



Projet de fin d'études

Etude de la faisabilité de l'application d'une
MSB pour la détermination de l'eau adsorbée
par le Nafion

MARTINS Mickael

Laboratoire: LSGC

Groupe de Recherche: GPS

Encadrant: BARTH Danielle

Co-encadrant: XU Feina

Juillet 2009

Remerciements

Durant cinq mois, nous nous sommes beaucoup investis pour l'aboutissement de ce projet. La réalisation ainsi que les résultats obtenus sont le fruit d'un travail collectif, qui a été initié par une collaboration entre le LEMTA et le LSGC.

Ainsi, je tiens à remercier tout le personnel du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC). Leur aide a été d'une grande importance pour mon adaptation dans le laboratoire et pour l'élaboration de mon Projet de Fin d'Etudes. Cependant, j'aimerais remercier en particulier :

- ◆ Professeur Danielle BARTH pour sa disponibilité dès le premier moment (quand le projet a été suggéré) ainsi que pour sa préoccupation tout au long de ce projet, pour que tout se passe au mieux sur tous les aspects;
- ◆ Docteur Feina XU pour toute l'aide prêtée tout au long de ce projet. Pour toutes les explications sur le projet jusqu'aux heures passées ensemble pour chercher des réponses sur tous les problèmes qui se sont présentés, je tiens à vous dire un grand merci;
- ◆ M. Hervé SIMONAIRE pour ses rapports conviviaux et surtout pour toutes les connaissances techniques apportées dans ce projet, qui ont été très importantes pendant toute la durée du stage;
- ◆ M. Alexandre SCONDO pour son accueil chaleureux, ses rapports conviviaux et surtout pour l'aide et conseils donnés au long de ces cinq mois, ainsi que sa disponibilité à chaque moment ;
- ◆ M. Alain CHENU et M. Franck DEMEURIE du LEMTA pour leur aide technique dans le montage périphérique de la microbalance ;
- ◆ Un grand merci aussi aux techniciens du service électronique du LSGC pour nous avoir prêté mains fortes pour les connections électriques et le traçage des lignes.

Finalement, je voudrais remercier toutes les personnes que j'ai connu à Nancy et qui m'ont aidé dans cette « nouvelle vie », ainsi qu'à tous mes amis et ma famille, qui même de loin ont toujours été présents durant ces cinq mois de stage.

Résumé

Les énergies renouvelables jouent de plus en plus un rôle important, car elles permettent à la fois de diminuer les émissions de CO₂ et aussi de faire face à la diminution des ressources fossiles. Parmi les nouvelles technologies propres, la pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) constitue l'une des alternatives de l'énergie fossile. En effet, la pile est une cellule électrochimique permettant de produire de l'énergie électrique en convertissant l'hydrogène et l'oxygène en eau et en chaleur via une AME (Assemblage membrane électrodes). Malgré de nombreuses avancées technologiques au cours de ces dernières décennies [1, 2], il reste encore des verrous technologiques à lever pour commercialiser à grande échelle la PEMFC, dont l'électrolyte polymère. En effet, le Nafion est le plus populaire des membranes pour la pile à combustible, car il est le plus robuste en termes de tenue mécanique et chimique. Cependant, la performance de cette membrane varie avec sa teneur en eau et donc du milieu dans lequel elle se trouve. Afin de mieux comprendre et prévoir la dégradation du Nafion, l'une des premières étapes consiste à mesurer sa teneur en eau en fonction de la température de fonctionnement et aussi de l'humidité relative dans le système.

Ainsi, une étude de faisabilité sur l'utilisation de la microbalance à suspension magnétique a été menée pour l'étude de la sorption du Nafion. Étant donné qu'il n'y avait pas de dispositif existant, nous avons dû le concevoir et l'optimiser afin de mesurer la réponse de la membrane dans nos conditions opératoires. Malgré de nombreux problèmes techniques, la faisabilité de l'étude a été prouvée et quelques premiers résultats ont pu être obtenus lors de ce stage. Il a été observé que la plage de débit de gaz employée semble affecter la sorption de la membrane. Cela étant, il reste encore quelques améliorations à apporter au système, dont le problème majeur de la condensation de l'eau dans la microbalance, afin d'atteindre les objectifs voulus.

Mots clé: Sorption de l'eau; Nafion; Microbalance

Abstract

Renewable energies play more and more an important role, because they are enabled to us both to decrease the greenhouse gas emission and to overcome the problem of fossil fuels resources diminution. Among all new clean technologies, Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) can be one alternative to fossils energy. Actually, PEMFC is an electrochemical cell, which is able to generate electricity by consuming hydrogen and oxygen. The by-products of this cell are only water and heat. The heart of this fuel cell is composed of an electrolyte polymer sandwiched between two catalyts layers, namely MEA (Membrane Electrodes Assembly). Although a number of work has been performed over the last decades [1, 2], some issues have to be resolved before their large scale of commercialization, in which the electrolyte polymer. Indeed, Nafion is the most popular membrane used in PEMFC, since it exhibits a chemical and mechanical stability. However, its performance depends on its water uptake and also the media where it was located. In order to both understand and predict the degradation of Nafion, one of the first steps consist to measure its water uptake at different temperature and relative humidity.

Thus, a study was performed on the feasibility the use a magnetic suspension microbalance for characterizing the sorption of Nafion. Given that any set up has been made for this type of experience, we have to both design and optimize a set up in order to quantify the water content of this polymer in our own conditions. Despite a number of technical issues, we have demonstrated the feasibility of this study and some results were obtained for this training. The first results show that the mass flow seems to affect the Nafion's swelling. Being that, it still remains some technical issues, in which the condensation problem within the microbalance, that have to be resolved in order to reach our goals – Nafion's isotherm of sorption.

Keywords: Water sorption; Nafion; Microbalance

Sommaire

Sommaire	i
Notacion	iii
Sigles	v
1. Introduction	1
2. Étude bibliographique	3
2.1. La pile à combustible	3
2.2. Le Nafion	4
2.2.1 Structure du Nafion	5
2.2.2 Étude de la sorption du Nafion à 25°C	9
2.3. La microbalance à suspension magnétique (MSB)	12
2.3.1 Présentation de la microbalance à suspension magnétique	12
2.3.2 Evolution de la microbalance à suspension magnétique	12
2.3.3 Différents types de microbalance à suspension magnétique	15
2.3.4 Les applications de la microbalance à suspension magnétique	17
3. Étude expérimentale	19
3.1. Contexte du sujet	19
3.2. Les premiers essais avec le bulleur	22
3.2.1 Bilans en eau du bulleur	22
3.2.2 Modifications et améliorations du montage précédent	27
3.3. Premiers résultats de sorption avec le Nafion 115	30
3.3.1 Tests à 50°C	31
3.3.1.1 Premier test à 50°C	31
3.3.1.2 Deuxième test à 50°C	33
3.3.2 Essai à 35°C	34

3.3.3 Essais à 50, 70 et 90°C avec un débit de 200mL.min ⁻¹ (PTN)	36
3.3.4 Cinétiques de désorption de la membrane	38
3.3.5 Comparaison de la teneur en eau à partir des courbes cinétiques de sorption	40
3.3.6 Exploitation des courbes cinétiques de sorption	43
4. Conclusion	45
5. Perspective future	47
6. Bibliographie	48
A. Annexes	51
A1. Des cas concrets d'application de la microbalance à suspension magnétique	51
A1.1 Travaux sur les solubilités et coefficients de diffusion du dioxyde de carbone dans le poly (vinyle acétate) et le polyester	51
A1.2 Travaux de solubilité des liquides ioniques	59
A2. Formules	65
A3. Résultats sans membrane	68
A4. Résultats avec membrane	70
A4.1 Microbalance à 50°C (premier essai avec un débit de 100mL.min ⁻¹ (PTN))	70
A4.2 Microbalance à 35°C avec un débit de 100mL.min ⁻¹ (PTN)	73
A4.3 Microbalance à 50°C (deuxième essai avec un débit de 100mL.min ⁻¹ (PTN))	79
A4.4 Microbalance à 70°C avec un débit de 200mL.min ⁻¹ (PTN)	83
A4.5 Microbalance à 90°C avec un débit de 200mL.min ⁻¹ (PTN)	86
A4.6 Microbalance à 50°C (troisième essai avec un débit de 200mL.min ⁻¹ (PTN))	87
A4.7 Teneur en eau	90

Notation

P	Pression	Pa
V	Volume	m ³
n	Nombre de molécules	mol
R	Constante des gaz parfaits	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
T	Température	K
P _T	Pression totale du système	bar
P _g	Pression partielle du gaz	bar
P _v	Pression partielle de la vapeur d'eau	bar
n _g	Nombre de molécules de gaz	mol
n _v	Nombre de molécules de vapeur d'eau	mol
α	Rapport entre le débit de gaz et de la vapeur d'eau	-
d(gaz)	Débit de gaz	mL.min ⁻¹
d(H ₂ O)	Débit de vapeur d'eau	mL.min ⁻¹
RH	Humidité relative	%
P _S	Pression de vapeur saturante	mbar
P ₀	Pression totale du système	mbar
M	Masse molaire de l'eau	Kg.mol ⁻¹
L _v	Chaleur de vaporisation de l'eau	J.kg ⁻¹
T ₀	Température d'ébullition de l'eau	K
m(H ₂ O)	Masse d'eau en phase vapeur	g

β	Rapport de débits massiques	-
M_g	Masse molaire du gaz	$g.mol^{-1}$
M_v	Masse molaire de vapeur d'eau	$g.mol^{-1}$
$D_{massique}$	Débit massique	$g.min^{-1}$
$D_{molaire}$	Débit molaire	$mol.min^{-1}$
$M_{molaire}$	Masse molaire	$g.mol^{-1}$
$D_{volumique}$	Débit volumique	$L.min^{-1}$
$M_{volumique}$	Masse volumique	$g.L^{-1}$
$M(H_2O)$	Masse molaire de l'eau	$g.mol^{-1}$
t	Temps	min
V_M	Volume molaire dans les conditions normales de pression et de température	$L.mol^{-1}$
λ	Nombre de molécule d'eau sur le nombre de site sulfonate (SO_3^-) dans le Nafion	-
EW	Masse équivalente du Nafion	$g.mol^{-1}$
m_{eau}	Masse de vapeur d'eau absorbée par la membrane	g
$m_s(mb)$	Masse initiale de la membrane sèche	g

Sigles

MSB Microbalance à Suspension Magnétique

PTFE Polytétrafluoroéthylène

PEMFC Proton Exchange Membrane Fuel Cell

LEMTA Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée

LSGC Laboratoire des Sciences du Génie Chimique

GPS Génie des Procédés de Séparation

1. Introduction

Face à l'augmentation de l'effet de serre et à la diminution des énergies fossiles, il est temps de consommer autrement et plus efficacement ! L'émergence des énergies renouvelables nous montre qu'il est possible de réduire nos émissions de CO₂ tout en consommant plus.

A l'heure actuelle, la pile à combustible - type PEMFC - fait partie des nouvelles énergies propres du lendemain, car les sous-produits qu'elle génère ne sont autre que l'eau et la chaleur. Notons qu'une pile à combustible n'est qu'une cellule électrochimique permettant de convertir de l'hydrogène et l'oxygène en énergie électrique via un assemblage électrodes membrane. La membrane est d'ailleurs un élément clé de cette pile, car elle assure à la fois le transport des protons de l'anode à la cathode, mais aussi de séparateur de gaz.

La membrane la plus employée est le Nafion[®] de Dupont, car elle possède une grande stabilité chimique et thermique. Bien que cette membrane ait une très bonne conduction protonique lorsqu'elle est bien hydratée, sa performance en pile varie beaucoup en fonction de sa teneur en eau. Afin de comprendre son comportement face à des variations de taux d'humidité différents, nous avons besoin de collecter les données à son sujet dans une plage de température et de taux d'humidité différents, en modes statique et dynamique.

Il a déjà été réalisé au laboratoire LEMTA une méthode de mesure ex-situ de la teneur en eau du Nafion en utilisant la méthode de solution saturée en sel. Cette méthode consiste à utiliser l'humidité relative créée et fixée par une solution saturée en sel pour humidifier la membrane à une température donnée. Malgré l'efficacité de cette méthode, elle exige un temps d'équilibre beaucoup trop long - de l'ordre du mois.

Ainsi l'objectif de ce projet est d'utiliser une microbalance pour raccourcir le temps expérimental, et aussi d'effectuer des mesures en mode dynamique pour étudier le comportement de la sorption de la membrane. En effet, la microbalance permet d'enregistrer dans le temps de toute petite variation de masse en fonction d'une humidité et d'une température donnée.

Il est à noter que ce projet a été initié par le Dr. Feina XU du LEMTA. Comme il n'y avait pas d'étude qui a été menée jusqu'à présent au LGSC, dans le groupe dirigé par le Prof. Danielle Barth, nous avons dû dans les premiers temps vérifier la faisabilité de ce projet en commençant par l'étude de la microbalance à suspension magnétique dans les conditions opératoires voulues (température et d'humidité). Nous soulignons que ce type de microbalance n'est pas utilisé dans la littérature pour effectuer des mesures de sorption du Nafion.

De ce fait, le plan de notre rapport va s'articuler autour de trois axes principaux. Dans une première partie, nous allons présenter les avancées technologiques de l'évolution de la microbalance ainsi qu'une brève étude bibliographique sur le Nafion. En deuxième partie, nous entrerons dans le sujet en introduisant les différentes modifications du système périphérique que nous étions amenés à effectuer pour générer et contrôler l'humidité relative en amont et en aval de la microbalance. Enfin, en troisième partie, nous allons présenter quelques résultats malgré encore quelques limitations sur notre montage.

2. Étude bibliographique

2.1 La pile à combustible

Une pile à combustible utilisant une membrane échangeuse de protons (PEMFC) est une cellule électrochimique permettant de générer de l'électricité en convertissant l'hydrogène (à l'anode) et l'oxygène (à la cathode) pour produire de l'eau. L'eau est considérée comme un sous-produit de la réaction électrochimique puisque le but principal est de produire de l'électricité (Figure 1). Le principe repose sur l'utilisation d'une membrane comme cœur de système, prise en sandwich entre deux couches de catalyseur en platine, qui permettent d'oxyder l'hydrogène à l'anode et de réduire l'oxygène à la cathode. Les protons générés à l'anode sont ensuite transportés via la membrane jusqu'à la cathode pour former des molécules d'eau. Les électrons provenant de l'oxydation de l'hydrogène sont transportés par une voie externe, ce qui assure le transport du courant.

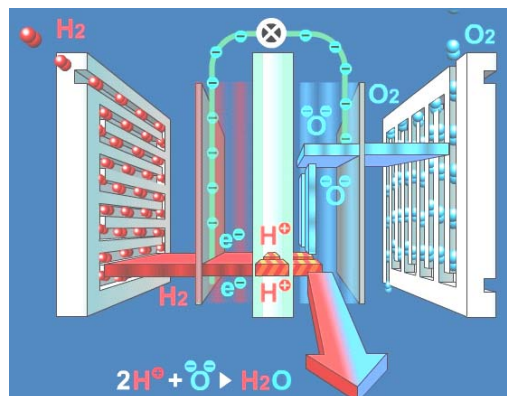


Figure 1: Représentation éclatée d'une pile à combustible à membrane

La description d'une pile à combustible montre que la membrane joue à la fois le rôle de séparateur de gaz et aussi de transport de protons de l'anode vers la cathode. Étant donné qu'elle est un élément clé de ce procédé, il est essentiel qu'elle soit toujours hydratée pour fournir une conductivité protonique élevée. Ainsi une bonne gestion de l'eau dans une pile à combustible permet d'hydrater l'électrolyte polymère et par conséquent d'optimiser la performance d'une pile à combustible.

La membrane la plus employée dans une PEMFC est la membrane Nafion. Dans cette partie, nous allons d'abord vous la présenter, puis nous introduirons quelques modèles expliquant la morphologie de ce polymère et ensuite nous discuterons d'un cas d'étude sur la sorption du Nafion à 25°C.

2.2 Le Nafion

Le Nafion [3] est un polymère perfluorosulfoné produit par la compagnie Dupont de Nemours. A l'heure actuelle, il est le plus employé des électrolytes polymère, car il offre une bonne stabilité chimique, mécanique ainsi que thermique pour de nombreux applications, telles que l'électrodialyse (deminéralisation par champ électrique) pour la production de NaOH, KOH et Cl₂ et la pile à combustible à échangeur de protons (PEMFC) pour la production d'énergie électrique.

Ses bonnes propriétés physico-chimiques proviennent de sa matrice polymère, qui est composée d'un groupement polytétrafluoroéthylène (PTFE) sur lequel est greffé un groupement perfluorovinyl éther terminé par un groupement sulfonate (SO₃⁻). Cette dernière lui confère des propriétés échangeurs de cations, car elle est toujours liée avec un cation pour assurer l'électro- neutralité de la membrane (Figure 2). D'ailleurs, le Nafion est vendu sous sa forme acide, c'est-à-dire avec un proton comme contre- cation (R-SO₃H).

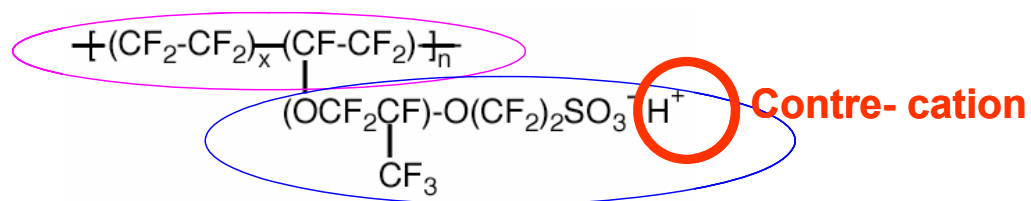


Figure 2: Formule chimique du Nafion exprimée sous sa forme acide

Etant donné que le Nafion est composé de groupements hydrophile et hydrophobe, il a la particularité de gonfler en fonction de la quantité d'eau adsorbée. Cette particularité lui donne la propriété d'être un très bon conducteur de protons quand il est bien gonflé. En effet, sa conductivité protonique varie de plus de 3 ordres de

grandeur avec l'augmentation de sa teneur en eau (Figure 3). Pour de nombreuses applications en milieu acide (PEMFC par exemple), nous avons besoin d'une membrane très bonne conductrice de protons pour s'assurer d'une bonne performance dans notre procédé.

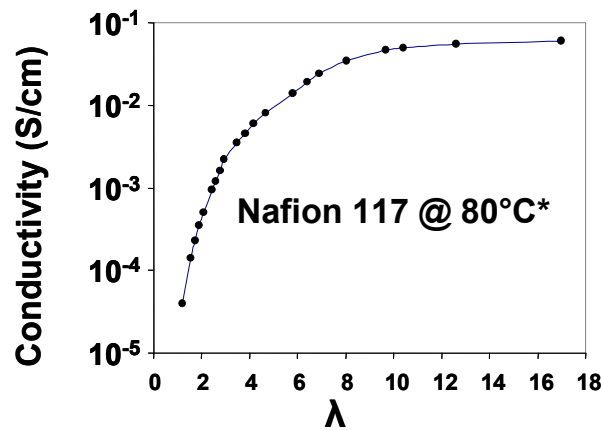


Figure 3: Conductivité protonique du Nafion type 117 (7" d'épaisseur en μm) à 80°C

[4]

Note: $\lambda = \frac{EW \times m_{eau}}{M_{H_2O} \times m_s(mb)}$, avec EW (masse équivalente du Nafion) = 1100 g/mol de SO_3^- ,

$M_{H_2O} = 18\text{g/mol}$, m_{eau} = masse l'eau adsorbée par la membrane, $m_s(mb)$ = masse initiale de la membrane séchée à 60°C

2.2.1 Structure du Nafion

Nous avons vu que le Nafion est composé d'un bloc hydrophile et hydrophobe. Cette particularité lui confère des propriétés de gonflement, qui sont liés à un changement morphologique de ce matériau.

Au cours de ces dernières décennies, beaucoup d'études ont été effectués sur la caractérisation du Nafion par des techniques aux RX (Rayon X) afin de comprendre son comportement en milieu vapeur et / ou liquide. Ces études ont mené à proposer divers modèles sur la morphologie de ce polymère qui pourrait expliquer son comportement dans divers milieux. Vu le nombre de modèles existant sur ce matériau, nous allons en citer quelques uns des plus connus.

Du point de vue historique, Gierke et al. [5] sont les premiers à proposer un modèle du Nafion. En 1983, ils ont décrit le Nafion hydraté comme un réseau de clusters ioniques quasi-sphériques de 4 nm de diamètre (Figure 4). Les clusters ioniques ont une structure de micelle inverse, c'est-à-dire que les têtes polaires sont à l'intérieure de la micelle. La distance entre deux clusters est de 5 nm et les clusters sont interconnectés entre eux par des canaux étroits de 1 nm de distance.

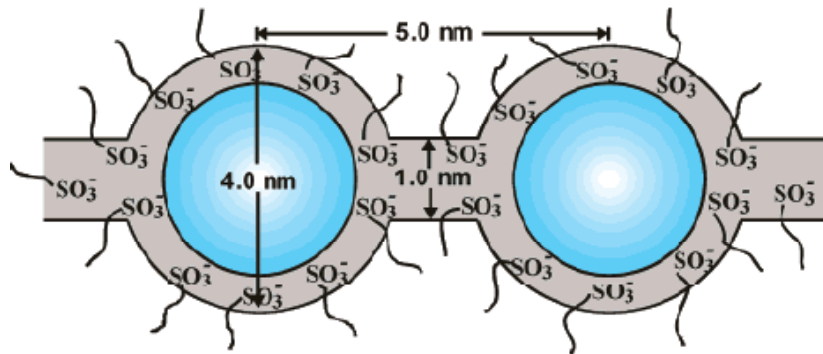


Figure 4 : *Modèle clusters ionique de Gierke et al.[3]*

Les calculs de ce modèle ont montré que pour une masse équivalente donnée, les paramètres tels que le diamètre du cluster, les sites échangeurs d'ions par cluster et le nombre de molécules d'eau par site échangeurs d'ions augmentent linéairement avec la teneur en eau du Nafion.

L'augmentation de la teneur en eau du Nafion se traduit par une augmentation du volume des clusters. En fait, c'est une combinaison d'une expansion de la taille des clusters et d'une redistribution des sites sulfonates, qui a eu lieu lorsque le Nafion est très hydraté. Le nombre de clusters se trouve ainsi réduite dans ce polymère très hydraté.

Ce modèle est généralement bien accepté dans la littérature et a servi de base pour de nombreuses études de morphologie du Nafion.

Plus récemment, Gebel et al. [6] ont proposé un modèle basant sur le modèle de Gierke, mais dans lequel une réorganisation et une continuité du domaine ionique dans le Nafion sec, hydraté et jusqu'à sa complète dissolution (Figure 5) ont été suggérés.

Dans ce modèle, la membrane sèche contient des clusters ioniques sphériques avec un diamètre de $\sim 1,5$ nm et une distance inter-clusters de $\sim 2,7$ nm. En adsorbant la vapeur d'eau, les clusters gonflent avec les groupements ioniques afin de diminuer leur énergie de surface. Le domaine ionique reste séparé les uns des autres jusqu'à une fraction volumique de l'eau de 0.2. Ensuite, à partir de cette valeur, la phase de percolation commence, c'est-à-dire que les domaines ioniques vont commencer à se connecter entre eux. Avec une fraction volumique de 0,4, nous assistons à une inversion de structure, c'est-à-dire que les groupements polaires sont à l'extérieur de la micelle. En augmentant la fraction volumique de l'eau, le Nafion se dissout en passant d'une structure en forme de bâtonnet connecté entre eux à une dispersion colloïdale de polymère toujours sous forme de bâtonnet. Nous soulignons que dans ce travail qu'aucune justification thermodynamique n'a été donnée pour expliquer la phase d'inversion avec une fraction volumique de 0,4.

Notons qu'en hydratant le Nafion en phase vapeur, la fraction volumique de l'eau dans ce matériau ne dépasse jamais les 0,4. Ainsi, la structure du Nafion n'est limitée qu'entre les deux structures, celle du domaine ionique et celle de la percolation.

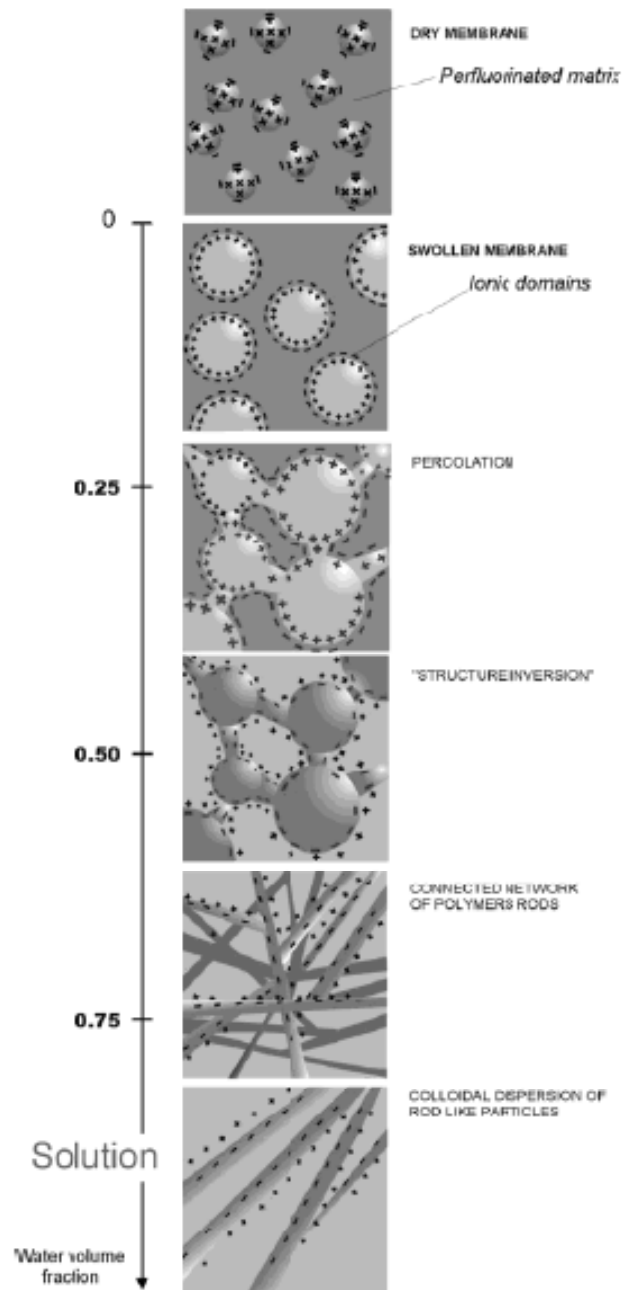


Figure 5 : Modèle conceptuel pour la réorganisation structurelle du Nafion en fonction de la fraction volumique de l'eau

2.2.2 Etude de la sorption du Nafion à 25°C

Dans cette partie, nous allons présenter une étude effectuée par Legras et al. [7] sur la sorption du Nafion[®] 117 équilibré avec différents contre-cations – H⁺, Li⁺ et Cs⁺. Cette étude a été réalisée en utilisant une microbalance électronique IGA-002 de chez Hiden Analytical, Warrington (UK). Cette microbalance est dotée d'un régulateur d'humidité et de température, qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de ces différents paramètres. Les conditions expérimentales ne sont pas détaillées dans cet article.

Les courbes d'isothermes des trois formes de Nafion sont tracées d'après les mesures réalisées avec la microbalance. Les résultats montrent que le nombre d'hydratation des contre-cations influence la sorption du Nafion (Figure 6). Cependant, c'est la forme du Nafion sous forme protonnée qui adsorbe le plus la vapeur d'eau.

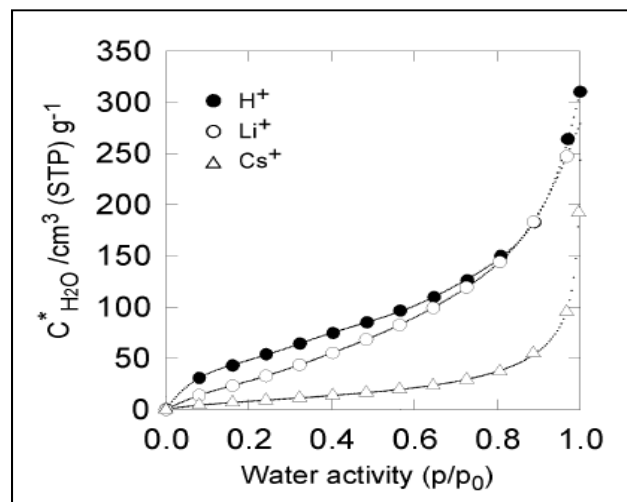


Figure 6 : *Courbes isotherme du Nafion[®] 117 équilibré avec différents contre-cations obtenues 25°C [7]*

De plus, la forme de la courbe du Nafion – H⁺ (Nafion sous forme protonnée) n'est pas la même par rapport aux courbes de Nafion –Li⁺ ou Cs⁺. En effet, la teneur en eau de ces deux formes de Nafion est linéaire lorsque le taux d'humidité relative (HR) augmente. Par contre, celle du Nafion protonné montre à un changement de pente à 10% HR. Ensuite, de 10 à 65% HR, la courbe augmente linéairement et elle croît à nouveau après 65% HR. Il en est de même pour le Nafion sous forme Cs⁺ et Li⁺.

Les différents changements de pente, que nous observons sur la figure 7, résultent de divers modes de sorption, qui correspondent aux différents types de population de l'eau dans ce matériau. Nous avons 3 modes de sorption avec le Nafion, qui sont celle de Langmuir, d'Henry et lié aux clusters d'eau. Pour le cas du Nafion sous forme neutre (Cs^+ et Li^+), nous observons que deux types de sorptions, celle d'Henry (partie linéaire) et celle qui est liée aux clusters d'eau (décollement de la courbe de sorption à fortes taux d'humidité). Dans le cas du Nafion protonné (Figure 7), nous avons d'abord la part de la sorption de Langmuir du fait de l'interaction forte entre les sites sulfonates et l'eau, à faible activité de l'eau, puis la part de sorption d'Henry et enfin celle liée aux clusters d'eau.

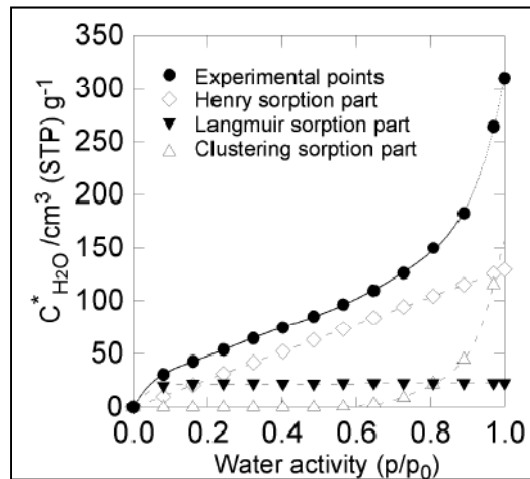


Figure 7 : *Décomposition de la courbe de sorption du Nafion- H^+ en trois modes de sorption (Langmuir, Henry et clusters d'eau) [7]*

L'utilisation d'une microbalance permet aussi de suivre la cinétique de sorption de ces membranes, ce qui entraîne que nous pouvons remonter à un coefficient de diffusion D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). En calculant la pente de l'équation (1) : $\ln\left(1 - \frac{\Delta M_t}{\Delta M_\infty}\right)$ en

fonction du temps de l'expérience et en l'appliquant dans l'équation de diffusion (2):

$D = -\frac{l \times I^2}{\pi^2}$, nous pouvons obtenir D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Notons que I est la pente à l'équilibre de

l'équation (1), l est l'épaisseur de l'échantillon (cm).

Ainsi pour chaque activité de l'eau, il est possible de calculer un coefficient de diffusion. Les résultats, illustrés sur la figure 8, pointent que la diffusion de la vapeur d'eau passe par un maximum, lequel varie suivant le contre-cation du Nafion. Cette augmentation de D lorsque le taux d'humidité croît peut être expliqué par une dualité de modèle de sorption - entre celle de Langmuir et celle de Henry - et / ou d'un effet de plastification lorsqu'il y a adsorption de molécules d'eau. Le maximum de diffusion observé pour ces trois formes de Nafion évolue dans le même sens que le nombre d'hydratation des cations : $H^+ > Li^+ > Cs^+$.

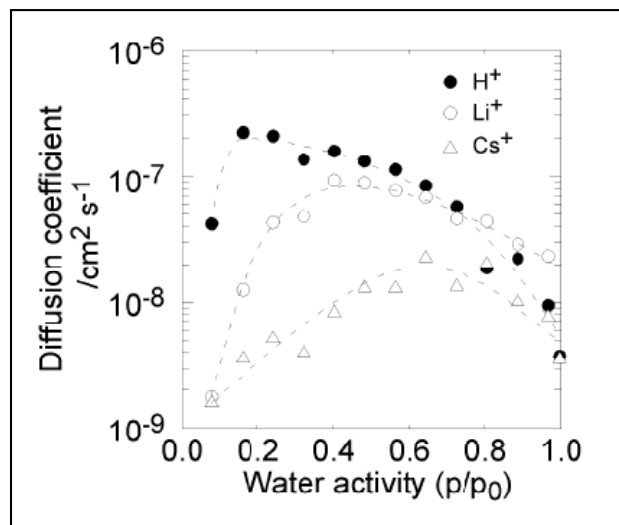


Figure 8 : *Variation du coefficient de diffusion ($cm^2 \cdot s^{-1}$) du Nafion avec différents contre-cations en fonction de l'activité de l'eau*

Zelmann et al. [8] ont montré que la diminution de la diffusivité de l'eau dans le Nafion à forte HR (> 70%) résulte d'une lente cinétique de sorption de l'eau à la surface de la membrane, c'est-à-dire que le procédé de sorption n'est pas instantané.

2.3 La microbalance à suspension magnétique (MSB)

Dans cette partie, nous allons vous présenter la microbalance à suspension magnétique, qui va être utilisée pour notre étude.

2.3.1 Présentation de la microbalance à suspension magnétique

Dans les années 1980, une nouvelle méthode de mesure gravimétrique a été mise au point. Ainsi, à partir de ce moment, les chercheurs ont pu déterminer précisément et sans contact le poids d'un échantillon à travers les parois d'un conteneur de mesure fermé. Le principe consiste à peser un échantillon à l'aide d'un nouveau type de Balance à Suspension Magnétique (MSB). Ceci est le résultat d'un programme de recherche et de développement réalisé par des universités renommées ainsi que par une entreprise allemande, RUBOTHERM [9].

Avec la MSB, les changements de masse d'un échantillon peuvent être enregistrés, même dans des conditions extrêmes (les résultats obtenus sont très précis). La MSB permet de connaître les changements de force et de masse qui agissent sur des échantillons qui se trouvent dans des conditions spécifiques (de pression, températures, gaz ou fluides corrosifs).

Le succès de cette balance a ouvert le cercle d'application à l'échelle internationale, dans la recherche et dans l'industrie.

2.3.2 Evolution de la microbalance à suspension magnétique

L'utilisation d'instruments classiques pour des mesures gravimétriques présente quelques difficultés. Le principal est le contact direct entre la cellule de mesure et l'instrument de pesage. Il y a été aussi démontré que la condensation, la pureté du gaz et autres facteurs atmosphériques ont un effet négatif sur la précision de mesure de ces appareils. Toutes ces limitations réduisent considérablement le champ d'application de mesures gravimétriques [9].

Ainsi, ce dispositif se compose d'un échantillon accroché directement à la balance, un capteur de mesure et un thermostat qui soumet l'échantillon à un programme de température prédéfini – partie gauche de la figure 9. Comme ce dispositif de mesure est très sensible, il est nécessaire de procéder à sa protection. Pour cela, l'utilisation nécessite de l'alimentation d'un gaz inerte au système qui va permettre la protection de la microbalance contre les possibles effets corrosifs et une éventuelle condensation des gaz de mesure.

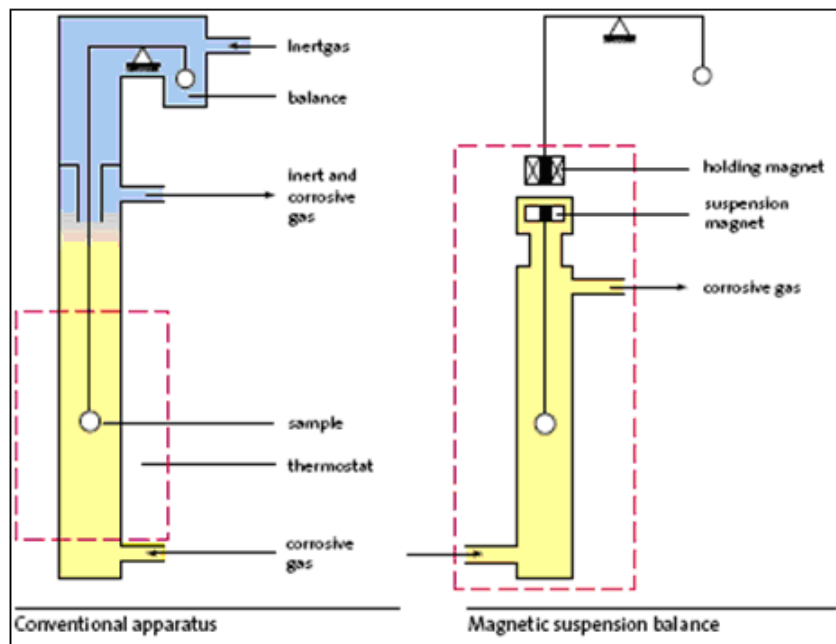


Figure 9 : Microbalance conventionnelle (à gauche) et Microbalance à suspension magnétique (à droite) [9]

Pour faire face aux limitations présentées par la microbalance conventionnelle, la microbalance à suspension magnétique (MSB) a été mise au point – partie droite de la figure 9. Ce nouveau dispositif permet effectuer la mesure sans aucun contact entre le capteur de mesure où se trouve l'échantillon et la microbalance. Ainsi, l'innovation dans cette microbalance est dans la manière d'accrocher l'échantillon. Celui-ci se trouve maintenant accroché à un aimant suspendu librement et, qui est maintenu dans cet état par un électroaimant fixé à la balance. Cette solution résout tous les problèmes liés au fait d'accrocher l'échantillon directement à la microbalance [9].

Avec ce système, la transmission du poids de l'échantillon à mesurer est réalisée sans contact de la chambre de mesure à la microbalance – pesage de l'échantillon à

travers la paroi de la chambre de mesure (Figure 10). La MSB permet donc d'effectuer des mesures gravimétriques de divers échantillons (liquides, solides, poudre) soumis à des conditions de température et pression inadaptées dans le cas d'appareils conventionnels.

Un électro-aimant est attaché sous le plateau d'une balance standard. Celui-ci met en suspension un mobile magnétique qui est constitué par un aimant permanent fixé au sommet d'une tige verticale. Au bas de la tige se trouve une butée qui peut accoupler ou désaccoupler une nacelle porte-échantillon, par l'intermédiaire d'une cage. Le module électronique d'alimentation de l'électro-aimant contrôle la position verticale du mobile magnétique grâce à un capteur inductif [9].

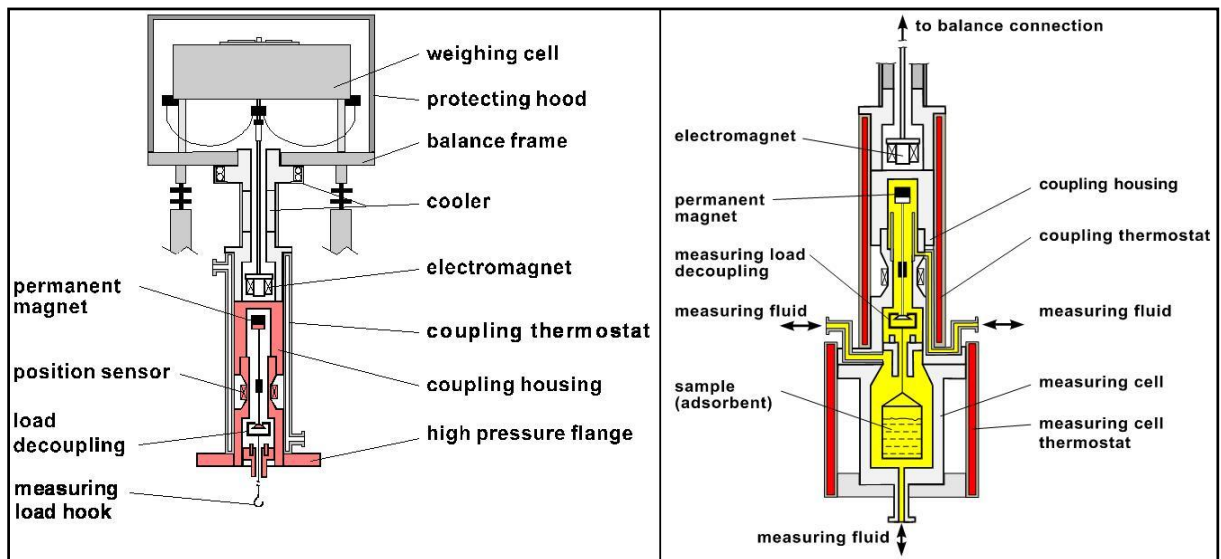


Figure 10 : Schéma de la MSB (partie supérieure à gauche et partie inférieure à droite)

[10]

Dans ce système on peut identifier deux positions de mesures différentes : Zéro point (ZP) – dans la position zéro, le mobile magnétique se situe dans une position très basse pour que la nacelle de pesée soit posée et par conséquent découplée de la balance afin de faire le tarage (partie droite de la figure 11) ; Mesure point (MP) – le mobile magnétique se situe plus haut et soulève la nacelle de pesée par l'intermédiaire de la cage d'accouplement, ce qui permet connaître le poids de l'échantillon (nacelle comprise) (partie gauche de la figure 11) [9][11].

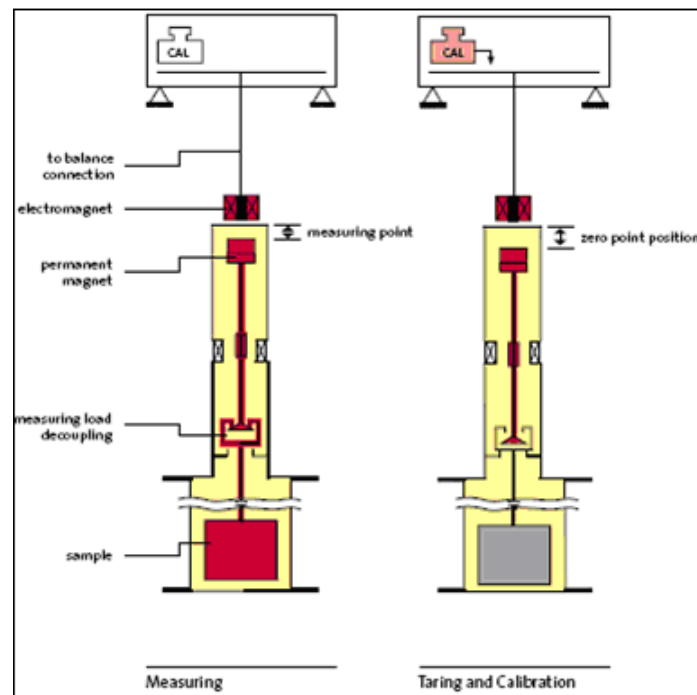


Figure 11 : Schéma de la MSB en position de mesure (à gauche) et tarage (à droite) [9]

2.3.3 Différents types de microbalance à suspension magnétique

Jusqu'au milieu du siècle dernier, la gravimétrie a eu un rôle très important dans les recherches de processus physiques et chimiques. Entre autres applications spéciales, on peut identifier trois principaux domaines: mesures de sorption, thermogravimétrie et mesures de densité. En plus de la recherche fondamentale et des essais matériaux, ces méthodes peuvent être appliquées à de nombreux processus pour concevoir ou optimiser un grand nombre d'opérations industrielles (l'épuration des fumées, la production et le stockage de gaz naturel et l'hydrogène, la gazéification du charbon, la production de matières plastiques, la décontamination du sol, l'extraction supercritique) [9].

Dépendant du type de mesure, il existe deux types de balance à suspension magnétique : en métal et en verre de quartz. La première (Figure 12) est destinée à des pressions pouvant atteindre 2000 bars. La version en verre de quartz (Figure 13) est utilisée pour effectuer des mesures dans une atmosphère extrêmement corrosive.

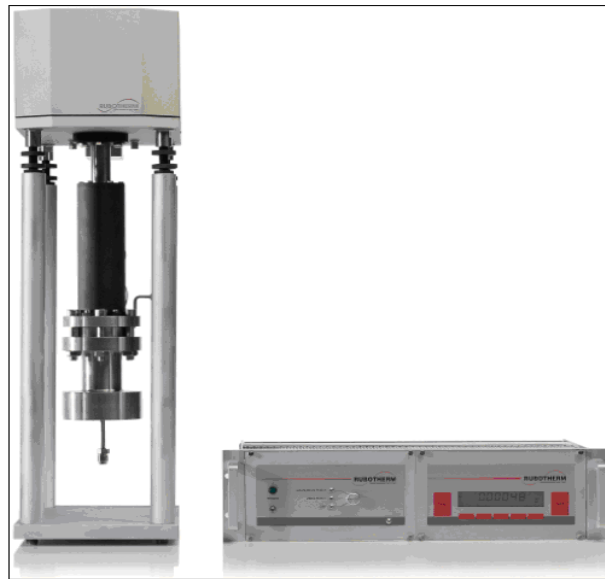


Figure 12 : Balance à suspension magnétique en métal [9]

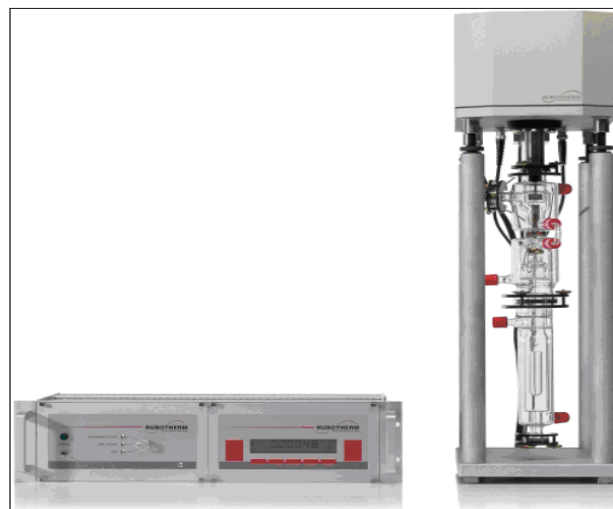


Figure 13 : Balance à suspension magnétique en verre de quartz [9]

Un développement plus récent permet la prise de masse de deux échantillons en même temps dans la même MSB – figure 14. Ainsi, dans ce système, il y a trois positions de mesure différents : Zéro point – l'aimant permanent est seul dans un état suspendu, qui permet de tarer et calibrer ; Le point de mesure 1 – le premier échantillon est élevé et sa masse est pesé ; Le point de mesure 2 – le deuxième échantillon est soulevé à le premier et les deux masses sont pesés ensemble.

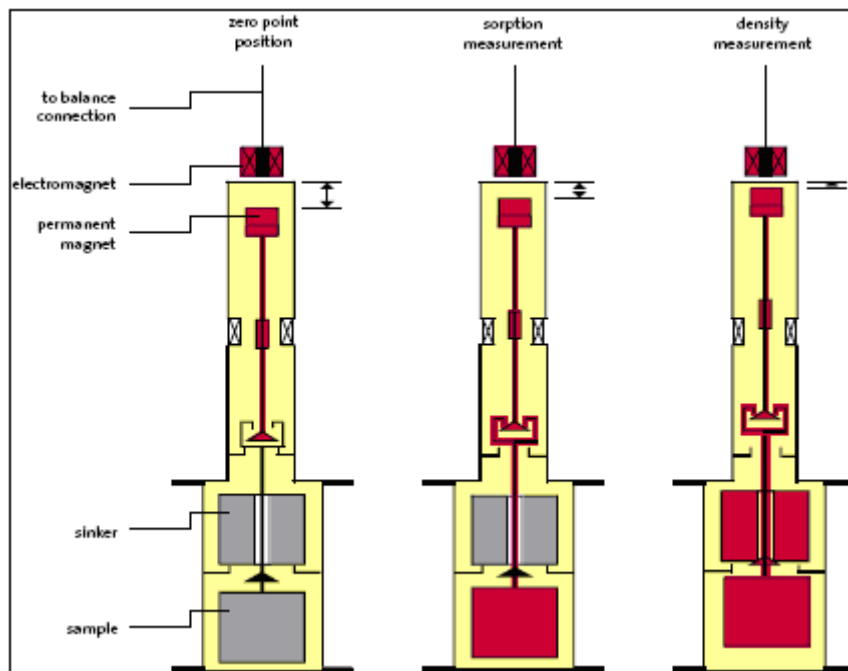


Figure 14 : *Exemple de mesure simultanée de sorption et densité [9]*

2.3.4 Les applications de la microbalance à suspension magnétique

La nécessité de connaître des données expérimentales pour différentes situations spécifiques (celles qu'une microbalance conventionnelle ne supporte pas) a conduit à la création de la MSB.

Par exemple, la nécessité de remplacer le CFC-11 (trichlorofluorométhane) et le CFC-12 (dichlorodifluorométhane), qui sont les agents gonflants dans le processus industriel de fabrication des mousses de polymères, a ouvert les portes à l'application du dioxyde de carbone et de l'azote. Alors, la nécessité de connaître leurs valeurs de diffusivité et solubilité, pour des conditions de température et pression spécifiques, a exigé l'utilisation de la MSB car une microbalance conventionnelle ne supporterait pas ces conditions.

La dissolution des polymères est un phénomène très important dans plusieurs procédés industriels, comme par exemple dans la synthèse des membranes et le recyclage des matières plastiques. Toutefois, les solvants organiques utilisés dans ces processus ont un impact négatif sur l'environnement, ce qui a tourné l'attention vers les

fluides supercritiques comme remplaçant, spécialement le dioxyde de carbone supercritique qui est considéré une chimie verte. Le pouvoir du CO₂ comme solvant est très complexe et, il ne peut pas être déduit à partir de l'observation de la structure chimique. Alors, la dissolution est étudiée sur des polymères avec différentes structures afin d'avoir un aperçu sur sa solvabilité. Ainsi, il est nécessaire de connaître le comportement du CO₂ supercritique sous différentes conditions, les quelles exigent l'utilisation de la MSB.

L'utilisation de la MSB s'est révélée indispensable dans plusieurs cas d'étude, et vu le succès de celle-ci, le domaine d'application s'est agrandi, non seulement dans la recherche, mais également dans l'industrie. En annexe (Annexe A1), nous avons présenté deux cas concrets d'utilisation de la microbalance.

3. Etude expérimentale

3.1 Contexte du sujet

L'introduction brève du Nafion, dans la partie bibliographique de notre rapport, nous montre l'importance d'optimiser la gestion de l'eau dans ce matériau afin d'obtenir de meilleures performances dans les procédés comme la pile à combustible.

Pour pouvoir contrôler la teneur en eau du Nafion, en ex- situ et/ ou en in- situ, nous avons besoin de quantifier l'eau contenue dans la membrane en fonction de différents taux d'humidité et de température. Du fait de la difficulté de la mesure, il existe peu de données fiables sur le gonflement du Nafion à travers une grande gamme de température et d'humidité relative. En effet, beaucoup de résultats ex- situ ont été obtenus à une température proche de l'ambiante et il nous manque des données dans la plage de température de fonctionnement de la pile, c'est-à-dire entre 50 à 90°C. C'est dans cet objectif que nous allons réaliser des courbes d'isotherme de sorption afin de connaître l'influence qu'ont la température et l'humidité sur le gonflement du Nafion. Pour cela, nous avons le choix d'utiliser différentes méthodes pour parvenir à nos fins, l'une en mode statique et l'autre en mode dynamique.

Une des méthodes statiques a été développée au LEMTA, dans le groupe Pile à Combustible. Rappelons que cette méthode consiste à utiliser la pression de vapeur générée par une solution saturée en sel (choisi au préalable) pour hydrater un échantillon de membrane Nafion, à une température donnée. Malgré que cette méthode fonctionne bien, elle nécessite toutefois un temps d'équilibrage des échantillons très long, souvent de l'ordre du mois.

Une méthode en mode dynamique pourrait être une méthode liée à l'utilisation d'une microbalance, car elle permet d'enregistrer de faibles variations de masse durant le gonflement de l'électrolyte polymère. De plus, il a été rapporté dans la littérature un temps d'équilibrage très court de l'ordre de la seconde [12] ou de la minute [7] pour une humidité et une température données. Cette différence de temps d'équilibrage pourrait être expliquée par l'effet dynamique du flux de gaz humide qui force le matériau à gonfler dans la microbalance, alors que dans le cas de l'utilisation d'une solution saturée

en sel la vapeur d'eau est en équilibre dans un milieu clos et l'équilibrage des échantillons s'effectue dans un état "quasi- stationnaire".

Afin de confirmer les temps d'équilibrage trouvés dans la littérature et aussi d'accélérer le temps d'expérience, un projet mis en place avec le LEMTA avec le Dr. Feina XU et le LSGC avec le Prof. Danielle Barth a été effectué peu de temps avant mon arrivée (fin Déc. 2008).

Il est à noter que jusqu'à présent et à notre connaissance, il n'y a pas de données dans la littérature qui ont été obtenues avec une microbalance de type à suspension magnétique pour les mesures de sorption du Nafion ou autres polymères dans des milieux humidifiés. De ce fait, l'objectif premier de ce projet est de démontrer la faisabilité de l'étude, puis dans un deuxième temps, d'optimiser tout le système afin de répondre au mieux aux exigences du cahier des charges de l'étude – humidité et température contrôlées en amont et en aval de la microbalance.

Avant d'entreprendre l'étude de faisabilité avec la microbalance, il fallait tout d'abord concevoir tout le système périphérique, qui nous sert à générer et à contrôler une humidité donnée.

Un premier travail préliminaire a été effectué au LEMTA avec un bulleur de 800 mL, dans lequel un serpentin contenant un fluide caloporteur a été inséré. Le niveau d'eau contenu dans le bulleur est estimé à partir d'un tube de niveau, qui a été gradué manuellement (Figure 15). La température du fluide est contrôlée et imposée par le bain thermostaté de chez Lauda. La température de l'eau du bulleur est mesurée par une sonde Pt₁₀₀, qui est réglée par le biais du bain thermostaté. Il a été prévu que l'humidité générée par le bulleur va être transportée vers la microbalance grâce à un cordon thermo- réglé de chez Kenova.

Les premiers bilans en eau du bulleur ont été effectués sans ce cordon chauffant (étant donnée le temps de mis en route de ce projet).

Dans ce premier travail préliminaire, plusieurs séries de tests – bilan en eau du bulleur - ont été réalisés afin d'évaluer l'efficacité du bulleur. Le principe du test consiste à peser une différence de masse d'eau, qui a été entraînée par un gaz sec, durant un temps défini par nos calculs. Les étapes de calculs ainsi que notre raisonnement sont

donnés en Annexe – A2. Nous soulignons que la Loi de Clapeyron – très simple d'utilisation - n'est pas la plus précise pour calculer une pression de vapeur saturante, car cette loi néglige la variation du volume des gaz en fonction de la température. Nous avons supposé que cette variation est négligeable dans nos conditions opératoires (pression atmosphérique et température comprise entre 35 à 90°C).

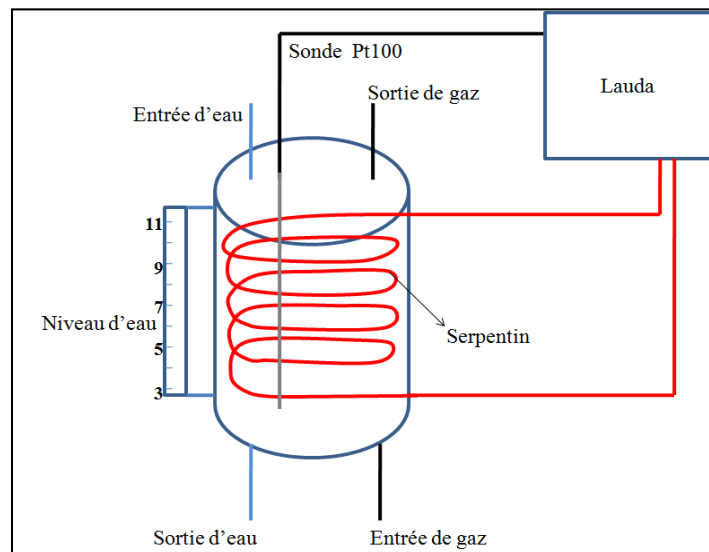


Figure 15 : Schéma du bulleur

Les premiers essais préliminaires ont permis de constater que l'efficacité du bulleur, tel qu'il a été conçu et calorifugé, n'est que de 70% en utilisant un gaz d'entrée très sec (gaz en bouteille – de pureté 99.999%). De plus, la température du laboratoire influence sur l'efficacité du bulleur. Ainsi, pour avoir un rendement proche de 100% de vapeur à la sortie du bulleur, il fallait compenser par une augmentation de température de 5 à 10°C selon la température souhaitée d'utilisation. Ce rendement représente le rapport entre la masse d'eau obtenue dans le bulleur à la fin d'un temps t et la quelle devrait être obtenue théoriquement.

Pour limiter la perte de vapeur à la sortie du bulleur, nous l'avons optimisé en le calorifugeant mieux avec une mousse isolante. Ce premier système périphérique – simple - a été transporté au LSGC, au laboratoire de GPS – lieu d'étude.

Dans les parties qui suivent, nous allons commencer par présenter les premiers bilans en eau que nous avons réalisé au LSGC en raccordant notre bulleur à la microbalance via le cordon chauffant. En deuxième partie, nous présenterons les modifications que nous étions amenés à effectuer pour optimiser notre système périphérique, en insistant cette fois-ci sur un meilleur contrôle des paramètres extérieurs, tels que le taux d'humidité à la sortie du bulleur et aussi la pression du système global. Enfin, en troisième partie, nous présenterons quelques résultats ainsi que tous les problèmes que nous étions confrontés dans ce projet et comment nous les avons solutionnés.

3.2 Les premiers essais avec le bulleur

3.2.1 Bilans en eau du bulleur

Il a été observé dans le laboratoire du LEMTA que la température de la pièce et la qualité du gaz influencent sur l'efficacité de leur bulleur. Etant donnée que tous ces paramètres expérimentaux varient avec les conditions opératoires des laboratoires, il fallait dans un premier temps vérifier que l'efficacité de ce bulleur reste constante ou pas (70%) une fois raccordée à la microbalance.

C'est pourquoi, nous avons commencé par effectuer des bilans en eau afin de cerner le fonctionnement de ce bulleur, avec une microbalance sans échantillon à l'intérieur. Le schéma de notre premier montage est décrit sur la figure 16.

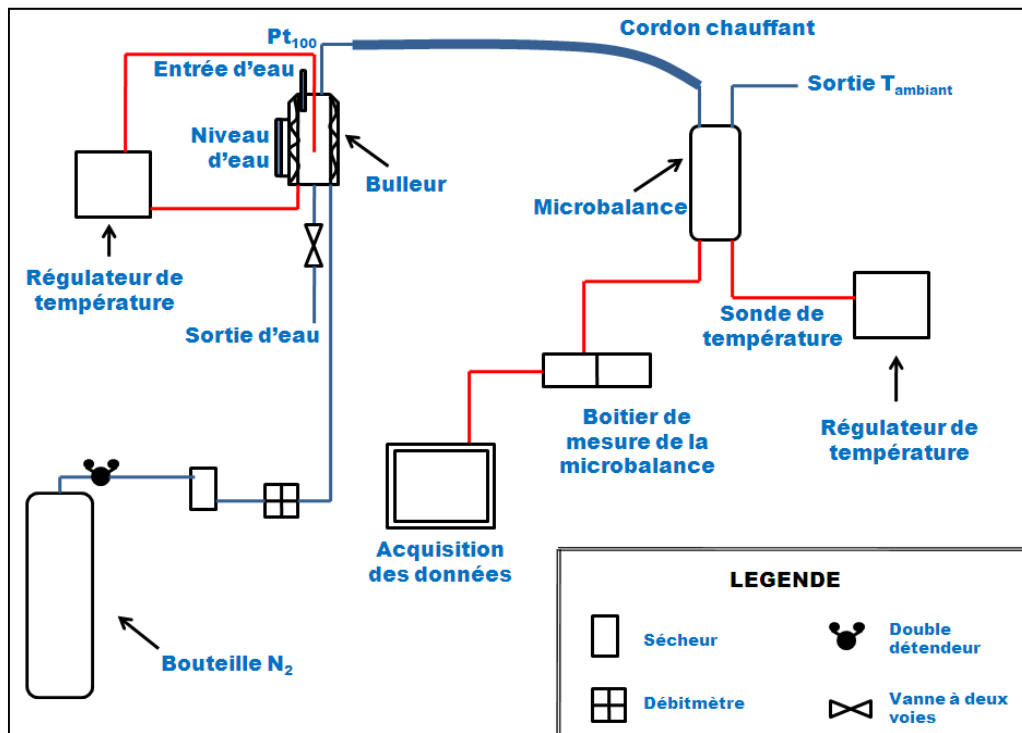


Figure 16 : Schéma de l'installation expérimental

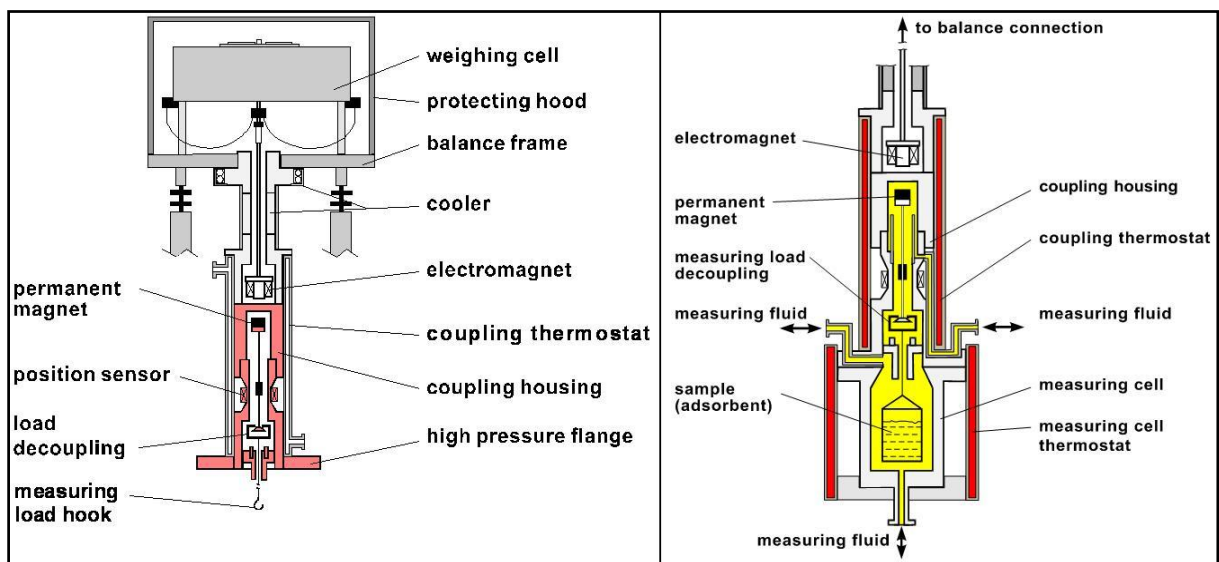


Figure 17 : Schéma de la MSB (partie supérieure à gauche et partie inférieure à droite)

[10]

Comme on peut le voir sur la figure 16, la vapeur d'eau générée par le bulleur est transportée par le cordon chauffant jusqu'à la microbalance, qui est chauffée que dans le compartiment des échantillons. La tête de mesure de cette microbalance n'est pas thermostatée. Nous avons supposé que la différence de température est négligeable entre les deux compartiments.

Dans notre montage expérimental, le bulleur est alimenté en azote sec provenant d'une bouteille comprimée de 200 bars. Le débit de gaz est contrôlé par un débitmètre, dont le débit maximum est de $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (PTN) (99.999% de pureté) La température de l'eau du bulleur est mesurée par une sonde de température Pt₁₀₀, raccordée au bain thermostaté. La température de la microbalance – partie échantillon - est régulée par un autre bain thermostaté.

Les premiers essais ont été effectués avec un débit de $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (PTN). Il est à noter que ce débit a été choisi pour deux raisons, le premier est pour accélérer le temps d'expérience. Plus le débit est grand, plus il devrait entraîner de vapeur d'eau et ainsi diminuer le temps de l'essai. La deuxième raison est que ce débit correspond à 10 fois le volume vide du panier d'échantillon de la microbalance. Il nous semble que plus la vitesse de balayage est grande, plus on peut négliger la variation de l'humidité dans la microbalance et nous concentrer seulement sur la variation de masse de notre échantillon. Cette hypothèse sera discutée dans la partie résultats.

L'eau introduite dans le bulleur est pesée avant et après chaque essai afin d'estimer la quantité d'eau évaporée avec l'entraînement d'un débit de gaz sec et à une température donnée.

Etant donnée que les tous premiers tests de bilan en eau n'ont pas été fructueux, car les masses obtenues d'eau ne correspondent pas aux valeurs attendues par les calculs, nous avons réalisé différents tests afin de comprendre le fonctionnement de notre système global. Pour cela, nous avons vérifié chaque portion de notre schéma global, qui pourrait intervenir sur nos essais de bilan en eau, comme la position de la sonde Pt₁₀₀, l'influence du cordon chauffant et l'impact de la microbalance sur le fonctionnement du bulleur. Nous avons résumé nos résultats dans les tableaux 1 et 2. Nous précisons que tous les calculs ont été effectués à l'aide des équations décrites en annexe –A2. Les résultats sont présentés en détail dans l'annexe A3.

Test	1	2	3	4	5	5*
Niveau sonde Pt100	3	9	9	9	9	9
T (bulleur)target - °C	70	70	70	70	72	72
Efficacité bulleur - %	55.77	43.08	128.64	117.03	47.82	98.89
Cordon chauffant	Oui	Oui	Non	Oui	Oui	Oui
Microbalance	Oui	Oui	Non	Non	Oui	Oui
PT - bar					1	1.7

Tableau 1 : Résultats expérimentaux

Test	6	7	8	9	10	11	12
Niveau sonde Pt100	3	3	6	6	6	6	6
T (bulleur)target - °C	69	70	70	50	80	60	40
Efficacité bulleur - %	92.26	105.80	109.90	102.28	140.24	85.85	86.03
Cordon chauffant	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Microbalance	Oui	Non	Non	Non	Non	Non	Non
PT - bar	1						

Tableau 2 : Résultats expérimentaux

En analysant les résultats des tableaux 1 et 2, nous constatons que :

- ⊕ Le niveau de la sonde Pt₁₀₀ influence sur l'efficacité du bulleur (comparaison des tests 1 et 2). Plus la sonde est placée vers la sortie du gaz, plus on améliore l'efficacité mesuré. Ce résultat montre que le bulleur n'est pas bien régulé en température à la sortie de gaz et qu'une partie de la vapeur d'eau condense sur la paroi interne du bulleur;
- ⊕ En comparant les tests 1 et 7, nous constatons qu'en reliant le cordon chauffant à la microbalance, nous réduisons l'efficacité du bulleur de 50%;
- ⊕ Les essais 2, 3 et 4 nous permettent de voir l'influence du cordon chauffant et de la microbalance sur le fonctionnement du bulleur. Nous constatons que le meilleur rendement est donné par le bulleur seul, c'est-à-dire relié à aucuns autres éléments ou appareils. Lorsque le bulleur est relié au cordon chauffant, l'efficacité du bulleur est réduite de 11% (tests 3 et 4). Lorsqu'il est relié au cordon chauffant et à la microbalance, nous avons une diminution de 80% de son efficacité (tests 3 et 5) - ceci rejoint notre deuxième point ;
- ⊕ Nous savons que l'efficacité du bulleur dépend de la pression totale (P_T) du système. Mais jusqu'à présent, nous avons considéré que la pression du système est proche de la pression atmosphérique. Pour évaluer P_T, nous avons effectué un calcul à l'inverse en estimant que l'efficacité du bulleur

était de 100%. Le calcul a été effectué avec l'essai 5, avec une pression de 1 ou de 1,7 bars. Le résultat montre que l'efficacité du bulleur est doublée en changeant de pression totale. Cette variation est significative et nous pousse à fixer la pression totale du système pour avoir des essais reproductibles ;

- ✦ Finalement, les essais 8 à 12 nous permettent de conclure que l'efficacité du bulleur n'augmente pas de façon linéaire avec l'augmentation de la température. En effet, en reportant les valeurs du Tableau 2 sur le graphe (Figure 18), nous constatons que l'efficacité du bulleur telle qu'il a été testé suit la tendance de la pression de vapeur saturante de l'eau. La pression de vapeur saturante de l'eau augmente de façon polynomiale en fonction de la température. Mais à faible température (entre 20 à 50°C) nous pouvons la considérer comme une droite. Nous constatons que l'efficacité du bulleur change de trajectoire entre 50 et 60°C, ce qui correspond aux températures de "décollement" de la pression de vapeur saturante de l'eau.

Les résultats obtenus nous ont permis de mieux comprendre le fonctionnement du bulleur ainsi que l'influence du cordon chauffant et de la microbalance sur la pression totale du système. Les conclusions dégagées de ce premier travail nous amènent à modifier et à améliorer notre montage, afin qu'il répond à nos besoins expérimentaux.

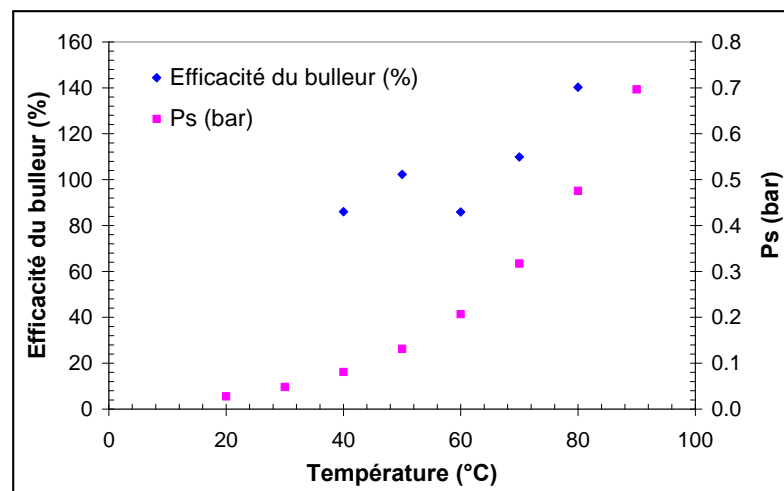


Figure 18 : *Comparaison de la pression de vapeur saturante de l'eau avec l'efficacité du bulleur (%)*

3.2.2 Modifications et améliorations du montage précédent

Aux vus des résultats obtenus précédemment, nous avons effectués des modifications sur notre schéma de montage, qui sont récapitulés sur la figure 19.

Le premier point est qu'il est nécessaire d'ajouter deux vannes entre l'entrée et la sortie de la microbalance afin de tarer proprement cet appareil. En effet, comme la microbalance est très sensible à toute perturbation de flux gazeux, il est nécessaire d'effectuer cette opération en milieu fermé.

Le deuxième point est qu'il faut ajouter un by-pass entre le débitmètre et le bulleur. Ceci permet de balayer en gaz sec notre système afin de s'assurer de l'humidité de départ, ainsi que de la masse sèche de notre membrane, puisque celle-ci a tendance à gonfler lorsqu'elle est en contact avec l'air libre. Il est à noter que le balayage en gaz peut aussi être effectué avec notre premier montage en utilisant un bulleur vide. Cependant l'opération nécessite un temps d'attente trop important avant d'atteindre une humidité proche de 0%. De plus le temps de chauffage de l'eau du bulleur nécessite aussi un temps d'attente, qui est plus ou moins long selon la température de fonctionnement. Par ailleurs, l'ajout du by-pass permet aussi de tarer la microbalance, car toute humidité fausse les résultats de mesure.

Le troisième point consiste d'ajouter une vanne pour faire un appel d'air lors du remplissage du bulleur, car lorsqu'on est en système fermé, le remplissage du bulleur n'est pas évident à réaliser. D'autre part, cette vanne nous sert aussi à préparer l'humidité de gaz qui sera renvoyée à la microbalance. En effet, lors du chauffage du bulleur, la quantité de gaz sortant du bulleur n'est pas à l'humidité voulue.

Le quatrième point est donc l'ajout de deux sondes d'humidités placées un près de la sortie du bulleur pour lire l'humidité du gaz, mais en amont de la vanne "évent". Le deuxième est ajouté à la sortie de la microbalance afin de mesurer la variation du taux d'humidité, si elle existe. Parce que si notre système n'est pas bien régulé en température, nous aurons des sauts d'humidité qui seront mesurés par la deuxième sonde d'humidité. Notons que ces sondes d'humidités mesurent aussi la température du gaz.

Comme la pression n'est pas stable dans notre système à cause du système existant qui est relié à la sortie de la microbalance, nous avons ajouté deux capteurs de

pression avant et après la microbalance pour pouvoir lire les variations de pression qu'il existe dans notre montage. Et ceci constitue notre cinquième point.

Le sixième point est l'ajout d'un déverseur pour pouvoir contrôler la pression de notre système. En effet, pour relier la quantité d'eau sortant du bulleur, il fallait contrôler la pression globale de notre montage. Le déverseur est donc mis à la fin de notre montage. Il est à souligner que la sortie du gaz humide – à la fin du montage - est à température ambiante.

Nous pointons le fait que nous avons volontairement ajouté deux vannes qui sont placées à l'entrée du cordon chauffant et à l'entrée de la deuxième sonde d'humidité. Il est évident que ces deux vannes font double emploi par rapport aux deux vannes existantes qui sont à l'entrée et à la sortie de la microbalance. Cependant, elles nous sont bien utiles pour éviter d'être en contact avec l'appareil. De plus, étant donné que nous avons besoin de changer nos conditions opératoires assez fréquemment, elles nous permettent de ne pas perturber les mesures de la microbalance du fait qu'elle est très sensible aux vibrations brusques.

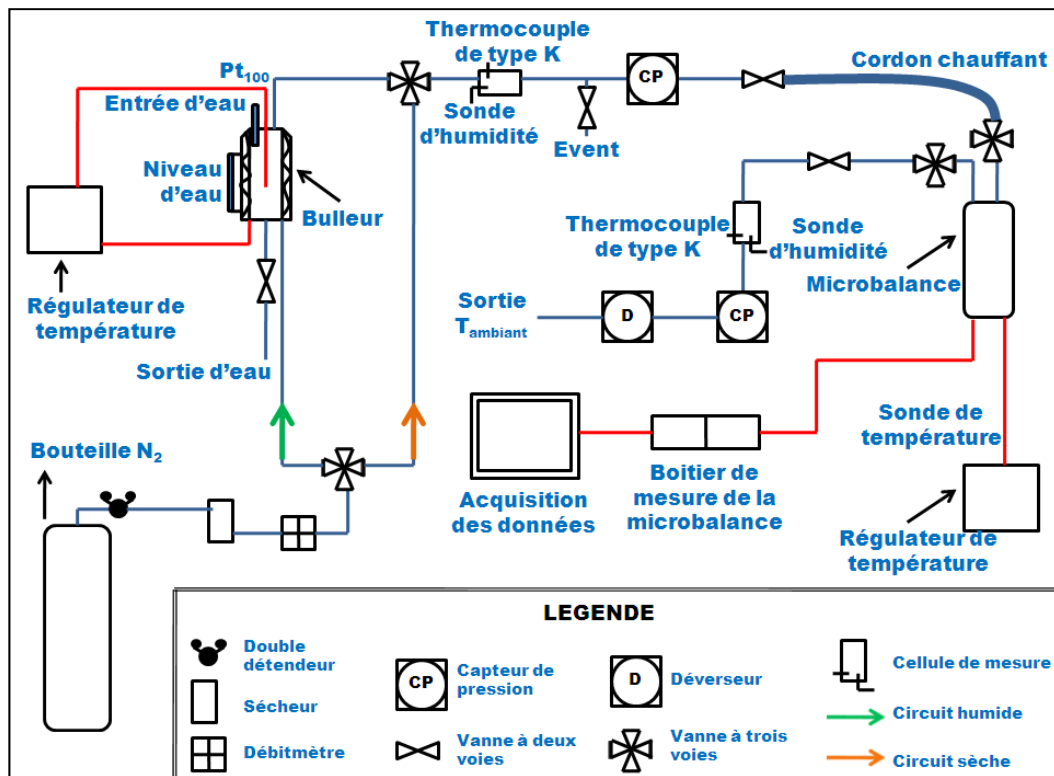


Figure 19 : Schéma de l'installation expérimentale

Par ailleurs, nous avons tracé toutes les lignes de connections, la partie haute du bulleur, le tuyau de sortie de la vapeur d'eau, les deux cellules de mesure de l'humidité relative (HR). La température du ruban chauffé est contrôlée par un thermocouple K placé dans la première cellule de mesure de HR. Un deuxième ruban chauffant est connecté à la deuxième cellule de mesure HR et il est régulé par une thermistance. Un tuyau souple relie la sortie de la microbalance à l'entrée de la deuxième sonde d'humidité. Une partie seulement de ce tuyau est chauffé par un ruban chauffant pour raison technique.

Une fois que l'humidité souhaitée est atteinte, nous l'introduisons dans la microbalance via le cordon chauffant, qui est chauffé 10°C de plus par rapport à la température de travail. Avant de commencer à hydrater la membrane avec une HR fixe, nous commençons toujours par l'assécher afin de mesurer sa masse sèche. Ensuite une fois que nous avons atteint l'équilibre d'assèchement, nous tarons la microbalance et nous procédons ensuite aux expériences de sorption. La masse de l'échantillon est lue sur un boîtier de contrôle de chez Rubotherm et l'acquisition des données sont enregistrées par un logiciel conçu par M. Webber.

3.3 Premiers résultats de sorption avec le Nafion® 115

Après que les modifications ont été effectuées, nous avons pu effectuer quelques essais de sorption avec le Nafion. Afin de valider notre montage, nous avons choisi un Nafion d'épaisseur moyenne, le Nafion® 115 (125 μm), pour débiter nos essais de sorption. Nous avons testé différentes températures de fonctionnement (35, 50, 70 et 90°C) pour essayer de voir les limites et les contraintes de notre montage. Dans le but de vérifier que le débit imposé n'influence pas sur le gonflement du Nafion, nous avons effectué une comparaison de la teneur en eau du Nafion 115 avec quelques températures seulement.

Avant chaque changement de température, tous nos échantillons ont été séchés au préalable pour déterminer leur masse sèche.

Pour être sûr que l'échantillon ne colle pas sur la paroi du panier d'échantillonnage de la microbalance lors de la phase de gonflement, nous avons pris une surface de membrane de 1.6 x 1.5 cm^2 en moyenne.

Dans un premier temps et au vu d'un premier essai assez déroutant, nous avons préféré effectuer nos tests avec un débit à 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (PTN) pour éviter un possible décrochement du panier de la microbalance.

Par ailleurs, il est à souligner que la manipulation de la microbalance n'est pas très aisée et qu'il demande beaucoup de minuties et de précautions. De ce fait, nous n'avons pas changé de membrane à chaque changement de température et nous avons essayé d'aller le plus loin possible avec un même échantillon.

Il est à préciser que tous les résultats présentés dans cette partie sont aussi présentés en annexes – A4 - pour plus de détails.

3.3.1 Tests à 50°C

3.3.1.1. Premier test à 50°C

Nous avons choisi de débiter les essais à 50°C, d'une part pour essayer d'avoir une courbe de sorption qui balaye une gamme de HR de 10 jusqu'à presque 100%, et d'autre part pour voir les limites de notre montage. Ce premier essai nous sert aussi à nous familiariser avec le logiciel et les points techniques à maîtriser tels que l'évaluation du temps de chauffe du bain thermostaté.

La figure 20 montre les premières courbes de sorption du Nafion 115 en fonction des différents taux d'humidité. Toutes les courbes n'ont pas pu être représentées à cause d'un problème d'acquisition avec le logiciel. Mais heureusement nous avons reporté la masse finale de l'échantillon avant de modifier la température de consigne, ce qui nous a permis de calculer λ – teneur en eau du Nafion défini comme le rapport de $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{SO}_3^-)_{\text{Nafion}}$.

Il est à noter que T_{set} est la température imposée de notre bulleur pour générer une humidité donnée.

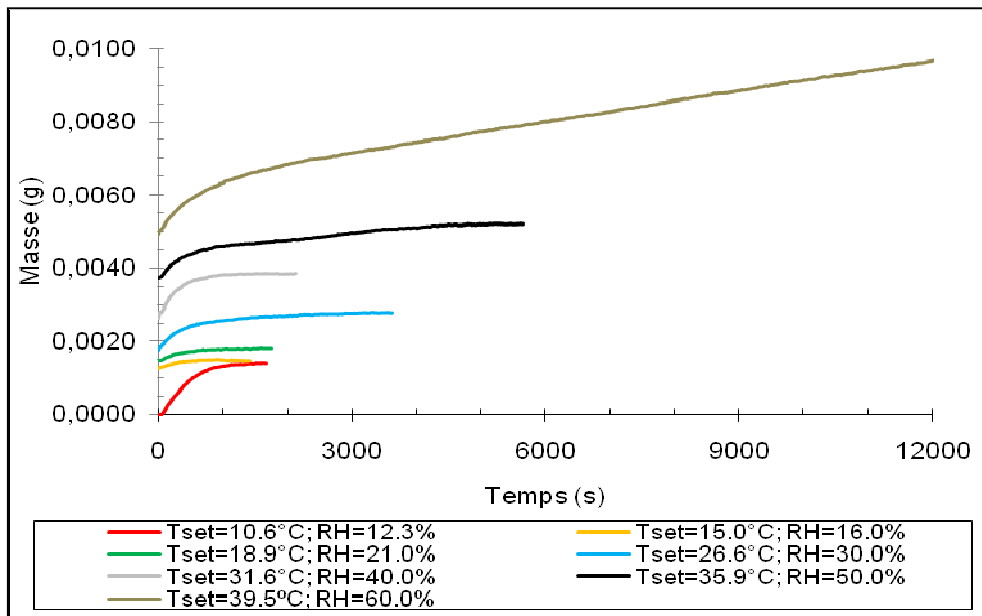


Figure 20: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%) pour une température de fonctionnement de 50°C et avec un débit de 100 NmL.min⁻¹

Note : Le taux d'humidité relative est désigné par RH (en anglais) dans tous les graphs ou ce terme apparaît.

Ce premier test nous permet de constater que le premier point à 10,6°C (T_{set}) correspondant à la première humidité n'est pas encore à l'équilibre, cependant il est assez proche de la valeur du deuxième point obtenu à 15°C. Cependant, en termes d'humidité relative (HR), la différence n'est que de 5%. Nous savons qu'à faible humidité relative, la prise en eau du Nafion n'est pas très marquée contrairement à forte humidité. De ce fait, nous pourrions considérer que nous avons atteint un pseudo-équilibre à 10,6°C.

D'autre part, nous constatons que le temps d'équilibrage du Nafion n'est pas le même lorsqu'on est à faible ou à forte humidité. A faible HR, nous arrivons à l'équilibre au bout d'une demi-heure, alors que pour les fortes HR, au dessus de 40%, un temps d'attente de plus d'une heure voir plus est nécessaire avant d'arriver à un pallier de stabilisation. Nous attribuons cette différence de temps à la structure complexe du Nafion.

En outre, il a été observé par ce premier test qu'il y a une limite de fonctionnement de la microbalance à fortes taux d'humidité relative. A 50°C, nous sommes limités à 60% HR à cause des problèmes de condensations. Nous n'arrivons pas à atteindre l'équilibre de gonflement. La courbe de prise en masse de l'échantillon à 39,5°C augmente linéairement et ne s'arrête pas après un long temps d'attente. De plus, la sonde d'humidité en aval de la microbalance montre des pics de quasi saturation alors qu'ils n'existaient pas à faible HR.

Nous le verrons par la suite que ce type de comportement de la membrane apparaît à chaque fois que le phénomène de la condensation survient. Pour des températures plus importantes, nous avons constaté des gouttes d'eau liquide à la sortie du tuyau de sortie de la microbalance.

3.3.1.2 Deuxième test à 50°C

Afin de vérifier la reproductibilité de notre test, nous avons répété l'essai à 50°C en balayant le plus de gamme de HR. La figure 21 montre les courbes de sorption du Nafion 115 à chaque variation de HR de 5%. Cet essai montre que les données sont reproductibles et que nous obtenons bien les mêmes conclusions que précédemment, c'est-à-dire qu'aux très faibles HR, la prise en eau du Nafion n'est pas très marquée d'un point à un autre, et que le phénomène de condensation apparaît vers 60% HR. Comme la limite était connue à 60% HR, nous avons eu la curiosité de pousser l'expérience à 60% HR. Cette fois-ci, au lieu d'une augmentation linéaire de la masse de l'échantillon, nous observons une prise en masse périodique de l'échantillon. Actuellement, nous ne savons pas encore expliquer ce phénomène. L'hypothèse que la tête de la microbalance soit partiellement noyée est exclue dans cette expérience, car sinon nous ne pourrions pas tarer notre échantillon du fait que la balance n'arrive pas à se stabiliser.

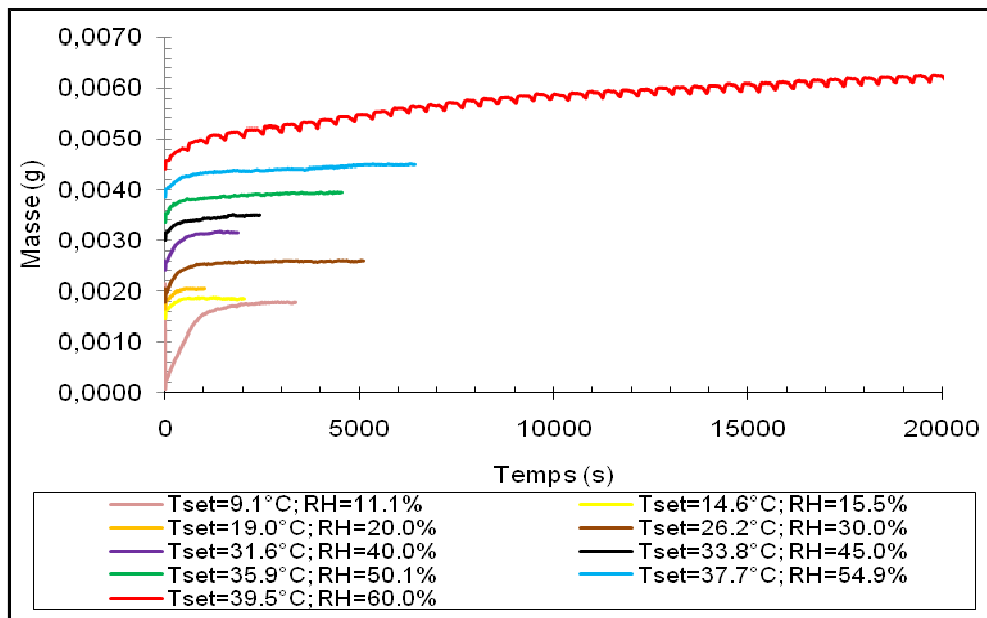


Figure 21: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%) pour une température de fonctionnement de 50°C et avec un débit de 100 NmL.min⁻¹

Comme à 50°C, nous avons eu des problèmes de condensation, nous avons voulu vérifier si ce phénomène se reproduirait à nouveau si on travaillait à des températures proche de l'ambiante. Cependant, nous ne pouvons pas trop descendre en température si nous voulons couvrir une gamme importante de HR à cause des limitations de l'installation expérimentale. De ce fait, nous avons effectué un essai à 35°C et nous commencerons la courbe à 20% HR.

3.3.2 Essai à 35°C

Nous avons représenté sur la figure 22 les résultats de sorption à 35°C. La figure 23 est la même mais représentée sur une échelle de temps plus court (10.000 secondes) pour mieux observer l'équilibre de gonflement pour chaque HR fixée.

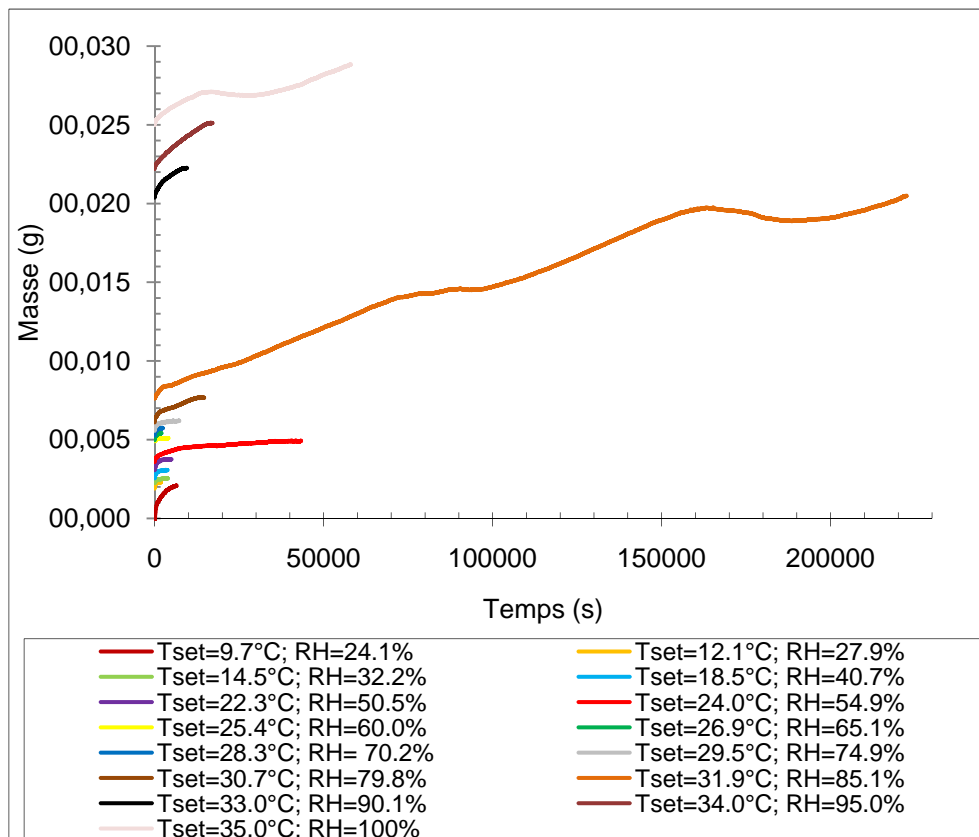


Figure 22: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%) pour une température de fonctionnement de 35°C et avec un débit de 100 NmL.min⁻¹

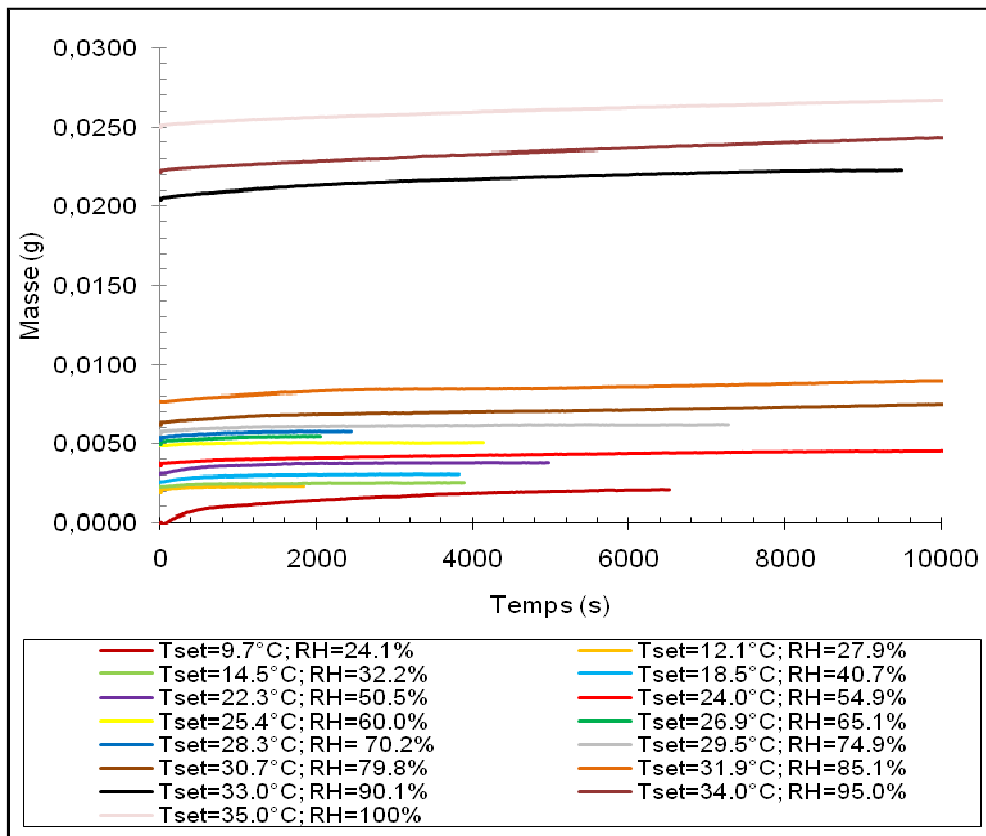


Figure 23: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%) pour une température de fonctionnement de 35°C et avec un débit de 100 NmL.min⁻¹

A 35°C, les résultats ont été obtenus jusqu'à une humidité relative très proche de 100% HR. Cependant la validité des résultats ne couvre pas l'ensemble des HR étudiées. En effet, nous constatons qu'à partir de 30.7°C, nous n'arrivons pas à atteindre l'équilibre de gonflement du Nafion. En imposant une température de fonctionnement du bulleur à 31,9°C, nous montrons que la courbe de sorption à ce point n'est jamais arrivé à atteindre un pallier de stabilisation, même avec 2 jours de conditionnement. Nous avons poussé nos mesures jusqu'à une température du bulleur de 35°C et les résultats confirment bien qu'il y a de la condensation dans la microbalance.

Ceci étant, nous signalons que deux heures d'équilibrage sont suffisantes pour des températures de bulleur inférieures à 30°C.

3.3.3 Essais à 50, 70 et 90°C avec un débit de 200 NmL.min⁻¹

Après avoir constaté qu'à faible température (35°C), nous ne pouvons pas éviter le problème de la condensation de la microbalance, nous nous sommes penchés sur le problème de la limite de température de fonctionnement et de l'humidité relative que nous pouvons tester avec notre montage. Pour des raisons techniques, nous avons travaillé avec un débit de 200 mL.min⁻¹(PTN) pour diminuer le temps de mesure. Nous avons testé 3 températures à 50, 70 et 90°C.

Les courbes de cinétiques de sorption que nous avons obtenues à 50°C, avec un débit de 200 mL.min⁻¹(PTN), semblent se comporter de la même façon que les deux autres essais menés à 100 mL.min⁻¹(PTN). Encore une fois, nous confirmons les conclusions que nous avons émises précédemment.

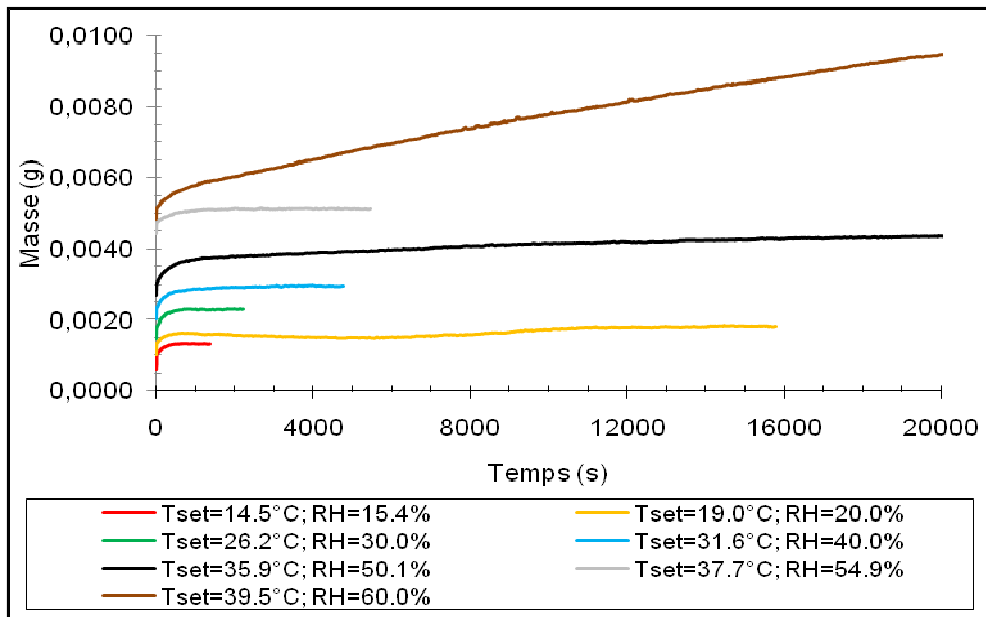


Figure 24: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%) pour une température de fonctionnement de 50°C et avec un débit de 200 NmL.min⁻¹

En travaillant à 70 et 90°C, nous constatons que nous atteignons l'équilibre d'adsorption de la membrane assez rapidement (au bout d'une heure). Cependant, nous avons préféré attendre plus longtemps pour confirmer ces équilibres de gonflement. Les figures 25 et 26 résument la cinétique de sorption de la membrane à 70 et 90°C. Il est à souligner que plus la température de travail (température de la microbalance) augmente, plus nous sommes limités rapidement en humidité relative à cause des problèmes de condensations, qui surviennent rapidement. Ainsi à 70°C, nous sommes limités à une HR de 50% et qu'à 90°C la limite est à 20% HR.

Ces résultats confirment bien que nous sommes obligés d'améliorer le calorifugeage de la tête de mesure de la microbalance afin d'éviter la condensation du système.

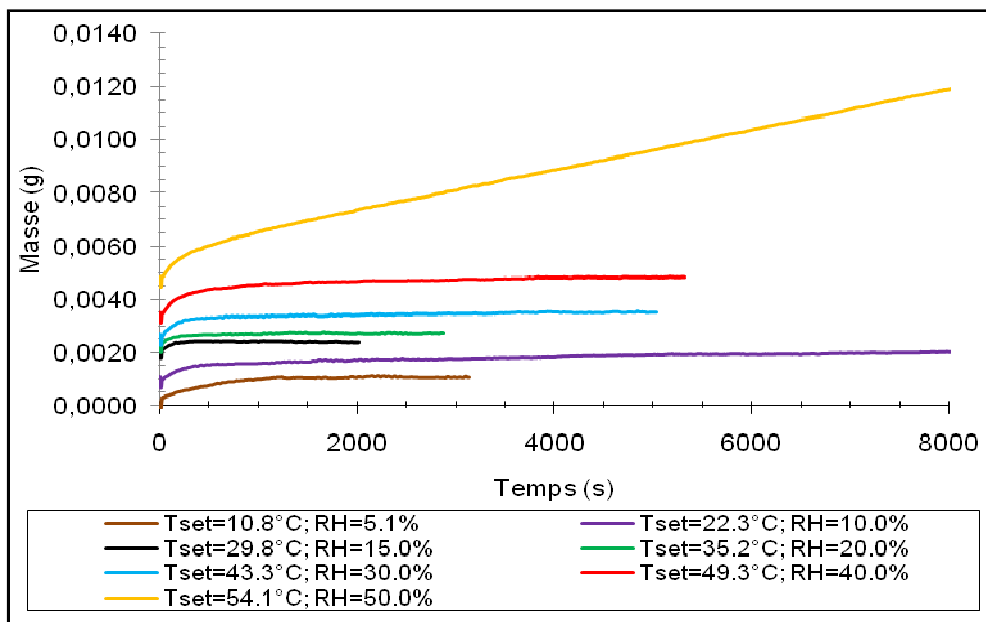


Figure 25: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%) pour une température de fonctionnement de 70°C et avec un débit de 200 NmL.min⁻¹

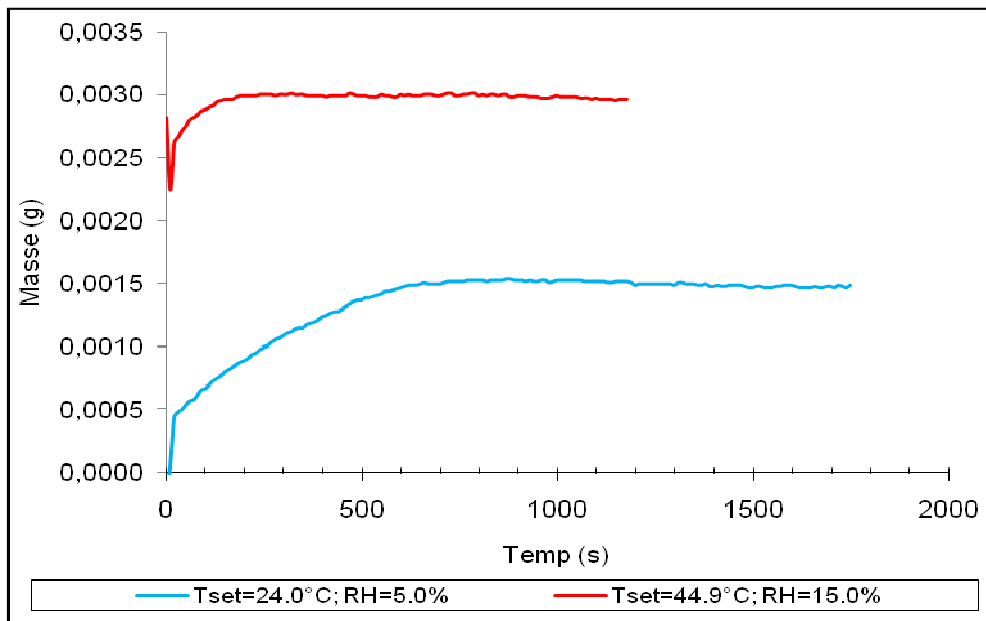


Figure 26: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%) pour une température de fonctionnement de 90°C et avec un débit de 200 NmL.min⁻¹

3.3.4 Cinétiques de désorption de la membrane

Dans cette partie, nous avons reporté la cinétique de désorption de la membrane avant et après chaque test (Figure 27). Nous soulignons que la courbe 1 correspond au premier échantillon testé. Elle a été effectuée après avoir travaillé à 50°C (le tout premier essai - 3.3.1.1). Les 5 courbes suivantes ont été obtenues avec un autre échantillon. La courbe 2 est le premier séchage de la membrane du deuxième échantillon. Nous insistons sur le fait que l'échantillon de polymère est introduit à l'état hydraté, c'est-à-dire que l'échantillon est humidifié dans l'eau liquide. La masse humide a été obtenue après avoir essuyé les deux faces de la membrane.

Les courbes 3, 4, 5 et 6 ont été réalisés après avoir terminé les essais à 35, 50 (deuxième test), 90 et 50°C (troisième test avec un débit de 200 NmL.min⁻¹) respectivement.

Chaque séchage a été réalisé à 60°C (suivant les résultats d'analyse au LEMTA).

D'après l'allure des courbes de désorption, nous constatons que la désorption n'est pas la même en fonction de la température de fonctionnement. De plus, elle n'est pas linéaire du fait de l'hystérésis de désorption du Nafion.

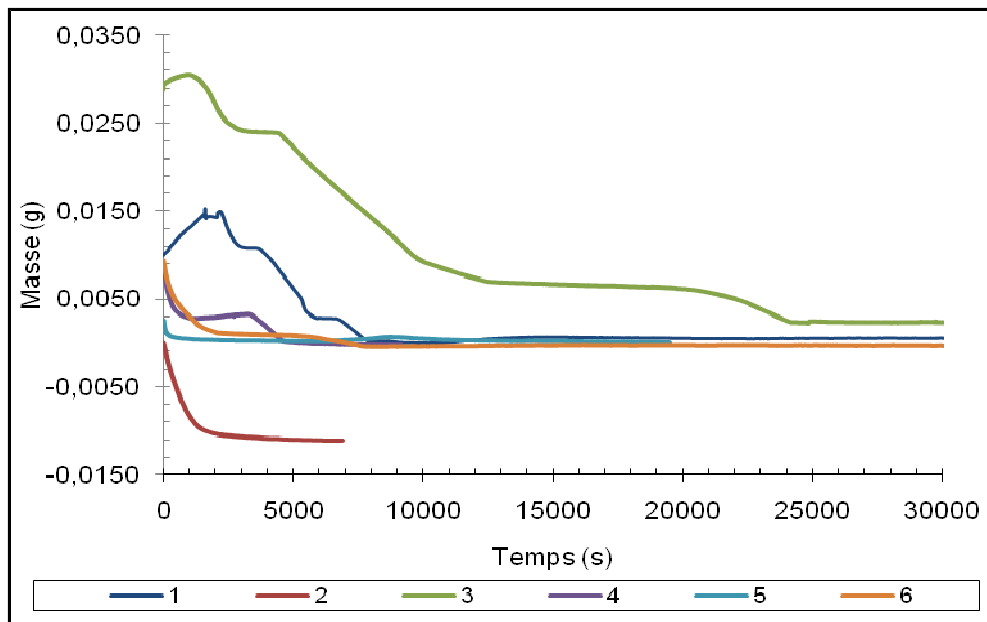


Figure 27 : Séchage de la membrane

Nous notons sur les courbes 1 et 3 une petite augmentation de masse au début de la désorption. Ce phénomène est causé par l'eau contenue dans la vanne à trois voies (by-pass) lorsque nous passons du gaz humide au gaz sec. Pour les autres courbes, nous avons pris la précaution de sécher d'abord le réseau de gaz sec - en contrôlant l'humidité de sortie grâce à notre sonde d'humidité - avant de l'envoyer à la microbalance.

Nous remarquons que la signature de dessèchement d'une membrane hydratée avec de l'eau liquide n'est pas la même comparée à la déshydratation des membranes humidifiées avec de la vapeur d'eau. En effet, la courbe de désorption de la membrane hydratée par l'eau liquide a une allure d'une inverse exponentielle, alors que les autres courbes passent par des paliers de stabilisation avant de s'approcher de l'état initial. La courbe 3 est d'ailleurs atypique, car la membrane n'est d'ailleurs jamais revenue à sa

masse initiale sèche. A l'heure actuelle, nous ne savons pas encore interpréter le comportement du Nafion aux différents stades de dessèchement. La seule certitude que nous avons est que ce matériau présente une hystérésis en désorption. Cela signifie que le chemin de sorption et celui de la désorption suivent des changements de structures différents. Peut-être que le phénomène d'hystérésis pourrait expliquer le comportement de désorption du Nafion en phase de séchage.

3.3.5. Comparaison de la teneur en eau à partir des courbes cinétiques de sorption

A partir des courbes cinétiques de sorption du Nafion à différentes températures, nous avons pu remonter à la teneur en eau de ce matériau et ainsi obtenir partiellement des courbes d'isotherme.

Note : Nous savons qu'à 60°C, il reste de l'eau résiduelle dans ce matériau, qu'est d'environ 1.2 (λ). Ainsi les valeurs de λ données dans ce rapport tiennent compte de cette valeur (sauf si précision ultérieure).

Dans un premier temps, nous avons comparé la teneur en eau des 3 essais à 50°C où le débit et les échantillons ne sont pas les mêmes (Figure 28). Les courbes 2 et 3 sont obtenues avec le même échantillon.

Nous constatons qu'à faible humidité relative (jusqu'à 30%), la vitesse du débit de gaz ou l'hétérogénéité des échantillons n'affectent pas la teneur en eau (λ) du Nafion (voir annexe A4.7). Par contre, à forte taux d'humidité, il semble que ces paramètres influencent sur le gonflement du Nafion. En effet, pour un même débit, nous observons que les deux échantillons ne gonflent pas de la même façon du fait de l'hétérogénéité du Nafion. De même, pour un même échantillon, l'augmentation du débit de vapeur d'eau entraîne une augmentation du λ .

Afin de s'assurer de ce comportement, nous envisageons de répéter l'expérience lorsque nous aurons amélioré le montage. Il est aussi prévu d'augmenter la taille de l'échantillon et/ou de type de Nafion pour pallier à l'hétérogénéité du polymère.

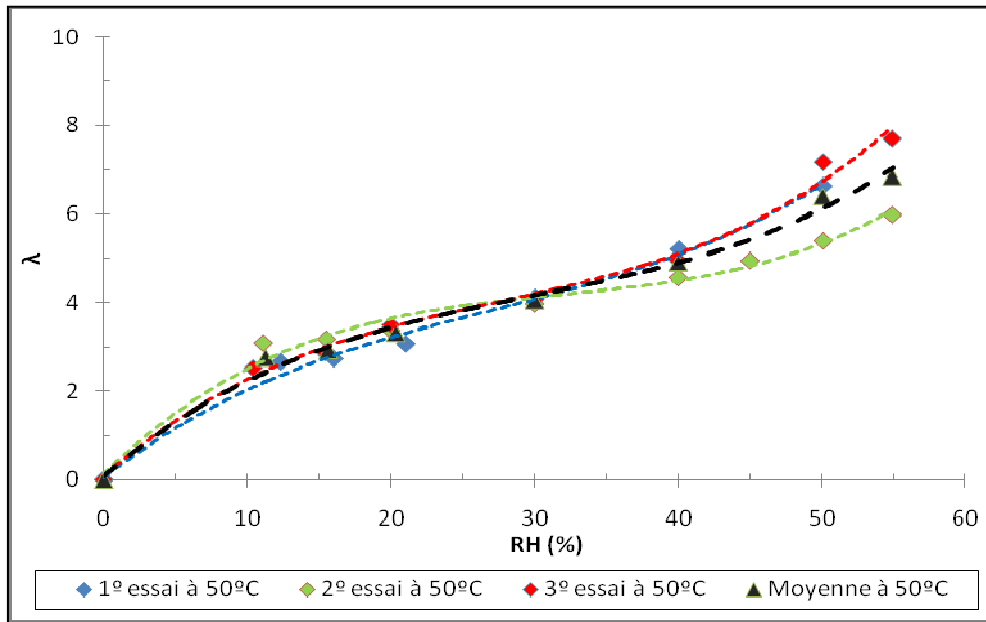


Figure 28 : Teneur en eau avec la microbalance à 50°C (1- Débit=100mL/min ; 2- Débit=100mL/min ; 3- Débit=200mL/min)

Ensuite nous avons comparé l'influence de la température sur les courbes d'isotherme partielle. La figure 29 montre l'évolution de la teneur en eau en fonction des différents taux d'humidité et en fonction de la température de fonctionnement.

Tout d'abord, nous pointons sur le fait qu'à 35°C, nous saturons l'adsorption du Nafion à partir de 85% HR, car les valeurs de λ calculés sont de ceux obtenus proches dans l'eau liquide. Or du fait du paradoxe de Shroeder, il est impossible d'atteindre ces valeurs en milieu vapeur. Ce paradoxe montre qu'en milieu vapeur, le gonflement du Nafion est toujours plus faible qu'en milieu liquide, car le changement de structure de ce polymère n'est pas la même. Ainsi, nous excluons les 4 points au dessus de 80% HR. Ces calculs de λ confirment bien que les tendances de nos courbes cinétiques de sorption.

En zoomant la partie de la courbe à 50% HR, nous observons que la température influence sur le gonflement du Nafion. Plus la température est élevée, plus le Nafion adsorbe rapidement la vapeur d'eau. Pour un même taux d'humidité (10% HR), nous obtenons une différence de 3 molécules d'eau entre la courbe à 35 et 90°C. Par ailleurs,

l'augmentation de la température entraîne aussi une accélération de changement de structure, car le décollement de la courbe de sorption s'effectue à des humidités plus faibles. En effet, à 35°C, la courbe change de courbure vers 80% HR.

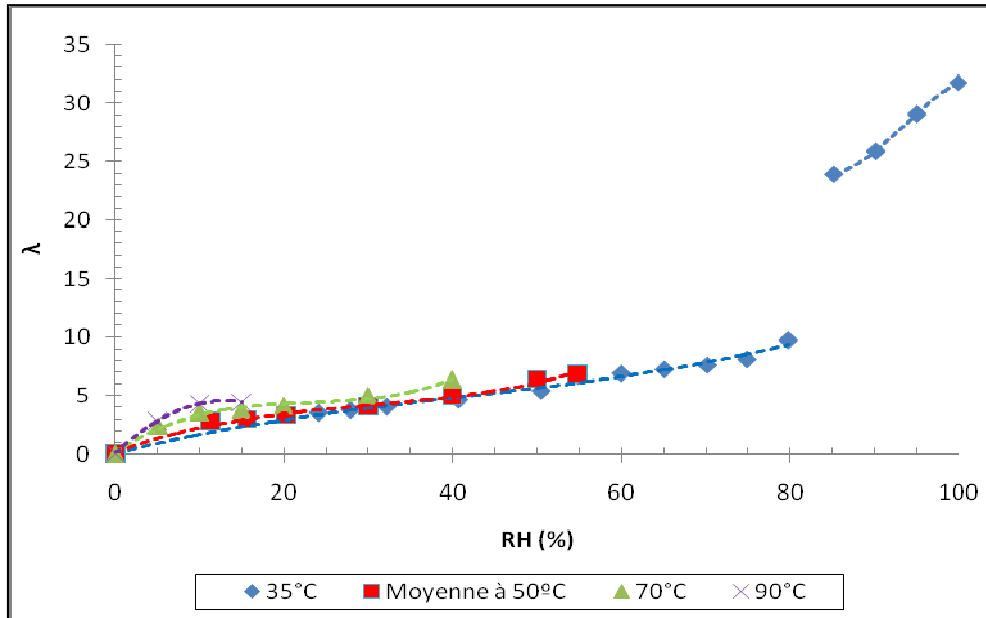


Figure 29 : Courbes partielles d'isotherme de sorption du Nafion réalisées à 35, 50, 75 et 90°C

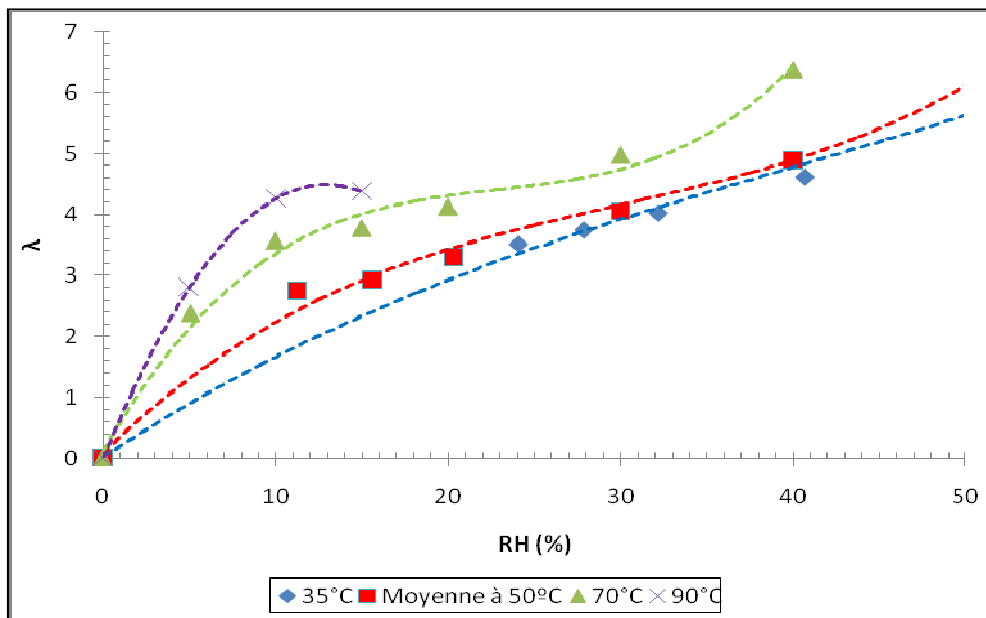


Figure 30 : Courbes partielles d'isotherme de sorption du Nafion réalisées à 35, 50, 75 et 90°C

3.3.6. Exploitation des courbes cinétiques de sorption

Afin de comparer nos résultats avec ceux de la littérature, nous nous sommes appuyés sur les travaux de Legras et al. [7] pour obtenir des coefficients de diffusion à partir de nos courbes de sorption du Nafion obtenues à différents taux d'humidité et de températures de fonctionnement.

Tout d'abord, nous avons comparé nos courbes partielles d'isothermes de sorption avec leur courbe obtenue à 25°C avec le Nafion® 117 pour s'assurer que nos résultats n'étaient pas "aberrants". Etant donné que les auteurs ont exprimé la teneur en eau du Nafion en concentration de volume d'eau absorbé par le Nafion en fonction de sa masse sèche, nous avons converti nos valeurs de λ dans la même unité de travail. Les données illustrées sur la figure 31 montrent que les masses d'eau absorbées par le Nafion sont dans le même ordre de grandeur trouvé par ces auteurs (Figure 6). Cependant, nous voyons bien l'influence que la température joue sur le gonflement du Nafion.

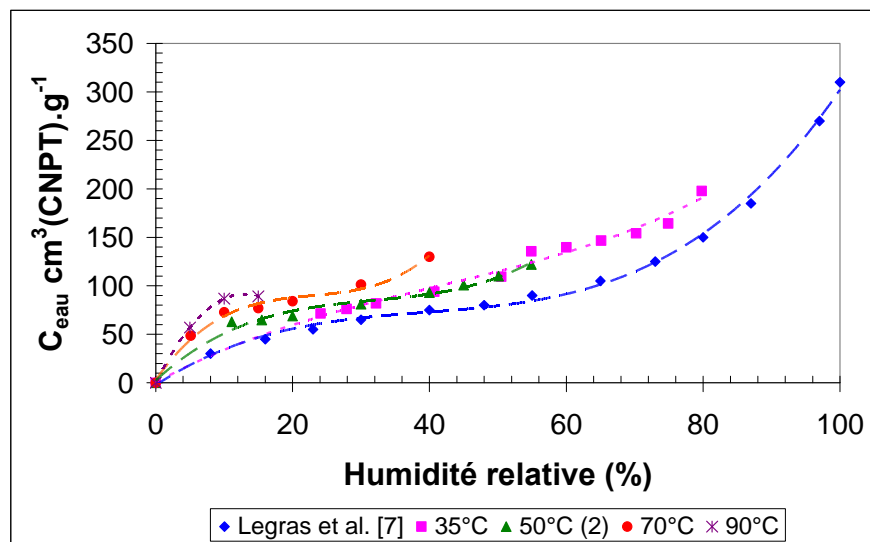


Figure 31: *Courbes isothermes du Nafion 115 obtenues à 35, 50, 70 et 90°C comparées avec celle de la littérature*

Ensuite nous avons appliqué la même méthode de calcul que ces auteurs pour remonter aux coefficients de diffusion (Figure 32). Nous constatons que le coefficient de diffusion décroît lorsque le taux d'humidité augmente pour toutes les séries de courbe. De plus, nous observons un maximum de diffusion à faible taux d'humidité (pour les courbes à 50 – 90°C), qui pourrait être expliqué à une dualité de mode de sorption (Langmuir et Henry). Cette observation n'a pas pu être effectuée à 35°C, car notre protocole expérimental est limité vers 10°C (20% HR à 35°C). Nous pointons sur le fait que nos résultats sont comparables avec la littérature et le premier phénomène observé est dû à un ralentissement de la cinétique de sorption lorsque le polymère est saturé en surface de vapeur d'eau. Par ailleurs, en augmentant la température de travail, nous déplaçons ce phénomène vers les faibles taux d'humidité, ce qui confirme que le changement de structure du Nafion a eu lieu plus tôt. Cependant, nos valeurs de coefficients de diffusion sont différentes d'un ordre de grandeur par rapport à celles trouvées par Legras et al., sans doute du fait de la différence de température de travail. Ainsi, ces résultats sont à confirmer dans des prochaines campagnes de mesures.

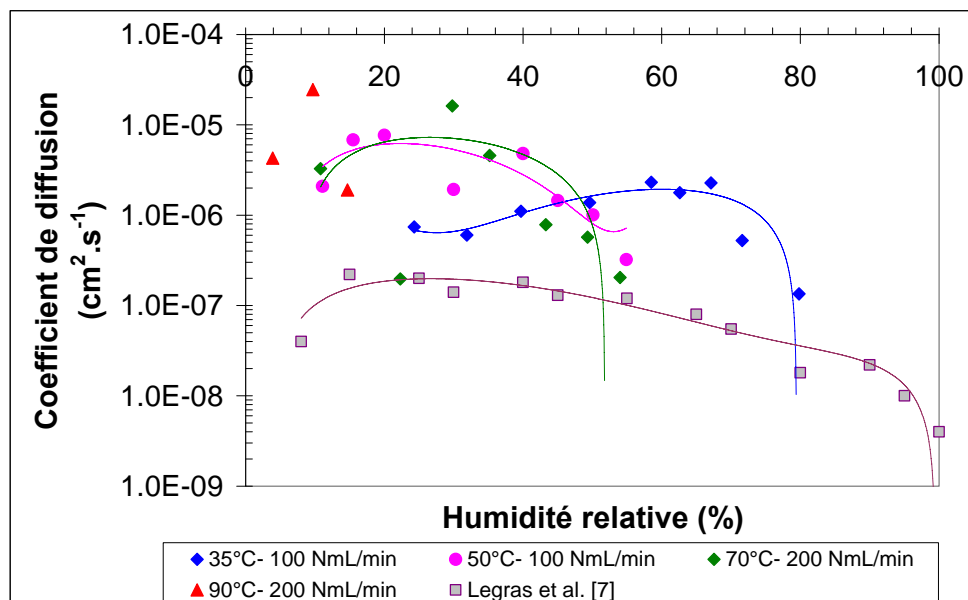


Figure 32 : *Evolution du coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) en fonction du taux d'humidité et de la température de la microbalance*

4. Conclusion

Les premiers résultats présentés dans ce rapport sont assez prometteurs pour la suite, malgré un démarrage de projet assez chaotique. Durant un laps de temps assez court (4 mois), nous avons montré la faisabilité d'utiliser une microbalance à suspension magnétique pour les mesures de sorption du Nafion, en modifiant et en améliorant un montage expérimental. Malgré encore les quelques défauts du montage, nous avons pu réaliser quelques essais à différentes températures et d'humidités relatives. L'exploitation des résultats de ces tests nous a permis de dégager les conclusions suivantes :

- ✦ Les essais de sorption sont répétables et reproductibles. Nous avons observé un comportement similaire pour nos 3 essais à 50°C.
- ✦ Le débit de gaz et l'hétérogénéité des échantillons de Nafion semblent influencer le gonflement du Nafion (à partir de 30% HR à 50°C).
- ✦ La température favorise la prise en eau de la membrane. Plus la température est élevée, plus elle gonfle rapidement en changeant de structure.
- ✦ Du fait que le Nafion présente une hystérésis de désorption, toutes nos courbes de séchage (donc de désorption) ne sont pas comparables. De plus, nous avons observé que le comportement de séchage est différent entre une membrane hydratée en phase liquide ou gazeuse. En effet, lorsque la membrane est hydratée dans l'eau liquide, elle se dessèche suivant une courbe d'exponentielle inverse. Par contre, le dessèchement d'une membrane hydratée en phase vapeur passe par plusieurs paliers de stabilisation, suggérant que l'eau contenue dans ce matériau ne suit pas le même chemin de désorption que de sorption.
- ✦ Pour couvrir toute la gamme de température et d'humidité relative, il faudrait diminuer le gradient de température qu'il existe dans la microbalance entre la tête de mesure et le compartiment de l'échantillon. En effet, nous assistons à des problèmes de condensation même lorsque nous travaillons à 35°C. Ces problèmes limitent notre marge de manœuvre au niveau de la température et du taux d'humidité relative que nous pouvons appliquer. A 35, 50, 70 et 90°C, nous sommes limités à 85, 60, 50 et 20% HR respectivement.

- ✦ Les teneurs en eau du Nafion sont comparables à ceux de la littérature, de même que les tendances de nos coefficients de diffusion. Par contre, nous avons besoin de les re- confirmer afin d'être certains de notre méthode.

5. Perspective future

Afin d'atteindre les objectifs fixés – obtention des courbes d'isotherme de sorption du Nafion, nous devons améliorer le montage expérimental. Ce point sera la clé du succès de ce projet. Ainsi en perspective, nous prévoyons de :

- ✦ Diminuer le gradient de température qui existe entre la tête de mesure et le compartiment échantillon de la microbalance en introduisant un liquide caloporteur dans son circuit existant.
- ✦ Mieux tracer les cellules et lignes de l'ensemble du schéma de montage.
- ✦ Mieux gérer la température de chauffe ou de refroidissement du bulleur par le bain thermostaté. Il est à noter que le système du bain thermostaté n'est pas conçu pour répondre à des variations dynamiques de la température. De ce fait, le temps d'attente est souvent très long pour quelques degrés de plus (par exemple, pour 5°C de plus, il faut plus 1/2h voir 1h d'attente). Nous pouvons peut-être changer le liquide caloporteur ou bien changer complètement la technologie du bulleur existant.
- ✦ Vérifier la répétabilité et la reproductibilité des mesures.
- ✦ Etudier l'impact du traitement chimique sur les courbes d'isotherme de sorption.

6. Bibliographie

[1] P. Costamagna, S. Srinivasan (2001). "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**: 242-252;

[2] P. Costamagna, S. Srinivasan (2001). "Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part II. Engineering, technology development and application aspects." Journal of Power Sources **102**: 253-269.

[3] K. A. Mauritz, R. B. Moore (2004). "State of understanding of Nafion." Chemical Reviews **104**: 4535-4585.

[4] Y. sone, P. Ekdunge, D. Simonsson (1996). "Proton conductivity of Nafion 117 as measured by a four-electrode AC impedance method." Journal of Electrochemistry Society **143**(4): 1254-1259.

[5] T.D. Gierke, G.E. Munn, F.C. Wilson (1981). "The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies." Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition **19**(11): 1687-1704.

[6] G. Gebel (2000). "Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution." Polymer **41**(15): 5829-5838.

[7] M. Legras, Y. Hiratab, Q. T. Nguyen, D. Langevin, M. Métayer (2002). "Sorption and diffusion behaviors of water in Nafion 117 membranes with different counter ions." Desalination **147**: 351-357.

[8] H.R. Zelsmann, M. Pineri, M. Thomas, M. Escoubes (1990). "Water self-diffusion coefficient determination in an ion exchange membrane by optical measurement." Journal of Applied Polymer Science **41**: 1673-1684.

[9] www.rubotherm.de.

[10] S.F. Micillino (2008). « Mise en fonctionnement d'une microbalance à suspension magnétique haute-pression dans des conditions d'utilisation du CO₂ supercritique. » Projet de fin d'études

[11] Manuel d'utilisation de la MSB Rubotherm.

[12] P. W. Majsztzik, M. Barclay Satterfield, A. B. Bocarsly, J. B. Benziger (2007). "Water sorption, desorption and transport in nafion membranes." Journal of Membrane Science **301**: 93-106

[13] Y. Sato, T. Takikawa, S. Takishima, H. Masuoka (2001). "Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in poly(vinyl acetate) and polystyrene." Journal of Supercritical Fluids **19**: 187-198.

[14] A. Blasig, J. Tang, X. Hu, Y. Shen, M. Radosz (2007). "Magnetic suspension balance study of carbon dioxide solubility in ammonium-based polymerized ionic liquids : Poly(p-vinylbenzyltrimethyl ammonium tetrafluoroborate) and poly([2-methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium tetrafluoroborate)." Fluid Phase Equilibria, **256**: 75-80.

[15] S. Angus, B. Armstrong, K.M. de Reuck (1976). "International Thermodynamic Tables of Fluids State." The Chemical Engineering Journal **16**: 151

[16] V.S. Nanda, R. Simha (1964). « Equation of State of polymer liquids and glasses at elevated pressures." Journal of Chemical Physics **41**: 3870.

[17] I.C. Sanchez, R.H. Lacombe (1976). « An elementary molecular theory of classical fluids. Pure fluids." Journal of Chemical Physics **80**: 2352.

[18] I.C. Sanchez, R.H. Lacombe (1978). « Statistical Thermodynamics of polymer solutions." Macromolecules **11**: 1145.

[19] J. Crank (1975). "The mathematics of Diffusion." Second ed., Oxford University Press :238.

[20] J. Tang, W. Sun, H. Tang, M. Radosz, Y. Shen (2005). "Enhanced CO₂ absorption of poly(ionic liquid)s." Macromolecules **38**(6): 2037-2039.

[21] J. Tang, H. Tang, W. Sun, H. Plancher, M. Radosz, Y. Shen (2005). "Poly(ionic liquid)s: a new material with enhanced and fast CO₂ absorption." Chemical Communications(26): 3325-3327.

[22] S. Angus, B. Armstrong and K.M. Reuck, International Thermodynamic Tables of the Fluid State. , Carbon Dioxide, Pergamon Press, Oxford (1976).

[23] T.A. Barbarit, W.J. Koros, D.R. Paul (1988). "Gas sorption in polymers based on bisphenol-A." Journal of polymer science. Part B. Polymer physics **26**(4): 729-744.

[24] K. Okamoto, K. Tanaka, H. Kita, A. Nakamura, Y. Kusuki (1989). "Sorption and transport of carbon dioxide in a polyimide from 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride and 4,4'-diaminodiphenyl sulfone." Journal of polymer science. Part B. Polymer physics **27**(13): 2621-2635.

[25] Y. Houde, S. S. Kulkarni, M. G. Kulkarni (1994). "Sorption, transport, and history effects in phenolphthalein-based polysulfone." Journal of Membrane Science **95**: 147-160

A. Annexes

A1. Des cas concrets d'application de la microbalance à suspension magnétique

Parmi toutes les études effectuées à l'usage de la MSB, nous nous proposons de présenter un résumé sur deux études (dispositif expérimental, résultats, discussion et conclusions). Ainsi, ci-dessous sont présentées les études effectuées par : Sato et al. [13] sur solubilités et coefficients de diffusion du dioxyde de carbone dans le poly (vinyle acétate) et le polyester ; Blasig et al. [14] sur l'étude de la solubilité de liquides ioniques (poly (p-vinylbenzyltriméthyl ammonium tétrafluoroborate) et poly ([2 - (méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium tétrafluoroborate).

A1.1 Travaux sur les solubilités et coefficients de diffusion du dioxyde de carbone dans le poly (vinyle acétate) et le polyester

Introduction

Les mousses polymères sont très utilisés (par exemple comme isolants thermiques), ceci est dû à plusieurs caractéristiques favorables, telles que la faible conductivité thermique, le poids faible et la haute résistance aux chocs. Le CFC-11 (trichlorofluorométhane) et le CFC-12 (dichlorodifluorométhane) étaient utilisés comme agents « gonflants » dans des processus industriels. Cependant, leur production a été interdite. Alors, comme alternative, le dioxyde de carbone et l'azote sont maintenant considérés. Ainsi, pour assurer l'efficacité de la conception du processus, la solubilité et la diffusivité de ces gaz dans les polymères doivent être connues. Différentes études ont été effectuées afin de connaître les valeurs de la solubilité et de la diffusivité selon plusieurs méthodes [13].

Pour confirmer l'applicabilité du dioxyde de carbone, cette étude vise à mesurer les solubilités et les coefficients de diffusion du dioxyde de carbone (CO₂) dans du poly (vinyle acétate) (PVAc) et dans du polystyrène (PS), à l'aide de la MSB. L'étude a été effectuée par Sato et al.[14]. Ils ont réalisé des mesures dans les conditions suivantes : pour le PVAc, à des températures allant de 313 à 373K et à des pressions supérieures à 70bar ; pour le PS, la température a été comprise entre 373 e 473K et à des pressions supérieures à 200bar.

Expérience

Le schéma du montage utilisé pour ces mesures est donné ci-dessous – Figure 32. Il consiste en une section pour l'approvisionnement en CO₂ haute pression, une section pour la mesure de masse et une pour l'acquisition de données. La pression du CO₂ est générée à l'aide d'une pompe HPLC.

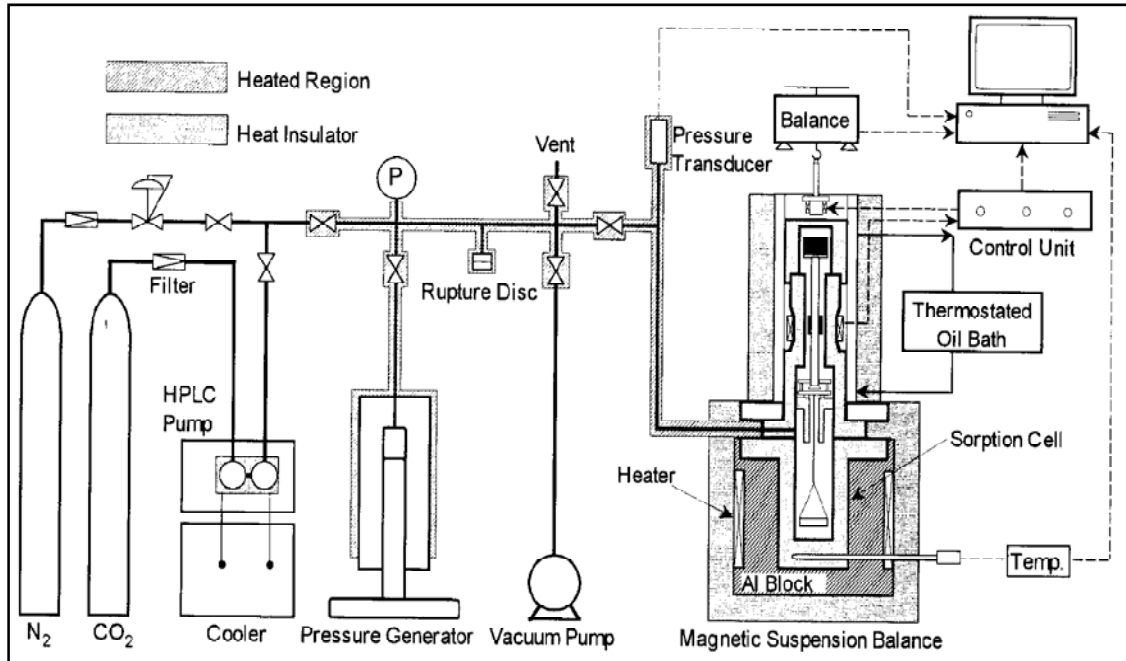


Figure 33 : Schéma de montage pour la mesure de solubilité et de coefficient de diffusion [13]

Précédemment, les solubilités obtenues expérimentalement ont été corrélées à l'aide de l'équation d'état de Sanchez-Lacombe.

Dans le tableau qui suit, les propriétés physiques des polymères étudiés sont rassemblées.

Polymère	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Tg (K)
PVAc	1.67×10^5	-	303
PS	1.07×10^5	3.3×10^5	381.4

Tableau 3 : Propriétés physiques des polymères étudiés [13]

La quantité de CO₂ dissoute dans le polymère a été déterminée à l'aide de l'expression suivante :

$$W_g = W_F(P, T) - W_0(0, T) + \rho(P, T)[V_P(P, T)\{1 + S_W(P, T)\} + V_B] \quad (\text{Equation 3})$$

Avec :

▫ ΔW est la masse qui correspond à la différence de poids entre l'échantillon de polymère en absence de CO₂ au temps t et le même échantillon à l'équilibre avec le CO₂ à une température T et une pression P voulue - $W_F(P, T) - W_0(0, T)$;

▫ le deuxième terme est la correction de la poussée d'Archimède. ρ étant la densité du CO₂ obtenue par l'équation d'état d'Angus [15], V_P (cm³) le volume du polymère gonflé après contact avec le CO₂ avec une solubilité S_W et V_B (cm³) le volume du panier.

V_P a été obtenue à partir de la masse de l'échantillon et du volume spécifique v_P (cm³/g). v_P à lui été déterminé à l'aide des paramètres de Tait [16] pour le PVAc (Rodgers) et le PS (Zoller et Walsh) comme suit :

$$v_P = v_0 \left\{ 1 - 0.0894 \ln \left[1 + \frac{P}{B(T)} \right] \right\} \quad (\text{Equation 4})$$

Avec :

$$v_0 = 0.7884 e^{5.790 \times 10^{-4} T} \quad (\text{Equation 5})$$

$$B(T) = 887.2 e^{-4.323 \times 10^{-3} T} \quad (\text{Equation 6})$$

Le degré de gonflement du polymère considéré S_W est dû à l'adsorption CO₂. Etant donné que cette valeur est très difficile à mesurer, il a été pris comme ordre de grandeur, la valeur donnée par l'équation d'état de Sanchez-Lacombe [17] [18] suivante :

$$S_W = \frac{(1+S)v(P,T,S)}{v(P,T,0)} \quad (\text{Equation 7})$$

Avec :

▫ S (g-gas/g-polym), la solubilité

▫ v (cm³/g), le volume spécifique du polymère

La détermination des coefficients de diffusion du CO₂ dans les polymères a été réalisée en mesurant W_g en fonction du temps pendant la dissolution du gaz. Quatre hypothèses ont été formulées:

- la Deuxième Loi de Fick peut s'appliquer;
- le coefficient de diffusion - D - est indépendant de la concentration du gaz durant sa dissolution ;
- la diffusion est unidimensionnelle dans l'échantillon de polymère ;
- l'épaisseur du polymère - L - est constante lors de l'adsorption du gaz.

L'équation de diffusion devient donc [19]:

$$\frac{W_g(t) - W_0(0)}{W_g(\infty) - W_0(0)} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4L^2}} \quad (\text{Equation 8})$$

Les mesures de solubilité et de coefficients de diffusion ont été effectuées au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g) des polymères après avoir initialement exposé les polymères à un vide pendant 10 h à une température donnée. Le CO₂ a ensuite été introduit dans la chambre de mesure jusqu'à obtenir la température et pression désirée (avec une variation de pression par paliers de 20-40 bars). Les masses de polymères utilisées ont été de l'ordre de 0.1-0.2g pour le PVAc et 0.35g pour le PS. Ainsi, les isothermes de solubilité ont été obtenues en fonction de la pression.

Résultats et Discussion

Les résultats obtenus pour les solubilités du CO₂ dans les deux polymères ont donc été mesurés et corrélés à l'aide de l'équation d'état de Sanchez-Lacombe. Leur représentation graphique est présentée ci-dessous à l'aide des figures 34 et 35.

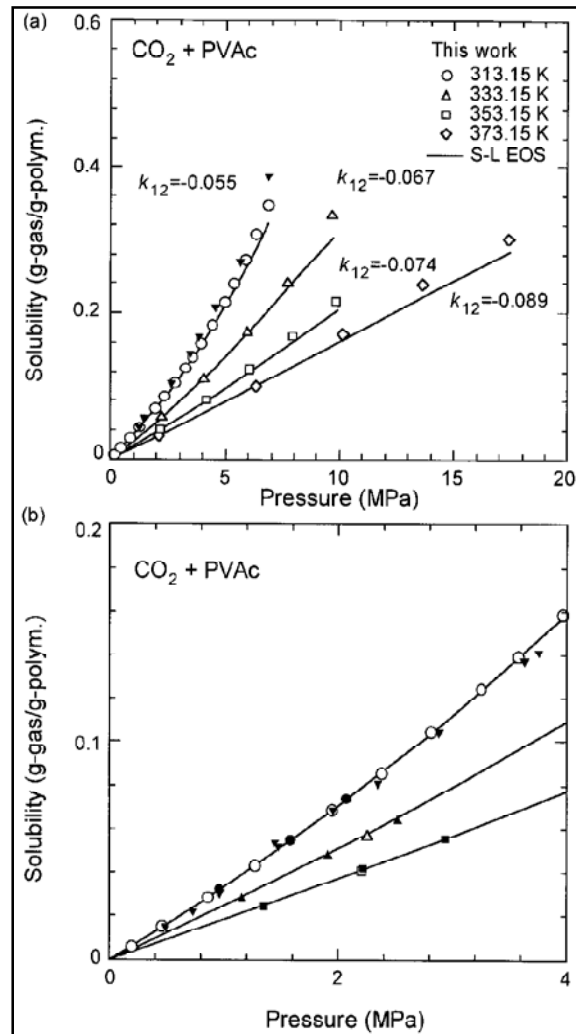


Figure 34 : Solubilité du CO₂ dans le PVAc, (a) Takishima et al. (1990), ▼, 313.2K ; (b) Matsuura (1998), ▼, 313.2K, Fukusako (1997), ●, 313.2K, ▲, 333.2K, ■, 353.2K

[13]

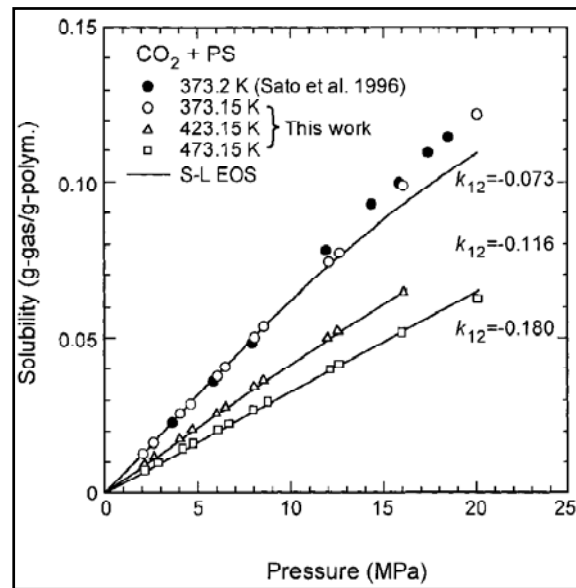


Figure 35 : Solubilité du CO_2 dans le PS [13]

Les solubilités du CO_2 sont représentées en termes de fraction massique de CO_2 dissout dans le polymère : pour ces deux polymères, la solubilité du CO_2 augmente avec la pression et inversement avec la température. Ceci est dû aux densités élevées du CO_2 à de hautes pressions et faibles températures, et vice versa.

Sur la Figure 36 est représentée la variation de la valeur relative du CO_2 dissout dans le PVAc en fonction du temps à 313.15K. Nous pouvons voir aussi le résultat de l'équation donnée précédemment : un coefficient de diffusion de $1.09 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$.

Les coefficients de diffusion du CO_2 dans le PVAc et dans le PS en fonction de la solubilité (donc pression) sont montrés respectivement sur les Figure 37 et Figure 38.

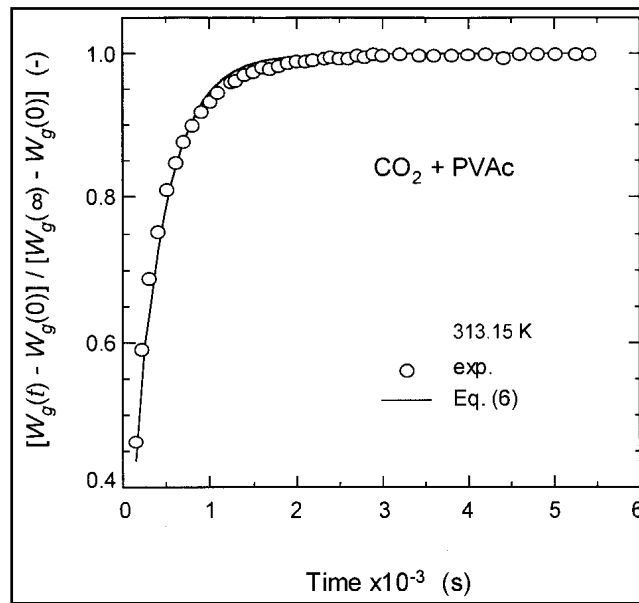


Figure 36 : *Variation de la valeur relative du CO₂ dissout dans le PVAc en fonction du temps à 313.15K (système de pression, 3.589-3.979MPa ; solubilité, 139.0-159.2g-gas/kg-polym ; coefficient de diffusion, $1.09 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$) [13]*

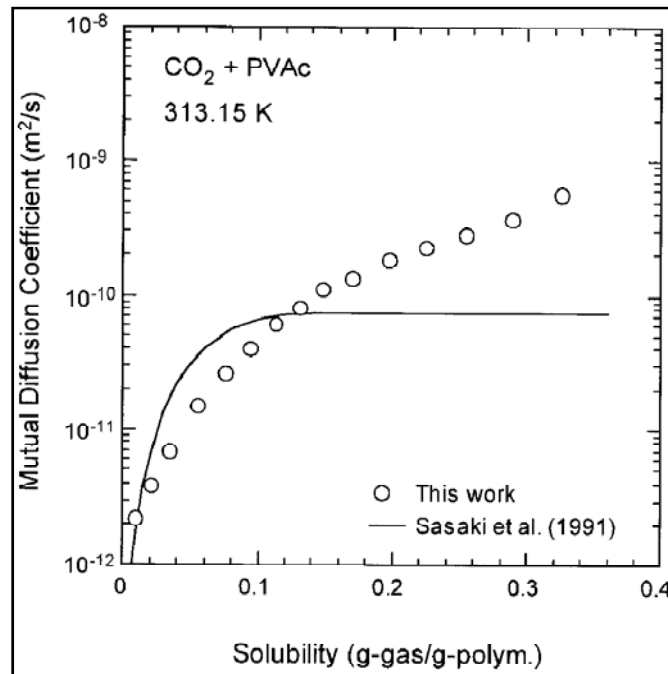


Figure 37 : *Coefficient de diffusion du CO₂ dans le PVAc à 313.15K [13]*

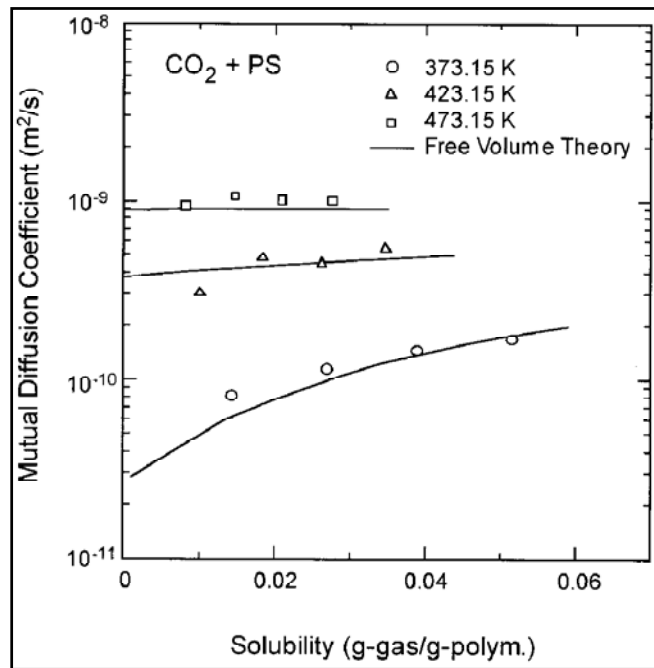


Figure 38 : Coefficient de diffusion du CO_2 dans le PS [13]

Conclusions

Les solubilités et coefficients de diffusion du CO_2 dans le PVAc et PS ont été mesurés en utilisant une MSB. La solubilité du CO_2 dans les deux polymères augmente donc avec la pression et inversement avec la température alors que le coefficient de diffusion augmente avec la pression et avec la température.

Les données expérimentales de solubilité qui ont été corrélées avec l'équation d'état de Sanchez et Lacombe présentent un écart relatif de 3.6 et 1.6% pour le PVAc et le PS respectivement. Les coefficients de diffusion qui ont été corrélés avec le modèle de volume libre de Kulkarni et Stern, ont un écart relatif de 11%.

A1.2 Travaux de solubilité des liquides ioniques

Introduction

Le combustible est un produit du charbon, du pétrole et du gaz de combustion. La séparation de ce gaz du CO₂ permet non seulement d'empêcher la contribution à l'effet de serre mais également de produire du CO₂ pour d'autres procédés. Ainsi, les membranes et les matériaux absorbants figurent parmi les procédés attrayant pour la séparation du CO₂.

Afin de caractériser de nouvelles membranes et matériaux absorbants, les premières mesures qui ont été effectuées, consistent à déterminer la solubilité du CO₂ dans les matières qui les composent. Plusieurs études ont été effectuées, lesquelles présentent des résultats prometteurs, obtenues à basse ou sous- pressions ambiantes.

Cependant, il n'existe pas de données de la solubilité du CO₂ pour la polymérisation liquide ionique à haute pression. Ainsi, le but de l'étude réalisée par Blasig et al. [14] est de trouver les données concernant la solubilité du CO₂ dans deux ammonium polymérisés à base de liquides ioniques. Pour cela, il est nécessaire de mettre en œuvre une méthode expérimentale de mesure de solubilités des gaz dans des matériaux solides à haute pression avec une MSB. L'étude a été effectuée sur le poly (p-vinylbenzyltriméthyl ammonium tétrafluoroborate) - P [VBTMA] [BF₄], et le poly ([2 - (méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium tétrafluoroborate) - P [MATMA] [BF₄], pour une gamme jusqu'à 75°C et 15bar. Pour le bisphénol-A polysulphone – PSF – la gamme de température a été plus bas [14].

Expérience

Le CO₂ a été fourni par la Société Welding (États-Unis) avec une pureté de 99.9939%. Le PSF provient de Solvay Advanced Polymers avec une pureté de 100% et, le P [VBTMA] [BF₄] et le P [MATMA] [BF₄] ont été conçus dans le laboratoire qui a réalisé cette étude. Dans la bibliographie, il y a des références où on peut trouver la description détaillée de leurs synthèses [20] [21].

Le tableau qui suit fait référence aux structures chimiques des polymères, ainsi qu'à leurs propriétés physiques.

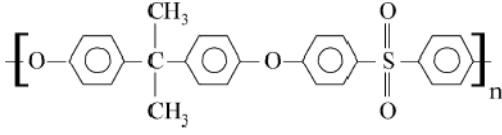
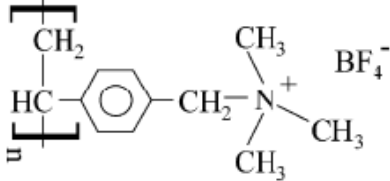
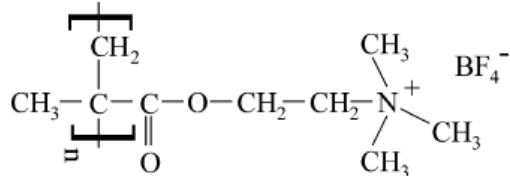
Polymère	Structure chimique	T _g (°C)	ρ _P (g/mL)
PSF		183	1.221
P [VBTMA] [BF ₄]		236	1.035
P [MATMA] [BF ₄]		218	1.000

Tableau 4 : Structures chimiques et propriétés physiques des polymères utilisés dans cette étude [14]

La MSB de RUBOTHERM est utilisée pour mesurer la solubilité du CO₂ dans chacun des trois polymères à 500bar et 150°C. Sur la Figure 39 est représenté le schéma de la MSB et, sur la Figure 40 le schéma expérimental de cette expérience.

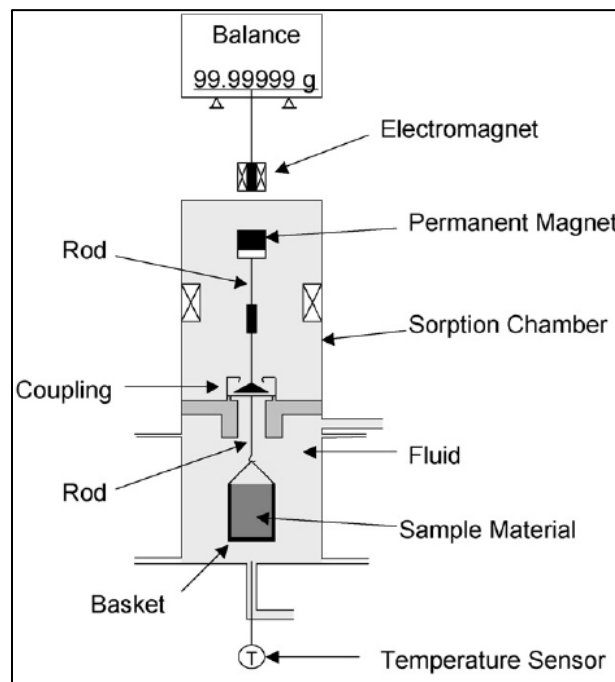


Figure 39 : Microbalance à suspension magnétique [14]

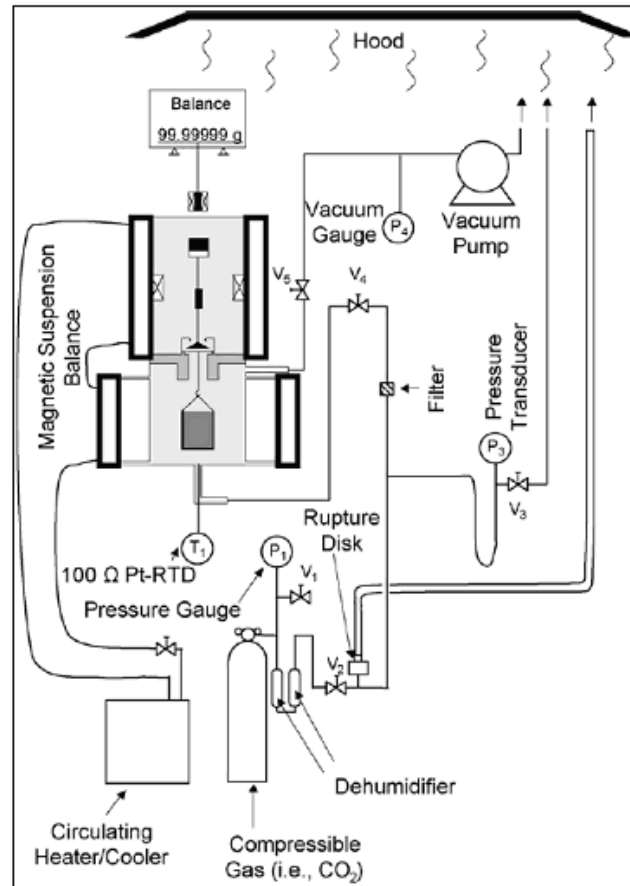


Figure 40 : Schéma expérimental [14]

La masse de gaz dissous dans le polymère $w_f(P, T)$ est calculé selon l'équation suivante :

$$w_{fl}(P, T) = w_s(P, T) - w_s(vac, T) + \rho_{fl}(P, T)(V_{r-b} + V_p + V_{sw}) \quad (\text{Equation 9})$$

Avec :

- $\rho_{fl}(P, T)$ – densité du gaz à la pression P et température T ;
- V_{r-b} – volume de l'ensemble tige-panier ;
- V_p – volume du polymère original ;
- V_{sw} – changement de volume du polymère original

ρ_{fl} (P, T) est calculé à partir de Bender EoS [22] et V_{r-b} est calculé expérimentalement. Pour une MSB sans échantillon dans le panier, l'équation 7 est réduite à :

$$0 = w_s(P, T) - w_s(vac, T) + \rho_{fl}(P, T)V_{r-b} \quad (\text{Equation 10})$$

Comme les pressions étudiées dans ce travail sont bas, le changement de volume du polymère original est négligé.

Les données expérimentales prises sont corrélés [23][24][25] avec l'équation suivante qui est applicable à des polymères vitreux :

$$C = k_D P + \frac{C'_H b P}{1 + b P} \quad (\text{Equation 11})$$

Avec :

- C est la solubilité du gaz [mL(STP)/mL de polymère] ;
- STP correspond aux conditions de température de pression égales à 0°C et 1atm ;
- P est la pression (atm) ;
- k_D la constante d'Henry ;
- C'_H et b sont respectivement la capacité de saturation et la constante d'affinité.

Cette approximation est utilisé dans ce travail comme un moyen efficace pour représenter les données expérimentales et non come une source d'exactitude.

Résultats et Discussion

La solubilité du CO₂ dans le PSF à 25, 50 et 75°C pour 1 et 10atm est représenté sur la Figure 40. Pour 35°C, la solubilité a été estimée à partir de ces mesures par interpolation linéaire (Figure 41). La comparaison avec la littérature montre une bonne concordance entre les valeurs.

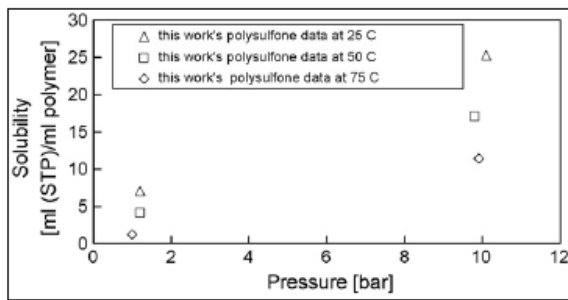


Figure 41 : Solubilité du CO_2 dans le PSF à 1 et 10atm pour les températures de 25, 50 et 75°C [14]

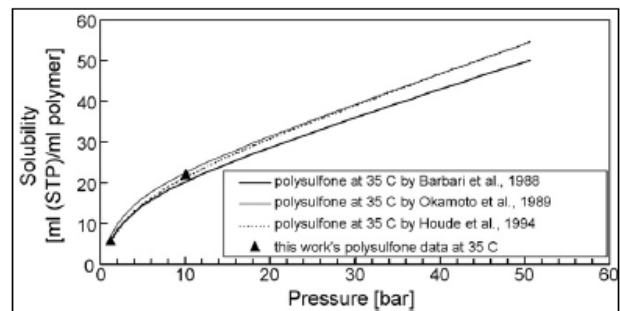


Figure 42 : Solubilité du CO_2 dans le PSF à 35°C et à plusieurs pressions (comparaisons avec la littérature) [14]

La solubilité du CO_2 dans le P [VBTMA] $[BF_4]$ est représenté ci-dessous pour 25, 50 et 75°C et des pressions jusqu'à 15bar. Les trois paramètres (k_D , C'_H , b) pour chaque isotherme ont été calculés. Ainsi la représentation des isothermes est sur la même figure (ceci pour les trois températures). Pour le P [MATMA] $[BF_4]$ la même représentation graphique a été effectuée – Figure 43.

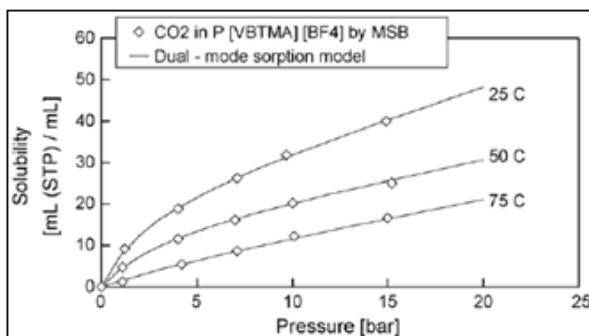


Figure 43 : Solubilité du CO_2 dans le P [VBTMA] $[BF_4]$ à 25, 50 et 75°C et à des pressions de 1 à 15bar, ainsi come les isothermes de sorption [14]

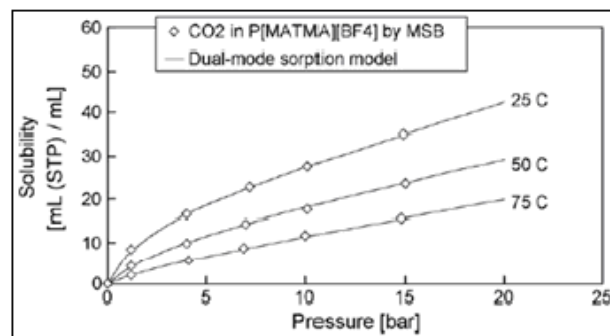


Figure 44 : Solubilité du CO_2 dans le P [MATMA] $[BF_4]$ à 25, 50 et 75°C et des pressions de 1 à 15bar, ainsi come les isothermes de sorption [14]

Finalement, la représentation de la solubilité du CO₂ obtenue dans les trois polymères à 35°C (après une interpolation linéaire) est donnée figure 44.

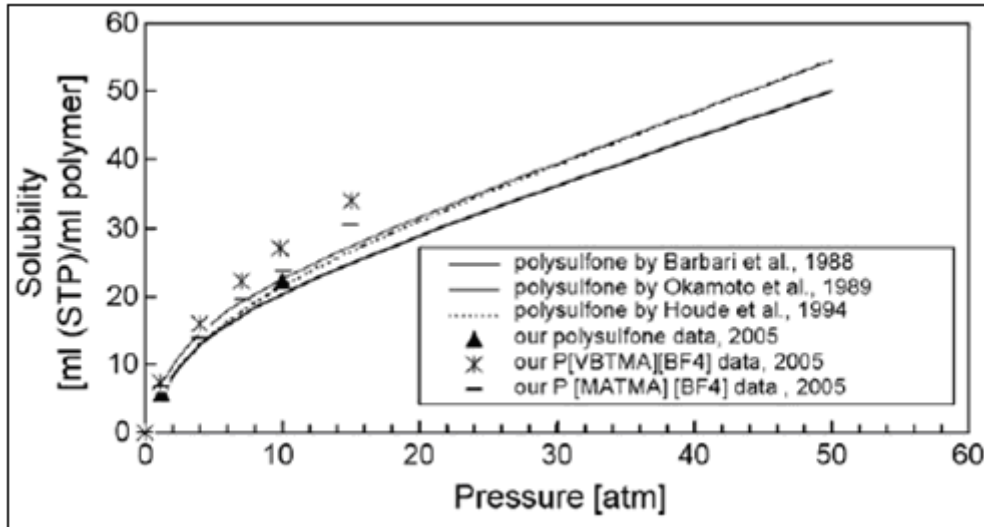


Figure 45 : Solubilité du CO₂ dans le PSF, P [VBtMA] [BF₄] et P [MATMA] [BF₄] à 35°C en fonction de la pression [14]

Conclusions

Il est possible de conclure que la solubilité du CO₂ est la plus faible dans le PSF et la plus élevée dans le P [VBtMA] [BF₄].

A2. Formules

I. Calcul du débit et de la masse de la vapeur d'eau

Nous supposons que tous les gaz et la vapeur d'eau soient des gaz parfaits. Ainsi, les lois des gaz parfaits et de Dalton peuvent être appliquées dans notre cas :

$$PV = nRT \quad (\text{Equation 12})$$

$$P_T = P_g + P_V \quad (\text{Equation 13})$$

Le gaz – O₂ ou H₂ - est humidifié par un bulleur. Le gaz est mélangé avec la vapeur d'eau dans l'enceinte du bulleur, donc le volume de ce mélange de gaz est le même pour le gaz et pour la vapeur d'eau (Figure 46).

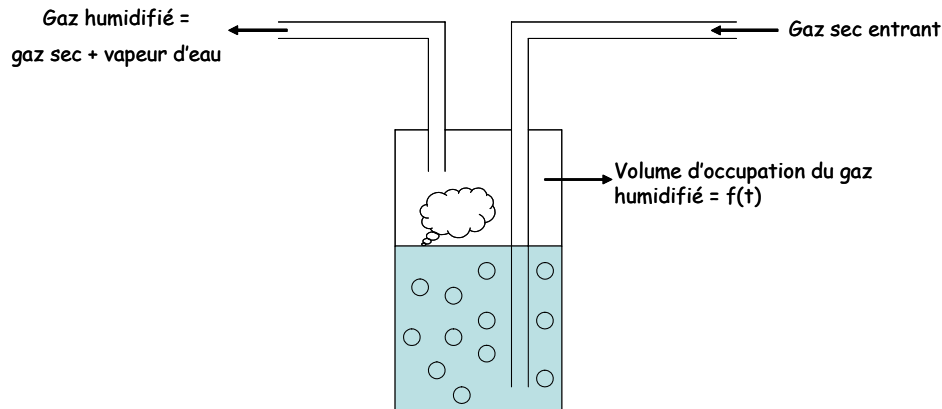


Figure 46 : Schéma d'un bulleur

Ainsi, pour un même volume de mélange gazeux, nous pouvons exprimer :

$$\frac{P_g}{P_V} = \frac{n_g}{n_V} = \frac{d(\text{gaz})}{d(\text{H}_2\text{O})} = \alpha \quad (\text{Equation 14})$$

Soit :

$$\alpha = \frac{P_T - P_V}{P_V} = \frac{P_T}{P_V} - 1 \quad (\text{Equation 15})$$

La pression de vapeur d'eau est calculée à partir de l'humidité relative :

$$RH = \frac{P_V}{P_S} \quad (\text{Equation 16})$$

La pression de la vapeur saturante de l'eau est définie par la loi de Clapeyron :

$$\ln\left(\frac{P_S}{P_0}\right) = \frac{M \times L_V}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \quad (\text{Equation 17})$$

avec $M = 0,018 \text{ kg.mol}^{-1}$

$L_V = 2,26.106 \text{ J.kg}^{-1}$

$P_0 = 1013 \text{ mbar}$

$T_0 = 373 \text{ K}$

Le débit des gaz est exprimé en normal L.h^{-1} , c'est-à-dire un débit volumique en CNTP (flux \times volume molaire ($22,4 \text{ L.mol}^{-1}$)). Pour obtenir un débit de vapeur d'eau en normal L.h^{-1} , il suffit de diviser le débit de gaz par α :

$$d(H_2O) = \frac{d(\text{gaz})}{\alpha} \quad (\text{Equation 18})$$

Ensuite pour avoir la masse d'eau, il suffit de multiplier par la masse molaire de l'eau et de diviser par le volume molaire (CNTP) :

$$m(H_2O) = \frac{d(\text{gaz})}{\alpha} \times \frac{18}{22.4} \quad (\text{Equation 19})$$

Note 1 : Pour connaître le débit de la vapeur d'eau en partant d'un débit massique, il suffit de diviser le normal litre / heure par β au lieu de α :

$$\beta = \frac{P_g}{P_V} \times \frac{M_g}{M_V} = \frac{P_T - P_V}{P_V} \times \frac{M_g}{M_V} \quad (\text{Equation 20})$$

Note 2 : Un débit massique peut être obtenu de 2 façons !

$$D_{massique} = D_{molaire} \times M_{molaire} = D_{volumique} \times M_{volumique} \quad (\text{Equation 21})$$

II. Calcul d'une température de rosée en partant d'une pression de vapeur

Nous supposons que $P_v = P_s$, et puis nous appliquons la loi de Clapeyron :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{R}{M \times L_V} \times \ln\left(\frac{P_s}{P_0}\right) \quad (\text{Equation 22})$$

III. Calcul de la pression de vapeur en connaissant une masse d'eau et un débit de gaz

$$\frac{m(H_2O)}{M(H_2O) \times t} \times V_M = d(H_2O) \quad \text{en } L \cdot t^{-1} \quad (\text{Equation 23})$$

Comme:

$$\alpha = \frac{d(gaz)}{d(H_2O)} = \frac{P_T}{P_V} - 1 \quad (\text{Equation 24})$$

Donc:

$$P_V = \frac{P_T}{\alpha + 1} \quad (\text{Equation 25})$$

A3. Résultats sans membrane

Test	1	2	3	4	5	5*
m_0 (H ₂ O) - g	767.36	768.29	745.6	761.74	765.84	765.84
T (Lauda) _{set} - °C	77	77	77	77	77	77
T (bulleur) _{target} - °C	70	70	70	70	72	72
Duration test - min	1258	1266	1263	1388	4312	4312
m_f (H ₂ O) - g	714.95	727.55	624.24	640.4	591.55	591.55
Δm (H ₂ O) - g	52.41	40.74	121.36	121.34	174.29	174.29
P_T - bar					1	1.7
P_s [T(bulleur)] - bar	0.32	0.32	0.32	0.32	0.34	0.34
α	2.15	2.15	2.15	2.15	1.90	3.93
m_{th} (H ₂ O) - g/min	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.04
m_{th} (H ₂ O) - g	93.97	94.57	94.34	103.68	364.49	176.24
Efficacité bulleur - %	55.77	43.08	128.64	117.03	47.82	98.89
α_{th}	3.86	4.99	1.67	1.84	3.98	3.98
$P_{s\ th}$ - bar	0.21	0.17	0.37	0.35	0.20	0.34
T_{th} - °C	59.91	55.21	74.01	72.53	59.36	71.78
m (H ₂ O) (condenseur)	35.24	35.2	96.69	21.3	128.16	128.16

Tableau 5 : Résultats expérimentales [Test 1 – Sonde P_{t100} au niveau 3 du bulleur; Test 2 – Sonde P_{t100} au niveau 9 du bulleur; Test 3 – Essai sans cordon chauffant et sonde P_{t100} au niveau 9 du bulleur ; Test 4 – Essai sans être relié à la microbalance et sonde P_{t100} au niveau 9 du bulleur ; Test 5 - Sonde P_{t100} au niveau 9 du bulleur (le test 5* correspond au 5 avec une P_T égale à 1.7 bar afin de vérifier l'influence de P_T dans l'efficiéce du bulleur)]

Test	6	7	8	9	10	11	12
m_0 (H ₂ O) - g	761.66	767.2	764.58	764.96	754.43	776.91	761.01
T (Lauda) _{set} - °C	77	77	77	56	86	66	46
T (bulleur) _{target} - °C	69	70	70	50	80	60	40
Duration test - min	2830	1400	1440	4245	500	2305	7155
m_f (H ₂ O) - g	670.16	656.56	646.37	659.65	652.3	694.04	674.05
Δm (H ₂ O) - g	91.5	110.64	118.21	105.31	102.13	82.87	86.96
P_T - bar	1.7						
P_s [T(bulleur)] - bar	0.30	0.32	0.32	0.13	0.48	0.21	0.08
α	4.59	2.15	2.15	6.63	1.10	3.84	11.38
m_{th} (H ₂ O) - g/min	0.04	0.07	0.07	0.02	0.15	0.04	0.01
m_{th} (H ₂ O) - g	99.18	104.58	107.57	102.96	72.82	96.52	101.08
Efficacité bulleur - %	92.26	105.80	109.90	102.28	140.24	85.85	86.03
α_{th}	4.97	2.03	1.96	6.48	0.79	4.47	13.22
$P_{s\ th}$ - bar	0.28	0.33	0.34	0.13	0.56	0.18	0.07
T_{th} - °C	67.42	70.92	71.53	50.42	84.20	57.24	37.24
m (H ₂ O) (condenseur)	62.08	18.93	20.2	3.76	12.45	-	-

Tableau 6 : Résultats expérimentales [Test 6 - Sonde Pt₁₀₀ au niveau 3 du bulleur ; Test 7 - Essai sans être relié à la microbalance et sonde Pt₁₀₀ au niveau 3 du bulleur ; Teste 8, 9, 10, 11 et 12 - Essai sans être relié à la microbalance et sonde Pt₁₀₀ au niveau 6 du bulleur]

A4. Résultats avec membrane

De suite est présenté la séquence des résultats en gros qu'on été obtenus au long des plusieurs expériences.

A4.1 Microbalance à 50°C (premier essai avec un débit de 100 NmL.min⁻¹)

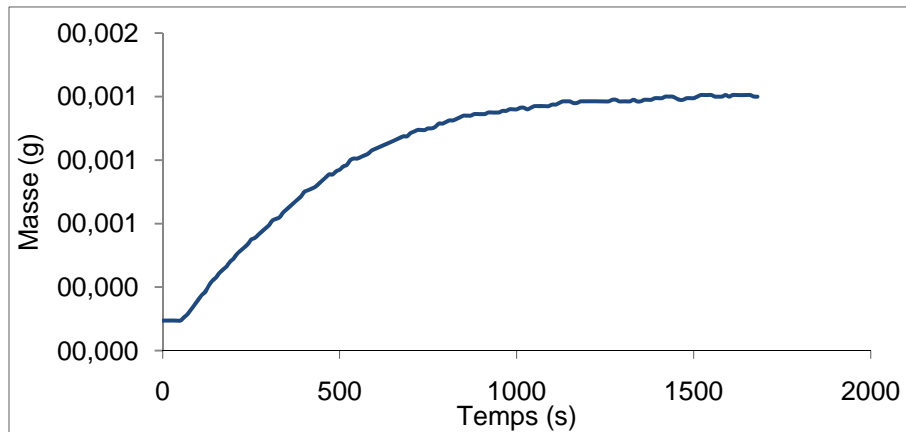


Figure 47: *Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%) pour une température de set de 10.6°C*

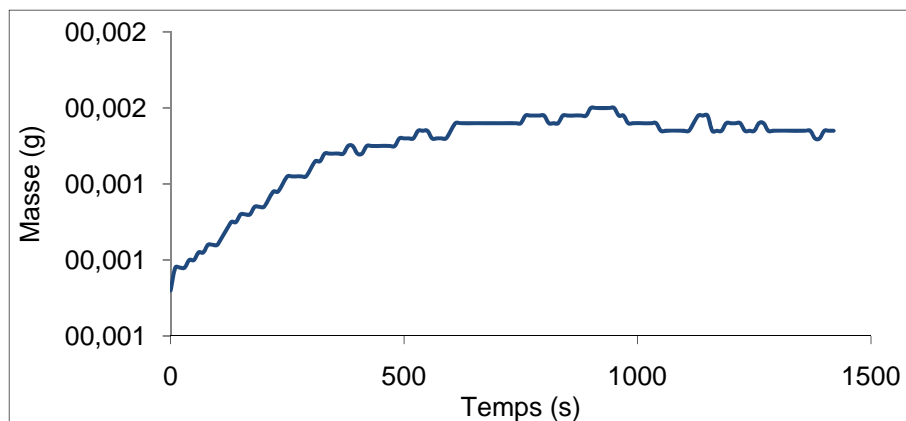


Figure 48: *Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%) pour une température de set de 15.0°C*

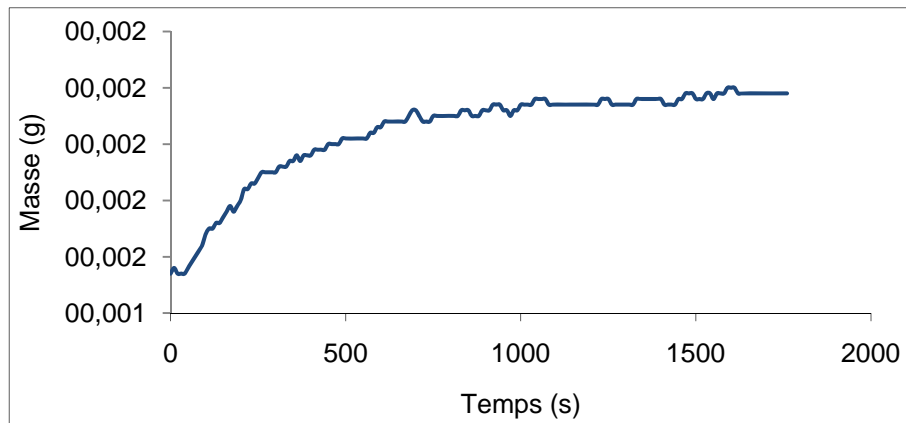


Figure 49: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 18.9°C

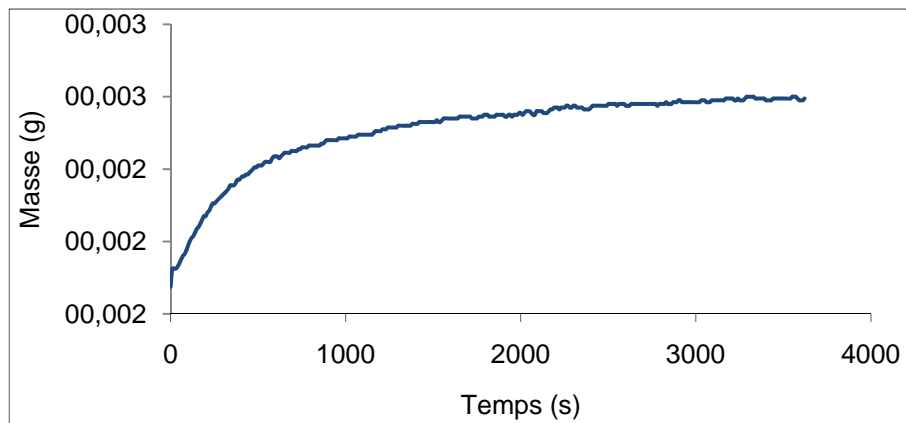


Figure 50: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 26.6°C

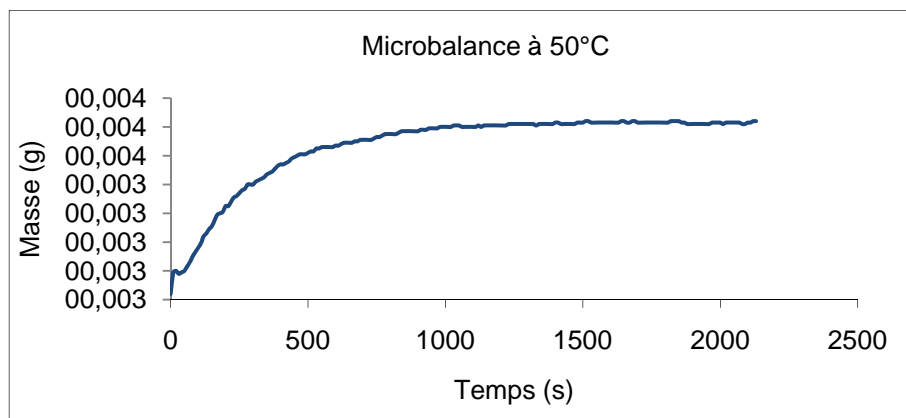


Figure 51: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 31.6°C

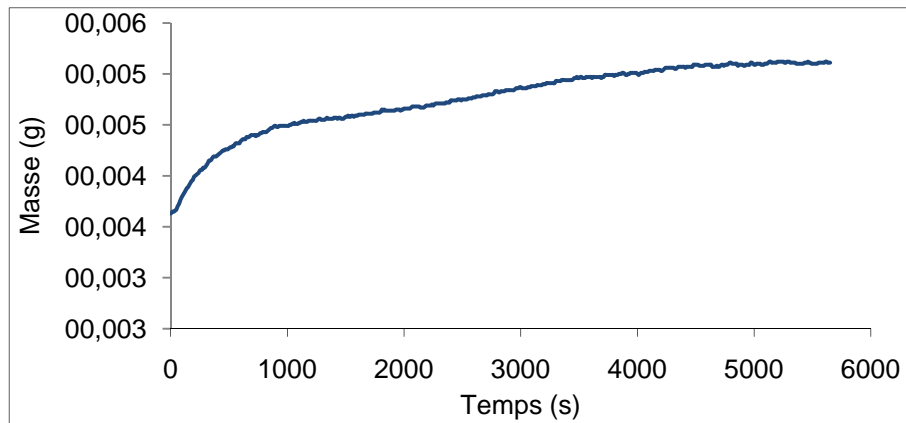


Figure 52: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 35.9°C

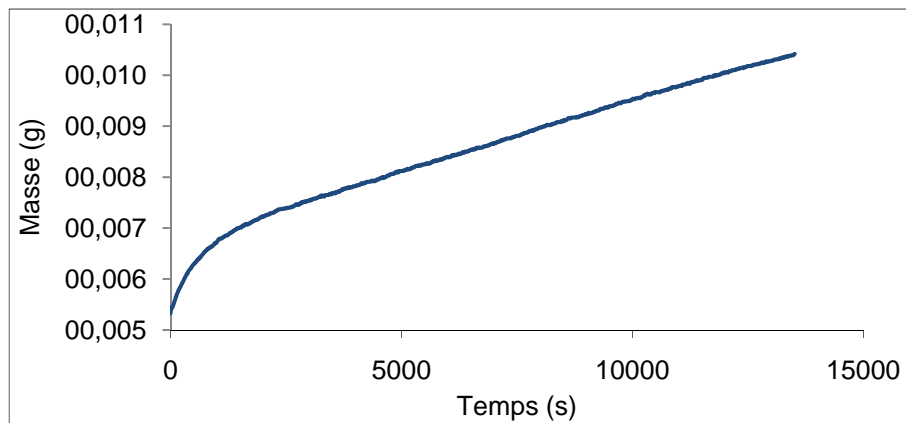


Figure 53: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 39.5°C

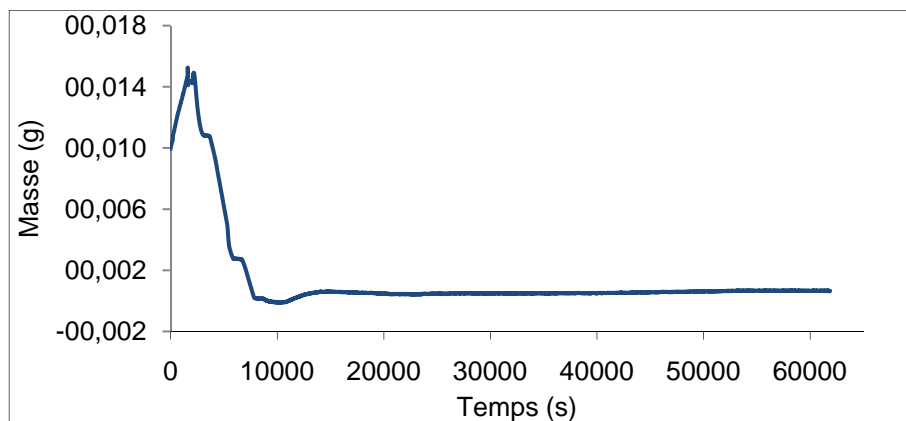


Figure 54: Séchage de la membrane

A4.2 Microbalance à 35°C avec un débit de 100 NmL.min⁻¹

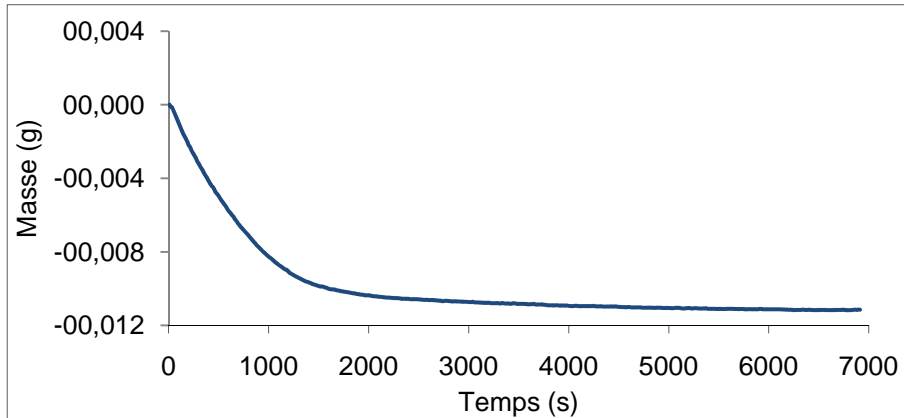


Figure 55: Séchage de la membrane

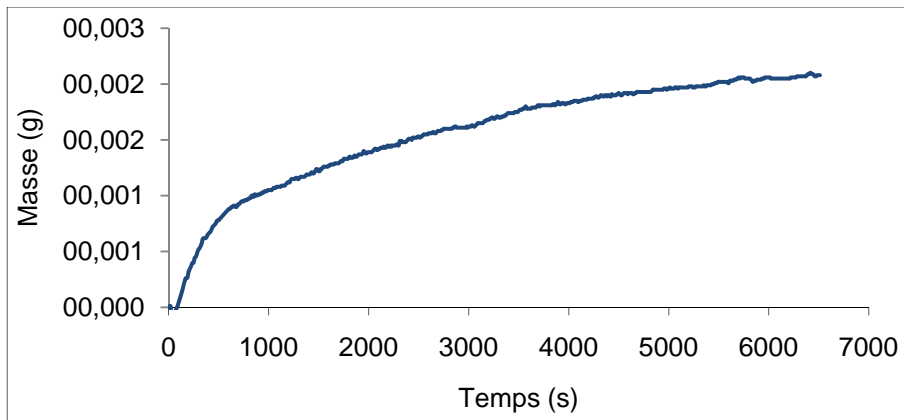


Figure 56: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%) pour une température de set de 9.7°C

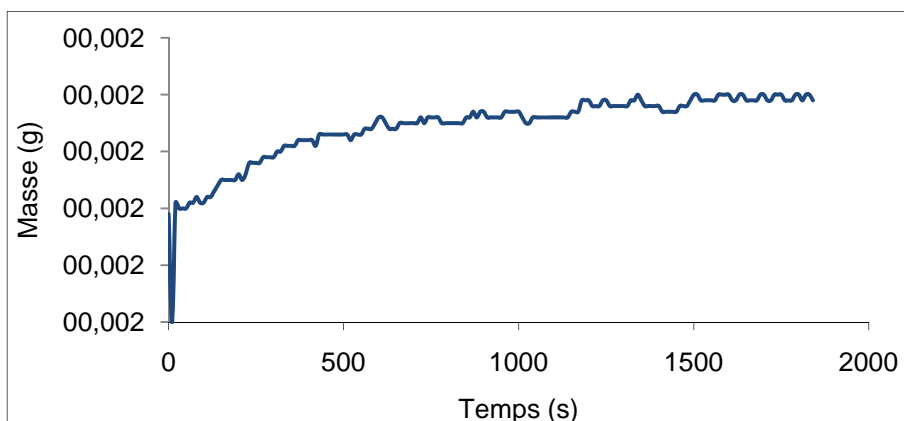


Figure 57: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%) pour une température de set de 12.1°C

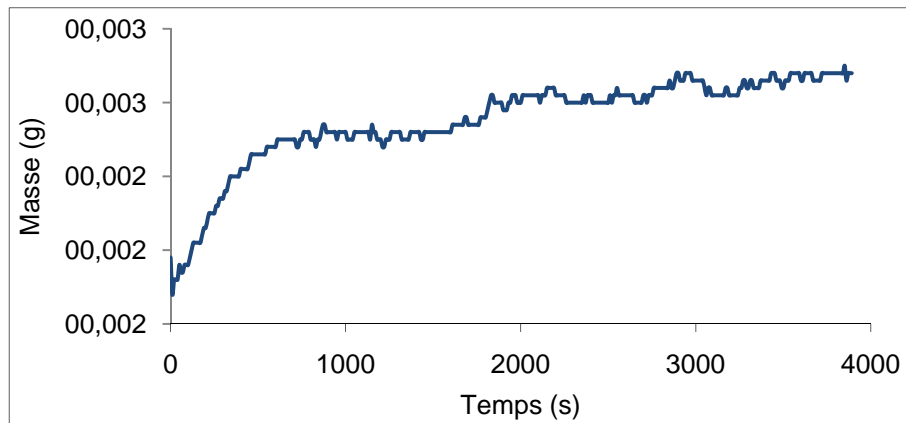


Figure 58: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 14.5°C

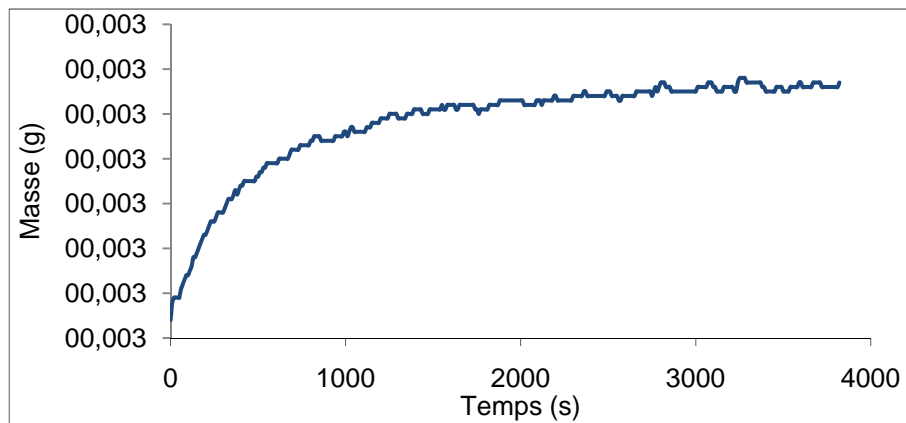


Figure 59: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 18.5°C

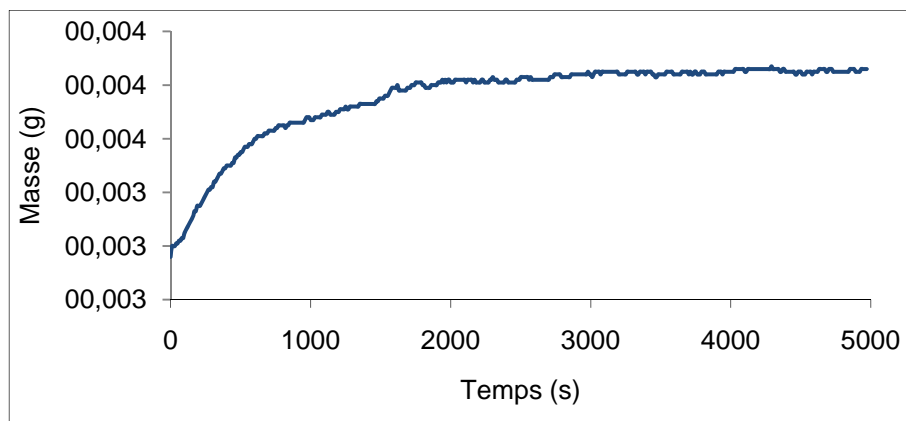


Figure 60: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 22.3°C

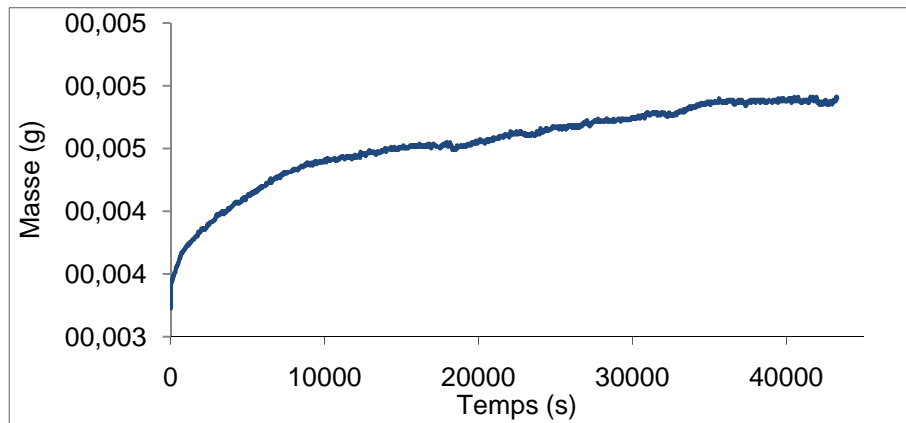


Figure 61: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 24.0°C

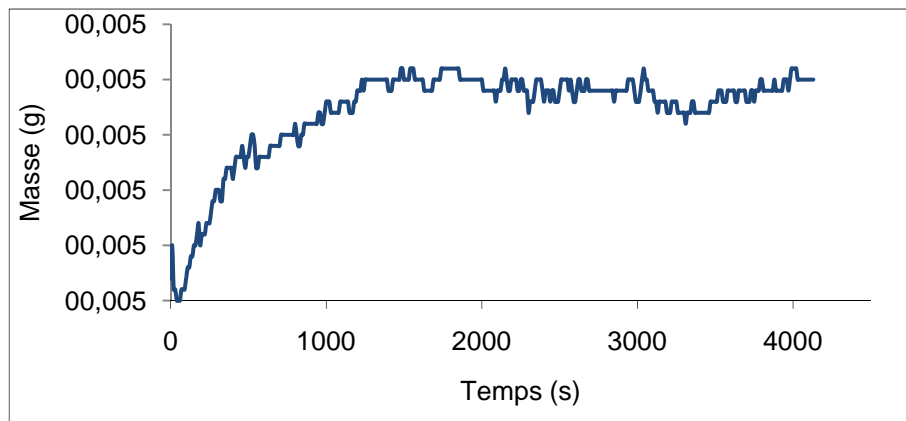


Figure 62: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 25.4°C

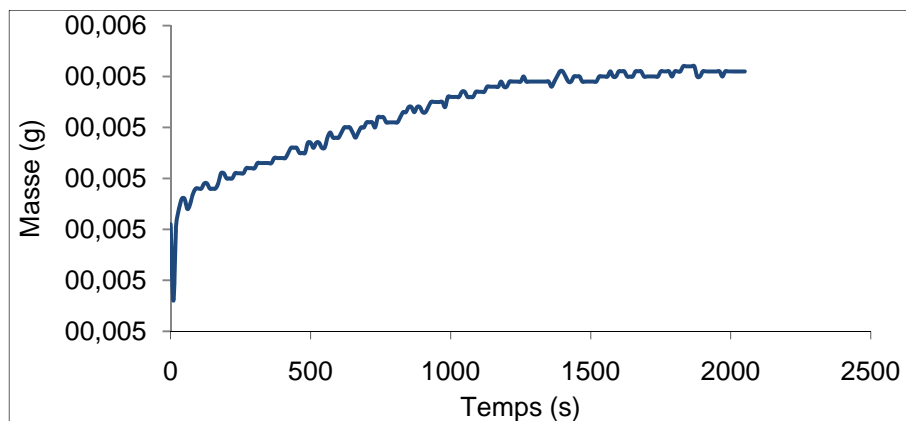


Figure 63: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 26.9°C

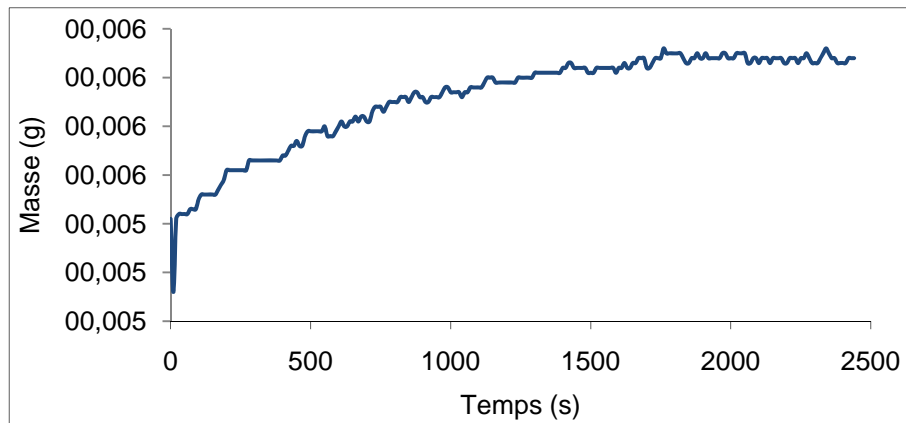


Figure 64: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 28.3°C

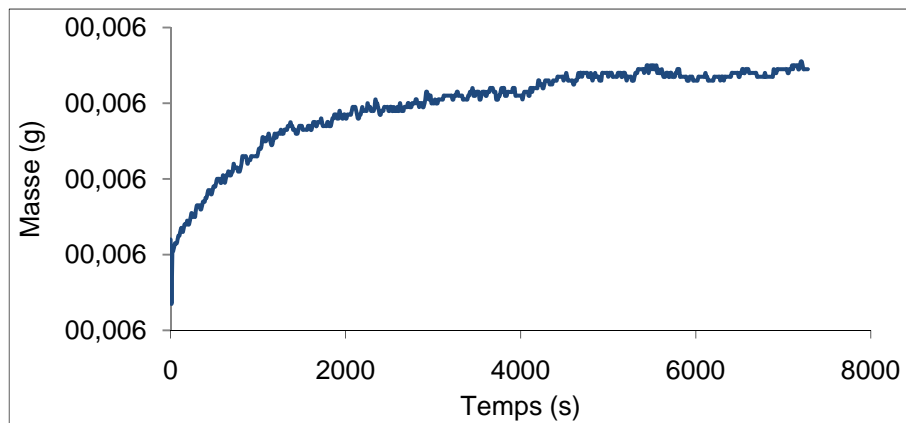


Figure 65: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 29.5°C

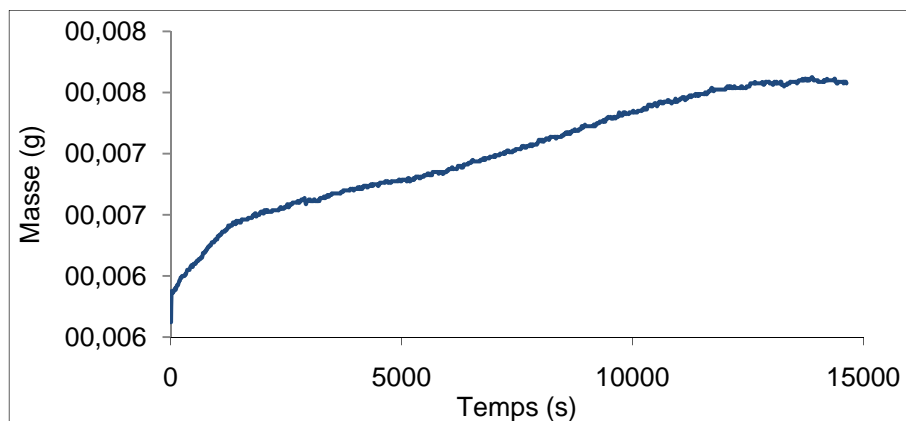


Figure 66: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 30.7°C

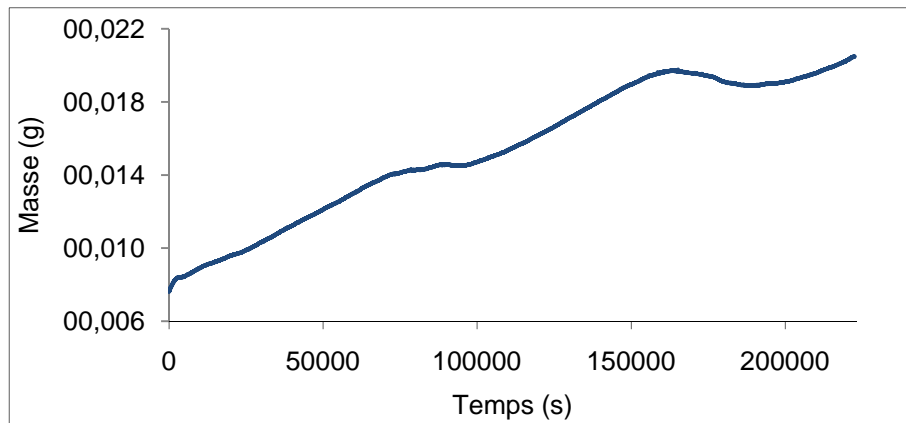


Figure 67: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 31.9°C

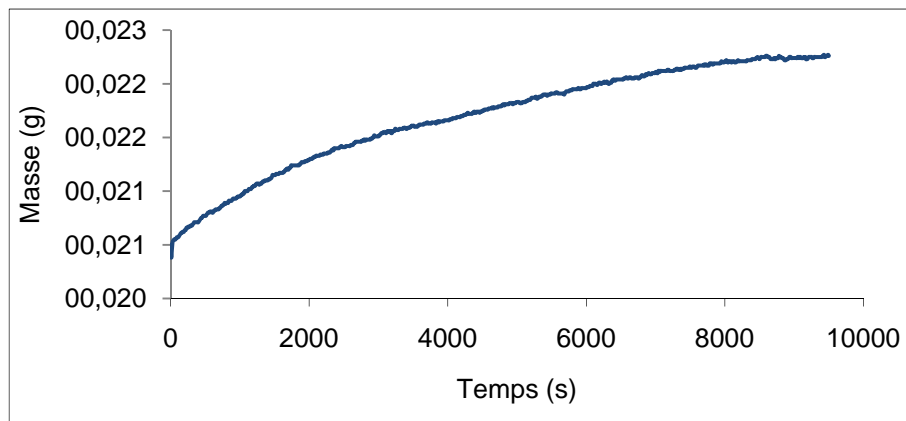


Figure 68: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 33.0°C

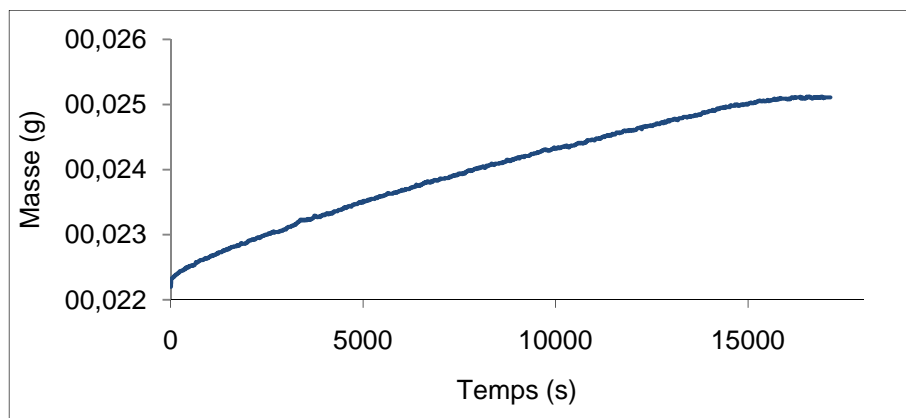


Figure 69: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 34.0°C

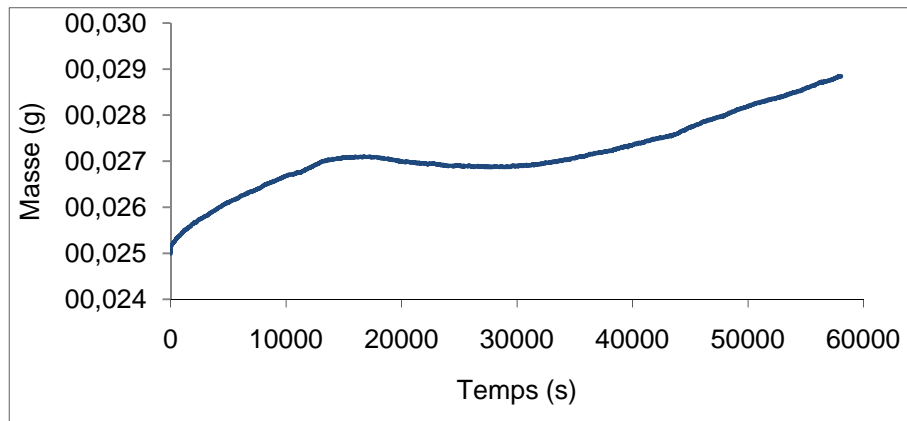


Figure 70: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%) pour une température de set de 35.0°C

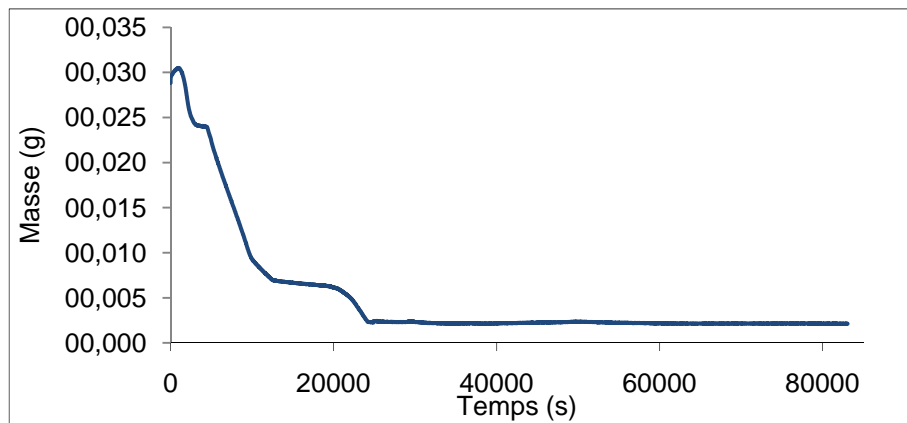


Figure 71: Séchage de la membrane

A4.3 Microbalance à 50°C (deuxième essai avec un débit de 100 NmL.min⁻¹)

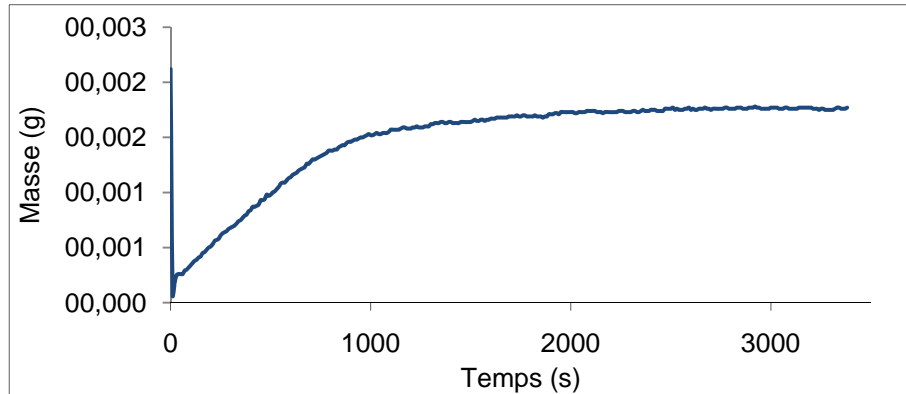


Figure 72: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 9.1°C

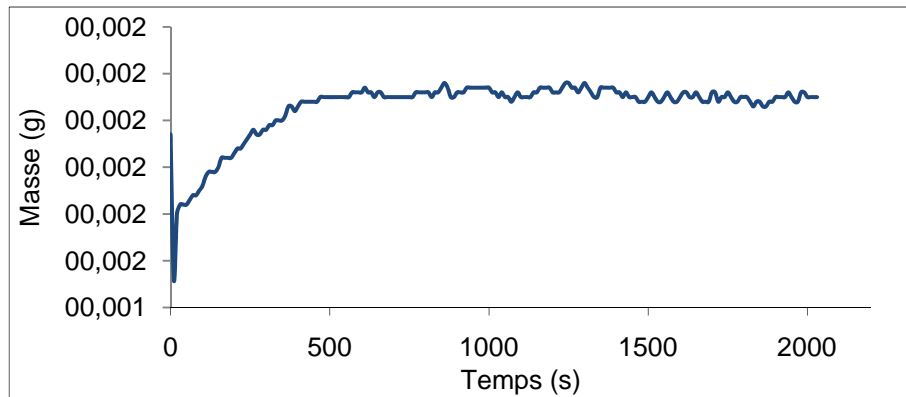


Figure 73: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 14.6°C

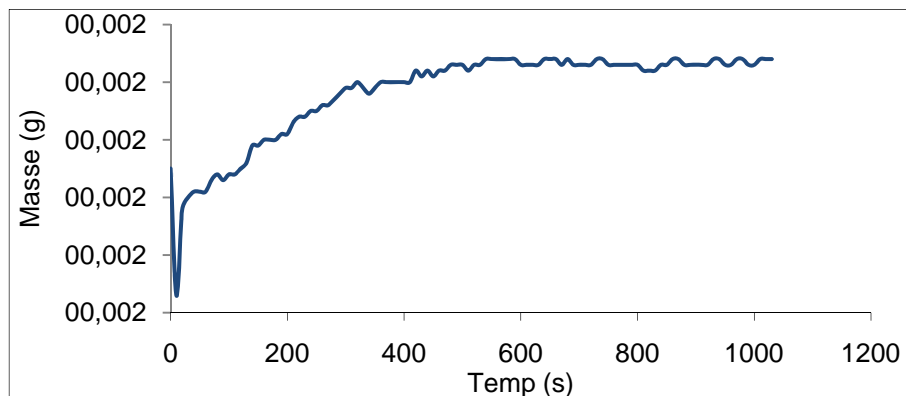


Figure 74: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 19.0°C

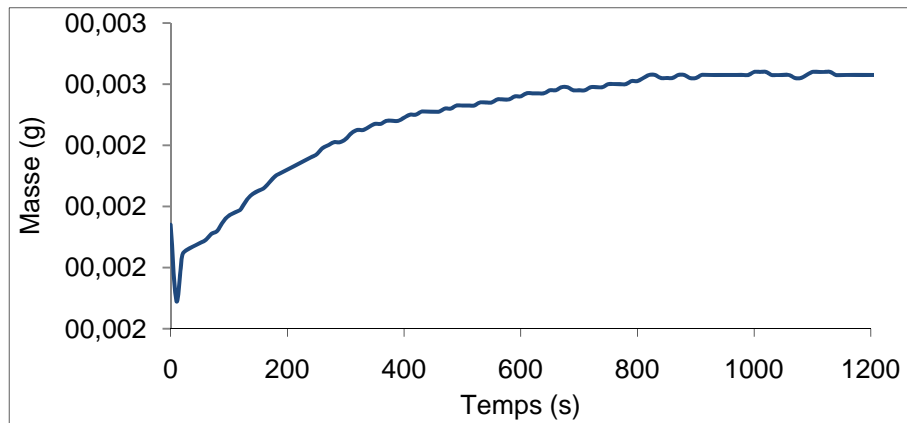


Figure 75: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 26.2°C

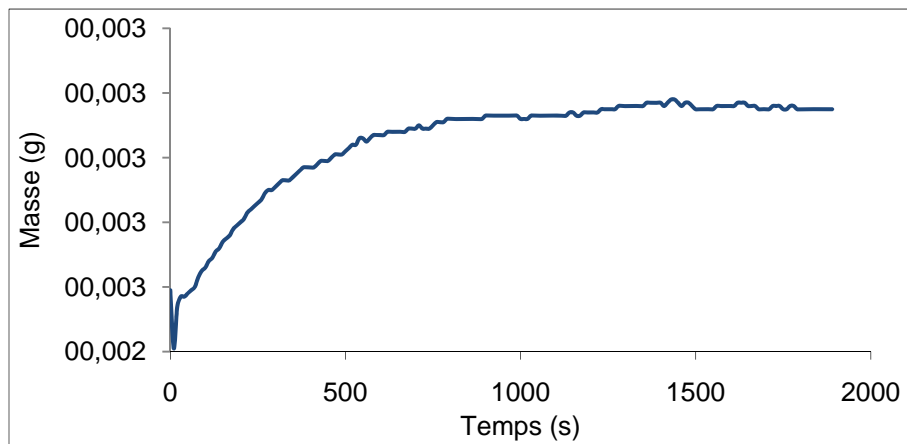


Figure 76: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 31.6°C

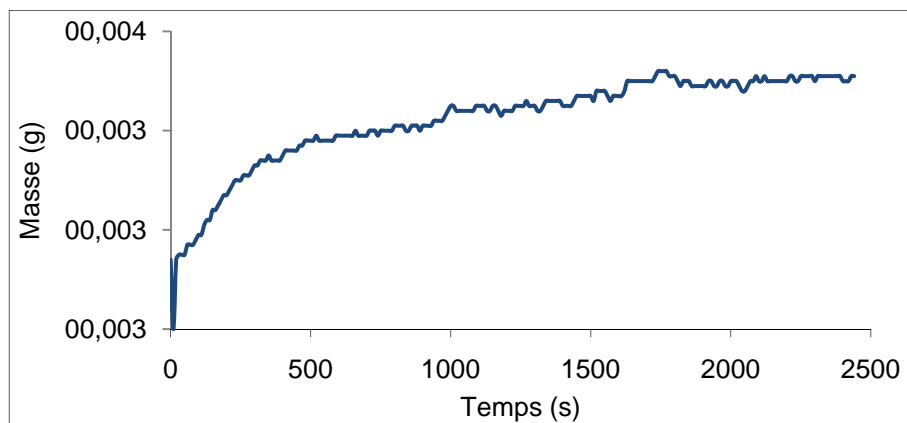


Figure 77: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 33.8°C

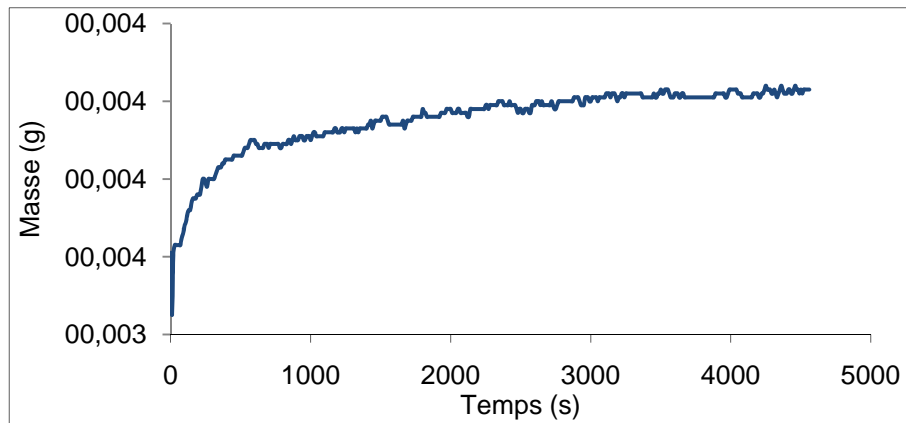


Figure 78: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 35.9°C

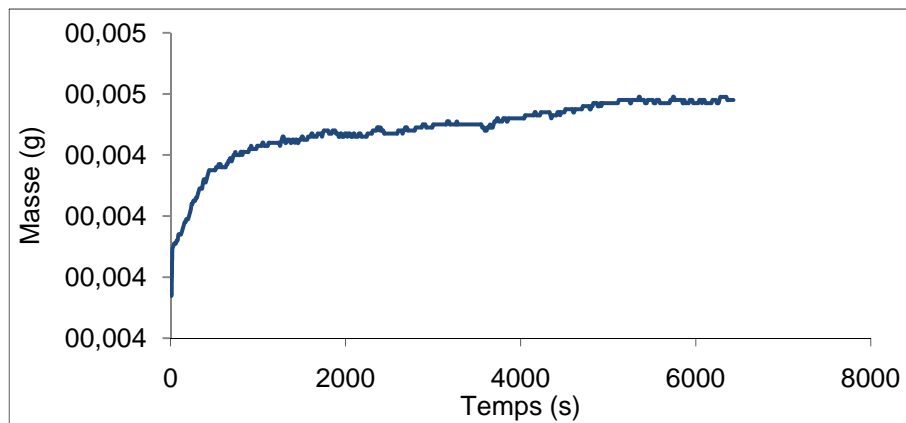


Figure 79: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 37.7°C

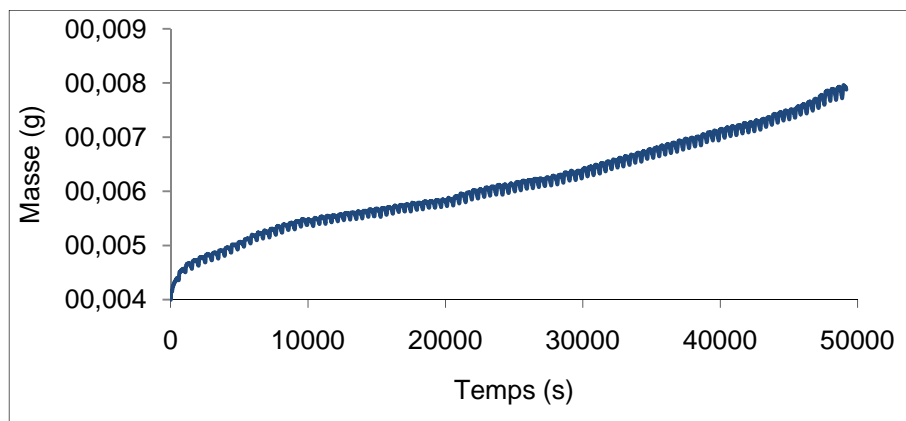


Figure 80: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 39.5°C

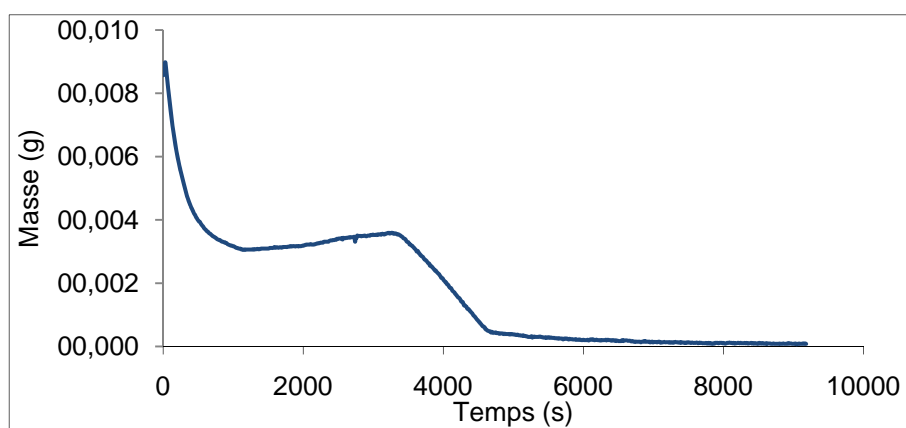


Figure 81: Séchage de la membrane

A4.4 Microbalance à 70°C avec un débit de 200 NmL.min⁻¹

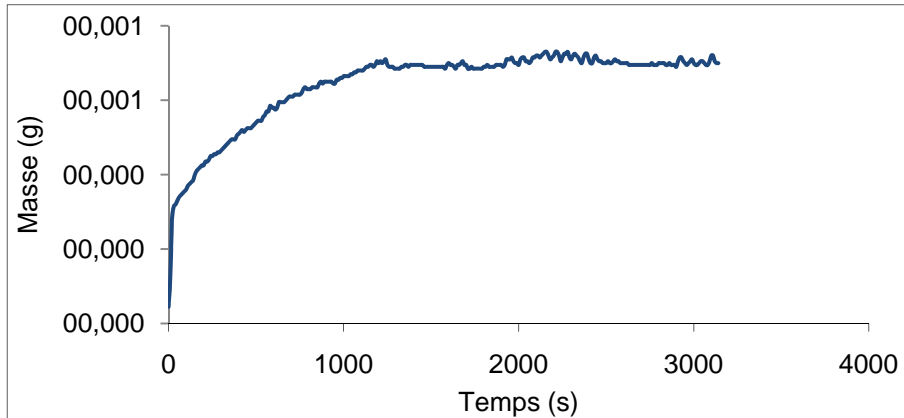


Figure 82: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%) pour une température de set de 10.8°C

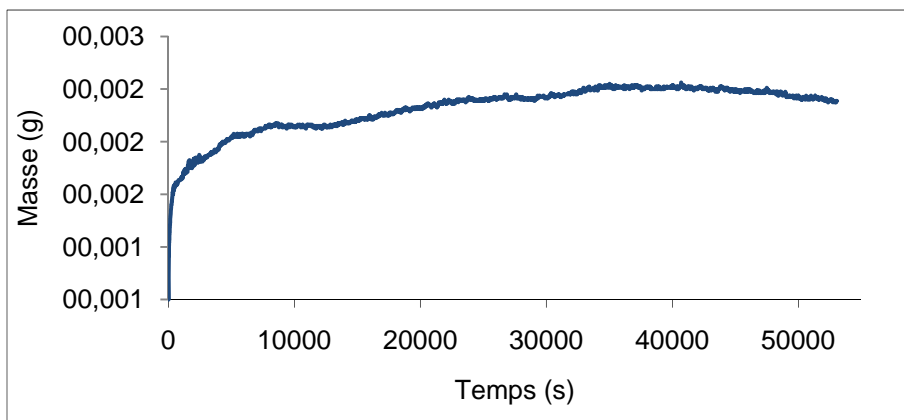


Figure 83: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%) pour une température de set de 22.3°C

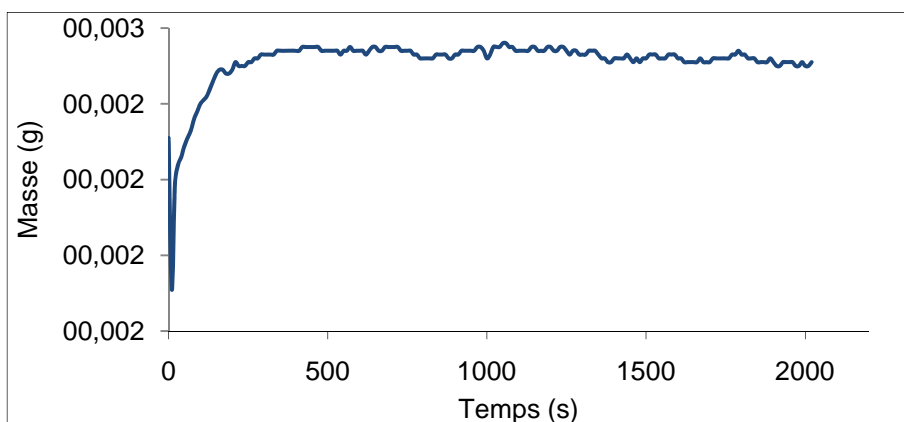


Figure 84: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%) pour une température de set de 29.8°C

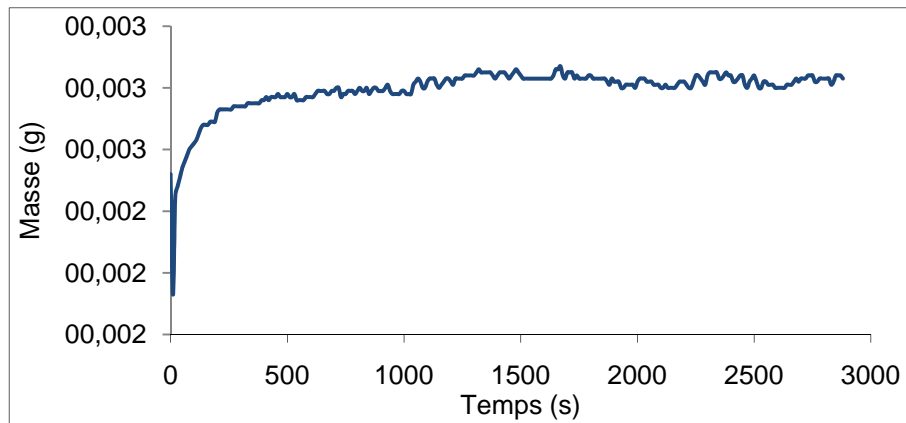


Figure 85: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 35.2°C

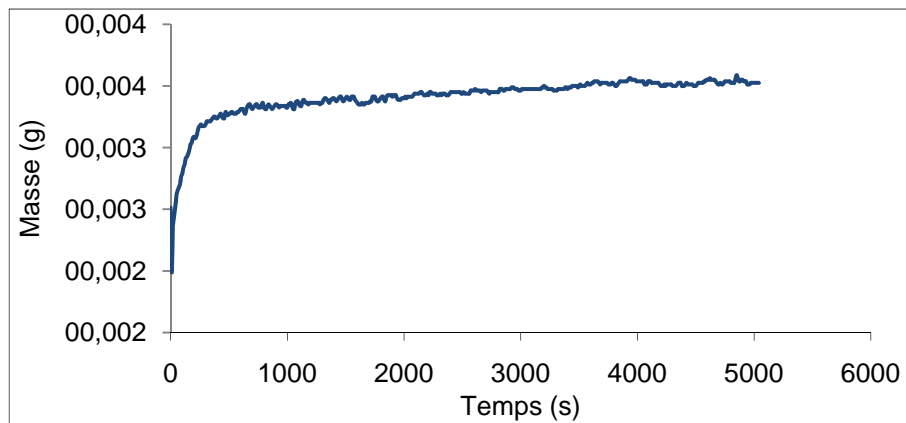


Figure 86: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 43.3°C

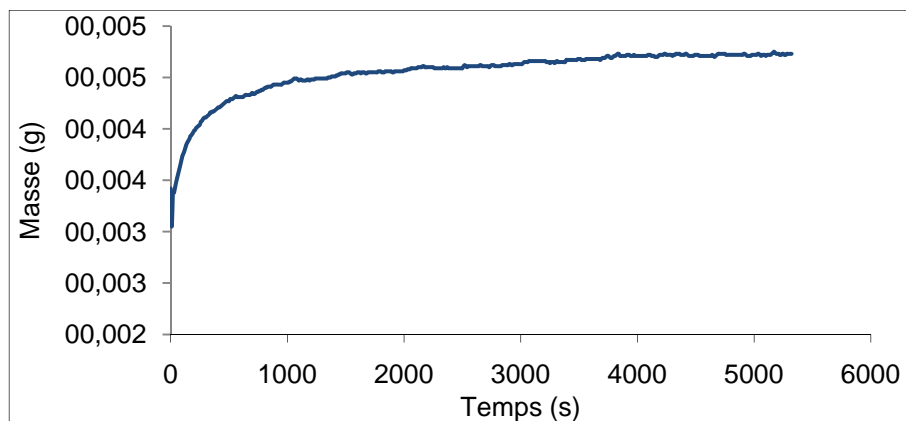


Figure 87: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 49.3°C

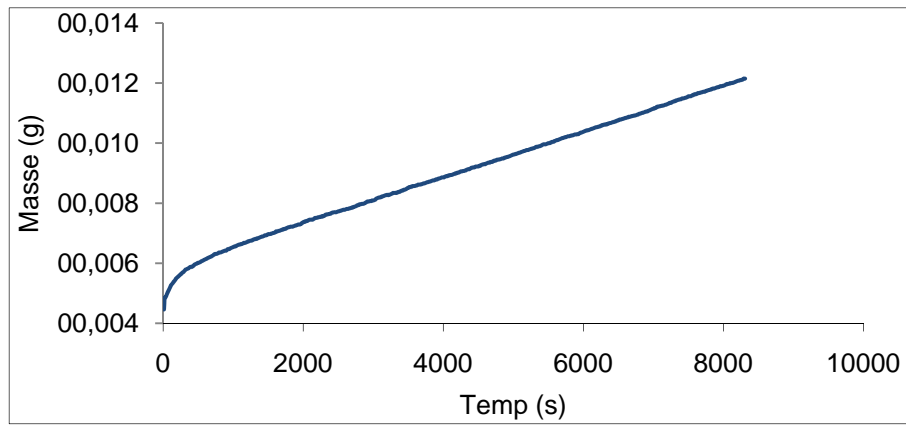


Figure 88: *Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%) pour une température de set de 54.1°C*

A4.5 Microbalance à 90°C avec un débit de 200 NmL.min⁻¹

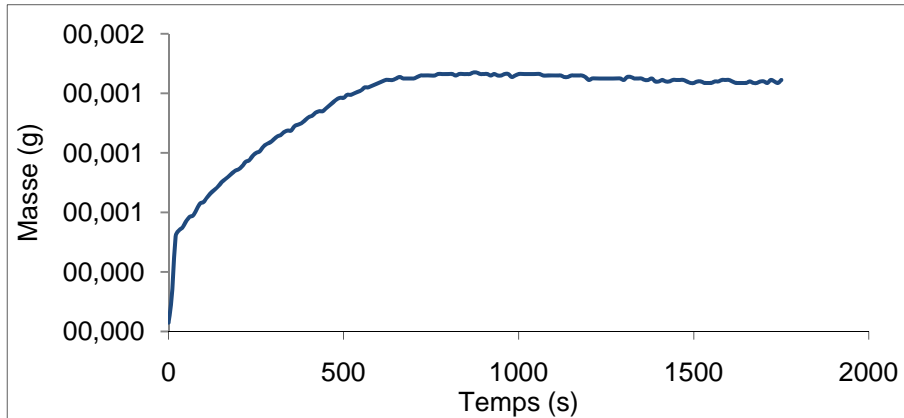


Figure 89: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%) pour une température de set de 24.0°C

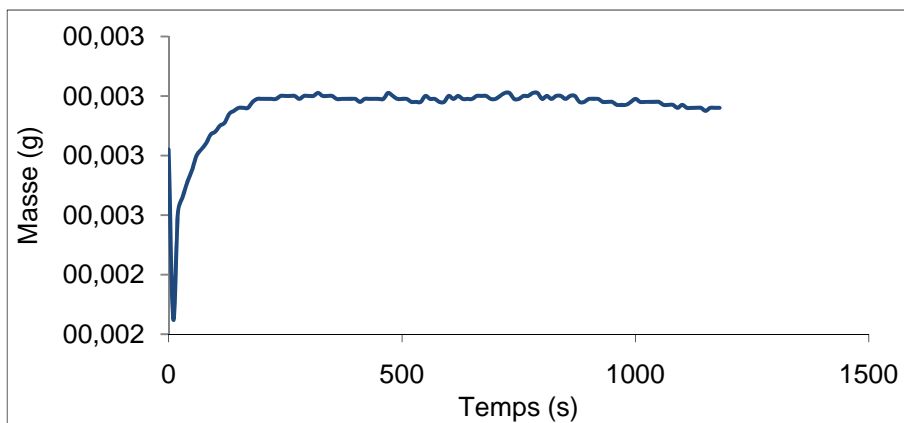


Figure 90: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%) pour une température de set de 44.9°C

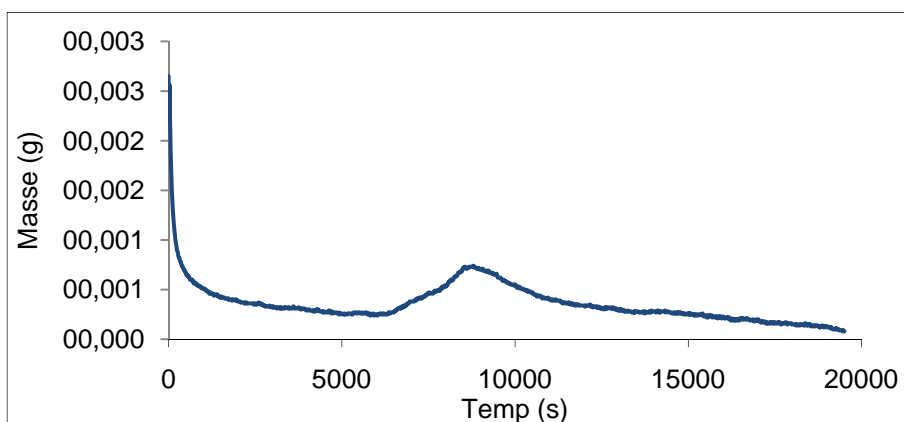


Figure 91: Séchage de la membrane

A4.6 Microbalance à 50°C (troisième essai avec un débit de 200 NmL.min⁻¹)

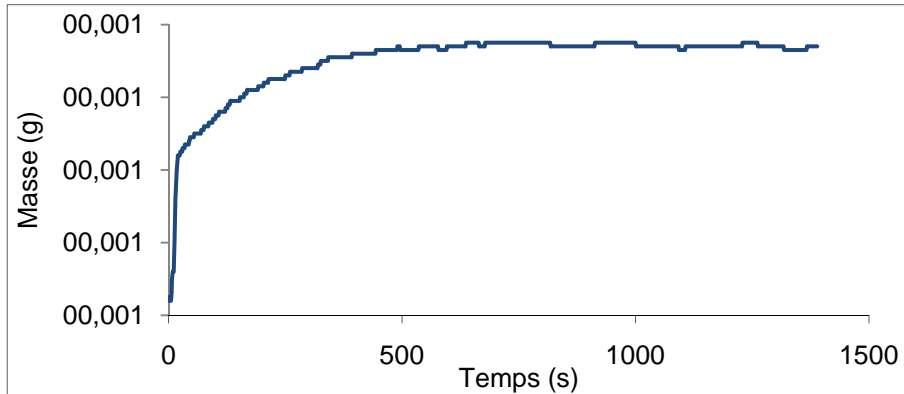


Figure 92: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 14.5°C

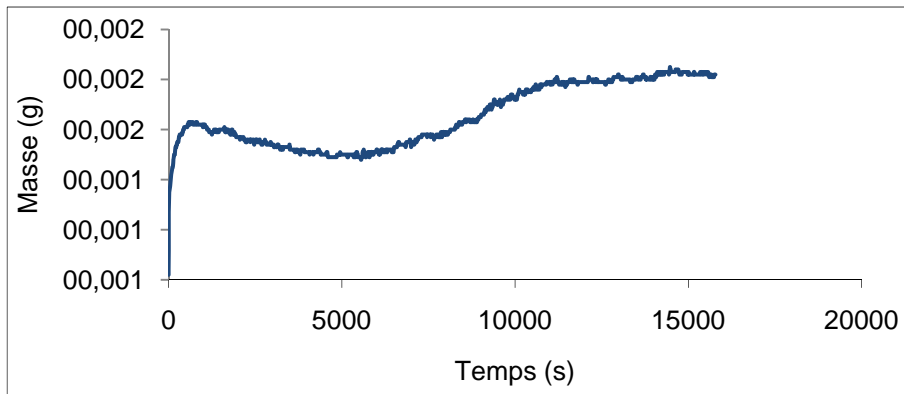


Figure 93: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 19.0°C

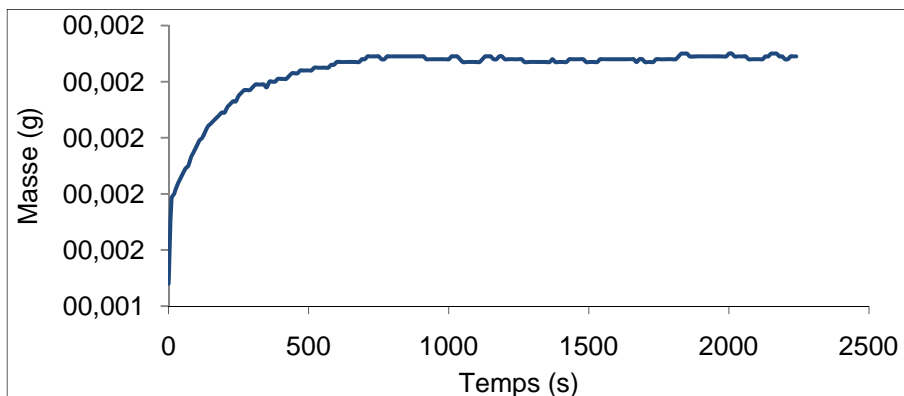


Figure 94: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 26.2°C

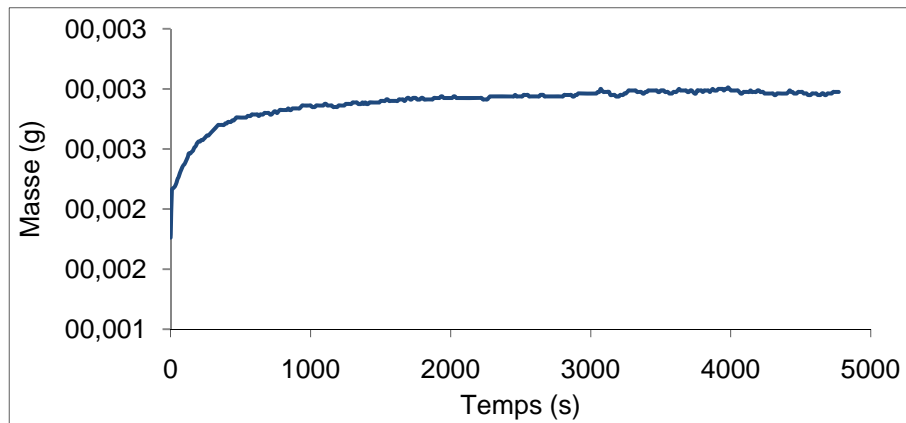


Figure 95: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 31.6°C

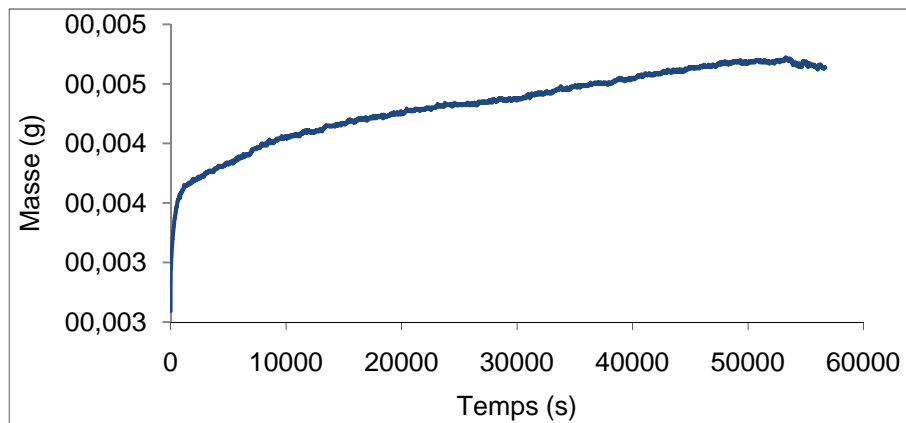


Figure 96: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 35.9°C

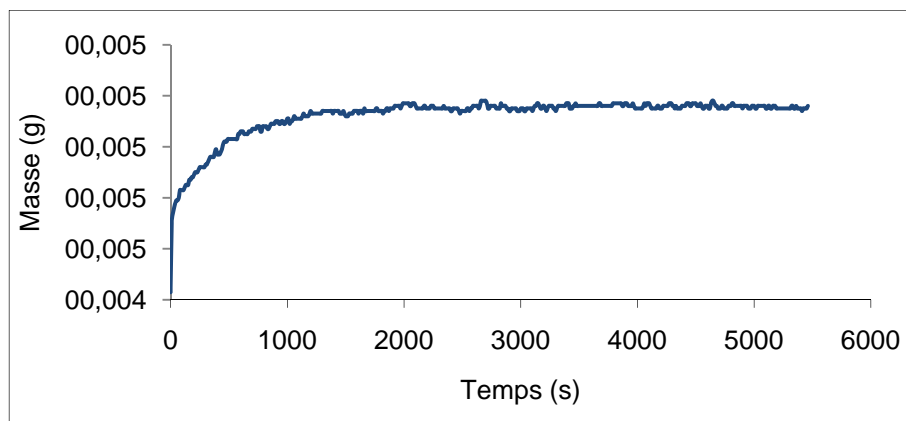


Figure 97: Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%)
pour une température de set de 37.7°C

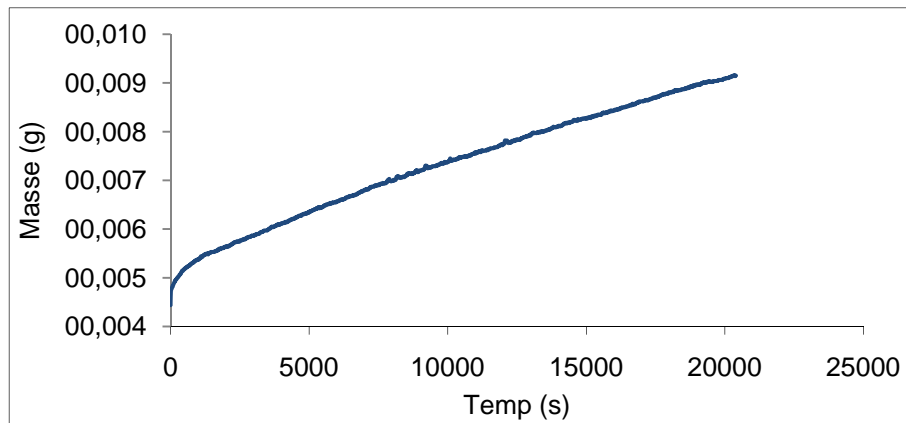


Figure 98: *Evolution de la masse du Nafion en fonction du taux d'humidité relative(%) pour une température de set de 39.5°C*

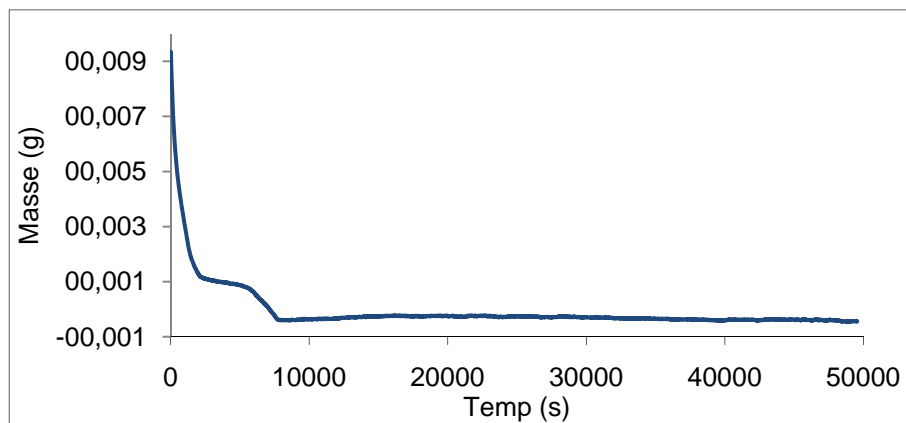


Figure 99: *Séchage de la membrane*

A4.7 Teneur en eau

De suite sont présentés les résultats pour la teneur en eau aux différentes températures.

Essai	T (°C)	RH (%)	λ (réel)
1		0.0	0.00
	10.6	12.3	2.66
	15.0	16.0	2.73
	18.9	21.0	3.06
	26.6	30.0	4.10
	31.6	40.0	5.20
	35.9	50.0	6.62
2		0.0	0.00
	9.1	11.1	3.09
	14.6	15.5	3.18
	19.0	20.0	3.38
	26.2	30.0	3.98
	31.6	40.0	4.57
	33.8	45.0	4.95
	35.9	50.1	5.40
37.7	54.9	5.99	
3		0.0	0.00
	8.0	10.4	2.52
	14.5	15.4	2.87
	19.0	20.0	3.49
	26.2	30.0	4.08
	31.6	40.0	4.95
	35.9	50.1	7.17
	37.7	54.9	7.70

Tableau 7: Teneur en eau à 50°C (1- Débit=100mL/min ; 2- Débit=100mL/min ; 3- Débit=200mL/min)

Essai	T (°C)	RH(%)	λ (réel)
35°C		0.0	0.00
	9.7	24.1	3.51
	12.1	27.9	3.74
	14.5	32.2	4.02
	18.5	40.7	4.61
	22.3	50.5	5.37
	23.8	54.9	6.66
	25.4	60.0	6.86
	26.9	65.1	7.20
	28.3	70.2	7.57
	29.5	74.9	8.07
	30.7	79.8	9.71
	31.9	85.1	23.95
	33.0	90.1	25.91
	34.0	95.0	29.07
35.0	100.0	31.73	
70°C		0.0	0.00
	10.8	5.1	2.38
	22.3	10.0	3.57
	29.8	15.0	3.78
	35.2	20.0	4.13
	43.3	30.0	4.98
49.3	40.0	6.38	
90°C		0.0	0.00
	24.0	5.0	2.80
	37.1	10.0	4.26
	45.2	15.0	4.38

Tableau 8 : Teneur en eau