

Sujet de postdoc

Modélisation moléculaire de membranes polymères pour des applications pile à combustible et électrolyseur

INTRODUCTION

Le domaine de l'hydrogène est actuellement en rapide évolution avec un besoin d'innovation pour rendre cette technologie économiquement viable à grande échelle. Michelin possède un historique de recherche et développement sur les piles à combustible depuis près de vingt ans et a confirmé cet engagement dans ce domaine avec la mise en place de la coentreprise SYMBIO (partenariat MICHELIN FAURECIA). L'une des technologies les plus prometteuses des piles à combustible et électrolyseurs repose sur l'utilisation d'un couple membrane polymère solide / électrolyte pour assurer la conduction ionique entre les deux électrodes. Ce constituant clé possède un cahier des charges d'une grande complexité :

- Assurer la conduction ionique,
- Empêcher les gaz réactifs de diffuser vers l'autre électrode, notamment l'hydrogène,
- Posséder une tenue mécanique, thermique et chimique suffisante en cohérence avec les contraintes de durabilité.

Le Nafion® est le matériau historique et incontournable à l'heure actuelle pour assurer les fonctions décrites ci-dessus pour les technologies à base de membrane à échange de protons, plus particulièrement pour des applications basse température, c'est-à-dire au-dessous du point d'ébullition de l'électrolyte (eau). Le Nafion® est constitué d'un squelette principal de chaînes hydrophobes de motifs perfluorées partiellement fonctionnalisés avec des groupements sulfonates hydrophiles. Cette composition assure une nano-structuration [1, 2, 3] du matériau où une phase aqueuse sous forme de canaux continus permet la conduction ionique entre les deux électrodes. Les performances de cette membrane dépendent fortement des conditions de fonctionnement du produit, notamment de la température, de la pression et de l'humidité relative pour la pile à combustible [4]. Il est donc crucial de pouvoir anticiper de telles modifications de comportement lors du développement de nouveaux matériaux.

Michelin a toujours apporté une attention particulière à innover et à développer une compréhension fine des mécanismes clés contrôlant la performance et la durabilité de ses produits. Afin d'aller au-delà des performances actuelles de membranes marche courante, la modélisation aux échelles moléculaires nous permettra d'étudier *in-silico* de nouveaux polymères, de nouveaux groupements fonctionnalisés, de nouveaux couples polymère/électrolyte et différents taux de fonctionnalisation.

La difficulté principale de ce sujet réside dans son aspect multi-échelle entre la structuration

globale de la membrane aux échelles des chaînes de polymères et les phénomènes quantiques de conduction ionique dans un électrolyte. Ce sujet sera hébergé au sein du laboratoire commun SimatLab, regroupant des chercheurs industriels de Michelin et académiques de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand. Ce laboratoire est dédié à la modélisation et à la simulation numérique des polymères [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13], nanocomposites [14, 15, 16] à différentes échelles de temps et d'espace. La recherche effectuée dans le laboratoire SimatLab s'inscrit parfaitement dans le contexte de ce sujet, traitant des questions fondamentales liées à la compréhension de la matière en lien direct avec des matériaux d'intérêt industriel.

DESCRIPTION GLOBALE DU PROJET

La nano-structuration du Nafion® a fait l'objet de nombreuses études à la fois expérimentales [1, 2, 3] et théoriques [17, 18, 19] en fonction des conditions de fonctionnement de la membrane. Le modèle communément accepté de Rubatat [3] décrit une séparation de phase entre les chaînes perfluorées et les groupements sulfonates solvatés par l'eau, la phase hydrophile étant continue et assurant la conduction protonique à grande échelle. Cette structuration est clé pour garantir une conduction protonique sur une large gamme de température et d'humidité relative. La conduction ionique est généralement assurée par deux mécanismes principaux [20, 21] : le transport véhiculaire et le transport par mécanisme de Grotthuss. Leur contribution varie également en fonction de la température, pression et d'humidité relative de la membrane. Le transport véhiculaire est naturellement pris en compte dans des simulations classiques de Dynamique Moléculaire, contrairement au mécanisme de Grotthuss qui a lieu à l'échelle quantique. Il sera tout de même nécessaire de garantir une diffusion de l'électrolyte en milieu confiné cohérente avec les observations expérimentales [22].

L'objectif de l'étude proposée est de développer un ensemble de protocoles permettant de prédire la conduction ionique de systèmes polymère/électrolyte en milieu acide ou basique. L'ensemble des résultats sera confronté à la littérature académique sur des matériaux standards du commerce tels que le Nafion® afin de vérifier la validité des structurations et conductions ioniques obtenues. Une fois définis et validés, ces outils serviront :

- à comprendre finement les phénomènes de transport ionique dans des matériaux nano-structurés et l'importance relative de chacun des mécanismes de transport ionique en fonction des conditions d'utilisation du système. Cette thématique présente un fort enjeu pour assurer une performance robuste de ce constituant dans des conditions dynamiques et d'anticiper des usages limites liés à ces matériaux ;
- à prédire les performances de nouveaux matériaux envisagés dans les projets de recherche MICHELIN afin d'identifier les futures innovations matériaux pour les membranes des piles à combustibles et électrolyseurs.

DESCRIPTION DU TRAVAIL

L'objectif de ce sujet de post-doctorat est de développer des méthodes de simulation permettant d'étudier le transport ionique dans un système membrane polymère/électrolyte. Deux mécanismes principaux seront étudiés : le transport véhiculaire et le mécanisme de Grotthuss. Tout l'enjeu de ce travail est de pouvoir intégrer le mécanisme de transport de Grotthuss ou équivalent, qui est basé sur la réactivité de l'électrolyte avec des ions hydronium ou hydroxyde dans un cadre classique de dynamique de particules contenant une matrice polymère.

Pour prendre en compte la réactivité de l'électrolyte dans des simulations classiques, le candidat adoptera une approche de passage d'échelle entre l'échelle quantique et l'échelle classique voire même mésoscopique. Ce passage d'échelle devra être compatible avec le champ de force classique décrivant la physique de la matrice de polymère et de l'électrolyte. En effet, obtenir une structuration réaliste en différentes phases du système polymère/électrolyte est clé pour reproduire la conduction ionique observée expérimentalement à l'échelle de la membrane.

Dans un premier temps, la méthodologie proposée permettra l'obtention d'un système membrane polymère/électrolyte nano-structurée avec une séparation de phase entre les phases hydrophiles et hydrophobes. La morphologie des canaux de conduction ionique dépendant non seulement du couple polymère/électrolyte mais également des conditions de température, de pression et d'humidité relative, une analyse structurale des canaux sera menée pour caractériser leur topologie.

Dans un second temps, l'intégration de la réactivité de l'électrolyte en milieu acide et basique sera effectuée de façon à prédire des conductions ioniques par ions hydronium et hydroxyde comparable aux valeurs expérimentales. Le saut de protons ou de lacunes de protons dans l'eau est un mécanisme par essence quantique complexe mettant en jeu l'orientation locale des molécules d'eau. L'intégration de ces sauts quantiques dans des simulations classiques atomistiques et/ou mésoscopiques permettra d'étudier les mécanismes de Grotthuss dans des milieux d'électrolytes libres.

Finalement, ces mécanismes de saut seront intégrés dans les nano-structurations obtenues en premier lieu afin d'étudier la conduction ionique globale dans un système complexe polymère/électrolyte. Ceci permettra d'évaluer la diffusion des ions hydronium ou hydroxyde en milieu confiné et d'effectuer des comparaisons quantitatives avec les résultats expérimentaux.

Le sujet sera ainsi décomposé en cinq tâches distinctes :

Tâche 1 (2 mois) : étude bibliographique de la simulation moléculaire de membranes échangeuses d'ions et de l'estimation de la conduction ionique dans des systèmes complexes

- Identification des modèles existants dans la littérature décrivant le comportement de ionomères tels que le Nafion® et les mécanismes physiques clés associés ;
- Recenser les méthodes de modélisation d'électrolytes en interaction avec des ionomères et de leur réactivité avec formation d'espèces acides ou basiques ;

- Recenser les méthodes existantes de changement d'échelle permettant d'intégrer la réactivité de l'électrolyte dans des méthodes moléculaires et mésoscopiques de dynamique dissipative de particules [23] ;
- Un bilan synthétique présentera les avantages et inconvénients de l'utilisation de méthode atomique ou gros-grains qui supportera le choix final de la méthode utilisée dans la suite en prenant en compte l'intégration de l'aspect réactivité de l'eau.

Tâche 2 (9 mois) : obtention de nano-structuration de membranes polymère avec l'électrolyte cohérente avec la littérature académique

- Cette tâche vise à développer des protocoles robustes permettant l'obtention de structuration réaliste de phase hydrophile/hydrophobe en présence de l'électrolyte. Le logiciel de dynamique de particules LAMMPS sera utilisé pour réaliser les simulations et le logiciel MEDEA pour la création des systèmes d'étude ;
- Différentes analyses seront développées afin de caractériser la structuration du système étudiés et des canaux de conduction ionique. Ces quantités estimées seront comparées aux résultats expérimentaux ;
- Validation de la méthode sur les propriétés structurales de membranes type Nafion® en fonction des conditions de température et d'humidité relative ;
- Les modélisations développées et les outils associés seront généralisés à un couple membrane/électrolyte quelconque.

Tâche 3 (9 mois) : prise en compte de la réactivité de l'électrolyte en milieu acide ou basique

- Implémenter la méthode identifiée dans la Tâche 1 vis-à-vis de la prise en compte de la réactivité de l'eau en milieu acide et basique dans la méthode de dynamique de particules utilisée dans la Tâche 2. ;
- Confronter le comportement de la diffusion des ions hydronium et hydroxyde dans de l'eau libre et en milieu aqueux confiné aux résultats de la littérature ;
- Etudier la possibilité de généraliser la méthode à d'autres types d'électrolytes que l'eau, comme l'acide phosphorique.

Tâche 4 (9 mois) : intégration de la réactivité de l'électrolyte dans les simulations classiques de systèmes polymère/électrolyte

- Intégrer la réactivité de l'électrolyte dans les méthodes développées dans la Tâche 2 pour des systèmes polymères/électrolytes identifiés ;
- Découpler le poids relatif des différents mécanismes de conduction ionique en fonction des conditions thermodynamiques ;
- Confronter les coefficients de diffusion de l'électrolyte et des ions hydroxyde et hydronium aux valeurs expérimentales pour les conditions de fonctionnement classiques des produits pile à combustible et électrolyseur.

Tâche 5 (5 mois) : assurer le transfert des méthodes développées vers les équipes Michelin et la valorisation du travail

- L'ensemble des protocoles seront développés de façon à rendre systématique leur utilisation pour un système quelconque et d'assurer ainsi un transfert rapide vers les équipes de Michelin. Ce transfert se fera en deux étapes :
 1. l'outil de structuration de système membrane/électrolyte sans la réactivité de l'électrolyte sera finalisé et transféré (2 mois) ;
 2. l'outil de structuration de système membrane/électrolyte avec la réactivité de l'électrolyte sera finalisé et transféré (3 mois) ;
- Les différents résultats scientifiques obtenus feront l'objet de publications scientifiques dans des journaux scientifiques lors des deux années du post-doctorat.

Trimestre	Année 1				Année 2			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Tâche 1								
Tâche 2								
Tâche 3								
Tâche 4								
Tâche 5								

Bibliographie

- [1] H. G. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth et P. Hiller, «Nano structure of NAFION: a SAXS study,» *Electrochimica Acta*, pp. 1559-1563, 2001.
- [2] A. L. Rollet, O. Diat et G. Gebel, «A New Insight into Nafion Structure,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, n°112, p. 3033–3036, 2002.
- [3] L. Rubatat, G. Gebel et O. Diat, «Fibrillar Structure of Nafion: Matching Fourier and Real Space Studies of Corresponding Films and Solutions,» *Macromolecules*, vol. 37, n°120, p. 7772–7783, 2004.
- [4] R. O'Hayre, S. W. Cha, W. Colella et F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley & Sons, 2016.
- [5] G. Maurel, B. Schnell, F. Goujon, M. Couty et P. Malfreyt, «Multiscale Modeling Approach toward the Prediction of Viscoelastic Properties of Polymers,» *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 8, n°111, p. 4570–4579, 2012.
- [6] G. Maurel, F. Goujon, B. Schnell et P. Malfreyt, «Prediction of structural and thermomechanical properties of polymers from multiscale simulations,» *RSC Advances*, vol. 5, n°119, pp. 14065-14073, 2015.
- [7] A. Dequidt et J. G. Solano Canchaya, «Bayesian parametrization of coarse-grain dissipative dynamics models,» *J. Chem. Phys.*, vol. 143, p. 084122, 2015.
- [8] K. Kempfer, J. Devémy, A. Dequidt, M. Couty et P. Malfreyt, «Realistic Coarse-Grain Model of cis-1,4-Polybutadiene: From Chemistry to Rheology,» *Macromolecules*, vol. 52, n°17, p. 2736–2747, 2019.
- [9] K. Kempfer, J. Devémy, A. Dequidt, M. Couty et P. Malfreyt, «Development of Coarse-Grained Models for Polymers by Trajectory Matching,» *ACS Omega*, vol. 4, n°13, p. 5955–5967, 2019.
- [10] G. Munoz, A. Dequidt, N. Martzel, R. Blaak, F. Goujon, J. Devémy, S. Garruchet, B. Latour, E. Munch et P. Malfreyt, «Heterogeneity Effects in Highly Cross-Linked Polymer Networks,» *Polymers*, vol. 13, n°15, 2021.
- [11] F. Goujon, N. Martzel, A. Dequidt, B. Latour, S. Garruchet, J. Devémy, R. Blaak, E. Munch et P. Malfreyt, «Backbone oriented anisotropic coarse grains for efficient simulations of polymers,» *J. Chem. Phys.*, vol. 153, p. 214901, 2020.
- [12] N. Martzel, A. Dequidt, J. Devémy, R. Blaak, S. Garruchet, B. Latour, F. Goujon, E. Munch et P. Malfreyt, «Grain Shape Dynamics for Molecular Simulations at the Mesoscale,» *Advanced Theory and Simulations*, vol. 3, n°19, 2020.

- [13] G. Clavier, R. Blaak, A. Dequidt, F. Goujon, J. Devémy, B. Latour, S. Garruchet, N. Martzel, E. Munch et P. Malfreyt, «Assessing the derivation of time parameters from branched polymer coarse-grain model,» *J. Chem. Phys.*, vol. 154, p. 124901, 2021.
- [14] K. Kempfer, J. Devémy, A. Dequidt, M. Couty et P. Malfreyt, «Atomistic Descriptions of the cis-1,4-Polybutadiene/Silica Interfaces,» *ACS Appl. Polym. Mater.*, vol. 1, n°15, p. 969–981, 2019.
- [15] K. Kempfer, J. Devémy, A. Dequidt, M. Couty et P. Malfreyt, «Multi-scale modeling of the polymer–filler interaction,» *Soft Matter*, vol. 16, pp. 1538-1547, 2020.
- [16] J. Solano Canchaya, A. Dequidt, S. Garruchet, B. Latour, N. Martzel, J. Devémy, F. Goujon, R. Blaak, E. Munch et P. Malfreyt, «Development of a coarse-grain model for the description of the metal oxide-polymer interface from a bottom-up approach,» *J. Chem. Phys.*, vol. 151, p. 064703, 2019.
- [17] K. Malek, M. Eikerling, Q. Wang, Z. Liu, S. Otsuka, K. Akizuki et M. Abe, «Nanophase segregation and water dynamics in hydrated Nafion: Molecular modeling and experimental validation,» *J. Chem. Phys.*, vol. 129, p. 204702, 2008.
- [18] C. K. Knox et G. A. Voth, «Probing Selected Morphological Models of Hydrated Nafion Using Large-Scale Molecular Dynamics Simulations,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, n°19, p. 3205–3218, 2010.
- [19] J. A. Elliott, D. Wu, S. J. Paddison et R. B. Moore, «A unified morphological description of Nafion membranes from SAXS and mesoscale simulations,» *Soft Matter*, vol. 7, pp. 6820-6827, 2011.
- [20] P. Choi, N. H. Jalani et R. Datta, «Thermodynamics and Proton Transport in Nafion: II. Proton Diffusion Mechanisms and Conductivity,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, n°13, 2005.
- [21] S. Feng et G. A. Voth, «Proton Solvation and Transport in Hydrated Nafion,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, n°119, p. 5903–5912, 2011.
- [22] B. Gilois, F. Goujon, A. Fleury, A. Soldera et A. Ghoufi, «Water nano-diffusion through the Nafion fuel cell membrane,» *Journal of Membrane Science*, vol. 602, p. 117958, 2020.
- [23] A. Vishnyakov, R. M.-T. Mao et A. V. Niemark, «Coarse-grained model of nanoscale segregation, water diffusion, and proton transport in Nafion membranes,» *J. Chem. Phys.*, vol. 148, p. 024108, 2018.

CONTACT

Florent Goujon : florent.goujon@uca.fr

Patrice Malfreyt : patrice.malfreyt@uca.fr

Benoit Latour : benoit.latour@michelin.com

Etienne Munch : etienne.munch1@michelin.com