



HAL
open science

Caractérisation du transport de l'eau dans les piles à combustible par Imagerie et Spectroscopie de Résonance Magnétique nucléaire

Jérôme Bedet

► **To cite this version:**

Jérôme Bedet. Caractérisation du transport de l'eau dans les piles à combustible par Imagerie et Spectroscopie de Résonance Magnétique nucléaire. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2007. Français. NNT : 2007NAN10120 . tel-01748284

HAL Id: tel-01748284

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748284v1>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

En Mécanique et Énergétique

Par

Jérôme BEDET

**Caractérisation du transport de l'eau dans les piles à combustible par
Imagerie et Spectroscopie de Résonance Magnétique nucléaire.**

Dirigée par **C. MOYNE**, Directeur de recherche au CNRS

Et par **P. MUTZENHARDT**, Professeur à Nancy-Université

Soutenue le 14 Novembre 2007 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Président :	Daniel CANET	Professeur des Universités, Nancy-Université
Rapporteurs :	Gérard GÉBEL	Ingénieur de Recherche, CEA Grenoble
	Patrick JUDEINSTEIN	Directeur de Recherche CNRS, Université Paris-Sud, Orsay
Examineurs :	Edme H. HARDY	Docteur, Université de Karlsruhe
	Christian MOYNE	Directeur de Recherches CNRS, Nancy-Université
	Pierre MUTZENHARDT	Professeur des Universités, Nancy-Université
	Didier STEMMELEN	Chargé de Recherches CNRS, Nancy-Université

*A Emmanuelle,
A ma famille*

« Je crois qu'un jour l'eau servira de carburant, que l'hydrogène et l'oxygène qui la constituent, utilisés seuls ou ensemble, fourniront une source inépuisable d'énergie et de lumière, d'une intensité dont le charbon n'est pas capable, que lorsque les ressources en charbon seront épuisées, nous nous chaufferons grâce à l'eau. L'eau sera le charbon du futur »

Jules Verne, L'île mystérieuse, 1870

Remerciements

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration entre deux grands groupes de recherche nancéens : d'une part le Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théoriques et Appliquée, sous la responsabilité de Monsieur Christian Moyne, Directeur de Recherche CNRS, et d'autre part l'équipe de Méthodologie RMN, sous la responsabilité de Monsieur Pierre Mutzenhardt, Professeur à l'université Henri Poincaré.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Didier Stemmelen, Chargé de recherche CNRS, pour tout le travail qu'il a fourni avant même le début de ma thèse puis durant l'ensemble de ces trois années. Il a su me communiquer avec beaucoup d'enthousiasme une part de son expertise sur les phénomènes de transport, les approches théoriques et la modélisation. Je remercie également Monsieur Christian Moyne pour les nombreuses discussions que nous avons eues sur le transport de l'eau dans la membrane et son approche très pragmatique de ces études.

Je remercie chaleureusement Monsieur le Professeur Pierre Mutzenhardt pour avoir encadré mon travail depuis le DEA et pendant ces années de thèse. Je le remercie de la confiance qu'il m'a accordée en me laissant une grande autonomie dans mes travaux de recherche et en me permettant de découvrir le monde passionnant de la RMN, du traitement du signal et du développement logiciel.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Daniel Canet, qui m'a fait l'honneur de présider cette commission d'examen. Merci également pour ses conseils constants quant à l'évolution de mon travail, pour ses nombreuses idées et le temps précieux qu'il m'a accordé tout au long de cette thèse, tout particulièrement lors de la rédaction de ce manuscrit ainsi que lors de l'interprétation des mesures de diffusion.

Je remercie Monsieur Gérard Gébel, Ingénieur de Recherche au Commissariat à l'Énergie Atomique de Grenoble et Monsieur Patrick Judeinstein, Directeur de Recherche CNRS à l'Université Paris-Sud, qui ont accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Je remercie également Monsieur Edme Hardy Docteur à l'Université de Karlsruhe qui a eu la gentillesse de prendre part à mon jury de thèse. Merci pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je profite de l'occasion pour remercier également l'ensemble des membres de l'équipe de méthodologie RMN ainsi que ceux du Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théoriques et Appliquée qui d'une manière ou d'une autre (par leur collaboration, leurs conseils ou tout simplement par leur bonne humeur) ont œuvré à la réalisation de ce travail de doctorat. Je remercie plus particulièrement :

- Olivier Lottin, Gaël Maranzana, Alain Chenu et Sophie Didierjean pour toute l'aide qu'ils ont su m'apporter dans la connaissance et l'élaboration des piles à combustible.
- Sébastien Leclerc pour le support technique qu'il m'a donné pour l'utilisation de l'imageur RMN.
- Franck Demeurie, Alain Retournard, Claude Marchal et Pierre-Louis Marande pour la réalisation des différents dispositifs expérimentaux.
- Christie Aroulanda, Sabine Bonnet et Diana Cuc pour leur gentillesse, leur amitié et pour m'avoir « supporté » au cours de ces années.
- Grégory Trausch, mon ancien « collègue de bureau » et ami, pour son soutien et sa gentillesse bien entendu, mais aussi pour avoir largement contribué à l'élaboration de mon logiciel de traitement des expériences RMN en le *Beta testant* (sous Linux puis du côté obscur sur Mac) ainsi qu'en m'incitant sans cesse à le perfectionner.

Enfin, je tiens à remercier une dernière personne, qui en réalité n'en est pas une : notre machine à café. Sans elle, rien n'aurait été possible.

Table des matières

1. INTRODUCTION ET DESCRIPTION DES ENJEUX.....	5
1.1. Piles à combustible.....	6
1.1.1. Différents types de piles.....	6
1.1.2. Applications.....	7
1.1.2.1. Applications stationnaires.....	8
1.1.2.2. Applications automobiles.....	9
1.1.2.3. Applications portables.....	10
1.2. Pile à combustible à membrane échangeuse d'ions (PEMFC).....	11
1.2.1. Principe de fonctionnement.....	11
1.2.2. Éléments du cœur de pile.....	12
1.2.2.1. Électrolyte : la membrane.....	13
1.2.2.2. Électrodes.....	15
1.2.2.3. Diffuseurs.....	16
1.2.2.4. Plaques bipolaires.....	16
1.2.2.5. Périphériques externes.....	17
1.3. Objectifs stratégiques.....	18
1.4. Conclusion.....	19
1.5. Références bibliographiques du chapitre 1.....	21
2. RMN ET IRM POUR L'ÉTUDE DES MEMBRANES IONOMÈRES.....	25
2.1. Déplacement chimique.....	25
2.2. Relaxation de spin.....	27
2.2.1. Mesure de la relaxation longitudinale.....	30
2.2.2. Mesure de la relaxation transversale.....	32
2.3. Mesure de coefficients de diffusion par RMN.....	34
2.3.1. Principe de la mesure.....	36
2.3.2. Mesures par gradient de champ magnétique statique.....	39
2.3.3. Mesure par gradient de champ radiofréquence.....	41
2.3.4. Mesure rapide de coefficient d'autodiffusion : Mesure en 2 points.....	44
2.3.5. Mesure rapide de coefficient d'autodiffusion : obtention d'une carte Diffusion-Déplacement chimique.....	48
2.4. Principe de l'imagerie par Résonance Magnétique Nucléaire.....	52
2.4.1. Utilisation de gradients de champ magnétiques statiques.....	52
2.4.1.1. Séquence d'écho de spin.....	55
2.4.1.2. Séquence d'écho de gradient.....	56
2.4.2. Utilisation de gradients de champ radiofréquence.....	57
2.4.2.1. Principe de l'imagerie par gradient de champ radiofréquence.....	57
2.4.2.2. Le traitement d'une expérience d'imagerie par gradient de champ radiofréquence.....	59

2.5.	Conclusions	62
2.6.	Références bibliographiques du chapitre 2	64
3.	ÉTUDE EX-SITU (HORS PILE) DE L'ÉLECTROLYTE : LA MEMBRANE NAFION®	69
3.1.	Présentation de la membrane Nafion®	69
3.2.	Dépendance des paramètres RMN vis-à-vis de la teneur en eau des membranes ionomères	72
3.2.1.	<i>Traitement de la membrane</i>	72
3.2.2.	<i>Conditionnement des échantillons utilisés lors de la mesure de RMN</i>	73
3.2.3.	<i>Effet de la variation de la teneur en eau sur les phénomènes de transport</i>	77
3.2.3.1.	Déplacement chimique et utilisation d'une référence externe	78
3.2.3.2.	Évolution des temps de relaxation de l'eau en fonction de la teneur en eau	79
3.3.	Diffusion translationnelle de l'eau dans les membranes ionomères	82
3.3.1.	<i>Incidence de la diffusion restreinte sur les mesures effectuées par RMN</i>	82
3.3.2.	<i>Résultats obtenus pour l'eau dans une membrane Nafion®</i>	86
3.4.	Expériences d'électro-osmose dans les membranes ionomères	91
3.4.1.	<i>Principe de l'électro-osmose</i>	91
3.4.2.	<i>Modèle de transport dans la membrane</i>	93
3.4.3.	<i>Modèle phénoménologique</i>	95
3.4.4.	<i>Mesures sur la membrane Nafion®</i>	97
3.4.4.1.	Dispositif expérimental	97
3.4.4.2.	Mesures électriques	97
3.4.4.3.	Mesures par IRM.....	100
3.4.5.	<i>Conclusion sur les expériences d'électro-osmose</i>	103
3.5.	Conclusion	103
3.6.	Références bibliographiques du chapitre 3	105
4.	RÉALISATION D'UNE PEMFC OBSERVABLE PAR IRM	111
4.1.	Introduction	111
4.2.	Conception et Optimisation d'une PEMFC pour l'imagerie par résonance magnétique	111
4.2.1.	<i>Dispositif expérimental utilisé pour l'acquisition de l'image</i>	111
4.2.2.	<i>Prototype privilégiant les performances électriques</i>	112
4.2.3.	<i>Optimisation des éléments</i>	114
4.2.3.1.	Effet de l'Assemblage Membrane-Électrodes	114
4.2.3.2.	Effet des Collecteurs du courant sur les électrodes.....	115
4.2.3.3.	Effet des plaques bipolaires.....	117
4.2.4.	<i>Conception du nouveau prototype</i>	117
4.3.	Imagerie de la pile optimisée en fonctionnement	118
4.3.1.	<i>Artefacts expérimentaux</i>	118
4.3.2.	<i>Accumulation d'eau dans la pile. Gonflement de la membrane dans la pile</i>	119
4.4.	Conclusion	124
4.5.	Références bibliographiques du chapitre 4	126
	CONCLUSION	128

Introduction

Introduction

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le secteur des sciences pour l'ingénieur et celui de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). La problématique est liée aux développements des piles à combustible et plus particulièrement celles à membrane échangeuse d'ions. Le fonctionnement de ces piles ne peut être optimisé que si l'on acquiert une connaissance approfondie du rôle joué par la membrane et plus particulièrement du comportement de l'eau en son sein. Peu de techniques microscopiques ou spectroscopiques permettent l'observation à une échelle micrométrique de l'intérieur d'un objet. En plus d'un champ magnétique statique, la RMN fait appel à des ondes électromagnétiques dans le domaine des radiofréquences (plus précisément à un champ magnétique radiofréquence). Ces fréquences ne sont pas absorbées par le milieu et la RMN sous toutes ses formes (spectroscopie, mesures de temps de relaxation, mesures de diffusion translationnelle, imagerie ou microscopie...) semble être remarquablement prometteuse pour la réalisation de ce projet.

Après avoir détaillé les enjeux que représentent la mise au point de piles à combustible fiables et pouvant être mises en service sur une grande échelle, nous décrirons les méthodes de RMN que nous avons développées en vue de la réalisation de cette thèse :

- ✓ Déplacement chimique et temps de relaxation de spin pour l'évaluation de la teneur en eau.
- ✓ Étude de diffusion translationnelle dans le but de caractériser la structure microscopique de la membrane.
- ✓ Mesures d'intensité électrique perturbées par le phénomène électro-osmotique, lui-même visualisé par IRM (Imagerie par Résonance Magnétique).

L'aboutissement de ce projet de thèse est l'observation par IRM de l'eau de la membrane dans une mini-pile en fonctionnement.

Il est bien évident que le bon déroulement de ces travaux a nécessité la mise au point d'une instrumentation et d'une méthodologie particulières. En ce qui concerne la mesure de paramètres classiques de RMN (déplacement chimique, temps de relaxation), des spectromètres à aimant vertical ont été utilisés et c'est le conditionnement de l'échantillon qui s'est avéré délicat. Les mesures de diffusion translationnelle, toujours effectuées avec des aimants verticaux, ont impliqué la mise en œuvre de méthodes adaptées à la membrane

étudiée (gradients de champ radiofréquence, mesures rapides...). L'étude du phénomène d'électro-osmose a fait appel à un montage électrique qu'il a fallu concevoir. Ces mesures ont été complétées par des expériences d'IRM et il en est allé de même pour les différents prototypes de pile. Nous avons en effet eu la chance de disposer d'un appareillage d'IRM (40cm d'ouverture, 2.35T) qui, pendant très longtemps, n'avait été destiné qu'à des applications biomédicales. Sa rénovation en matière d'électronique et d'informatique (en 2003) nous laissait entrevoir la possibilité de l'utiliser pour des applications dans le domaine de sciences de l'ingénieur. Là encore, il a fallu créer et concevoir de nouveaux protocoles expérimentaux aptes à mener à bien cette étude.

Chapitre 1 : Introduction et description des enjeux

Sommaire

1.1	Piles à combustible	6
1.1.1	<i>Différents types de piles.</i>	6
1.1.2	<i>Applications.....</i>	7
1.1.2.1	Applications stationnaires	8
1.1.2.2	Applications automobiles	9
1.1.2.3	Applications portables	10
1.2	Pile à combustible à membrane échangeuse d'ions (PEMFC).....	11
1.2.1	<i>Principe de fonctionnement.....</i>	11
1.2.2	<i>Éléments du cœur de pile</i>	12
1.2.2.1	Électrolyte : la membrane.....	13
1.2.2.2	Électrodes.....	15
1.2.2.3	Diffuseurs.....	16
1.2.2.4	Plaques bipolaires.....	16
1.2.2.5	Périphériques externes.....	17
1.3	Objectifs stratégiques	18
1.4	Conclusion	19
1.5	Références bibliographiques du chapitre 1.....	21

1. Introduction et description des enjeux

La dépense énergétique globale a considérablement augmenté ces dernières années. Actuellement, 80% de la consommation provient de source d'énergie fossile¹. Or, des études montrent que le pic de production de pétrole est atteint et qu'une baisse de production de 2 à 3% est envisageable dans les années à venir (Figure 1.1). Dans ces conditions, il est indispensable de trouver des solutions alternatives à ces sources d'énergie². Dès lors, les politiques nationales s'orientent vers les énergies renouvelables et respectueuses de l'environnement comme le solaire la géothermie, l'éolien et la biomasse.

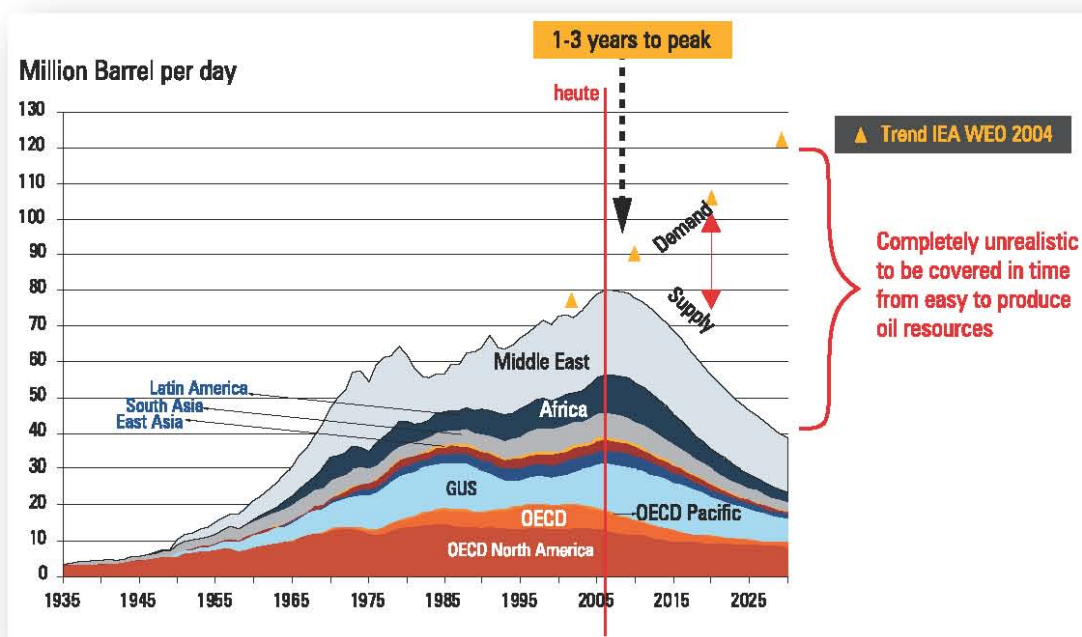


Figure 1.1 : Courbe de prévision de la production conventionnelle de pétrole dans le monde³.

L'hydrogène est quant à lui envisagé comme vecteur énergétique⁴ et non pas comme source d'énergie. En effet, sa production nécessite une source d'énergie fossile (nucléaire, pétrole) ou renouvelable (solaire, éolienne, biologique). Malgré les efforts de recherche, le stockage et le transport de l'énergie est encore à l'origine de pertes non négligeables (par exemple : perte par effet Joule lors du transport de l'électricité) qui pourraient être réduites en utilisant l'hydrogène comme vecteur. L'énergie, stockée sous forme d'hydrogène, peut être ensuite convertie en électricité par une pile à combustible. De plus, la conversion ne génère aucun gaz contribuant à l'effet de serre, tel que le dioxyde de carbone. L'utilisation de

l'hydrogène s'intègre donc parfaitement dans une politique énergétique respectueuse de l'environnement.

1.1. Piles à combustible

Bien que le principe des piles à combustible ait été découvert dès 1839, les recherches n'ont réellement débuté que dans les années trente avec les travaux de F. T. Bacon. Il faudra attendre les années soixante pour que, dans le cadre des programmes spatiaux GEMINI puis APOLLO de la NASA (*National Aeronautics and Space Administration*), elles fassent apparaître tout leur intérêt. Mises à part ces réalisations dans des secteurs de pointe, l'utilisation des Piles A Combustible (PAC) n'a pas pu être élargie à une échelle industrielle car cette utilisation est pénalisée par des coûts de production élevés. Cependant, comme indiqué précédemment, l'épuisement des ressources énergétiques fossiles, les problèmes environnementaux ainsi que les progrès technologiques font que le développement et l'utilisation des PAC est de plus en plus à l'ordre du jour.

1.1.1. Différents types de piles.

Il est possible de se rendre compte de l'importance des recherches dans le domaine des PAC en regardant le nombre d'architectures différentes en cours de développement^{5,6}. Celles-ci se différencient de par l'électrolyte utilisé et peuvent être classées en catégories distinctes, les principales étant :

- ✓ Les piles alcaline (*Alkaline Fuel Cell* : AFC)
- ✓ Les piles à membrane échangeuses d'ions (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell* : PEMFC)
- ✓ Les piles à méthanol direct (*Direct Methanol Fuel Cells* : DMFC)
- ✓ Les piles à acide phosphorique (*Phosphoric Acid Fuel Cell* : PAFC)
- ✓ Les piles à carbonate fondu (*Molten Carbonate Fuel Cell* : MCFC)
- ✓ Les piles à oxyde solide (*Solid Oxide Fuel Cell* : SOFC).

Il est évident qu'il ne s'agit pas d'une liste exhaustive des différents types de piles ; il existe, en effet, de nombreuses variantes faisant intervenir par exemple d'autres carburants.

Tableau 1.1 : Caractéristiques des principaux types de pile à combustible. En bleu, les piles à combustible « basses températures » ; En rouge, celles à « hautes températures ».

Type de pile	Température (°C)	Rendement électrique	Temps de mise en route	Réactions	Domaines d'application
AFC	60-90	25-50	secondes	<u>Anode</u> : $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ <u>Cathode</u> : $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ <u>Cellule</u> : $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	Portables, Spatiales
PEMFC	60-100	50-60	secondes	<u>Anode</u> : $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ <u>Cathode</u> : $2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ <u>Cellule</u> : $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	Automobiles, Portables, Maritimes
DMFC	90-120	20-30	secondes	<u>Anode</u> : $CH_3OH + H_2O \rightarrow 6H^+ + 6e^- + CO_2$ <u>Cathode</u> : $\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$ <u>Cellule</u> : $CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$	Portables
PAFC	200	55	2-4 heures	<u>Anode</u> : $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ <u>Cathode</u> : $2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ <u>Cellule</u> : $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	Cogénération
MCFC	650	60-65	>10 heures	<u>Anode</u> : $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ <u>Cathode</u> : $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ <u>Cellule</u> : $H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_2$	Cogénération, production centralisée d'énergie
SOFC	900-1000	55-65	>10 heures	<u>Anode</u> : $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ <u>Cathode</u> : $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ <u>Cellule</u> : $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	Cogénération, production centralisée d'énergie

Le Tableau 1.1 présente les principales caractéristiques des différents types de pile à combustible. Suivant l'électrolyte utilisé, les conditions de fonctionnement de la pile (température, temps de mise en fonctionnement...) ainsi que leurs performances diffèrent grandement. Ces caractéristiques de fonctionnement permettent d'envisager l'emploi des piles à combustible dans une large gamme d'applications. Ainsi, les PAC dites « hautes températures » (température de fonctionnement $\geq 600^\circ\text{C}$) sont particulièrement adaptées à la production centralisée d'électricité car l'énergie thermique nécessaire peut-être valorisée par de la cogénération. En revanche, elles seront peu utilisables dans le cadre d'applications mobiles notamment du fait des températures de fonctionnement et de leur durée de mise en marche. Inversement, les piles « basses températures » trouveront tout leur intérêt dans des applications mobiles et portables.

1.1.2. Applications

Par leur architecture, les piles à combustible présentent l'avantage d'être modulables en fonction de la nature des applications. Il est possible de régler la puissance obtenue en faisant varier :

- ✓ La surface active des cellules, ce qui gouverne l'intensité du courant délivré par les cellules.

- ✓ Le nombre de cellules utilisées, ce qui gouverne la tension totale délivrée par l'ensemble du système.

Cette flexibilité permet d'atteindre une large gamme de puissance de 1 watt à plusieurs mégawatts⁷. La grande diversité de conditions de fonctionnement des PAC (selon le type de pile sélectionné) associée à cette large gamme de puissance accessible permet d'envisager leur utilisation dans trois grandes catégories d'applications : les applications stationnaires, les applications portables et les applications automobiles.

1.1.2.1. Applications stationnaires

Les piles à combustible semblent très prometteuses pour des applications stationnaires. Ceci parce qu'elles permettent une production d'énergie décentralisée associée à un haut rendement énergétique. De nombreux prototypes sont déjà en cours d'essai (Figure 1.2). Les deux types de pile, « basses » et « hautes » températures, sont envisagés mais avec des objectifs différents.

Les piles « basses températures » conviennent pour des systèmes de faible puissance (quelques kilowatts). Leur temps de mise en marche étant beaucoup plus court que celui des piles « hautes températures », elles semblent adaptées pour des applications domestiques (eau chaude, chauffage), pour des systèmes de secours ou de sécurité ainsi que pour une utilisation dans des lieux isolés. *A contrario*, leur température de fonctionnement étant basse, la valorisation de la chaleur dégagée s'avère difficile. De plus, leur réponse aux pics de consommation d'énergie n'étant pas instantanée, il est envisagé de les coupler à des batteries qui se chargeraient d'assurer la réponse aux demandes ponctuelles et intenses de consommation ; ces batteries seraient rechargées lorsque la demande en courant diminue. Si ces piles semblent dans un premier temps s'imposer sur le marché actuel, les piles « haute température » (surtout de type SOFC) pourraient ensuite les supplanter.

Les piles « hautes températures » sont envisagées dans le cadre de la production d'énergie centralisée (en remplacement notamment de centrales thermiques trop polluantes) ou décentralisée de moyenne puissance (quelques centaines de kilowatts). Pour la production centralisée d'énergie, seules ces piles sont adaptées. En effet, la haute température des vapeurs peut être valorisée par l'utilisation d'une turbine à vapeur ou à gaz (voire les deux pour une SOFC). Dans ces conditions, elles produisent, ainsi, de l'électricité avec un rendement total très élevé qui pourrait avoisiner les 70%. Dans le cadre, d'une utilisation comme source de courant délocalisée, elles présentent également l'avantage de pouvoir

fonctionner avec un grand nombre de combustibles (notamment le gaz naturel) et ainsi ne pas nécessiter de reformeurs externes, qui sont très coûteux et d'une durée de vie courte. La chaleur produite peut être valorisée par une utilisation directe (chauffage, refroidissement grâce à une pompe à chaleur, eau chaude). Un inconvénient de ces systèmes est le temps important nécessaire à leur mise en marche.

Deux améliorations majeures sont requises en vue de l'utilisation commerciale des piles pour les applications stationnaires : une durée de vie supérieure à 40000 heures de fonctionnement et une diminution de leur coût de production.



Figure 1.2 : Photographie de la pile à combustible de type PEMFC qui est située à Limoges dans le cadre du projet EPACOP. Ce programme vise à tester en conditions réelles d'utilisation cinq piles à combustibles dans quatre villes (Dunkerque, Nancy, Limoges et Sofia-Antipolis). D'une puissance de 5 kW en électricité et 7 kW en chaleur, elles alimentent des bâtiments administratifs. Cette expérimentation a débuté en 2003 pour une durée de deux ans.

1.1.2.2. Applications automobiles

Le transport est un des secteurs les plus consommateurs en ressources énergétiques et la quasi-totalité de l'énergie est fournie par des hydrocarbures. Dans un souci environnemental et considérant la raréfaction des énergies fossiles, de nouvelles sources doivent être imaginées.

Pour ce type d'application, l'encombrement doit être faible et le temps de réponse et de mise en marche doivent être très courts. Si dans un premier temps, les applications utilisaient

des piles à combustible de type AFC, notamment du fait de leur utilisation dans le domaine de l'aérospatiale, ce sont les piles de type PEMFC qui semblent les plus prometteuses. Ces dernières associées à un moteur électrique paraissent idéalement adaptées pour ce type d'applications. Ceci est dû à plusieurs facteurs : leur haute densité de puissance, leur haut rendement énergétique, leur compacité, leur poids et enfin leur basse température de fonctionnement (inférieure à 100°Celsius). Dès 1994, *DaimlerChrysler*, un des précurseurs dans la réalisation de véhicules fonctionnant avec une pile à combustible, présente (Figure 1.3) le prototype *Necar 1* (*New Electric Car*). Depuis, un grand nombre de constructeurs ont mis en œuvre leur propre programme de développement et de nombreux prototypes ont été proposés. Une revue complète et actualisée des prototypes de véhicules utilisant les piles à combustible est disponible sur le site de *FuelsCells2000*ⁱ. Il est remarquable de constater les avancées, en termes d'encombrement et de poids, réalisées pour l'ensemble du système (stockage du carburant, PAC...).



Figure 1.3 : Ensemble des prototypes de véhicules utilisant la technologie des piles à combustible de la société *DaimlerChrysler* ; 11 ans de développements séparent le premier prototype *Necar1* (au fond à gauche) du dernier *F 600* (au premier plan)ⁱⁱ.

1.1.2.3. Applications portables

Actuellement, les ventes d'appareils portables (ordinateurs portables, caméras, téléphones, lecteurs audio...) sont en constante augmentation. Ceux-ci en élargissant leur gamme de fonctionnalités sont de plus en plus consommateurs d'énergie et restent souvent

ⁱ Site internet : <http://www.fuelcells.org>

ⁱⁱ Site internet : <http://www.daimlerchrysler.com>

pénalisés par leur autonomie. En utilisant des piles à combustibles, l'autonomie n'est fonction que de la contenance du réservoir et la recharge ne pourrait prendre que quelques secondes comparées aux dizaines de minutes nécessaires au chargement de batterie type Lithium Ion.

Pour ce type d'application, les piles doivent avoir une température de fonctionnement basse, afin d'éviter les problèmes de gestion thermique. C'est pourquoi les PEMFC, utilisant de l'hydrogène, du méthanol⁸ (DMFC) ou plus récemment de l'acide Formique⁹ (*Direct Formic Acid Fuel Cell*), sont de bonnes candidates. Cependant, bien que la technologie soit prête (Figure 1.4), les difficultés liées à la miniaturisation, au coût et à la durée de vie de ces systèmes restent encore à surmonter.



Figure 1.4 : Exemple de pile à combustible pour des applications portables. Cette pile à combustible de type DMFC est destinée aux ordinateurs portables Samsung PC Sens Q35 et permet une autonomie d'environ 8 heures avec une puissance maximale de 20Wⁱ.

1.2. Pile à combustible à membrane échangeuse d'ions (PEMFC)

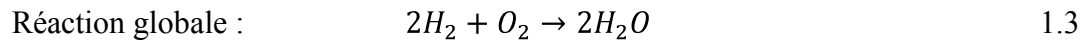
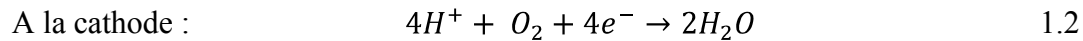
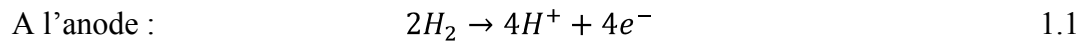
Comme nous venons de le constater, la PEMFC est particulièrement adaptée aux applications portables et automobiles. En effet, elle fonctionne à une température relativement basse (<100°C), son temps de mise en fonctionnement est quasi-instantané et elle offre un rapport puissance sur poids intéressant. La suite de ces travaux sera intégralement consacrée à ce type de pile à combustible.

1.2.1. Principe de fonctionnement

Les piles PEMFC fonctionnent selon le principe inverse de l'électrolyse de l'eau. Le dihydrogène (ou un composé riche en hydrogène comme le méthanol) est utilisé comme

ⁱ Site internet : <http://www.akihabaraneews.com/fr/>

carburant et le dioxygène (ou de l'air) sert de comburant pour produire de l'électricité selon les deux réactions d'oxydoréduction¹⁰ :



Afin de séparer physiquement les deux demi-réactions, et ainsi récupérer les électrons produits à l'anode, il est nécessaire d'utiliser un électrolyte. Celui-ci est une membrane polymère qui doit être imperméable aux gaz et aux électrons tout en permettant le passage des protons de l'anode vers la cathode.

Bien que le principe de fonctionnement paraisse simple, la réalisation de ces systèmes requiert l'utilisation de matériaux de hautes technicités et chaque composant fait l'objet d'efforts très importants de recherche et d'optimisation.

1.2.2. Éléments du cœur de pile

Une cellule élémentaire classique de pile à combustible à membrane échangeuse d'ions est représentée en Figure 1.5. Elle se compose d'un électrolyte sur lequel sont déposées les deux électrodes (anode et cathode). Afin d'assurer la conduction électrique et la bonne répartition des réactifs, des couches de diffusion sont ajoutées. Enfin, les plaques bipolaires permettent la bonne tenue mécanique, la répartition des gaz, le contact électrique avec les cellules adjacentes et l'évacuation de l'eau produite. Chacun de ces éléments a des fonctions précises et doit répondre à de nombreuses contraintes de nature mécanique, chimique et électrique.

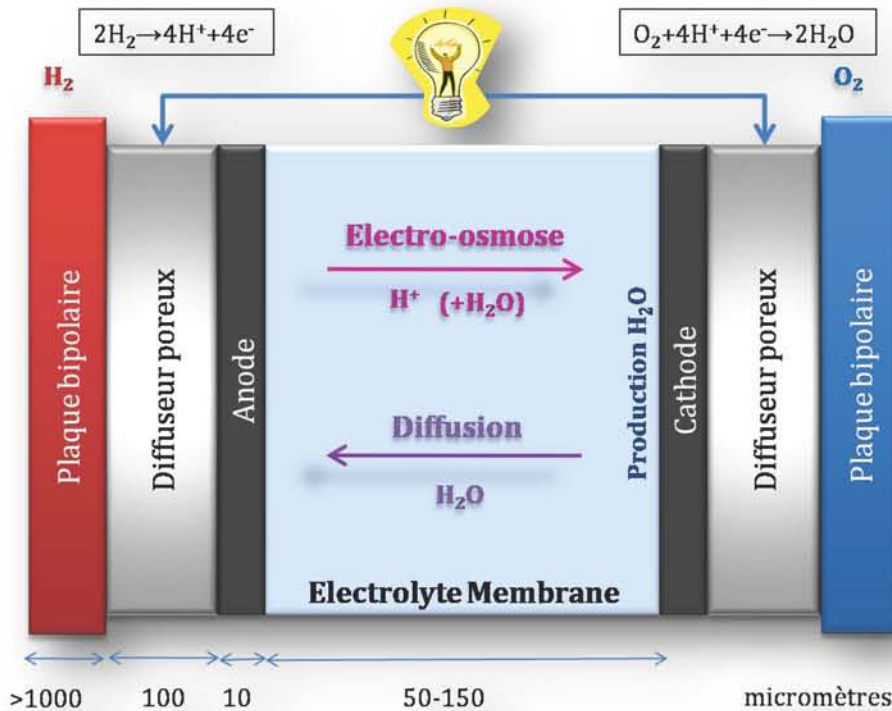


Figure 1.5 : Représentation du fonctionnement d'une PEMFC et des deux phénomènes contribuant au transport de l'eau à travers la membrane.

De nombreuses équipes de recherche travaillent actuellement sur l'amélioration et l'optimisation de l'ensemble de ces composants. Les principaux objectifs sont d'augmenter la température de fonctionnement d'une PEMFC, d'améliorer son rendement énergétique, de prolonger sa durée de vie mais aussi, et surtout, de diminuer son coût de fabrication.

1.2.2.1. Électrolyte : la membrane

L'électrolyte utilisé dans les piles à combustible joue un rôle crucial pour son bon fonctionnement. Une membrane dégradée ou inadaptée entraîne une baisse des performances de la pile, voire son arrêt complet. L'électrolyte doit posséder des caractéristiques très particulières. Ceci explique, en grande partie, pourquoi l'électrolyte de référence reste le Nafion[®] et ce malgré de nombreux défauts et une recherche importante pour trouver un meilleur candidat.

L'électrolyte doit être un bon conducteur de protons, mais également un isolant électrique. Ainsi, il assure la séparation électrique et chimique entre l'anode et la cathode et permet aux électrons produits à l'anode de cheminer par un circuit externe où ils seront utilisés. De plus, la membrane sélectionnée doit être imperméable aux gaz, notamment au dihydrogène ; sinon, les deux demi-réactions d'oxydoréduction seraient alors localisées au

même endroit et aucun électron ne circulerait par le circuit externe. Enfin, la membrane doit assurer également le maintien mécanique du cœur de pile, les électrodes ainsi que les diffuseurs poreux étant fixés sur chacune de ses faces.

La membrane Nafion[®] répond en grande partie à ces exigences mais présente quelques défauts :

- ✓ Sa conductivité protonique (et donc ses performances électriques) est fortement dépendante de son hydratation. Ceci implique une gestion optimale de son contenu en eau.
- ✓ Son épaisseur varie fortement en fonction de son taux d'hydratation (augmentation de plus de 30%^{11,12}). Son gonflement dans les canaux de transport des gaz crée des zones de cisaillement qui conduisent à une usure prématurée.
- ✓ Sa température de fonctionnement doit être inférieure à 100°C. Pour des températures supérieures, l'eau s'évapore entraînant une réduction de sa conductivité protonique. De plus, cet assèchement provoque l'apparition de fissures irréversibles qui, en permettant le passage des gaz, rendent la membrane inutilisable. Une augmentation de température de fonctionnement serait pourtant souhaitable¹³ afin d'améliorer les performances de la pile :
 - Les cinétiques de réactions seraient grandement améliorées, ce qui permettrait d'envisager le remplacement du platine par un catalyseur moins coûteux.
 - L'adsorption du CO sur le platine serait réduite permettant ainsi la diminution des coûts de production du dihydrogène utilisé.
 - La gestion de l'eau au sein de la pile serait facilitée car il n'y aurait plus qu'une seule phase en présence (de l'eau vapeur) et cela éviterait le risque d'engorgement des électrodes.
 - L'extraction de la chaleur serait facilitée notamment pour des applications automobiles¹⁴.
- ✓ Le coût de la membrane reste prohibitif (plus de 300 euros par mètre carré).

Les épaisseurs des membranes sont comprises entre 50 et 200 micromètres (pour le Nafion[®]).

1.2.2.2. Électrodes

Les électrodes (Figure 1.6) sont les lieux des deux demi-réactions d'oxydoréduction qui se décomposent en un grand nombre d'étapes intermédiaires. A l'anode¹⁵ comme à la cathode¹⁶ ces étapes font intervenir un catalyseur (généralement du platine) ainsi que les espèces adsorbées.

De façon analogue, les électrodes doivent permettre le transfert des protons du site catalytique de la réaction d'oxydation du dihydrogène vers la membrane puis de la membrane vers le site de la réaction de réduction du dioxygène. En revanche, contrairement à l'électrolyte, elles doivent être conductrices des électrons pour assurer leur cheminement vers la cathode *via* le circuit externe. Les électrodes doivent donc avoir de bonnes conductivités ioniques et électriques.

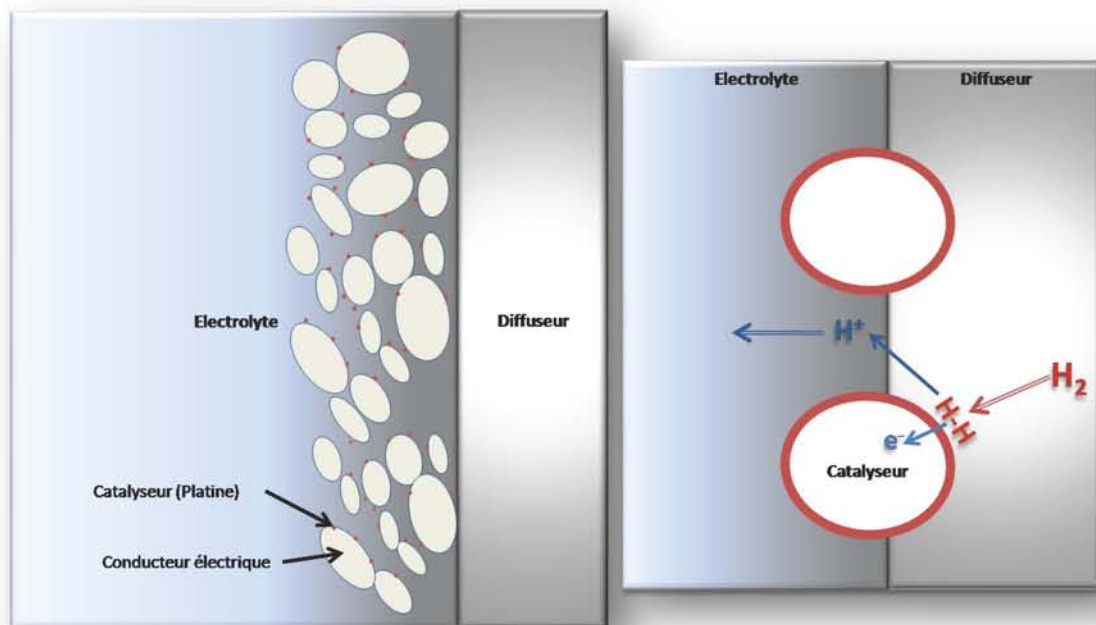


Figure 1.6 : Représentation de la structure des électrodes (à gauche) et représentation de la zone de triple contact (à droite)

Ces caractéristiques sont obtenues dans des zones de triple contact (Figure 1.6) entre le carbone (conducteur électrique), le platine (catalyseur des réactions) et l'électrolyte (conducteur protonique). Afin d'obtenir une grande surface active de catalyseur, tout en réduisant la quantité de métal utilisée, des nanoparticules de platine de petites tailles sont réparties uniformément sur une surface importante de support conducteur électronique¹⁷, généralement en carbone. L'ensemble est ensuite déposé par pressage à chaud sur l'électrolyte.

L'épaisseur de l'électrode ne dépasse pas quelques dizaines de micromètres.

1.2.2.3. Diffuseurs

La couche de diffuseur joue un rôle triple. Elle doit permettre la conduction électrique vers le circuit externe ainsi que la dissipation thermique au niveau des électrodes. Enfin, elle doit assurer une répartition uniforme des gaz sur l'ensemble de l'électrode. Cette couche conductrice et poreuse est classiquement en carbone. Des particules hydrophobes de polytétrafluoroéthylène (PTFE) sont ajoutées aux diffuseurs poreux, afin d'éviter l'accumulation d'eau qui restreint l'accès des réactifs aux sites catalytiques¹⁸.

L'épaisseur des diffuseurs poreux est de quelques centaines de micromètres (généralement 100 micromètres).

1.2.2.4. Plaques bipolaires

Les plaques bipolaires ont un rôle très important dans la pile à combustible. En effet, elles doivent collecter le courant sur l'ensemble du diffuseur, faciliter la gestion de l'eau et de la chaleur dans le cœur de pile, distribuer les gaz dans l'ensemble de la cellule (ce qui suppose que le matériau qui les constitue soit imperméable aux gaz) et enfin assurer la séparation des cellules élémentaires dans l'ensemble de la pile. En plus des contraintes mécaniques qu'elles peuvent subir, elles sont également exposées à un milieu chimique très corrosif : faible pH, présence de gaz réducteur (H_2) et oxydant (O_2). Le choix du matériau utilisé est crucial¹⁹, il peut s'agir de métaux, de composés polymériques ou de graphite de haute densité. Ce dernier matériau est le plus souvent choisi pour la conception des PAC du fait de son faible poids, de sa grande résistance chimique, électrochimique et en raison de sa bonne conductivité thermique et électrique. Cependant, le coût de fabrication des plaques en graphite est élevé²⁰, à la fois par le prix des matériaux utilisés, mais surtout du fait de sa grande résistance mécanique qui rend difficile l'usinage des canaux de répartition des gaz. La géométrie des canaux doit pouvoir assurer une répartition la plus uniforme possible en gaz, en eau et faciliter la dissipation thermique sur l'ensemble de l'assemblage^{21,22}. La configuration des canaux la plus utilisée est un simple « serpent » (Figure 1.7).

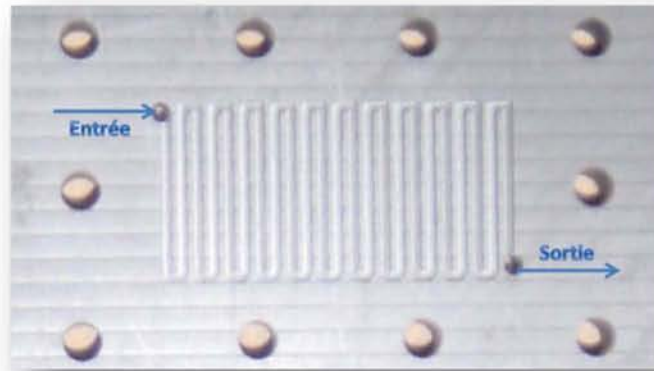


Figure 1.7 : Configuration en « serpent » des canaux d'alimentation en gaz d'une PEMFC. La plaque bipolaire est en graphite et les canaux mesurent 1mm d'épaisseur

1.2.2.5. Périphériques externes

Pour fonctionner dans des conditions optimales, les piles à combustible nécessitent un ensemble de périphériques externes qui permettent, notamment, la gestion des réactifs et la régulation de la température.

La qualité du combustible utilisé a une grande influence sur les performances et la longévité des PEMFC. En effet, leur fonctionnement correct nécessite un dihydrogène très pur car le platine est très sensible au monoxyde de carbone et aux composés soufrés²³. Si le dihydrogène n'est pas stocké (ou produit) directement selon ces critères de qualité, il faudra adjoindre un système de reformage du carburant²⁴, système très onéreux et de faible longévité.

La gestion des débits de gaz est également complexe, ceux-ci devant être finement ajustés en fonction de la production énergétique souhaitée. De plus, afin d'améliorer les performances de la pile, il peut être utile d'augmenter le débit de dioxygène (ou d'air) à la cathode, ce qui facilite l'évacuation de l'eau produite. Il peut être également nécessaire de placer un système de récupération de l'hydrogène non consommé qui pourra ensuite être réinjecté. Le rendement global est alors amélioré.

Inversement, l'humidification des gaz en entrée peut s'avérer nécessaire pour augmenter la conductivité protonique de la membrane. Celle-ci est réalisée en faisant circuler les gaz dans des colonnes d'eau à la température de saturation désirée.

Finalement, la régulation de température peut s'effectuer en faisant circuler un fluide calorifique (généralement de l'eau dans le cas des PEMFC) dans des canaux usinés dans la

face externe des plaques bipolaires. Un dispositif permettant la circulation du fluide et l'évacuation de la chaleur (généralement un radiateur) sera alors nécessaire.

1.3. Objectifs stratégiques

Avant de pouvoir diffuser les piles à combustible sur une grande échelle, il est nécessaire d'en améliorer les performances, la compacité, la durée de vie mais surtout d'en diminuer le coût de production. Actuellement, trois axes sont particulièrement développés :

- ✓ La recherche de nouveaux matériaux pour la conception des éléments constituant de la pile.
- ✓ Les études phénoménologiques concernant les transferts de masse et de chaleur dans le cœur de pile.
- ✓ L'optimisation du fonctionnement global du système (auxiliaires, automatisation du fonctionnement).

Dans cette thèse, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'étude phénoménologique des transferts d'eau au sein de l'électrolyte, les performances électriques de la pile étant fortement dépendantes de la résistance protonique de la membrane. Cette résistance dépend de différents facteurs liés au type de la membrane (nombre de groupements ioniques, épaisseur), à son mode de préparation, à sa température de fonctionnement et enfin à son taux d'hydratation. Deux phénomènes contribuant au transport de l'eau dans la membrane coexistent (Figure 1.5) : l'électro-osmose et la diffusion^{25,26,27,28,29}. L'électro-osmose dépend directement de la densité de courant ; ce phénomène intervient lorsque les protons se déplacent sous l'effet du champ électrique et entraînent avec eux des molécules d'eau de l'anode vers la cathode. A ce flux électro-osmotique s'ajoute la production d'eau au niveau de la cathode (équation 1.2). Ainsi un gradient de teneur en eau s'établit dans la membrane, entre les deux électrodes, ce qui induit un flux diffusif d'eau de la cathode vers l'anode. Ce flux diffusif d'eau dans la membrane peut également exister même en l'absence de champ électrique si la concentration en eau n'est pas équilibrée entre les canaux d'air (ou d'oxygène) et ceux d'hydrogène.

Une gestion appropriée de l'eau est nécessaire afin d'assurer une hydratation correcte de la membrane et d'améliorer sa conductivité ionique, tout en évitant de noyer les électrodes. La caractérisation des phénomènes diffusifs et électro-osmotiques représentent donc un enjeu essentiel pour la compréhension et l'optimisation du fonctionnement des PEMFC.

1.4. Conclusion

Les piles à combustible, associées à une production de carburant riche en hydrogène, semblent être une solution très intéressante dans une politique énergétique soucieuse de l'environnement. Elles permettent la conversion, avec un rendement énergétique théorique très élevé, de l'énergie chimique stockée dans le carburant en énergie électrique et, ceci, sans dégagement de gaz à effet de serre.

Bien que le principe de fonctionnement de la pile à combustible soit simple, sa mise en œuvre est un véritable défi industriel et technologique. L'amélioration des matériaux utilisés, l'optimisation du fonctionnement global et la connaissance des phénomènes se déroulant dans le cœur de la pile nécessitent des efforts importants de recherche afin d'aboutir à la commercialisation des piles à combustible.

Les PEMFC utilisent une membrane polymère comme électrolyte et leurs performances dépendent fortement de l'état d'hydratation de celle-ci. Ainsi, il est fondamental de développer une méthodologie permettant de caractériser les différents phénomènes de transport de l'eau dans la pile lors de son fonctionnement. Pour ce faire, un ensemble d'expériences de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et d'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) a été développé (chapitre 2) et mis en œuvre (chapitre 3) afin d'obtenir les caractéristiques physico-chimiques du transport de l'eau dans l'électrolyte ce qui permet de paramétrer les simulations. Un travail important de méthodologie et d'instrumentalisation a été nécessaire à la fois pour concevoir les dispositifs expérimentaux, pour traiter les données et pour analyser les résultats.

Ces expériences ont été appliquées à l'étude de la membrane Nafion[®] qui est la plus communément utilisée dans les PEMFC. Les phénomènes de transport ont été caractérisés *ex-situ* (en dehors de la pile à combustible). Le coefficient d'autodiffusion de l'eau dans la membrane a été mesuré et un dispositif expérimental permettant de visualiser le transport de l'eau par électro-osmose a été conçu (chapitre 3).

Finalement, l'IRM du proton a été employée pour étudier ces phénomènes de transport *in-situ*, c'est-à-dire dans une pile à combustible en fonctionnement (chapitre 4). Ces expériences d'imagerie ont été difficiles à mettre en œuvre car l'IRM requiert que le dispositif sous investigation soit exempt de matériaux ferromagnétiques d'une part, et qu'il contienne peu d'espèces paramagnétiques d'autre part. De plus, un grand nombre de difficultés sont

apparues en raison de la conductibilité électrique des composants (plaques bipolaires, diffuseurs poreux, électrodes) et de la présence de nombreuses interfaces (gaz, membrane...).

Ce travail de thèse constitue l'émergence d'une nouvelle thématique de recherche à Nancy qui consiste à appliquer les techniques de résonance magnétique (pour l'instant RMN et IRM) à l'étude de problèmes des sciences de l'ingénieur (caractérisation de matériaux, étude des phénomènes de transport, optimisation des procédés...).

1.5. Références bibliographiques du chapitre 1

- ¹ International Energy Agency, –World Energy Outlook 2004” Paris, France, 2004
- ² M. Zerta, P. Schmidt, C. Stiller, H. Landinger, –Alternative World Energy Outlook (AWEO) and the role of hydrogen in the changing energy landscape”, HYSYDays 2007, Turin
- ³ J. Schindler, R. Wurster, M. Zerta, V. Blandow, W. Zittel, –Where will the Energy for Hydrogen Production come from? Status and Alternatives”, EHA (European Hydrogen Association), 2006, 6
- ⁴ B. Tamin, –Quelles solutions pour une politique énergétique respectueuse de l’environnement ?”, Enjeux et perspective de la recherche thermique pour la science, l’industrie et l’environnement. Société Française de Thermique, 2005
- ⁵ B.C. H. Steele, A Heinzl, –Materials for fuel-cell technologies”, Nature, 2001, 414, 345-352
- ⁶ L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, –Fuel Cells Fundamentals and Applications”, Fuel cells, 2001, 1, 5-39
- ⁷ F. De Bruijn, –The current status of fuel cell technology for mobile and stationary applications”, Green Chem., 2005, 7, 132-150
- ⁸ C.Y. Chen, D.H. Liu, C.L. Huang, C.L. Chang, –Portable DMFC system with methanol sensor-less control”, Journal of Power Sources, 2007, 167, 442-449
- ⁹ C. M. Miesse, W. S. Jung, K.-J. Jeong, J. K. Lee, J. Lee, J. Han, S. P. Yoon, S. W. Nam, T.-H. Lim, S.-A. Hong, –Direct formic acid fuel cell portable power system for the operation of a laptop computer”, Journal of Power Sources”, 2006, 162, 532-540
- ¹⁰ J. Larminie, A. Dicks, –Fuel Cell Systems Explained”, John Wiley & Sons, 2000, ISBN : 0471490261
- ¹¹ G. Gebel, P. Aldebert, M. Pineri, –Swelling study of perfluorosulphonated ionomer membranes”, Polymer 1993, 34, 333-339
- ¹² J. T. Hinatsu, M. Mizuhata, H. Takenaka, –Water Uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes from Liquid Water and Water Vapor”, J. Electrochem. Soc. 1994, 141, 1493-1498

- ¹³ Y. Shao, G. Yin, Z. Wang, Y. Gao, "Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges", *Journal of Power Sources*, 2007, 167, 235-242
- ¹⁴ R. Yu, G. Olivier, P. Archer, "Contraintes thermiques autour d'un système pile à combustible embarqué sur un véhicule", *Journées d'échanges Université-Industrie sur les piles à combustible et les systèmes pile à combustible*, Société Française de Thermique, 2006
- ¹⁵ B. E Conway, B. V Tilak, "Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H", *Electrochimica Acta*, 2002, 47 (22-23), 3571-3594
- ¹⁶ O. Antoine, Y. Bultel, R Durand, "Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 499 (1), 85-94
- ¹⁷ K. Wikander, H. Ekström, A. E.C. Palmqvist, G. Lindbergh, "On the influence of Pt particle size on the PEMFC cathode performance", *Electrochimica Acta*, 2007, 52, 6848-6855
- ¹⁸ S. Shimpalee, U. Beuscher, J.W. Van Zee, "Analysis of GDL flooding effects on PEMFC performance", *Electrochimica Acta*, 2007, 52, 6748-6754
- ¹⁹ A. Hermann, T. Chaudhuri, P. Spagnol, "Bipolar plates for PEM fuel cells: A review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, 30, 1297-1302
- ²⁰ X.Z. Yuan, H.J. Wang, J.J. Zhang, D.P. Wilkinson, "Bipolar Plates for PEM Fuel Cells - From Materials to Processing", *J. New Mater. Electrochem.*, 2005, 8, 257-267
- ²¹ J. Yuan, M. Rokni and B. Sundén, "Simulation of fully developed laminar heat and mass transfer in fuel cell ducts with different cross-sections", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2001, 44 (21), 4047-4058
- ²² S. Shimpalee, J.W. Van Zee, "Numerical studies on rib and channel dimension of flow-field on PEMFC performance", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32, 842-856
- ²³ Waszczuk P., Lu G.-Q., Wieckowski A., Lu C., Rice C., Masel R. I., "UHV and electrochemical studies of CO and methanol adsorbed at platinum/ruthenium surfaces, and reference to fuel cell catalysis", *Electrochimica Acta*, 2002, 47 (22-23), 3637-3652

- ²⁴ Z. Liu, Z. Mao, J. Xu, N. Hess-Mohr, V. M. Schmidt, "Operation Conditions Optimization of Hydrogen Production by Propane Autothermal Reforming for PEMFC Application", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2006, 14 (2), 259-265
- ²⁵ T. Okada, G. Xie, M. Meeg, "Simulation for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells", *Electrochimica Acta*, 1998, 43, 2141-2155
- ²⁶ D. M. Bernardi, M. W. Verbrugge, "A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte Fuel Cell", *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, 139, 2477-2491
- ²⁷ T. E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, "Polymer electrolyte fuel cell model", *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, 138, 2334-2342
- ²⁸ T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson, S. Gottesfeld, "Characterization of polymer electrolyte fuel cells using ac impedance spectroscopy", *J. Electrochem. Soc.* 1996, 143, 587-599
- ²⁹ J. Ramousse, J. Deseure, S. Didierjean, O. Lottin, D. Maillet, "Modelling of heat, mass and charge transfers in a PEMFC", *Journal of Power Sources*, 2005, 145, 416-427

Chapitre 2 : RMN et IRM pour l'étude des membranes ionomères

Sommaire

2.1	Déplacement chimique.....	25
2.2	Relaxation de spin	27
2.2.1	<i>Mesure de la relaxation longitudinale</i>	<i>30</i>
2.2.2	<i>Mesure de la relaxation transversale.....</i>	<i>32</i>
2.3	Mesure de coefficients de diffusion par RMN	34
2.3.1	<i>Principe de la mesure.....</i>	<i>36</i>
2.3.2	<i>Mesures par gradient de champ magnétique statique.....</i>	<i>39</i>
2.3.3	<i>Mesure par gradient de champ radiofréquence</i>	<i>41</i>
2.3.4	<i>Mesure rapide de coefficient d'autodiffusion : Mesure en 2 points</i>	<i>44</i>
2.3.5	<i>Mesure rapide de coefficient d'autodiffusion : obtention d'une carte Diffusion-Déplacement chimique</i>	<i>48</i>
2.4	Principe de l'imagerie par Résonance Magnétique Nucléaire.	52
2.4.1	<i>Utilisation de gradients de champ magnétiques statiques</i>	<i>52</i>
2.4.1.1	<i>Séquence d'écho de spin</i>	<i>55</i>
2.4.1.2	<i>Séquence d'écho de gradient</i>	<i>56</i>
2.4.2	<i>Utilisation de gradients de champ radiofréquence</i>	<i>57</i>
2.4.2.1	<i>Principe de l'imagerie par gradient de champ radiofréquence</i>	<i>57</i>
2.4.2.2	<i>Le traitement d'une expérience d'imagerie par gradient de champ radiofréquence.....</i>	<i>59</i>
2.5	Conclusions.....	62
2.6	Références bibliographiques du chapitre 2.....	64

2. RMN et IRM pour l'étude des membranes ionomères

Nous abordons ici la description de méthodes de résonance magnétique nucléaire (RMN) et d'imagerie par résonance magnétique (IRM) permettant de caractériser les phénomènes de transport dans la pile à combustible. Les paragraphes 2.1 et 2.2 ne sont pas exhaustifs et introduisent les principes de la RMN pour les non spécialistes ; le déplacement chimique et les phénomènes de relaxation y seront présentés.

La connaissance des coefficients de diffusion de l'eau dans l'électrolyte est essentielle dans le processus visant à améliorer les performances de la pile. La RMN est une technique de choix pour obtenir ce type d'information car elle est à la fois non invasive et non destructrice ; elle n'altère donc pas les propriétés de la membrane. Dans le paragraphe 2.3 nous introduirons le principe de la mesure des coefficients de diffusion translationnelle par RMN. Il nous permettra également de présenter de nouvelles méthodes de mesure et de nouvelles méthodes de traitement des données destinées plus particulièrement aux mesures effectuées dans le cadre de cette thèse.

Enfin, l'IRM fournira des informations complémentaires sur les phénomènes de transport qui se déroulent dans le cœur de pile tels que la diffusion ou l'électro-osmose. La technique permettra d'observer l'eau contenue dans la pile et ceci sans perturber son fonctionnement. Les fondements de l'IRM sont introduits dans le paragraphe 2.4.

2.1. Déplacement chimique

La spectroscopie RMN découle de l'existence d'un spin nucléaire non nul pour un certain nombre de noyaux (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P ...). Ces spins peuvent être considérés comme des aimants microscopiques qui placés dans un champ magnétique statique B_0 , s'orientent soit parallèlement à ce champ, soit antiparallèlement (voir Figure 2.1 a).

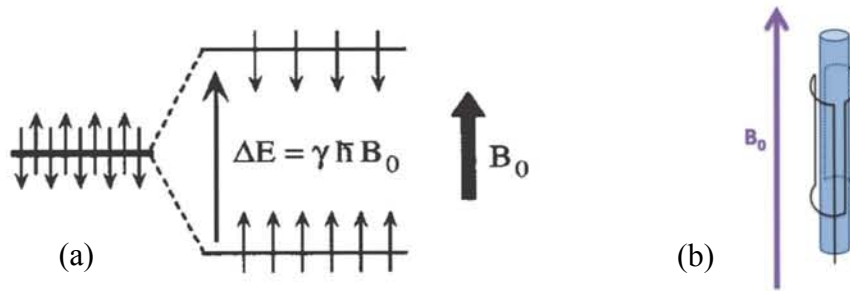


Figure 2.1 : Figure (a) : état des spins sans application du champ magnétique B_0 (à gauche) et éclatement des niveaux d'énergie d'un spin $\frac{1}{2}$ par l'application B_0 (à droite). Figure (b) : dispositif expérimental (bobine accordée à la fréquence de Larmor) permettant l'émission d'un champ alternatif, perpendiculaire à B_0 (impulsion RF) et la réception du signal de résonance.

Cette orientation se traduit par une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie. Une transition est alors possible entre deux niveaux d'énergie. L'énergie de cette transition correspond à une fréquence, dite de résonance, qu'on appelle la fréquence de Larmor :

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (2.1)$$

où ν correspond à la fréquence de Larmor et où γ est le rapport gyromagnétique du noyau considéré. La fréquence de résonance du proton est souvent indiquée en lieu et place de la valeur du champ magnétique, ainsi un spectromètre ayant un champ magnétique statique de 2,35 Tesla sera communément appelé « spectromètre à 100 mégahertz ». L'expérience de RMN consiste à observer le phénomène de précession, après une impulsion de champ radiofréquence qui écarte l'aimantation nucléaire de sa position d'équilibre. La précession des spins, que l'on peut considérer comme une rotation de l'aimantation nucléaire autour de B_0 , induit un courant aux bornes d'une bobine d'axe perpendiculaire à celui du champ magnétique statique ; ce courant constitue le signal observé en RMN (Figure 2.1 b).

La configuration électronique locale (autour du noyau considéré) contribue à modifier la valeur du champ magnétique perçu par le spin. Cette valeur de champ local peut s'écrire $B_{\text{local}} = B_0(1 - \sigma)$ où σ est le coefficient d'écran. La fréquence de résonance n'est plus celle donnée par l'équation 2.1 mais :

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1 - \sigma) \quad (2.2)$$

Les différences d'environnement électronique du noyau et la nature du groupement chimique auquel il appartient, peuvent alors être observées grâce à cette fréquence de résonance. Cet effet est très faible (de l'ordre de 10^{-6}) et sa mesure directe est difficile (il faudrait mesurer le champ magnétique avec une précision inférieure à 10^{-6} Tesla). Pour contourner cette difficulté, la fréquence de résonance d'un spin est observée de manière relative (par rapport à celle d'une référence). De plus, pour rendre la mesure indépendante de la valeur du champ magnétique principal, on utilise une échelle relative, appelée l'échelle des déplacements chimiques. Expérimentalement, le déplacement chimique est calculé à partir des fréquences de résonance et mesurées respectivement pour l'échantillon et pour la référence. Il s'exprime par :

2.3

La mesure du déplacement chimique est la base des expériences de RMN et est couramment utilisée pour des analyses chimiques, physiques et biologiques. La Figure 2.2 illustre la mesure de ce déplacement. Le spectre est obtenu après transformation de Fourier du signal.

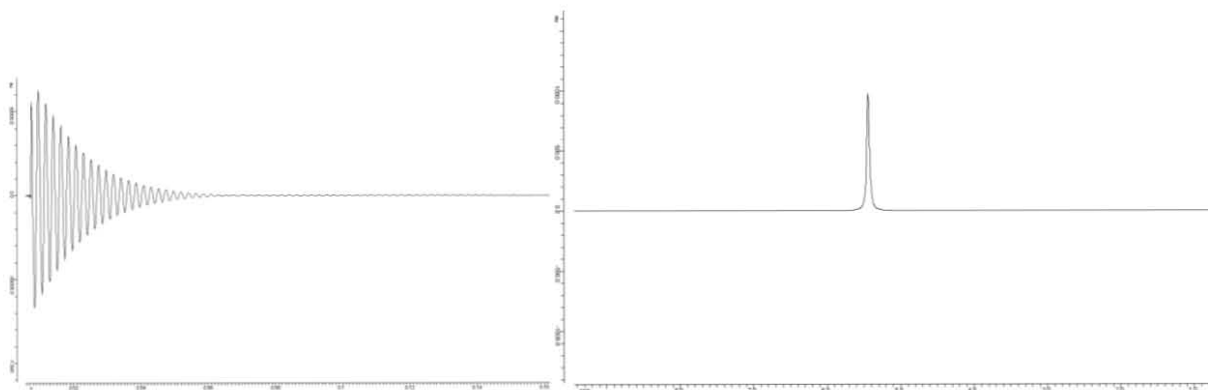


Figure 2.2 : Expérience de RMN d'une membrane Nafion® 117 hydratée. Cette expérience est effectuée sur un spectromètre Bruker à 600MHz (14,1 Tesla). Signal de précession (interférogramme à gauche) et le spectre correspondant (après transformation de Fourier) à droite.

2.2. Relaxation de spin

De manière générale, la relaxation de spin correspond à l'ensemble des phénomènes qui contribuent au retour à l'équilibre du système de spins après perturbation. Ce retour à l'équilibre est gouverné par des champs magnétiques locaux et fluctuants qui prennent naissance au niveau de chaque spin de l'échantillon. Ceux-ci résultent des diverses

interactions affectant les spins et sont modulés par les mouvements moléculaires ; la relaxation est par conséquent fortement liée à la dynamique des molécules au sein de l'échantillon. Les mécanismes responsables des phénomènes de relaxation reposent sur des interactions de nature différente^{1,2} :

- ✓ La relaxation **dipolaire** provient de l'interaction directe entre les moments magnétiques de spins nucléaires ou électroniques (Figure 2.3 a). La modulation de ce phénomène peut avoir plusieurs origines (intra ou intermoléculaires) : i) La réorientation du vecteur internucléaire due aux mouvements moléculaires, ii) La fluctuation de la distance internucléaire.

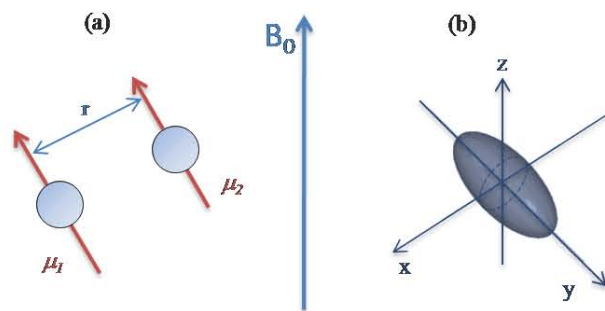


Figure 2.3 : (a) Représentation illustrant l'interaction dipolaire entre deux moments magnétiques μ_1 et μ_2 , séparés par un vecteur r . (b) Effet de la réorientation moléculaire sur un tenseur d'interaction (anisotropie du tenseur d'écran ou du tenseur quadripolaire) pour lequel x, y, z constituent ses axes principaux.

- ✓ La relaxation **paramagnétique** intervient lorsque le spin nucléaire est proche d'un électron non apparié. Ce spin est alors soumis à une interaction dipolaire avec le spin électronique, ce mécanisme est appelé interaction de « pseudo-contact » et s'accompagne éventuellement d'une interaction hyperfine qui est dite de « contact » (il s'agit de relaxation scalaire de seconde espèce décrite au paragraphe suivant). Il est important de constater que la relaxation paramagnétique devient largement prédominante dans le phénomène de relaxation nucléaire du fait du rapport gyromagnétique élevé de l'électron. L'ajout d'éléments paramagnétiques est pratiqué en RMN pour augmenter la vitesse de relaxation et ainsi diminuer la durée nécessaire au retour à l'équilibre du système. Les éléments paramagnétiques (tel que le Gadolinium) sont souvent utilisés sous forme complexée comme agents de contraste en IRM ; en les injectant avec une solution appropriée, ils permettent de diminuer les temps de relaxation des protons appartenant aux molécules d'eau proche des ions gadoliniums. On obtient ainsi un contraste plus marqué entre la zone où est localisé le complexe paramagnétique et les autres régions de l'objet.

- ✓ La relaxation **scalaire de première espèce** fait intervenir les phénomènes d'échange chimique alors que la relaxation **scalaire de seconde espèce** provient de l'interaction entre un spin à relaxation lente et un spin à relaxation rapide (un noyau quadripolaire, un électron non apparié : dans ce dernier cas, il s'agit de l'interaction de « contact »).
- ✓ La relaxation **quadripolaire** existe pour les noyaux de spin supérieur à $\frac{1}{2}$ (notamment l'azote 14) dans un environnement non symétrique et provient de l'interaction entre le moment quadripolaire du noyau et le gradient de champ électrique. Elle se traduit par une quantité tensorielle qui est susceptible d'être modulée par les mouvements moléculaires. C'est un mécanisme de relaxation très efficace.
- ✓ La relaxation due à l'**anisotropie de déplacement chimique**. Elle provient de l'anisotropie du tenseur d'écran (l'effet d'écran est de nature tensorielle, Figure 2.3 b). Les mouvements moléculaires, responsables de la réorientation des axes principaux du tenseur d'écran par rapport à la direction du champ magnétique, sont à l'origine de sa dépendance temporelle.
- ✓ La relaxation par **spin-rotation** résulte du couplage entre le moment cinétique de spin et le moment cinétique décrivant la rotation du cortège électronique. Ce phénomène n'intervient pratiquement que pour les molécules où les groupements chimiques se réorientent très rapidement.

Ce sont principalement les deux premiers mécanismes qui nous intéressent ici. De manière phénoménologique, la relaxation d'un spin est caractérisée par deux vitesses de relaxation (Figure 2.4) : la vitesse de relaxation longitudinale et la vitesse de relaxation transversale. Les termes longitudinal et transversal se réfèrent à l'orientation vis-à-vis du champ magnétique principal B_0 et caractérisent respectivement la reconstruction de l'aimantation macroscopique selon l'axe du champ magnétique principal et la disparition de l'aimantation (du signal) dans un plan perpendiculaire à B_0 . Les vitesses de relaxation (inverse des temps de relaxation) se décomposent selon les différents mécanismes de relaxation actifs pour le spin. Parmi la multitude d'applications de la relaxation de spin, on peut noter, en relation avec ce travail de thèse, la différenciation entre les molécules d'eau « libre » (relaxation lente) et les molécules d'eau « liée » (relaxation rapide) ceci dans des milieux poreux ou de type argileux³.

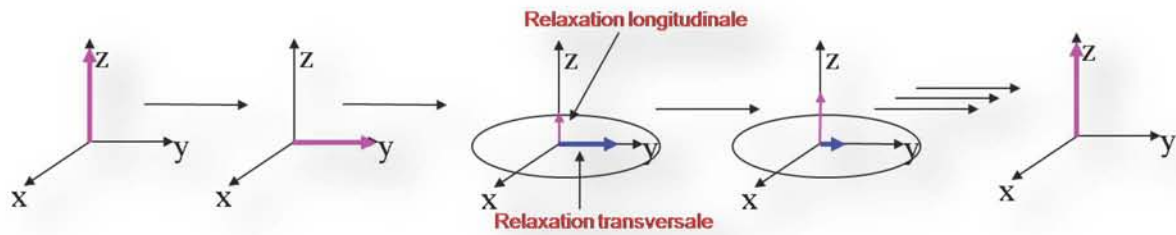


Figure 2.4 : Représentation du phénomène de relaxation. De la droite vers la gauche : aimantation macroscopique à l'équilibre ; après une impulsion de 90° (perturbation) ; précession de l'aimantation autour de l'axe z avec reconstruction de l'aimantation longitudinale et disparition de l'aimantation transversale ; retour à l'équilibre.

Il est important de noter que, très généralement, la vitesse de relaxation transversale est supérieure (voir très supérieure) à la vitesse de relaxation longitudinale.

2.2.1. Mesure de la relaxation longitudinale

La relaxation longitudinale correspond au phénomène de reconstruction de l'aimantation dans la direction du champ magnétique statique B_0 . Elle se caractérise par un comportement exponentiel et une constante de temps caractéristique T_1 . Ce temps T_1 est mesuré classiquement selon deux méthodes : l'inversion-récupération et la saturation-récupération.

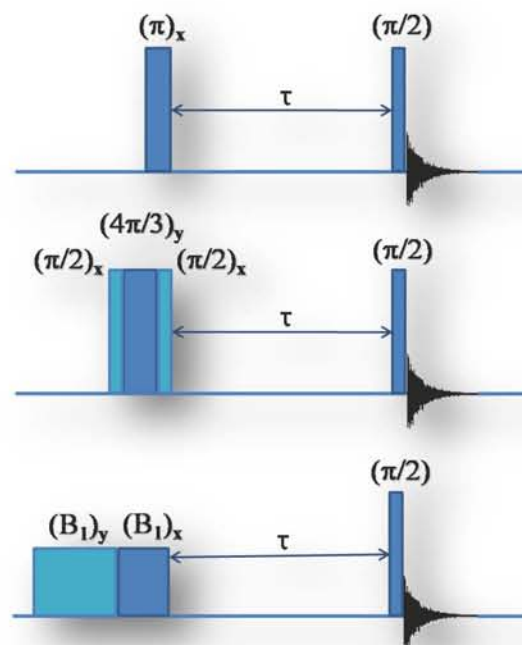


Figure 2.5 : Représentation des différentes séquences permettant la mesure du temps caractéristique de la relaxation longitudinale. Séquence d'inversion-récupération (en haut) ; séquence d'inversion-récupération avec utilisation d'une impulsion d'inversion composite (au milieu) ; séquence de saturation (en bas).

La première expérience (Figure 2.5, haut et milieu) consiste en l'inversion de l'aimantation initialement selon l'axe z , défini par la direction du champ magnétique statique B_0 , à l'aide d'une impulsion radiofréquence simple ou composite. Durant le temps d'évolution τ , l'aimantation se reconstruit suivant z . Une impulsion radiofréquence à $(\pi/2)$ permet de « lire » l'aimantation longitudinale. L'expérience est répétée pour différentes valeurs du temps d'évolution (Figure 2.6). Pour une seule composante de relaxation ainsi qu'une inversion parfaite de l'aimantation, l'expression du signal obtenu peut s'écrire :

$$S(\tau) = S_0 \left(1 - 2 \exp\left(\frac{-\tau}{T_1}\right) \right) \quad 2.4$$

La courbe de reconstruction de l'aimantation en fonction des temps d'évolution prend alors des valeurs entre $-S_0$ et $+S_0$. Si l'inversion n'est pas parfaite, il est nécessaire d'introduire un paramètre supplémentaire k ($k \leq 2$) qui rend compte de la qualité de l'inversion ; l'expression du signal devient :

$$S(\tau) = S_0 \left(1 - k \exp\left(\frac{-\tau}{T_1}\right) \right) \quad 2.5$$

L'utilisation d'une impulsion composite permettra d'améliorer la qualité de l'inversion, le facteur k sera alors proche de 2.

La deuxième expérience (Figure 2.5, bas) est fondée sur l'annulation complète de l'aimantation macroscopique par l'application de deux impulsions de faible puissance mais durant un temps relativement long (de l'ordre de quelques millisecondes). Après ces impulsions dites de saturation, l'aimantation peut se reconstruire durant un temps τ . Comme précédemment, l'aimantation résultante est basculée dans le plan d'acquisition par une impulsion radiofréquence $(\pi/2)$ pour être lue. La variation du signal n'est plus que de 0 à S_0 et elle peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$S(\tau) = S_0 \left(1 - \exp\left(\frac{-\tau}{T_1}\right) \right) \quad 2.6$$

Cette dernière expérience, bien que plus délicate à mettre en œuvre, permet de s'affranchir des problèmes relatifs à l'inversion du signal.

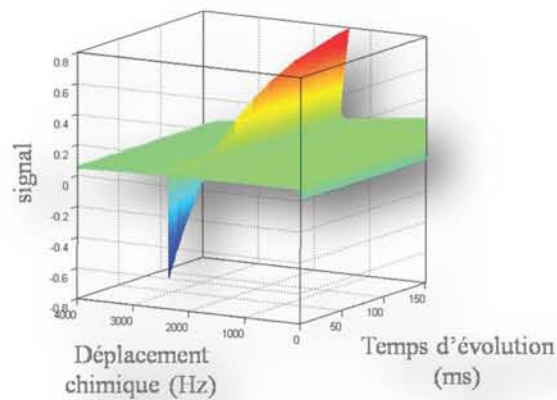


Figure 2.6 : Exemple d'une expérience d'inversion-récupération appliquée à une membrane de Nafion[®] 117 à haute teneur en eau.

2.2.2. Mesure de la relaxation transversale

La relaxation transversale correspond à la disparition de l'aimantation dans le plan orthogonal à la direction du champ magnétique statique B_0 . Elle se caractérise également par un comportement exponentiel et une constante de temps associée T_2 . Ce temps T_2 peut être mesuré par deux méthodes : l'écho de Hahn et la séquence CPMG (Figure 2.7). Ces deux méthodes permettent de s'affranchir des effets indésirables de l'inhomogénéité du champ B_0 .

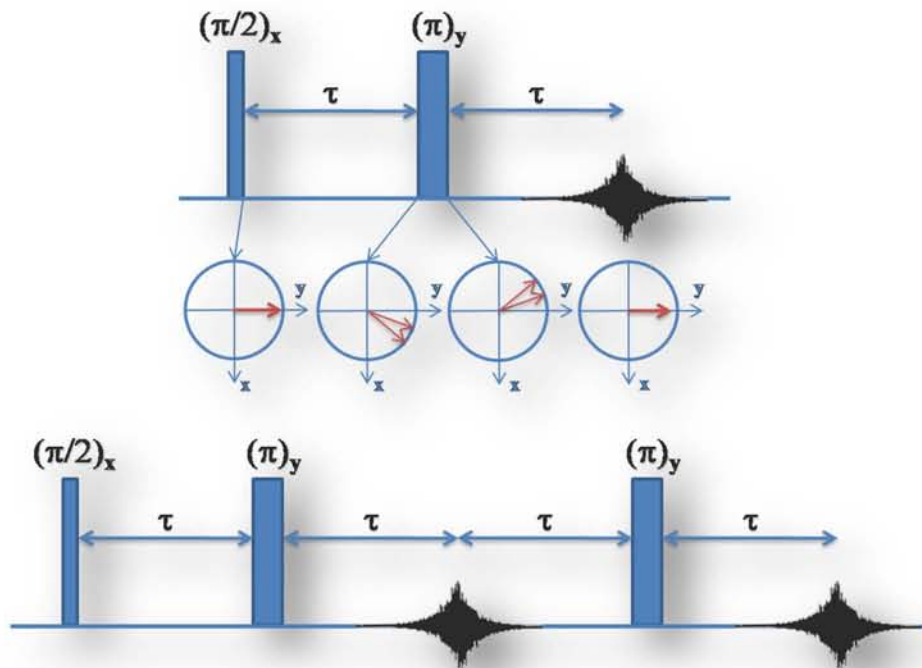


Figure 2.7 : Représentation des différentes séquences permettant de mesurer le temps de relaxation transversale T_2 . Séquence de Hahn (en haut) ; séquence CPMG utilisant un train d'impulsions (en bas).

L'expérience la plus simple à mettre en œuvre est la séquence de Hahn (Figure 2.7 haut). Une première impulsion à $\pi/2$ permet de basculer l'aimantation dans le plan transversal (plan perpendiculaire à B_0) avant de la laisser évoluer pendant un temps τ . Comme le champ B_0 n'est jamais parfaitement homogène sur l'ensemble de l'échantillon, différentes vitesses de précessions doivent être prises en compte. Une impulsion π permet de les refocaliser et conduit à la formation d'un écho se formant après le temps τ . L'expérience est répétée pour différentes valeurs du temps d'évolution (Figure 2.8). Pour une seule composante de relaxation, l'amplitude du signal s'exprime en fonction du temps d'évolution selon la formule ci-dessous :

2.7

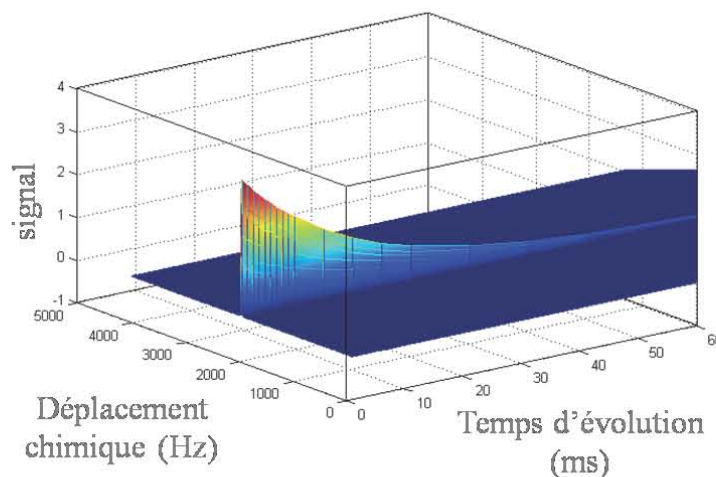


Figure 2.8 : Exemple d'une expérience de Hahn appliquée à une membrane de Nafion[®] 117 à haute teneur en eau.

La deuxième séquence permettant la mesure du temps de relaxation transversale est la séquence CPMG (*Carr Purcell Meiboom Gill* ; Figure 2.7 bas). Elle consiste en l'application de plusieurs échos de Hahn. Cette répétition, associée à un choix adéquat de la phase des impulsions π , permet de compenser, en plus des inhomogénéités du champ statique, les imperfections des impulsions à π et les effets de la diffusion translationnelle. Cette méthode conduit, lorsqu'elle est applicable, à des résultats plus fiables que le simple écho de Hahn. Pour le nième écho, l'amplitude du signal s'exprime en fonction du temps d'évolution par :

2.8

Une autre application de la séquence CPMG est mesure de T_2 « one shot ». Elle implique un seul signal est une acquisition point par point (à mi-chemin entre deux impulsions π consécutives).

2.3. Mesure de coefficients de diffusion par RMN

La diffusion est un phénomène complexe qui a pour origine l'énergie cinétique d'une particule et qui caractérise son aptitude à se mouvoir au sein d'un milieu ; ce phénomène fondamental est décrit par le mouvement Brownien des molécules. L'approche Brownienne correspond à une description mathématique du mouvement aléatoire d'une particule immergée dans un fluide et qui n'est soumise à aucune autre interaction que celle avec les particules du fluide. Entre deux chocs, la particule se déplace avec une trajectoire rectiligne associée à une vitesse constante. Lorsqu'elle est déviée par une molécule du fluide, sa vitesse est modifiée. Le déplacement quadratique moyen ($\langle X^2(t) \rangle$) est proportionnel au temps et est décrit par la relation :

$$\langle X^2(t) \rangle = 2dD(t) t \quad 2.9$$

Dans cette équation, $D(t)$ correspond à la diffusion de la molécule et d représente la dimension du mouvement (linéaire, plan, spatial). Si aucune paroi n'entrave le mouvement de la particule, $D(t)$ est constant au cours du temps et il est appelé coefficient de diffusion libre D_0 . Ce coefficient dépend des caractéristiques du milieu et est obtenu par la relation d'Einstein :

$$D_0 = \frac{k_b T}{\gamma} \quad 2.10$$

où k_b est la constante de Boltzmann, T la température et γ le facteur de friction qui mesure la résistance exercée par le fluide sur la particule. Si la particule est considérée comme sphérique (ce qui est souvent le cas en première approximation), il est possible d'introduire la relation de Stokes :

$$\gamma = 6 \pi \eta r \quad 2.11$$

Dans cette équation r est le rayon hydrodynamique de la particule sphérique et η est la viscosité dynamique du milieu. La combinaison des deux équations 2.10 et 2.11 fournit la

relation dite de Stokes-Einstein qui décrit la diffusion de la particule en fonction des caractéristiques du milieu et de l'agitation thermique :

2.12

La mesure du coefficient de diffusion en RMN fait intervenir une durée appelée intervalle de diffusion. Si durant cet intervalle les molécules ne diffusent pas librement, le coefficient de diffusion mesuré est un coefficient apparent qui est modulé par le confinement des molécules ou par des interactions moléculaires spécifiques (par exemple la diffusion d'une molécule dans un milieu poreux Figure 2.9).

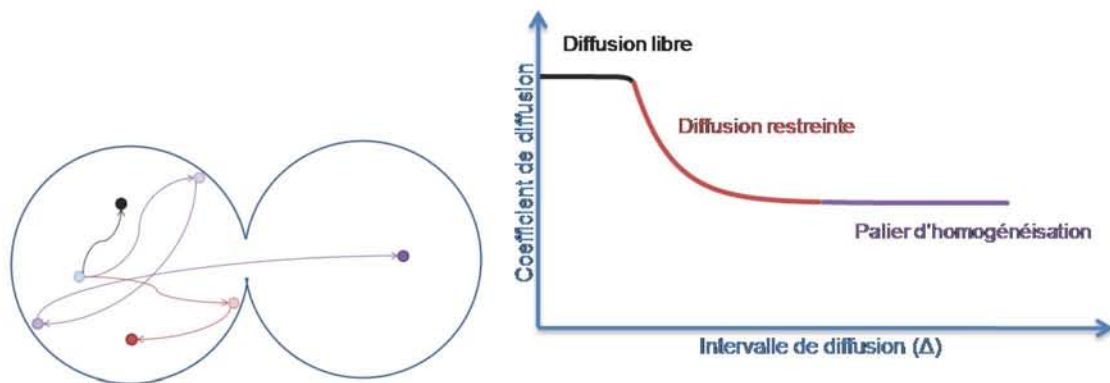


Figure 2.9 : Coefficient de diffusion apparent mesuré dans un modèle simple de milieux poreux (figure de gauche constitué de deux pores sphériques reliés par un canal. Il est possible de distinguer 3 régimes de diffusion : diffusion libre dans le pore observée pour des intervalles de diffusion courts (courbe noire, la molécule n'a pas le temps d'atteindre la surface du pore) ; plateau de diffusion observée pour des Δ longs (courbe violette, la molécule a le temps de passer d'un pore à un autre) ; entre ces deux régimes extrêmes, une diffusion restreinte est observée (courbe rouge, les molécules atteignent la paroi du pore mais restent dans le même pore).

Les mesures de coefficient de diffusion par RMN se font en employant des gradients de champ magnétique qui permettent d'introduire un marquage spatial. Généralement, des gradients du champ magnétique statique sont employés sous forme impulsionnelle et mis en œuvre selon une expérience de type *Pulsed Field Gradient Spin Echo* (PGSE)^{4,5}. Cette méthode, utilisée de manière intensive dans le cas de l'étude des liquides, s'avère souvent mal adaptée à l'étude dans des matériaux fortement hétérogènes. En effet, ces derniers présentent des variations de susceptibilité magnétique importantes. Il en résulte l'apparition, aux interfaces, de gradients internes qui, en se superposant aux gradients de champ statique appliqués pour réaliser la mesure, peuvent fausser cette dernière. De manière à s'affranchir de

ces problèmes, une technique faisant intervenir des gradients de champ radiofréquence (associés au champ magnétique alternatif permettant l'excitation des spins) a été développée depuis de nombreuses années dans notre laboratoire⁶. Les gradients de champ radiofréquence présentent, entre autres avantages, d'être insensibles aux variations de susceptibilité magnétique au sein du milieu.

2.3.1. Principe de la mesure

Les expériences de RMN permettant d'accéder au coefficient de diffusion par RMN reposent sur la méthode décrite dans la Figure 2.10. Une première étape consiste à marquer spatialement l'aimantation au moyen d'un gradient de champ magnétique ; l'aimantation est alors défocalisée. Un temps d'évolution, ou intervalle de diffusion, fait que les molécules peuvent diffuser. Enfin, l'aimantation est refocalisée (à l'inverse de la manière dont elle a été défocalisée lors de la première étape). Le signal résultant est alors mesuré. C'est l'atténuation de ce signal qui est fonction (entre autres paramètres) du coefficient de diffusion.

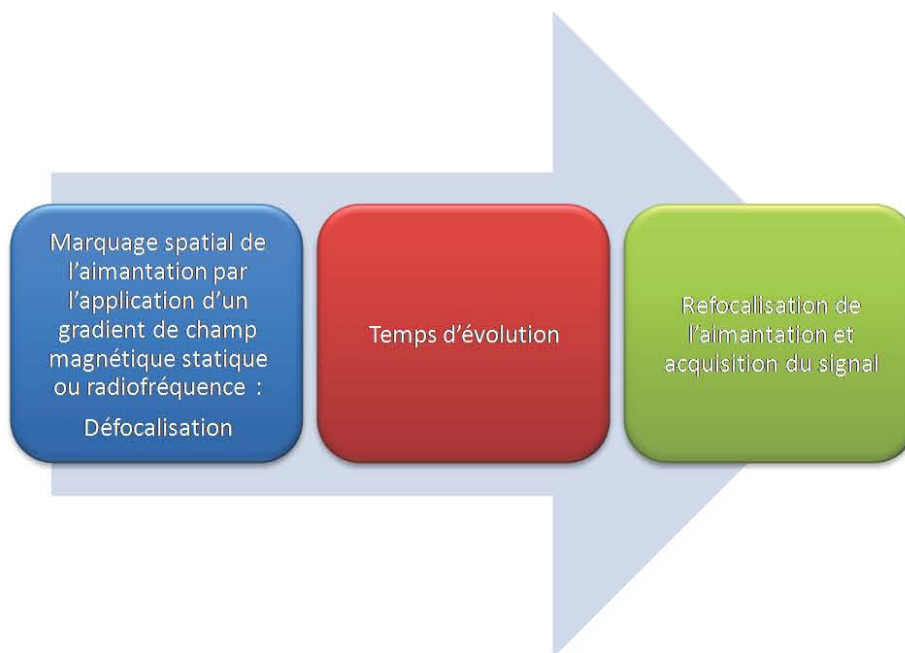


Figure 2.10 : Principe de mesure d'un coefficient de diffusion par l'application d'un gradient de champ magnétique en RMN.

Lors de l'application d'une impulsion de gradient de champ magnétique, chaque aimantation élémentaire est soumise à l'action d'un champ spécifique de sa localisation. Dans le cas de l'utilisation d'un gradient de champ statique, il intervient un mouvement de précession (déphasage de l'aimantation transversale ; voir Figure 2.11) alors que pour des gradients de champ radiofréquence, il s'agit de nutation («déphasage identique au précédent

mais se produisant dans un plan vertical du repère tournant à la fréquence de Larmor ν_0). Le déphasage lié à l'application d'un gradient d'amplitude g est proportionnel à l'abscisse X de l'aimantation élémentaire (pour un gradient appliqué selon X), à la durée d'application du gradient (notée δ) et au rapport gyromagnétique γ . L'angle de déphasage résultant θ s'exprime par :

$$\theta = \gamma g \delta X \quad 2.13$$

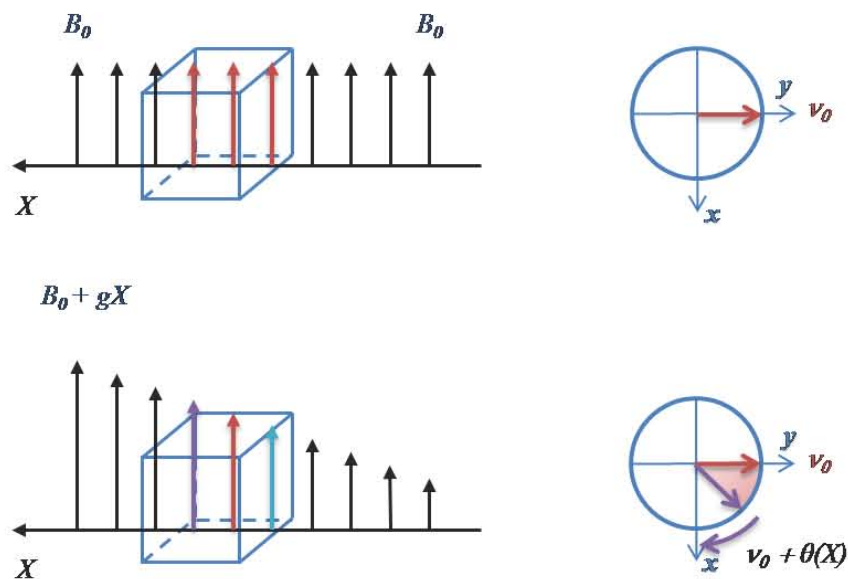


Figure 2.11 : Principe du marquage spatial par l'application d'un gradient de champ magnétique statique. En haut à gauche, en l'absence de gradient. En bas à gauche, en présence d'un gradient : chaque aimantation élémentaire est soumise à un champ qui est fonction de sa localisation. La fréquence de précession ν_0 est ainsi modifiée. Il en résulte un déphasage θ dans un repère tournant à la fréquence de Larmor (ν_0).

Après ce marquage (qui correspond à une défocalisation de l'aimantation nucléaire) un délai permet à la molécule de diffuser dans le milieu ; traditionnellement ce délai est noté Δ et appelé intervalle de diffusion. Dans cette notation l'intervalle de diffusion débute à la fin de la séquence de marquage et s'arrête au début de la séquence de refocalisation (Figure 2.13 et Figure 2.14). La durée de cet intervalle doit être choisie notamment en fonction des phénomènes de relaxation qui sont actifs et qui peuvent conduire à une atténuation importante (et par conséquent indésirable) du signal.

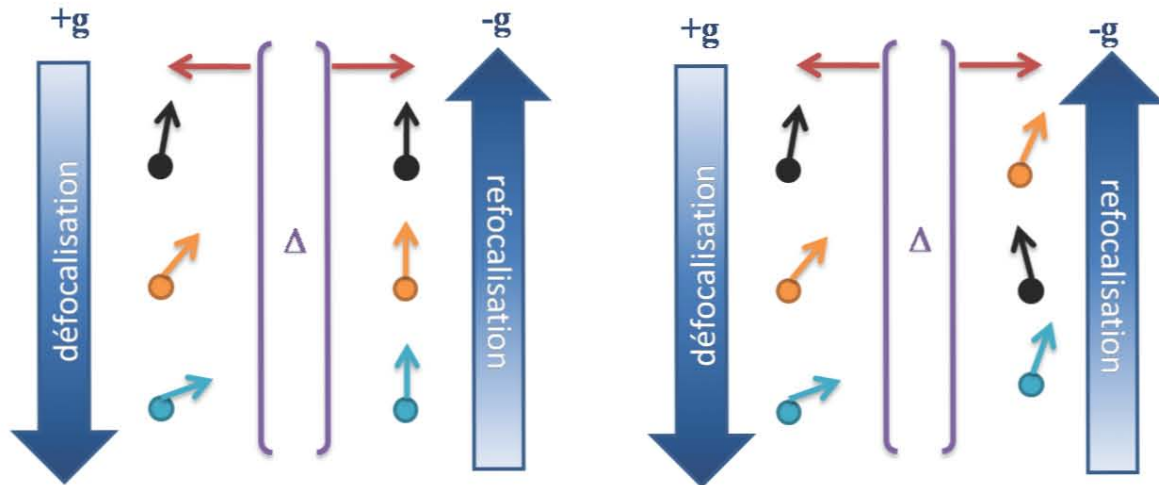


Figure 2.12 : Vue schématique de la procédure permettant d'accéder, par impulsions de gradient de champ, au coefficient de diffusion. Une première impulsion de gradient conduit à un déphasage dépendant de la localisation spatiale (défocalisation). Suit un laps de temps, appelé intervalle de diffusion, pendant lequel les molécules peuvent se déplacer. Une deuxième impulsion de gradient de signe opposé à la première tend à réduire le déphasage initial (refocalisation) : à gauche, complètement si le déplacement des molécules n'est pas significatif ; à droite, partiellement, si les molécules ont pu se déplacer durant l'intervalle de diffusion. Cette réduction partielle permet la mesure de coefficients de diffusion.

Au terme de cette période, un second gradient est appliqué de manière à refocaliser l'aimantation. Dans le cas où aucun phénomène de diffusion n'intervient, les effets des deux gradients se compensent et le signal obtenu est identique à celui d'une expérience sans application de gradient (si les phénomènes de relaxation interviennent de manière identique). Dans le cas où de la diffusion intervient durant l'intervalle Δ , les molécules portant les spins « marqués » se sont déplacées. La refocalisation n'est alors plus complète (Figure 2.12) et le signal mesuré est fonction des paramètres expérimentaux (Δ , δ et g) ainsi que de certaines caractéristiques dynamiques des systèmes étudiés (T_1 , T_2 et D). Le signal RMN mesuré à la fin de l'expérience a pour expression :

$$2.14$$

Dans cette équation, K est une constante, f est une fonction traduisant les phénomènes de relaxation intervenant pendant toute la durée de l'expérience (discuté dans le paragraphe suivant) et h contient l'ensemble des paramètres relatifs à la diffusion translationnelle. Dans le cas d'une diffusion libre, l'expression de $h(D, \delta, \Delta, g)$ est bien connue et n'a pas lieu d'être redémontrée ici :

$$h(D, \delta, \Delta, g) = \exp\left(-\gamma^2 g^2 \delta^2 D \left(\Delta + \frac{2}{3} \delta\right)\right)$$

qui s'écrit également avec (les notations usuelles) :

$$h(D, \delta, \Delta, q) = \exp\left(-4\pi^2 q^2 D \left(\Delta + \frac{2}{3} \delta\right)\right)$$

$$q = \frac{\gamma g \delta}{2\pi}$$

2.3.2. Mesures par gradient de champ magnétique statique

Depuis leur apparition dans les années 60⁷, les expériences permettant la mesure des coefficients d'autodiffusion en phase liquide par gradient de champ magnétique statique ont été améliorées. Les méthodes actuelles sont très fiables et s'appliquent aux espèces chimiques ou d'intérêt biologique en solution. Elles fournissent notamment des informations sur les phénomènes d'association moléculaire⁸.

La méthode initiale fait intervenir un écho de Hahn durant lequel deux impulsions de champ magnétique statique sont insérées de part et d'autre de l'impulsion à π (séquence PGSE *Pulsed Gradient Spin Echo*⁷). Durant l'intervalle de diffusion, l'aimantation est située dans le plan transversal et, par conséquent, la décroissance du signal est due à la diffusion mais est également fonction du temps de relaxation transversale T_2 . Pour les systèmes ou milieux impliquant des mouvements lents, tels que les milieux poreux, le temps de relaxation transversale est très court (souvent de l'ordre de la centaine de millisecondes). L'aimantation nucléaire subit alors une atténuation importante par relaxation. Une variante de la méthode initiale, nommée PGSTE (*Pulsed Gradient Stimulated Echo*⁹), présente l'avantage de placer l'aimantation selon l'axe longitudinal durant l'intervalle de diffusion. Le temps de relaxation longitudinale T_1 est généralement bien supérieur au temps T_2 et l'aimantation nucléaire subit alors une atténuation moindre que dans le cas de l'utilisation de la séquence PGSE. Il est possible de démontrer que, pour la séquence PGSTE, le facteur d'atténuation due à la relaxation est de la forme $\exp\left(\frac{-\Delta}{T_1}\right) \exp\left(\frac{-2\delta}{T_2}\right)$ alors qu'il vaut $\exp\left(\frac{-\Delta}{T_2}\right) \exp\left(\frac{-2\delta}{T_2}\right)$ pour la séquence PGSE.

De nombreuses modifications ont été proposées à ces séquences notamment dans le but de réduire les artefacts de mesure (souvent liés aux technologies utilisées pour mettre en œuvre les gradients de champ statique). La sous-séquence LED (*Longitudinal Eddy current*

*Decay*¹⁰) permet par exemple de réduire ceux liés à la présence de courants de Foucault engendrés par la variation brutale du champ magnétique au niveau des bobines de gradients. Actuellement, la séquence STE_BP (*STimulated Echo Bipolar Gradients*¹¹) est la plus généralement utilisée. Les impulsions de gradients sont remplacées par des clusters comprenant deux impulsions de gradients de polarités différentes séparées par une impulsion à π (Figure 2.13).

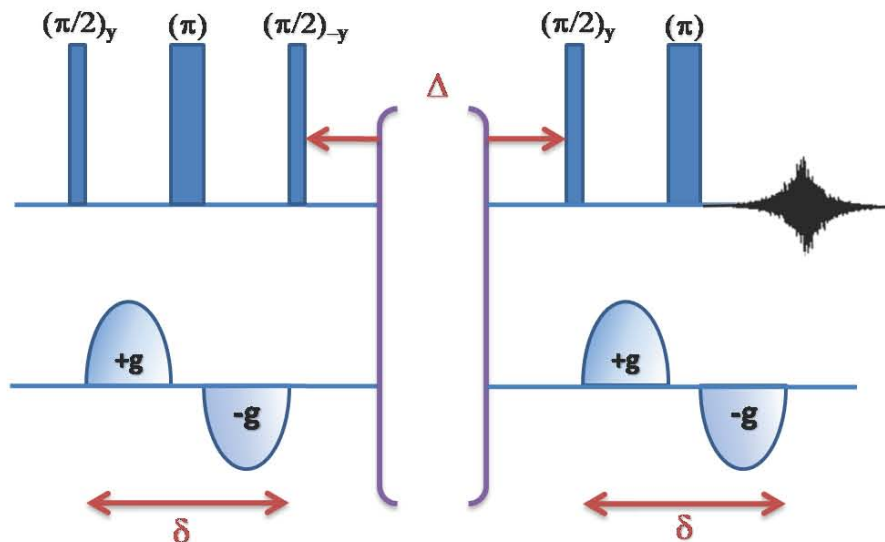


Figure 2.13 : Séquence de mesure du coefficient d'autodiffusion par gradient de champ statique. Cette séquence STE_BP (*STimulated Echo Bipolar Gradients*) utilise des gradients de polarités différentes afin de minimiser les effets des gradients internes et des courants de Foucault tous deux responsables d'artefacts expérimentaux.

Cette séquence permet de réduire (ou d'éviter) les signaux transitoires provenant de courants de Foucault. Ceux-ci sont généralement perçus par la bobine de détection et peuvent masquer le signal RMN. Bien entendu, ces courants de Foucault sont proportionnels à l'amplitude des gradients et inverser la polarité de ces derniers revient à changer le signe des courants ce qui permet, en principe, de les supprimer. Pour ce qui est de l'aimantation nucléaire, l'application d'une impulsion radiofréquence π entre les deux impulsions de gradients permet de compenser leur inversion de polarité et ainsi ne pas modifier le processus de défocalisation (ou refocalisation). Cette procédure permet également la compensation des effets indésirables liés à la présence de gradients internes dans les matériaux hétérogènes. Ces gradients internes sont dus à la présence du champ magnétique statique B_0 et apparaissent au niveau des interfaces entre des régions de susceptibilité magnétique différente. Ils sont directement proportionnels à cette différence de susceptibilité magnétique ainsi qu'à l'intensité du champ magnétique appliqué. En se superposant au gradient extérieur appliqué,

ils faussent les résultats obtenus si aucune compensation n'est effectuée¹² notamment lorsque les gradients internes et externes sont du même ordre de grandeur. Dans l'expérience STE_BP, comme la polarité des gradients internes n'est évidemment pas modifiée, l'impulsion à π annule complètement leur effet, à moins que la diffusion ne soit plus négligeable durant le temps d'application des impulsions de gradient¹³.

La méthode SGSE¹⁴ (*Static Gradient Spin Echo*) est plus ancienne. Elle consiste à appliquer le gradient en continu durant une séquence d'écho de spin, ce qui signifie, entre autres, que l'écho est mesuré en présence de ce gradient. Ce dernier aspect de la méthode interdit évidemment la prise en considération de plusieurs pics dans le spectre. Cette méthode est par conséquent réservée à des systèmes ne comportant qu'un seul signal RMN et on se contentera de suivre l'amplitude de l'écho. Ses seuls avantages sont d'échapper aux temps de commutation ainsi qu'aux courants de Foucault. En revanche, on peut craindre des échauffements dus à une application prolongée des gradients (soit au niveau des bobines du gradient ou, pire, au niveau de l'échantillon). Le facteur d'atténuation dû à la diffusion s'écrit :

$$h(D, \delta, \Delta, g) = \exp\left(-\gamma^2 g^2 \frac{8}{3} \tau^3 D\right)$$

où τ est la durée du demi-écho. En ce qui concerne la relaxation, le facteur d'atténuation est :

$$f(T_1, T_2, \delta) = \exp\left(\frac{-2\tau}{T_2}\right)$$

2.3.3. Mesure par gradient de champ radiofréquence

Depuis de nombreuses années, le laboratoire développe une technique originale utilisant les gradients de champ radiofréquence. L'applicabilité et les avantages de cette technologie pour l'étude des milieux poreux ont été démontrés¹³. Elle permet, en effet, de s'affranchir totalement des artefacts liés aux différences de susceptibilité magnétique pouvant exister au sein d'un échantillon hétérogène¹⁵. En outre, les gradients de champ radiofréquence possèdent des temps de montée et descente considérés comme totalement négligeables. Leur mise en œuvre est simple (Figure 2.14) et peu onéreuse (contrairement aux gradients de champ statique qui nécessitent un appareillage coûteux, de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers d'euros). En revanche, il est difficile de créer des gradients de valeur élevée.

L'insensibilité aux gradients internes tient au fait que l'amplitude du champ RF est inférieure de plusieurs ordres de grandeur à celle du champ B_0 . Comme les gradients internes

sont directement proportionnels à l'amplitude du champ magnétique, ils sont, dans le cas d'un champ RF, parfaitement négligeables vis-à-vis des gradients appliqués^{6,15}. Les temps de montée et de descente des gradients sont extrêmement courts car les impulsions s'appliquent à des circuits accordés et adaptés en impédance ; il s'agit d'une bobine supplémentaire ajoutée à la sonde dont la mise en œuvre est identique à celle des bobines classiques générant des impulsions RF.

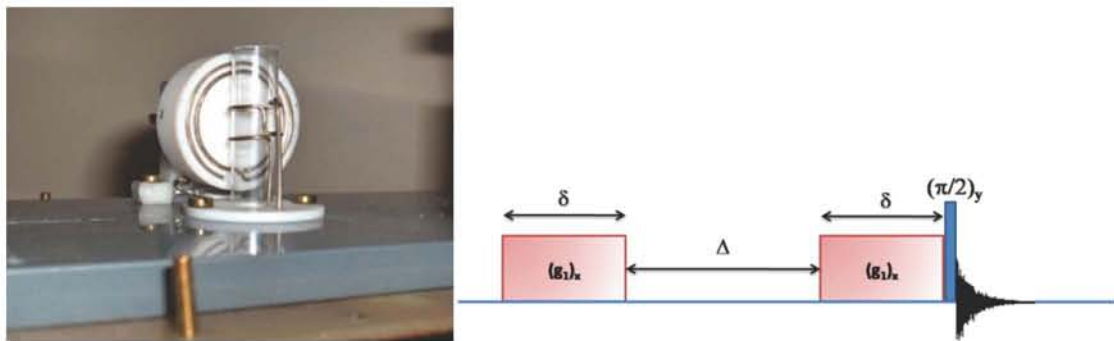


Figure 2.14 : A gauche : dispositif expérimental consistant en une bobine classique « en selle de cheval » pour l'émission d'impulsions radiofréquences homogènes et pour la réception du signal et une seconde bobine (constituée de deux spires en série) perpendiculaire à la première qui délivre le gradient de champ magnétique radiofréquence. A droite : séquence de mesure de coefficient de diffusion employant des gradients de champ magnétique radiofréquence. Cette séquence est formellement équivalente aux séquences PGSTE et STE_BP (Figure 2.13).

Le dispositif expérimental consiste en une bobine en selle de cheval classique permettant l'émission de l'impulsion radiofréquence et la réception du signal associée à une seconde bobine qui lui est perpendiculaire et qui délivre le gradient de champ magnétique radiofréquence le plus uniforme possible (Figure 2.14). La séquence utilisée est très simple, elle ne comporte que deux impulsions de gradient radiofréquence (ou gradient B₁) et une impulsion RF finale de lecture (Figure 2.14). La méthode est formellement équivalente aux séquences PGSTE et STE_BP obtenues par gradient B₀ (paragraphe 2.3.2). En effet, il existe une équivalence formelle entre une impulsion de gradient de champ statique encadrée de deux impulsions à $\pi/2$, de phases opposées et une seule impulsion de gradient de champ radiofréquence (Figure 2.15).

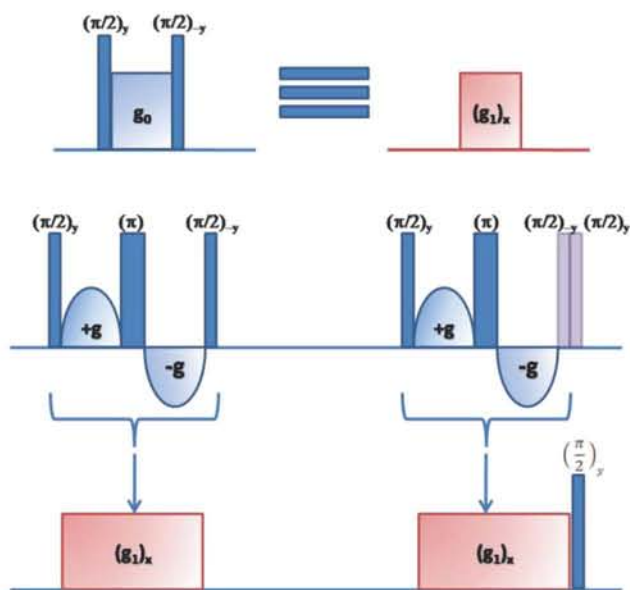


Figure 2.15 : Équivalence formelle entre les gradients de champ magnétique statique et les gradients de champ magnétique radiofréquence. Les deux impulsions mauves pales servent uniquement à illustrer l'analogie entre les deux procédures.

Le signal obtenu s'exprime sous une forme voisine de celle qui prévaut pour la séquence STE_BP :

$$2.15$$

avec :

$$2.16$$

Dans l'équation 2.15, h représente le signal RMN obtenu à partir d'une seule impulsion de lecture, Δ est la durée de l'intervalle de diffusion, δ la longueur d'impulsion de gradient de champ RF d'amplitude g_1 et D est le coefficient de diffusion de l'espèce étudiée (à l'aide d'un noyau de rapport gyromagnétique γ). Cette équation tient compte des deux types de relaxation, celle qui intervient pendant l'intervalle de diffusion (fonction de T_1) et celle qui intervient pendant l'application des impulsions gradients RF (fonction de $T_{1,2}$ ou $T_{2\rho}$) avec :

$$2.17$$

Dans l'équation 2.15, deux types d'atténuation sont pris en considération, la première en rend compte de la décroissance par diffusion pendant l'intervalle d'évolution Δ et la seconde en lors de l'application d'une impulsion de gradient. Lorsque le système est tel que $T_1 \gg T_2$ et que les durées d'impulsions de gradient δ sont suffisamment courtes devant l'intervalle de diffusion Δ , l'expression 2.15 se simplifie en :

$$2.18$$

Grace à la technique utilisant des gradients de champ radiofréquence, l'atténuation du signal due à la relaxation transversale est moins importante que dans le cas d'une expérience par gradient de champ statique (variation en au lieu de). De plus, comme il n'est pas nécessaire d'ajouter des délais supplémentaires, cette atténuation ne concerne strictement que l'intervalle δ contrairement à la méthode par gradient de champ statique qui requiert l'ajout de délais additionnels afin de respecter les temps de montée et de descente des gradients (pendant ces délais, l'aimantation est transversale et, par conséquent, soumise au temps de relaxation T_2).

2.3.4. Mesure rapide de coefficient d'autodiffusion : Mesure en 2 points¹⁶

Nous présentons dans ce paragraphe, un développement méthodologique qui nous a permis de mesurer le coefficient de diffusion de l'eau dans une membrane de façon fiable. Un des inconvénients majeurs de la mesure de coefficient de diffusion par Résonance Magnétique Nucléaire peut être le temps nécessaire à l'obtention d'un résultat précis. Ce temps est fonction de plusieurs paramètres essentiellement liés à la durée de l'expérience (temps d'attente entre les expériences lié aux temps de relaxation longitudinale, temps nécessaire à la régulation de température ; l'intervalle d'évolution), au nombre d'accumulations (lié au rapport signal sur bruit) ainsi qu'à la taille de la liste de la variable (δ , Δ ou g).

Il existe déjà dans la littérature quelques approches permettant de réduire le nombre d'expériences nécessaires à la mesure d'un coefficient de diffusion ou de réduire la durée de l'expérience^{17,18,19,20,21}. Elles mettent en œuvre de nouvelles séquences (ou une association de séquences). Par exemple, une première méthode consiste à conjuguer les séquences d'écho de spin et d'écho stimulé²² et une seconde méthode²³ utilise une version modifiée de la séquence CPMG (Séquence généralement utilisée pour la mesure du temps de relaxation transversale

2.2.2). Plutôt que de développer une nouvelle séquence, nous avons conçu un protocole conservant la séquence de mesure traditionnelle (la séquence utilisée est celle décrite au paragraphe 2.3.3). Le coefficient de diffusion est obtenu à partir d'une sélection adéquate des paramètres δ , Δ ou g ainsi que d'un post-traitement des données relativement simple. Cette méthode adopte une stratégie déjà développée au laboratoire pour la mesure des temps de relaxation longitudinaux, la méthode SUFIR²⁴. La nouvelle méthode proposée permet de déterminer le coefficient d'autodiffusion d'une molécule en utilisant uniquement deux mesures expérimentales qui utilisent deux valeurs de gradients différentes que nous noterons g_1 et g_2 . S_1 et S_2 représentent les intensités du signal mesuré respectivement avec ces deux valeurs de gradients. En négligeant δ devant Δ ainsi que la diffusion pendant les impulsions de gradient, l'expression du signal (paragraphe 2.3.2 et 2.3.3) obtenu à l'issue de chacune de ces expériences peut être approximée à :

$$S_{1,2} = \frac{S_0}{2} \exp\left(\frac{-\Delta}{T_1}\right) \exp(-b_{1,2}D) \quad 2.19$$

avec :

$$b_{1,2} = \gamma^2 g_{1,2}^2 \delta^2 \Delta \quad 2.20$$

A partir de cette équation, il est possible d'obtenir directement la valeur du coefficient de diffusion :

$$D = \frac{\ln(S_1) - \ln(S_2)}{b_2 - b_1} \quad 2.21$$

Cette mesure est toujours possible, cependant il est primordial de connaître l'incertitude relative sur la détermination du coefficient de diffusion notée $\frac{\partial D}{D}$. Dans la suite, S_1 sera supposé proche de la valeur maximale du signal, c'est-à-dire pour un gradient g_1 faible (qui permet quand même de défocaliser totalement l'aimantation). Dans le cas général, cette incertitude s'exprime sous la forme :

$$\frac{\partial D}{D} = \frac{1}{s_1} \left(\frac{s_1+1}{s_2} \right) \partial S \quad 2.22$$

Dans cette expression ∂S est l'incertitude à la fois sur S_1 et sur S_2 . Pour que la mesure du coefficient de diffusion soit précise, il faut minimiser la fonction $f(r) = \frac{(r+1)}{\ln(r)}$ où $r = \frac{S_1}{S_2}$. Sur

le tracé de cette fonction (représenté en Figure 2.16), il est évident que le signal correspondant à la deuxième expérience doit être compris entre 20% et 60% du signal qui serait obtenu pour une valeur de gradient nulle.

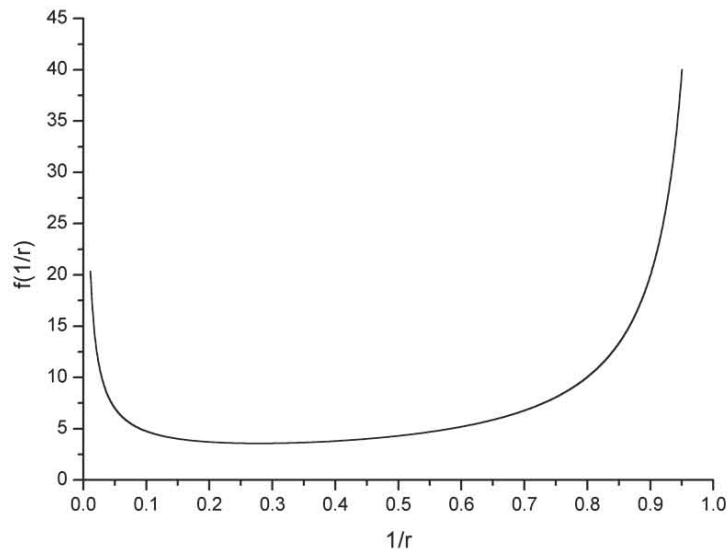


Figure 2.16 : Tracé de la fonction associée à l'incertitude de la mesure de coefficient de diffusion en deux points. r est le rapport des amplitudes des signaux correspondant aux deux expériences. La zone comprise entre 0.2 et 0.6 permet une mesure précise de la diffusion.

Ces considérations théoriques ont été vérifiées par des mesures de RMN du proton réalisées sur un échantillon d'octanol à 23°C ($D_{\text{octanol}} = 1,42 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$). Le spectromètre utilisé est un Bruker DSX 300 équipé d'une sonde conçue et construite au laboratoire et possédant un système de gradient de champ radiofréquence. Une série d'expériences a été réalisée en utilisant la procédure décrite au paragraphe 2.3.3, en faisant varier le gradient de 3,9 à 31 gauss par centimètre. La courbe expérimentale obtenue (Figure 2.17) est très similaire à la courbe théorique. De plus, l'incertitude sur la mesure du coefficient de diffusion par cette méthode est très faible dans la gamme de variation du rapport r compris entre 0,2 et 0,6 (inférieure à 5%). Ces résultats montrent que la méthode est parfaitement opérationnelle.

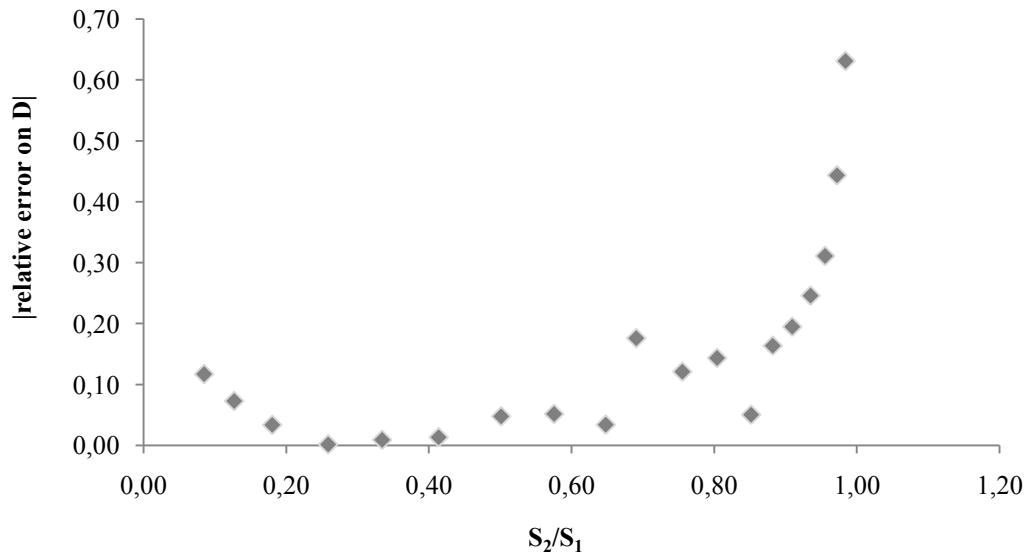


Figure 2.17 : Tracé de l'erreur relative (en module) de la mesure du coefficient de diffusion de l'octanol en fonction du rapport S_2/S_1 . S_1 peut être considéré comme la valeur de signal obtenu pour une expérience de référence alors que la valeur de S_2 est obtenue par des expériences effectuées en augmentant progressivement la puissance du gradient. Le coefficient de diffusion mesuré par une expérience classique est $D = 1,42 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Il est également nécessaire de vérifier l'applicabilité de cette méthode dans des conditions de « relaxation extrême », c'est-à-dire lorsque l'échantillon sous investigation présente des temps de relaxation extrêmement courts. L'échantillon test qui a été utilisé est constitué d'un mélange d'eau et de quelques cristaux d'agent relaxant (du sulfate de cuivre CuSO_4) ; les paramètres de relaxation des protons de l'eau sont de l'ordre de quelques millisecondes ($T_1 = 2 \text{ ms}$ et $T_2 = 1,7 \text{ ms}$). Compte tenu de la vitesse de relaxation, il est nécessaire de réduire l'intervalle de diffusion (Δ) pour que le système ne soit pas revenu à l'équilibre avant la deuxième impulsion de gradient. Pour obtenir une décroissance suffisante du signal (Équation 2.19) et compte tenu de la puissance limitée des gradients, la durée δ ne peut pas être réduite. Dans ces conditions, l'intervalle de diffusion (Δ) ainsi que le temps d'application des impulsions de gradient (δ) deviennent du même ordre de grandeur (de l'ordre de quelques millisecondes) et il n'est alors plus possible de négliger δ devant Δ . De plus, la relaxation durant les impulsions de gradient ne peut plus être négligée. Pour des expériences B_0 , elle est fonction de T_2 ou de $T_{2\rho}$ ($T_{2\rho} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right]$) dans le cas de l'utilisation de gradients de champs radiofréquences. Ainsi, l'équation 2.19 prend la forme (si la condition $T_2 \ll T_1$ n'est pas remplie, $T_{2\rho}$ doit être substitué à T_2) :

$$S_{1,2} = \frac{S_0}{2} \exp\left(\frac{-\Delta}{T_1}\right) \exp\left(\frac{-2\delta}{T_2}\right) \exp(-b_{1,2}D) \quad 2.23$$

$$\text{Avec : } b_{1,2} = \gamma^2 g_{1,2}^2 \delta^2 \left(\Delta + \frac{2}{3}\delta\right) \quad 2.24$$

La Figure 2.18 montre que la mesure reste possible dans ces conditions. Cependant, il faut que Δ ne soit pas trop long vis-à-vis de T_1 (en pratique, il ne doit pas excéder $3T_1$) et que δ est inférieur, ou au pire égal, à $2T_2$.

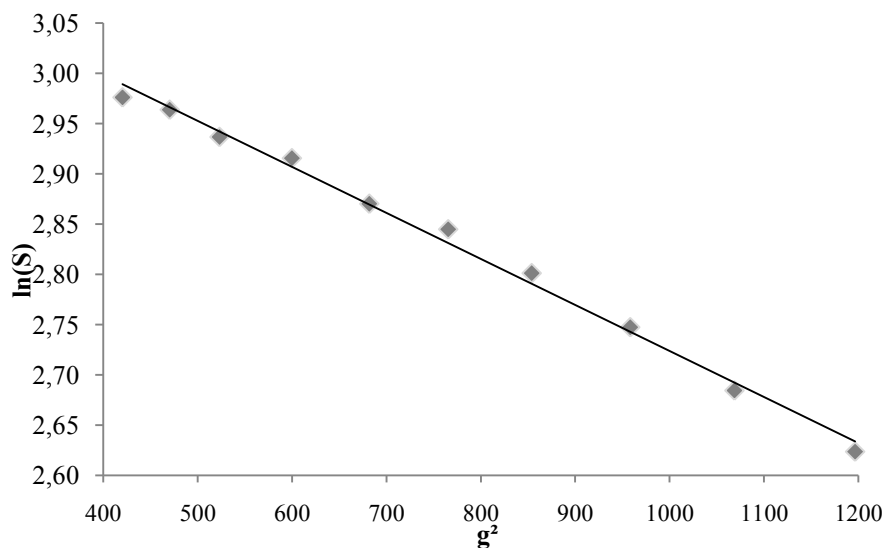


Figure 2.18 : Logarithme de l'amplitude du signal d'un échantillon d'eau dopée avec du sulfate de cuivre ($T_1 = 2$ ms et $T_2 = 1.7$ ms) en fonction du carré de la puissance du gradient (en $G^2 \cdot s^2$). La séquence décrite dans le paragraphe 2.3.3 est utilisée avec $\delta=2$ ms et $\Delta=6$ ms. Chacun des points expérimentaux (losanges) correspond à la moyenne de 4 expériences différentes (avec chacune 128 accumulations).

2.3.5. Mesure rapide de coefficient d'autodiffusion : obtention d'une carte Diffusion-Déplacement chimique

La méthode décrite au paragraphe précédent s'avère très utile pour la mesure de coefficients de diffusion proches. Dans le cas où plusieurs espèces présentent des coefficients de diffusion très différents, il n'est plus possible à partir de deux expériences d'obtenir une valeur précise pour chacun d'eux. De façon à optimiser le temps de mesure, nous proposons de rechercher, a priori, le nombre minimal de valeurs du gradient permettant de couvrir la gamme (attendue) de coefficients de diffusion.

En plus de l'expérience de référence (gradient d'amplitude g_{ref} aussi faible que possible tout en permettant une défocalisation complète de l'aimantation), on effectuera autant

d'expériences que nécessaire, chacune d'elles étant caractérisée par la valeur du gradient g_i pour lequel le coefficient de diffusion D_{i-1} est la limite inférieure de la zone permettant une détermination précise du coefficient de diffusion (correspondant à un rapport $\frac{S_2}{S_1}$ compris entre 0,2 et 0,6) :

$$g_i^2 = \frac{\left(\ln \left(\frac{S_{ref}}{S_i} \right)_{\max} \right)}{kD_{i-1}} + g_{ref}^2 \quad 2.25$$

avec : $\left(\frac{S_{ref}}{S_i} \right)_{\max} \sim 0,6$ et $k = \gamma^2 \delta^2 \left(\Delta + \frac{2}{3} \delta \right)$

Avec cette valeur de gradient g_i , il est possible de mesurer avec une bonne précision tous les coefficients de diffusion compris entre D_{i-1} et D_i . Cette dernière quantité, borne supérieure de la zone considérée, peut être calculée par :

$$D_i = \frac{\left(-\ln \left(\frac{S_{ref}}{S_i} \right)_{\min} \right)}{k(g_{ref}^2 - g_i^2)} \quad 2.26$$

où $\left(\frac{S_{ref}}{S_i} \right)_{\min} \sim 0,2$

Les deux expressions [2.25] et [2.26] permettent d'établir la formule de récurrence suivante :

$$g_i^2 = \left[\frac{\ln \left(\frac{S_{ref}}{S_i} \right)_{\max}}{\ln \left(\frac{S_{ref}}{S_i} \right)_{\min}} \right] g_{i-1}^2 + \left[1 - \frac{\ln \left(\frac{S_{ref}}{S_i} \right)_{\max}}{\ln \left(\frac{S_{ref}}{S_i} \right)_{\min}} \right] g_{ref}^2 \quad 2.27$$

Il est intéressant de remarquer que cette formule de récurrence, permettant de calculer les différentes valeurs de gradient à utiliser, n'est pas dépendante de paramètres expérimentaux (tels que Δ ou δ) mais uniquement de la valeur du gradient g_{ref} . En réalité, ces paramètres expérimentaux permettent de déterminer la valeur optimale du premier gradient de la série g_0 à l'aide de l'équation 2.25. En pratique, la durée de l'intervalle de diffusion Δ ainsi que la longueur des impulsions de gradient seront choisies en fonction de la valeur des temps de relaxation (T_1 pour Δ ; T_1 et T_2 pour δ). A titre d'exemple, nous avons reporté dans le Tableau 2.1 les valeurs des gradients à mettre en œuvre aux cours de 6 expériences (plus une de

référence) de manière à accéder, dans les conditions de précision identiques à celles de la méthode des « 2 points », à des coefficients de diffusion dans la gamme 10^{-4} - 10^{-7} $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$. Les zones de coefficients de diffusion correspondant à chaque expérience sont schématisées Figure 2.19.

Nous avons utilisé cette procédure pour suivre l'évolution du coefficient de l'eau dans une membrane qui se dessèche au cours du temps puisque durant ce processus, il faut s'attendre à une diminution notable du coefficient de diffusion (Chapitre 3).

Tableau 2.1 : Valeurs des gradients à appliquer durant chacune des 6 expériences permettant de mesurer les coefficients de diffusion compris entre 3.10^{-4} et 3.10^{-7} $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$. On a supposé que le gradient de la mesure de référence vaut $g_{\text{ref}} = 0,7$ Gauss. s^{-1} . L'intervalle de diffusion est fixé à 200 millisecondes, la durée des impulsions à 3 millisecondes et les limites du rapport S_2/S_1 sont de 0,2 et 0,6.

n° d'expérience	1	2	3	4	5	6
gradient appliqué (Gauss/cm)	35,07	19,76	11,15	6,31	3,61	2,12
Dmax (cm ² /s)	3,23E-07	1,02E-06	3,21E-06	1,01E-05	3,18E-05	1,00E-04
Dmin (cm ² /s)	1,02E-06	3,21E-06	1,01E-05	3,18E-05	1,00E-04	3,16E-04

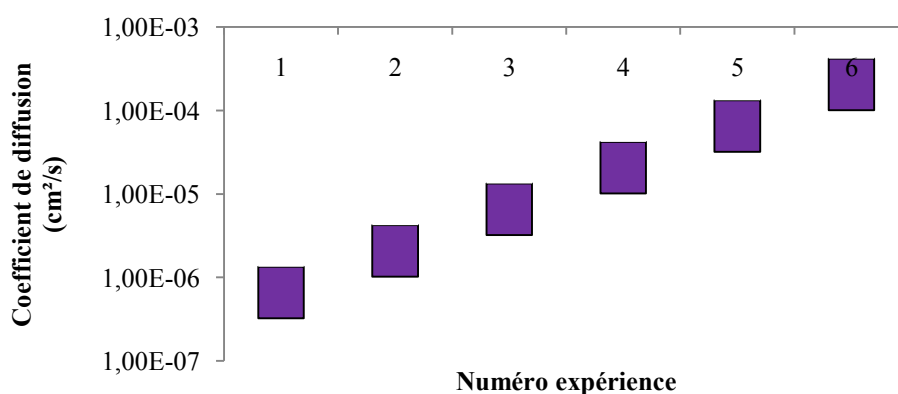


Figure 2.19 : Plage des coefficients de diffusion mesurés pour chaque valeur de gradient calculée à l'aide de l'équation 2.27 (voir Tableau 2.1). Les plages ainsi définies forment une continuité qui permet de mesurer un coefficient de diffusion allant de 10^{-7} $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 10^{-4} $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$.

Cette stratégie avait été au préalable validée à l'aide d'expériences de type DOSY^{25,26,27}. Ces expériences actuellement très largement utilisées mettent en œuvre un traitement particulier des données (équivalent à une transformée de Laplace inverse) et conduisent à un diagramme à deux dimensions (une dimension pour le coefficient de diffusion et l'autre pour le déplacement chimique) qui permet de visualiser les espèces d'un mélange selon leur coefficient de diffusion. La présentation DOSY est idéale pour éprouver l'efficacité de la méthode que nous proposons, puisqu'elle doit permettre d'accéder avec précision à une large

gamme de coefficients de diffusion. Il faut remarquer que les expériences classiques de diffusion permettant la reconstruction d'un diagramme de type DOSY sont mal adaptées si les coefficients de diffusion des espèces en présence diffèrent de manière importante (d'un facteur 10 ou 100). La méthode DOSY consiste à réaliser une série d'expériences de diffusion en faisant varier entre chacune la puissance du gradient utilisé (Figure 2.20). Nous utiliserons ici un échantillon²⁸ composé de sodium dodecyl sulfate (SDS), d'hexaéthylène glycol dodecyl éther (C₁₂E₆) et de sucrose, chacun à une concentration de 0,1 M dans du D₂O à 25°C.

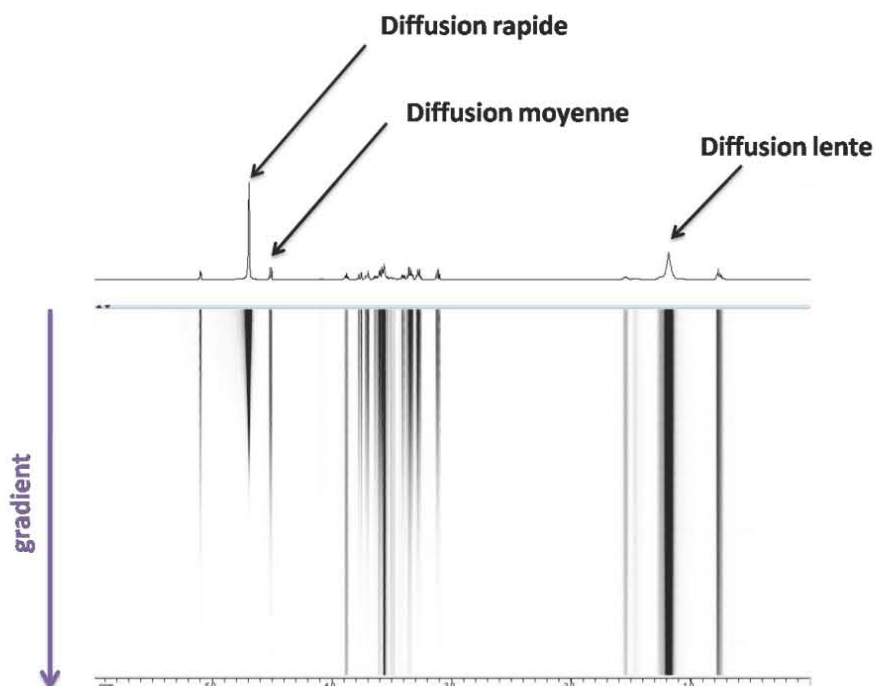


Figure 2.20 : Ensemble d'expériences à une dimension permettant d'obtenir une carte DOSY sur un spectromètre à 600MHz équipé d'une sonde cryogénique Bruker. L'échantillon utilisé est un mélange de SDS, de C₁₂E₆ et de sucrose dans du D₂O, il présente trois types de diffusion : une diffusion rapide ($D_{HOD}=1,6.10^{-5} \text{ cm}^2.s^{-1}$), une diffusion moyenne ($D_{sucrose}=4,5.10^{-6} \text{ cm}^2.s^{-1}$) et enfin une diffusion lente ($D_{SDS-C_{12}E_6}=3,75.10^{-7} \text{ cm}^2.s^{-1}$). Pour cette expérience $\Delta=200\text{ms}$, $\delta=3\text{ms}$ avec 16 accumulations. Le gradient varie entre environ 0,7 Gauss/cm et 35 Gauss/cm selon une échelle exponentielle de 128 points.

Cet échantillon présente trois types de diffusion : une diffusion rapide ($D_{HOD}=1,6.10^{-5} \text{ cm}^2.s^{-1}$), une diffusion moyenne ($D_{sucrose}=4,5.10^{-6} \text{ cm}^2.s^{-1}$) et enfin une diffusion lente ($D_{SDS-C_{12}E_6}=3,75.10^{-7} \text{ cm}^2.s^{-1}$ car à cette température et pour cette concentration le SDS et le C₁₂E₆ sont complexés). L'expérience de diffusion est réalisée avec un spectromètre 600 MHz Bruker équipé d'une sonde cryogénique. Le gradient maximal atteint est de 35 Gauss.cm⁻¹ et la séquence utilisée²⁹ est proche de la séquence STE_BP décrite en paragraphe 2.3.2. La carte DOSY calculée par notre protocole, en extrayant uniquement sept expériences mentionnées précédemment correspond parfaitement à la carte obtenue avec une expérience et un

traitement traditionnel (Figure 2.21). Ce résultat démontre que l'on peut, avec notre méthode, mesurer précisément un coefficient de diffusion qui évolue au court du temps puisque l'on gagne environ un facteur 25 sur la durée totale des mesures. Le traitement des données est effectué en appliquant la formule 2.21 et en ne retenant que les signaux dont le coefficient de diffusion appartient à la zone définie pour cette valeur de gradient.

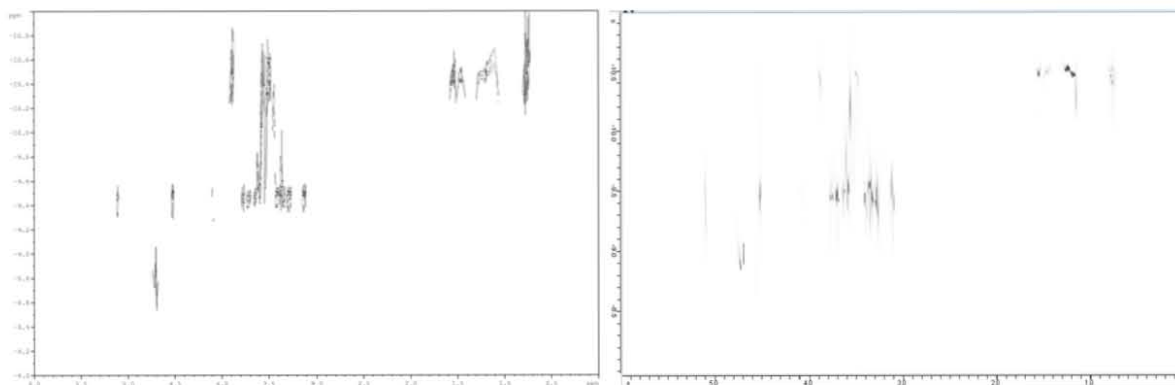


Figure 2.21 : Expérience de la Figure 2.20. A droite : traitement réalisé avec XWINNMR (logiciel Bruker). A gauche : à partir de la même expérience, cinq spectres à une dimension ont été extraits correspondant à des puissances de gradients déterminées par l'équation 2.27 ; le traitement en cinq points fournit une carte DOSY similaire à celle obtenue précédemment.

2.4. Principe de l'imagerie par Résonance Magnétique Nucléaire.

L'imagerie par Résonance Magnétique Nucléaire est devenue incontournable de par ses applications dans le domaine médical (370 imageurs installés en France et 59 supplémentaires prévus d'ici fin 2007³⁰). Depuis quelques années, cette technique se développe rapidement dans le domaine des sciences de l'ingénieur^{31,32}. Elle permet d'observer le système sans le perturber ou le détruire et fournit de nombreuses informations sur sa structure et sur les phénomènes de transport qui s'y déroulent.

2.4.1. Utilisation de gradients de champ magnétiques statiques

L'imagerie par gradient de champ statique connaît un essor important qui a pour origine une utilisation de plus en plus intensive en médecine³³. Cette technique est fondée sur la notion de marquage spatial de l'échantillon (Figure 2.22) que nous avons déjà abordé dans les paragraphes précédents.

Un échantillon présentant une seule espèce chimique répartie uniformément dans l'ensemble de son volume, placé dans un champ magnétique statique donne naissance à un signal fin de fréquence de résonance ν_0 . Lorsqu'un gradient de champ magnétique se

superpose au champ magnétique statique, les molécules qui composent l'objet sont soumises au même champ $B_0 + g(X,Y,Z)$ en fonction de leur position. Si le gradient est parfaitement linéaire, il apparaît un continuum de fréquences de résonance (en négligeant l'effet d'écran et en supposant un gradient appliqué selon la direction X d'un repère lié au laboratoire) qui reflète la forme de l'objet. La qualité des images dépend de la linéarité des gradients et de leur amplitude. Ceci est particulièrement vrai sur le **gradient de lecture** qui est appliqué simultanément à l'acquisition du signal RMN.

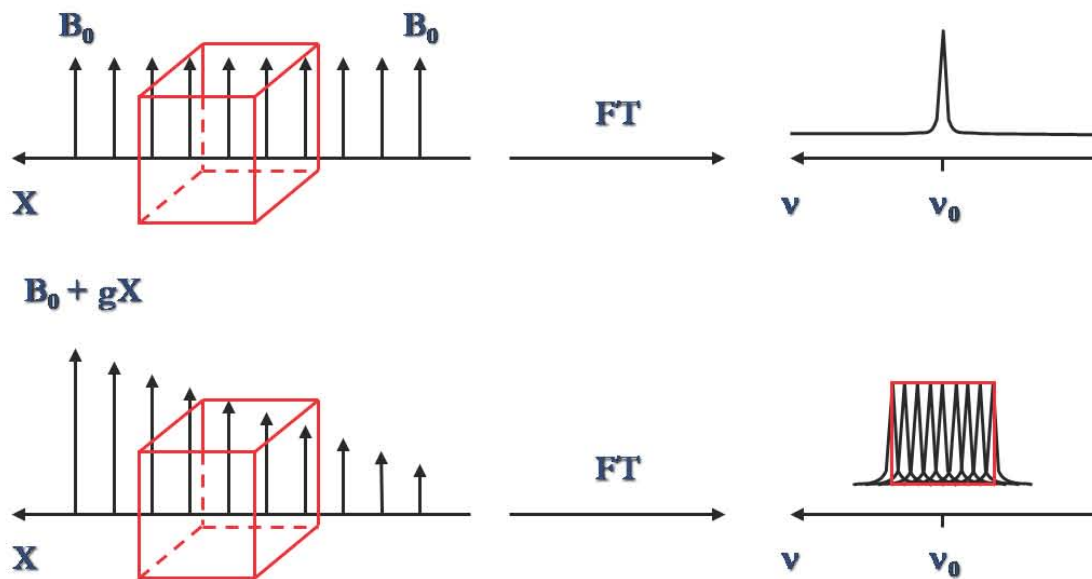


Figure 2.22 : En haut, expérience de RMN classique sur un échantillon dans un champ magnétique homogène : la fréquence de résonance de l'espèce observée est parfaitement déterminée (ν_0). En bas, un gradient de champ magnétique est imposé dans une direction de l'espace : la fréquence de résonance varie en fonction de la position des spins dans l'échantillon.

Classiquement, en plus de ce gradient permettant la « lecture de l'image », deux autres types de gradients sont employés dans une expérience d'IRM : le gradient de phase et le gradient de sélection de tranche qui permet comme son nom l'indique de sélectionner une partie de l'objet (Figure 2.23).

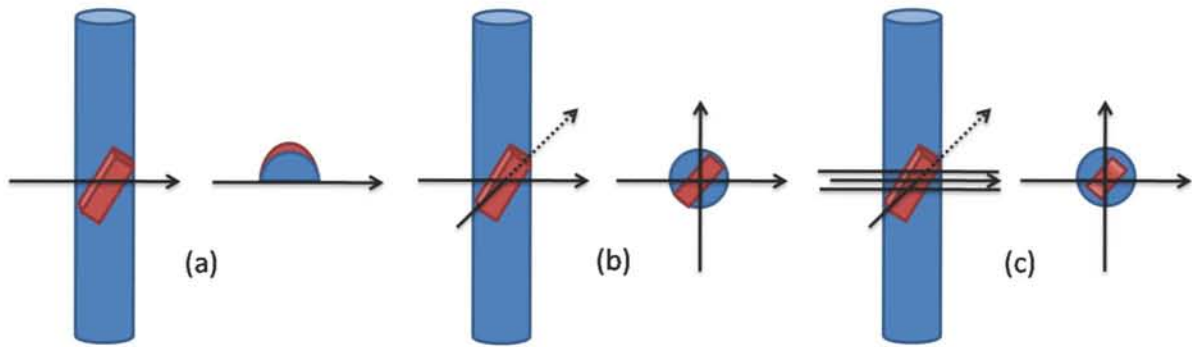


Figure 2.23 : (a) Exemple d'imagerie à une dimension, le profil correspond à la projection de la densité de spin ; (b) pour une expérience à deux dimensions, la densité de spin est projetée sur un plan ; (c) la troisième dimension n'est généralement pas examinée, seule une tranche dans la direction verticale est sélectionnée.

L'IRM moderne est fondée sur un codage cartésien de l'objet³⁴ qui peut être vu comme une extension de la RMN à deux dimensions (Figure 2.24). Deux gradients d'amplitude identique g_Y et g_X , respectivement durant les temps t_1 et t_2 , permettent le codage spatial (on parle d'acquisition de l'espace k ou du plan de Fourier). Une double transformation de Fourier (par rapport à t_1 et t_2) permet d'obtenir l'image en densité de spin dans le plan (X, Y). Les séquences actuelles utilisent une variante de cette technique consistant à maintenir t_1 constant et à incrémenter l'amplitude du gradient. Cette technique appelée *spin warp*³⁵ permet d'examiner sans ambiguïté les valeurs positives et négatives de la variable spatiale Y, le gradient g_Y pouvant prendre des valeurs positives ou négatives. De plus, comme la durée d'application du gradient g_Y est la même d'une expérience à l'autre, l'effet de la relaxation transversale est constant et ne nuit pas à la résolution spatiale. Le gradient g_Y est communément appelé **gradient de phase** puisque l'aimantation transversale subit un déphasage proportionnel g_Y , correspondant à l'angle $\gamma g_Y \tau$.

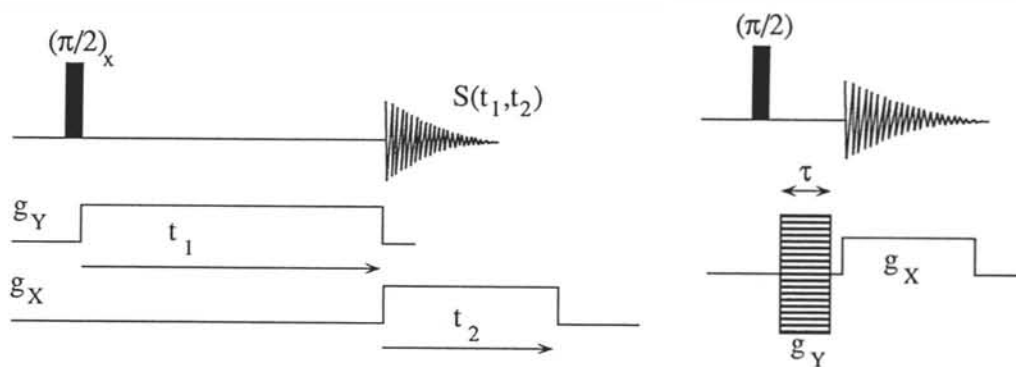


Figure 2.24 : A gauche, principe de l'imagerie par codage cartésien, deux gradients d'amplitude identique permettent l'acquisition de l'image. A droite, principe de la méthode spin warp. Le temps d'application du gradient t_1 reste constant mais l'amplitude du gradient est incrémentée entre les deux valeurs $-g_{max}$ et $+g_{max}$.

Enfin, pour examiner la troisième dimension de l'espace, il est possible d'introduire un second gradient de phase et d'appliquer aux données une triple transformation de Fourier. Le temps prohibitif nécessaire à l'acquisition des données empêche son utilisation dans la plupart des cas. Pour remédier à ce problème, l'examen est limité à une zone d'observation réduite au moyen de deux impulsions de gradient selon cette direction (**gradient de sélection de tranche** avec refocalisation de l'aimantation sélectionnée grâce à la deuxième impulsion de polarité opposée) et simultanément d'une impulsion radiofréquence sélective en fréquence.

Il existe deux grandes catégories de séquences d'IRM qui mettent en œuvre les principes évoqués ci-dessus : les séquences d'écho de spin et les séquences d'écho de gradient.

2.4.1.1. Séquence d'écho de spin

La séquence d'écho de spin (ou *Radiofrequency Spin Echo*) est fondée sur le principe décrit au paragraphe 2.2.2., elle utilise deux impulsions radiofréquences, la première d'excitation et la seconde de refocalisation³⁶ (Figure 2.25). L'utilisation d'un écho de spin se justifie par les raisons suivantes : i) une impulsion RF serait inopérante lorsque le gradient (de lecture, g_x) est appliqué du fait de l'étalement des fréquences ; ii) Il faut par conséquent déclencher le gradient après cette impulsion et ne pas retarder l'acquisition du signal, ce qui serait inévitable en raison du temps de montée du gradient. Une séquence d'écho de spin permet de satisfaire à ces deux conditions.

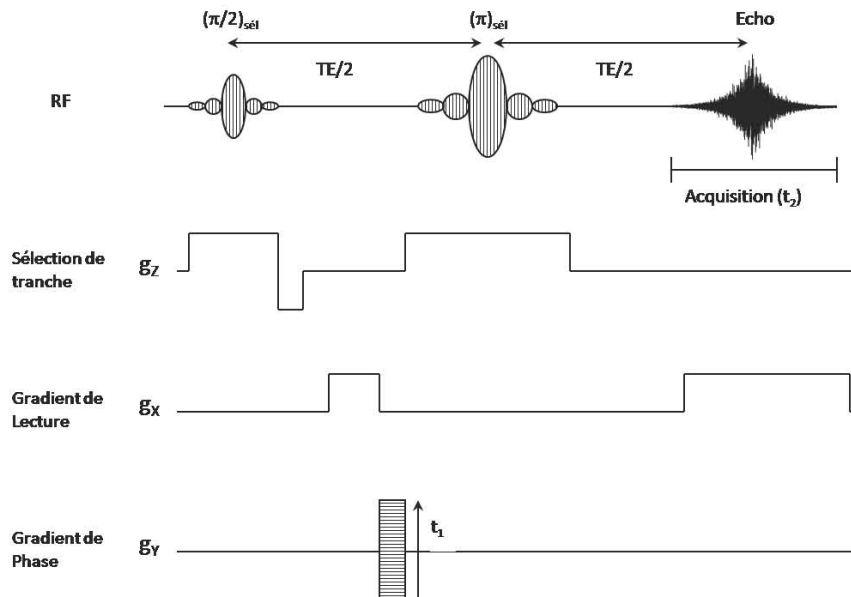


Figure 2.25 : Séquence d'écho de spin (RF SE).

Cette séquence est particulièrement adaptée à l'acquisition d'images, que l'on souhaite contraster selon les temps de relaxation T_1 ou T_2 , en sélectionnant correctement les temps

d'écho TE (contraste en T_2) et de répétition (contraste en T_2 , voir Tableau 2.2). Elle s'avère également peu sensible aux différences de susceptibilité magnétique de l'échantillon et à l'inhomogénéité du champ magnétique B_0 , notamment grâce à la refocalisation des différences de fréquences de résonance (cf. la méthode permettant de mesurer T_2 décrite au paragraphe 2.2.2). Alors que le signal d'une expérience d'IRM par écho de gradient est pondéré par $\exp\left(\frac{-2\tau}{T_2^*}\right)$ (cf. paragraphe suivant), pour une expérience par écho de spin ce facteur est égal à $\exp\left(\frac{-2\tau}{T_2}\right)$ ce qui permet d'utiliser des temps d'écho (TE) plus longs (T_2 étant toujours supérieur à T_2^* ce dernier temps de relaxation prend en compte les inhomogénéités du champ statique).

Tableau 2.2 : Combinaisons des valeurs de temps de répétitions (TR) et de temps d'écho (TE) utilisées pour la pondération des images obtenues par écho de spins³³.

	TE court ($\leq 20\text{ms}$)	TE long ($\geq 80\text{ms}$)
TR court ($< 700\text{ms}$)	Pondération en T_1	Généralement non utilisé
TR long ($> 2000\text{ms}$)	Pondération en densité de protons	Pondération en T_2

La totalité de l'image est complétée ligne par ligne (on entend par ligne, l'expérience effectuée pour une valeur donnée du gradient de phase) et le temps d'acquisition total peut être déterminé par l'équation :

$$T_{\text{scan}} = \text{TR} \cdot N_{\text{phase}} \cdot \text{NEX} \quad 2.28$$

Dans cette équation TR correspond au temps de répétition, N_{phase} au nombre de valeurs du gradient de phase et NEX au nombre d'accumulations. Cette méthode requiert un temps de mesure relativement long puisqu'il est normalement nécessaire d'attendre le retour à l'équilibre de l'aimantation entre deux expériences consécutives (soit environ 5 fois le temps de relaxation longitudinale T_1). Un calcul simple à partir de l'équation précédente (Équation 2.28) montre que le temps d'acquisition d'une image ayant une matrice de 256 phases, un temps de répétition de 3 secondes et une seule accumulation atteint 13 minutes.

2.4.1.2. Séquence d'écho de gradient

La séquence d'écho de gradient permet de limiter le nombre d'impulsions de champ radiofréquence pour n'en garder qu'une seule, les autres étant remplacées par deux impulsions de gradients de polarité opposée. La séquence permet de réduire considérablement la durée de l'expérience car il n'est plus nécessaire d'attendre le retour à l'équilibre de l'aimantation

nucléaire entre chaque expérience. La séquence FLASH³⁷ (*Fast Low Angle Shot*) fait appel à un écho de gradient associé à une impulsion radiofréquence d'angle de basculement faible (donc écartant peu l'aimantation nucléaire de sa valeur d'équilibre) et permettant ainsi une répétition plus rapide des expériences. Il en résulte la possibilité d'acquérir une image en quelques secondes.

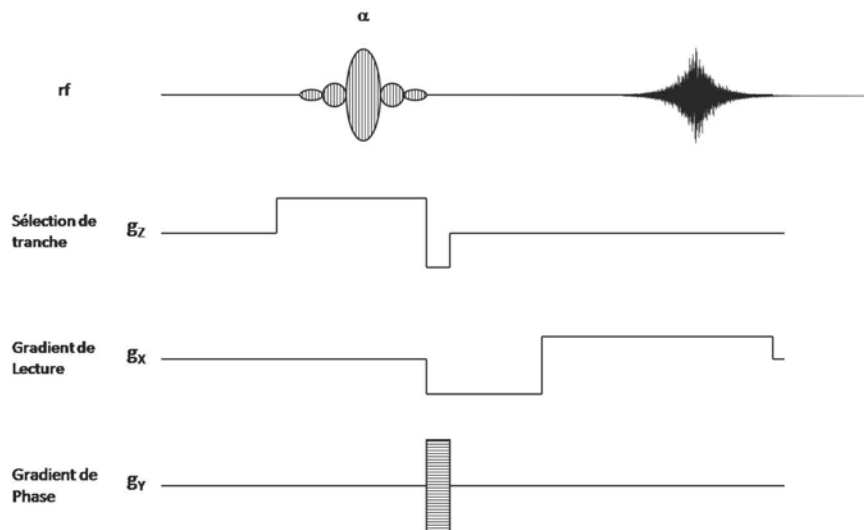


Figure 2.26 : Séquence FLASH (Fast Low Angle Shot) utilisant un écho de gradient ainsi qu'une impulsion sélective de petit angle α (sélection de tranche).

2.4.2. Utilisation de gradients de champ radiofréquence

Dans une expérience d'imagerie RMN conventionnelle, nous introduisons une relation entre la position d'un noyau dans l'échantillon et sa fréquence de résonance. Cette relation est obtenue par l'application d'une impulsion de gradient de champ statique. Elle a pour effet de faire varier la fréquence de résonance des spins présents dans l'échantillon en fonction de leur localisation spatiale, celle-ci étant repérée par rapport à la direction du gradient appliqué. Cette technique, bien que très utilisée, présente tout de même des inconvénients : le coût du système permettant de générer les gradients statiques, des problèmes liés aux différences de susceptibilité magnétique dans des matériaux hétérogènes, l'apparition de courants parasites (courants de Foucault)... Ces différents problèmes ont conduit à l'apparition d'une technique d'imagerie alternative suggérée par Hoult en 1979³⁸, et qui est largement développée par le laboratoire de Méthodologie RMN³⁹.

2.4.2.1. Principe de l'imagerie par gradient de champ radiofréquence

Cette technique est fondée sur l'utilisation d'un gradient radiofréquence (RF ou B_1). L'application de ce gradient entraîne la nutation de l'aimantation et ainsi son marquage spatial.

Le signal obtenu est un pseudo-interférogramme dont la transformation de Fourier correspond à la projection de la densité de spins dans la direction imagée.

Pour obtenir une image bidimensionnelle, il est nécessaire de faire tourner l'échantillon pas à pas (d'un angle α) ; ainsi un profil en densité de spins est acquis pour chaque orientation de l'échantillon.

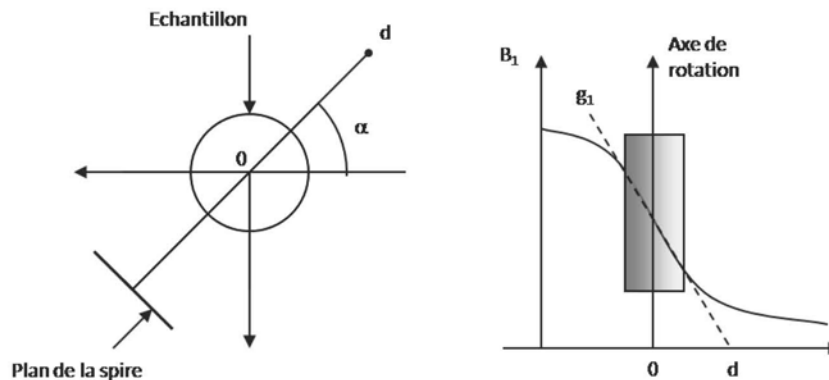


Figure 2.27 : Principe de l'imagerie bidimensionnelle par gradient de champ radiofréquence. Le gradient est créé par une bobine additionnelle (spire) orthogonale à la bobine classique d'une sonde RMN.

Le nombre de pas de rotation est choisi en fonction de la résolution spatiale désirée, du temps d'expérimentation à ne pas dépasser, avec la contrainte de réaliser une rotation complète de l'échantillon. Typiquement, une centaine d'expériences sont réalisées avec un pas angulaire de 3.6° . L'expression analytique du signal résultant du processus d'imagerie est de la forme :

$$2.29$$

Dans cette expression ρ correspond à la densité de spins au point de l'espace (X, Y) ;

avec γ le rapport gyromagnétique du noyau observé, g_1 la valeur du gradient radiofréquence délivré et t la durée totale de l'application du gradient, d est la distance qui sépare le centre de rotation de l'échantillon au point virtuel où le champ radiofréquence serait nul (Figure 2.27). Les principales vertus de l'imagerie par gradient B_1 sont :

- ✓ Des temps de montée et de descente des gradients parfaitement négligeables.
- ✓ L'absence de courant de Foucault.
- ✓ Et surtout une totale immunité aux variations de susceptibilité magnétique au sein de l'échantillon.

La Figure 2.28 illustre bien ces points positifs dans le cas de l'image d'une membrane de Nafion[®] partiellement imbibée d'eau. Les inhomogénéités de l'échantillon font qu'aucun détail n'est visible par IRM classique.

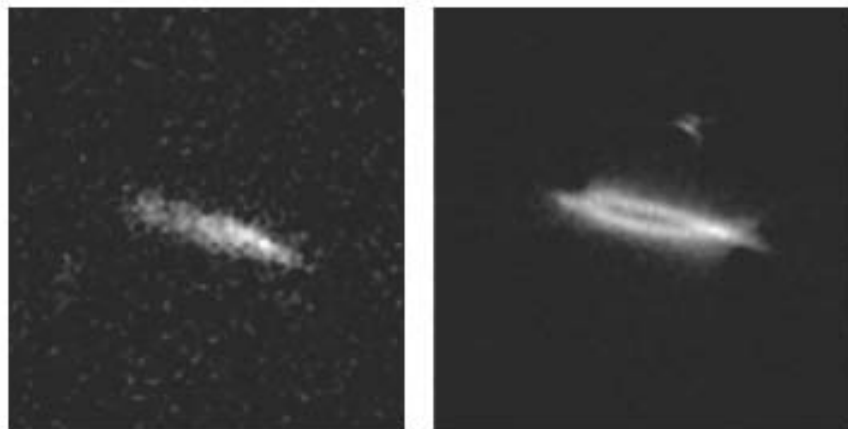


Figure 2.28 : A gauche ; image conventionnelle (IRM) d'un échantillon de Nafion[®] partiellement imbibé d'eau. A droite : image obtenue par gradients B_1 permettant la visualisation de détails.

En revanche, créer des gradients B_1 dans plusieurs directions est difficilement envisageable et la rotation de l'échantillon qui permet d'y remédier n'est pas toujours possible. Finalement, certains matériaux, comme ceux intervenant dans les piles à combustible (Chapitre 4), ont la propriété d'écranter le champ RF et condamnent ainsi le recours à l'imagerie par gradients B_1 .

2.4.2.2. Le traitement d'une expérience d'imagerie par gradient de champ radiofréquence

Cette technique d'imagerie n'étant pas standard, elle nécessite la conception d'un dispositif expérimental (Figure 2.29) ainsi que le développement d'un logiciel de traitement des données. Le logiciel précédemment utilisé au laboratoire étant spécifique d'une station de travail (il utilise des bibliothèques dont IBM est propriétaire) et ce matériel étant ancien, il a été nécessaire de développer⁴⁰ une nouvelle version dans un langage récent, compatible avec les machines et systèmes d'exploitation actuels (le langage JAVAⁱ a été retenu).

ⁱ Site internet : <http://java.sun.com/>



Figure 2.29 : Dispositif permettant la rotation de l'échantillon dans la sonde du spectromètre RMN. Un moteur pas à pas permet une rotation de l'échantillon d'au moins 0.18° par pas. En plus de la rotation, ce dispositif permet une variation de la position verticale de l'échantillon.

Le traitement des expériences d'imagerie par gradient de champ radiofréquence (principe en Figure 2.30) utilise un algorithme de projection-reconstruction⁴¹ (FBP : *Filtered Back Projection*) qui est une adaptation de celui classiquement utilisé en imagerie médicale.

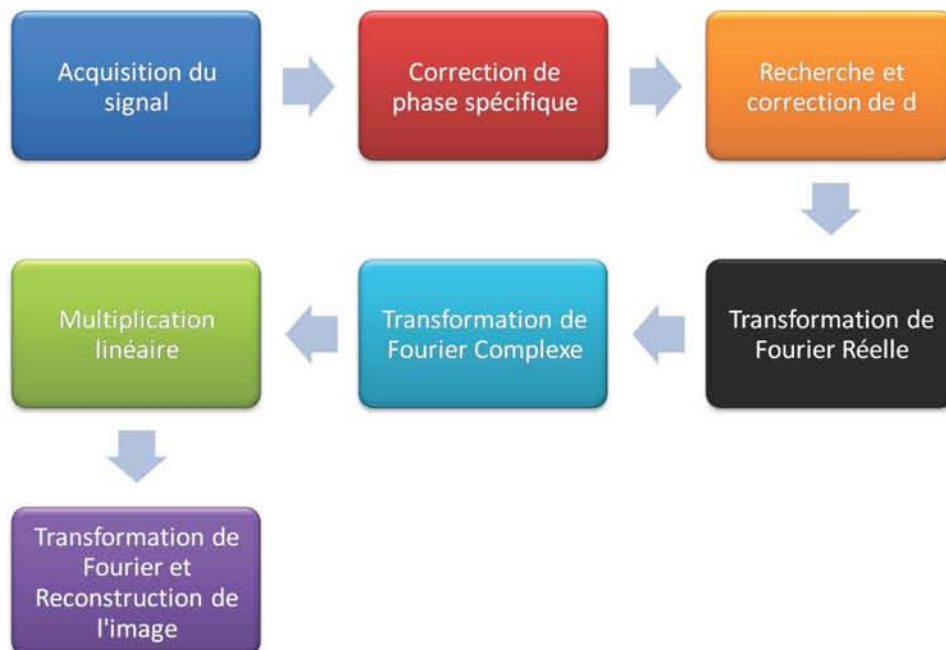


Figure 2.30 : Schéma du principe de traitement d'une expérience d'imagerie par gradient de champ radiofréquence.

Le mode d'acquisition en quadrature impose d'effectuer une correction de phase spécifique dans le domaine des temps de manière à se ramener aux données qui seraient

observées avec un seul canal de détection. Nous appliquons ensuite une transformation de Fourier réelle (Figure 2.31) suivie d'une seconde qui elle est complexe. Cette opération est permise puisqu'il n'existe pas d'ambiguïté sur le signe des fréquences. Après cette deuxième transformation de Fourier l'expression du signal est de la forme :

2.30

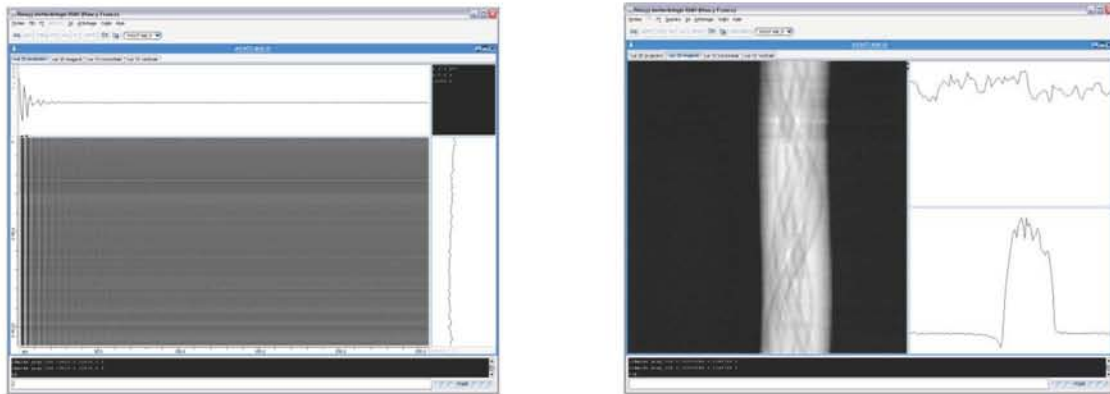


Figure 2.31 : Traitement d'une expérience d'imagerie B_1 d'un tube rempli d'eau contenant des capillaires laissés ouverts (de manière à ce que de l'eau pénètre dans les capillaires) : signaux bruts obtenus après acquisition (à gauche) ; profils de l'échantillon dans l'axe d'application du gradient juste après la première transformation de Fourier.

L'étape suivante est la détermination de la valeur de d . Pour cela, nous nous fondons sur le fait que deux profils séparés d'un angle de 180° doivent être l'image l'un de l'autre. Nous calculons d en minimisant la fonction $G(\alpha, d)$ définie par la différence des profils obtenus pour des profils qui diffèrent de 180° :

2.31

Nous pouvons remarquer que l'opération de conjugaison complexe revient à inverser le signe des fréquences pour l'un des profils. Bien souvent, cette correction automatique doit être affinée par l'opérateur par essai-erreur. Notre nouveau logiciel comporte une procédure visuelle permettant d'aboutir très rapidement à la valeur correcte de d . Après la détermination de d , chaque profil est corrigé par la multiplication de la quantité (Figure 2.32). La reconstruction de l'image nécessite une densité de spins de la forme :

2.32

La première étape de cette reconstruction de l'image est donc la multiplication du signal par le facteur $\exp(-2i\pi kd)$. Cette opération accentue le phénomène de troncature. Pour minimiser ce problème, nous appliquons alors une fonction d'apodisation de forme sinus cardinal. La transformation de Fourier de chacun de ces interférogrammes par rapport à k est effectuée avant l'utilisation de la méthode *Filter Back Projection* qui restituera la densité de spin en fonction de la localisation spatiale (Figure 2.32).

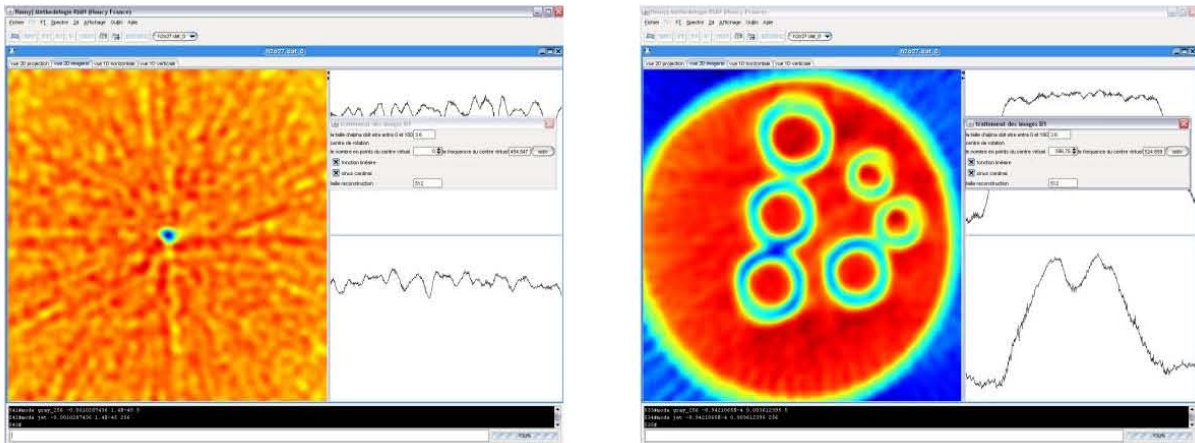


Figure 2.32 : Traitement d'une expérience d'imagerie par gradient B_1 d'un tube rempli d'eau contenant des capillaires laissés ouverts (de manière à ce que de l'eau pénètre dans les capillaires) : image reconstruite sans (à gauche) et avec (à droite) correction de la position du centre de rotation virtuel.

2.5. Conclusions

Un ensemble de techniques de résonance magnétique nucléaire et d'imagerie par résonance magnétique a été utilisé. Il est ainsi possible d'effectuer une étude approfondie du transport de l'eau dans un ensemble de milieux dont notamment ceux qui font l'objet de cette thèse, l'électrolyte ainsi que la pile à combustible à membrane échangeuse d'ions. La combinaison de la RMN et de l'IRM permettra une observation multi-échelle du transport de l'eau dans le milieu. En effet, l'IRM permet d'observer les déplacements d'eau dans une échelle de l'ordre de quelques centaines de micromètres jusqu'à quelques centimètres. La RMN, quant à elle, est sensible aux variations de l'ordre de la dizaine de micromètres.

Une nouvelle méthode d'acquisition et de traitement des expériences de mesure de coefficient de diffusion a été développée. La mesure avec précision d'un seul coefficient de diffusion ne nécessite plus que deux expériences. Une procédure dérivée, mettant en œuvre une série de quatre ou cinq expériences peut être étendue à l'observation d'une plage importante de coefficient de diffusion et permet la reconstruction d'une carte DOSY.

Finally, a comparison between the imaging methods by gradients B_0 and B_1 has been presented. The disadvantages and advantages of the two methods have been described in the perspective of the applications envisaged in this thesis (Nafion[®] membrane only and in a fuel cell in operation).

2.6. Références bibliographiques du chapitre 2

- ¹ Canet D., Mutzenhardt P., "Relaxation in Nuclear Magnetic Resonance, General", Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2000, 12265-12291
- ² Canet D., "Introduction: General Theory of Nuclear Relaxation", Advances in Inorganic Chemistry, 2005, 57, 3-40
- ³ Trausch G., "Développement et mise en œuvre d'une nouvelle méthode fondée sur le phénomène de nutation pour la décomposition d'un signal composite de Résonance Magnétique Nucléaire. Application au signal ^1H de l'eau dans des argiles synthétiques", Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy I, 2006
- ⁴ Price W.S., "Pulsed-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance as a Tool for Studying Translational Diffusion: Part I. Basic Theory", Concepts in Magnetic Resonance, 1997, 9, 297-336
- ⁵ Price W.S., "Pulsed-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance as a Tool for Studying Translational Diffusion: Part II. Experimental Aspects", Concepts in Magnetic Resonance 1998, 10 (4), 197-237
- ⁶ Canet D., "Radiofrequency field gradient experiments", Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 1997, 30, 101-135
- ⁷ Stejskal E.O., Tanner J.E., "Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient", Journal of Chemical Physics, 1965, 42 (1) 288-292
- ⁸ Cuc D., Canet D., Morel J-P., Morel-Desrosiers N., Mutzenhardt P., " ^{133}Cs Diffusion NMR Spectroscopy: A Tool for Probing Metal Cation- π Interactions in Water", ChemPhysChem, 2007, 8 (5), 643-645
- ⁹ Tanner J.E., "Use of the stimulated echo in NMR diffusion studies", Journal of Chemical Physics, 1970, 52(5), 2523-2526
- ¹⁰ Wider G., Doetsch V., Wuethrich K., "Self-compensating pulsed magnetic-field gradients for short recovery times", Journal of Magnetic Resonance Series A, 1994, 108 (2), 255-8

- ¹¹ Cotts R.M., Hoch M.J.R., Sun T., Markert, J.T., –Pulsed field gradient stimulated echo methods for improved NMR diffusion measurements in heterogeneous systems”, *Journal of Magnetic Resonance*, 1989, 83(2), 252-266
- ¹² Price W.S., Stilbs P., Soderman O., –Determination of pore space shape and size in porous systems using NMR diffusometry. Beyond the short gradient pulse approximation”, *Journal of Magnetic Resonance*, 2003, 160 (2), 139-143
- ¹³ Kuntz J.-F., Trausch G., Palmas P., Mutzenhardt P., Canet, D., –Diffusive diffraction phenomenon in a porous polymer material observed by NMR using radio-frequency field gradients”, *Journal of Chemical Physics*, 2007, 126 (13), 134904/1-134904/6
- ¹⁴ Hahn E. L., –Nuclear induction due to free Larmor precession”, *Physical Review*, 1950, 77, 297-298
- ¹⁵ Raulet R., Escanye J.-M., Humbert F., Canet D., –Quasi-immunity of B₁ gradient NMR microscopy to magnetic susceptibility distortions”, *Journal of Magnetic Resonance Series A*, 1996, 119 (1), 111-114
- ¹⁶ Bedet J., Canet D., Leclerc S., Mutzenhardt P., Stemmelen D., Trausch G., –Optimal conditions for two-point estimation of self-diffusion coefficients through rf gradient NMR experiments”, *Chemical Physics Letters*, 2005, 408 (4-6), 237-240
- ¹⁷ Stamps J.P., Ottink B., Visser J.M., van Duynhoven J.P.M., Hulst R., –Difftrain: A Novel Approach to a True Spectroscopic Single-Scan Diffusion Measurement”, *Journal of Magnetic Resonance*, 2001, 151 (1), 28-31
- ¹⁸ Buckley C., Hollingsworth K.G., Soderman A.J., Holland D.J., Johns M. L., Gladden L.F. –Applications of fast diffusion measurement using Difftrain”, *Journal of Magnetic Resonance* 2003, 161 (1), 112-117
- ¹⁹ Thrippleton M.J., Loening N.M., Keeler J., –A fast method for the measurement of diffusion coefficients: One-dimensional DOSY”, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2003, 41 (6), 441-447
- ²⁰ Loureiro de Sousa P., Abergel D., Lallemand J.-Y., –Experimental time saving in NMR measurement of time dependent diffusion coefficients”, *Chemical Physics Letters* 2001, 342 (1,2), 45-50

- ²¹ Pelta M.D., Morris G. A., Stchedroff M.J., Hammond S. J., –A one-shot sequence for high-resolution diffusion-ordered spectroscopy”, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2002, 40 (Spec. Issue), S147-S152
- ²² Franconi F., Sonier C.B., Seguin F., Le Pape A., Akoka S., –Acquisition of spin echo and stimulated echo by a single sequence: Application to MRI of diffusion”, *Magnetic Resonance Imaging*, 1994, 12 (4), 605-611
- ²³ Song Y.-Q., Hürlimann M.D., Flaum C., –A method for rapid characterization of diffusion”, *Journal of Magnetic Resonance*, 2003, 161, 222–233
- ²⁴ Canet D., Mutzenhardt P., Robert J.-B., –The super fast inversion recovery (SUFIR) experiment”, *Analytical Spectroscopy Library*, 1997, 8 (Methods for Structure Elucidation by High-Resolution NMR), 317, 319-323
- ²⁵ Morris K.F., Johnson C.S. Jr., –Diffusion-ordered two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy”, *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114 (8), 3139-3141
- ²⁶ Morris K.F., Stilbs P., Johnson C.S. Jr., –Analysis of mixtures based on molecular size and hydrophobicity by means of diffusion-ordered 2D NMR”, *Analytical Chemistry*, 1994, 66 (2), 211-215
- ²⁷ Hinton D.P., Johnson C.S. Jr., –Diffusion ordered 2D NMR spectroscopy of phospholipid vesicles: determination of vesicle size distributions”, *Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97 (35), 9064-9072
- ²⁸ Mouro C., Mutzenhardt P., Diter B., Canet D., –HR-DOSY experiments with radiofrequency field gradients (RFG) and their processing according to the HD method”, *Magnetic Resonance In Chemistry*, 2002, 40, S133–S138
- ²⁹ Wu D., Chen A., Johnson C.S. Jr., –An improved diffusion-ordered spectroscopy experiment incorporating bipolar-gradient pulses”, *Journal of Magnetic Resonance Series A*, 1995, 115 (2), 260-264
- ³⁰ Philipon P., "L'exploration par l'image", *Le Journal de l'Institut Curie*, 2003, 56, 9-11
- ³¹ Nguyen N.L., Van Buren V., Von Garnier A., Hardy E.H., Reimert R., –Application of Magnetic Resonance Imaging (MRI) for investigation of fluid dynamics in trickle bed

reactors and of droplet separation kinetics in packed beds”, *Chemical Engineering Science*, 2005, 60, 6289-6297

³² Stapf S., Han S.-I., *–NMR Imaging in chemical Engineering*”, Weinheim, Wiley-VCH, 2006, ISBN : 3-527-31234-X

³³ Bernstein M.A., King K.F., Zhou X.J., *–Handbook of MRI Pulse Sequences*”, San Diego, Elsevier, 2004, ISBN : 0-12-092861-2

³⁴ Kumar A., Welti D., Ernst R.R., *–NMR Fourier zeugmatography*”, *Journal of Magnetic Resonance*, 1975, 18 (1), 69-83

³⁵ Edelstein W.A., Hutchison J.M., Johnson G, Redpath T, *–Spin warp NMR imaging and applications to human whole-body imaging*”, *Physics in medicine and biology*, 1980, 25(4), 751-756

³⁶ Canet D., Boubel J.-C., Canet Soulas E., *–Le RMN concepts, méthodes et applications*” 2^e édition, Paris, Dunod, 2002, ISBN : 20-10-005256-X

³⁷ Haase A., Frahm J., Matthaei D., Haenicke W., Merboldt K.D., *–FLASH imaging. Rapid NMR imaging using low flip-angle pulses*”, *Journal of Magnetic Resonance*, 1986, 67 (2), 258-66

³⁸ Hoult D.I., *–Rotating frame zeugmatography*”, *Journal of Magnetic Resonance*, 1969, 33 (1), 183-197

³⁹ Boudot D., Canet D., Brondeau J., *–Spatial labeling by a radiofrequency field gradient. DANTE-Z profile, probed by one-dimensional nutation imaging*”, *Journal of Magnetic Resonance*, 1990, 87 (2), 385-394

⁴⁰ Bedet J., *–Élaboration d'un logiciel de traitement de données d'expériences de RMN*”, D.E.A., 2004

⁴¹ Callaghan P.T., *–Principles of nuclear magnetic resonance microscopy*”, Oxford science publications, Oxford, 1993

Chapitre 3 : Étude ex-situ (hors pile) de l'électrolyte : la membrane Nafion[®]

Sommaire

3.1	Présentation de la membrane Nafion[®]	69
3.2	Dépendance des paramètres RMN vis-à-vis de la teneur en eau des membranes ionomères....	72
3.2.1	<i>Traitement de la membrane</i>	72
3.2.2	<i>Conditionnement des échantillons utilisés lors de la mesure de RMN</i>	73
3.2.3	<i>Effet de la variation de la teneur en eau sur les phénomènes de transport</i>	77
3.2.3.1	Déplacement chimique et utilisation d'une référence externe	78
3.2.3.2	Évolution des temps de relaxation de l'eau en fonction de la teneur en eau	79
3.3	Diffusion translationnelle de l'eau dans les membranes ionomères	82
3.3.1	<i>Incidence de la diffusion restreinte sur les mesures effectuées par RMN</i>	82
3.3.2	<i>Résultats obtenus pour l'eau dans une membrane Nafion[®]</i>	86
3.4	Expériences d'électro-osmose dans les membranes ionomères	91
3.4.1	<i>Principe de l'électro-osmose</i>	91
3.4.2	<i>Modèle de transport dans la membrane</i>	93
3.4.3	<i>Modèle phénoménologique</i>	95
3.4.4	<i>Mesures sur la membrane Nafion[®]</i>	97
3.4.4.1	Dispositif expérimental	97
3.4.4.2	Mesures électriques	97
3.4.4.3	Mesures par IRM.....	100
3.4.5	<i>Conclusion sur les expériences d'électro-osmose</i>	103
3.5	Conclusion	103
3.6	Références bibliographiques du chapitre 3	105

3. Étude ex-situ (hors pile) de l'électrolyte : la membrane Nafion®

Nous avons vu au premier chapitre que les performances d'une pile à combustible sont fortement subordonnées à l'électrolyte utilisé mais également aux conditions de fonctionnement (taux d'humidité, température...). D'autre part, la formation d'eau faisant partie intégrale du processus, il est indispensable de connaître avec précision les caractéristiques de transport de l'eau dans l'électrolyte, à savoir les coefficients de diffusion et d'électro-osmose (voir le paragraphe 1.2.2). De manière à appréhender ces phénomènes de transport en fonction des seules propriétés intrinsèques de la membrane, il est apparu souhaitable de l'étudier seule en dehors du corps de la pile. Dans notre cas, et comme cela a déjà été expliqué au chapitre 1, l'électrolyte est une membrane Nafion®. Il n'en reste pas moins que la méthodologie mise en œuvre ici pourrait sans doute s'appliquer à d'autres membranes.

En ce qui concerne la diffusion translationnelle, de nombreux résultats figurent dans la littérature. Cependant, il apparaît que l'on fait généralement abstraction des perturbations des mouvements translationnels dues à la structure de la membrane (diffusion restreinte). En outre, la plupart (sinon la totalité) des mesures de la littérature sont effectuées au moyen de gradients de champ statique sans que l'on se préoccupe vraiment des limitations de la méthode. Nous serons ainsi amenés à démontrer tout l'intérêt des mesures par gradients de champ radiofréquence dans le cas de matériaux hétérogènes comme les membranes.

Contrairement aux mesures de diffusion qui viennent d'être évoquées, la détermination du coefficient d'électro-osmose nécessite la mise en place d'électrodes sur la membrane elle-même, ces dernières étant reliées à un générateur électrique. Bien qu'un tel dispositif expérimental complique évidemment les mesures effectuées par RMN, nous en montrerons la faisabilité ainsi que quelques images préliminaires qui permettent de bien visualiser l'effet électro-osmotique. Ces premiers résultats d'IRM sont confirmés (ou complétés) par des mesures électriques plus classiques.

3.1. Présentation de la membrane Nafion®

Le Nafion® a été développée par Dupont de Nemours dans les années 1960. C'est le polymère le plus couramment rencontré dans les piles à combustible (paragraphe 1.2.2.1). Sous forme de membrane, il est également très utilisé depuis de nombreuses années dans les

procédés de séparation chimique. Malgré des recherches nombreuses dans ce domaine (Figure 3.1), cette membrane n'a pas encore livré tous ses secrets¹.

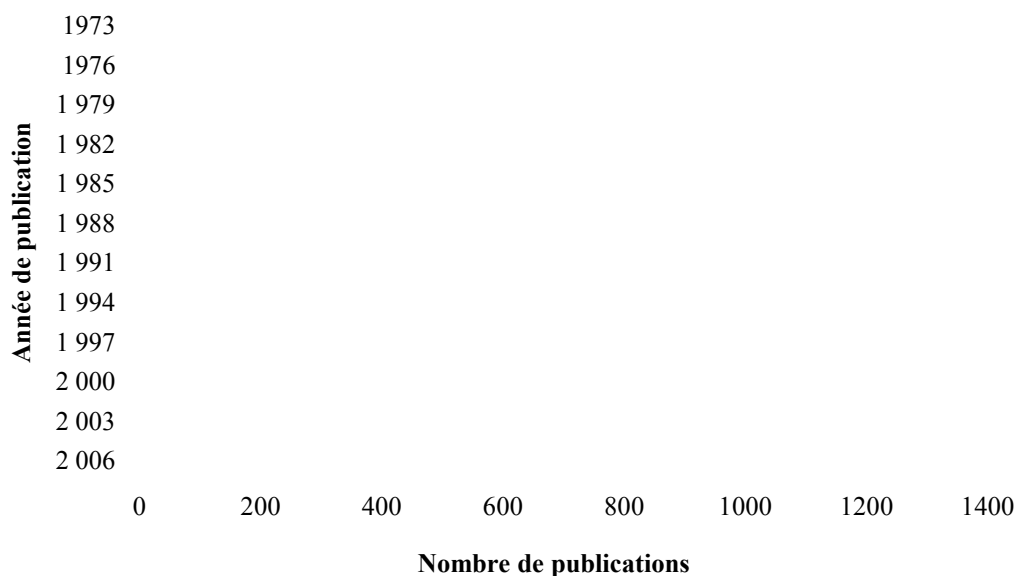


Figure 3.1 : Évolution année après année du nombre de publication, ayant le terme 'Nafion' dans le titre, en fonction de la date de publication¹.

La synthèse de la membrane Nafion® est réalisée par polymérisation radicalaire du tétrafluorométhylène et d'un sulfonate et sa formule chimique est représentée dans la Figure 3.2).

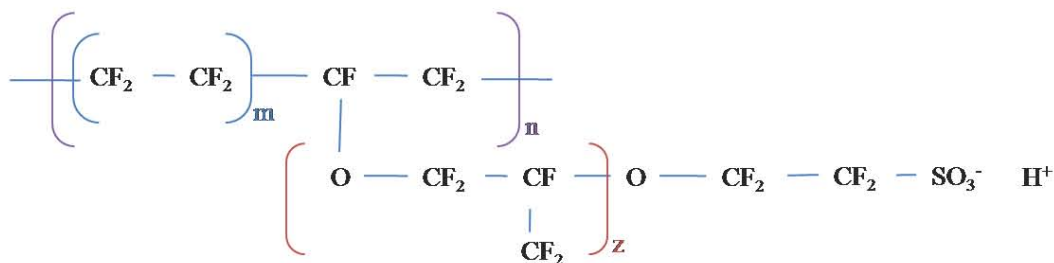


Figure 3.2 : Structure chimique du Nafion® sous sa forme acide. L'ion H⁺ est très fortement lié au site SO₃⁻ par une liaison ionique (ce qui donne le nom « ionomère » de la membrane).

La structure du Nafion® reste, encore de nos jours, relativement méconnue comme en témoignent les nombreux modèles qui ont pu être proposés¹. Le premier datant des années 1980, dû à Gierke et coll.², décrit la morphologie du Nafion® comme résultant d'une agrégation ionique quasiment sphérique (de type « micelle inverse »), les agrégats étant reliés par des canaux (Figure 3.3). Cependant, aucune mesure n'a jamais vraiment démontrée l'existence de tels canaux.

¹ Courbe non exhaustive obtenue avec SciFinder ScholarTM, <http://www.cas.org/products/sfacad/index.html>

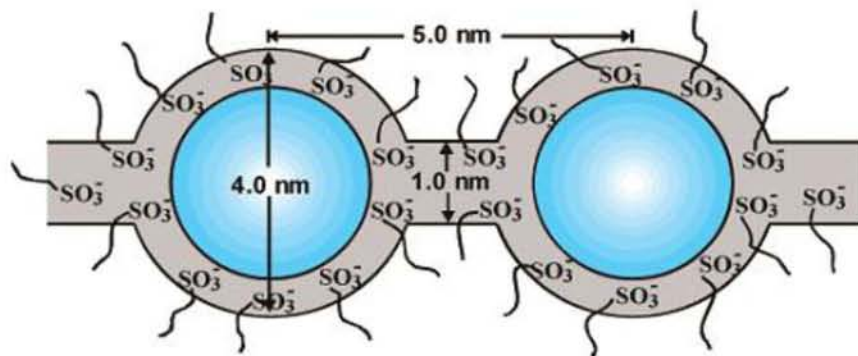


Figure 3.3 : Modèle d'agrégation ionique (de type « micelle inverse ») quasiment sphérique relié par des canaux. Illustration issue de Gierke et coll.³

Plus récemment, Rubatat et coll.⁴ proposent un modèle multi-échelle pour la structure du Nafion® (Figure 3.4) : à l'échelle de la dizaine d'Angström la morphologie peut être décrite par des rubans (plutôt que des cylindres) qui sont des agrégats polymériques allongés et entourés d'espèces ioniques. Dans certains domaines, ces agrégats présentent une organisation lamellaire, à l'échelle d'environ 500 à 1000 Angström, dont l'orientation est forcément moyennée à grande échelle car le Nafion® présente une structure isotrope^{5,6}.

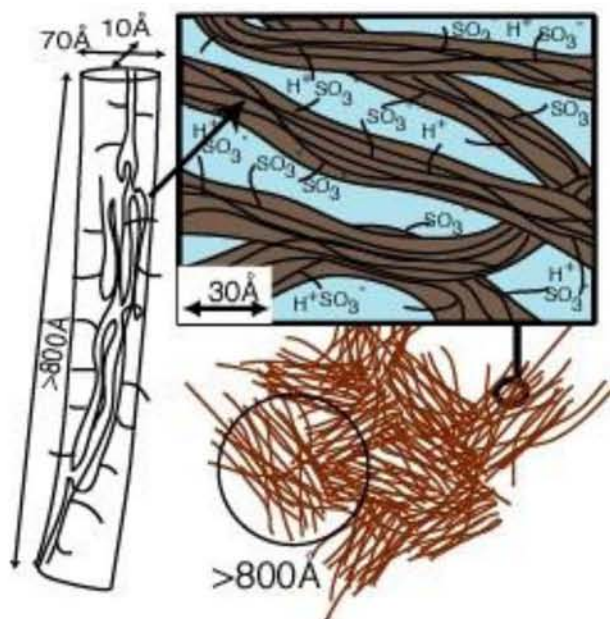


Figure 3.4 : Représentation multi échelle de la structuration du Nafion®. D'après la référence 6.

Le numéro attribué au Nafion® commercial (par exemple 117) permet d'être informé à propos de certaines caractéristiques de la membrane. Les deux premiers chiffres (multipliés par 100) indiquent la masse équivalente du Nafion® (*Equivalent weight EW*) c'est-à-dire la masse de polymère par site d'acide sulfonique et le dernier chiffre correspond à son épaisseur

en mils (0,001 *inch*, soit environ 25,4 micromètres). Le Nafion® 117 a une masse équivalente 1100 gramme/équivalent et mesure environ 178 microns (7 mils) d'épaisseur.

3.2. Dépendance des paramètres RMN vis-à-vis de la teneur en eau des membranes ionomères

Les membranes ionomères conçues pour les piles à combustible sont généralement utilisées sous leur forme acide. Notre but étant de caractériser la membrane Nafion® dans un état correspondant à ces conditions d'utilisation, il convient en premier lieu d'appliquer un traitement approprié au Nafion® d'origine commerciale. Le deuxième problème, et non des moindres, est celui de la stabilité de l'échantillon au cours des expériences de RMN (résonance des protons de l'eau). En particulier, la stabilité de la teneur en eau est un problème crucial. Nous décrivons dans ce paragraphe la procédure de traitement que nous avons mise en œuvre puis nos diverses tentatives de conditionnement de l'échantillon RMN.

3.2.1. Traitement de la membrane

Plutôt que de fabriquer nous même les membranes que nous étudions à partir de solutions de Nafion®, nous avons préféré étudier les membranes commercialement disponiblesⁱ. Bien que cela apparaisse comme la solution de facilité, nous sommes assurés d'obtenir ainsi une membrane de qualité directement utilisable comme électrolyte de pile. Cependant, nous sommes pénalisés par un manque d'informations concernant le traitement appliqué à la membrane lors de sa préparation. Afin de nous assurer que la membrane est bien sous forme acide, nous lui avons fait subir un traitement complémentaire qui est celui proposé par Mc Millan et coll.⁷, c'est-à-dire :

- ✓ Pour échanger tous les cations avec H⁺, l'échantillon est mis en présence d'une solution d'acide chlorhydrique 2 molaires à 80°C (pendant une durée de 2 heures).
- ✓ L'acide chlorhydrique est ensuite éliminé en plaçant l'échantillon dans de l'eau distillée à ébullition.
- ✓ De nombreuses espèces paramagnétiques peuvent être contenus dans la membrane, ils sont complexés par un traitement à l'acide éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA) à 0.01 molaire pendant 24 heures.

ⁱ Notre membrane provient de la société Quintech (<http://www.quintech.de>)

- ✓ Toute trace d'EDTA est éliminée par des rinçages successifs dans de l'eau distillée à ébullition.
- ✓ Le traitement à l'EDTA et le rinçage peuvent être répétés deux fois pour une plus grande efficacité. Il peut également être nécessaire de ré-acidifier la membrane après le traitement à l'EDTA.
- ✓ Il existe aussi dans la membrane des oligomères de faible poids ainsi que des fragments de précurseurs de la synthèse du Nafion®. Pour les enlever, la membrane est immergée dans un mélange de 50% d'éthanol et 50% d'eau dans un bain à ultra-sons pendant une durée de deux heures.
- ✓ Enfin, plusieurs rinçages successifs à l'eau distillée à ébullition sont nécessaires afin d'enlever ce qui subsiste des solutions utilisées lors du traitement.

Le poids de la membrane sèche est difficile à mesurer car aucune méthode ne permet d'enlever totalement l'eau de la membrane. Le séchage classique, qui consiste à mettre l'échantillon sous un vide de 10^{-3} Torr et de le chauffer à 105°C , n'est pas suffisant. Le meilleur résultat est obtenu en chauffant à 140°C sous un vide de 10^{-3} Torr pendant 24 heures (à 130°C il reste trop d'eau et pour éviter une détérioration de la membrane, il ne faut pas aller jusqu'à 180°C).

3.2.2. Conditionnement des échantillons utilisés lors de la mesure de RMN

On trouve dans la littérature un grand nombre de travaux sur le Nafion® faisant appel à la RMN. Malheureusement, les auteurs de ces travaux restent discrets sur le conditionnement de l'échantillon. De nombreuses études sont réalisées en plaçant dans un tube un morceau de membrane enroulée⁵. Cette méthode présente l'avantage de positionner une plus grande quantité de membrane dans la zone active de la sonde RMN et donc d'améliorer le rapport signal sur bruit ; cette méthode implique cependant une zone de contact membrane-membrane dans laquelle l'eau de surface peut s'accumuler faussant ainsi les mesures. On a également étudié le Nafion® sous forme de billes⁸, permettant ainsi d'augmenter le volume actif. Cependant, on s'éloigne des conditions de préparation des membranes utilisées dans les piles à combustibles.

Nous avons adopté une démarche différente en réalisant un premier dispositif expérimental pour un aimant vertical (Figure 3.5). Afin d'éviter toute interface de contact

avec la membrane, celle-ci est suspendue par un système en Téflon, lui-même maintenu dans le tube par un fil en Nylon. Les tubes que nous avons utilisés ont un diamètre intérieur de 4 ou de 3 millimètres en fonction du spectromètre, et un seul morceau de membrane d'environ 5 centimètres de hauteur et d'une largeur adaptée aux dimensions du tube est suspendu au dessus d'une solution saline permettant le contrôle de la pression de vapeur en eau dans le tube.

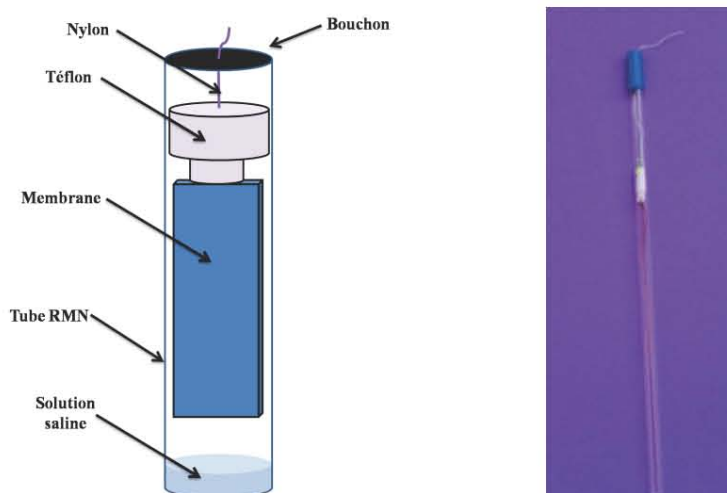


Figure 3.5 : Dispositif expérimental permettant les mesures sur la membrane dans un aimant vertical. Le tube utilisé a un diamètre externe de 5 ou 4 millimètres. Le dispositif permet de contrôler la quantité d'eau dans un tube hermétiquement clos, et donc dans la membrane, grâce à une solution saline adaptée (cette dernière étant bien évidemment placée en dehors de la zone de mesure). La membrane est suspendue au dessus de la solution saline à l'aide d'un support usiné dans du Téflon maintenu par un fil Nylon.

Ce dispositif expérimental s'est avéré d'une utilisation délicate, du fait d'une condensation sur les parois du tube, celle-ci étant favorisée par la présence de la solution saline. Dans le spectre RMN, le pic correspondant à cette condensation se superpose au pic de l'eau contenue dans la membrane et peut aller jusqu'à masquer ce dernier (Figure 3.6).

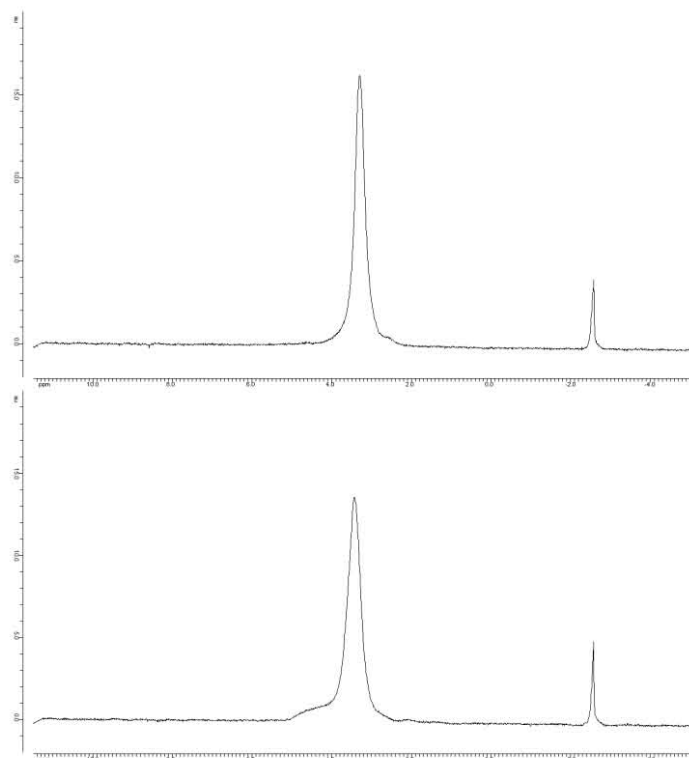


Figure 3.6 : Spectre RMN des protons de l'eau dans la membrane Nafion® (le pic situé à droite est celui de TMS qui est placé dans un capillaire externe). Spectre du haut : protons de l'eau dans la membrane. Spectre du bas : de l'eau provenant de la membrane s'est condensée sur la paroi du tube. On notera par rapport au spectre du haut : i) une diminution de la hauteur ; ii) un décalage en déplacement chimique ; iii) l'apparition d'un massif à son pied qui correspond à la contribution des protons de l'eau de condensation.

En espérant éviter la condensation, nous avons renoncé à la présence de la solution saline dans le tube. La membrane est placée dans un tube RMN spécialement conçu pour permettre son raccordement à une station à videⁱ, un bouchon spécifique permettant de le fermer simplement et hermétiquement. L'ensemble n'est pas raccordé à une station à vide mais à un récipient contenant la solution saline (Figure 3.7). On peut ainsi contrôler la teneur en eau dans la membrane en laissant s'établir l'équilibre entre les deux compartiments. L'échantillon obtenu dans ces conditions est extrêmement stable car totalement hermétique. Cependant et contre toute attente, la condensation sur les parois du tube est réapparue. Un autre inconvénient de ce montage (comme d'ailleurs du précédent) est qu'il est impossible de peser la membrane, donc de connaître avec précision son taux d'humidité (on peut cependant l'estimer *via* les courbes de sorption disponibles dans la littérature⁹).

ⁱ Tube RMN Wilmad®, référence Z514187

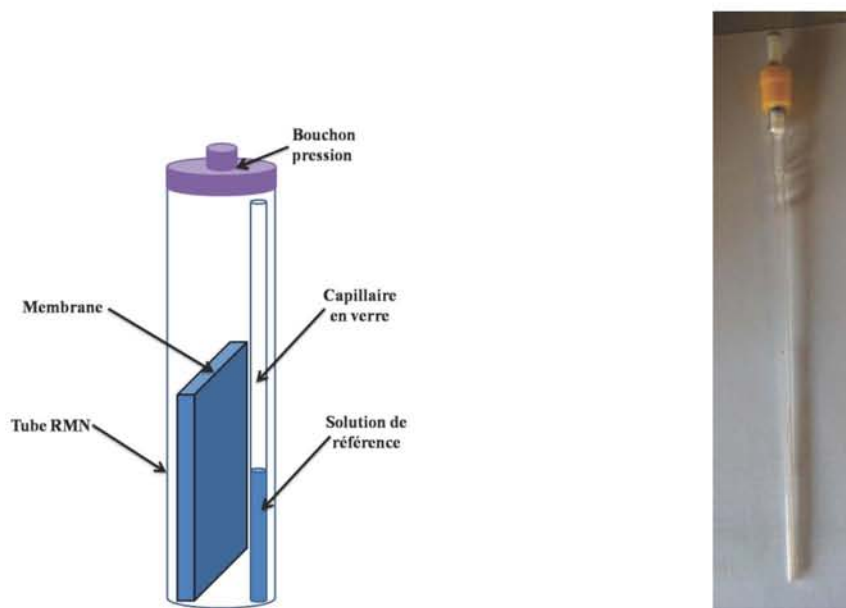


Figure 3.7 : Échantillon n'impliquant pas la présence de solution saline dans le tube. Le bouchon situé au dessus du tube normalement prévu pour une connection avec une station à vide, permet le raccordement à un récipient contenant la solution saline. Après l'établissement de l'équilibre entre les deux compartiments, le tube peut être fermé hermétiquement grâce à ce même bouchon.

Pour limiter la condensation sur les parois du tube, nous avons finalement décidé de laisser le tube ouvert. Une autre possibilité aurait été d'augmenter la température de mesure mais nous avons préféré conserver une température proche de l'ambiante afin d'éviter les gradients de température le long du tube (dans la sonde utilisée, le flux gazeux qui régule la température, arrive par le bas du tube). En laissant le tube ouvert avec une membrane initialement saturée en eau, cette dernière s'assèche progressivement jusqu'à atteindre un équilibre avec la pression de vapeur en eau de l'air ambiant. Nous avons observé l'évolution du spectre RMN de l'eau dans une membrane de Nafion® 117 conditionnée comme indiqué ci-dessus à une température de 25°C, à l'aide d'un spectromètre Bruker DRX 400 (Figure 3.8).

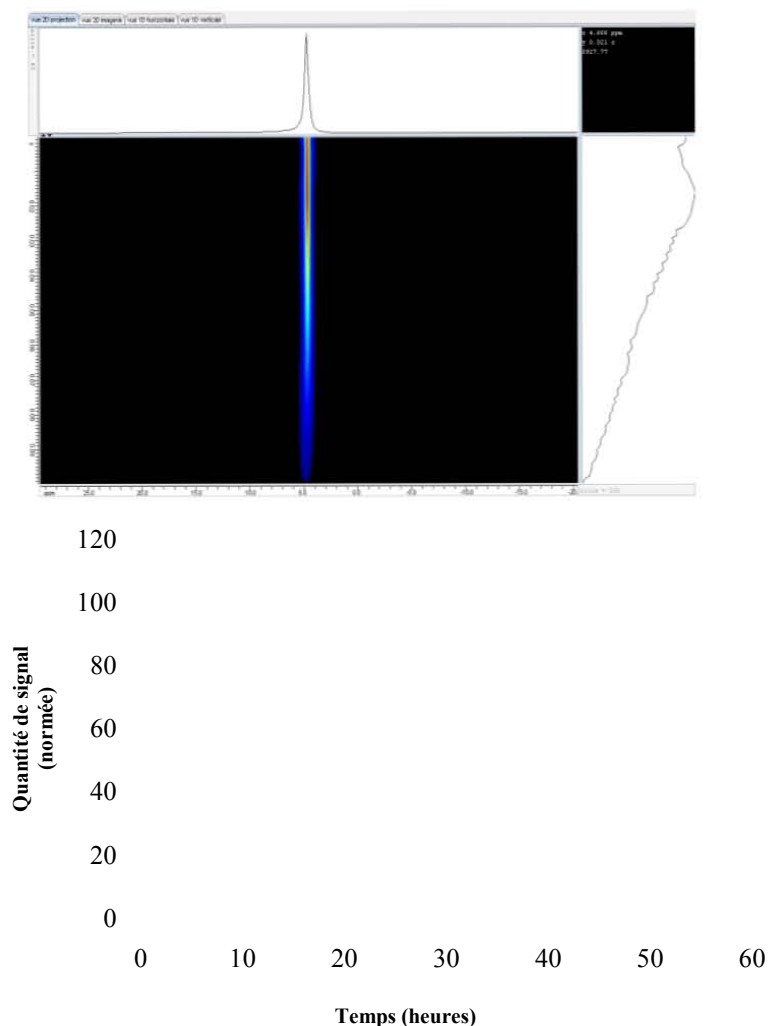


Figure 3.8 : Évolution de l'intensité du signal RMN en fonction du temps de désorption de l'eau dans une membrane de Nafion® 117 placée dans un tube RMN laissé ouvert. La membrane est initialement immergée dans de l'eau distillée. Un spectre RMN est acquis toutes les 15 minutes avec un spectromètre Bruker DRX 400. En haut : expérience pseudo 2D montrant l'évolution du spectre en fonction du temps de désorption. En bas : intensité du signal (normée par rapport à la première expérience).

Nous pouvons constater que dans ces conditions la cinétique de désorption est relativement lente. Il est alors envisageable d'effectuer des mesures avec une teneur en eau quasi constante, à condition que la durée de chaque expérience ne dépasse pas 30 minutes.

3.2.3. Effet de la variation de la teneur en eau sur les phénomènes de transport

Nous avons pu constater précédemment qu'il était possible de limiter l'apparition de la condensation en laissant le tube s'équilibrer avec l'air ambiant. Cependant, cette méthode ne permet pas de déterminer directement la teneur en eau de la membrane. Il a donc été

nécessaire de mettre en place des procédures permettant cette mesure dans le tube RMN. Nous verrons dans ce paragraphe que quatre paramètres RMN sont susceptibles de fournir cette information, deux d'entre eux sont directement accessibles à partir des spectres protoniques (la quantité de signal ainsi que le déplacement chimique) ; les deux autres (les temps de relaxation transversale et longitudinale, voir paragraphe 2.2) sont déduits d'une série d'expériences relativement standard.

3.2.3.1. Déplacement chimique et utilisation d'une référence externe

En prenant certaines précautions (notamment en ce qui concerne les délais d'attente entre deux expériences), il est tout à fait possible d'effectuer des mesures quantitatives en RMN. Cependant, il est nécessaire de placer dans le tube une solution servant de référence. Classiquement, cette solution est mélangée au liquide étudié sauf si cela n'est pas possible en raison d'une perturbation apportée au système étudié. Par exemple dans le cas présent, il peut s'agir d'une altération des phénomènes de transport et on préférera placer la solution de référence dans un capillaire ; on parle alors de référence externe. La variation de l'intégrale du signal RMN des protons de l'eau est proportionnelle à la différence de taux d'humidité de la membrane. On utilise comme étalon le spectre de la même membrane dont le taux d'humidité est connu par une autre méthode. La référence externe, qui permet de calibrer l'échelle de déplacement chimique, sert également à corriger les intensités des signaux RMN en cas de dérives instrumentales.

En observant les spectres obtenus à différents taux d'humidité (du fait de l'assèchement de la membrane, Figure 3.9), on note, en plus de la diminution de l'intensité du signal, une augmentation du déplacement chimique.

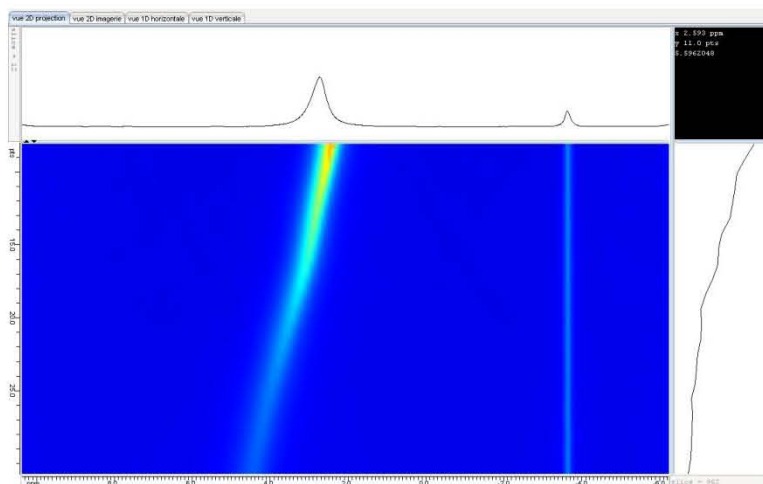


Figure 3.9 : Série de spectre RMN d'une membrane de Nafion® 117 obtenue pour différents teneurs en eau. On constate la variation du déplacement chimique du pic de l'eau en fonction de l'humidité de la membrane (la

position du pic du TMS restant constante). On remarque une diminution de l'intensité du signal pendant cette même période.

Cette variation de déplacement chimique a déjà été étudiée¹⁰ et elle permet d'évaluer la teneur en eau avec une bonne précision lorsque celle-ci reste faible ; cependant, elle manque de sensibilité à des taux d'humidités plus importants (il n'y a que 0,2 ppm d'écart entre le pic de l'eau dans une membrane de teneur en $n(\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}) = 12$ et celui qui est observé lorsque ce dernier rapport devient égal à 21).

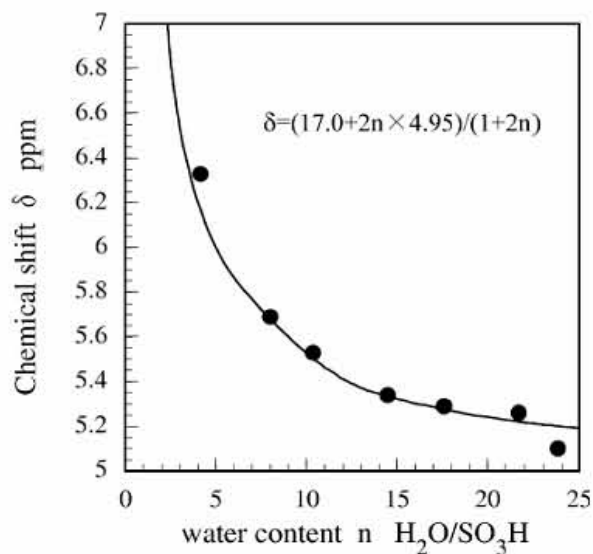


Figure 3.10 : Évolution du déplacement chimique du pic de l'eau dans une membrane de Nafion® 117 en fonction de son contenu en eau. D'après la référence 10.

3.2.3.2. Évolution des temps de relaxation de l'eau en fonction de la teneur en eau

Les temps de relaxation des spins nucléaires d'un liquide dans des milieux confinés sont fortement dépendants des interactions solide-liquide qui peuvent y prendre naissance. Il a été montré que si les molécules du liquide peuvent rencontrer la phase solide, les mécanismes influençant le retour à l'équilibre de l'aimantation (voir paragraphe 2.2) sont principalement de trois types :

- ✓ Les spins nucléaires peuvent relaxer par interaction dipolaire avec une impureté paramagnétique présente dans la matrice solide. Ce phénomène a été observé fréquemment dans des roches sédimentaires riches en ions paramagnétiques¹¹. En ce qui concerne la membrane Nafion® d'origine commerciale, elle est connue pour contenir quelques ions paramagnétiques^{12,13,14}.

- ✓ Les interactions directes entre les molécules du liquide et la phase solide (relaxivité de surface), telles que des liaisons hydrogène ou des interactions électrostatiques, influencent la relaxation en modifiant les mouvements de réorientation.
- ✓ Comme nous l'exposerons plus loin dans ce même chapitre, la différence de susceptibilité magnétique entre les phases solide et liquide peut entraîner l'apparition de gradients locaux de champ magnétique. L'autodiffusion des molécules en présence de ces gradients conduit à une défocalisation irréversible de l'aimantation entraînant une atténuation du signal¹⁵.

Les différentes études de l'évolution des temps de relaxation en fonction de la température^{7,16} ou en fonction de l'amplitude du champ magnétique statique¹⁷ ont permis d'affiner les connaissances sur la dynamique de l'eau^{5,6} dans le Nafion®. Sans vouloir expliciter ou tenter de prendre en compte les différents mécanismes rappelés ci-dessus, nous avons essayé d'établir une corrélation entre les temps de relaxation longitudinale et la teneur en eau. Les résultats expérimentaux sont reportés dans les Figure 3.11, 3.12 et leur corrélation linéaire est démontrée par la Figure 3.13.

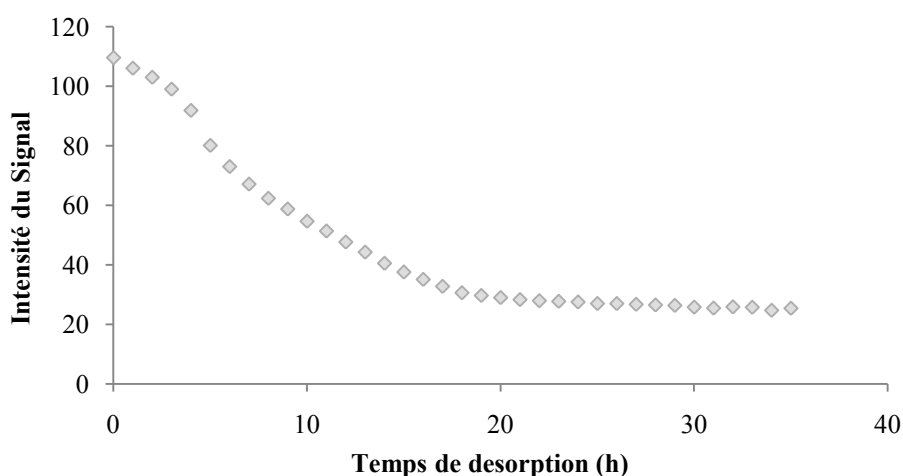


Figure 3.11 : Évolution de l'intensité du signal RMN en fonction du temps de désorption de l'eau dans une membrane de Nafion® 117 placée dans un tube RMN laissé ouvert. La membrane est initialement immergée dans de l'eau distillée puis l'eau de surface est enlevée. Un spectre RMN est acquis toutes les heures (spectromètre Bruker DSX 300).

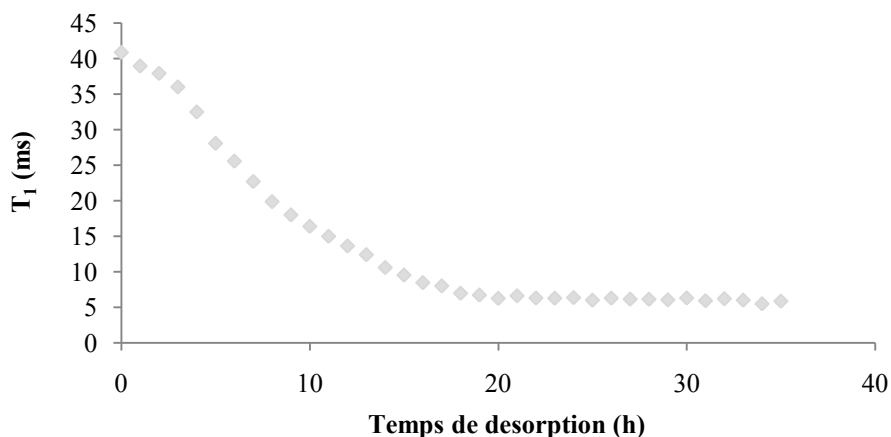


Figure 3.12 : Évolution du temps de relaxation longitudinale (T_1) en fonction du temps de désorption de l'eau dans une membrane de Nafion® 117 placée dans un tube RMN laissé ouvert. La membrane est initialement immergée dans de l'eau distillée puis l'eau de surface est enlevée. Toutes les heures, une mesure du temps de relaxation longitudinale a été effectuée par la séquence traditionnelle d'inversion-récupération (spectromètre Bruker DSX 300).

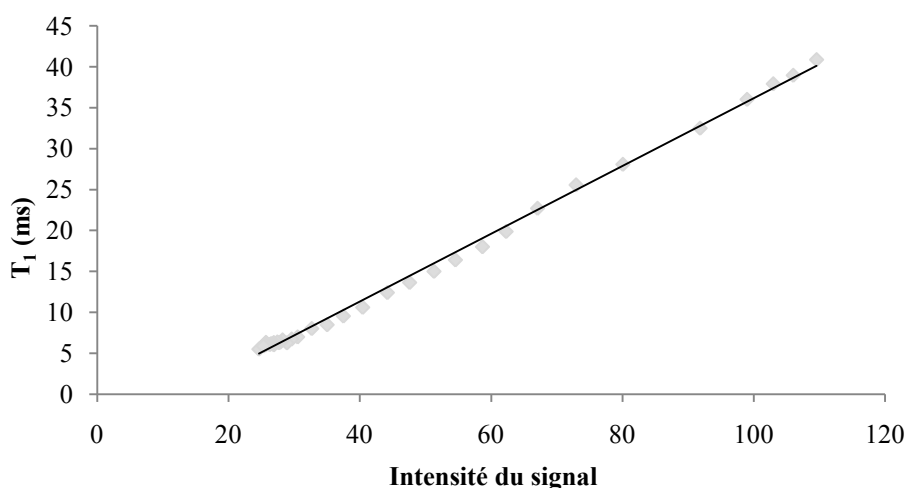


Figure 3.13 : Corrélation entre l'intensité du signal RMN et le temps de relaxation longitudinale (T_1) obtenue dans un spectromètre Bruker DSX 300.

Le temps de relaxation longitudinale, qui est facile à mesurer, ne nécessite pas de référence externe et il permet d'accéder avec une bonne sensibilité à la teneur en eau. Il peut donc être considéré comme un bon candidat pour la mesure du taux d'humidité de la membrane. Cependant, la présence d'ions paramagnétiques dans la matrice solide rend cette mesure impossible sans calibration préalable de chaque membrane, comme le montrent les écarts entre les valeurs de T_1^{18} reportées dans la littérature (Tableau 3.1).

Tableau 3.1 : Valeurs du temps de relaxation longitudinale obtenue par différentes équipes de recherche pour l'eau pure et pour l'eau dans une membrane de Nafion® 117 (forme acide). D'après la référence 18.

	Température (K)	Teneur en eau (% massique)	T ₁ (ms)	Référence
H ₂ O	273		1730	19
	293		3150	19
	298		3570	19
	373		12750	19
Nafion® 117	298	4.0	42	20
	298	5.9	250	7
	297	9.8	57	21
	298	15.9	1300	7
	297	18.0	124	21
	298	20.8	110	20

3.3. Diffusion translationnelle de l'eau dans les membranes ionomères

Nous avons vu au chapitre 1 que la détermination du coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane est indispensable à la caractérisation du transport de l'eau dans les membranes ionomères. La RMN est un outil parfaitement adapté à de telles mesures, cependant, il est nécessaire de bien garder à l'esprit tous les phénomènes pouvant intervenir dans cette mesure (gradients internes, diffusion restreinte).

Dans un premier temps, nous formaliserons les concepts sous jacents à la mesure de coefficient de diffusion par RMN en explicitant les équations qui la régit. Ensuite, nous montrerons que les coefficients de diffusion mesurés par RMN peuvent être interprétés en termes de déplacement quadratique moyen. Enfin, les procédures développées dans les paragraphes 2.3.4 et 2.3.5 seront mises en œuvre dans le cadre de l'étude de la diffusion translationnelle de l'eau dans une membrane de Nafion® 117.

3.3.1. Incidence de la diffusion restreinte sur les mesures effectuées par RMN

Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe 2.3, les mesures de diffusion par RMN font appel à un premier marquage spatial au moyen d'une impulsion de gradient. S'il s'agit de gradients B_0 , ce marquage s'accompagne d'une précession (déphasage) de l'aimantation transversale. En ce qui concerne les gradients B_1 , on aura affaire à un angle de nutation (dans un plan perpendiculaire à B_1). Cet angle de phase ou de nutation est noté $\theta(X)$ et dépend évidemment de la localisation X (dans le repère fixe) de l'aimantation élémentaire considérée.

$$\theta(X) = \gamma g \delta X \quad 3.1$$

γ est le rapport gyromagnétique du noyau considéré, g est l'amplitude du gradient appliqué et δ la durée de l'impulsion de gradient.

À l'issue de l'intervalle Δ (dit intervalle de diffusion), une deuxième impulsion de gradient est appliquée, qui reviendrait à ramener l'aimantation élémentaire à sa position initiale s'il n'y avait pas eu de mouvement translationnel (Figure 3.14). L'angle de phase ou de nutation peut en fait s'écrire :

$$\theta'(X) = \gamma g \delta [X + r(\Delta)] = \theta + \varphi \quad 3.2$$

où $r(\Delta)$ représente le déplacement pendant Δ . On mesure la composante longitudinale de l'aimantation nucléaire (après l'avoir basculée dans le plan de mesure) qui, en faisant abstraction des phénomènes de relaxation, s'exprime par :

$$3.3$$

m_0 étant l'aimantation élémentaire à l'équilibre.

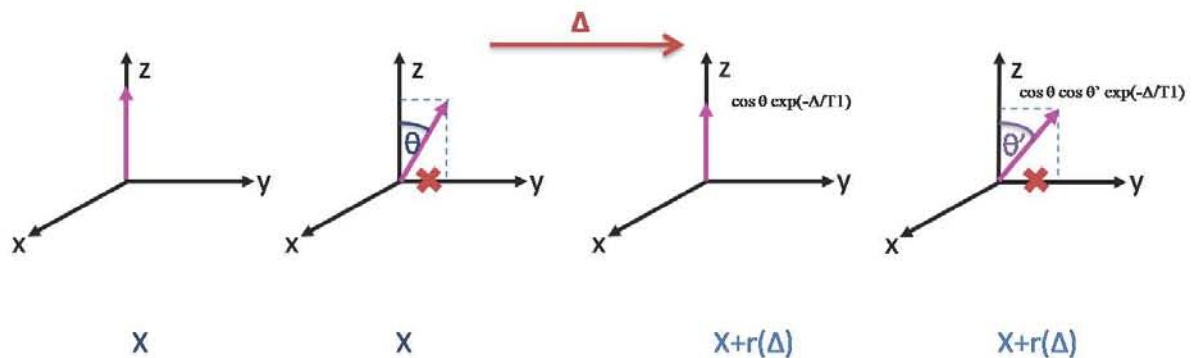


Figure 3.14 : Description d'une mesure de coefficient de diffusion par une séquence de type PGSTE. La composante de l'aimantation dans le plan (O,x,y) est supprimée à l'aide soit d'une impulsion de gradient pendant Δ (gradient spoiling) et/ou par un cyclage de phase adapté.

En développant l'équation 3.3 est en calculant la moyenne sur tout l'échantillon, il vient :

$$3.4$$

$$3.5$$

Si on suppose que l'aimantation a suffisamment été défocalisée par les impulsions de gradient, alors $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{2}$ et $\langle \sin \theta \cos \theta \rangle = \frac{1}{2} \langle \sin 2\theta \rangle = 0$. Finalement, la quantité mesurée est de la forme :

$$M_l(\Delta) = \frac{M_0}{2} \langle \cos(\gamma g \delta r(\Delta)) \rangle \quad 3.6$$

Il faut noter que le facteur $\frac{1}{2}$ de l'équation 3.6 (qui provient en fait de la moyenne de $\cos^2 \theta$) intervient dans le cas d'une expérience par gradients B_1 (voir paragraphe 2.3.3) ou par gradients B_0 avec écho stimulé (séquence de type PGSTE voir paragraphe 2.3.2). Ce facteur disparaît dans le cas d'une expérience par simple écho de spin (séquence PGSE voir paragraphe 2.3.2).

Nous allons, à partir de maintenant, introduire la variable q habituellement utilisée :

$$q = \gamma g \delta / 2\pi \quad 3.7$$

et nous devons calculer :

$$\cos(\gamma g \delta r(\Delta)) = \cos 2\pi q r(\Delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \cos 2\pi q r(\Delta) p(r) dr \quad 3.8$$

où $p(r)$ représente la fonction de **distribution des déplacements**. Le signal RMN mesuré est proportionnel à 3.8 et on s'aperçoit qu'il représente la transformée de Fourier (réelle) de la fonction de distribution des déplacements. Comme cela a immanquablement été observé dans cette thèse, le signal RMN présente une décroissance gaussienne en fonction de q , signifiant que **la fonction de distribution des déplacements est elle aussi gaussienne** (la transformée de Fourier d'une gaussienne étant également gaussienne). Il s'agit bien sûr d'une gaussienne de moyenne nulle. Son écart-type peut être noté σ_r avec $\sigma_r^2 = \langle r^2 \rangle$ qui n'est autre que **le déplacement quadratique moyen** :

$$p(r) = \frac{1}{\sigma_r \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma_r^2}\right) \quad 3.9$$

La décroissance du signal RMN est donc obtenue en prenant la transformé de Fourier de 3.9.

On s'aperçoit donc que la quantité véritablement pertinente que l'on peut extraire des courbes de diffusion $S(q)$ est . Deux cas sont alors à envisager :

- ✓ La **diffusion libre**, est alors égale à $2D\Delta$ où D est le traditionnel coefficient d'autodiffusion.
- ✓ La **diffusion restreinte** (résultant par exemple de réflexions sur les interfaces liquide-solide qui vont dépendre nécessairement de Δ).

On peut toujours définir un coefficient de diffusion apparent, D_{app} , par :

Si D_{app} ne dépend pas de Δ , il s'agit de **diffusion libre** ou du **palier d'homogénéisation** (tortuosité dans le cas des milieux poreux). En revanche si D_{app} dépend de Δ (Figure 3.15), on pourra l'exploiter selon certains modèles comme celui de Mitra et Sen²² qui permet d'atteindre le rapport S/V dans les milieux poreux.

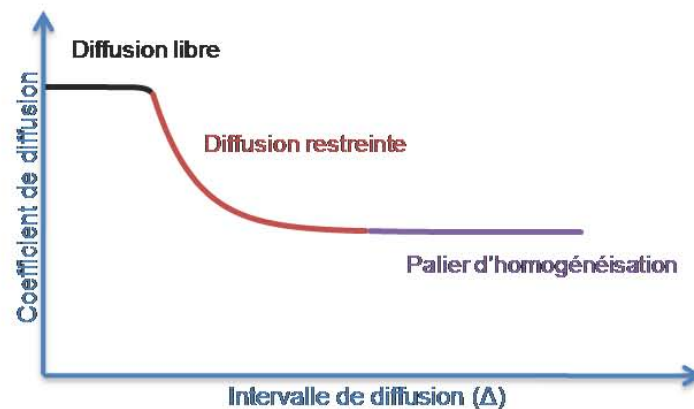


Figure 3.15 : Trois régimes peuvent être observés : i) diffusion libre pour des intervalles de diffusion Δ courts (courbe noire) ; ii) palier d'homogénéisation observée pour des Δ longs (courbe violette) ; iii) diffusion restreinte (entre ces deux régimes extrêmes), D_{app} varie en fonction de Δ (courbe rouge).

Pour notre part, nous avons préféré éviter tout modèle et/ou toute théorie complexe pour nous en tenir au déplacement quadratique moyen. Celui-ci peut être obtenu directement à partir de l'équation 3.10, ou à partir de 3.11 si les données brutes ont été exploitées en termes de coefficient de diffusion apparent.

3.3.2. Résultats obtenus pour l'eau dans une membrane Nafion®

La mesure du coefficient de diffusion de l'eau dans les membranes Nafion® a déjà fait l'objet de nombreuses investigations. Celles-ci montrent une forte dépendance de ce coefficient vis-à-vis de la température (T) et de la teneur en eau de la membrane (généralement caractérisée par la variable $\lambda = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_3^-}}$ qui représente le nombre de molécules d'eau par site actif SO_3^-). Quelques modèles permettant son calcul ont été proposés (en $cm^2 \cdot s^{-1}$):

✓ Fuller et Newmann²³ :

$$D_{H_2O}^m = 3,5 \cdot 10^{-2} \frac{\lambda}{14} \exp\left(-\frac{2436}{T}\right) \quad 3.12$$

✓ Costamagna²⁴ :

$$D_{H_2O}^m = (5,1 \cdot 10^{-6} - 0,66\lambda + 5,2 \cdot 10^{-2}\lambda^2 - 1,3 \cdot 10^{-3}\lambda^3) 10^{-6} \exp\left[2416\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad 3.13$$

On peut observer d'après la littérature une disparité importante entre les valeurs de coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane qui, comme cela a été dit plus haut, semble être corrélé avec la teneur en eau. Ces études font souvent appels à la RMN comme technique de mesure^{25,26,27} (Tableau 3.2).

Tableau 3.2 : Valeurs du coefficient de diffusion obtenues par différentes équipes pour l'eau pure et pour l'eau dans une membrane de Nafion® 117 (sous la forme acide). Technique de mesure : SGSE : mesure de coefficient de diffusion par écho de spin en présence d'un gradient de champ statique, PGSE : mesure de coefficient de diffusion par écho de spin en présence de gradients de champ pulsé. D'après la référence 18.

	Séquence	Température (K)	Teneur en eau (% massique)	Coefficient de diffusion ($10^{-6} cm^2/s$)	Référence
H ₂ O (l)	SGSE	298		23	28
Nafion® 117	PGSE	298	3,3	0,6	25
	SGSE	288	6,6	0,83	29
	SGSE	288	22	5,56	29
	PGSE	298	23,2	5,8	25

Quant à nous, nous nous sommes attachés à opérer dans des conditions aussi bien définies que possible : température de 25°C, teneur en eau résultant de l'immersion pendant plusieurs heures, de l'échantillon de Nafion® 117 dans de l'eau distillée. Nous avons tenté, en vain, des mesures de coefficient de diffusion par gradients B_0 avec un spectromètre DRX 400

(9,4 Tesla) dont les gradients n'excèdent pas 40 Gauss/cm. Les raisons de cet échec pouvant être multiples (sensitivité, temps de montée des gradients...), nous nous sommes tournés vers un appareil à 600 MHz (14,1 Tesla), plus sensible (fréquence plus élevée et sonde cryogénique) et dont le système de gradients est plus élaboré. Nous avons effectivement mesuré un coefficient de diffusion qui s'est cependant révélé ne pas dépendre de l'intervalle de diffusion (Figure 3.16). Cette observation suggère que les effets de diffusion restreinte seraient négligeables. Néanmoins, sachant que les mesures par gradients B_1 échappent à certains artefacts qui entachent les mesures par gradients B_0 , nous avons effectué une série d'expériences, en fonction de la longueur de l'intervalle de diffusion, qui est reportée sur la Figure 3.16. Nous constatons cette fois une forte dépendance du coefficient de diffusion apparent (D_{app}) vis-à-vis de l'intervalle de diffusion (Figure 3.16).

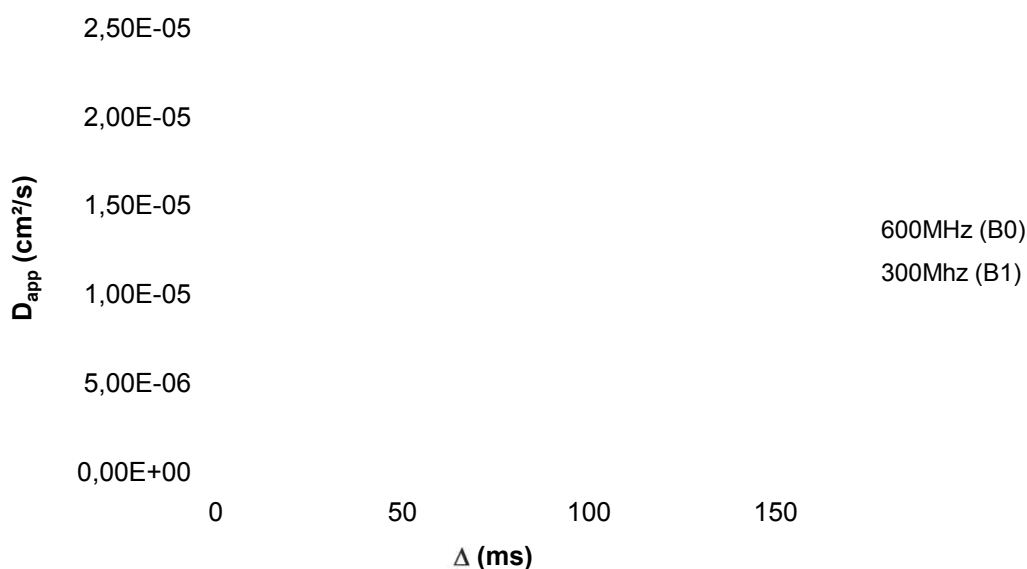


Figure 3.16 : Courbe d'évolution du coefficient de diffusion apparent de l'eau dans une membrane de Nafion® 117 en fonction de l'intervalle de diffusion. Les mesures du coefficient de diffusion de l'eau par gradient de champ radiofréquence (représentées par des carrés) ont été réalisées sur spectromètre Bruker DSX 300 équipé d'une sonde réalisée au laboratoire (voir paragraphe 2.3.3) et en utilisant la méthode dite des « deux points » (voir le paragraphe 2.3.4) étendue à la détermination d'une gamme de coefficients de diffusion (paragraphe 2.3.5). Celles effectuées par gradient de champ statique (représentées par des losanges) ont été effectuées sur un spectromètre Bruker à 600 MHz.

Bien évidemment, cette évolution a déjà été mentionné dans la littérature^{30,31,32,33,34} ; cependant, la décroissance est généralement très faible (voir inexistante) dans le cas de la membrane de Nafion® 117. Rappelons que nous n'avons pas observé de décroissance en opérant avec les gradients B_0 et avec un spectromètre à haut champ (Figure 3.16).

Nous allons démontrer que l'observation de cette évolution est rendue difficile par l'utilisation de gradients de champ statique, ce qui n'est pas le cas lorsque l'on utilise des gradients de champ radiofréquence. Ce phénomène déjà observé dans les milieux poreux¹⁵ est dû à la présence de gradients internes et d'une diffusion relativement rapide. Rappelons (cf. chapitre 2) que les gradients internes sont dus à l'existence d'un champ magnétique statique B_0 et apparaissent aux interfaces de deux zones de susceptibilité magnétique différente. Ils sont évidemment proportionnels à B_0 . Si on applique de simples impulsions de gradient B_0 , ils conduisent nécessairement à fausser les mesures puisqu'ils se superposent aux gradients appliqués. Il se trouve que la méthode des gradients bipolaires (conçue initialement pour améliorer le fonctionnement des gradients) annule également l'effet des gradients internes pourvu que chaque molécule (porteuse de spins) subisse les mêmes gradients internes durant l'application des impulsions de gradient.

Lorsque les molécules portant les spins se déplacent pendant l'application des gradients, un spin donné n'est plus soumis au même gradient interne g' mais à un gradient effectif (g), différent du gradient appliqué (g_a) :

$$g = g_a + g' \quad 3.14$$

En supposant que les gradients internes existent dans toutes directions possibles et que la diffusion est suffisamment rapide pour qu'une molécule donnée soit soumise à tous ces gradients (durant l'application des gradients de mesure), on conçoit aisément que $\langle g' \rangle = 0$ alors que $\langle g'^2 \rangle \neq 0$ et augmente lorsque les gradients internes deviennent plus importants. L'atténuation liée à la diffusion étant de la forme $\exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 \Delta D)$, le gradient effectif est de la forme :

$$\langle g^2 \rangle = \langle (g_a + g')^2 \rangle = g_a^2 \left\langle 1 + \frac{2g'}{g_a} + \frac{g'^2}{g_a^2} \right\rangle \quad 3.15$$

$$\langle g^2 \rangle = g_a^2 \left(1 + \frac{\langle g'^2 \rangle}{g_a^2} \right) \quad 3.16$$

Le coefficient de diffusion mesuré (D^*) en présence de gradients internes provient d'une atténuation liée à la diffusion de la forme $\exp(-\gamma^2 \langle g^2 \rangle \delta^2 \Delta D^*)$ où D^* est nécessairement plus petit ou égal au véritable coefficient de diffusion car $\langle g^2 \rangle \geq \langle g_a^2 \rangle$. Il est possible d'écrire le facteur d'atténuation en introduisant un intervalle de diffusion effectif Δ_{eff} ($\Delta_{\text{eff}} > \Delta$) :

$$\exp(-\gamma^2 g_a^2 \delta^2 \Delta_{\text{eff}} D^*) \quad 3.17$$

D'après cette équation et en la comparant à l'équation de décroissance usuelle, on constate que si le coefficient de diffusion ne varie pas en fonction de l'intervalle de diffusion, alors D^* et D sont identiques. On conçoit que, si l'intervalle de diffusion Δ devient suffisamment grand vis-à-vis de δ , les effets qui se sont manifestés pendant δ deviennent négligeables. On mesure alors le coefficient de diffusion caractéristique de la tortuosité (milieu à pores sphériques) ou, ici, de l'homogénéisation. L'expression 3.17 indique que si $\langle g^2 \rangle$ est suffisamment grand, l'intervalle de diffusion ressenti (Δ_{eff}) est augmenté de façon importante pour tendre vers les valeurs correspondantes à l'homogénéisation (tortuosité). Il s'ensuit que le coefficient de diffusion mesuré D^* ne peut en aucun cas être inférieur au coefficient de diffusion de l'homogénéisation. Dans le cas des expériences de la (Figure 3.16), nous constatons que pour les mesures effectuées avec gradients B_0 , on se trouve directement dans le cas limite décrit ci-dessus. Les deux courbes ne se rejoignent cependant pas pour les grandes valeurs de Δ , contrairement à ce qui est attendu, cette différence pouvant être expliquée par plusieurs raisons d'ordre expérimental :

- ✓ Une différence de régulation de température (le coefficient de diffusion de l'eau est très sensible à la température).
- ✓ Une légère erreur dans la calibration des gradients de champ magnétique.
- ✓ La raison la plus probable reste une différence de taux d'humidité de la membrane (le coefficient de diffusion de l'eau y étant particulièrement sensible).

Après cette discussion, nous pouvons nous convaincre que la courbe de la Figure 3.16, obtenue avec les gradients B_1 , correspond aux véritables coefficients de diffusion apparents.

En reportant les valeurs de $2D_{\text{app}}\Delta = \langle r^2 \rangle$ (D_{app} issu des mesures avec gradient B_1) en fonction de l'intervalle de diffusion (voir le paragraphe 3.3.1), nous pouvons interpréter les résultats en termes de déplacement quadratique moyen (Figure 3.17). Il apparaît deux régimes de déplacement des molécules d'eau, le premier obtenu aux temps courts est relativement rapide et peut-être relié à la diffusion restreinte (réflexions de plus en plus nombreuses à mesure que Δ augmente) ; le deuxième régime, moins rapide, correspond à l'homogénéisation du système (les molécules « voient » l'ensemble de la structure) et à un D_{app} indépendant de Δ . Nous pouvons remarquer que les pentes des régimes de diffusion aux grandes valeurs de Δ obtenues par gradient B_0 et B_1 sont identiques. Ceci confirme bien que la mesure de

coefficient de diffusion par gradient B_0 dans les milieux fortement hétérogènes fournit directement le coefficient de diffusion du palier d'homogénéisation. Comme indiqué plus haut, cet « artefact » est d'autant plus important que le champ magnétique est intense (les gradients internes étant proportionnels à la valeur de l'induction magnétique). De même, l'utilisation de gradients B_0 intenses qui peut se traduire par la réduction de la durée des impulsions de gradient (en gardant à l'esprit qu'un temps minimal, généralement 1ms, est nécessaire à l'établissement d'un gradient de champ statique) permet de diminuer les effets des gradients internes. Le changement de régime de diffusion s'effectue à une échelle micrométrique (pour un déplacement quadratique moyen d'environ $1,1 \cdot 10^{-10} \text{m}^2$) où normalement le système ne devrait pas avoir une structure particulière¹⁷. Néanmoins, nous pouvons constater sur la Figure 3.18 qu'à l'échelle de l'imagerie (de l'ordre de la centaine de micromètre), la distribution en eau n'est pas homogène sur l'ensemble de la surface de la membrane (ce qui est confirmé visuellement). Cette « sur-structure » est probablement liée à la méthode de fabrication du film de Nafion®.

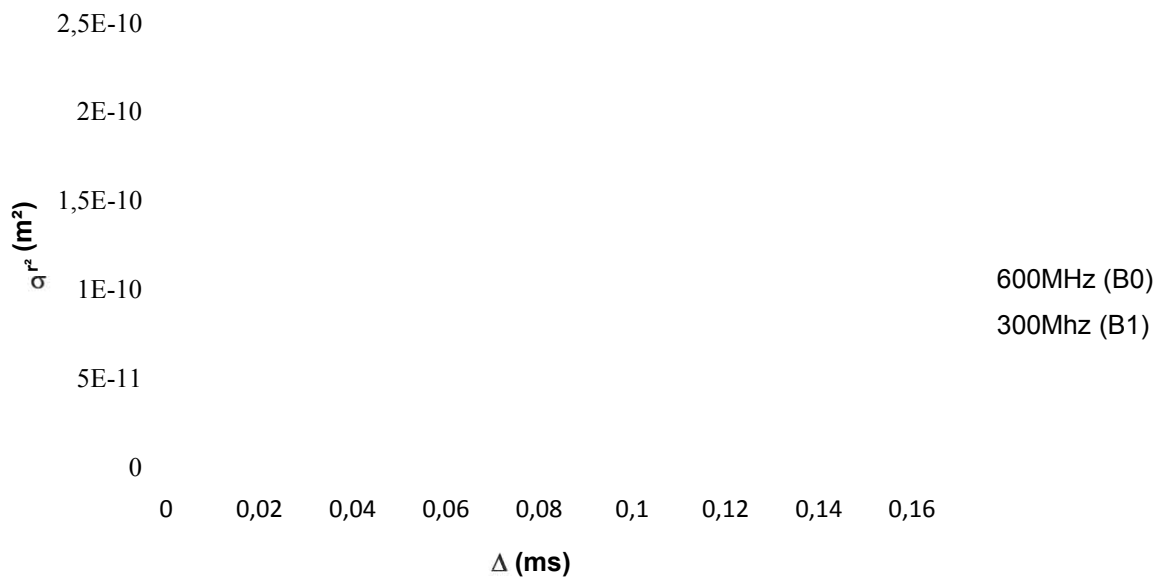


Figure 3.17 : Évolution du déplacement quadratique moyen de l'eau dans la membrane Nafion® 117 en fonction de l'intervalle de diffusion. Les points représentés par des carrés ont été obtenus sur spectromètre Bruker DSX 300 par gradient de champ radiofréquence. Celles effectuée par gradient de champs statique (représentée par des losanges) ont été effectuées sur un spectromètre Bruker à 600 MHz.

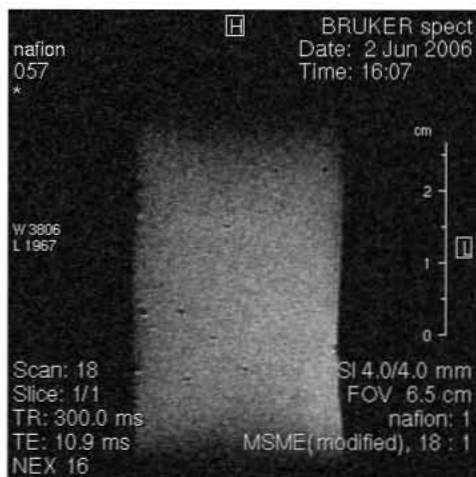


Figure 3.18 : Image de la membrane obtenue par IRM du proton de l'eau (Champ de vue = 6.5 cm, épaisseur de coupe : 4 mm, matrice = 256*256, temps de répétition = 300 ms, temps d'écho = 10.9 ms, durée de l'expérience d'environ 20 min).

3.4. Expériences d'électro-osmose dans les membranes ionomères

Nous avons vu au chapitre 1 qu'en plus de la diffusion, l'électro-osmose constitue l'autre phénomène de transport que l'on doit prendre en compte lors de l'étude de l'eau dans les membranes de pile à combustible. L'électro-osmose correspond au mouvement de l'eau au sein de la membrane sous l'action d'un champ électrique. Ce mouvement, d'une espèce non chargée électriquement sous l'effet d'un champ électrique, peut surprendre. Il résulte en fait de la migration des cations (H^+) de l'anode vers la cathode qui entraînent dans leur mouvement un cortège de molécules d'eau.

3.4.1. Principe de l'électro-osmose

Dans l'une des théories concernant l'électro-osmose (théorie de Darmois, 1951), on considère que les cations sont solvatés par une ou plusieurs molécules d'eau et qu'ainsi le déplacement du cation sous l'effet du champ électrique implique également celui des molécules d'eau de solvatation. Cependant, cette théorie fondée sur l'hydratation des ions est généralement contredite par les observations expérimentales et sous-estime fortement les quantités d'eau déplacées par électro-osmose.

Avec la théorie la plus couramment admise pour décrire l'électro-osmose en milieu poreux, on considère l'existence, à l'échelle nanométrique, de doubles couches électriques au voisinage des parois solides, supposées électriquement chargées, de la matrice poreuse^{35, 36, 37}.

Pour une surface solide négativement chargée, la double couche électrique, qui se forme dans l'électrolyte au contact de cette surface, fait apparaître un excès de cations (Figure 3.19). Sous l'effet d'un champ électrique extérieur, les doubles couches électriques vont glisser le long des parois solides et entraîner dans leur mouvement l'ensemble du fluide (eau + ions). On observe alors un déplacement de l'eau suivant la même direction que les cations, c'est-à-dire de l'anode vers la cathode. Si les charges de surface sont positives, les doubles couches sont formées majoritairement avec des anions et l'écoulement électro-osmotique s'effectue dans la direction opposée, c'est-à-dire de la cathode vers l'anode.

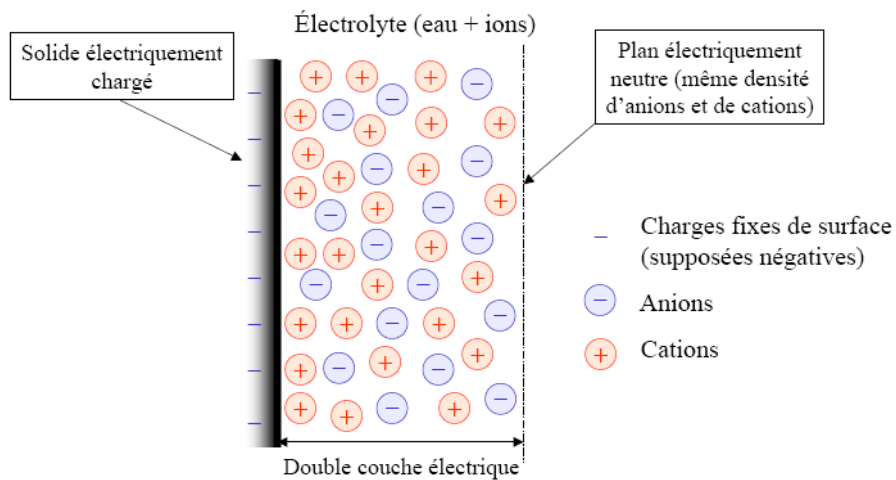
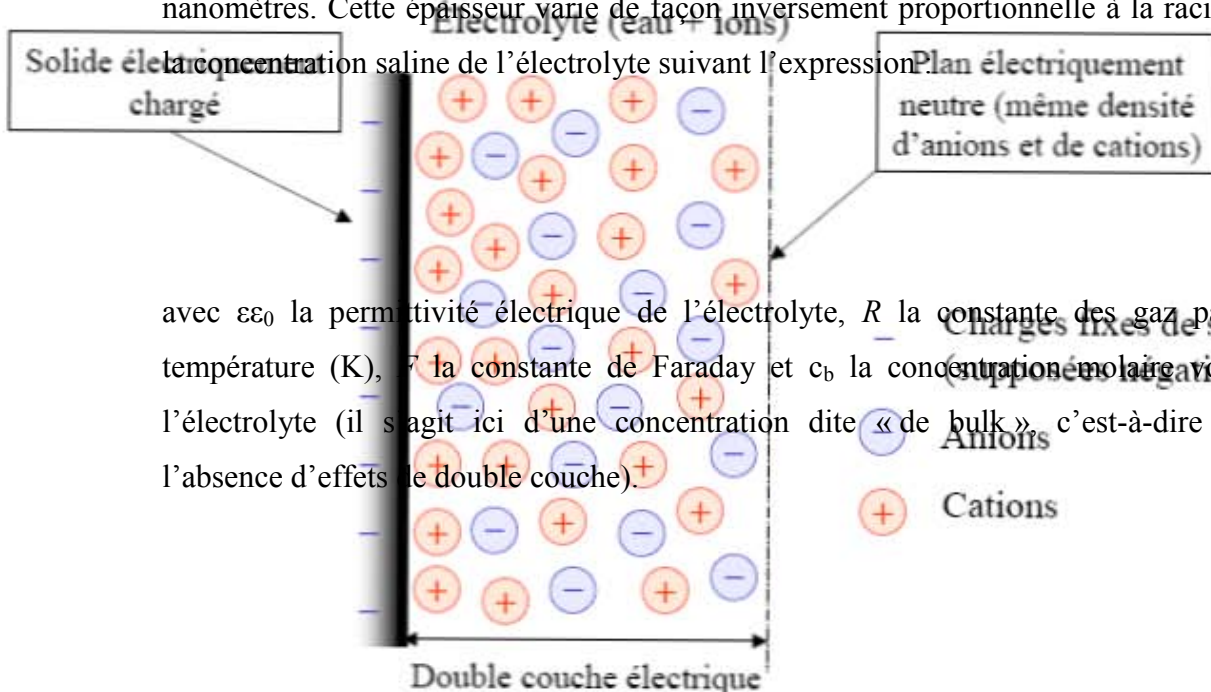


Figure 3.19 : Schéma d'une double-couche électrique au voisinage d'une interface solide-liquide. La surface solide est supposée électriquement chargée. La concentration de l'électrolyte au voisinage de l'interface est modifiée ; un excès de cations et un déficit d'anions apparaissent au voisinage de l'interface formant une double couche électrique.

L'épaisseur des doubles couches, estimée classiquement à partir de la longueur de Debye, est en principe très faible : de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Cette épaisseur varie de façon inversement proportionnelle à la racine-carrée de la concentration saline de l'électrolyte suivant l'expression

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r R T}{z F c_b}} \quad (3.18)$$

avec ϵ_0 la permittivité électrique de l'électrolyte, R la constante des gaz parfaits, T la température (K), F la constante de Faraday et c_b la concentration molaire volumique de l'électrolyte (il s'agit ici d'une concentration dite « de bulk », c'est-à-dire obtenue en l'absence d'effets de double couche).



3.18

En ce qui concerne la membrane Nafion®, les charges électriques de surface sont portées par les sites sulfoniques SO_3^- et les cations formant les doubles couches électriques sont presque exclusivement des protons H^+ .

3.4.2. Modèle de transport dans la membrane

Une méthode classique pour calculer le flux d'eau dans la membrane consiste alors en la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann qui décrit l'évolution du potentiel électrique de double couche φ à l'échelle nanométrique et au voisinage de la surface chargée :

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{F c_b}{\varepsilon \varepsilon_0} \exp\left(-\frac{F \varphi}{RT}\right) \quad 3.19$$

L'équation de Poisson-Boltzmann est écrite ici avec une fonction exponentielle, et non pas une fonction sinus hyperbolique, car nous supposons que l'électrolyte est constitué uniquement d'eau et de protons H^+ . Les conditions aux limites pour ce problème sont données :

- ✓ au niveau de la surface solide chargée :

$$\vec{\nabla} \varphi \cdot \vec{n} = \frac{-\sigma}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad 3.20$$

\vec{n} est un vecteur normal à la surface solide et σ est la densité surfacique de charges électriques portée par cette même surface, $\sigma < 0$.

- ✓ à une distance plus ou moins éloignée de la surface solide pour laquelle on suppose le champ électrique de double couche nul (condition de symétrie ou condition à l'infinie) :

$$\vec{\nabla} \varphi \cdot \vec{n} = 0 \quad 3.21$$

D'une façon plus générale, cette dernière condition aux limites pourra être remplacée par une équation résultant de l'électro-neutralité globale de l'électrolyte et des charges de surface.

La résolution du problème de Poisson-Boltzmann permet également de calculer les concentrations ioniques de l'électrolyte au voisinage de l'interface. Conjointement à la

résolution du problème de Poisson-Boltzmann, il est nécessaire d'utiliser les équations de Stokes pour décrire l'écoulement du fluide :

Incompressibilité du fluide :

$$0 = \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \quad 3.22$$

Équation de Stokes incluant l'effet des forces électriques :

$$0 = -\vec{\nabla} p + \eta_l \nabla^2 \vec{v} - F c_{H^+} \vec{\nabla} \Phi \quad 3.23$$

\vec{v} désigne la vitesse, p la pression et η_l la viscosité dynamique du fluide (eau + ions) et Φ est le potentiel électrique total.

On fait également appel à l'équation de Nernst-Planck pour décrire le mouvement des ions H^+ :

$$\frac{\partial c_{H^+}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (c_{H^+} \vec{v}) = \vec{\nabla} \cdot \left[D_{wH^+} \left(\vec{\nabla} c_{H^+} + \frac{F c_{H^+}}{RT} \vec{\nabla} \Phi \right) \right] \quad 3.24$$

où D_{wH^+} est le coefficient de diffusion binaire des ions H^+ dans l'eau.

En utilisant une méthode de changement d'échelle (homogénéisation périodique notamment), il est alors possible d'obtenir un modèle macroscopique de transport à l'échelle de la membrane^{38,39}. La difficulté réside alors dans le choix de la géométrie microscopique nécessaire à l'obtention des coefficients de transport du modèle macroscopique.

En se limitant au problème du transport macroscopique suivant une seule direction de l'espace (direction Ox suivant l'épaisseur de la membrane), on peut alors obtenir les lois de transport macroscopique sous la forme suivante, homogènes aux équations dites de Schlögl :

$$\begin{pmatrix} \langle u \rangle \\ \langle i \rangle \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{K_P}{\eta_l} & \frac{K_E}{\eta_l} \\ \frac{K_E}{\eta_l} & \kappa \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial p_b}{\partial x} \\ \frac{\partial \psi}{\partial x} \end{pmatrix} \quad 3.25$$

avec :

- ✓ $\langle u \rangle$ la vitesse moyenne du fluide à travers la membrane (suivant Ox),
- ✓ $\langle i \rangle$ la densité de courant moyenne à travers la membrane,

- ✓ la perméabilité hydraulique de la membrane,
- ✓ la perméabilité électro-osmotique de la membrane,
- ✓ la conductivité ionique de la membrane
- ✓ la pression "de bulk" du fluide dans la membrane (c'est-à-dire à potentiel électrique nul),
- ✓ le potentiel électrique macroscopique

On remarquera au passage la validité du principe d'Onsager qui implique la symétrie de la matrice de couplage.

La caractérisation des propriétés de transport de la membrane Nafion® consiste alors en la détermination des trois coefficients de transport que sont τ , σ et κ .

3.4.3. Modèle phénoménologique

On trouve également dans la littérature des descriptions purement phénoménologiques du transport d'eau dans les membranes^{40, 41, 42, 43, 44}. Le flux d'eau est exprimé comme la conséquence de deux contributions :

- ✓ un flux électro-osmotique correspondant aux molécules d'eau accompagnant chaque proton,
- ✓ un flux diffusif, de type Fick, engendré par les concentrations d'eau dans la membrane,

Le flux molaire total d'eau J_w s'écrit alors :

$$J_w = \tau \kappa \frac{d\phi}{dx} + D_w \frac{dc_w}{dx} \quad (3.26)$$

avec : τ le coefficient d'entraînement électro-osmotique (*electro-osmotic drag coefficient*) correspondant au nombre de molécules d'eau entraînées par un proton H^+ , κ le coefficient de diffusion effectif de l'eau dans la membrane, c_w la concentration molaire d'eau dans la membrane.

Une analyse bibliographique montre que les valeurs de τ varient fortement^{40,42,43,44} (Figure 3.20). Il est alors possible de distinguer deux cas :

- ✓ constant (avec une valeur comprise entre 0.9 et 1.4),

- ✓ ξ fonction de la teneur en eau avec des variations linéaires⁴² ou plus complexes (Fuller et Newman⁴⁴).

La disparité des résultats montre la difficulté de caractériser le transport électro-osmotique dans la membrane.

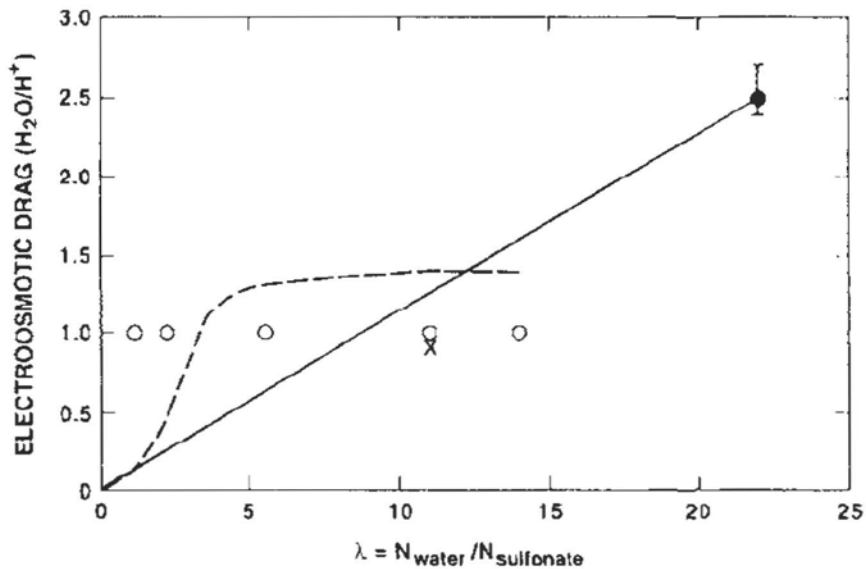


Figure 3.20 : Évolution du coefficient d'entraînement électro-osmotique en fonction du taux d'hydratation dans une membrane de Nafion® 117 d'après différentes sources bibliographiques (trait plein) Springer et coll.⁴² ; (tirets) Fuller et Newman⁴⁴ ; (cercles) Zawodzinski et coll.⁴⁰. D'après la référence 40.

On montre sans difficulté, à partir des relations (3.25) et (3.26), la relation liant le coefficient d'entraînement électro-osmotique et la perméabilité électro-osmotique :

$$3.27$$

où ρ et M désignent la masse volumique et la masse molaire du liquide (eau).

De la même façon, il est possible d'exprimer le coefficient de diffusion effectif D_{eff} à partir des caractéristiques de transport de la membrane :

$$3.28$$

avec : EW la masse équivalente exprimée en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (cf. paragraphe 3.1), ρ_d la masse volumique anhydre de la membrane, R l'humidité relative d'équilibre de la membrane, λ la teneur en eau de la membrane exprimée comme le nombre de molécules d'eau par site

sulfonique SO_3^- (cf. paragraphe 3.2.3.1). L'évolution de λ en fonction de a est classiquement donnée par les isothermes de sorption de la membrane Nafion®.

3.4.4. Mesures sur la membrane Nafion®

3.4.4.1. Dispositif expérimental

Nous avons conçu un assemblage membrane-électrodes (Figure 3.21) permettant d'étudier les phénomènes d'électro-osmose dans une membrane de pile à combustible. Cet assemblage consiste en un échantillon de membrane de type Nafion® 117 sur lequel sont disposées, de part et d'autre, des électrodes, à base de platine, de même type que celles utilisées dans les piles à combustible (cf. § 1.2.2.2). Les deux électrodes sont distantes de 3.5 cm l'une de l'autre et les transferts s'effectuent dans le plan de la membrane. Nous supposons pour cette étude un caractère isotrope de la membrane. Cette dernière est hydratée par mise à l'équilibre avec une vapeur d'eau à 50°C. Elle est placée dans un bloc en Téflon® qui permet de réduire fortement l'évaporation d'eau à la surface de la membrane mais qui est également utilisé comme support pour effectuer les images par IRM. L'arrivée du courant est assurée par des fils d'or en contact avec les électrodes. Ce dispositif nous permet d'effectuer des mesures électriques et par IRM exactement dans les mêmes conditions.

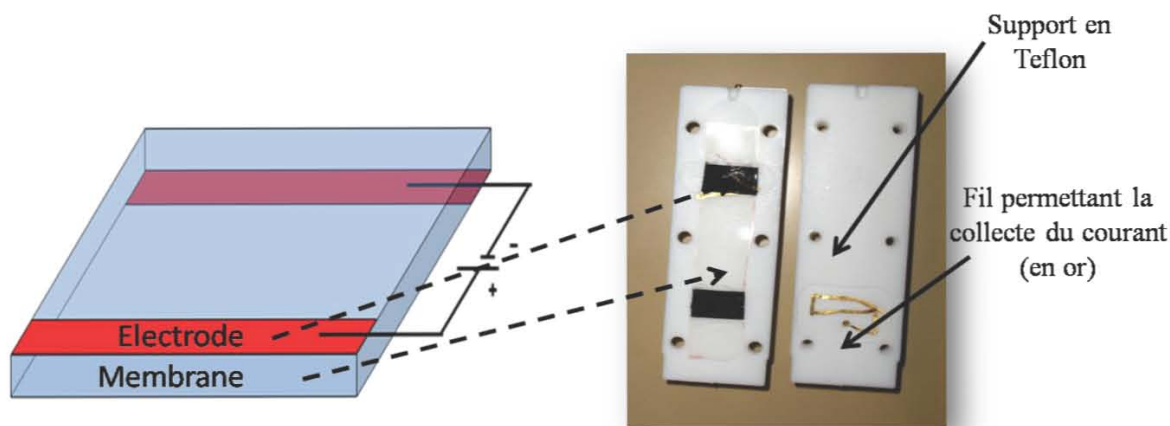


Figure 3.21 : Dispositif expérimental pour la mesure électrique et par IRM de l'électro-osmose de l'eau dans une membrane sous l'effet d'un champ électrique.

3.4.4.2. Mesures électriques

Pour ces mesures, une source de tension permet l'application d'une tension stable aux bornes des électrodes (au maximum 5V). Nous mesurons la variation du courant à l'aide d'un ampèremètre relié à un ordinateur portable (Figure 3.22) qui collecte les données à l'aide d'un logiciel que nous avons développé.

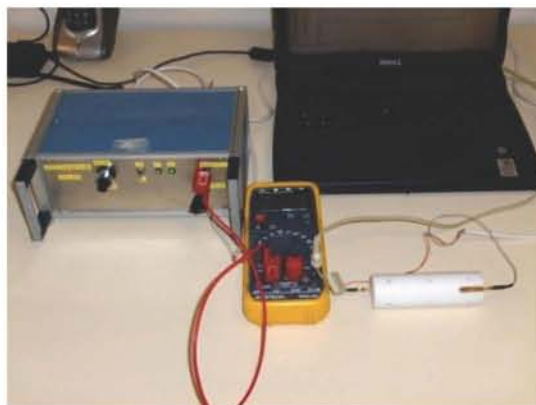


Figure 3.22 : Dispositif expérimental permettant la mesure du courant ou de la tension entre les électrodes de la membrane.

En appliquant une tension de 5V sur les électrodes (Figure 3.23), on observe une montée quasi-instantanée de l'intensité du courant (avec ici une valeur d'environ 2mA) suivie d'une diminution rapide de cette intensité jusqu'à atteindre un pallier. Après 200 secondes d'application du champ électrique, l'alimentation électrique des électrodes est interrompue ; les molécules d'eau sont alors entraînées de la cathode vers l'anode par diffusion. Comme nous plaçons les électrodes en court-circuit, les effets du champ électrique macroscopique sont annihilés et la diffusion est donc un peu plus rapide. On peut ainsi mesurer un courant électrique d'écoulement (*streaming current*, environ 0,2 mA) qui résulte de cette lente diffusion (Figure 3.23).

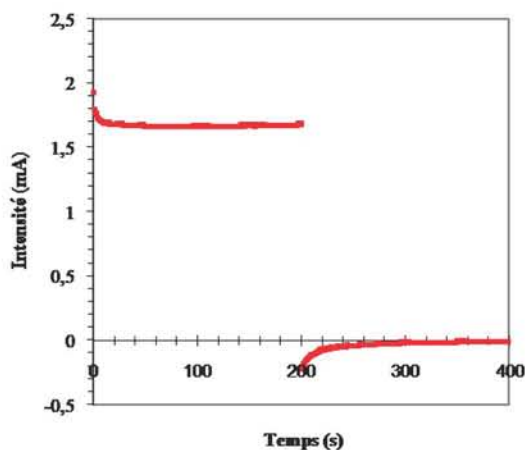


Figure 3.23 : Évolution de l'intensité du courant en fonction du temps. Les électrodes sont court-circuitées à partir de $t=200$ s. On mesure alors un faible courant électrique résultant de la diffusion de l'eau dans la membrane.

La première partie de cette baisse de courant (celle obtenue sur les 200 premières secondes) peut s'expliquer à partir du modèle de membrane développé précédemment (équation 3.25) en lui ajoutant les conditions d'équilibre mécanique :

3.29

avec :

3.30

où σ est le tenseur total des contraintes, σ^e le tenseur des contraintes effectives, $\mathbf{1}$ le tenseur identité et β le tenseur de gonflement de la membrane.

La résolution complète du problème (appelé « problème de Biot »), lorsque la membrane reste saturée mais aussi se déforme sous l'effet du retrait, montre que la variation relative de courant I/I_0 aux temps longs est égale au paramètre α calculé à partir des paramètres de transport de la membrane :

3.31

La comparaison (Figure 3.24) entre la courbe expérimentale (mise sous forme réduite) et la courbe théorique équivalente, obtenue à partir des modèles de membrane et d'électro-osmose présentés au début de ce paragraphe, permet de valider notre analyse sur les mécanismes de transport dans la membrane.

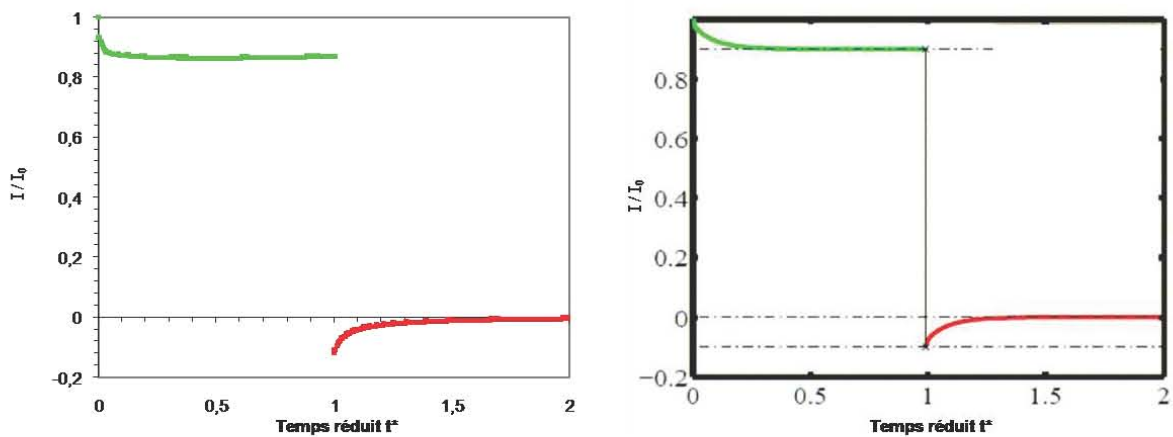


Figure 3.24 : Évolution de l'intensité réduite I/I_{max} en fonction du temps réduit t^* . A gauche : courbe expérimentale équivalente à celle de la figure 3.25. A droite : courbe théorique obtenue à partir du modèle de membrane.

Cependant la sensibilité sur la mesure de α est faible pour plusieurs raisons évidentes :

- ✓ L'incertitude sur la mesure de l'intensité maximale I_0 au voisinage de $t = 0$ s
- ✓ La faible amplitude observée du paramètre α

- ✓ Enfin la lente dérive du signal lorsque l'expérience est prolongée durant plusieurs dizaines de minutes (cf. Figure 3.25, à droite)

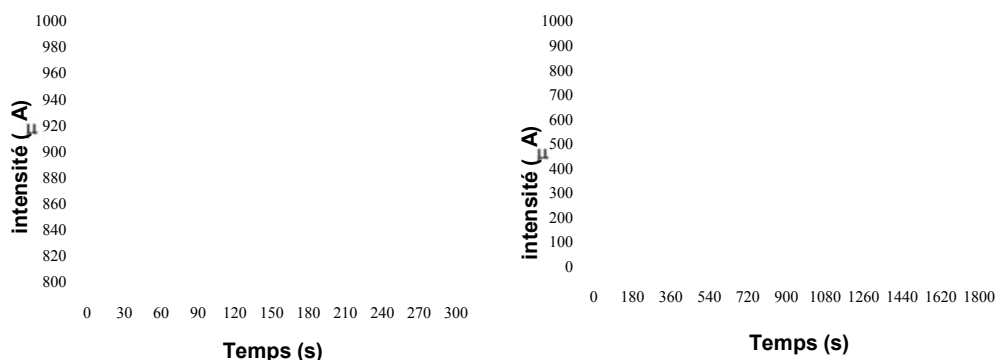


Figure 3.25 : Évolution de l'intensité du courant en fonction du temps d'application d'une tension constante de 5V ; à gauche : les 5 premières minutes de l'essai ; à droite : le même essai prolongé durant 30 minutes.

Cette lente baisse de courant peut s'expliquer par un assèchement progressif de la membrane qui s'accompagne d'une diminution de la perméabilité électro-osmotique et consécutivement de la conductivité ionique. Cette baisse de teneur en eau a deux origines possibles :

- ✓ Une mauvaise étanchéité de notre dispositif,
- ✓ L'électrolyse de l'eau (séparation de l'eau liquide en dihydrogène et dioxygène au niveau des électrodes) conduisant à une dé-saturation de la membrane au contact des électrodes.

Cependant, la cinétique de diminution du courant est lente ce qui nous permet d'envisager d'effectuer des expériences d'imagerie par résonance magnétique dans de bonnes conditions.

3.4.4.3. Mesures par IRM

Quelques techniques RMN ont été développées pour la mesure de coefficient d'électro-osmose notamment par Holz et coll.^{45,46,47}. Cependant, ces techniques ne sont pas encore généralisées et il est nécessaire de concevoir un dispositif expérimental relativement complexe faisant intervenir des impulsions de champ électrique, afin de mesurer des vitesses de flux par RMN⁴⁸ ou même IRM⁴⁹ (le mouvement cohérent des molécules entraînant des modifications de phase dans l'image). Cependant, l'ajout de champ électrique pouvant perturber la mesure RMN, et ne voulant pas mettre en œuvre ce dispositif complexe, nous

avons choisi de mesurer le flux électro-osmotique indirectement en comparant les images obtenues avant et après l'application d'une tension aux bornes des électrodes. Après avoir acquis une image de référence de l'eau dans la membrane (initialement répartie uniformément sur toute la surface), nous imposons une tension aux bornes des électrodes (et donc un champ électrique dans la longueur de la membrane). La tension étant maintenue constante pendant deux heures, l'image obtenue montre une diminution de la quantité d'eau à proximité de l'anode et son augmentation à la cathode (Figure 3.26). Il est ainsi possible d'observer macroscopiquement les effets électro-osmotiques de l'eau dans la membrane Nafion®. La durée d'expérience est suffisamment courte vis-à-vis du coefficient de diffusion pour que ce dernier ne perturbe pas la mesure.

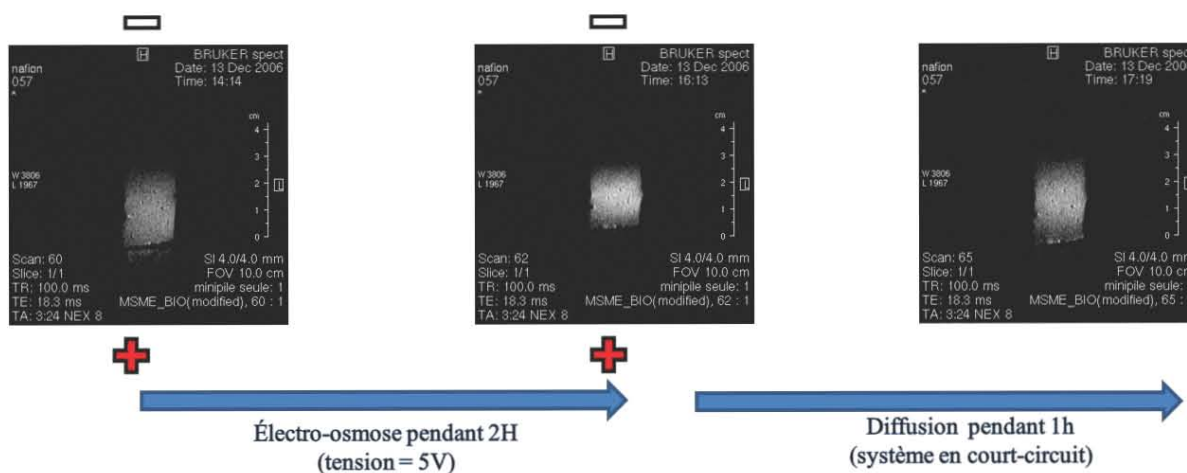


Figure 3.26 : Image de l'eau dans une membrane Nafion® : (à gauche) État initial ; (au centre) après 2h de flux électro-osmotique (sous une tension de 5V) ; (droite) 1 heure après avoir placé les électrodes en court-circuit. (Champ de vue = 10 cm, épaisseur de coupe : 4 mm, matrice = 256*256, temps de répétition = 100 ms, temps d'écho = 18.3 ms, durée de l'expérience d'environ 3 min).

A la fin de l'expérience d'électro-osmose, il existe une accumulation d'eau à la cathode et un déficit à l'anode ; il s'établit donc un gradient de teneur en eau le long de la membrane. Les molécules d'eau vont alors être entraînées de la cathode vers l'anode par diffusion. Le coefficient de diffusion macroscopique de l'eau dans la membrane doit pouvoir être obtenu en comparant les images à différents instants durant ce retour à l'équilibre. Ces deux phénomènes de transport de l'eau (électro-osmose et diffusion) sont plus facilement observables en comparant une à une les images obtenues avant et après l'établissement du flux i) électro-osmotique, ii) diffusif (Figure 3.27).



Figure 3.27 : Les zones claires indiquent une augmentation de la teneur en eau. Sur l'image de gauche (différence entre les images du centre et de gauche de la Figure 3.26), on observe une augmentation de la teneur en eau à la cathode résultant du flux électro-osmotique. A droite, le gradient de concentration entraîne la diffusion de l'eau dans la membrane (différence entre les images de droite et du centre de la Figure 3.26).

Afin de simplifier les expériences et d'en diminuer la durée, nous avons mis en place une séquence d'imagerie 1D (voir paragraphe 2.4) permettant l'acquisition de la projection de la teneur en eau dans la longueur membrane (Figure 3.28). On constate effectivement un déplacement de l'eau par électro-osmose et ensuite un retour à l'équilibre par diffusion.

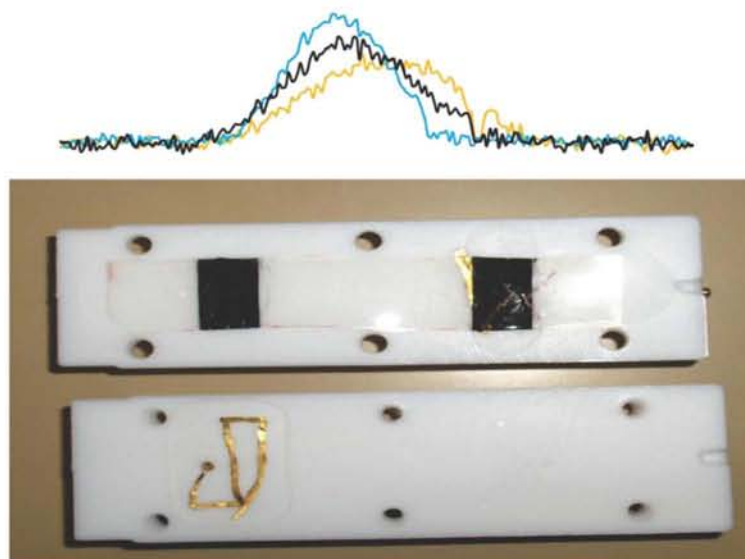


Figure 3.28 : En haut : image à une dimension de l'eau entre les deux électrodes : la courbe jaune correspond à l'état initial ; la courbe bleue est obtenue après 2h de flux électro-osmotique (sous une tension de 5V) ; la courbe noire est obtenue après 1 heure de délai pendant lequel les électrodes sont placées en court-circuit. En bas : photo à l'échelle du dispositif expérimental.

3.4.5. Conclusion sur les expériences d'électro-osmose

Nous avons mis en place un dispositif expérimental d'électro-osmose, pour une membrane ionomère, permettant de faire simultanément des mesures électriques et une visualisation par IRM du transport de l'eau. L'intérêt de l'imagerie IRM apparaît clairement puisqu'elle permet de visualiser les teneurs en eau au sein d'une membrane dont l'épaisseur est inférieure à 200 micromètres.

Les images par IRM montrent distinctement le mouvement électro-osmotique de l'eau sous l'effet d'un champ électrique. Cependant, les mesures nécessitent d'être améliorées, notamment pour pouvoir accéder aux mesures de flux d'eau, ceci en vue d'une caractérisation précise des coefficients de transport de la membrane Nafion®.

Les modèles de membrane et d'électro-osmose que nous avons utilisés permettent d'interpréter nos résultats et plus particulièrement les mesures électriques. Ces modèles nous conduisent à la mise en évidence de la complexité des couplages électro-hydro-mécaniques ayant lieu dans les membranes ionomères et donnent quelques pistes sur la façon de mesurer les coefficients de transport. Là encore, les mesures que nous obtenons permettent difficilement d'accéder à une caractérisation fine des propriétés de transport des membranes. Elles soulignent cependant le rôle important des effets mécaniques de gonflement-retrait lors des essais.

3.5. Conclusion

Une des principales difficultés de cette étude est le traitement et le conditionnement de l'échantillon nécessaires à la réalisation des expériences dans de bonnes conditions. Malgré nos nombreuses tentatives, la solution finalement adoptée, qui consiste en un tube RMN ouvert dans lequel nous plaçons un morceau de membrane et une référence externe, n'est pas exempte d'une certaine limitation (condensation d'eau, perte d'eau dans la membrane donc teneur en eau difficilement contrôlable) et nous oblige à recourir à des techniques de mesure rapides. Dans ce but, nous avons en particulier eu recours à la technique dite « des deux points » qui permet de mesurer avec précision et dans un minimum de temps un coefficient de diffusion.

En fait, nous nous sommes plutôt attachés à définir des protocoles expérimentaux plutôt que d'effectuer des mesures exhaustives. Dans un premier temps, nous avons recherché une procédure faisant appel à la RMN pour déterminer la teneur en eau de la membrane. La

mesure de déplacement chimique semblait appropriée mais ne permet pas une bonne précision aux fortes teneurs en eau. En revanche, le temps de relaxation longitudinale T_1 de l'eau semble être le paramètre de choix à condition qu'un étalonnage ait été effectué au préalable sur la série de membranes. Dans tous les cas, une bonne connaissance de T_1 est indispensable pour effectuer des mesures de diffusion dans des conditions optimales, un des objectifs de cette thèse étant la mise en place d'une procédure fiable pour déterminer le coefficient de diffusion translationnelle (*i.e.* éventuellement en fonction de l'intervalle de diffusion Δ). Les résultats que nous avons obtenus présentent en effet une variation avec Δ , ce qui, combiné avec des mesures de T_1 , permettrait (dans le cas de mesures plus quantitatives) d'accéder à une description de la diffusion restreinte en fonction de la teneur en eau.

L'électro-osmose est l'autre phénomène de transport auquel nous nous sommes intéressés dans le but de caractériser le comportement de l'eau dans la membrane. Là encore, nous avons mis en œuvre deux protocoles expérimentaux : l'un fait appel à une mesure électrique qui, associé à un modèle, conduit à la détermination du paramètre α ; l'autre fait appel aux techniques d'IRM qui permettent de visualiser directement ces déplacements (électro-osmose et diffusion) de l'eau dans la membrane.

Nous avons vu ainsi qu'il était tout à fait possible de caractériser *ex situ* le transport de l'eau dans les membranes de pile à combustible, tant à une échelle micrométrique (mesure de coefficient de diffusion translationnelle par RMN) que macroscopique (mesure par IRM du coefficient de diffusion et du flux électro-osmotique).

3.6. Références bibliographiques du chapitre 3

- ¹ Mauritz K.A., Moore R.B., –State of Understanding of Nafion”, Chemical Reviews, 2004, 104,4535-4585
- ² Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C., –The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies”, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, Volume 19 (11), 1663-1801
- ³ Hsu W.Y., Gierke T.D., –Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes”, Journal of Membrane Science, 1983, 13(3), 307-326
- ⁴ Rubatat L., –Nouveau modèle structural des membranes Nafion® polymère de référence pour l’application pile à combustible basse température”, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble I, 2003
- ⁵ Perrin J.-C., –Étude expérimentale multi-échelles de la dynamique de l’eau dans les membranes ionomères utilisées en piles à combustible”, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble I, 2006
- ⁶ Gebel G., –Les ionomères : des solutions aux membranes pour pile à combustible”, Habilitation à diriger les recherches, Université Joseph Fourier-Grenoble I, 2005
- ⁷ McMillan B., Sharp A.R., Armstrong R.L., –An NMR investigation of the dynamical characteristics of water absorbed in Nafion”, Polymer, 1999, 40, 2471-2480
- ⁸ Kawamura J., Hattori K., Hongo T., Asayama R., Kuwata N., Hattori T., Mizusaki J., –Microscopic states of water and methanol in Nafion membrane observed by NMR micro imaging”, Solid State Ionics, 2005, 176, 2451-2456
- ⁹ Reucroft P.J., Rivin D., Schneider N.S., –Thermodynamics of Nafion vapor interactions. I. Water vapor”, Polymer, 2002, 43, 5157-5161
- ¹⁰ Tsushima S., Teranishi K., Hirai S., –Water diffusion measurement in fuel-cell SPE membrane by NMR”, Energy, 2005, 30 (2-4), 235-245
- ¹¹ Kleinberg R.L., Kenyon W.E., Mitra P.P., –Mechanism of NMR relaxation of fluids in rock”, Journal of Magnetic Resonance A, 1994, 108 (2), 206-214
- ¹² Boyle N.G., McBrierty V.J., Douglass D.C., –The behavior of water in Nafion membranes”, Macromolecules, 1983, 16 (1), 75-80

- ¹³ Boyle N.G., McBrierty V.J., Eisenberg A., "NMR investigation of molecular motion in Nafion membranes", *Macromolecules*, 1983, 16 (1), 80-84
- ¹⁴ Martin C.R., Rhoades T.A., Ferguson J.A., "Dissolution of perfluorinated ion-containing polymers", *Analytical Chemistry*, 1982, 54 (9), 1639-1641
- ¹⁵ Kuntz J.-F., Trausch G., Palmas P., Mutzenhardt P., Canet, D., "Diffusive diffraction phenomenon in a porous polymer material observed by NMR using radio-frequency field gradients", *Journal of Chemical Physics*, 2007, 126 (13), 134904/1-134904/6
- ¹⁶ McMillan B., Sharp A.R., Armstrong R.L., "NMR relaxation in Nafion-the low temperature regime", *Polymer*, 1999, 40, 2481-2485
- ¹⁷ Perrin J.-C., Lyonnard S., Guillermo A., Levitz P., "Water dynamics in ionomer membranes by field-cycling NMR relaxometry", *Fuel Cells*, 2006, 6 (1), 5-9
- ¹⁸ Feindel K.W., Bergens S.H., Wasylishen R.E., "The use of ¹H NMR microscopy to study proton-exchange membrane fuel cells", *ChemPhysChem*, 2006, 7 (1), 67-75
- ¹⁹ Krynicky K., "Proton spin-lattice relaxation in pure water between 0° and 100°", *Physica (The Hague)*, 1966, 32 (1), 167-78
- ²⁰ Fontanella J.J., Edmondson C.A., Wintersgill M.C., Wu Y., Greenbaum S.G. "High-Pressure Electrical Conductivity and NMR Studies in Variable Equivalent Weight Nafion Membranes", *Macromolecules*, 1996, 29 (14), 4944-4951
- ²¹ Chen R.S., Stallworth P.E., Greenbaum S.G., Fontanella J.J., Wintersgill M.C., "High pressure NMR and electrical conductivity studies in acid form Nafion membranes", *Electrochimica Acta*, 1995, 40 (3), 309-313
- ²² Mitra P.P., Sen P.N., Schwartz L.M., Le Doussal P., "Diffusion propagator as a probe of the structure of porous media", *Physical Review Letters*, 1992, 68 (24), 3555-3558
- ²³ Fuller T.F., Newman J., "Water and thermal management in solid-polymer-electrolyte fuel cells", *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140 (5), 1218-1225
- ²⁴ Costamagna P., "Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells", *Chemical Engineering Science*, 2001, 56 (2), 323-332

- ²⁵ Zawodzinski T.A., Neeman M., Sillerud L.O., Gottesfeld S., "Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes", *Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95 (15), 6040-6044
- ²⁶ Gong X., Bandis A., Tao A., Meresi G., Wang Y., Inglefield P.T., Jones A.A., Wen W.-Y., "Self-diffusion of water, ethanol and decafluoropentane in perfluorosulfonate ionomer by pulse field gradient NMR", *Polymer*, 2001, 42 (15), 6485-6492
- ²⁷ Rollet A.-L., Jardat M., Dufreche J.-F., Turq P., Canet D., "Multiscale dynamics in ionic media", *Journal of Molecular Liquids*, 2001, 92 (1-2), 53-65
- ²⁸ Harris K.R., Woolf L.A., "Pressure and temperature dependence of the self-diffusion coefficient of water and oxygen-18 water", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1980, 76 (2), 377-385
- ²⁹ Jayakody J.R.P., Stallworth P.E., Mananga E.S., Farrington-Zapata J., Greenbaum S.G. "High Pressure NMR Study of Water Self-Diffusion in Nafion-117 Membrane", *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108 (14), 4260-4262
- ³⁰ Gong X., Bandis A., Tao A., Meresi G., Wang Y., Inglefield P.T., Jones A.A., Wen W.-Y., "Self-diffusion of water, ethanol and decafluoropentane in perfluorosulfonate ionomer by pulse field gradient NMR", *Polymer* 2001, 42 (15), 6485-6492
- ³¹ Giotto M.V., Zhang J., Inglefield P.T., Wen W.-Y., Jones A.A., "Nanophase Structure and Diffusion in Swollen Perfluorosulfonate Ionomer: An NMR Approach", *Macromolecules*, 2003, 36 (12), 4397-4403
- ³² Meresi G., Wang Y., Bandis A., Inglefield P.T., Jones A.A., Wen W.-Y., "Morphology of dry and swollen perfluorosulfonate ionomer by fluorine-19 MAS, NMR and xenon-129 NMR" *Polymer*, 2001, 42 (14), 6153-6160
- ³³ Zhang J., Giotto M.V., Wen Wen-Yang, Jones A.A., "An NMR study of the state of ions and diffusion in perfluorosulfonate ionomere", *Journal of Membrane Science*, 2006, 269, 118-125
- ³⁴ Rollet A.-L., Simonin J.-P., Turq P., Gebel G., Kahn R., Vandais A., Noel J.-P., Malveau C., Canet D., "Self-Diffusion of Ions at Different Time Scales in a Porous and Charged Medium: The Nafion Membrane", *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105 (19), 4503-4509

- ³⁵ Gouy G., "Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte", *Journal de Physique Théorique Appliquée*, 1910, 4 (9), 457-468
- ³⁶ Israelachvili J., "Intermolecular & Surface Forces" (2nd ed.), Academic Press, 1992
- ³⁷ Hunter R.J., "Foundations of Colloid Science" (2nd ed.), Oxford University Press, 2001
- ³⁸ Moyne C., Murad M.A., "Electro-chemo-mechanical couplings in swelling clays derived from a micro/macro-homogenization procedure", *International Journal of Solids And Structures*, 39, 2002, 6159-6190
- ³⁹ Stemmelen D., Moyne C., Bedet J., Leclerc S., "Transport model for proton exchange membranes of fuel cell", *Proceedings of the IUTAM symposium on swelling and shrinking of porous materials*, 06-10 Aug. 2007, Petrópolis, RJ (Bresil)
- ⁴⁰ Zawodzinski T.A., Davey J., Valerio J., Gottesfeld S., "The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes", *Electrochimica Acta*, 1995, 40 (3), 297-302
- ⁴¹ Okada T., Xie G., Gorseth O., Kjelstrup S., Nakamura N., Arimura T., "Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes", *Electrochimica Acta*, 43 (24), 1998, 3741-3747,
- ⁴² Springer T.E., Zawodzinski T.A., Gottesfeld S., "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model", *Journal of The Electrochemical Society*, 1991, 138 (8), 2334-2342
- ⁴³ Zawodzinski T.A., Springer T.E., Davey J., Jestel R., Lopez C., Valerio J., Gottesfeld S., "A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes", *Journal of The Electrochemical Society*, 1993, 140 (7), 1981-1985
- ⁴⁴ Fuller T.F., Newman J., "Experimental Determination of the Transport Number of Water in Nafion 117 Membrane", *Journal of The Electrochemical Society*, 1992, 139 (5), 1332-1337
- ⁴⁵ Holz M., "Electrophoretic NMR", *Chemical Society Review*, 1994, 23, 165-174
- ⁴⁶ Holz M., Heil S.R., Schwab I.A., "Electrophoric NMR studies of electrical transport in fluid-filled porous systems", *Magnetic Resonance Imaging*, 2001, 19, 457-463
- ⁴⁷ Pettersson E., Furo I., Stilbs P., "On experimental aspects of electrophoretic NMR", *Concepts in Magnetic Resonance Part A*, 2004, 22A (2), 61-68

⁴⁸ Caprihan A., Fukushima E, Flow measurements by NMR, Physics Reports, 1990, 198 (4), 195-235

⁴⁹ Pope J.M., Yao S., "Quantitative NMR imaging of flow", Concepts in Magnetic Resonance, 1993, 5 (4), 281-302

Chapitre 4 : Réalisation d'une PEMFC observable par IRM

Sommaire

4.1	Introduction.....	111
4.2	Conception et Optimisation d'une PEMFC pour l'imagerie par résonance magnétique.....	111
4.2.1	<i>Dispositif expérimental utilisé pour l'acquisition de l'image</i>	<i>111</i>
4.2.2	<i>Prototype privilégiant les performances électriques.....</i>	<i>112</i>
4.2.3	<i>Optimisation des éléments.....</i>	<i>114</i>
4.2.3.1	Effet de l'Assemblage Membrane-Électrodes	114
4.2.3.2	Effet des Collecteurs du courant sur les électrodes.....	115
4.2.3.3	Effet des plaques bipolaires.....	117
4.2.4	<i>Conception du nouveau prototype.....</i>	<i>117</i>
4.3	Imagerie de la pile optimisée en fonctionnement	118
4.3.1	<i>Artefacts expérimentaux.....</i>	<i>118</i>
4.3.2	<i>Accumulation d'eau dans la pile. Gonflement de la membrane dans la pile</i>	<i>119</i>
4.4	Conclusion	124
4.5	Références bibliographiques du chapitre 4.....	126

4. Réalisation d'une PEMFC observable par IRM

4.1. Introduction

De nombreux articles portent sur l'observation *in situ* de l'eau dans une PEMFC, en utilisant diverses techniques¹ et notamment la RMN et l'IRM^{1,2,3,4,5,6,7,8}. A ce jour, l'IRM semble être appliquée seulement à l'étude de cellules élémentaires de très petite taille, dont la conception (notamment la géométrie) et le fonctionnement s'éloignent de celles utilisées industriellement.

L'étude de l'eau par IRM dans une PEMFC en fonctionnement nécessite la conception et l'optimisation d'un prototype de mini-pile. Un premier prototype correspondant à une pile à combustible standard, mais dont la taille a été adaptée aux contraintes de l'IRM, a donc été réalisé. Ce prototype a permis l'étude des effets des différents composants d'une pile sur la qualité des images pour arriver *in fine* à la réalisation d'une pile mieux adaptée à l'examen par IRM. Les dimensions de cette PEMFC et ses performances électriques sont comparables à celles des produits commerciaux. Pour une alimentation des gaz en co-courant, on observe une accumulation progressive d'eau au niveau de la sortie des gaz alors que la zone d'entrée reste sèche. Les images indiquent également le gonflement de la membrane au niveau des canaux d'alimentation en gaz. Cependant, des artefacts liés à des différences de susceptibilité magnétique entre les divers matériaux constituant la pile, l'eau et les gaz compliquent sérieusement l'interprétation des images.

4.2. Conception et Optimisation d'une PEMFC pour l'imagerie par résonance magnétique

4.2.1. Dispositif expérimental utilisé pour l'acquisition de l'image

Toutes les images présentées dans ce chapitre ont été réalisées à l'aide d'un imageur horizontal de type Biospec 24/40 et de la société Bruker, fonctionnant à un champ magnétique de 2.35 T. Le logiciel d'acquisition et de traitement de l'image est Paravision 3.1. L'antenne dispose d'un volume utile d'environ 27 cm³, ce qui permet l'étude de mini-piles à combustible ayant des tailles comparables aux mini-piles de démonstration. L'acquisition de l'image est obtenue en utilisant une séquence classique d'imagerie par écho de spin avec sélection d'une tranche déterminée (voir paragraphe 2.4.1.1 ; cette séquence est la séquence

Multi-Slice Multi-Echo : MSME sur Paravision). La résolution spatiale que l'on peut espérer atteindre avec cet appareil est de l'ordre de $100\ \mu\text{m}$, ce qui est évidemment insuffisant pour une observation directe du profil de la quantité d'eau dans l'épaisseur de la membrane. Cette limitation de l'imagerie par résonance magnétique est bien connue, bien que Tsushima *et coll.*⁵ ait obtenu à obtenir des images en densité de spin dans l'épaisseur de la membrane ; avec cependant une résolution (environ $25\ \mu\text{m}$) assez médiocre vis-à-vis de l'épaisseur de la membrane (environ $180\ \mu\text{m}$). Dans la suite de cette étude et afin d'échapper à ce problème de résolution spatiale, nous choisissons l'orientation des gradients de lecture et de phase de façon à obtenir l'image du plan de la membrane, la tranche sélectionnée n'est autre que l'épaisseur de la membrane.

4.2.2. Prototype privilégiant les performances électriques

L'architecture du premier prototype de pile, est analogue à celle utilisée dans la conception des piles commerciales. Elle se compose de deux plaques bipolaires rectangulaires fabriquées en graphite qui permettent la collecte du courant sur l'ensemble de la zone active. Des canaux (1 mm sur 1 mm) ont été usinés sur ces plaques pour offrir une meilleure répartition des gaz (Figure 4.1).

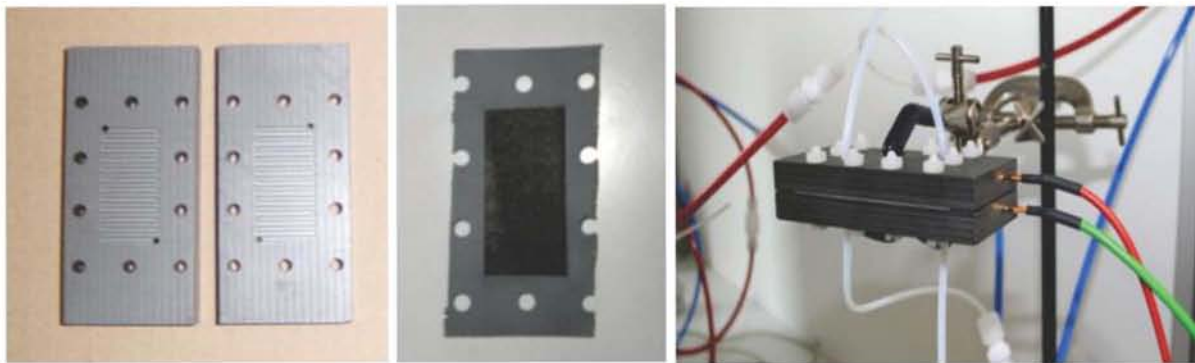


Figure 4.1. Premier prototype de pile à combustible réalisé au laboratoire. A gauche : les plaques bipolaires usinées en graphite ; Au centre : l'assemblage membrane-électrodes (partie sombre) et le joint en silicone (partie claire) ; A droite : le prototype assemblé et en fonctionnement avec les entrées de gaz (tuyaux blancs) de chaque côté.

Cette architecture permet de conserver les diffuseurs poreux en carbone qui permettent de maintenir une densité de courant uniforme sur l'ensemble du système. L'Assemblage Membrane-Électrodes (AME) est composé d'une membrane ionomère de Nafion[®] 115 et d'électrodes en platine de faible densité ($0,7\ \text{mg}/\text{cm}^2$). La membrane est sous sa forme acide mais nous n'avons pas d'informations précises sur le traitement utilisé pour sa préparation. Ce

dernier point n'est, *a priori*, pas crucial dans le cadre de cette étude mais il est bien connu que les membranes commerciales contiennent quelques éléments paramagnétiques^{9,10}. Il n'est pas possible de traiter la membrane, afin d'éliminer ces éléments par complexation, car nous achetons directement l'assemblage membrane-électrode et il ne nous est pas techniquement possible de réaliser cet assemblage. L'étanchéité du système est assurée par un joint en silicone entourant chaque côté de la surface active. La surface active totale de la pile est d'environ 6 cm² (rectangle de 3 cm par 2 cm). Le dispositif est présenté en Figure 4.1.

Les caractéristiques électriques (Figure 4.2) de cette pile sont satisfaisantes ; dans les conditions optimales, la pile à combustible débite un courant d'environ 2.5 A.

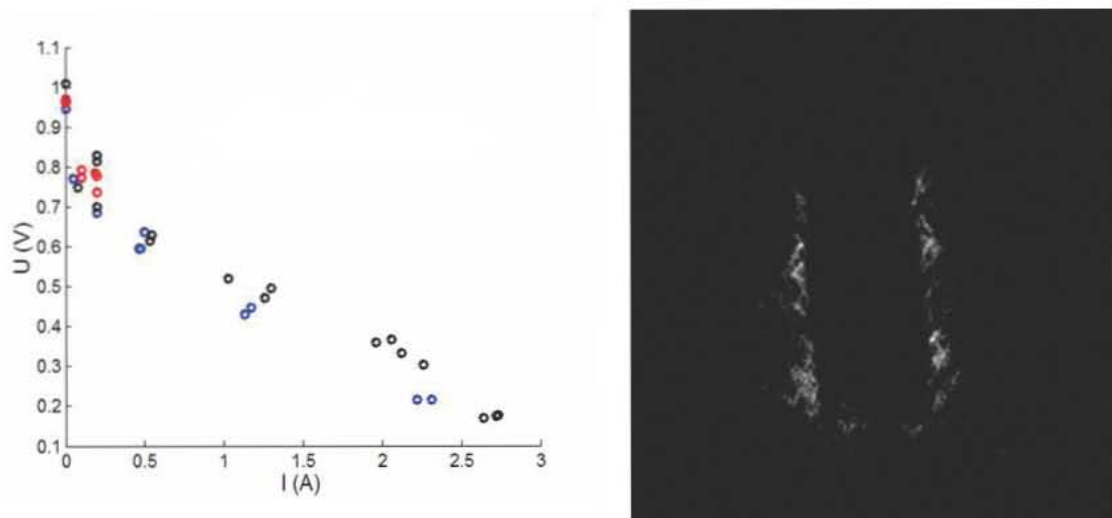


Figure 4.2. A gauche : courbe de polarisation du premier prototype de pile à combustible réalisée au laboratoire ; A droite : image de l'eau contenue dans le prototype de pile après fonctionnement (Champ de vue = 8 cm, épaisseur de coupe : 8 mm, matrice = 256*192, temps de répétition = 5 s, temps d'écho = 15.9 ms, durée de l'expérience d'environ 2h).

L'image obtenue avec ce prototype en fonctionnement n'est pas très concluante (Figure 4.2). En effet, seule la zone en dehors de la zone active (où se situe l'AME ainsi que les diffuseurs poreux), est observée. L'extinction du signal au niveau de la membrane peut être due à des phénomènes d'écrantage des impulsions radiofréquences, ou bien à des problèmes de différences de susceptibilité magnétique ou encore à des temps de relaxation de l'eau dans la membrane trop courts pour permettre son observation. Seule une étude minutieuse des effets des différents composants de la pile à combustible a permis d'identifier leur comportement vis-à-vis de l'IRM et d'aboutir à la conception d'un nouveau prototype dont le cœur a pu être observé tout en restant proche d'une pile à combustible classique.

4.2.3. Optimisation des éléments

Tous les composants de la pile à combustible décrite précédemment (schéma de la Figure 4.1 et paragraphe 4.2.2) sont étudiés indépendamment. Ces études s'effectuent, dans la plupart des cas, avec un support en Téflon composés de deux demi-cylindres. Ce dernier permet d'obtenir une surface de contact homogène réduisant ainsi les artefacts d'imagerie. De plus, le support a été parfaitement ajusté aux dimensions de l'antenne pour remédier aux problèmes de vibration de l'échantillon qui conduiraient à l'obtention d'images floues. La partie plate d'un des demi-cylindres a été creusée de manière à bien positionner l'échantillon qui a été étudié (Figure 4.3).

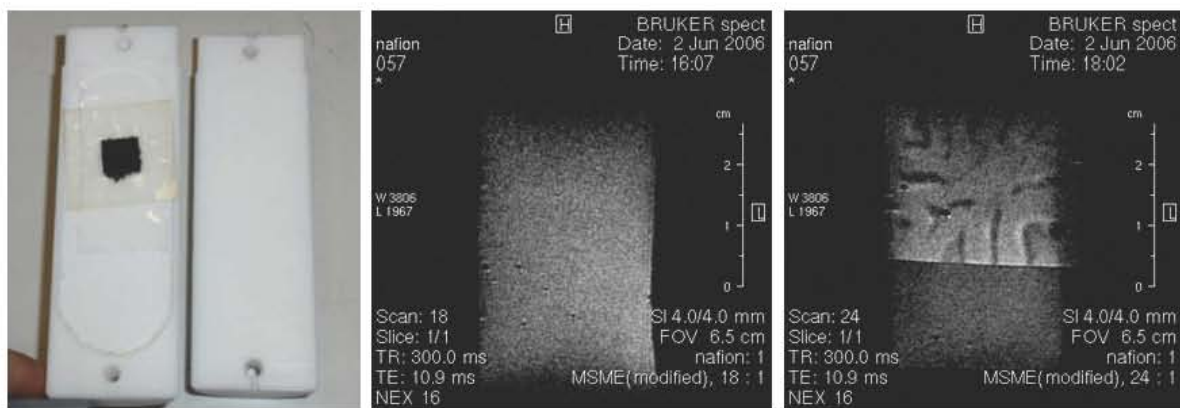


Figure 4.3. Dispositif expérimental permettant l'imagerie des différents composants de la pile (à gauche). Image IRM d'une membrane hydratée (au centre). La même image obtenue en superposant un assemblage membrane-électrodes (à droite) (Champ de vue = 6.5 cm, épaisseur de coupe : 4 mm, matrice = 256*256, temps de répétition = 300 ms, temps d'écho = 10.9 ms, durée de l'expérience d'environ 20 min, S/N > 5).

4.2.3.1. Effet de l'Assemblage Membrane-Électrodes

Les assemblages membrane-électrodes que nous avons testés se composent d'une membrane en Nafion[®] sous sa forme acide recouverte d'électrodes en platine sur chacune de ses faces.

Afin d'être certains de pouvoir obtenir l'image de l'eau dans la pile à combustible, une membrane en Nafion[®] 117 est placée dans le support en Téflon. L'image obtenue (Figure 4.3) est de bonne qualité et le rapport signal-sur-bruit est satisfaisant (S/N > 5). Dans la suite de cette étude, l'image de cette membrane hydratée servira de référence.

Pour étudier l'effet des électrodes, nous ne disposons que d'électrodes greffées sur une membrane relativement sèche. Elle est superposée à la membrane de référence et l'image obtenue dans ces conditions (photographie de gauche et image de droite de la Figure 4.3) montre comment est réalisée cette superposition. Les zones sombres sur la surface de la

membrane contenant l'électrode sont dues à une déformation de cette membrane. En revanche, l'électrode n'induit pas de perturbations dans la zone où elle est située.

4.2.3.2. Effet des Collecteurs du courant sur les électrodes

Dans une pile à combustible classique, la collecte du courant s'effectue au niveau des électrodes par l'ajout de diffuseurs poreux en papier graphite. Afin de déterminer l'effet de ces diffuseurs, nous avons effectué une expérience d'imagerie d'un tube rempli d'eau contenant des capillaires laissés ouverts (de manière à ce que de l'eau pénètre dans les capillaires). Ensuite, l'expérience est renouvelée en ajoutant une feuille de diffuseur poreux autour de cet échantillon.

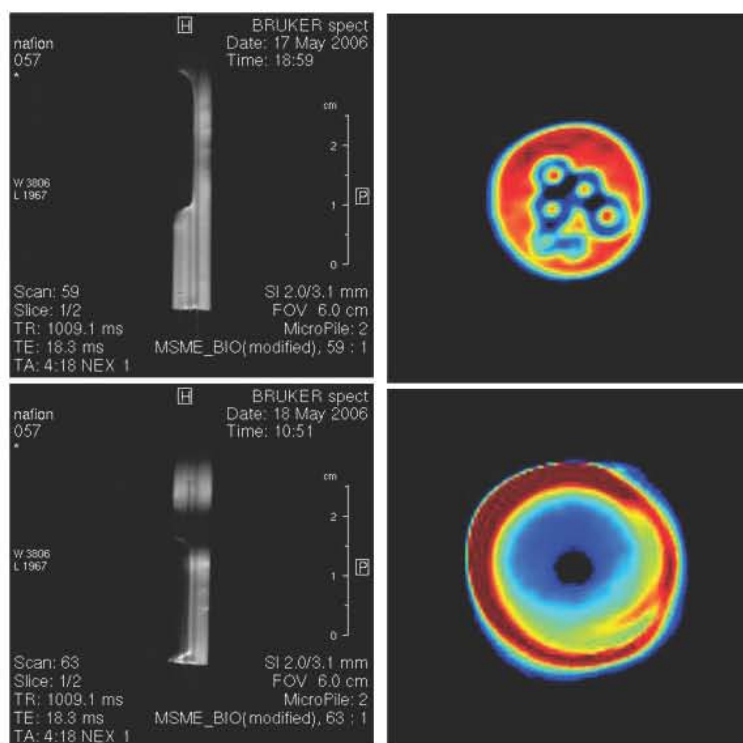


Figure 4.4. Effets des diffuseurs poreux sur l'acquisition d'une image obtenue par (à gauche) gradients de champ B_0 et (à droite) par gradients de champ radiofréquence B_1 (voir paragraphe 2.4.2). Les images sont obtenues avec un champ de vue de 6 cm, une épaisseur de coupe de 2 mm, une matrice de 256*256, un temps de répétition de 1009.1 s et un temps d'écho de 18.3 ms pour une durée totale de l'expérience d'environ 4 min. En haut : images de référence, le tube d'eau avec 6 capillaires n'est pas entouré de diffuseur poreux ; En bas : en présence des diffuseurs poreux, on constate une perte de signal dans le cas de l'image obtenue par gradient B_0 et une déformation importante des images obtenues par gradient B_1 .

Les images obtenues (Figure 4.4) montrent clairement une atténuation du signal par la présence du diffuseur poreux. Cette perte de signal peut être due à un phénomène d'écrantage aux impulsions radiofréquences (il peut-être assimilé à une « cage de Faraday » qui bloque tout ou partie du signal et de l'émission radiofréquence) ou bien à des artefacts résultant d'une

différence de susceptibilité magnétique. Afin d'identifier lequel de ces phénomènes est prépondérant, la technique d'imagerie utilisant des gradients de champs radiofréquences a été utilisée¹¹. Cette technique permet d'obtenir des images de très bonne qualité et surtout elle s'avère très utile pour l'étude d'échantillons présentant des gradients internes importants¹². Comme le marquage spatial s'effectue par des gradients de champ radiofréquence, et non pas par des gradients de champ magnétique statique, cette technique est extrêmement sensible à l'écrantage radiofréquence.

L'ajout du diffuseur poreux rend totalement impossible l'obtention d'une image interprétable de l'échantillon d'eau avec les 6 capillaires (Figure 4.4, en bas et à droite). Cette expérience démontre que le phénomène prépondérant est l'écrantage des impulsions radiofréquences par le diffuseur poreux.

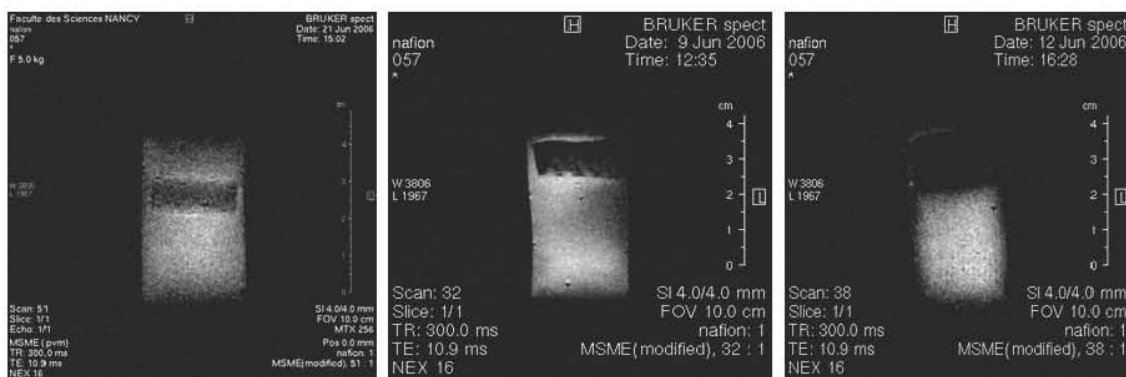


Figure 4.5 . Images de l'eau dans une membrane Nafion® 117 dans le support en Téflon : a) avec un morceau de diffuseur poreux (atténuation d'environ 50% du signal) ; b) avec un tamis en cuivre (atténuation d'environ 80% du signal) ; c) avec un tamis en inox (atténuation de 100% du signal). Les images sont obtenues avec un champ de vue de 10 cm, une épaisseur de coupe de 4 mm, une matrice de 256*256, un temps de répétition de 300 ms, d'un temps d'écho de 10.9 ms et la durée de l'expérience est d'environ 20min.

La collecte du courant au niveau des électrodes, avec une minimisation des pertes de courant, est essentielle pour obtenir une pile ayant des caractéristiques électriques intéressantes. Il a été envisagé de remplacer les diffuseurs poreux par des tamis de matériaux conducteurs. De nombreux types de collecteurs ont été étudiés, notamment en cuivre, en laiton et en inox (Figure 4.5). Cependant, ils se sont tous avérés plus perturbateurs que les diffuseurs poreux en graphite. La solution retenue a été de conserver les diffuseurs poreux lors de la construction du second prototype en sachant qu'ils conduisent à une atténuation du signal et à une impossibilité d'utiliser la technique d'imagerie par gradients de champ radiofréquence.

4.2.3.3. Effet des plaques bipolaires.

Classiquement, les plaques bipolaires sont métalliques (ce qui doit totalement être exclu ici en raison du champ magnétique) ou bien en graphite ; ce matériau conducteur génère de nombreux artefacts lors de l'acquisition des images IRM. Ceci a été vérifié en plaçant un tube d'eau dans une plaque massive de graphite. L'image ainsi obtenue est complètement déformée par la présence de graphite. Ce matériau n'est donc pas utilisable pour l'étude de la pile en fonctionnement. En conclusion, les plaques bipolaires seront remplacées par un support en matériau non conducteur dans le second prototype.

4.2.4. Conception du nouveau prototype

Le nouveau prototype de pile à combustible a été conçu en prenant en compte les résultats obtenus précédemment de façon à réduire les perturbations de la mesure RMN. Le support de l'AME se compose de deux demi-cylindres en polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Ce matériau ne perturbe pas l'observation par IRM et a également l'avantage d'être optiquement transparent. Ceci permettra de confirmer directement et simplement certaines observations IRM. Le PMMA n'étant pas un conducteur électrique, il ne permet pas la collecte du courant alors qu'habituellement l'AME est inséré entre des plaques en graphite ou en métal (plaques bipolaires) qui sont connectées au circuit électrique. Comme la quantité de matériaux conducteurs doit être réduite autant que possible, le courant sera collecté aux bords des deux électrodes au moyen d'un anneau constitué d'un fil d'or de 0.5 mm de diamètre. Les diffuseurs poreux en carbone n'ayant pu être remplacés sont conservés. Les canaux de gaz (mesurant 1 mm par 1 mm) sont usinés dans la partie plate des demi-cylindres. L'assemblage est composé d'une membrane ionomère de Nafion[®] 115 et d'électrodes en platine de faible densité (0,5 mg/cm²), la membrane étant sous sa forme acide. L'étanchéité du système est assurée par un joint en silicone placé de chaque côté de la surface active. La surface active totale de notre pile est d'environ 6 cm² (rectangle de 4 cm par 1,5 cm). Le nouveau prototype est présenté sur la Figure 4.6.

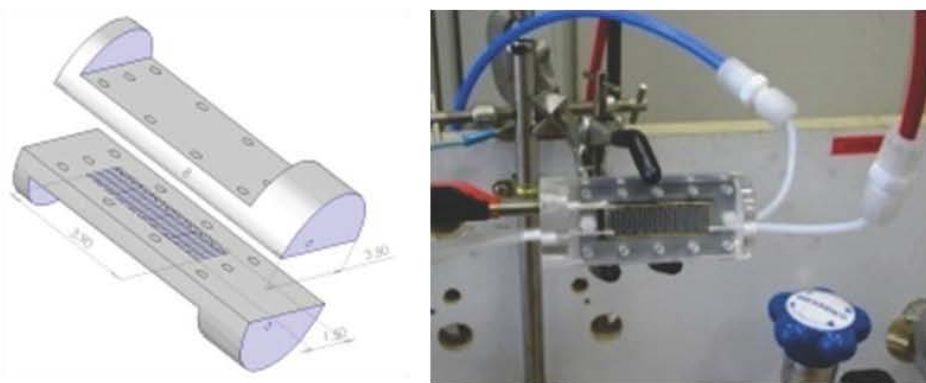


Figure 4.6. Prototype d'une mini-pile à combustible conçu au laboratoire (à gauche : le schéma de l'assemblage ; à droite : la PEMFC avec les entrées des gaz ainsi que le collecteur de courant).

Dans les conditions optimales et hors de l'aimant, l'intensité maximale produite par la pile à combustible est d'environ 2.2 A. Lors de son fonctionnement dans le spectromètre, les gaz n'étant pas hydratés, l'intensité du courant généré ne dépassait pas 1A.

4.3. Imagerie de la pile optimisée en fonctionnement

4.3.1. Artefacts expérimentaux

Un morceau de membrane saturée en eau (du Nafion[®] 117 sous sa forme acide) est placé entre deux demi-cylindres en Téflon avec ou sans usinage de canaux sur leur partie plate. L'ensemble n'est pas serré et une cale, également en Téflon, a été insérée afin de s'assurer qu'il n'y ait pas de contact entre la membrane et le support ; ceci évite le gonflement différentiel de la membrane au voisinage des canaux.

La Figure 4.7 montre une succession de zones sombres et de zones claires (Figure 4.7 b et c), ceci ne peut provenir que d'artefacts liés à la différence de susceptibilité magnétique des matériaux présents (eau/gaz/membrane/téflon). Les images obtenues en changeant la direction du gradient de lecture permettent de confirmer la présence de ce type d'artefact ; le gradient de lecture est connu pour être plus sensible aux gradients internes (générés par les différences de susceptibilité magnétique) que le gradient de phase^{13,14}. Dans le cadre de l'étude de la pile en fonctionnement, il faudra toujours garder à l'esprit cette possibilité d'artefacts afin d'interpréter les images sans ambiguïté.

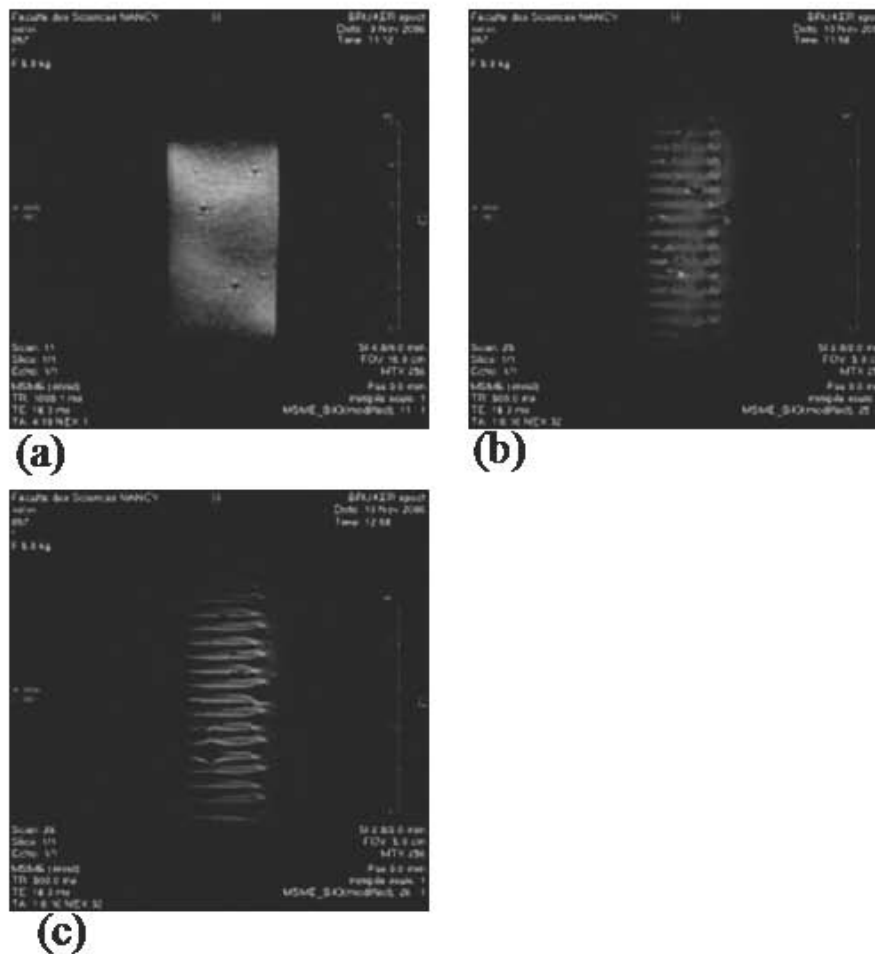


Figure 4.7. Contenu en eau de la membrane seule insérée entre deux demi-cylindres en Téflon a) sans les canaux ; b) avec des canaux parallèles au gradient de lecture ; c) avec des canaux perpendiculaires au gradient de lecture (Champ de vue = 5 cm, épaisseur de coupe : 2 mm, matrice = 256*256, temps de répétition = 500 ms, temps d'écho = 18.3 ms, durée de l'expérience d'environ 1h).

4.3.2. Accumulation d'eau dans la pile. Gonflement de la membrane dans la pile

Comme les diffuseurs poreux ont dû être conservés dans ce prototype afin de préserver ses caractéristiques de pile, on peut s'attendre à quelques difficultés provenant de leur effet de blindage (paragraphe 4.2.3.2). L'évolution du signal RMN en fonction de la durée d'une impulsion radiofréquence (Figure 4.8) montre un comportement inhabituel (impossibilité d'inverser le signal) qui peut être attribué à un effet de blindage. Celui-ci altère la qualité des images obtenues par gradient B_0 et condamne totalement l'imagerie par gradient B_1 qui auraient pu être très utile eu égard aux problèmes de susceptibilité magnétique.

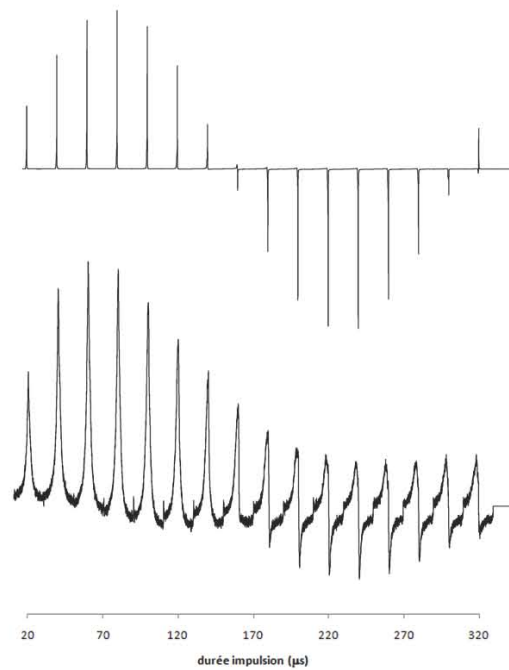


Figure 4.8 : Courbes de nutation (évolution du signal en fonction de la durée de l'impulsion RF). En haut : pour un échantillon d'eau, on observe le comportement sinusoidal attendu. En bas : expérience identique effectuée sur le prototype de mini-pile, on constate un comportement très différent de précédent et en particulier l'impossibilité d'inverser l'aimantation.

Tous les résultats, présentés dans la suite de cette étude, ont été obtenu avec notre prototype fonctionnant avec une alimentation à co-courant d'air et d'hydrogène. Cette configuration est bien connue pour induire une accumulation d'eau en sortie de gaz alors que la zone à proximité de l'entrée reste sèche³. Il est possible d'obtenir une image de la mini-pile à combustible en fonctionnement dans le spectromètre (Figure 4.9). Cependant, il n'est pas possible d'effectuer le contrôle de la tension et de l'intensité du courant en même temps que l'acquisition des images. Les connections externes permettant ces contrôles doivent être débranchés car ils engendrent des signaux parasites ; en conséquence, la pile à combustible est utilisée en court-circuit.

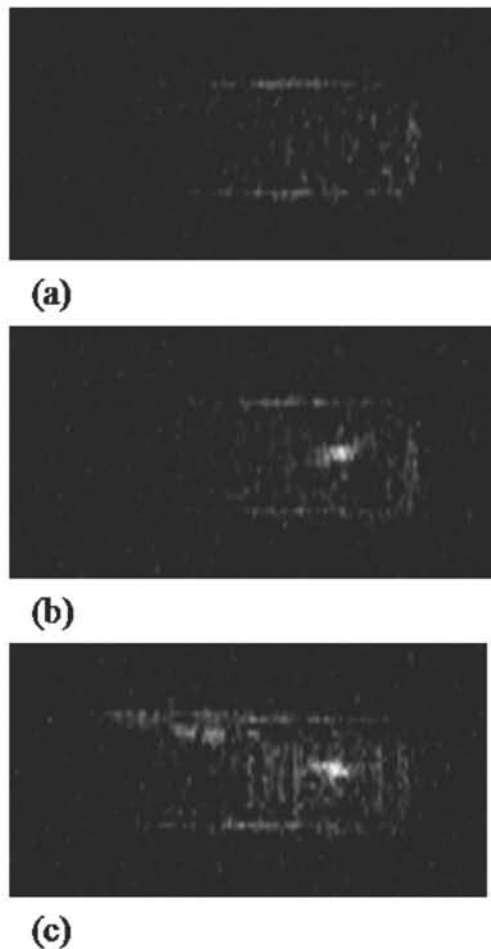


Figure 4.9. Contenu en eau de la membrane de la pile en fonctionnement dans l'imagerie après : a) 0 min ; b) 5 min ; c) 10min de fonctionnement (débits en gaz : air = 2l/h ; H_2 = 0.6l/h)

Comme attendu, une augmentation du signal est observée à proximité de la sortie des gaz (partie droite des images, Figure 4.9). Elle est attribuée à une augmentation progressive de la teneur en eau. Les points les plus clairs visibles sur les images, Figure 4.9a et Figure 4.9b, sont attribués à la présence d'eau liquide dans les canaux de gaz ; ceci est confirmé visuellement (Figure 4.10).

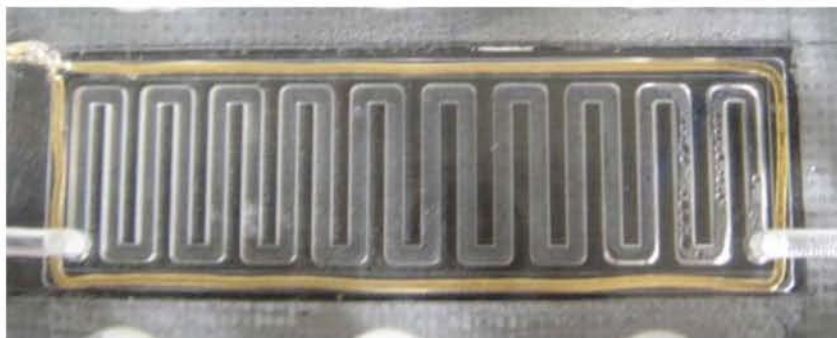


Figure 4.10. Condensation d'eau dans les canaux de gaz près de la sortie. Les gaz circulent de la gauche vers la droite (débits en gaz : air = 2l/h ; H_2 = 0.6l/h).

On observe sur la Figure 4.9 la présence alternée de zones claires et de zones sombres coïncidant avec les canaux d'alimentation en gaz. En l'absence d'eau liquide dans les canaux et étant donné que les diffuseurs poreux sont hydrophobes, ce signal résulte de l'eau contenue dans la membrane ou au niveau des électrodes. Deux phénomènes peuvent induire cette succession de zones claires et de zones sombres : un gonflement de la membrane au niveau des canaux (associé à une augmentation de la teneur en eau de la membrane) ou des artefacts lors de l'acquisition de l'image. En effet, l'épaisseur de la membrane peut augmenter de plus de 30% en fonction de son taux d'hydratation^{15,16}. Ce gonflement au niveau des canaux pourrait ainsi induire une augmentation de l'intensité du signal. L'autre possibilité serait un artefact lié à l'expérience d'IRM : il y a de nombreuses espèces en présence dans la PEMFC ayant des susceptibilités magnétiques différentes. Ceci conduit à des gradients de champs magnétiques locaux aux interfaces qui se superposent aux gradients appliqués pour l'acquisition de l'image et qui peuvent perturber celle-ci.

Les images de la Figure 4.9 montrent une zone plus claire qui coïncide avec la position de l'anneau de collecte du courant en or. Ceci peut être attribué à une augmentation de la quantité d'eau à proximité de l'anneau (l'or est un matériau hydrophile) ou à un artefact similaire à celui décrit précédemment.

Pour lever ces ambiguïtés d'interprétation, une PEMFC fonctionnant exactement dans les mêmes conditions a été utilisée en dehors de l'imageur, jusqu'à ce que l'AME soit suffisamment hydraté. Le support en PMMA de la pile est remplacé rapidement par un support en téflon sans canaux et donc offrant une surface de contact avec l'assemblage homogène (i.e. évitant les artefacts liés aux différences de susceptibilité magnétique). Une image de cet ensemble est alors obtenue. Le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane étant faible (de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6}$ cm²/s, paragraphe 3.3), il n'y a pas homogénéisation complète de la teneur eau dans la membrane pendant le temps de l'acquisition de l'image.



Figure 4.11. Image de l'AME du prototype de pile obtenue après 15 minutes de fonctionnement. Le support en PMMA et l'anneau d'or sont enlevés avant l'expérience d'IRM. On remarque une accumulation d'eau à l'endroit où était positionné l'anneau de collecte (Champ de vue = 12 cm, épaisseur de coupe : 4 mm, matrice = 256*256, temps de répétition = 100 ms, temps d'écho = 11.3ms, durée de l'expérience d'environ 3 min).

Une accumulation d'eau est observée à l'endroit où était positionné l'anneau de collecte de courant en or (Figure 4.11). Ceci démontre sans ambiguïté qu'il y a une hydratation privilégiée de la membrane en contact avec l'anneau d'or. Par contre, les canaux de gaz n'apparaissent pas sur cette image ; ceci est peut-être dû à un taux d'hydratation de la membrane insuffisant. De plus, comme cela est indiqué dans le paragraphe 4.2.3.2, le signal de l'eau dans la membrane est fortement atténué en raison des effets de blindage radiofréquence des diffuseurs poreux.

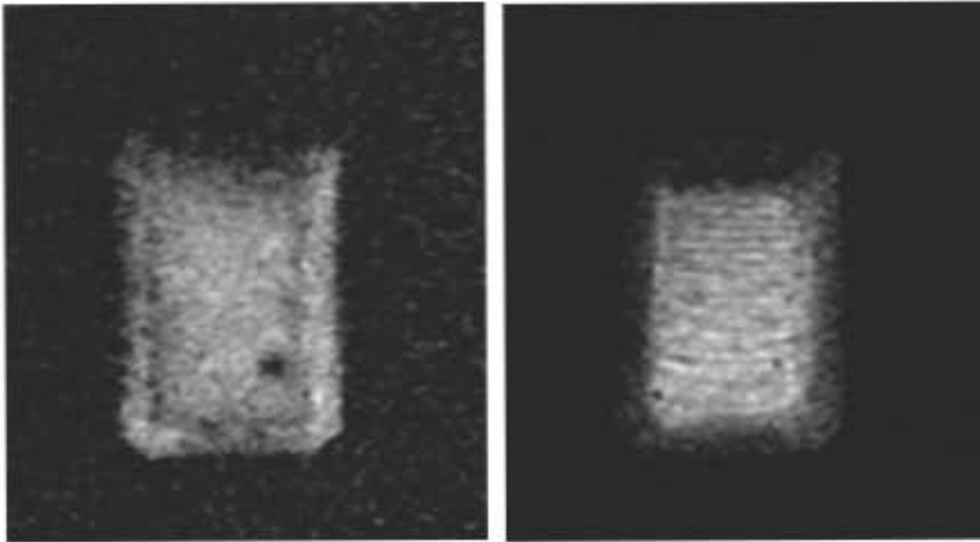


Figure 4.12. A gauche : image de l'AME obtenue avant fonctionnement de la pile présentant, une répartition quasi uniforme de l'eau dans la membrane. A droite : image de l'AME obtenue après 15 minutes de fonctionnement. On remarque une alternance de zones ayant une hydratation différente et qui coïncide à la position des canaux du support. Le support ainsi que les diffuseurs poreux ont été enlevés avant l'acquisition du signal RMN (Champ de vue = 12 cm, épaisseur de coupe : 4 mm, matrice = 256*256, temps de répétition = 100 ms, temps d'écho = 11.3 ms, durée de l'expérience d'environ 3 min).

Afin de valider les images obtenues sur la pile en fonctionnement et pour se prémunir d'une mauvaise interprétation (cf. artefacts décrits précédemment), l'AME, et lui seul, est extrait du premier prototype après fonctionnement de la pile en dehors de l'imageur. Les images résultantes (Figure 4.12) confirment qu'il s'agit bien d'un gonflement de la membrane et valident l'observation qui a été réalisée sur le prototype en fonctionnement dans l'imageur.

La quantité d'eau est plus importante au niveau des canaux d'arrivés des gaz, là où il y a un espace permettant le gonflement de la membrane. A contrario, entre les canaux, le gonflement est empêché par la présence du support, ce qui limite l'augmentation de teneur en eau dans ces zones (Figure 4.12).

4.4. Conclusion

Un prototype de pile à combustible pouvant être imagé par IRM durant son fonctionnement a été réalisé en optimisant le choix des différents composants. Les images obtenues ont pu être confirmées en démontant, élément par élément, la pile à combustible. Ceci a permis notamment de caractériser les sources possibles de déformation des images (résultant de différences de susceptibilité magnétique entre les matériaux ou d'un écrantage des champs radiofréquences). L'étude réalisée démontre, en ayant levé toutes les ambiguïtés

d'interprétation, qu'il est possible d'obtenir l'image d'une pile à combustible en fonctionnement. Une inhomogénéité de la teneur en eau dans la membrane est observée et résulte de la présence des canaux d'alimentation en gaz. Ce phénomène, bien que généralement négligé lors des modélisations du transport de l'eau dans les membranes de pile en fonctionnement, a une grande importance sur l'efficacité et la durée de vie des membranes. En effet, l'électrolyte peut-être de façon globale, suffisamment hydraté et présenter des zones à taux d'hydratation plus faible. Ceci engendre une diminution des performances de la pile et conduit à une dégradation plus rapide de la membrane.

Cette étude préliminaire a montré tout l'intérêt de l'imagerie par résonance magnétique pour la gestion de l'eau dans les piles à combustible. Par la suite, la résolution spatiale des images pourra être améliorée en utilisant un système d'imagerie plus performant. Il est également envisagé d'utiliser des séquences permettant d'obtenir des images pondérées par les temps de relaxation de l'eau. Ceci permettrait de différencier la mobilité de l'eau dans les différents éléments constituant la pile : séparation de l'eau dans la membrane, au niveau des électrodes ou dans les canaux d'alimentation en gaz.

4.5. Références bibliographiques du chapitre 4

- ¹ Feindel K.W., Bergens S.H., Wasylishen R.E., "The use of ¹H NMR microscopy to study proton-exchange membrane fuel cells", *Chem. Phys. Chem.* 2006, 7, 67–75.
- ² Feindel K.W., Bergens S.H., Wasylishen R.E., "Insights into the Distribution of Water in a Self-Humidifying H₂/O₂ Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Using ¹H NMR Microscopy", *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 14192-14199.
- ³ Feindel K.W., LaRocque L.P.-A., Starke D., Bergens S.H., Wasylishen R.E., "In situ observations of water production and distribution in an operating H₂/O₂ PEM fuel cell assembly using ¹H NMR microscopy", *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 11436-11437.
- ⁴ Eranishi K., Tsushima S., Hirai S., "Study of the effect of membrane thickness on the performance of polymer electrolyte fuel cells by water distribution in a membrane", *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005, 8, A281–A284.
- ⁵ Tsushima S., Teranishi K., Hirai S., "Magnetic resonance imaging of the water distribution within a polymer electrolyte membrane in fuel cells", *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004, 7, A269–A272.
- ⁶ Tsushima S., Teranishi K., Nishida K., Hirai S., "Water content distribution in a polymer electrolyte membrane for advanced fuel cell system with liquid water supply", *Magn. Reson. Imaging* 2005, 23, 255–258.
- ⁷ Minard K. R., Viswanathan V. V., Majors P. D., Wang L.-Q., Rieke P. C., "Magnetic resonance imaging (MRI) of PEM dehydration and gas manifold flooding during continuous fuel cell operation", *Journal of Power Sources* 2006, 161, 856–863S.
- ⁸ Tsushima S., Teranishi K., Hirai S., "Water diffusion measurement in fuel-cell SPE membrane by NMR", *Energy* 2005, 30, 235–245.
- ⁹ MacMillan B., Sharp A. R., Armstrong R. L., "An n.m.r. investigation of the dynamical characteristics of water absorbed in Nafion", *Polymer*, 1999, 40, 2471-2480
- ¹⁰ MacMillan B., Sharp A. R., Armstrong R. L., "N.m.r. relaxation in Nafion—the low temperature regime" *Polymer*, 1999, 40, 2481-2485
- ¹¹ Canet D., "Radiofrequency field gradient experiments", *Prog. Nucl. Mag. Reson. Spectros.* 1997, 30, 101-135

¹² Maffei P., Kiene L., Canet D., –Application of NMR micro imaging by radio-frequency field gradients to the observation of solvent penetration in polymeric materials.”, *Macromolecules* 1992, 25, 7114-7118.

¹³ Price W.S., "Pulsed-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance as a Tool for Studying Translational Diffusion: Part II. Experimental Aspects", *Concepts in Magnetic Resonance* 1998, 10 (4), 197-237

¹⁴ Price W.S., "NMR imaging", *Annual Reports On NMR Spectroscopy*, 35

¹⁵ Gebel G., Aldebert P., Pineri M., –Swelling study of perfluorosulphonated ionomer membranes”, *Polymer* 1993, 34, 333-339.

¹⁶ Hinatsu J. T., Mizuhata M., Takenaka H., –Water Uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes from Liquid Water and Water Vapor”, *J. Electrochem. Soc.* 1994, 141, 1493-1498.

Conclusion

Conclusion

A bien des égards, les objectifs de cette thèse ont été atteints. Nous avons en particulier pu développer des méthodes originales pour mesurer la diffusion translationnelle de l'eau dans les membranes de pile à combustible. Les difficultés tiennent en particulier à une évolution possible de l'échantillon (perte d'eau) qui implique la mise au point d'une méthode de mesure rapide. Nous avons montré que, au lieu d'effectuer une douzaine d'expériences (voir plus) comme cela se pratique couramment, deux expériences dont les paramètres sont convenablement choisis, suffisent pour atteindre une très bonne précision. Nous avons d'ailleurs eu la satisfaction de constater que, depuis sa publication, cette idée avait été reprise plusieurs fois dans la littérature.

Un autre problème, concernant la diffusion de l'eau dans la membrane, est celui de la décroissance du coefficient de diffusion mesuré (ou apparent) en fonction de l'intervalle de diffusion. S'agissant d'un milieu très hétérogène, on doit observer ce phénomène et en retirer des informations structurales. Il se trouve que l'utilisation de gradients de champ statique est altérée par l'existence de gradients internes (qui sont eux aussi des gradients de champ statique) qui prennent naissance aux interfaces dans un milieu hétérogène (entre zones de susceptibilités magnétiques différentes). Nous avons montré que la décroissance du coefficient de diffusion décrit ci-dessus était difficilement observable (ou bien disparaissait complètement) si on a recours aux gradients de champ statique. En revanche, la méthode des gradients de champ radiofréquence (qui ne souffre absolument pas des gradients internes) nous a conduits à des résultats particulièrement probants puisque l'on observe une décroissance régulière et significative du coefficient diffusion apparent. Pour les petites valeurs d'intervalle de diffusion, on tend bien vers le coefficient d'autodiffusion de l'eau libre. Pour les grandes valeurs de l'intervalle de diffusion, on observe le palier d'homogénéisation (ou de tortuosité pour les milieux poreux).

Toujours dans le but de caractériser le comportement de l'eau de la membrane, nous avons conçu un dispositif adéquat permettant de visualiser le phénomène électro-osmotique. Les premiers résultats sont particulièrement encourageants (les images ou profils sont d'une qualité appréciable) et il ne fait pas de doute que cette étude sera poursuivie.

Fort d'une meilleure connaissance de la membrane, nous avons envisagé l'observation par IRM d'une mini-pile en fonctionnement. Nous nous sommes heurtés à quantité de

difficultés qui ont pour origine les matériaux constitutifs de la pile (autres que la membrane). De par leurs propriétés électriques ou magnétiques, ces matériaux deviennent des obstacles à l'obtention d'images de qualité. Il a fallu trouver des matériaux de substitution qui nous ont finalement permis d'obtenir des images précises nous indiquant à quel endroit l'eau apparaît dans la pile et de quelle manière elle évolue. Nous avons pu faire la part des artefacts expérimentaux et aboutir à des conclusions fiables.

Bien entendu, il s'agit là d'une première approche comportant la mise au point d'un protocole expérimental éprouvé. Ce dernier devrait être mis à profit dans l'avenir pour étudier les piles à combustible dans différentes conditions de fonctionnement (température, hydratation des gaz...) afin de mieux appréhender la dynamique de l'eau dans l'électrolyte d'une pile à combustible.

Monsieur **BEDET Jérôme**

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY 1
en MECANIQUE & ENERGETIQUE

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER n°/454

Nancy, le 26 novembre 2007

Le Président de l'Université


J.P. FINANCE



Résumé :

Les membranes ionomères (par exemple le Nafion[®]) sont utilisées en tant qu'électrolyte dans les piles à combustible à membrane échangeuse d'ions (PEMFC) dont les performances dépendent fortement de l'état d'hydratation de cette membrane. Il est donc fondamental de connaître la distribution en eau dans la membrane ainsi que dans la pile à combustible.

Les coefficients d'autodiffusion ont été mesurés par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) employant des gradients de champ magnétique statique B_0 ou des gradients de champ magnétique radiofréquence B_1 . Cette seconde méthode permettant de s'affranchir de l'effet des gradients internes, nous avons pu mesurer une diminution du coefficient de diffusion apparent en fonction de l'intervalle de diffusion ce que ne permet pas l'utilisation des gradients B_0 .

L'effet du flux électro-osmotique a pu être mis en évidence dans une membrane soumise à un champ électrique. Après avoir appliqué une tension constante aux bornes de deux électrodes en platine, placées à chaque extrémité de la membrane, la migration de l'eau de l'anode vers la cathode a pu être visualisée par des techniques d'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM).

L'IRM a finalement été employée pour étudier les phénomènes de transport directement dans une PEMFC en fonctionnement. Ces expériences sont plus délicates à mettre en œuvre, et nécessitent la conception d'une PEMFC optimisée pour l'observation par IRM. Cette cellule élémentaire s'est avérée avoir des propriétés comparables à celles disponibles dans le commerce. Les résultats préliminaires montrent une accumulation progressive de l'eau près de la sortie des gaz tandis que l'admission reste sèche.

Mots clés : Résonance Magnétique Nucléaire, Imagerie par Résonance Magnétique, PEMFC, Pile à combustible, Transport de l'eau, Diffusion, Électro-osmose, Nafion