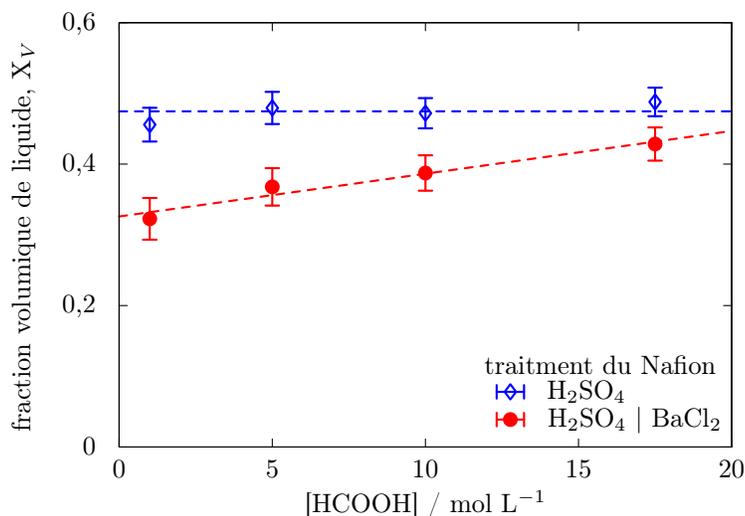


Figure 54 – fraction volumique de liquide dans les membranes N117 sous forme H^+ et Ba^{2+} en fonction de la concentration de la solution d'acide formique dans laquelle elles sont immergées.

de la quantité de groupements acides sulfoniques liés au baryum dans le Nafion : si tous les $-SO_3^-$ sont liés à un ion Ba^{2+} il est de 0,5. Effectivement, ce rapport est de $0,48 \pm 0,02$ pour la membrane après traitement dans $BaCl_2$. Il diminue de 25 % après 48 h d'immersion dans l'acide formique à $17,5 \text{ mol L}^{-1}$ et devient de $0,36 \pm 0,01$, ce qui indique qu'un quart des ions baryum ont été échangés par des protons dans la membrane.

La quantité de matière transférée d'un compartiment à l'autre est proportionnelle à la surface d'échange entre les deux compartiments. Pour la détermination des coefficients de diffusion de la figure 53, la surface totale S de membrane en contact avec l'une des solutions a été employée. Puisque la quantité de liquide dans la membrane est dépendante de la nature de son contre-ion et, dans le cas du baryum, de la concentration en acide formique, les variations observées sur la figure 53 peuvent être en partie la conséquence de différences dans la proportion des domaines hydrophiles à la surface de la membrane, modifiant la taille des canaux au travers desquels l'acide formique et l'eau diffusent effectivement.

La fraction de surface qu'occupent les domaines hydrophiles, X_S , n'est pas

une quantité mesurable simplement mais l'intégrale du produit $S \times X_S$ sur l'épaisseur de la membrane est équivalente au volume de la partie hydrophile de la membrane et donc au total de liquide dans la membrane. Ce volume étant également le produit de X_V par le volume total de la membrane, il en découle que X_S est équivalent à X_V . La fraction volumique de liquide dans les membranes peut donc directement être utilisée pour normaliser les coefficients de diffusion de la figure 53 afin de les comparer indépendamment de la surface effective au travers de laquelle les espèces diffusent.

La valeur de X_V qu'il convient d'utiliser pour normaliser les coefficients de diffusion doit cependant prendre en compte le fait que la concentration d'acide formique n'est pas identique des deux cotés de la membrane. Dans le cas des membranes sous la forme H^+ , la valeur de X_V ne varie pas avec la concentration d'acide formique. Dans ce cas, la valeur moyenne de 47,5 % peut être utilisée directement. Pour les membranes sous forme Ba^{2+} , la valeur de X_V varie linéairement avec la concentration d'acide formique. Dans ce cas, la valeur utilisée correspond à X_V pour une membrane plongée dans une solution de concentration $[HCOOH]_{ini}/2$. Cette approximation peut être justifiée par le fait que la concentration moyenne dans la membrane reste de l'ordre de $[HCOOH]_{ini}/2$ lorsque le gradient de concentration diminue au cours de la mesure. L'utilisation d'une valeur moyenne est également cohérente avec le fait que les propriétés de la membrane peuvent être considérées comme indépendantes du temps, comme il a été vu précédemment.

Les coefficients de diffusion normalisés par X_S sont tracés sur les figures 55A et 55B pour l'acide formique et l'eau, respectivement. Ces coefficients de diffusion sont représentés en fonction de la concentration moyenne en acide formique dans la membrane, $[HCOOH]_{ini}/2$. Après prise en compte de la fraction de la surface qui est occupée par des canaux ioniques, il ne subsiste plus de différence notable entre les valeurs de coefficients de diffusion dans les membranes sous forme H^+ et Ba^{2+} . Dans le cas des coefficients de diffusion de l'acide formique, les deux séries de données apparaissent comme superposables compte tenu des incertitudes de mesure et décroissent avec l'augmentation de $[HCOOH]$. Une décroissance similaire a été reportée pour le coefficient d'autodiffusion de l'acide formique, qui passe de 15,00 à 13,73 $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ entre $[HCOOH] = 0,15$ et $[HCOOH] = 2,16 \text{ mol L}^{-1}$ [130]. Bien que l'absence de données pour de plus fortes concentrations en acide formique empêche une comparaison directe, il

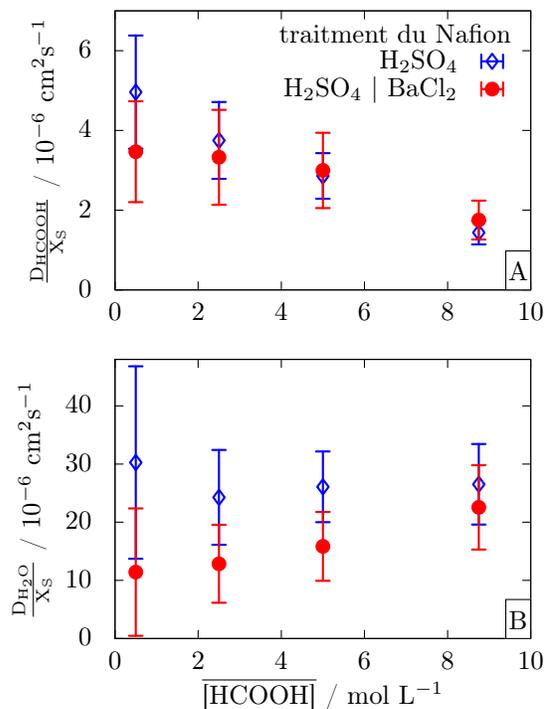


Figure 55 – coefficients de diffusion de l’acide formique (A) et de l’eau (B) normalisés par la fraction surfacique des canaux hydrophiles du Nafion N117, en fonction de la concentration moyenne en acide formique dans les membranes sous forme H^+ et Ba^{2+} .

peut être supposé que cette tendance serait conservée du fait de la faculté de l’acide formique à former des oligomères [131–135]. Les variations du coefficient de diffusion observées sur la figure 55A seraient ainsi le reflet des propriétés de la solution elle-même.

Après normalisation par X_S , le coefficient de diffusion de l’eau à travers le Nafion sous forme H^+ reste indépendant de la concentration en acide formique, sur la figure 55B, puisque toutes les membranes sous cette forme contiennent la même quantité de liquide. Sa valeur moyenne de $26 \pm 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ est similaire au coefficient d’autodiffusion de l’eau à température ambiante, qui est de 20 à $23 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ entre 20 et 25 °C [136]. Cette similitude s’avère en accord avec le fait que le coefficient de diffusion de l’eau dans le Nafion tend vers la valeur

du coefficient d'autodiffusion de l'eau, lorsqu'il est mesuré par des techniques locales et par conséquent indépendantes de la fraction volumique de la solution dans la membrane [37]. Il est toutefois notable que le coefficient de diffusion de la figure 55B est semblable au coefficient d'autodiffusion de l'eau alors que la normalisation a pris uniquement en compte la surface effective à travers laquelle les espèces peuvent diffuser mais pas la longueur qu'elles doivent effectivement parcourir au travers de la membrane. Cela implique que cette longueur est de l'ordre de l'épaisseur de la membrane lorsqu'elle est totalement hydratée.

Sur la figure 55B, le coefficient de diffusion de l'eau est systématiquement plus faible lorsque le cation dans la membrane est Ba^{2+} que lorsqu'il s'agit de H^+ . Dans les membranes sous forme Ba^{2+} , le coefficient de diffusion de l'eau normalisé augmente avec la concentration en acide formique et, pour une concentration moyenne de $8,5 \text{ mol L}^{-1}$, la valeur est similaire à celle dans les membranes sous forme H^+ . Comme il a été observé précédemment, l'échange d'ions baryum et de protons a lieu dans la membrane lorsqu'elle est plongée dans l'acide formique, ce qui justifie que les deux séries de données tendent vers la même valeur. Néanmoins, l'écart entre les deux séries après normalisation par X_S montre que la nature du contre-ion dans la membrane n'influence pas sa perméabilité à l'eau uniquement par un effet géométrique comme cela peut être le cas pour sa perméabilité à l'acide formique. De précédents travaux ont également montré que le coefficient de diffusion de l'eau dans les membranes perfluorées pouvait être dépendant de la nature du contre-ion. Ainsi, l'emploi de différents cations monovalents a mis en évidence l'influence de la nature du cation sur la fraction volumique de polymère dans le Nafion complètement hydraté [38]. Le coefficient de diffusion de l'eau dans le Nafion est alors très bien corrélé avec la fraction volumique de polymère dans les membranes sous forme Li^+ , Ag^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+ . Cependant, dans les membranes sous forme H^+ , la diffusion de l'eau s'avère supérieure à ce que donnerait la tendance formée avec les autres cations à la fraction volumique de polymère correspondante [38]. Dans un autre type de membrane perfluorée, le Flemion, le coefficient d'autodiffusion de l'eau est également de 10 à 40 % plus élevé lorsque le contre-ion est H^+ que lorsqu'il s'agit de Li^+ ou Na^+ . Il est donc vraisemblable qu'une influence similaire de la nature du contre-ion soit observée sur la figure 55B.

Il est toutefois possible que la solvatation de l'acide formique soit elle-aussi affectée par la nature du contre-ion. En effet, l'acide formique solvaté entraîne

de l'eau dans le sens opposé au flux d'eau régi par le gradient de concentration. Du fait de la linéarité de la relation (3), il n'est pas possible de discriminer le flux d'eau entraîné par l'acide formique de celui opposé au gradient de concentration en eau. Par conséquent, si l'acide formique était solvaté par un plus grand nombre de molécules d'eau dans les membranes sous la forme Ba^{2+} que dans les membranes sous la forme H^+ , le coefficient de diffusion de l'eau résultant de la description des données expérimentales par le calcul itératif serait plus faible. Cette hypothèse, bien que moins vraisemblable par comparaison avec les données de la littérature, ne peut pas être exclue à partir des seules mesures effectuées au cours de ce travail.

5.3 Perméabilité des membranes composites

La perméabilité de membranes composites PTFE-PP- $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et PTFE-PP- TiO_2 à l'acide formique et à l'eau a été mesurée de manière similaire à celle du Nafion. Les échantillons employés ont été préparés de sorte qu'ils puissent être également utilisés dans la cellule de conductivité dans H_2SO_4 . La surface des membranes composites est donc limitée à un disque de 10 mm de diamètre, le reste de la surface étant occupé par la feuille de polypropylène servant de support. Du fait de cette faible surface de contact entre la membrane composite et les solutions, la diffusion entre les deux compartiments s'effectue plus lentement à travers ces échantillons qu'à travers les membranes de Nafion. Les mesures ont donc été uniquement effectuées avec une concentration $[\text{HCOOH}]_{\text{ini}}$ de 17,5 M afin que leur durée puisse rester de l'ordre de 5 jours. Les variations de volume sont également nettement plus faibles avec ce type d'échantillons (moins de 5 mL), ce qui ne nécessite plus l'emploi de volumes différents à l'état initial. Chacun des réservoirs contient donc 100 mL de solution à $t = 0$.

Les coefficients de diffusion de l'acide formique et de l'eau à travers les membranes composites sont reportés sur la figure 56 en fonction de leur teneur en oxyde. Comme dans le cas des mesures de conductivité dans H_2SO_4 , la surface et l'épaisseur des membranes ne sont pas connues très précisément à cause de la grille d'acier inoxydable, ce qui induit une incertitude importante sur les mesures.

Sur la figure 56A, le coefficient de diffusion de l'acide formique dans les mem-

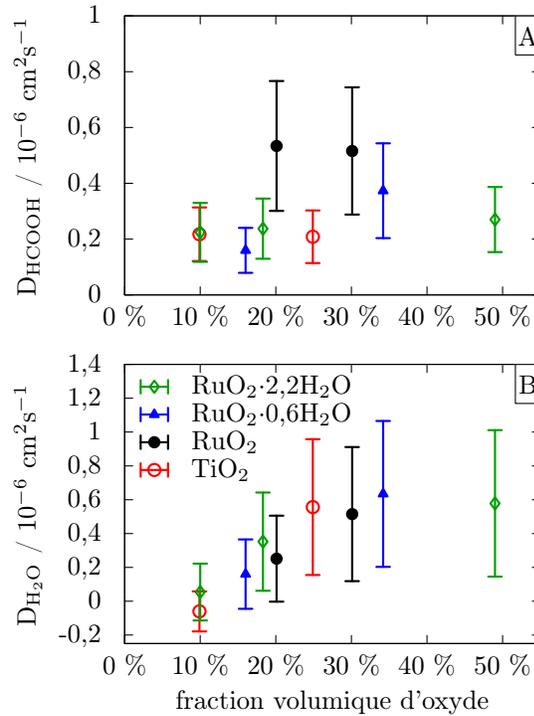


Figure 56 – coefficients de diffusion de l'acide formique (A) et de l'eau (B) dans les membranes composites en fonction de leur fraction volumique de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ou TiO_2 , obtenus par des mesures de perméabilité à l'acide formique 17,5 M à température ambiante.

branes composites est inférieur à $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est comparable au coefficient de diffusion de l'acide formique à travers le Nafion, qui est de $0,68 \pm 0,06 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour $[\text{HCOOH}]_{\text{ini}} = 17,5 \text{ M}$ (voir figure 53A). Par ailleurs, D_{HCOOH} ne présente pas de tendance monotone en fonction de la seule fraction volumique d'oxyde dans les membranes composites. En effet, pour des concentrations allant de 10 à 50 V_f%, D_{HCOOH} est maximal pour des membranes contenant 20 et 30 V_f% d'oxyde. Il apparaît sur la figure 56A que ces deux membranes composites sont celles préparées avec RuO_2 anhydre. Il semble donc, d'après ces résultats, que la nature de l'oxyde lui-même a une influence sur la perméabilité des membranes composites à l'acide formique. Ainsi, parmi les différentes membranes testées, celles chargées de RuO_2 totalement déshydraté y sont les plus perméables.

Sur la figure 56B, les coefficients de diffusion de l'eau sont du même ordre de grandeur que ceux de l'acide formique. Ils sont donc d'un ordre de grandeur plus faible que les coefficients de diffusion de l'eau à travers les membranes de Nafion. Expérimentalement, cette plus faible diffusion de l'eau se manifeste par des variations de volumes réduites lors des mesures sur les membranes composites (inférieures à 5 mL pour des durées allant jusqu'à près de 5 j). En comparaison, pour une même valeur de $[\text{HCOOH}]_{\text{ini}}$ de 17,5 M, les volumes varient de 40 mL en 9 h avec une membrane N117 (voir figure 51). Cette importante différence ne peut pas être due uniquement à la géométrie puisque la surface des membranes composites n'est que 6,3 fois plus faible que celle des membranes de Nafion et est partiellement compensée par des épaisseurs de l'ordre de deux fois moindres. Il est vraisemblable que les plus faibles valeurs du coefficient de diffusion de l'eau au travers des membranes composites soient attribuables au caractère hydrophobe du PP et du PTFE qui en constituent la majeure partie du volume.

Parmi les valeurs de $D_{\text{H}_2\text{O}}$ de la figure 56B, la plus faible est négative. Cette valeur a été obtenue pour une mesure au cours de laquelle le volume de solution dans le réservoir contenant initialement de l'eau augmente au cours du temps, contrairement à ce qui a pu être observé dans les autres cas. Comme discuté à la section précédente, le coefficient de diffusion qui est déterminé pour l'eau est la somme de deux contributions indiscernables. La première est due au flux d'eau depuis le réservoir le moins concentré en acide formique vers le réservoir le plus concentré, sous l'effet de la différence de concentration en eau entre les deux réservoirs. La seconde est due à l'apport d'eau par l'intermédiaire de la solvataion de l'acide formique, de sens opposé à la première. Ainsi, bien que 0 soit inclus dans le domaine d'incertitude sur ce coefficient de diffusion, une valeur négative reste cohérente physiquement : cela correspond à un flux d'eau apporté par l'acide formique dans le côté le moins concentré supérieur au flux d'eau en sortant sous l'effet du gradient de concentration.

Malgré l'ampleur des barres d'erreur, le coefficient de diffusion de l'eau apparaît directement relié à la teneur en oxyde sur la figure 56B, qu'il s'agisse de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ou de TiO_2 . Contrairement à leur perméabilité à l'acide formique, leur perméabilité à l'eau varie de manière monotone en fonction de leur fraction volumique d'oxyde, indépendamment de sa nature. Il n'est donc pas observé d'influence de la nature de l'oxyde sur la perméabilité des membranes compo-

sites à l'eau, alors que les deux coefficients de diffusion des figures 56A et 56B sont calculés simultanément pour une même membrane.

La tendance formée par les coefficients de diffusion sur la figure 56B paraît similaire à celle des valeurs de conductivité obtenues dans la cellule à acide sulfurique, tracées sur la figure 48. Sur la figure 57, les propriétés des membranes composites pour la conduction de protons et la diffusion de l'eau sont comparées directement. Comme les deux types de mesures ont été effectuées avec les mêmes échantillons, les grandeurs mesurées ne sont pas rapportées à leur géométrie sur la figure 57, afin de s'affranchir des incertitudes sur les dimensions. L'abscisse est donc le coefficient de proportionnalité entre le nombre de moles d'eau traversant la membrane par unité de temps et la différence de concentration en eau entre les deux compartiments, ce qui a les dimensions d'un débit. L'ordonnée est simplement la conductance des échantillons dans H_2SO_4 0,5 M, en siemens. Une bonne corrélation entre ces deux grandeurs apparaît sur la figure 57 : à l'exception d'un point pour lequel la conductance est particulièrement basse, les domaines d'incertitude peuvent être interceptés par une même droite passant par l'origine, tracée avec une ligne pointillée. Cette corrélation permet de considérer les mesures de diffusion de l'eau dans les membranes composites et de leur conductivité ionique comme deux manières d'observer le même transport de masse dans la porosité résiduelle des échantillons. Elle confirme ainsi que la conduction des protons dans le volume de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est négligeable devant la conduction dans la porosité des membranes composites.

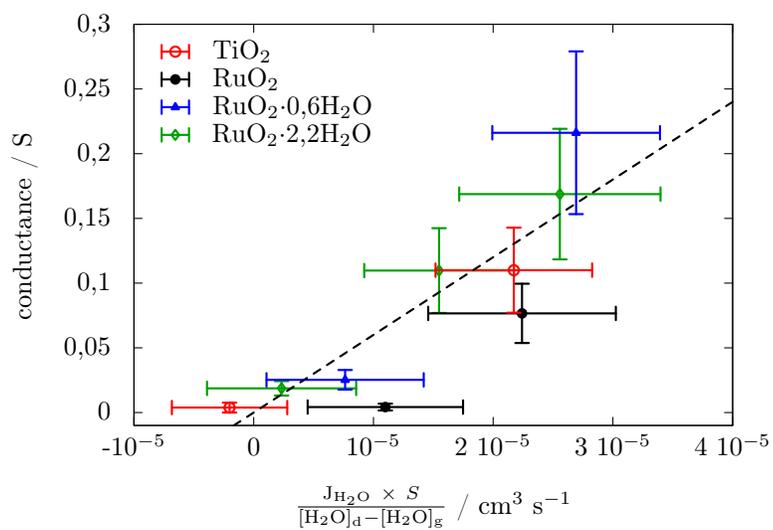


Figure 57 – conductance des membranes composites en fonction du coefficient de proportionnalité entre la quantité d'eau les traversant et la différence de concentration en eau entre leurs faces.

Chapitre 6

Dispositif alternatif utilisant $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pour la conduction de protons

Au vu des résultats obtenus jusqu'à présent, le dioxyde de ruthénium n'a pas la conductivité protonique qui était attendue d'après l'énergie d'activation pour le transfert de protons dans sa structure. Le gain qui peut être obtenu en l'utilisant comme renfort dans les membranes de Nafion [103] est vraisemblablement dû à la meilleure hydratation de la membrane composite, comme il a été reporté pour des membranes Nafion - TiO_2 ou Nafion - SiO_2 [66,67,137]. Pour cette application, il vaut donc mieux employer un matériau moins coûteux que $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Dans ce dernier chapitre, une technique alternative utilisant les propriétés du $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est proposée pour conduire un courant continu de protons entre deux compartiments.

6.1 Utilisation d'un supercondensateur "inversé"

Les mesures de conductivité en courant continu ont montré que la conduction de protons dans les membranes composites à l'état stationnaire a lieu majori-

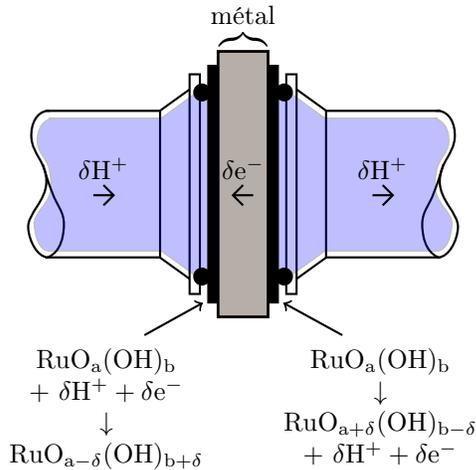


Figure 58 – schéma d'un échantillon $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} / \text{métal} / \text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ entre les connecteurs de la cellule pour la mesure de conductivité en courant continu.

tairement dans la porosité de leur structure. Cependant, en régime transitoire le courant dans la membrane est conduit à la fois par les électrons et par les protons. En assemblant des pièces de membrane composite de part et d'autre d'une plaque de métal, il est donc possible de faire passer un courant entre les électrodes de Pt de la cellule de conductivité de la figure 16. Avec une telle structure, la réaction (1) peut toujours se produire dans des sens opposés de part et d'autre de l'échantillon puisque le métal permet la conduction des électrons d'un côté à l'autre, comme le décrit la figure 58. Sur cette figure, seul le détail de l'échantillon et des connecteurs de la cellule est représenté. Il n'est cependant pas possible d'atteindre un état stationnaire avec ce montage : puisque le courant est porté par des protons de part et d'autre de l'échantillon, à l'état stationnaire ce courant devrait être porté uniquement par des protons dans l'échantillon, ce que ne permet pas la présence de la plaque de métal.

Un échantillon tel que celui de la figure 58 a été réalisé par assemblage de morceaux de membrane composite à 10 V_f % de $\text{RuO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ de part et d'autre d'une plaque de titane. L'assemblage est effectué lors de l'étape de densification de la membrane composite, comme pour le cas des échantillons supportés par la grille d'acier inoxydable. La réponse de cet échantillon à des créneaux de courant est tracée sur la figure 59. À partir d'un état d'équilibre où la tension entre les ECS est de l'ordre de 100 mV, un courant de 5 mA est appliqué jusqu'à ce

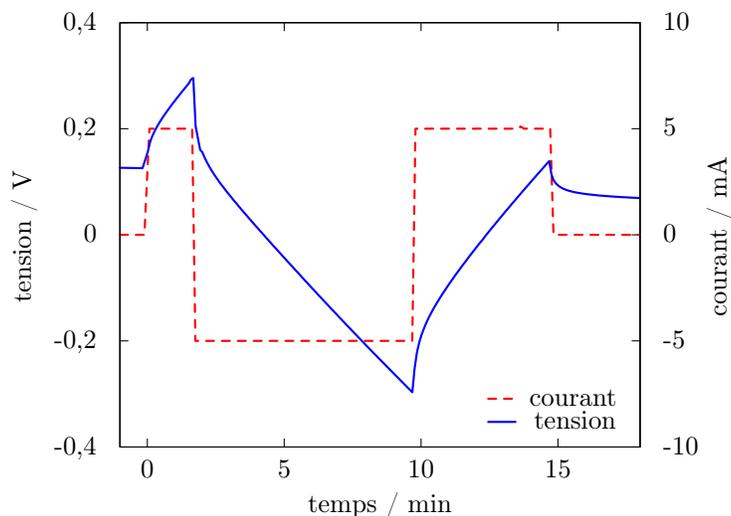


Figure 59 – réponse de l'échantillon $RuO_2 \cdot 0,6H_2O / Ti / RuO_2 \cdot 0,6H_2O$ à des créneaux galvanostatiques de ± 5 mA dans H_2SO_4 0,5 M à température ambiante.

que cette tension atteigne 300 mV. Le courant est alors inversé jusqu'à ce que la tension soit de -300 mV puis inversé de nouveau jusqu'à ce qu'elle revienne à sa valeur de départ. La réponse en tension de l'échantillon est caractéristique de celle d'un supercondensateur en cyclage galvanostatique, constituée d'une chute ohmique à chaque changement de régime et de profils de charge et décharge linéaires lorsque le courant continu circule. Cet échantillon est ainsi analogue à un supercondensateur mais fonctionne à l'inverse d'un supercondensateur conventionnel : le circuit extérieur le charge avec des protons par l'intermédiaire d'un électrolyte et des électrons sont transférés entre les deux électrodes à travers une plaque métallique, alors que dans la configuration usuelle le circuit extérieur transfère des électrons via des collecteurs de courant métalliques et des ions sont transférés par l'électrolyte entre les deux électrodes.

Avec ce montage simple, il est possible de faire passer un courant continu de protons pendant une durée limitée entre les deux compartiments de la cellule de conductivité, sans que les contenus de ces deux compartiments ne se mélangent. Le sens du courant doit toutefois être inversé lorsque la tension est jugée trop importante, afin de décharger l'élément supercapacitif placé entre les deux compartiments.

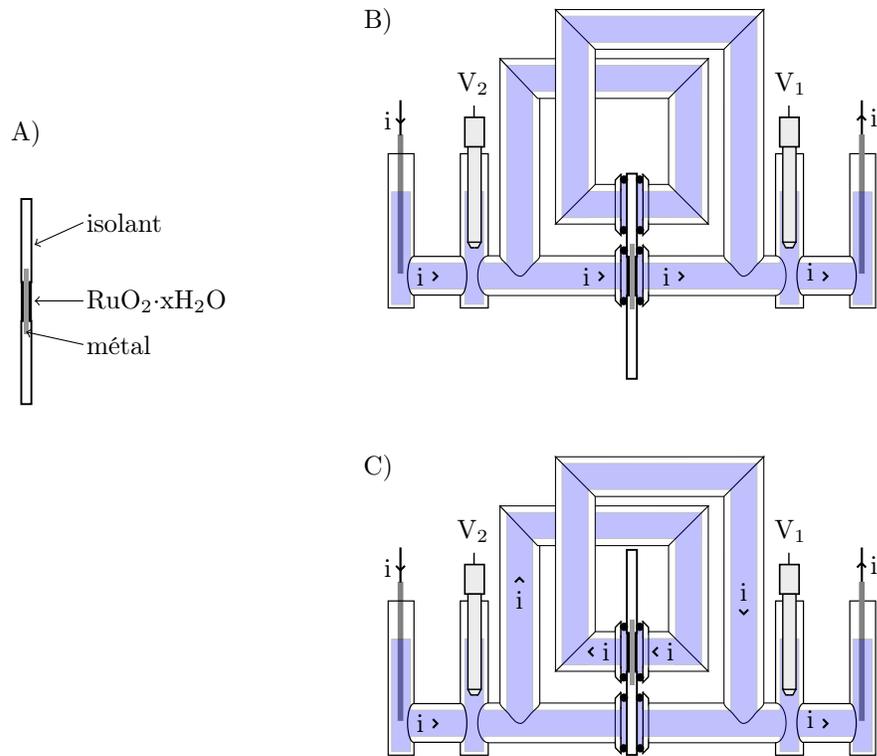


Figure 60 – schéma de principe d'une cellule à deux circuits entrecroisés : A) partie coulissante constituée d'un élément supercapacitif et deux zones isolantes ; B) configuration permettant le passage du courant dans le circuit inférieur ; C) configuration permettant le passage du courant dans le circuit supérieur.

6.2 Cellule à deux circuits entrecroisés

La nécessité d'inverser le sens du courant est une contrainte lourde, puisque pour un processus fonctionnant en continu il n'est en général pas souhaitable d'inverser les polarités. Pour s'affranchir de cette contrainte, l'alternative est d'inverser le sens de l'élément supercapacitif au lieu d'inverser le sens du courant. Ceci pourrait être effectué au moyen d'une cellule à deux circuits telle que celle schématisée sur la figure 60. Cette hypothétique cellule est similaire à celle employée pour les mesures de conductivité en milieu liquide, à la différence qu'un second circuit d'électrolyte est connecté sur l'échantillon en sens inverse du premier circuit. La place de l'échantillon y est occupée par une pièce coulissante

représentée sur la figure 60A, constituée d'un élément supercapacitif tel que celui de la figure 58 et deux parties isolantes de part et d'autre. Les zones isolantes bloquent le passage des protons dans l'un des deux circuits lorsque l'assemblage $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \mid \text{métal} \mid \text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est au niveau de l'autre.

Sur la figure 60B, la partie $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \mid \text{métal} \mid \text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ de l'élément coulissant est en face du circuit inférieur de la cellule. Le courant de protons passe donc dans ce circuit et la tension de cellule, $V = V_2 - V_1$, augmente. À l'inverse, sur la figure 60C l'élément supercapacitif de la pièce mobile est placé au niveau du circuit supérieur tandis que le circuit inférieur est obstrué. Au niveau de la partie mobile, le courant est inversé par rapport à la configuration de la figure 60B et la tension de cellule décroît. En effectuant des alternances entre l'état de la figure 60B et celui de la figure 60C, il deviendrait possible de transférer un courant continu de protons entre les deux compartiments sans qu'il ne soit nécessaire d'en inverser le sens. Le courant serait toutefois coupé lors de la transition entre les deux circuits, où le $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ n'est plus en contact avec l'électrolyte.

6.3 Cellule à élément rotatif

Pour ne pas avoir à couper le courant entre la charge et la décharge de l'élément supercapacitif, il suffit d'utiliser plusieurs circuits en parallèle et de ne pas tous les commuter simultanément. La figure 61 est un exemple de dispositif le permettant. Il est constitué de quatre circuits connectés en A, B, C et D sur un disque entraîné en rotation autour de son axe. Le disque comporte trois secteurs supercapacitifs similaires à celui de la figure 58, isolés électriquement l'un de l'autre. Les tensions V_1 , V_2 et V_3 aux bornes de ces trois secteurs sont définies comme la différence de potentiel entre la face avant et la face arrière du disque représenté sur la figure 61. Les courants i_A et i_C augmentent les tensions des secteurs présents en A et C, respectivement, tandis que les courants i_B et i_D diminuent les tensions des secteurs en B et D, respectivement. Avec cette géométrie, quel que soit l'angle θ entre le disque et le bâti auquel sont fixés les connecteurs (non représenté sur la figure 61), au moins deux circuits permettent simultanément le passage du courant électrique.

Le tableau 6 liste les sens des variations de tension des différents secteurs

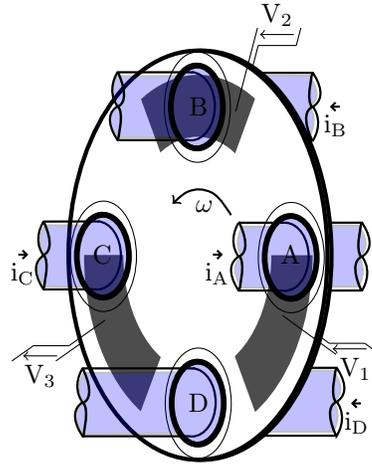


Figure 61 – schéma de principe d'une cellule constituée de quatre circuits parallèles connectés sur un disque tournant comportant trois secteurs supercapacitifs.

supercapacitifs en fonction de θ dans le cas où les contacts en A, B, C et D sont considérés comme ponctuels. θ est pris égal à 0 lorsque le secteur 1 arrive au niveau du contact en A, soit la position représentée sur la figure 61. Avec la simplification des contacts ponctuels, quelle que soit la valeur de θ , l'un des secteurs voit sa tension augmenter au cours du temps, un second voit sa tension diminuer tandis que le troisième secteur est non connecté au circuit et donc se trouve en mode d'autodécharge.

Sur le tableau 6, en tout temps deux circuits conduisent les protons en parallèle. La figure 62 représente ce circuit électrique avec les secteurs $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} | \text{métal} | \text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ considérés comme des condensateurs idéaux, C_g et C_d . Ils sont en série avec deux résistances R_g et R_d qui représentent la résistance de l'électrolyte liquide dans chacun des deux circuits. Au temps initial où le contact ponctuel se fait entre les deux secteurs et les deux circuits d'électrolyte liquide, la tension aux bornes des condensateurs n'est pas nécessairement nulle puisque les secteurs supercapacitifs peuvent avoir été chargés précédemment. Ces tensions initiales $V_{g,0}$ et $V_{d,0}$ des condensateurs C_g et C_d , respectivement, sont pour l'une la tension à $t = 0$ du secteur dont la tension va augmenter et pour l'autre l'opposé de la tension du secteur dont la tension va diminuer. Par exemple, pour $\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \frac{2\pi}{3}$, l'une des tensions $V_{g,0}$ et $V_{d,0}$ vaut $-V_1$ et l'autre $+V_2$, comme l'indique le tableau 6. Dans ce circuit à deux

θ	secteur 1		secteur 2		secteur 3	
	point de contact	sens de variation de V_1	point de contact	sens de variation de V_2	point de contact	sens de variation de V_3
$0 - \frac{\pi}{6}$	A	+	B	-	autodécharge	
$\frac{\pi}{6} - \frac{\pi}{3}$	A	+	autodécharge		D	-
$\frac{\pi}{3} - \frac{\pi}{2}$	autodécharge		C	+	D	-
$\frac{\pi}{2} - \frac{2\pi}{3}$	B	-	C	+	autodécharge	
$\frac{2\pi}{3} - \frac{5\pi}{6}$	B	-	autodécharge		A	+
$\frac{5\pi}{6} - \pi$	autodécharge		D	-	A	+
$\pi - \frac{7\pi}{6}$	C	+	D	-	autodécharge	
$\frac{7\pi}{6} - \frac{4\pi}{3}$	C	+	autodécharge		B	-
$\frac{4\pi}{3} - \frac{3\pi}{2}$	autodécharge		A	+	B	-
$\frac{3\pi}{2} - \frac{5\pi}{3}$	D	-	A	+	autodécharge	
$\frac{5\pi}{3} - \frac{11\pi}{6}$	D	-	autodécharge		C	+
$\frac{11\pi}{6} - 2\pi$	autodécharge		B	-	C	+

Tableau 6 – circuits auxquels sont reliés les trois secteurs supercapacitifs du disque et sens de variation de la tension à leurs bornes, en fonction de l'angle θ entre le disque et les connecteurs fixes.

branches parallèles, la tension de cellule au cours du temps est :

$$V_{\text{cell}}(t) = R_g I_g + \frac{1}{C_g} \int_0^t I_g dt + V_{g,0} \quad (4)$$

$$= R_d(I - I_g) + \frac{1}{C_d} \int_0^t (I - I_g) dt + V_{d,0} \quad (5)$$

En égalisant (4) et (5) pour un courant constant I dans la cellule, le courant dans la branche de gauche peut être obtenu :

$$I_g = I_{\text{tr}} e^{-t/\tau} + I \frac{\tau}{(R_g + R_d) C_d}$$

avec $\tau = \frac{(R_g + R_d) C_g C_d}{C_g + C_d}$ et $I_{\text{tr}} = \left(\frac{R_g}{R_g + R_d} - \frac{C_g}{C_g + C_d} \right) I + \frac{V_{d,0} - V_{g,0}}{R_g + R_d}$.

La tension de cellule peut alors être calculée d'après (4), puis les tensions aux bornes des condensateurs C_g et C_d valant $V_{\text{cell}} - R_g I_g$ et $V_{\text{cell}} - R_d(I - I_g)$, respectivement.

La réponse de cette cellule a été simulée avec les paramètres électriques lis-

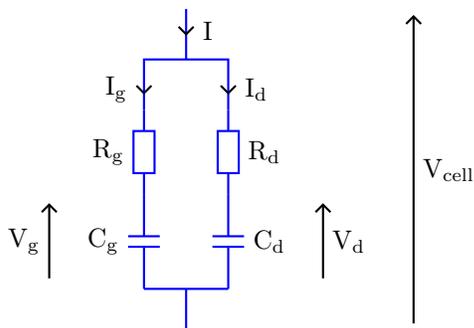


Figure 62 – schéma équivalent de la cellule de la figure 61 pour des contacts ponctuels en A,B, C et D.

tés dans le tableau 7. Chacun des trois secteurs du disque mobile est décrit par deux paramètres : une capacité et une résistance de fuite. La capacité correspond à C_g ou C_d sur la figure 62 et la résistance de fuite est utilisée pour simuler l'autodécharge du secteur lorsqu'il n'est pas connecté à l'un des circuits électrolytiques. Les quatre circuits connectés au disque en A, B, C et D sur la figure 61 sont représentés simplement par quatre résistances qui correspondent à R_g et R_d sur la figure 62, pour les deux circuits connectés à un secteur supercapacitif. Les paramètres dans le tableau 7 sont tous différents afin de vérifier la stabilité d'un système non idéal. La combinaison de ces paramètres qui forme le circuit équivalent de la figure 62, dépendante de l'angle θ entre le disque et les connecteurs, est donnée par le tableau 6. La vitesse de rotation $\omega = \frac{d\theta}{dt}$ a été fixée à 1 rad s^{-1} .

La réponse de la cellule à un échelon de courant de 100 mA en $t = 0$ est tracée sur la figure 63. L'angle θ est pris égal à zéro en $t = 0$ et les tensions initiales des trois secteurs supercapacitifs sont supposées nulles. En abscisse, le temps est

secteur	capacité	résistance	circuit	résistance
	/ mF	de fuite / Ω		série / Ω
1	576	10	A	1,2
2	612	3,25	B	0,88
3	600	5	C	1,06
			D	1

Tableau 7 – paramètres électriques utilisés pour l'estimation de la réponse de la cellule représentée sur la figure 61.

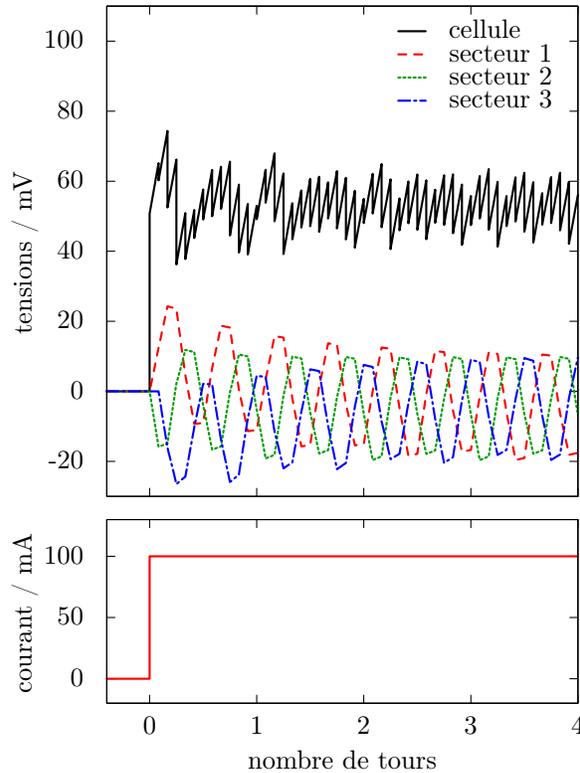


Figure 63 – réponse de la cellule rotative à un échelon de 100 mA avec les paramètres listés dans le tableau 7 et une vitesse de rotation de 1 rad s^{-1} .

indiqué en nombre de tours à vitesse de rotation constante de 1 rad s^{-1} . Pendant le premier douzième de tour, le secteur 1 se charge dans le sens de $V_1 > 0$ et le secteur 2 se charge dans le sens de $V_2 < 0$ pendant que V_3 reste nul ; la tension de cellule croît linéairement. Pour le second douzième de tour, le secteur 2 se décharge dans sa résistance de fuite et le secteur 3 est chargé dans le sens de $V_3 < 0$. Puisque la charge du secteur 3 est nulle au début du second douzième de tour, l'impédance du circuit équivalent diminue brusquement à ce moment, ce qui se traduit par une chute de la tension de cellule. Chaque commutation entre deux circuits entraîne ensuite une chute similaire tous les douzièmes de tour. Après trois tours, le système est stable et la tension de cellule oscille en dents de scie autour d'une moyenne de 53 mV. Dans le cas d'un système réel, les contacts ne seraient pas ponctuels ce qui lisserait ce profil en dents de scie. La figure 63 montre donc que ce système permettrait de transmettre un courant

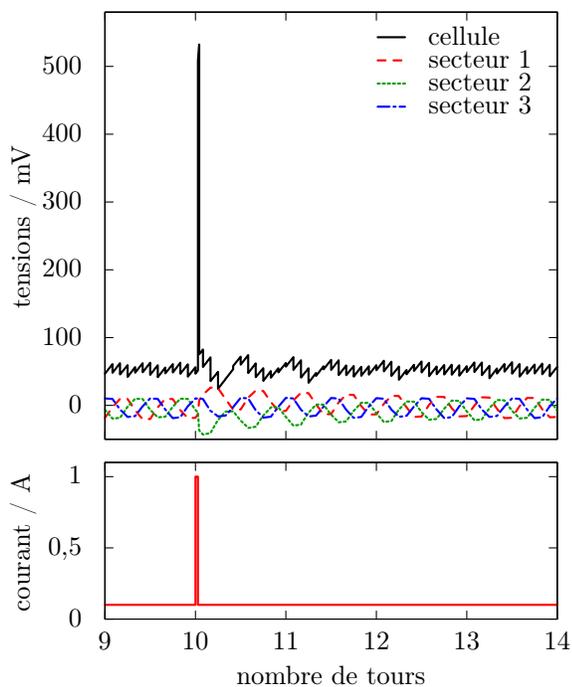


Figure 64 – réponse à un pic de courant superposé à un courant continu.

de protons en continu entre deux compartiments, moyennant des oscillations de la tension. Les capacités des différents secteurs et la vitesse de rotation peuvent être adaptées selon les variations maximales de tension admissibles.

Sur la figure 64, un pic de courant de 1 A est superposé au courant continu de 100 mA après 10 tours du disque, moment où le système est stabilisé. Ce pic a une durée correspondant à un 36° de tour. Lorsqu'il survient, la tension de cellule augmente et atteint jusqu'à 532 mV. Conjointement, les secteurs 1 et 2 à travers lesquels passe le courant voient leur charge augmenter brusquement, ce qui déséquilibre l'état stable qui était atteint avant l'apparition du pic. Les oscillations de la tension de cellule sont par conséquent plus importantes après le pic de courant mais la figure 64 montre que le système retourne à son état d'équilibre après trois nouveaux tours.

Le dispositif de la figure 61 permet donc le passage d'un courant continu de protons entre deux compartiments distincts et peut en tolérer des variations brusques. Entre les deux compartiments, le courant continu est découpé

en une série d'échelons qui chargent et déchargent alternativement les secteurs supercapacitifs. Par comparaison avec l'utilisation d'une membrane, cette cellule complexifie significativement le montage puisqu'elle nécessite de multiplier les connecteurs et les circuits, ainsi que d'entraîner le disque en rotation. Un point délicat est vraisemblablement la réalisation de contacts étanches au niveau des connecteurs tout en permettant le mouvement du disque. Ces contraintes nécessitent un état de surface soigné sur le disque, le contrôle de la pression entre les deux connecteurs et éventuellement l'usage de joints spécifiques plutôt que de simples joints toriques. En contrepartie, cette cellule permet de décorrélérer la conductivité ionique et la perméabilité. En effet la conductivité apparente est déterminée par la résistance des circuits d'électrolyte liquide, la résistance de la partie métallique, vraisemblablement négligeable, la capacité des éléments supercapacitifs et la vitesse de rotation du disque. La perméabilité, elle, est dépendante de la vitesse à laquelle le liquide contenu dans un compartiment imprègne la matière active et est relargué dans l'autre compartiment.

Conclusion

Afin d'évaluer l'intérêt de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en tant que renfort dans les membranes de Nafion pour une application dans les électrolytes des piles à combustible direct à acide formique, la présente étude a porté principalement sur la mesure de ses propriétés comme conducteur de protons. Pour cela, des membranes composites ont été préparées en associant $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ à une matrice isolante, dans le but que l'oxyde contribue majoritairement à leur conductivité protonique. La préparation de ces membranes à partir de poudres de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et polypropylène liées par du polytétrafluoroéthylène permet d'obtenir des échantillons dont les constituants sont distribués de manière homogène dans le volume. Leur densification sous presse à une température inférieure à la température de fusion du polypropylène permet ensuite de réduire leur porosité. L'ensemble de cette procédure ne nécessite pas de porter l'oxyde à des températures supérieures à 105 °C, ce qui en limite l'impact sur le taux d'hydratation de l'oxyde.

Du fait de l'absence de fusion de la matrice polymère dans le procédé de mise en forme, une porosité subsiste dans les membranes composites. Lorsqu'une de ces membranes est placée dans un électrolyte liquide, celui-ci en imbibe la porosité et crée des chemins pour la conduction des ions en parallèle à ceux qui existent dans le cœur du matériau étudié. La porosité résiduelle détermine donc la valeur minimale qui peut être mesurée pour la conductivité de la charge avec une cellule employant un électrolyte liquide. Elle les rend également perméables au combustible, l'acide formique, et à l'eau.

Au cours de ce travail, les conductivités protoniques de ces membranes et leurs perméabilités à l'acide formique et à l'eau ont été quantifiées. Dans H_2SO_4 0,5 M, la conductivité protonique des membranes composites s'étend de

$2,0 \pm 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, pour une membrane à 10 $V_f\%$ de RuO_2 déshydraté, à $5,3 \pm 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, pour une membrane contenant 34 $V_f\%$ de $\text{RuO}_2 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$. Les coefficients de diffusion de l'acide formique à travers ces membranes sont situés entre 0,8 et $8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, tandis que ceux de l'eau restent inférieurs à $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Dans les mêmes conditions, le Nafion N117 a une conductivité de l'ordre de $0,15 \text{ S cm}^{-1}$; le coefficient de diffusion de l'acide formique au travers de cette membrane N117 est de $6,8 \pm 0,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et celui de l'eau de $12 \pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. La réalisation de ces mesures a permis d'optimiser les techniques existantes et de développer de nouvelles méthodes pour l'analyse des résultats.

La diffusion de l'acide formique et de l'eau à travers la membrane au cours d'une mesure de perméabilité a pu être décrite simplement par la loi de Fick, en supposant un profil de concentration linéaire dans la membrane. En relevant à la fois les variations de concentration et de volume au cours de ce type de mesures, une méthode permettant de déduire conjointement le coefficient de diffusion de l'acide formique et celui de l'eau à travers la membrane a été mise au point.

Dans le Nafion N117, le coefficient de diffusion de l'acide formique diminue lorsque le différentiel de concentration augmente entre 1 et 17,5 M. La fraction volumique de liquide dans les membranes de Nafion est fonction de la nature de leur contre-ion. L'influence de ce paramètre a été étudiée par utilisation de membranes sous forme H^+ et Ba^{2+} . La moindre fraction volumique de liquide dans les membranes sous forme Ba^{2+} entraîne une plus faible proportion de liquide à leur surface et, par conséquent, une plus faible perméabilité aux liquides. Dans le cas de la diffusion de l'acide formique, cet effet géométrique est le seul impact qu'ait la nature du contre-ion dans la membrane. En particulier, bien que l'acide formique soit un électrolyte, ni la conductivité de la solution ni celle de la membrane n'ont d'influence significative sur la diffusion de l'acide formique pour la gamme de concentrations employée au cours de cette étude (1 à 17,5 M). Le coefficient de diffusion de l'eau à travers le Nafion est de trois à 20 fois plus important que celui de l'acide formique. Après normalisation par la fraction de liquide à la surface des membranes, sa valeur moyenne est équivalente au coefficient d'autodiffusion de l'eau. Contrairement à sa perméabilité à l'acide formique, la perméabilité du Nafion à l'eau est dépendante de la nature du contre-ion dans la membrane et s'avère plus élevée avec H^+ .

Pour un différentiel de concentration de 17,5 M, le coefficient de diffusion

de l'acide formique à travers les membranes composites est en moyenne de $3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, soit du même ordre de grandeur que pour le Nafion N117. La diffusion de l'acide formique apparaît dépendante de l'oxyde employé pour la préparation des membranes composites et est plus rapide avec RuO_2 déshydraté. À l'inverse le coefficient de diffusion de l'eau à travers ces membranes est uniquement dépendant de leur teneur en oxyde. Il est du même ordre de grandeur que celui de l'acide formique et donc de l'ordre de 10 fois moindre que le coefficient de diffusion de l'eau à travers le Nafion N117.

Les membranes composites contenant plus de 4 V_f% de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ étant des conducteurs électroniques, il est possible d'en mesurer les propriétés électrochimiques par des techniques à trois électrodes. En particulier, l'intérêt s'est porté sur leur impédance puisqu'elle est étroitement liée à la conductivité ionique de l'échantillon. L'impédance des membranes composites présente une variation graduelle de la phase en fonction de la fréquence. Dans le plan de Nyquist, il n'est pas possible de distinguer de zone à 45°, telle qu'il serait attendu d'après l'impédance d'une ligne de transmission homogène. De par ce fait, l'impédance des membranes composites s'apparente plutôt à celle d'une ligne de transmission le long de laquelle la résistance est répartie de manière inhomogène.

Comme une distribution homogène de la résistance le long d'une unique ligne de transmission n'est pas cohérente avec le fait que le matériau actif est réparti de manière homogène dans l'épaisseur des membranes composites, un modèle tridimensionnel a été développé. Ce modèle consiste à répartir des lignes de transmission parmi des éléments de conductivité négligeable, pour tenir compte de la présence de la matrice isolante dans la majeure partie du volume des membranes composites. Le calcul de son impédance est fait en deux étapes, la première consistant à déterminer l'admittance des constituants unitaires, correspondant soit au matériau actif, soit à la matrice polymère, et la seconde à assembler ces éléments entre eux. Ce modèle montre que lorsque la fraction volumique de matériau actif est diminuée, la transition entre les réponses résistive à haute fréquence et capacitive à basse fréquence est lissée, comme il est observé expérimentalement avec les membranes composites.

Le modèle de réseau tridimensionnel permet de réconcilier la distribution homogène du matériau actif dans le matériau composite avec la mesure de l'impédance correspondant à une distribution inhomogène des paramètres électriques d'une unique ligne de transmission. Ceci est vraisemblablement dû au fait que,

pour les faibles quantités de lignes de transmission dans le réseau, une partie des éléments capacitifs est connectée aux faces auxquelles est appliquée la tension par des chemins tortueux. La résistance de ces chemins peut alors être significativement supérieure à la résistance équivalente du réseau percolant entre les deux faces elles-mêmes. D'après cette observation, il apparaît probable que l'impédance du réseau tridimensionnel puisse être réduite à celle d'une ligne de transmission inhomogène. Les tentatives de redistribution de la capacité du réseau tridimensionnel sur un unique rail résistif à partir de sa répartition dans le réseau n'ont toutefois pas abouti.

Le modèle développé a permis de mettre en évidence certaines particularités. Tout d'abord, lorsque les paramètres électriques du réseau sont maintenus constants, les limites de l'impédance à haute et basse fréquence du réseau percolant de lignes de transmission ne sont pas affectées par la fraction volumique de matériau actif. D'après ce résultat, si les plus basses fréquences de travail permettent de définir l'asymptote verticale dans la représentation de Nyquist, il reste possible de déterminer la résistance ionique d'une électrode composite à partir de la résistance d'une seule ligne de transmission homogène, à condition que le matériau actif soit réparti de manière homogène dans le matériau composite. Ensuite, en adaptant la proportion de lignes de transmission dans le réseau percolant pour que son impédance décrive fidèlement la transition entre les limites à haute et basse fréquence, il est possible d'estimer le rapport χ entre la conductivité ionique du matériau actif et la conductivité ionique de la membrane composite. Cette méthode permet ainsi d'obtenir l'ordre de grandeur de la conductivité ionique d'un matériau actif dispersé dans une matrice isolante à partir d'une mesure d'impédance. Son application aux membranes composites PTFE-PP-RuO₂·xH₂O donne des conductivités comprises entre 0,25 et 1,6 mS cm⁻¹ pour RuO₂·xH₂O.

Afin de mesurer la conductivité ionique des membranes composites par une méthode plus précise, une technique utilisant une cellule à quatre fils a été employée. Dans cette cellule, un montage à électrodes bloquant la conduction électronique a été réalisé par intercalation de bandelettes de Nafion entre chacun des fils et l'échantillon. Il permet de mesurer la conductivité ionique d'un échantillon constitué d'une membrane de Nafion en parallèle avec un fil d'or, pour lequel seule la conductivité du Nafion est observée. Il est donc possible de cette manière de mesurer la conductivité ionique d'un conducteur mixte tel que

$\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Avec les membranes composites PTFE-PP- $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, la même conductivité est toutefois mesurée que les bandelettes de Nafion soient présentes ou non, pour une gamme de fréquences allant de 100 mHz à 100 kHz. Lorsque les électrodes bloquantes sont utilisées dans ces mesures, le courant électrique est porté par des protons dans le Nafion. Cependant, la réaction de stockage de charge pseudocapacitif par $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ met en jeu un nombre équivalent de protons et d'électrons. Cette réaction a lieu en des sens opposés de part et d'autre de l'échantillon. Ce processus implique un transfert d'électrons au sein de l'échantillon de sorte que sa conductivité électronique est observée malgré la présence du Nafion pour l'isoler électroniquement.

Par adaptation de sa géométrie et des conditions aux limites, il est possible de décrire ces mesures à quatre fils à l'aide du modèle de réseau percolant de lignes de transmission. De même que dans le cas des mesures d'impédance à trois électrodes, la présence de la matrice polymère affecte uniquement la transition entre la réponse à haute fréquence, où électrons et protons sont conduits en parallèle dans l'échantillon, et la réponse à basse fréquence, où seule la conduction des protons a lieu. En fonction des paramètres électriques de la membrane, il est possible de déterminer la fréquence au dessous de laquelle les mesures doivent être effectuées pour que sa conductivité ionique soit mesurée. Pour les membranes composites à 10 $V_f\%$ de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, cette fréquence peut être aussi faible que 10^{-7} Hz, ce qui rend la méthode à quatre fils inadaptée à la mesure de leurs conductivités ioniques.

La modification de la géométrie du modèle avec un réseau d'une taille de l'ordre de 1000 éléments présente une limitation qui est la nécessité de garder une proportion de lignes de transmission supérieure à 40 %, pour que la conduction puisse s'effectuer selon sa plus grande direction. À l'inverse, dans les directions perpendiculaires le seuil de percolation sera plus faible, ce qui crée un système anisotrope. Afin de contourner cette limitation, il pourrait être envisagé de rajouter une étape supplémentaire au calcul. Elle consisterait à déterminer pour chaque fréquence une matrice de 12×12 paramètres qui relient les courants entrants et sortants à chacune des six faces d'un réseau cubique aux potentiels appliqués à ces faces, sur les sous-réseaux électronique et ionique. Ces paramètres pourraient ensuite être utilisés pour construire un réseau plus grand de dimensions voulues, de la même manière que le réseau cubique est créé à partir des

résistances et lignes de transmission. Ainsi le calcul se ferait en trois étapes. La première serait la détermination des paramètres des éléments unitaires correspondant aux différents matériaux constituant la membrane composite, comme il a été fait au cours de ce travail. La seconde serait l'assemblage de ces éléments dans un réseau cubique et l'identification d'un réseau représentatif pour définir les paramètres du matériau composite indépendamment de la géométrie. À la dernière étape seulement, la géométrie serait prise en compte par duplication de ce réseau représentatif. Une telle approche serait sans-doute préférable pour traiter un problème à la géométrie plus complexe que celle d'une mesure d'impédance en configuration à trois électrodes. Toutefois, étant donné que seules les conductivités électroniques sont observées expérimentalement pour les membranes PTFE-PP-RuO₂·xH₂O et qu'une unique ligne de transmission suffit à l'expliquer qualitativement, il n'a pas été jugé pertinent d'amorcer cette démarche pour le cas présent.

Contrairement aux mesures à quatre fils, les mesures de conductivité en courant continu dans H₂SO₄ permettent d'accéder à la conductivité ionique des membranes composites PTFE-PP-RuO₂·xH₂O. De la même manière que dans la cellule de conductivité à quatre fils, la réaction de stockage de charge en des sens opposés de part et d'autre de l'échantillon est observée dans la cellule à électrolyte liquide. Ce stockage de charge se traduit par une réponse en tension quasi exponentielle lorsqu'un échelon de courant est appliqué. Tout comme la conductivité électronique est observée dans la cellule à quatre fils malgré l'utilisation d'électrodes bloquantes, dans la cellule à électrolyte liquide une partie du courant est transmise par des électrons pendant le régime transitoire. Ce transfert d'électrons a pu être mis en évidence expérimentalement par une mesure de tension auxiliaire aux faces des échantillons. Dans le matériau actif, cette réaction implique une redistribution des états d'oxydation du Ru dans la membrane, à nombres d'électrons et de protons constants. L'utilisation de courants continus avec cette cellule permet d'atteindre un état stationnaire auquel la conductivité ionique de la membrane peut être déduite.

Pour les membranes contenant 10 V_f% de RuO₂·0,6H₂O et RuO₂·2,2H₂O, les conductivités obtenues dans la cellule à électrolyte liquide confirment l'ordre de grandeur de 0,5 mS cm⁻¹ déterminé d'après les mesures d'impédance à trois électrodes. Pour des fractions volumiques supérieures à 20 V_f% de RuO₂·xH₂O, la conductivité reste inférieure à 10 mS cm⁻¹. D'après la comparaison avec la

conductivité des membranes composites PTFE-PP-TiO₂, cette valeur est attribuable à la conductivité de l'électrolyte qui imbibe la porosité des membranes composites. La conductivité de RuO₂·xH₂O pourrait donc être elle-même significativement plus basse. Celle-ci est donc nettement inférieure à celle qui était attendue par comparaison des énergies d'activation pour le déplacement des protons dans RuO₂·xH₂O et dans le Nafion. D'après les mesures de RMN du proton, il a été suggéré dans la littérature que la coexistence localement de Ru aux valences +II, +III et +IV était une condition nécessaire au transport de l'hydrogène dans la structure [91]. Lorsqu'un courant de protons est appliqué, une redistribution des états de valence de Ru dans la membrane a été mise en évidence. Cette redistribution crée un gradient d'états de valence dans la membrane et implique une moindre probabilité que ces différents états coexistent localement. Dès lors, il est possible que cet effet de redistribution entrave la conductivité protonique de RuO₂·xH₂O.

La réponse des membranes composites dans la cellule à électrolyte liquide reste en accord avec celle d'une ligne de transmission. L'analyse des régimes transitoires permet ainsi de déduire la capacité du matériau actif dans les membranes composites. D'après la réponse de la ligne de transmission, celle-ci correspond à 12 fois la capacité apparente obtenue par intégration du profil de charge. La capacité obtenue par cette technique croît de manière monotone avec le taux d'hydratation de l'oxyde. Elle serait ainsi représentative de la quantité de Ru accessible par les protons dans le matériau, indépendamment de leur accessibilité par les électrons.

Le modèle de ligne de transmission fournit une description satisfaisante de RuO₂·xH₂O dans les différentes configurations de mesures employées tout au long de ce travail. Cependant, la capacité de la ligne de transmission doit être adaptée à la configuration de la cellule : pour les plus forts taux d'hydratation la capacité mesurée dans la cellule de conductivité en électrolyte liquide est supérieure à celle obtenue par une mesure à trois électrodes. Cela indique que pour ces taux d'hydratation la ligne de transmission simple reste un modèle incomplet pour représenter le matériau actif. Idéalement, un modèle plus général de RuO₂·xH₂O ne nécessiterait que l'adaptation des conditions aux limites selon la configuration de la cellule, sans modification de ses paramètres électriques. Afin de créer un tel modèle, il faudrait vraisemblablement prendre en compte qu'une partie de la capacité n'est pas accessible aux électrons depuis un collecteur de

courant pour les taux d'hydratation supérieurs à $x \simeq 0,6$. Pour cela, il peut être envisagé de répartir cette capacité accessible aux protons uniquement en parallèle du rail de conduction ionique, ce qui reviendrait à ajouter un second rail de conduction électronique. Ce second rail électronique devrait être discontinu pour refléter l'absence de percolation de ces chemins de conduction dans le matériau.

Finalement, ce travail aura permis de déterminer une limite haute de la conductivité de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, qui est de 10 mS cm^{-1} . Une étude plus approfondie serait donc nécessaire pour quantifier précisément cette conductivité. Cependant, cette limite suffit à émettre de sérieuses réserves quant à l'association de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ au Nafion dans les électrolytes de piles à combustible. Il peut en effet être attendu que le gain soit négligeable en comparaison de ce qui est obtenu avec des matériaux tels que TiO_2 ou SnO_2 .

En contrepartie, à partir des observations faites au cours des mesures de conductivité, une méthode alternative peut être proposée pour transférer un courant continu de protons entre deux compartiments contenant des électrolytes liquides. Cette méthode est basée sur la charge d'éléments supercapacitifs dans un circuit électrolytique entre les deux compartiments puis leur déplacement dans un second circuit où ils sont déchargés sans que le sens du courant ne soit inversé. Le principe de cette cellule n'a malheureusement pas pu être validé expérimentalement à l'heure actuelle. Une fois cette validation effectuée, il pourrait être envisageable de remplacer $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ par un matériau plus abordable tel qu'un charbon actif. En effet pour cette cellule la conduction des protons dans le volume du matériau actif n'est pas primordiale. Il resterait par contre à vérifier si son principe peut être appliqué à un processus non faradique. Pour les piles à combustibles, l'intérêt de ce dispositif reste toutefois incertain. De par sa complexité, il ne paraît pas adapté aux applications portables les plus compactes.

Liste des références

- [1] W. Grove, “[On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum](#)”, *Philosophical Magazine Series 3* **14** (1839), 127–130.
- [2] W. Grove, “[On a Gaseous Voltaic Battery](#)”, *Philosophical Magazine Series 3* **21** (1842), 417–420.
- [3] B. Steele, “[Material science and engineering : The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems](#)”, *Journal of Materials Science* **36** (2001), 1053–1068.
- [4] M. H. Eikerling et K. Malek, chap. “Physical Modeling of Materials for PEMFCs : A Balancing Act of Water and Complex Morphologies”, dans : “Proton Exchange Membrane Fuel Cells : Materials Properties and Performance”, éd. par D. P. Wilkinson, J. Zhang, R. Hui, J. Fergus et X. Li, CRC Press (2009), 343–434.
- [5] E. L. Chen, chap. “History”, dans : “Fuel Cell Technology Handbook”, éd. par G. Hoogers, CRC Press (2002).
- [6] C. Stone et A. E. Morrison, “[From curiosity to “power to change the world®”](#)”, *Solid State Ionics* **152–153** (2002), 1–13.
- [7] P. Costamagna et S. Srinivasan, “[Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental scientific aspects](#)”, *Journal of Power Sources* **102** (2001), 242–252.
- [8] B. C. H. Steele et A. Heinzl, “[Materials for fuel-cell technologies](#)”, *Nature* **414** (2001), 345–352.
- [9] S. Ha, B. Adams et R. Masel, “[A miniature air breathing direct formic acid fuel cell](#)”, *Journal of Power Sources* **128** (2004), 119–124.
- [10] V. Baglio, A. Stassi, F. Matera, V. Antonucci et A. Aricò, “[Investigation of passive DMFC mini-stacks at ambient temperature](#)”, *Electrochimica Acta* **54** (2009), 2004–2009.
- [11] H. S. Kim, R. D. Morgan, B. Gurau et R. I. Masel, “[A miniature direct formic acid fuel cell battery](#)”, *Journal of Power Sources* **188** (2009), 118–121.
- [12] A. Kundu, J. Jang, J. Gil, C. Jung, H. Lee, S.-H. Kim, B. Ku et Y. Oh, “[Micro-fuel cells—Current development and applications](#)”, *Journal of Power Sources* **170** (2007), 67–78.

- [13] G. Hoogers, chap. "Portable Applications", dans : "Fuel Cell Technology Handbook", éd. par G. Hoogers, CRC Press (2002).
- [14] U. B. Demirci, "Direct liquid-feed fuel cells : Thermodynamic and environmental concerns", *Journal of Power Sources* **169** (2007), 239–246.
- [15] T. Zhao, R. Chen, W. Yang et C. Xu, "Small direct methanol fuel cells with passive supply of reactants", *Journal of Power Sources* **191** (2009), 185–202.
- [16] J.-M. Tarascon et M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Nature* **414** (2001), 359–367.
- [17] Y. Zhu, S. Y. Ha et R. I. Masel, "High power density direct formic acid fuel cells", *Journal of Power Sources* **130** (2004), 8–14.
- [18] K.-J. Jeong, C. Miesse, J.-H. Choi, J. Lee, J. Han, S. Yoon, S. Nam, T.-H. Lim et T. Lee, "Fuel crossover in direct formic acid fuel cells", *Journal of Power Sources* **168** (2007), 119–125.
- [19] Y. Zhu, Z. Khan et R. Masel, "The behavior of palladium catalysts in direct formic acid fuel cells", *Journal of Power Sources* **139** (2005), 15–20.
- [20] S. Ha, Z. Dunbar et R. Masel, "Characterization of a high performing passive direct formic acid fuel cell", *Journal of Power Sources* **158** (2006), 129–136.
- [21] X. Yu et P. G. Pickup, "Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC)", *Journal of Power Sources* **182** (2008), 124–132.
- [22] C. Rice, S. Ha, R. Masel et A. Wieckowski, "Catalysts for direct formic acid fuel cells", *Journal of Power Sources* **115** (2003), 229–235.
- [23] Z.-B. Wang, Y.-Y. Chu, A.-F. Shao, P.-J. Zuo et G.-P. Yin, "Electrochemical impedance studies of electrooxidation of methanol and formic acid on Pt/C catalyst in acid medium", *Journal of Power Sources* **190** (2009), 336–340.
- [24] N. Marković et P. Ross Jr., "Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts", *Surface Science Reports* **45** (2002), 117–229.
- [25] L. W. H. Leung et M. J. Weaver, "Influence of adsorbed carbon monoxide on electrocatalytic oxidation of simple organic molecules at platinum and palladium electrodes in acidic solution : a survey using real-time FTIR spectroscopy", *Langmuir* **6** (1990), 323–333.
- [26] F. Seland, R. Tunold et D. A. Harrington, "Impedance study of formic acid oxidation on platinum electrodes", *Electrochimica Acta* **53** (2008), 6851–6864.
- [27] W. Gao, J. A. Keith, J. Anton et T. Jacob, "Theoretical Elucidation of the Competitive Electro-oxidation Mechanisms of Formic Acid on Pt(111)", *Journal of the American Chemical Society* **132** (2010), 18377–18385.
- [28] E. Bertin, S. Garbarino, D. Guay, J. Solla-Gullón, F. J. Vidal-Iglesias et J. M. Feliu, "Electrodeposited platinum thin films with preferential (100) orientation : Characterization and electrocatalytic properties for ammonia and formic acid oxidation", *Journal of Power Sources* **225** (2013), 323–329.
- [29] C. Oloman et H. Li, "Electrochemical Processing of Carbon Dioxide", *ChemSusChem* **1** (2008), 385–391.
- [30] J.-M. Savéant, "Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Mechanistic Aspects", *Chemical Reviews* **108** (2008), 2348–2378.

- [31] A. Demirbaş, “Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals”, *Energy Conversion and Management* **42** (2001), 1357–1378.
- [32] A. Kruse et A. Gawlik, “Biomass Conversion in Water at 330-410 ° C and 30-50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **42** (2003), 267–279.
- [33] M. Weber, J.-T. Wang, S. Wasmus et R. Savinell, “Formic acid oxidation in a polymer electrolyte fuel cell : A real-time mass-spectrometry study”, *Journal of the Electrochemical Society* **143** (1996), L158–L160.
- [34] N. Rees et R. Compton, “Sustainable energy : A review of formic acid electrochemical fuel cells”, *Journal of Solid State Electrochemistry* **15** (2011), 2095–2100.
- [35] K.-D. Kreuer, S. Paddison, E. Spohr et M. Schuster, “Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications : Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology”, *Chemical Reviews* **104** (2004), 4637–4678.
- [36] K. A. Mauritz et R. B. Moore, “State of Understanding of Nafion”, *Chemical Reviews* **104** (2004), 4535–4585.
- [37] J.-C. Perrin, S. Lyonnard et F. Volino, “Quasielastic Neutron Scattering Study of Water Dynamics in Hydrated Nafion Membranes”, *The Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007), 3393–3404.
- [38] G. Suresh, Y. Scindia, A. Pandey et A. Goswami, “Self-diffusion coefficient of water in Nafion-117 membrane with different monovalent counterions : a radiotracer study”, *Journal of Membrane Science* **250** (2005), 39–45.
- [39] G. Suresh, A. Pandey et A. Goswami, “Self-diffusion coefficients of water in Nafion-117 membrane with multivalent counterions”, *Journal of Membrane Science* **284** (2006), 193–197.
- [40] T. A. Zawodzinski, M. Neeman, L. O. Sillerud et S. Gottesfeld, “Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes”, *The Journal of Physical Chemistry* **95** (1991), 6040–6044.
- [41] M. A. Hickner, “Water-mediated transport in ion-containing polymers”, *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics* **50** (2012), 9–20.
- [42] B. S. Hickman, M. Mascal, J. J. Titman et I. G. Wood, “Protonic Conduction in Imidazole : A Solid-State ¹⁵N NMR Study”, *Journal of the American Chemical Society* **121** (1999), 11486–11490.
- [43] G. R. Goward, M. F. H. Schuster, D. Sebastiani, I. Schnell et H. W. Spiess, “High-Resolution Solid-State NMR Studies of Imidazole-Based Proton Conductors : Structure Motifs and Chemical Exchange from ¹H NMR”, *The Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002), 9322–9334.
- [44] G. Ye, N. Janzen et G. Goward, “Solid-state NMR study of two classic proton conducting polymers : Nafion and sulfonated poly(ether ether ketone)s”, *Macromolecules* **39** (2006), 3283–3290.
- [45] X. Wang, J.-M. Hu et I.-M. Hsing, “Electrochemical investigation of formic acid electro-oxidation and its crossover through a Nafion® membrane”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **562** (2004), 73–80.

- [46] S. Kocha, J. Yang et J. Yi, "Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells", *AIChE Journal* **52** (2006), 1916–1925.
- [47] J. A. Kerres, "Development of ionomer membranes for fuel cells", *Journal of Membrane Science* **185** (2001), 3–27.
- [48] K. Kreuer, "On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells", *Journal of Membrane Science* **185** (2001), 29–39.
- [49] Q. Li, R. He, J. Jensen et N. Bjerrum, "Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C", *Chemistry of Materials* **15** (2003), 4896–4915.
- [50] J. Zhang, Y. Tang, C. Song et J. Zhang, "Polybenzimidazole-membrane-based PEM fuel cell in the temperature range of 120–200 °C", *Journal of Power Sources* **172** (2007), 163–171.
- [51] J. Wainright, J.-T. Wang, D. Weng, R. Savinell et M. Litt, "Acid-doped polybenzimidazoles : A new polymer electrolyte", *Journal of the Electrochemical Society* **142** (1995), L121–L123.
- [52] D. J. Jones et J. Rozière, "Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications", *Journal of Membrane Science* **185** (2001), 41–58.
- [53] H. Pu, Q. Liu et G. Liu, "Methanol permeation and proton conductivity of acid-doped poly(N-ethylbenzimidazole) and poly(N-methylbenzimidazole)", *Journal of Membrane Science* **241** (2004), 169–175.
- [54] S. Yoon, G. Hwang, W. Cho, I.-H. Oh, S.-A. Hong et H. Ha, "Modification of polymer electrolyte membranes for DMFCs using Pd films formed by sputtering", *Journal of Power Sources* **106** (2002), 215 –223.
- [55] S. J. Lue, S.-Y. Hsiaw et T.-C. Wei, "Surface modification of perfluorosulfonic acid membranes with perfluoroheptane (C7F16)/argon plasma", *Journal of Membrane Science* **305** (2007), 226–237.
- [56] A. H. Tian, J.-Y. Kim, J. Y. Shi, K. Kim et K. Lee, "Surface-modified Nafion membrane by oleylamine-stabilized Pd nanoparticles for DMFC applications", *Journal of Power Sources* **167** (2007), 302 –308.
- [57] A. Antonucci P.L. and Aricò, P. Cretì, E. Ramunni et V. Antonucci, "Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion®-silica electrolyte for high temperature operation", *Solid State Ionics* **125** (1999), 431–437.
- [58] H. Wang, B. A. Holmberg, L. Huang, Z. Wang, A. Mitra, J. M. Norbeck et Y. Yan, "Nafion-bifunctional silica composite proton conductive membranes", *Journal of Materials Chemistry* **12** (2002), 834–837.
- [59] Y.-F. Lin, C.-Y. Yen, C.-C. M. Ma, S.-H. Liao, C.-H. Lee, Y.-H. Hsiao et H.-P. Lin, "High proton-conducting Nafion®/–SO₃H functionalized mesoporous silica composite membranes", *Journal of Power Sources* **171** (2007), 388–395.
- [60] H. Tang, Z. Wan, M. Pan et S. P. Jiang, "Self-assembled Nafion–silica nanoparticles for elevated-high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells", *Electrochemistry Communications* **9** (2007), 2003–2008.

- [61] T. K. Kim, M. Kang, Y. S. Choi, H. K. Kim, W. Lee, H. Chang et D. Seung, "Preparation of Nafion-sulfonated clay nanocomposite membrane for direct menthol fuel cells via a film coating process", *Journal of Power Sources* **165** (2007), 1–8.
- [62] Y.-F. Lin, C.-Y. Yen, C.-H. Hung, Y.-H. Hsiao et C.-C. M. Ma, "A novel composite membranes based on sulfonated montmorillonite modified Nafion® for DMFCs", *Journal of Power Sources* **168** (2007), 162–166.
- [63] V. Tricoli et F. Nannetti, "Zeolite–Nafion composites as ion conducting membrane materials", *Electrochimica Acta* **48** (2003), 2625–2633.
- [64] Z. Chen, B. Holmberg, W. Li, X. Wang, W. Deng, R. Munoz et Y. Yan, "Nafion/Zeolite Nanocomposite Membrane by in Situ Crystallization for a Direct Methanol Fuel Cell", *Chemistry of Materials* **18** (2006), 5669–5675.
- [65] B. Mecheri, V. Felice, Z. Zhang, A. D'Epifanio, S. Licoccia et A. C. Tavares, "DSC and DVS Investigation of Water Mobility in Nafion/Zeolite Composite Membranes for Fuel Cell Applications", *The Journal of Physical Chemistry C* **116** (2012), 20820–20829.
- [66] E. Chalkova, M. Pague, M. Fedkin, D. Wesolowski et S. Lvov, "Nafion/TiO₂ Proton Conductive Composite Membranes for PEMFCs Operating at Elevated Temperature and Reduced Relative Humidity", *Journal of the Electrochemical Society* **152** (2005), A1035–A1040.
- [67] E. Santiago, R. Isidoro, M. Dresch, B. Matos, M. Linardi et F. Fonseca, "Nafion–TiO₂ hybrid electrolytes for stable operation of PEM fuel cells at high temperature", *Electrochimica Acta* **54** (2009), 4111–4117.
- [68] G. Alberti, L. Boccali, M. Casciola, L. Massinelli et E. Montoneri, "Protonic conductivity of layered zirconium phosphonates containing —SO₃H groups. III. Preparation and characterization of γ -zirconium sulfoaryl phosphonates", *Solid State Ionics* **84** (1996), 97–104.
- [69] P. Costamagna, C. Yang, A. Bocarsly et S. Srinivasan, "Nafion® 115/zirconium phosphate composite membranes for operation of PEMFCs above 100°C", *Electrochimica Acta* **47** (2002), 1023–1033.
- [70] L. Mattheiss, "Electronic structure of RuO₂, OsO₂, and IrO₂", *Physical Review B* **13** (1976), 2433–2450.
- [71] L. Krusin-Elbaum et M. Wittmer, "Conducting Transition Metal Oxides : Possibilities for RuO₂ in VLSI Metallization", *Journal of the Electrochemical Society* **135** (1988), 2610–2614.
- [72] E. Kötz et S. Stucki, "Ruthenium dioxide as a hydrogen-evolving cathode", *Journal of Applied Electrochemistry* **17** (1987), 1190–1197.
- [73] S. Trasatti, "Physical electrochemistry of ceramic oxides", *Electrochimica Acta* **36** (1991), 225–241.
- [74] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors, Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic / Plenum Publishers (1999).
- [75] S. Trasatti et G. Buzzanca, "Ruthenium dioxide : A new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **29** (1971), A1–A5.

- [76] W. Sugimoto, K. Yokoshima, Y. Murakami et Y. Takasu, “Charge storage mechanism of nanostructured anhydrous and hydrous ruthenium-based oxides”, *Electrochimica Acta* **52** (2006), 1742–1748.
- [77] J. P. Zheng, P. J. Cygan et T. R. Jow, “Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors”, *Journal of the Electrochemical Society* **142** (1995), 2699–2703.
- [78] W. Dmowski, T. Egami, K. E. Swider-Lyons, C. T. Love et D. R. Rolison, “Local Atomic Structure and Conduction Mechanism of Nanocrystalline Hydrous RuO₂ from X-ray Scattering”, *The Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002), 12677–12683.
- [79] <http://www.alfa.com/en/GP100W.pgm?DSSTK=011803>, consulté le 28 mai 2013.
- [80] http://www.nafionstore.com/NAFION_Products_s/6.htm, consulté le 28 mai 2013.
- [81] W. Sugimoto, H. Iwata, K. Yokoshima, Y. Murakami et Y. Takasu, “Proton and electron conductivity in hydrous ruthenium oxides evaluated by electrochemical impedance spectroscopy : The origin of large capacitance”, *The Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005), 7330–7338.
- [82] K. Swider, C. Merzbacher, P. Hagans et D. Rolison, “Synthesis of Ruthenium Dioxide-Titanium Dioxide Aerogels : Redistribution of Electrical Properties on the Nanoscale”, *Chemistry of Materials* **9** (1997), 1248–1255.
- [83] K. Swider, C. Merzbacher, P. Hagans et D. Rolison, “Aerogels as a tool to study the electrical properties of ruthenium dioxide”, *Journal of Non-Crystalline Solids* **225** (1998), 348–352.
- [84] J. W. Long, R. M. Stroud, K. E. Swider-Lyons et D. R. Rolison, “How To Make Electrocatalysts More Active for Direct Methanol Oxidation : Avoid PtRu Bimetallic Alloys !”, *The Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000), 9772–9776.
- [85] Y. Sone, P. Ekdunge et D. Simonsson, “Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method”, *Journal of the Electrochemical Society* **144** (1996), 1254–1259.
- [86] F. Scheiba, M. Scholz, L. Cao, R. Schafraneck, C. Roth, C. Cremers, X. Qiu, U. Stimming et H. Fuess, “On the Suitability of Hydrous Ruthenium Oxide Supports to Enhance Intrinsic Proton Conductivity in DMFC Anodes”, *Fuel Cells* **6** (2006), 439–446.
- [87] J. Gómez de la Fuente, M. Martínez-Huerta, S. Rojas, P. Hernández-Fernández, P. Terreros, J. Fierro et M. Peña, “Tailoring and structure of PtRu nanoparticles supported on functionalized carbon for DMFC applications : New evidence of the hydrous ruthenium oxide phase”, *Applied Catalysis B : Environmental* **88** (2009), 505–514.
- [88] L. Ma, C. Liu, J. Liao, T. Lu, W. Xing et J. Zhang, “High activity PtRu/C catalysts synthesized by a modified impregnation method for methanol electro-oxidation”, *Electrochimica Acta* **54** (2009), 7274–7279.
- [89] J.-H. Ma, Y.-Y. Feng, J. Yu, D. Zhao, A.-J. Wang et B.-Q. Xu, “Promotion by hydrous ruthenium oxide of platinum for methanol electro-oxidation”, *Journal of Catalysis* **275** (2010), 34–44.

- [90] J. P. Zheng, “Proton Transfer and Storage Behavior in Nanoparticles of Hydrous Ruthenium Oxide”, *ECS Transactions* **6** (2008), 147–157.
- [91] R. Fu, Z. Ma et J. P. Zheng, “Proton NMR and Dynamic Studies of Hydrous Ruthenium Oxide”, *The Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002), 3592–3596.
- [92] http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/assets/downloads/dfc101.pdf.
- [93] S. Kirkpatrick, “Percolation and Conduction”, *Reviews of Modern Physics* **45** (1973), 574–588.
- [94] P. Clarke, J. Orton et A. Guest, “Electrical-conductivity and Hall-effect measurements in semiconducting powders. Study of percolation effects”, *Physical Review B* **18** (1978), 1813–1817.
- [95] H. Frisch, J. Hammersley et D. Welsh, “Monte Carlo estimates of percolation probabilities for various lattices”, *Physical Review* **126** (1962), 949–951.
- [96] H. Scher et R. Zallen, “Critical Density in Percolation Processes”, *The Journal of Chemical Physics* **53** (1970), 3759–3761.
- [97] A. Malliaris et D. Turner, “Influence of particle size on the electrical resistivity of compacted mixtures of polymeric and metallic powders”, *Journal of Applied Physics* **42** (1971), 614–618.
- [98] J. C. Grunlan, W. W. Gerberich et L. F. Francis, “Lowering the Percolation Threshold of Conductive Composites Using Particulate Polymer Microstructure”, *Journal of Applied Polymer Science* **80** (2001), 692–705.
- [99] S. Kirkpatrick, “Classical Transport in Disordered Media : Scaling and Effective-Medium Theories”, *Phys. Rev. Lett.* **27** (déc. 1971), 1722–1725.
- [100] P.-L. Taberna, P. Simon et J.-F. Fauvarque, “Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors”, *Journal of the Electrochemical Society* **150** (2003), A292–A300.
- [101] P. Perret, Z. Khani, T. Brousse, D. Bélanger et D. Guay, “Carbon/PbO₂ asymmetric electrochemical capacitor based on methanesulfonic acid electrolyte”, *Electrochimica Acta* **56** (2011), 8122–8128.
- [102] T. A. Zawodzinski Jr., C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Springer et S. Gottesfeld, “Water uptake by and transport through Nafion(R) 117 membranes”, *Journal of the Electrochemical Society* **140** (1993), 1041–1047.
- [103] C. Lepiller, V. Gauthier, J. Gaudet, A. Pereira, M. Lefevre, D. Guay et A. Hitchcock, “Studies of Nafion-RuO₂.xH₂O Composite Membranes”, *Journal of the Electrochemical Society* **155** (2008), B70–B78.
- [104] Chap. “Properties of Metals as Conductors”, dans : “Handbook of Chemistry and Physics, 55th edition”, éd. par R. C. Weast, CRC Press (1974), E–84.
- [105] V. Gauthier, “Élaboration et caractérisation électrochimique des membranes composites Nafion® - RuO₂”, mém.de maîtr., Université du Québec INRS - Énergie Matériaux Télécommunications, 2003.
- [106] M. H. Hebb, “Electrical Conductivity of Silver Sulfide”, *The Journal of Chemical Physics* **20** (1952), 185–190.
- [107] J. Jamnik et J. Maier, “Treatment of the Impedance of Mixed Conductors Equivalent Circuit Model and Explicit Approximate Solutions”, *Journal of the Electrochemical Society* **146** (1999), 4183–4188.

- [108] P. Knauth et H. L. Tuller, “Solid-State Ionics : Roots, Status, and Future Prospects”, *Journal of the American Ceramic Society* **85** (2002), 1654–1680.
- [109] S. Slade, S. A. Campbell, T. R. Ralph et F. C. Walsh, “Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes”, *Journal of the Electrochemical Society* **149** (2002), A1556–A1564.
- [110] A. Wolf, M. G. Brown et P. G. Prentiss, chap. “Concentrative Properties of Aqueous Solutions : Conversion Tables”, dans : “Handbook of Chemistry and Physics, 55th edition”, éd. par R. C. Weast, CRC Press (1974), D194–D236.
- [111] A. Lasia, “Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications”, *Modern Aspects of Electrochemistry* **32** (1999), 143–248.
- [112] A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, 2^e éd., John Wiley & Sons, Inc. (2001).
- [113] I. D. Raistrick, D. R. Franceschetti et J. R. Macdonald, chap. “Theory”, dans : “Impedance Spectroscopy - Theory, Experiment, and Applications”, éd. par E. Barsoukov et J. R. Macdonald, John Wiley & Sons, Inc. (2005), 27–128.
- [114] M. Lefebvre, R. Martin et P. Pickup, “Characterization of ionic conductivity profiles within proton exchange membrane fuel cell gas diffusion electrodes by impedance spectroscopy”, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2** (1999), 259–261.
- [115] J. Elliott et J. Owen, “Electrochemical impedance characterisation of a nanostructured (mesoporous) platinum film”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2** (2000), 5653–5659.
- [116] J. Jamnik et J. Maier, “Generalised equivalent circuits for mass and charge transport : Chemical capacitance and its implications”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **3** (2001), 1668–1678.
- [117] P. Guillemet, T. Brousse, O. Crosnier, Y. Dandeville, L. Athouel et Y. Scudeller, “Modeling pseudo capacitance of manganese dioxide”, *Electrochimica Acta* **67** (2012), 41–49.
- [118] R. de Levie, “On porous electrodes in electrolyte solutions”, *Electrochimica Acta* **8** (1963), 751–780.
- [119] Y. Wang et J. P. Zheng, “Electrical Properties of Hydrrous Ruthenium Dioxide in Direct Methanol Fuel Cells”, *ECS Transactions* **1** (2006), 305–314.
- [120] X. Liu et P. Pickup, “Ru oxide supercapacitors with high loadings and high power and energy densities”, *Journal of Power Sources* **176** (2008), 410–416.
- [121] P. Dean et N. F. Bird, “Monte Carlo estimates of critical percolation probabilities”, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **63** (1963), 477–479.
- [122] I.-H. Kim et K.-B. Kim, “Electrochemical Characterization of Hydrrous Ruthenium Oxide Thin-Film Electrodes for Electrochemical Capacitor Applications”, *Journal of the Electrochemical Society* **153** (2006), A383–A389.
- [123] W. Sugimoto, T. Kizaki, K. Yokoshima, Y. Murakami et Y. Takasu, “Evaluation of the pseudocapacitance in RuO₂ with a RuO₂/GC thin film electrode”, *Electrochimica Acta* **49** (2004), 313–320.

- [124] C. Portet, P.-L. Taberna, P. Simon et C. Laberty-Robert, “Modification of Al current collector surface by sol-gel deposit for carbon-carbon supercapacitor applications”, *Electrochimica Acta* **49** (2004), 905–912.
- [125] D. Rolison, P. Hagans, K. Swider et J. Long, “Role of Hydrrous Ruthenium Oxide in Pt-Ru Direct Methanol Fuel Cell Anode Electrocatalysts : The Importance of Mixed Electron/Proton Conductivity”, *Langmuir* **15** (1999), 774–779.
- [126] J. M. Fletcher, W. E. Gardner, B. F. Greenfield, M. J. Holdoway et M. H. Rand, “Magnetic and other studies of ruthenium dioxide and its hydrate”, *Journal of the Chemical Society A : Inorganic, Physical, Theoretical* (1968), 653–657.
- [127] H. Stehfest, “Algorithm 368 : Numerical inversion of Laplace transforms [D5]”, *Commun. ACM* **13** (jan. 1970), 47–49.
- [128] R. Wódzki et J. Nowaczyk, “Membrane transport of organics. I. Sorption and permeation of carboxylic acids in perfluorosulfonic and perfluorocarboxylic polymer membranes”, *Journal of Applied Polymer Science* **63** (1997), 355–362.
- [129] Y.-W. Rhee, S. Y. Ha et R. I. Masel, “Crossover of formic acid through Nafion[®] membranes”, *Journal of Power Sources* **117** (2003), 35–38.
- [130] L. Dunn et R. Stokes, “The diffusion of monocarboxylic acids in aqueous solution at 25°”, *Australian Journal of Chemistry* **18** (1965), 285–296.
- [131] P. Jedlovsky et L. Turi, “Role of the C-H...O Hydrogen Bonds in Liquids : A Monte Carlo Simulation Study of Liquid Formic Acid Using a Newly Developed Pair-Potential”, *The Journal of Physical Chemistry B* **101** (1997), 5429–5436.
- [132] A. K. Roy et A. J. Thakkar, “Structures of the formic acid trimer”, *Chemical Physics Letters* **386** (2004), 162–168.
- [133] A. K. Roy et A. J. Thakkar, “Formic acid tetramers : a structural study”, *Chemical Physics Letters* **393** (2004), 347–354.
- [134] A. K. Roy et A. J. Thakkar, “Pentamers of formic acid”, *Chemical Physics* **312** (2005), 119–126.
- [135] I. Bakó, G. Schubert, T. Megyes, G. Pálinkás, G. I. Swan, J. Dore et M.-C. Bellisent-Funel, “Structural investigation of liquid formic acid by neutron diffraction. II : Isotopic substitution for DCOO[H/D]”, *Chemical Physics* **306** (2004), 241–251.
- [136] M. Holz, S. R. Heil et A. Sacco, “Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate 1H NMR PFG measurements”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2** (2000), 4740–4742.
- [137] R. Abbaraju, N. Dasgupta et A. Virkar, “Composite Nafion Membranes Containing Nanosize TiO₂ SnO₂ for Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, *Journal of the Electrochemical Society* **155** (2008), B1307–B1313.