

## AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE EN COTUTELLE

**Monsieur Ignasi DE AZPIAZU NADAL**

Candidat au Doctorat de Chimie polymères,  
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour  
En cotutelle avec l'Université de Stuttgart, (ALLEMAGNE)

Soutiendra publiquement sa thèse intitulée :  
*Membranes conductrices de protons (mélanges) à base de polymères sulfonés/phosphonates*

Dirigée par Madame STEPHANIE REYNAUD et Monsieur Günter Tovar

le 14 mars 2023 à 14h00

Lieu : Technopôle Helioparc, 2 Av. du Président Pierre Angot, 64053 Pau Cedex 9 France

Salle : Amphithéâtre HELIOPARC

### Composition du jury :

M. Günter TOVAR, Professeur	Université de Stuttgart	Co-directeur de thèse
Mme Stéphanie REYNAUD, Directrice de recherche	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Directrice de thèse
M. Patrice RANNOU, Directeur de recherche	Université Grenoble Alpes	Rapporteur
M. Vincent LADMIRAL, Directeur de recherche	Université de Montpellier	Rapporteur
M. Ulrich NIEKEN, Professeur	Université de Stuttgart	Examineur
M. Laurent BILLON, Professeur des universités	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Examineur

**Résumé :**

Visant une nouvelle membrane conductrice de protons, cette thèse rapporte la synthèse et la caractérisation de poly(sulfures d'arylène) hautement sulfonés et d'autres polysulfures pour une application comme électrolytes polymères. L'étude se concentre principalement sur l'analyse des structures polymères qui amélioreraient la conductivité des membranes conductrices de protons actuelles tout en maintenant la stabilité mécanique. Dans un premier temps, plusieurs polymères sont obtenus parmi lesquels les polymères de poly(sulfures d'arylène) semblent plus prometteurs pour une fonctionnalisation ultérieure. Ils sont obtenus en utilisant des conditions de réaction douces d'une réaction de polycondensation entre le 4,4'-thiobisbenzenethiol (TBBT) et le décafluorobiphényle. Plusieurs études visant à optimiser cette réaction permettent d'obtenir des poids moléculaires plus élevés que ceux actuellement observés dans la littérature. Dans une deuxième étape, les poly(sulfures d'arylène) ont été phosphonés et sulfonés par réaction de déplacement, une substitution nucléophile aromatique (S<sub>N</sub>Ar) des atomes de fluor des unités polymères fluorées en utilisant différents agents. Des polymères hautement sulfonés ont été obtenus en utilisant le 3-mercaptopropanesulfonate de sodium et ont donné des ionomères solubles dans l'eau. Des études cinétiques de cette réaction ont été réalisées et plusieurs nouveaux poly(sulfures d'arylène) sulfonés ont été obtenus. Enfin, des membranes électrolytiques polymères (PEM) stables avec une stabilité mécanique et chimique améliorée ont été obtenues en mélangeant ces ionomères obtenus avec du polybenzimidazole (PBI-OO). Ces membranes ont été caractérisées et dans le meilleur cas, une PEM avec un nouvel ionomère sulfoné a montré une conductivité 40 % plus élevée que le Nafion, utilisé comme matériau de référence. Les meilleures PEMs obtenues ont été utilisées dans une cellule électrolytique faisant partie d'un projet plus large appelé le projet eSCALED dont le but est d'obtenir un dispositif qui fait la photosynthèse artificielle d'une manière plus efficace que les dispositifs actuels.