



**HAL**  
open science

# Développement de méthodes RMN/IRM dédiées à l'étude des phénomènes de transport dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons

Mathieu Klein

► **To cite this version:**

Mathieu Klein. Développement de méthodes RMN/IRM dédiées à l'étude des phénomènes de transport dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons. Autre [cond-mat.other]. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT: 2014LORR0274 . tel-01751315

**HAL Id: tel-01751315**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751315>**

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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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



UNIVERSITE DE LORRAINE  
ECOLE DOCTORALE: ENERGETIQUE, MECANIQUE ET MATERIAUX  
COLLEGIUM : SCIENCES & TECHNOLOGIES

## THÈSE

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Mécanique et Energétique

par

**Mathieu KLEIN**

*Ingénieur de l'Ecole Supérieure des Sciences et Technologies de l'Ingénieur de Nancy*

# Développement de méthodes RMN/IRM dédiées à l'étude des phénomènes de transport dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons

Soutenue publiquement le 12 Décembre 2014 devant le jury composé de :

<u>Rapporteurs :</u>	Corine BAS	Professeur, LEPMI, Université de Savoie
	Patrick JUDEINSTEIN	Directeur de Recherche CNRS-LLB, CEA Saclay
<u>Examineurs :</u>	Bruno AMEDURI	Directeur de Recherche CNRS-ICGM, Montpellier
	Olivier LOTTIN	Professeur, LEMTA, Université de Lorraine
	Pierre MUTZENHARDT	Professeur, CRM2, Université de Lorraine
	Jean-Christophe PERRIN	Maître de Conférences, LEMTA, Université de Lorraine
	Anne-Laure ROLLET	Chargé de Recherche CNRS-PHENIX, Paris
<u>Invités :</u>	Laouès GUENDOOUZ	Maître de Conférences, IJL, Université de Lorraine
	Sébastien LECLERC	Ingénieur de Recherche LEMTA, Nancy



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier François Humbert qui m'a soutenu et guidé dans mon choix de faire de la recherche scientifique.

Je remercie mes directeurs de thèse : Olivier Lottin, qui m'a fait confiance et avec qui j'ai appris à prendre du recul de manière générale sur la thèse et Jean-Christophe Perrin, qui m'a appris à être rigoureux, méthodique, à me remettre en question, mais également à synthétiser et communiquer ce travail de thèse, bref, à m'avoir montré ce qu'est le travail de chercheur.

Je souhaite également remercier Corine Bas et Patrick Judeinstein pour avoir rapporté ce manuscrit, ainsi que Bruno Ameduri et Anne-Laure Rollet pour avoir participé au jury et pour nos échanges lors de la soutenance et enfin Pierre Mutzenhardt pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury.

Pour ces trois années de thèse que j'ai passé au LEMTA, je remercie Fabrice Lemoine de m'avoir accueilli au laboratoire. Je remercie l'ensemble de l'équipe Pile, qui est une équipe formidable et avec qui j'ai passé ces années qui ont défilé bien vite. Merci à :

- Assma Elkaddouri, pour le partage du biospec et parce qu'on prend le même plaisir à maltraiter les membranes ;
- Sophie Didierjean, pleine d'entrain, pour son aide ;
- Christian Moyne, pour nos échanges toujours productifs ;
- Jérôme Dillet, pour son aide inestimable ;
- Feina Xu, avec qui j'ai partagé le labo de chimie et les séminaires RMN ;
- Gaël Maranzana, pour son aide, ses conseils et sa vision de la membrane ;
- Alain Chenu, pour sa bonne humeur inébranlable ;
- Julia Mainka, pour son aide et pour m'avoir légué son bureau ;
- Franck Demeurie et Jean-Yves Morel, pour avoir réalisé et aidé à réaliser les dispositifs de mesures.

Je tiens à remercier l'ensemble du CRM2 et plus particulièrement Daniel Canet pour m'avoir accueilli, Sébastien Leclerc pour son aide et son savoir intarissable sur la RMN, ainsi que Pierre-Louis Marande pour son aide à la réalisation des dispositifs de mesures.

Un gigantesque merci à Laouès Guendouz pour ses connaissances et la réalisation des sondes, sans qui ce travail n'aurait pas été possible.

Une mention spéciale à Jérôme Bedet, précurseur de ce sujet de thèse et à Valérie Pineau de l'Ademe pour son soutien régulier tout au long de la thèse.

Merci également à Edith Lang, Irène Leonard, Dalida Simonigh, Fatiha Boumendjel et Ayfer Demir pour tous les services qu'elles m'ont rendu.

Bien évidemment, merci à Sofyane Abbou, pour sa complicité et son amitié (Yeah Mr White ! Science Bitch!), Thomas Gaumont, qui continue de peupler le 012 VERT et je ne peux pas les oublier, Vincent Coeuriot, LoL, Libeth Maldonado, Adrien Lamibrac, Anthony Thomas, Nicolas Carême et Dung Le. Merci aussi à Caro, Zak, Lionel, Farhad, Birger, Miloud, Waseem et tous ceux que j'ai oublié.

Merci aussi aux rôlistes de l'impossible via Mumble à Alex, Axel, Joel et Franz à l'autre bout du casque, à Dave et Tan pour me supporter quotidiennement et avec qui j'ai déjà parcouru un bon bout de chemin sur la route du groove et Gustave Ulrich Schwartzky ainsi qu'Opie Schneck.

Pour terminer, je remercie ma famille, mon oncle Jean-Claude, pour m'avoir aéré l'esprit, ma sœur Audrey pour son soutien et ses conseils et un merci absolu à mes parents, Laurent et Anne-Marie, pour tout ce que je vous dois.

# Table des matières

<b>Introduction générale .....</b>	<b>11</b>
<b>CHAPITRE 1 : Propriétés du Nafion. Caractérisation du transport de l'eau dans la membrane. ....</b>	<b>15</b>
1 Généralités sur la membrane Nafion.....	16
1.1 Introduction .....	16
1.2 Applications.....	16
1.2.1 Pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) .....	16
1.2.2 Electrolyseur à membrane échangeuse de proton (PEME).....	19
1.2.3 Autres applications.....	21
1.3 Phénomènes et mécanismes de transport au sein de la membrane.....	21
1.4 Cahier des charges de l'électrolyte dans un système PEMFC/PEME .....	24
2 Structure et propriétés de sorption .....	26
2.1 Structure du Nafion.....	26
2.1.1 Où se situe l'eau dans la membrane ? .....	26
2.1.2 Anisotropie de structure .....	28
2.2 Caractériser l'hydratation : isotherme de sorption et gonflement.....	29
2.2.1 Teneur en eau et gonflement.....	29
2.2.2 Isotherme de sorption.....	30
3 Auto-diffusion de l'eau et conductivité protonique .....	31
3.1 Caractérisation expérimentale .....	31
3.2 Isotropie/Anisotropie des propriétés de transport dans le Nafion .....	33
4 Effet d'une contrainte mécanique (traction) sur la structure et les propriétés de transport du Nafion.....	34
4.1 Anisotropie de structure.....	35
4.2 Anisotropie de diffusion.....	36
4.3 Anisotropie de conductivité .....	37
4.4 Discussion .....	39
5 Visualisation de la répartition de l'eau dans une membrane Nafion.....	40
5.1 Méthodes in situ .....	41
5.1.1 Neutronographie .....	41

5.1.2	Diffusion de neutrons aux petits angles (SANS).....	42
5.1.3	Diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS).....	43
5.1.4	Microscopie Raman.....	44
5.1.5	Imagerie par Résonance Magnétique (IRM).....	45
5.2	Méthodes ex situ.....	47
5.2.1	Neutronographie.....	47
5.2.2	Microtomographie à rayons X.....	48
5.2.3	Microscopie confocale Raman.....	50
5.2.4	Imagerie par Résonance Magnétique (IRM).....	53
5.3	Avantages et inconvénients des méthodes RMN.....	54
6	Contexte et enjeux de la thèse.....	55
<b>CHAPITRE 2 : Instrumentation et méthodologie RMN/IRM. Montages expérimentaux.....</b>		<b>59</b>
1	Principes généraux de RMN en phase liquide.....	60
1.1	Signal RMN.....	60
1.2	Mesure du signal RMN.....	61
2	Instrumentation RMN/IRM.....	64
2.1	Généralités.....	64
2.2	Instrumentation spécifique.....	65
2.3	Développement des sondes de surface.....	69
3	Préparation des échantillons.....	71
4	Caractérisation des membranes soumises en traction.....	71
4.1	Empilement de membrane.....	72
4.1.1	Protocole et dispositif de traction.....	73
4.1.2	Caractérisation des membranes : détermination de la teneur en eau.....	74
4.1.3	Mesure du coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans un empilement de membrane : Séquence PGSE.....	77
4.1.4	Caractérisation de la structure du Nafion par <sup>2</sup> H-RMN. Principes généraux.....	79
4.1.5	Mesure du paramètre d'ordre. Méthode expérimentale.....	82
4.2	Membrane unique sous traction.....	84
4.2.1	Protocole et dispositif de traction.....	85
4.2.2	Caractérisation des membranes : Détermination de l'état d'hydratation.....	86

4.2.3	Mesure du coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans une membrane sous traction.....	87
5	Visualisation de la distribution de l'eau dans une membrane par IRM .....	89
5.1	Cellule de mesure.....	89
5.2	Montage expérimental.....	90
5.3	Contrôle de l'humidité relative.....	92
5.4	Mesure d'une image : Séquence SE-SPI 1D.....	93
5.5	Méthodologie expérimentale .....	96
5.5.1	Field of view (FOV).....	96
5.5.2	Résolution spatiale et temporelle des profils.....	97
5.5.3	Alignement de la membrane par rapport à la direction d'imagerie – correction en angle .....	98
5.5.4	Correction du champ $B_1$ .....	100
5.5.5	Mesure de la teneur en eau via le temps de relaxation $T_2$ .....	101
5.5.6	Mesure de la teneur en eau via le signal RMN.....	106
6	Conclusion .....	108
<b>CHAPITRE 3 : Diffusion de l'eau dans les membranes sous contrainte : effet de la traction. 111</b>		
1	Caractérisation de la structure par $^2\text{H}$ -RMN dans un empilement de membranes.....	112
1.1	Conditions expérimentales .....	112
1.1.1	Préparation des échantillons.....	112
1.1.2	Montage expérimental .....	112
1.2	Membranes non étirées.....	113
1.3	Effet du rapport d'étirement sur l'anisotropie de la structure .....	116
1.4	Effet de l'état d'hydratation sur l'anisotrope de la structure.....	117
2	Caractérisation des propriétés de transport dans un empilement de membranes .....	119
2.1	Conditions expérimentales .....	119
2.1.1	Préparation des échantillons.....	119
2.1.2	Montage expérimental .....	120
2.2	Evolution angulaire de $D_s$ dans un empilement de membranes étirées.....	120
2.3	Effet de l'état d'hydratation sur l'anisotropie de diffusion.....	122
2.4	Effet du rapport d'étirement sur l'anisotropie de diffusion.....	124
3	Caractérisation des propriétés de transport dans une membrane sous traction.....	125
3.1	Conditions expérimentales .....	125

3.1.1	Préparation des échantillons.....	125
3.1.2	Montage expérimental .....	125
3.1.3	Alignement de la membrane : vérification du protocole d'étirement.....	126
3.2	Membrane non étirée.....	127
3.3	Membrane sous traction .....	129
3.3.1	Evolution angulaire de $D_s$ .....	129
3.3.2	Symétrie du tenseur de diffusion.....	129
3.3.3	Effet du rapport d'étirement sur l'anisotropie de diffusion .....	130
3.4	Discussion .....	131
4	Modélisation de la déformation et des liens structure/transport dans les membranes étirées.....	134
4.1	Modèle de déformation de la structure du Nafion et évolution du paramètre d'ordre lors d'un étirement .....	134
4.1.1	Modèle de déformation.....	134
4.1.2	Paramètre d'ordre .....	137
4.1.3	Validité du modèle de déformation .....	139
4.2	Analogie entre l'anisotropie de diffusion de l'eau dans le Nafion et l'auto-diffusion de particules allongées (phase nématique).....	141
4.2.1	Dynamique brownienne de molécules de cristal liquide dans la phase nématique.....	142
4.2.2	Simulations de la dynamique Brownienne de particules colloïdales .....	145
4.3	Perspectives .....	146
5	Conclusion .....	148
<b>CHAPITRE 4 : Visualisation par IRM de la distribution de l'eau dans le Nafion.....</b>		<b>153</b>
1	Introduction.....	154
2	Conditions expérimentales.....	154
2.1	Préparation des échantillons .....	154
2.2	Montage expérimental.....	155
2.3	Récapitulatif des expériences .....	155
3	Sorption/Désorption symétrique.....	157
3.1	Désorption symétrique.....	157
3.2	Sorption symétrique.....	159
3.3	Discussion .....	161

4	Sorption/désorption partielle.....	163
4.1	Sorption partielle.....	164
4.2	Sorption passive.....	171
4.3	Désorption partielle.....	172
4.4	Discussion.....	174
4.4.1	Introduction du caractère viscoélastique du polymère dans un modèle physique du transport.....	174
4.4.2	Diffusion bidimensionnelle.....	178
4.5	Perspectives.....	182
4.5.1	Membrane soumise à de l'eau liquide.....	182
4.5.2	Imagerie d'AME et d'une mini-pile en fonctionnement.....	183
4.6	Conclusion.....	185
	<b>Conclusion générale.....</b>	<b>189</b>
	<b>Bibliographie.....</b>	<b>193</b>
	<b>Annexes.....</b>	<b>205</b>
A.	Evolution des profils d'eau mesurés dans la membrane N1110 lors des expériences de sorption partielle (série n°2).....	205
B.	Expériences de désorption partielle.....	206
C.	Programme MATLAB utilisé pour traiter les mesures de profils SE-SPI.....	209



# Introduction générale

Le dérèglement climatique est un des problèmes majeurs du XXI<sup>ème</sup> siècle, le GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat) apportant toujours plus de certitudes quant à l'impact de l'Homme sur le réchauffement du climat : la cause principale de la hausse des températures est l'émission de gaz à effet de serre (GES) provenant de la consommation massive de pétrole, charbon, et gaz naturel.

Face à ce réchauffement planétaire et aux crises écologiques qui en découlent, une transition énergétique au service du développement durable est nécessaire. Le développement de sources d'énergies propres alternatives aux ressources fossiles devra impérativement avoir lieu au cours de ce XXI<sup>ème</sup> siècle, le plus tôt étant le mieux. En terme de consommation énergétique, il est également du devoir de tout un chacun de consommer mieux ; consommer différemment. La France a pris des engagements dans cette direction lors du Grenelle de l'Environnement en 2007, et plus récemment encore avec le projet de loi relatif à « la transition énergétique pour la croissance verte » en octobre 2014 : le "facteur 4" par exemple, prévoit que les pays développés réduisent de 75% leurs émissions de CO<sub>2</sub> en 2050 par rapport aux valeurs de 1990 tandis que les pays en voie de développement les maintiendront constantes. En 2012, l'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME) a également contribué à l'élaboration de visions stratégiques pour l'énergie pour la période 2030-2050. Globalement, en terme de production énergétique, l'ensemble de ces initiatives vise à réduire les émissions de GES tout en diminuant la part du nucléaire dans le mix électrique et en favorisant la production d'énergies renouvelables.

Dans ce contexte, ce travail de thèse accompagne la (possible) mise en place d'un outil de la transition énergétique : l'hydrogène. Les énergies solaire, éolienne et hydraulique étant par nature intermittentes, il est possible grâce à l'électrolyse de les convertir en énergie chimique en produisant de l'hydrogène, plus facilement stockable et également facile à transporter. Malheureusement, la majorité de l'hydrogène fabriqué aujourd'hui dans le monde provient du vaporeformage d'hydrocarbures (gaz naturel, pétrole ou même charbon) alors qu'une faible proportion seulement est produite par électrolyse de l'eau à partir d'électricité solaire ou éolien.

L'hydrogène peut être utilisé pour alimenter des piles à combustible pour convertir son énergie chimique en énergie électrique : on parle de ré-électrification, par opposition au *power-to-gas* qui correspond à l'injection d'hydrogène dans les réseaux de gaz naturel. Parmi les différentes

familles de pile à combustible, les piles à membrane échangeuse de proton (PEMFC) sont certainement les plus étudiées et les plus utilisées car leur compacité et la densité énergétique des systèmes à piles autorisent une très grande polyvalence et une très large gamme d'application. Dans le domaine du transport, les PEMFC associées à des moteurs électriques constituent une alternative intéressante aux moteurs à combustion interne. Elles peuvent aussi bien être employées pour l'alimentation de petits dispositifs électroniques portables ou pour fournir de l'électricité stationnaire à des sites isolés. La technologie des PEMFC est mature mais nécessite encore des améliorations pour être économiquement attractive et présenter une durabilité et une fiabilité suffisantes. Pour cela, un des principaux enjeux reste la maîtrise de la gestion de l'eau dans le cœur de pile, notamment pour assurer une bonne hydratation de la membrane ionomère afin qu'elle remplisse efficacement son rôle d'électrolyte en transportant les protons d'une électrode à l'autre. La membrane utilisée est le plus souvent du Nafion : matériau de référence dans les systèmes PEMFC et PEME (électrolyseurs à membrane). Ce matériau est présent dans l'AME (assemblage membrane/électrodes), où il est dispersé dans les électrodes afin d'assurer leur connexion électrique avec la membrane.

L'objectif de cette thèse est de développer des outils de caractérisation du transport de l'eau dans des membranes ionomères fines telles que le Nafion basés sur la spectroscopie et l'imagerie RMN/IRM. Le document est construit en 4 chapitres. Le chapitre 1 présente les propriétés de transport de la membrane ainsi que les différentes techniques expérimentales permettant (1) la caractérisation de ces propriétés et (2) l'observation (grâce aux méthodes d'imageries) de la répartition de l'eau dans la membrane. Le chapitre 2 décrit l'instrumentation RMN/IRM développée ainsi que la méthodologie utilisée pour l'étude du transport de l'eau dans la membrane. Ces outils permettront de déterminer plus précisément les liens entre les propriétés de transport, représentatifs des performances de la pile, et les propriétés de structure du Nafion soumis à diverses contraintes mécaniques dans une pile en fonctionnement (Chapitre 3). De plus, les outils développés donnent accès à l'observation de l'évolution de la répartition de l'eau dans une membrane *ex situ*, soumise à un gradient d'humidité (Chapitre 4).





# **CHAPITRE 1 : Propriétés du Nafion. Caractérisation du transport de l'eau dans la membrane.**

---

L'objectif de ce chapitre est de présenter le matériau de référence utilisé dans cette thèse : la membrane Nafion. Ce matériau est le sujet de très nombreuses recherches depuis les années 70, notamment dans le but de caractériser ses propriétés en vue de ses applications actuelles principales : les piles à combustible et les électrolyseurs à membrane. Dans ce chapitre nous allons faire l'inventaire de certaines propriétés clés de ce matériau et notamment ses propriétés de transport. Nous passerons également en revue les différentes techniques expérimentales permettant :

- de caractériser les propriétés de transport de la membrane
- d'observer la distribution de l'eau dans la membrane.

La discussion des avantages et des inconvénients de ces méthodes permettront finalement de dégager les problématiques abordées dans ce travail ainsi que les objectifs de cette thèse.

---

# 1 Généralités sur la membrane Nafion

## 1.1 Introduction

Commercialisé par DuPont, le Nafion<sup>1</sup> est un ionomère perfluorosulfoné (PFSI). Il est composé d'un squelette perfluorocarboné (PTFE), hydrophobe, sur lequel sont greffées des chaînes pendantes se terminant par un groupement ionique sulfoné, hydrophile. La structure chimique du Nafion est présentée sur la Figure 2-1. Les membranes Nafion sont mises en forme par un procédé de laminage ou de coulée/évaporation. Elles se présentent sous forme d'un film mince dont l'épaisseur varie de 25 à 250  $\mu\text{m}$ . La nature du contre-ion, c'est-à-dire du cation associé au site ionique  $\text{SO}_3^-$ , peut-être modifiée si besoin par un procédé d'échange chimique. On parle de Nafion sous forme acide lorsque le contre-ion est un proton  $\text{H}^+$ . La membrane peut également être changée sous forme sodium ( $\text{Na}^+$ ), césium ( $\text{Cs}^+$ ), lithium ( $\text{Li}^+$ ) ou encore potassium ( $\text{K}^+$ ). Pendant la synthèse du polymère, le paramètre  $m$  peut être ajusté entre 5 et 11. La longueur de la chaîne principale est donc variable, ce qui implique que le taux de charge, défini par la masse équivalente, peut être varié. La masse équivalente correspond à la masse de polymère pour une mole de sites ioniques. On a la relation  $ME = 100m + 446$  [1].

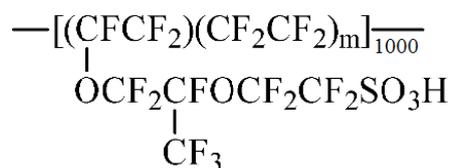


Figure 2-1 : Structure chimique du Nafion

Dans cette étude, la grande majorité des expériences sera réalisée sur des membranes Nafion N1110, utilisées sous forme acide. Leur épaisseur est d'environ 250  $\mu\text{m}$  et leur masse équivalente de  $ME = 1100 \text{ g/eq}$  ( $m = 6.5$ ).

## 1.2 Applications

### 1.2.1 Pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC)

- **Introduction**

Actuellement, la principale application du Nafion est de servir d'électrolyte dans les piles à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Ces piles font partie de la

<sup>1</sup> Le Nafion® est une marque déposée par DuPont

catégorie des piles basse température, c'est-à-dire qu'elles ont une température de fonctionnement inférieure à 100°C. Les PEMFC convertissent de l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur. Elles fonctionnent principalement avec de l'hydrogène mais aussi avec du méthanol ou de l'éthanol. Actuellement, ce sont les piles les plus polyvalentes : elles peuvent être utilisées dans le domaine du transport, en alimentant un moteur électrique de traction, souvent en association avec une batterie ou des supercondensateurs, mais également comme système de production électrique stationnaire ou portable.

- **Fonctionnement**

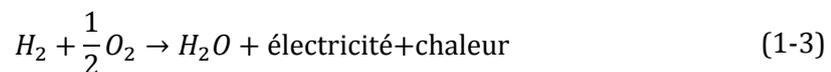
Les piles à combustible à membrane échangeuse de proton utilisent de l'hydrogène et de l'oxygène pour produire de l'électricité et de l'eau. Le cœur de la pile est constitué d'une membrane jouant le rôle d'électrolyte, et de deux électrodes recouvrant chaque côté de la membrane. Cet assemblage est communément appelé assemblage membrane-électrode (AME). De l'hydrogène et de l'oxygène sont introduits à l'anode et à la cathode respectivement. L'hydrogène s'oxyde à l'anode, séparant les électrons des protons. Les électrons sont acheminés vers un circuit extérieur où l'énergie électrique est récupérée alors que les protons traversent la membrane :



A la cathode, l'oxygène est réduit avec les électrons et les protons provenant du circuit extérieur et de la membrane respectivement :



La pile produit alors de l'électricité mais également de la chaleur dues aux réactions d'oxydoréduction. Le bilan global est :



La Figure 2-2 illustre le fonctionnement d'une pile à combustible de type PEMFC. Le rendement électrique de la pile est de l'ordre de 50%, et le rendement global peut atteindre plus de 75% à l'aide d'un système de cogénération récupérant la chaleur émise. Un système de pile à combustible est un empilement d'un nombre variable de modules élémentaires dont la densité énergétique est de  $0.7 \text{ W.cm}^{-2}$  en moyenne [2].

- **Limites actuelles des PEMFC**

Les deux principaux freins à la commercialisation à l'échelle mondiale des systèmes piles à combustible de type PEMFC sont leur durée de vie et leur coût de fabrication. D'après le DOE (Department of Energy) des Etats-Unis le prix moyen à atteindre est de 30 \$/kW pour pouvoir concurrencer les véhicules à moteur à combustion interne [2]. Dans ce même rapport, le DOE a estimé qu'une production à grande échelle (500 000 unités de systèmes PEMFC pour automobiles par an) coûterait 55 \$/kW pour l'année 2013, ce qui est moitié moins que les prévisions effectuées en 2007 qui s'élevaient à 106 \$/kW. Cette baisse est attribuée à la diminution des coûts de fabrication des principaux matériaux composant les piles, et principalement l'AME. L'AME est en effet l'élément le plus onéreux d'une pile puisqu'il est composé de Nafion, matériau cher car synthétisé par des procédés de chimie du fluor, et de couches catalytiques contenant du platine éventuellement allié à du cobalt.

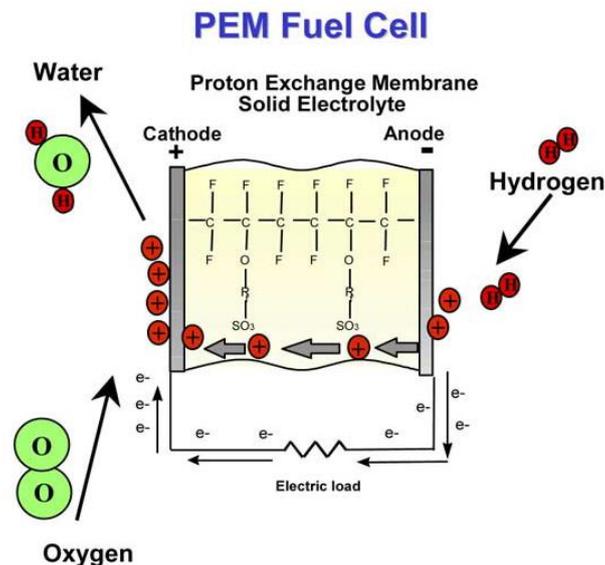


Figure 2-2 : Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible PEMFC (Figure issue de la référence [3]).

Le critère actuel de durabilité requis pour les PEMFC est de pouvoir fonctionner au moins 5000 heures avec une dégradation des performances inférieure à 10% pour les véhicules légers et plus de 20000 heures pour les véhicules lourds ou les applications stationnaires [4]. Actuellement, les PEMFC dépassent difficilement 2500 heures de fonctionnement en conditions transport, et 10000 heures en conditions stationnaires, avant de franchir ce seuil de dégradation [4]. Ce sont les assemblages membrane-électrode (AME) qui souffrent le plus de dégradations. Les origines de ces dégradations sont multiples :

- Oxydation du carbone à la cathode : la réaction d'oxydation du carbone possède normalement une cinétique très lente mais elle peut devenir beaucoup plus rapide dans certaines conditions de fonctionnement (lorsque l'anode n'est pas complètement alimentée en H<sub>2</sub> par exemple).

- Empoisonnement du catalyseur : l'adsorption d'impuretés contenues dans l'hydrogène (principalement le monoxyde de carbone CO) entraîne une inactivité des sites catalytiques.
- Détachement des particules de platines : en conséquence de l'oxydation du carbone, les particules de platine se désolidarisent du support carboné.
- Coalescence du catalyseur : l'agglomération des particules de platine (ou cobalt, selon les électrodes) réduit la surface active indispensable aux réactions d'oxydoréductions.
- Pollution des sites ioniques de la membrane : les ions métalliques provenant des électrodes remplacent les protons associés aux sites ioniques  $SO_3^-$  de la membrane car leur affinité chimique est plus importante.
- Dégradation chimique de la membrane : la production de molécule de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  (provenant de la migration de l'oxygène de la cathode vers l'anode) peut provoquer la séparation des chaînes pendantes du squelette fluorocarboné de la membrane.
- Dégradation mécanique de la membrane : les cycles de gonflement/rétrécissement de la membrane provoqués par les variations des conditions opératoires entraînent une désolidarisation entre les électrodes et l'électrolyte mais également des micro-perforations puis une rupture de la membrane annulant ses propriétés d'isolation électrique et d'imperméabilité aux gaz.

L'amélioration de la durabilité des PEMFC est aujourd'hui un enjeu technologique, scientifique et économique important et de nombreuses études sont réalisées pour mieux observer, caractériser et comprendre l'ensemble de ces voies de dégradation [5].

### **1.2.2 Electrolyseur à membrane échangeuse de proton (PEME)**

#### **• Introduction**

L'électrolyse de l'eau permet de dissocier l'hydrogène de l'oxygène contenue dans l'eau à l'aide d'un courant électrique [6]. Les systèmes PEME produisent de l'hydrogène de haute qualité (>99% d'hydrogène sans émission d'oxydes de carbone) pour un coût qui est cependant élevé (> 20 \$/GJ)[3]. Ils fonctionnent à une température de l'ordre de 80-100°C et à une pression variant de 20 à 200 bars environ [7, 8]. La part d'hydrogène produite par électrolyse dans le monde est actuellement de 4%, ce système de production étant considéré comme propre si le courant électrique nécessaire à la dissociation de l'eau est lui-même produit à partir d'énergie renouvelable et en tout cas décarboné s'il s'agit d'électricité nucléaire. L'électrolyse en solution alcaline reste encore la plus utilisée, cependant les PEME sont beaucoup plus performants, de par la densité de courant plus élevée mise en jeu [3].

- **Fonctionnement**

Les piles à combustible et les électrolyseurs à membrane échangeuse de proton sont des systèmes très proches. A l'instar des PEMFC, les PEME se composent d'un AME et de plaques bipolaires à canaux d'alimentation. De l'eau liquide est introduite à l'anode où sont dissociés protons, électrons et molécules d'oxygène par application d'un courant électrique au niveau de l'électrode :



Les protons traversent la membrane de l'anode vers la cathode où ils sont réduits à l'état de molécule de dihydrogène :



Ainsi, le bilan des réactions est :



Le fonctionnement d'un électrolyseur PEME est schématisé sur la Figure 2-3. Le rendement électrique d'un PEME est de l'ordre de 60 à 70%. Ce rendement décroît avec la tension appliquée à la cellule et donc avec la densité de courant, directement liée à la quantité d'hydrogène produite[3].

- **Limites actuelles des PEME**

La nécessité de produire l'hydrogène sous pression (> 100 bars) impacte les performances des PEME et implique également des dégradations supplémentaires à celles communes avec les PEMFC. Les dégradations des électrodes, induisant une migration de cations dans la membrane réduisant ses performances, en particulier à l'anode, peuvent être atténuées en utilisant de l'Iridium ou du Ruthénium comme catalyseurs [9]. L'utilisation de ces métaux nobles contribue au coût élevé de production de l'hydrogène. Les conditions mécaniques du système (haute pression) induisent un phénomène de migration des gaz à travers la membrane vers leur contre-électrode respective (phénomène de cross-over) [7-9]. Les conséquences de ce phénomène sont (1) la diminution de la pureté du dihydrogène produit et (2) une dégradation de la membrane due à la réaction extrêmement exothermique entre l'oxygène et l'hydrogène au niveau des particules de platine présentes à la cathode.

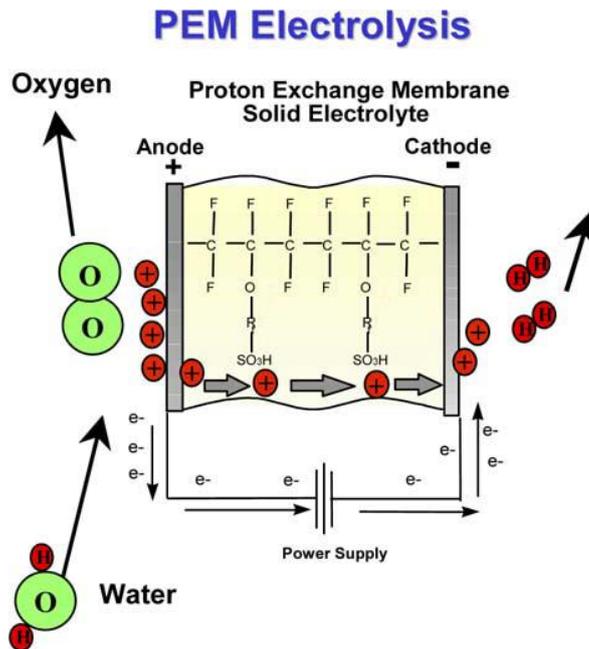


Figure 2-3 : Schéma de fonctionnement d'un électrolyseur PEME (Figure issue de la référence [3]).

### 1.2.3 Autres applications

Le Nafion peut également être fabriqué sous forme de tube, visible sur la Figure 2-4, servant à de multiples procédés électrochimiques tels que la régénération d'acide chromique, la fabrication de dépôts chimiques ou l'électro-extraction de métaux. De par sa forte capacité d'adsorption d'eau, le Nafion sous forme de tube sert également pour des systèmes de séchage et d'humidification de gaz.

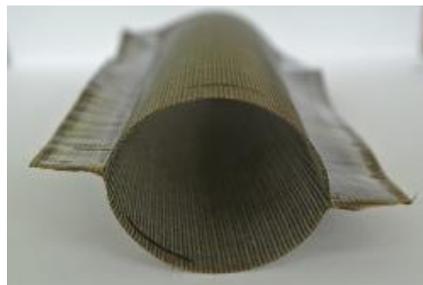


Figure 2-4 : Tube Nafion N324 renforcé (Figure issue de la référence [10]).

## 1.3 Phénomènes et mécanismes de transport au sein de la membrane

Dans les systèmes PEMFC/PEME, la membrane doit être suffisamment hydratée pour permettre le passage des protons de l'anode vers la cathode. Dans une PEMFC cependant, les performances de la pile vont chuter si la membrane contient trop d'eau. La présence d'eau liquide au niveau des électrodes limite en effet la quantité de sites réactifs accessibles, ce qui provoque une

diminution du rendement du système et une dégradation accrue de l'AME. La gestion de l'eau constitue donc un élément essentiel au bon fonctionnement des systèmes PEMFC et PEME.

Dans un AME, divers phénomènes de transfert de masse se produisent en même temps [11].

- **Transport de l'eau**

La Figure 2-5 représente schématiquement les principaux phénomènes de transport de l'eau se déroulant dans un AME de PEMFC.

### ***Electro-osmose***

Un des principaux mécanismes de transport de l'eau dans la membrane est l'électro-osmose. Dans une pile en fonctionnement, les protons  $H^+$  se déplacent de l'anode vers la cathode en entraînant avec eux des molécules d'eau présentes dans la membrane. L'électro-osmose tend donc à déplacer l'eau adsorbée dans la membrane de l'anode vers la cathode. Ce mécanisme est caractérisé par le coefficient d'électro-osmose EOD (Electro Osmotic Drag) qui représente le nombre moyen de molécules d'eau entraînées à travers la membrane par proton  $H^+$ . Il existe différentes techniques pour mesurer le coefficient d'électro-osmose [12]. Ce coefficient peut être déterminé par exemple par des mesures : (1) de flux d'eau, (2) de flux d'isotopes (tritium  $^3H$ ) introduit à l'anode, (3) de différences de potentiel électrique aux bornes des électrodes provoquées par un gradient de l'activité de l'eau ou (4) du déplacement chimique du signal RMN de l'eau dans le cas d'une mesure d'électrophorèse RMN. Dans une PEMFC, ce coefficient est de l'ordre de 1 alors que dans un PEME il peut atteindre une valeur de  $\sim 4$  [7]. Le flux électro-osmotique à travers la membrane est de l'ordre de  $5 \times 10^{-5} g.s^{-1}.cm^{-2}$  pour une densité de courant de  $1 A.cm^{-2}$  [13]. Le coefficient d'électro-osmose dépend du taux d'hydratation de la membrane, de la température, de la pression, et de la densité de courant [12].

### ***Diffusion***

La diffusion correspond au déplacement de molécules d'eau sous l'effet d'un gradient de concentration dans la membrane. Dans une PEMFC en fonctionnement, l'origine de ce gradient est lié à la fois à : (1) la production d'eau à la cathode et à (2) la migration de l'eau de l'anode vers la cathode par électro-osmose. La diffusion tend à rendre homogène la répartition de l'eau dans la membrane ; on la caractérise par un coefficient de diffusion  $D [m^2.s^{-1}]$ . Ce phénomène peut être étudié par différentes techniques, telles que des mesures de perméabilité ou de cinétique de sorption. Dans une pile à combustible en fonctionnement, ce coefficient est difficile à mesurer car la diffusion de l'eau est en compétition avec l'électro-osmose. De plus, ce coefficient est difficile à estimer dans la mesure où la limitation du transport de l'eau dans la membrane (sorption et perméation) est principalement due aux résistances d'interfaces [14].

Comme pour l'électro-osmose, ce mécanisme varie en fonction de la teneur en eau, de la température et de la pression.

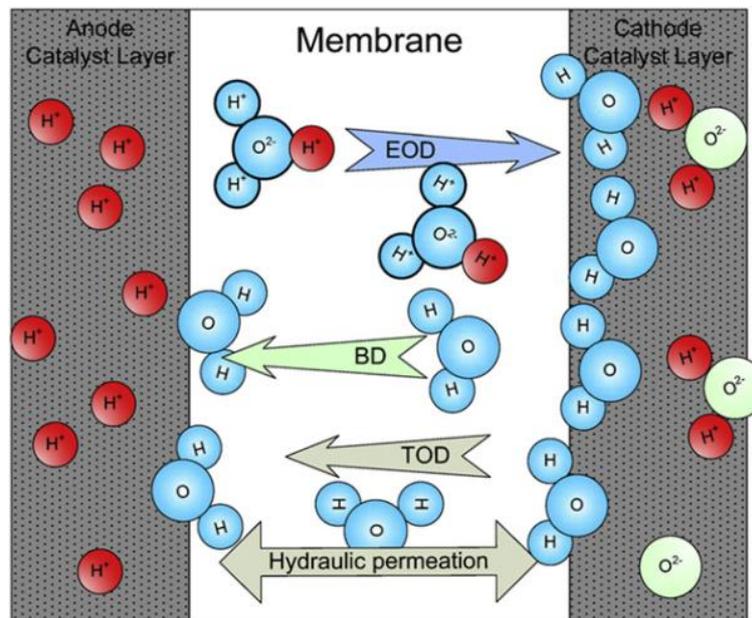


Figure 2-5 : Phénomènes de transport de l'eau dans une PEMFC en fonctionnement (Figure issue de la référence [11]).

### ***Perméation hydraulique***

La perméation hydraulique correspond à la migration de molécules d'eau lorsque la membrane est soumise à un gradient de pression entre l'anode et la cathode. Pour une température de pile inférieure à  $80^{\circ}\text{C}$  et un faible gradient de pression ( $\Delta P < 50 \text{ kPa}$ ), la perméation hydraulique peut être considérée comme négligeable comparée à l'électro-osmose et à la diffusion. Dans ces conditions, le flux d'eau provoqué par perméation hydraulique est de l'ordre de  $5 \times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Cependant, lorsque le gradient de pression est plus important ( $\Delta P < 200 \text{ kPa}$ ) et que la température de fonctionnement dépasse  $80^{\circ}\text{C}$ , ce phénomène ne peut plus être négligé et le flux d'eau provoqué par perméation hydraulique peut atteindre  $4 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  [13].

### ***Thermo-osmose***

La thermo-osmose est la migration des molécules d'eau du côté le plus chaud vers le côté le plus froid lorsque la membrane est soumise à un gradient de température. Dans une pile en fonctionnement un gradient de température existe entre l'anode et la cathode. Une élévation locale de la température des électrodes due aux réactions électrochimiques provoque un gradient de température de part et d'autre de la membrane pouvant atteindre  $5^{\circ}\text{C}$  dans une pile en fonctionnement [15]. Dans la majorité des cas, cet effet est négligeable par rapport à l'électro-

osmose et la diffusion. Cependant, il peut être important lorsque le gradient de température est grand et lorsque la température nominale de fonctionnement de la pile est élevée, donc à haute densité de courant. Lors des phases d'arrêt d'une pile, lorsqu'il n'y a plus d'électro-osmose, la thermo-osmose, ainsi que la rétrodiffusion, deviennent prépondérantes. Villaluenga *et al.* [16] ont mesuré un flux d'eau de  $8 \times 10^{-6} g \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$  provenant de la thermo-osmose dans un AME à  $T \sim 26^\circ C$  avec un gradient de température  $\Delta T = 10^\circ C$  aux bornes des électrodes. Il est à noter que le gradient de température aux interfaces de la membrane est beaucoup plus faible que celui imposé aux plaques d'alimentations en gaz lors de mesures *in situ* [17]. Les effets thermo-osmotiques dépendent essentiellement du gradient de température et de la température nominale de fonctionnement de la pile.

- **Transport des gaz**

### ***Cross-over***

Le phénomène de cross-over est la migration du dihydrogène et du dioxygène gazeux vers leur contre-électrode respective [7, 8]. Les gaz se dissolvent dans l'eau et traversent la membrane. Ceci est un phénomène parasite : la membrane est sensée être imperméable au gaz. L'origine de ce phénomène est un gradient important des concentrations des espèces et/ou de la pression entre l'anode et la cathode. Le phénomène de cross-over peut être quantifié via l'utilisation de détecteur de gaz en sortie de système.

## **1.4 Cahier des charges de l'électrolyte dans un système PEMFC/PEME**

Pour répondre aux critères de performance et de durabilité évoqués précédemment, la membrane employée doit posséder les propriétés suivantes :

- conductivité ionique élevée, pour permettre un transport efficace de protons de l'anode vers la cathode
- isolation électronique, pour éviter les courts-circuits internes
- imperméabilité aux gaz, afin d'éviter que les réactifs réagissent directement entre eux
- stabilité thermique et chimique, pour tolérer les contraintes des conditions de fonctionnement
- tenue mécanique, pour résister aux sollicitations mécaniques mises en jeu

Actuellement le Nafion est le matériau de référence utilisé comme électrolyte dans les systèmes PEMFC et PEME. D'autres types de membranes font l'objet de recherches comme alternative au Nafion, qui reste un matériau très coûteux [18]. Les principales familles de membrane sont :

- les poly(perfluorosulfonic acid)s PFSA : Flemion® et dérivées du Nafion® possédant des chaînes pendantes longues ou courtes (Aquivion®)
- les poly(arylene ether)s : poly(arylene ether ether ketone)s PEEK et poly(arylene sulfone)s
- les poly(imide)s PI
- les polyphosphazenes

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé exclusivement des membranes de type Nafion.

#### • Performance de la membrane Nafion

La performance, en terme de transport ionique, d'une membrane échangeuse de protons est donnée par la valeur de sa conductivité ionique  $\sigma$  [ $S.cm^{-1}$ ], qui est mesurée principalement par spectroscopie d'impédance en fonction de l'humidité relative imposée à la membrane. La Figure 2-6 montre l'évolution de la conductivité ionique du Nafion N115 en fonction de l'humidité relative pour différentes températures.

Nous observons sur cette figure que la conductivité ionique est très dépendante de l'humidité relative imposée :

- pour  $0.2 < HR < 0.3$ , la conductivité ionique  $\sigma$  varie d'environ  $0.001$  à  $0.01 S.cm^{-1}$
- pour  $0.3 < HR < 0.9$ , la conductivité ionique  $\sigma$  varie d'environ  $0.01$  à  $0.1 S.cm^{-1}$

La conductivité ionique d'une membrane est également dépendante de la température. Les mécanismes de transport des charges sont activés thermiquement, avec des énergies d'activation variant entre  $\sim 11 kJ.mol^{-1}$  et  $\sim 15 kJ.mol^{-1}$  dans la gamme  $0.2 < HR < 0.9$  [19]. Pour les applications PEMFC, la conductivité ionique requise pour une membrane est d'environ  $0.1 S.cm^{-1}$  à  $80^\circ C$ . D'après la Figure 2-6, ceci implique un fonctionnement de la pile à haute humidité.

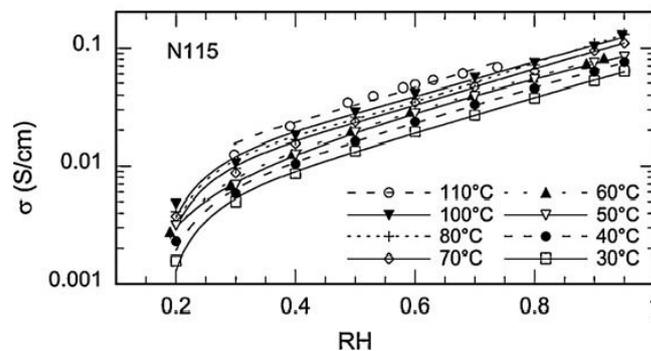


Figure 2-6 : Evolution de la conductivité ionique du Nafion N115 en fonction de l'humidité relative pour différentes températures (Figure issue de la référence [19]).

- **Mécanisme de transport des charges dans la membrane - Lien entre conduction protonique et mobilité de l'eau**

Comme nous venons de le voir, le transport des protons est très dépendant de l'état d'hydratation de la membrane. Des modèles tentent d'expliquer cette dépendance et de caractériser les liens entre la conductivité et la teneur en eau [20]. On admet généralement qu'il existe dans la membrane deux mécanismes de transports principaux : le transport de Grotthuss et le transport véhiculaire [21]. Dans ces deux mécanismes, la charge, le proton  $H^+$ , se sert d'un porteur de charge, dans notre cas, l'eau  $H_2O$  pour former des ions  $H_3O^+$ . Il existe d'autres porteurs de charges tels que l'ion Zundel  $H_5O_2^+$  et l'ion Eigen  $H_9O_4^+$ . Dans le mécanisme de transport véhiculaire, le proton est lié à un porteur qui migre dans la membrane. La conductivité ionique est alors dépendante de la diffusion de l'eau pour ce mécanisme de transport. Plus de détails sur les liens entre diffusion de l'eau et conductivité ionique sont donnés dans la section 3 de ce chapitre. Dans le transport de Grotthuss, les porteurs sont alternativement accepteurs et donneurs de charges. Ce mécanisme est prépondérant dans la gamme des hautes hydratations, ce qui explique les performances de conductivité dans la membrane. A faible teneur en eau, la conductivité ionique est basse. Les protons  $H^+$  sont très liés aux sites sulfonés  $SO_3^-$ . Pour se déplacer, les protons doivent « sauter » d'un site à un autre [22]. En plus de ces deux mécanismes principaux, Page *et al.* ont montré récemment par la technique d'écho de spin neutronique (NSE, Neutron Spin Echo) que la dynamique des chaînes pendantes pouvait également jouer un rôle important dans les mécanismes de transport et notamment dans la gamme des faibles hydratations [23].

## 2 Structure et propriétés de sorption

### 2.1 Structure du Nafion

#### 2.1.1 Où se situe l'eau dans la membrane ?

Depuis les années 70, une grande variété de techniques expérimentales a été utilisée dans le but de déterminer la morphologie des membranes Nafion et de développer des modèles structuraux. Malgré l'utilisation de techniques sophistiquées comme la diffusion de rayons X (SAXS, Small Angle X-ray Scattering et WAXS, Wide Angle X-ray Scattering), de neutrons (SANS, Small Angle Neutron Scattering), en passant par la microscopie électronique en transmission (TEM), la microscopie à force atomique (ATM) et la résonance magnétique nucléaire (RMN), la structure du Nafion n'a pas encore révélé tous ses secrets [1]. Au fil des années, plusieurs modèles se sont succédés, traduisant une structure multi-échelles du polymère [24-29]. Le point de départ de la

modélisation de la morphologie du Nafion date des années 80 avec Gierke *et al.* [25] qui proposent un modèle de « clusters » à partir d'expériences de diffusion de rayons X (SAXS et WAXS). Ce modèle décrit le polymère comme constitué d'un arrangement d'agrégats ioniques, ou clusters, reliés par des canaux ioniques. Ces clusters, de forme sphérique, sont de l'ordre de 40 Å et les canaux ont un diamètre d'environ 10 Å. L'eau est contenue dans les clusters et le transport d'eau et de charges se fait à travers les canaux ioniques. Une illustration du modèle de clusters est visible sur la Figure 2-7.

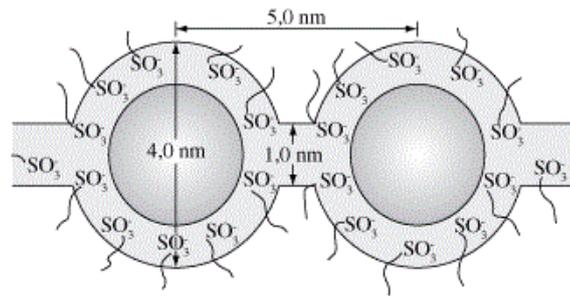


Figure 2-7 : Modèle de clusters de Gierke *et al.* (Figure issue de la référence [25]).

Plusieurs modèles ont émergé depuis les travaux pionniers de Gierke *et al.* Nous pouvons citer le modèle « core-shell » de Fujimura *et al.* [24] qui interprète des résultats SAXS sous forme de distributions de clusters au sein de la matrice hydrophobe et le modèle de « lamelles » de Litt *et al.* [27] dans lequel les domaines ioniques sont des couches hydrophiles séparées par de très fin cristallites lamellaires de PTFE, l'eau s'infiltrant entre les lamelles pour « gonfler » la membrane. Le modèle en sandwich, basé lui aussi sur des mesures SAXS, a été proposé depuis 2001 par Haubold *et al.* [26]. L'élément de base de ce modèle est un parallélépipède rectangle constitué d'eau pris en sandwich par les groupements ioniques des chaînes pendantes du polymère. Ces modèles ont en commun de ne décrire le Nafion qu'à une échelle très locale. A une échelle plus grande, Rubatat *et al.* [28] ont proposé un modèle de « cylindre », dans lequel les chaînes de polymères forment des faisceaux de cylindres qui se regroupent à leur tour en super-agrégats (bundles) pour former la membrane. L'eau circule alors entre ces cylindres ; nous parlons de « canaux » pour qualifier la géométrie relativement complexe qui sert au passage de l'eau. Les super-agrégats de cylindre ont comme dimensions caractéristiques  $\sim 500 \times 1000$  Å. Le modèle de cylindre est visible sur la Figure 2-8. Finalement, Schmidt-Rohr et Chen [29] ont proposé un modèle basé sur une réinterprétation des mesures SAXS de la littérature à l'origine des modèles précédents. A l'inverse du modèle de Rubatat où l'eau se déplace entre les cylindres, l'eau circule ici dans un réseau de canaux parallèles formés par des cylindres sous forme de micelles inverses dont le diamètre intérieur varie de 1.8 à 3.5 nm. Ce modèle est décrit sur la Figure 2-9. Plus récemment, Kreuer et Portale ont publié une critique du modèle à micelles inverses remettant en question la validité du modèle de Schmidt-Rohr et Chen [30]. Les auteurs suggèrent que

l'interprétation de l'évolution des spectres de diffusion SAXS est biaisée à cause des incertitudes trop importantes de la détermination de la teneur en eau des membranes lors des mesures.

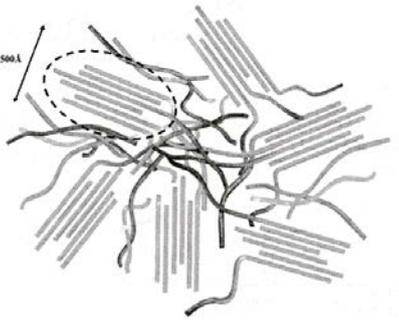


Figure 2-8 : Modèle de cylindre proposé pour la structure du Nafion par Rubatat *et al.* (Figure issue de la référence [28]).

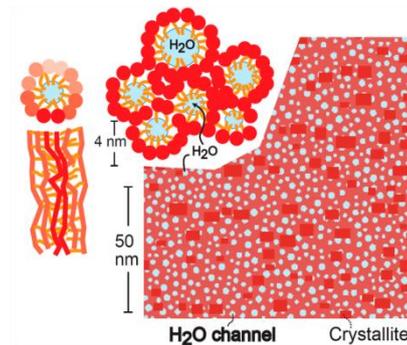


Figure 2-9 : Modèle de structure de micelles inverses proposé par Schmidt-Rohr et Chen. (Figure issue de la référence [29]).

### 2.1.2 Anisotropie de structure

Li *et al.* [31] ont utilisé la RMN du deutérium (<sup>2</sup>H-RMN) dans le but de caractériser la symétrie locale de la morphologie des membranes Nafion (N112, N117 et N212). Cette technique, détaillée dans la section 4.1.4 du chapitre 2, permet principalement de déterminer un paramètre d'ordre, noté  $S$ , qui sert d'indicateur de l'ordonnement de la structure au contact des molécules d'eau lourde y diffusant. Dans cette étude, les auteurs mesurent une faible anisotropie de structure dans les membranes Nafion. Ces résultats confirment ceux de van der Heijden *et al.* [32] qui ont déterminé une faible biréfringence dans les membranes N112 et N117, ce qui est caractéristique des milieux anisotropes. Les résultats de Li *et al.* [31, 33] démontrent que l'organisation de la structure de la membrane est différente selon que celle-ci a été mise en forme par laminage ou par un procédé de coulée/évaporation. Dans les deux cas, les auteurs mesurent un paramètre d'ordre très faible. Dans le cas des membranes laminées (N112 et N117), l'évolution de  $S$  en fonction de la direction de la mesure révèle qu'une direction préférentielle des éléments structuraux (cylindres ou agrégats de cylindres) existe dans la direction de laminage. Dans le cas des membranes coulées/évaporées (N212), cette direction privilégiée est orientée perpendiculairement au plan de la membrane. Ces deux cas sont illustrés sur la Figure 2-10.

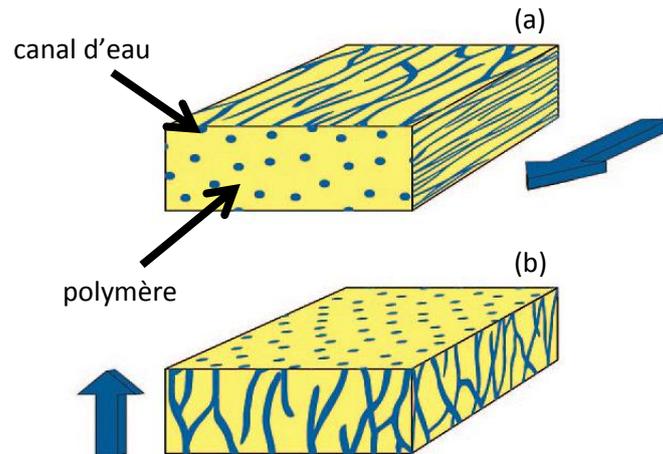


Figure 2-10 : Schéma de l'organisation du réseau de canaux au sein de la matrice polymère dans le Nafion. La flèche bleue désigne la direction moyenne principale de l'orientation de la structure telle que révélée par les expériences de Li *et al.* (a) Membrane laminée. (b) Membrane coulée/évaporée (Figure issue de la référence [31]).

Les auteurs ont également observé une dépendance du paramètre d'ordre en fonction de l'état d'hydratation en deutérium des membranes. Pour l'ensemble des membranes étudiées (N112, N117 et N212), l'ordre perçu est d'autant plus grand que l'hydratation de la membrane est faible. Par exemple, pour le Nafion N112, le paramètre d'ordre  $S$  est 9 fois supérieur pour une fraction massique d'eau lourde de 1% (hydratation faible) que pour une fraction massique de 20% (hydratation quasi-maximale). A faible hydratation, la structure sondée paraît donc plus ordonnée à cause du rétrécissement des canaux contenant les molécules de deutérium.

## 2.2 Caractériser l'hydratation : isotherme de sorption et gonflement

Tous les modèles qui décrivent, de manière plus ou moins détaillée, la structure du Nafion ont en commun de prendre en compte la capacité qu'a la membrane à adsorber une grande quantité d'eau. Cette sorption d'eau est accompagnée et permise par un fort gonflement de la structure.

### 2.2.1 Teneur en eau et gonflement

La quantité d'eau est un des paramètres centraux qui influencent les propriétés de la membrane. Il est donc nécessaire de contrôler l'état d'hydratation de la membrane, ou au moins de posséder des méthodes pour la connaître précisément.

On utilise le paramètre  $\lambda$  pour caractériser la teneur en eau d'une membrane.  $\lambda$  représente le nombre moyen de molécules d'eau adsorbées par site ionique :

$$\lambda = \frac{[H_2O]}{[SO_3H]} = c \frac{ME}{M_{H_2O}} \quad (1-7)$$

où  $[H_2O]$  et  $[SO_3H]$  représentent les concentrations en eaux et en sites ioniques.  $c = m_e/m_s$  est la fraction massique d'eau,  $m_e$  la masse d'eau adsorbée,  $m_s$  la masse sèche de la membrane,  $ME$  la masse équivalente ( $1100 \text{ g/eq}$ ) et  $M_{H_2O}$  la masse molaire de l'eau ( $18 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Par exemple,  $\lambda = 4$  indique qu'il y a en moyenne dans la membrane quatre molécules d'eau associées à chaque groupement ionique  $SO_3H$ .

La sorption d'eau est accompagnée d'un gonflement volumique de la membrane. L'augmentation de volume peut atteindre 13% entre un équilibre avec une humidité relative  $HR = 30\%$  et un équilibre avec une humidité relative  $HR = 95\%$  à  $T = 65^\circ\text{C}$  [34]. Il est important de noter que le gonflement volumique est beaucoup plus important lorsque la membrane est plongée dans l'eau ( $\sim 40\%$ ) [35]. Les contraintes mécaniques internes liées aux phénomènes de sorption sont elles aussi très grandes et peuvent atteindre plus de  $10 \text{ MPa}$  [34]. La présence de telles contraintes peuvent être à l'origine de dégradations mécaniques de la membrane lors des cycles de sorption/désorption.

### 2.2.2 Isotherme de sorption

La caractérisation des propriétés de sorption d'une membrane s'effectue en mesurant la prise de masse à l'équilibre de la membrane lorsqu'elle est soumise à une humidité relative  $HR$  pour une température donnée. En variant la valeur de consigne de l'humidité, on obtient un isotherme de sorption ou de désorption. Sur la Figure 2-11 sont présentés des exemples d'isothermes de sorption du Nafion N115, mesurés entre  $30^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$  [19].

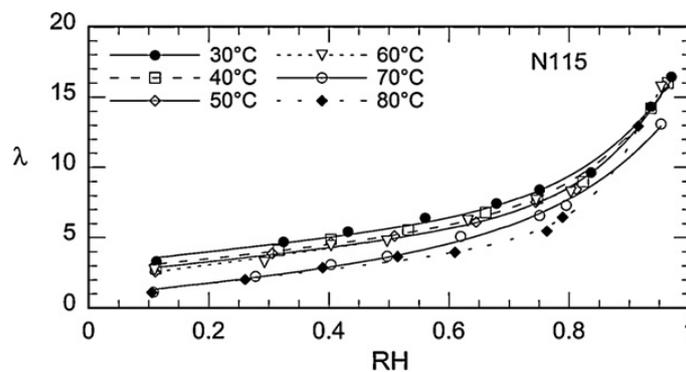


Figure 2-11 : Exemple d'isotherme d'adsorption du Nafion N115 pour différentes températures (Figure issue de la référence [19]).

Les isothermes de sorption des membranes Nafion servent à mesurer l'évolution de la teneur en eau  $\lambda$  en fonction de l'humidité relative  $HR$ . La forme des isothermes des membranes Nafion est associée en général à trois mécanismes différents :

- la dissociation des groupements acides  $SO_3H$  s'opère pour les très faibles teneurs en eau ( $\lambda \sim 2 - 3$ ) et est décrite par un isotherme de Langmuir.
- l'adsorption des molécules d'eau fortement liées s'effectue pour  $\sim 4 < \lambda < \sim 10$  et se traduit par un isotherme de Henry.
- l'agrégation des molécules d'eau faiblement liées a lieu pour les fortes teneurs en eau ( $\lambda > \sim 10$ ) et est décrite par un isotherme de Flory-Huggins.

### 3 Auto-diffusion de l'eau et conductivité protonique

#### 3.1 Caractérisation expérimentale

- **Mesure du coefficient d'auto-diffusion pour caractériser les performances du Nafion**

L'auto-diffusion de l'eau correspond au mouvement des molécules d'eau dans un milieu sous l'effet du mouvement brownien et en l'absence de gradient de concentration. On le caractérise par un coefficient d'auto-diffusion  $D_s$  [ $m^2.s^{-1}$ ]. Dans le cas où l'on observe beaucoup de molécules sur un temps prolongé, le déplacement quadratique moyen  $\langle r^2 \rangle$  n'est pas nul et vaut, d'après la relation d'Einstein :

$$\langle r^2 \rangle = 6D_s t \quad (1-8)$$

L'auto-diffusion de l'eau est un mouvement d'origine thermique, que l'on caractérise à l'équilibre thermodynamique.  $D_s$  est généralement mesuré par RMN à gradient de champ pulsé (PFGNMR : Pulsed Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance), technique centrale de ce travail de thèse, détaillée dans la section 4.1.3 du chapitre 2.

Tout comme la conductivité ionique, le coefficient d'auto-diffusion de l'eau est extrêmement dépendant de l'état d'hydratation de la membrane et de la température [36]. La Figure 2-12 illustre le comportement du coefficient d'auto-diffusion de l'eau  $D_s$  dans une membrane Nafion N112 à  $T = 25^\circ C$  en fonction de la teneur en eau  $\lambda$ .

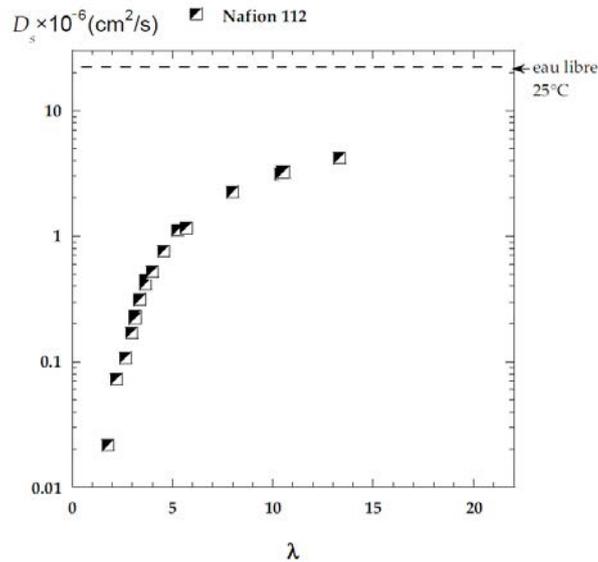


Figure 2-12 : Coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans le Nafion N112 en fonction de la teneur en eau  $\lambda$  à  $T = 25^\circ\text{C}$  (Figure issue de la référence [37]).

A l'instar du comportement de  $\sigma$  en fonction de  $HR$ , on remarque que  $D_s$  augmente rapidement avec  $\lambda$ , pour les faibles hydratations ( $\lambda < 5$ ), puis augmente plus lentement sur le reste de la gamme d'hydratation ( $\lambda > 5$ ). On observe également que la valeur de  $D_s$  dans la membrane complètement hydratée ( $\lambda \sim 13$ ) n'est inférieure que d'un facteur 5 à celle de l'eau libre à la même température ( $2.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Ceci démontre que la diffusion de l'eau est relativement peu gênée par la matrice polymère et que la tortuosité du milieu est faible lorsque la membrane est complètement hydratée. La comparaison entre les comportements de  $D_s$  et de  $\sigma$  est également faite sur la Figure 2-13 qui représente les évolutions de  $D_s/\lambda$  et  $\sigma/\lambda$  en fonction de  $\lambda$ . On observe là encore que le coefficient d'auto-diffusion de l'eau et la conductivité ionique ont des évolutions parallèles en fonction de la teneur en eau. Il est également montré dans la littérature que le coefficient d'auto-diffusion suit une loi d'Arrhenius avec des énergies d'activation, dépendante de  $\lambda$  entre 20-30  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , valeurs proches des énergies d'activation mesurées pour la conductivité ionique  $\sigma$  (10-15  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). L'ensemble de ces informations témoigne de l'influence de la mobilité de l'eau sur les mécanismes de transport des protons. Même s'il est très délicat de corrélérer les deux coefficients  $D_s$  et  $\sigma$  en raison de la complexité des phénomènes mis en jeu il est indéniable que le coefficient d'auto-diffusion est un bon indicateur de la capacité d'une membrane à transporter l'eau et les charges.

A un niveau plus fondamental, l'étude du comportement du coefficient  $D_s$  dans la membrane soumise à différentes sollicitations (mécaniques notamment) constitue un moyen efficace d'étudier les liens entre la structure et le transport et de franchir une première étape vers une meilleure compréhension des propriétés de conduction ionique de tels matériaux.

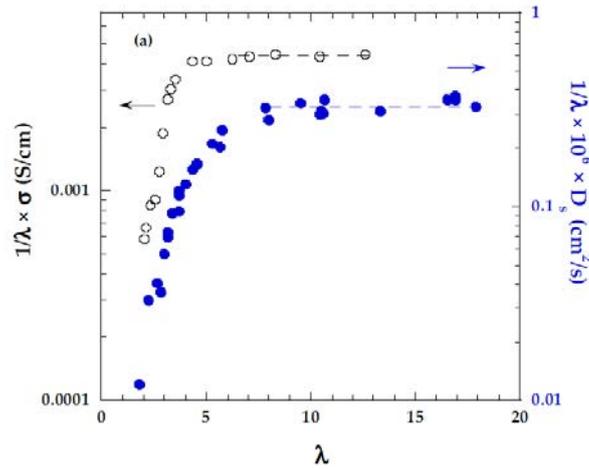


Figure 2-13 : Comparaison des rapports entre la conductivité protonique et le coefficient d'auto-diffusion de l'eau et  $\lambda$ , en fonction de  $\lambda$ , dans le Nafion N112. Les plateaux en traits pointillés indiquent la proportionnalité entre  $D_s$  et  $\lambda$  et  $\sigma$  et  $\lambda$ , respectivement pour  $\lambda > 5 - 7$  (Figure issue de la référence [37]).

### 3.2 Isotropie/Anisotropie des propriétés de transport dans le Nafion

Les propriétés de transport (diffusion de l'eau et conductivité ionique) des membranes Nafion ont fait l'objet de nombreuses études. Cependant, quelques publications seulement traitent de l'évolution de la valeur des paramètres  $D_s$  et  $\sigma$  en fonction de la direction de mesure. On définit l'anisotropie de diffusion et de conductivité ionique comme étant le rapport entre la valeur de ces paramètres mesurée dans une direction du plan de la membrane et selon la direction orthogonale au plan de la membrane.

Pour observer une éventuelle anisotropie des coefficients de diffusion  $D_s$  par la méthode PFGNMR, il faut être capable d'effectuer l'expérience en contrôlant la direction de mesure. Pour ce faire, on pourrait imaginer placer un morceau de membrane dans un tube RMN et tourner la direction de mesure entre chaque expérience. Malheureusement, ceci n'est pas réalisable en pratique car le signal RMN des protons de l'eau est alors très faible. Des mesures ont ainsi été réalisées dans la littérature non pas sur un échantillon seul mais sur un empilement de plusieurs membranes. Cette approche permet de maximiser le signal mesuré tout en conservant l'orientation des membranes. Plusieurs études indiquent que dans cette configuration la diffusion de l'eau se comporte de manière légèrement anisotrope [31, 36, 38]. Le Tableau 2-1 résume les anisotropies de diffusion mesurées par Li *et al.* [31].

**Tableau 2-1 : Anisotropies de diffusion des membranes Nafion N112, NRE212 et N117 à  $T = 25^{\circ}\text{C}$**   
(Données issues de la référence [31]).

Membrane	Etat d'hydratation ( $\lambda$ )	Anisotropie de diffusion
N112	4.9	1.18
	13.4	1.18
NRE212	12.2	1.04
N117	12.8	1.04

On observe que l'anisotropie de diffusion de l'eau dans le Nafion est faible, inférieure à 1.2. Ces études montrent qu'il existe une direction de diffusion de l'eau privilégiée, en accord avec les mesures d'ordre structural [31] : le transport de l'eau est favorisé dans la direction d'orientation de la structure, en particulier selon la direction de laminage dans le cas de la membrane N112. Ce constat traduit le lien entre la structure du polymère et ses propriétés de transport, même si les mesures manquent parfois de cohérence (très faible anisotropie dans N117 par rapport N112) [31].

Pour observer une éventuelle anisotropie de conductivité ionique, deux mesures sont généralement effectuées : une dans l'épaisseur et l'autre dans le plan d'une membrane. Des études montrent que la conductivité ionique des membranes Nafion présente un caractère isotrope [38-40]. L'incapacité à mettre en évidence une anisotropie de conductivité, si elle existe, provient probablement d'effets d'interfaces, dus à la présence d'électrodes au contact de la membrane, pendant les expériences de spectroscopie d'impédance, ce qui perturbe la mesure.

En résumé, les membranes Nafion présentent une structure légèrement orientée et une diffusion de l'eau faiblement favorisée dans la direction de la mise en forme du matériau. Cependant, aucune différence de conductivité n'a été mesurée. Pour mettre en évidence les liens entre la structure et les propriétés de transport il est possible d'observer leurs évolutions lorsque la membrane est soumise à une contrainte mécanique.

#### **4 Effet d'une contrainte mécanique (traction) sur la structure et les propriétés de transport du Nafion**

Dans les systèmes PEMFC, la membrane est sujette à de multiples cycles d'hydratation lors des phases de démarrage, de fonctionnement et d'arrêt. Ces cycles de gonflements/rétrécissements de la membrane provoquent alors des contraintes locales importantes (§ 2.2.1). Au cours de leur utilisation, les membranes subissent un vieillissement mécanique (fissuration puis perforation de la membrane, désolidarisation des électrodes) qui peut conduire, à terme, à l'altération de ses

performances. L'étude de l'impact d'une contrainte mécanique sur la structure et les propriétés de transport permet de caractériser la membrane Nafion dans les systèmes PEMFC en fonctionnement.

## 4.1 Anisotropie de structure

Les méthodes SAXS et WAXS sont bien adaptées pour caractériser les membranes Nafion soumises à des contraintes mécaniques. La majorité des études de la littérature portent sur l'observation de l'orientation dans des membranes sous une contrainte de traction en fonction du rapport d'étirement [38, 39, 41-44]. Le rapport d'étirement est le rapport entre la longueur de la membrane et sa longueur initiale. Ces études rapportent toutes qu'une anisotropie de structure est induite dans les membranes sous traction. Cable *et al.* [39] ont observé une élongation des domaines ioniques dans le sens de l'étirement lorsque la membrane est soumise à une déformation uniaxe, correspondant à une réorientation des chaînes du polymère. Cette observation est confirmée par des mesures complémentaires de biréfringence [32] et de  $^2\text{H}$ -RMN [38]. Les observations de Rubatat et Diat [41] indiquent une rotation des sous-structures (équivalentes aux super-agrégats dans le modèle de cylindre) dans le sens de l'étirement pour une déformation uniaxe. Cette conclusion a été confirmée plus récemment par Park *et al.* [38]. Les mesures SAXS de Barbi *et al.* [42] indiquent que les domaines ioniques de forme sphérique (membrane non étirée) se déforment et s'allongent en une forme ellipsoïdale au cours de l'étirement. De plus, les auteurs ont observé des sites cristallins anisotropes qui s'orientent dans le sens de l'étirement. En plus de ces observations, van der Heijden *et al.* [44] ont mis en évidence deux mécanismes de restructuration du polymère lors d'un étirement. Le premier est une rotation des bundles dans le sens de l'étirement pour les faibles rapports d'étirement, et le second est une augmentation de l'orientation des agrégats au sein même des bundles pour les rapports d'étirement plus élevé. Une illustration de ces mécanismes est visible sur la Figure 2-14.

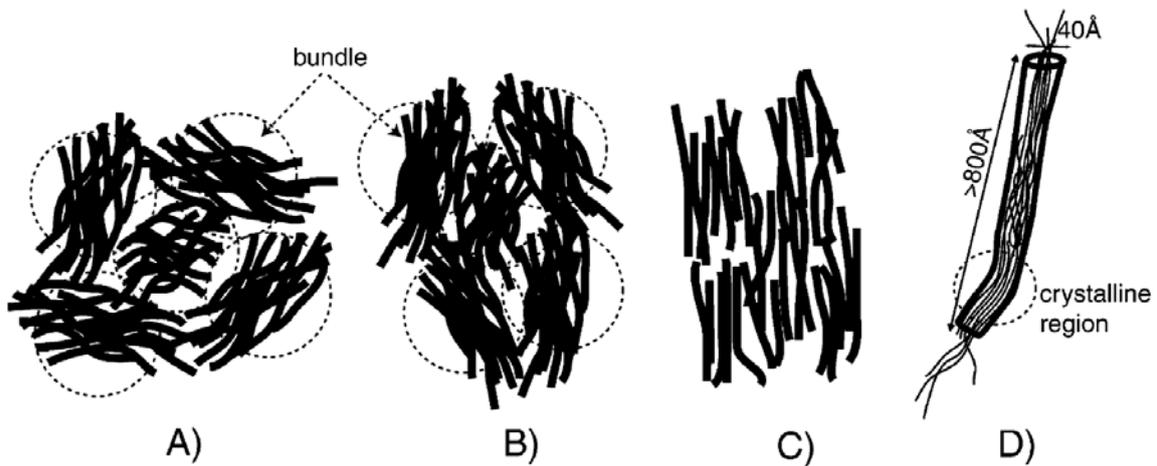
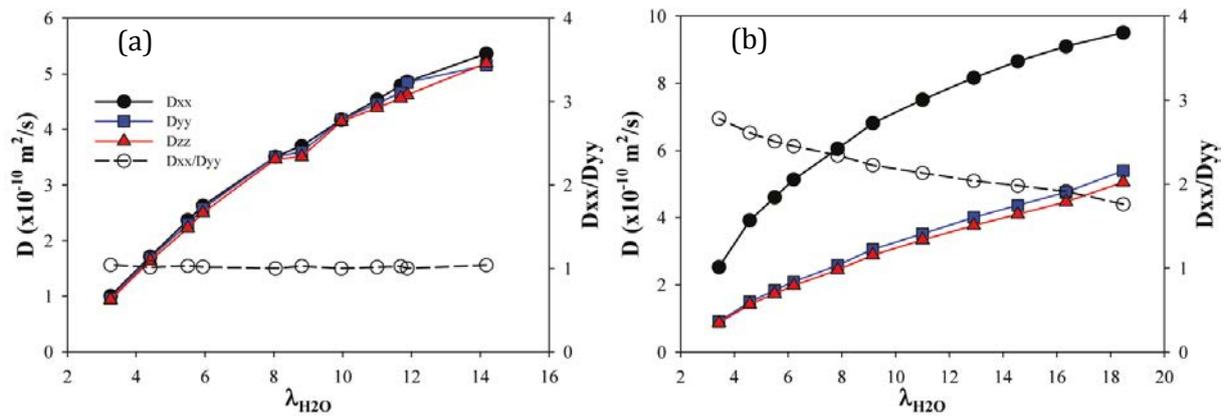


Figure 2-14 : Schéma de la structure du Nafion lors d'une déformation uniaxe. (A) Organisation des super-agrégats (bundles) constitués d'agrégats plus ou moins orientés. (B) Rotation des bundles lors d'une déformation uniaxe (verticale). (C) Orientation des agrégats au sein des bundles pour un rapport d'étirement important. (D) Schéma d'un agrégat constituant un bundle (Figure issue de la référence [44]).

## 4.2 Anisotropie de diffusion

Lorsque nous réalisons nos travaux sur les liens entre la structure du polymère et ses propriétés de transport (détaillés dans le chapitre 3), Park *et al.* [38] ont publié une étude sur la caractérisation de la structure (mesures SAXS et  $^2\text{H}$ -RMN) et des propriétés de transport (coefficient d'auto-diffusion de l'eau et conductivité ionique) des membranes Nafion soumises à une contrainte mécanique de traction. Dans cette étude, le protocole de traction employé est différent de ceux utilisés dans ce travail de thèse. Ce point est discuté plus en détail dans la section 3.4 du chapitre 3. Les auteurs ont mesuré les coefficients de diffusion à  $25^\circ\text{C}$  dans des empilements de 6 à 14 membranes Nafion N117 étirées puis découpées ( $4.5 \times 4.5 \text{ mm}$ ). La Figure 2-15 montre l'évolution des coefficients de diffusion et de l'anisotropie de diffusion d'une membrane Nafion N117 en fonction de la teneur en eau pour un rapport d'étirement de 1 (membrane non étirée) et 4. L'anisotropie de diffusion est définie par les auteurs comme le rapport entre la diffusion mesurée dans le sens de l'étirement des membranes ( $D_{xx}$ ) et la diffusion mesurée dans le plan de la membrane perpendiculairement à la direction d'étirement ( $D_{yy}$ ).



**Figure 2-15 : Coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans le sens de l'étirement (xx), orthogonal à l'étirement dans le plan de la membrane (yy), orthogonal à la membrane (zz) et anisotropie de diffusion dans le Nafion N117 à 25°C en fonction de la teneur en eau pour un rapport d'étirement de (a) 1 et (b) 4 (Figure issue de la référence [38]).**

La diffusion mesurée dans la direction orthogonale à la membrane est symbolisée par  $D_{zz}$ . La diffusion de l'eau augmente dans le sens de l'étirement (xx) et diminue dans les deux autres directions (yy et zz) indépendamment de la teneur en eau. Le transport de l'eau est favorisé dans la direction de l'étirement ce qui correspond à l'alignement des canaux hydrophiles le long de cette même direction. Cette dernière observation est confirmée par les mesures SAXS et  $^2\text{H}$ -RMN réalisées dans cette même étude. De plus, les auteurs observent une similitude entre les valeurs des diffusions dans les deux autres directions, qu'ils attribuent à une symétrie cylindrique du tenseur de diffusion, correspondant à la déformation uniaxe appliquée à la membrane.

L'anisotropie de diffusion de l'eau augmente avec le rapport d'étirement (pour une teneur en eau donnée) et diminue avec la quantité d'eau (pour un rapport d'étirement donné). La diminution de l'anisotropie de diffusion avec l'hydratation est attribuée par Park *et al.* [38] à un gonflement anisotrope de la membrane. Pour un rapport d'étirement de 4, lorsque la membrane est hydratée, la variation dimensionnelle dans la direction (yy) et (zz) est de l'ordre de 15 – 20% pour une variation de l'ordre de 2% dans la direction d'étirement (xx). De plus, une teneur en eau élevée implique un coefficient de diffusion plus important, l'anisotropie de diffusion perçue par les molécules d'eau est alors plus faible. Cette observation est cohérente avec les valeurs du paramètre d'ordre discutées dans la section 2.1.2 de ce chapitre ainsi qu'avec nos mesures présentées dans la section 2 du chapitre 3.

### 4.3 Anisotropie de conductivité

Cable *et al.* [39] ont également mesuré la conductivité ionique d'une membrane Nafion N117 soumise à un effort de traction en plus de leurs mesures SAXS. La conductivité ionique a été mesurée dans le sens de l'étirement de la membrane et dans la direction orthogonale à la

membrane. Les auteurs ont observé une anisotropie de conductivité ionique de 1.4 pour un rapport d'étirement de 3.2. Les auteurs en concluent que la propriété de conductivité ionique devient anisotrope lorsqu'un effort de traction est appliqué à la membrane. Plus récemment, Park *et al.* [38] ont caractérisé en parallèle les propriétés de transport (coefficient d'auto-diffusion de l'eau et conductivité ionique) et de structure (mesures SAXS et  $^2\text{H}$ -RMN) dans des membranes Nafion N117 étirées de manière uniaxe [38]. Les auteurs ont mesuré la conductivité ionique d'une membrane dans la direction de l'étirement ( $\sigma_x$ ) et dans la direction perpendiculaire à l'étirement dans le plan de la membrane ( $\sigma_y$ ). La Figure 2-16 illustre l'évolution des conductivités ionique et de l'anisotropie de conductivité dans une membrane Nafion N117 en fonction de l'humidité relative imposée pour un rapport d'étirement de 1 et 4. L'anisotropie de conductivité ionique est le rapport entre la conductivité dans le sens de l'étirement et dans la direction perpendiculaire à l'étirement dans le plan de la membrane.

Park *et al.* ont mesuré une anisotropie de conductivité ionique de l'ordre de 1.6, 2 et 2.5 pour des rapports d'étirement de 2, 3 et 4 respectivement. Les auteurs en concluent qu'étirer de manière uniaxe une membrane Nafion provoque une augmentation de la conductivité dans le sens de l'étirement et une diminution de la conductivité dans la direction perpendiculaire. De ce fait, la conductivité ionique de la membrane, devient anisotrope et cette anisotropie augmente fortement avec le rapport d'étirement. Cependant, elle semble moins sensible aux variations de l'état d'hydratation que l'anisotropie de diffusion de l'eau (Figure 2-15b).

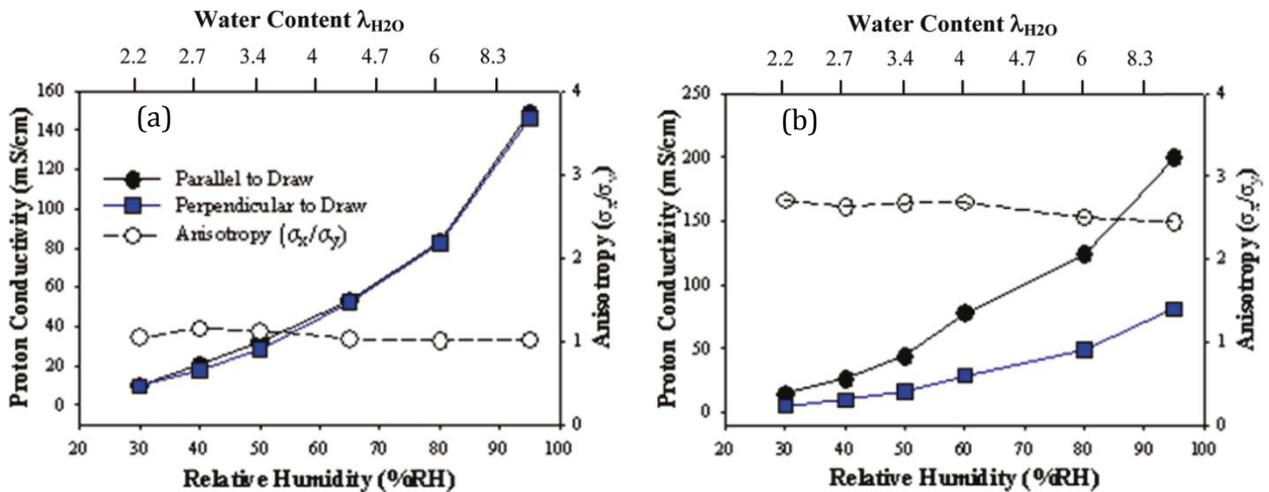
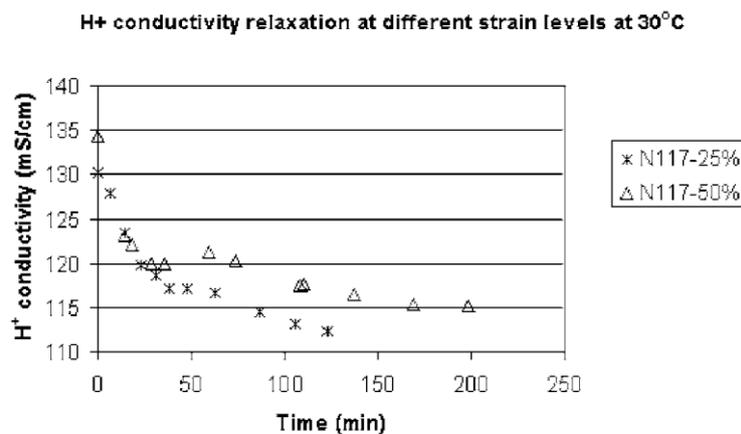


Figure 2-16 : Conductivité ionique dans le sens de l'étirement  $\sigma_x$  et dans la direction perpendiculaire à l'étirement dans le plan de la membrane  $\sigma_y$  et anisotropie de conductivité ionique dans le Nafion N117 en fonction de l'humidité relative à pour un rapport d'étirement de (a) 1 et (b) 4 (Figure issue de la référence [38]).

## 4.4 Discussion

L'ensemble des résultats de ces études est en accord sur le fait qu'étirer une membrane de façon uniaxe induit un ordre dans la structure, orienté principalement selon la direction d'étirement. Les mesures de transport concluent, quant à elles à une augmentation du coefficient d'auto-diffusion et de la conductivité ionique dans le sens de l'étirement et à une diminution dans les directions orthogonales. Les mesures des propriétés de transport dans les membranes ayant subi un effet de traction ne sont cependant pas toujours cohérentes les unes avec les autres. Ceci peut provenir en particulier du manque de protocole commun lors de l'application de l'effet de traction et des difficultés inhérentes aux méthodes expérimentales. Dans la littérature, en effet, les résultats de diffusion de l'eau et de conductivité ionique sont exclusivement obtenus sur des échantillons qui ont subi une déformation sous traction mais qui ne sont pas effectivement sous traction lors de la mesure. Ceci est nécessaire lors d'expériences réalisées avec les équipements standards (spectromètre RMN et cellule de mesure de conductivité) car les appareils ne sont pas adaptés à des mesures où la traction est faite *in situ*. Or, il est connu dans la littérature [45] que la conductivité ionique d'une membrane étirée relaxe dans le temps une fois que la contrainte est relâchée (Figure 2-17).



**Figure 2-17 : Relaxation de la conductivité ionique d'une membrane Nafion N117 après étirement pour deux rapports d'étirement différents (1.25 et 1.5) (Figure issue de la référence [45]).**

Cette relaxation est attribuée à la réorganisation progressive des chaînes de polymère après l'annulation de la contrainte. Une solution consiste à stabiliser la structure de la membrane par un recuit opéré à haute température, aux alentours de 150°C [38, 46]. Ce protocole est efficace et réduit effectivement les effets de relaxation après déformation. Il est cependant discutable de considérer que l'état de la membrane ayant subi ce recuit lors de la traction est le même que celui dans lequel se trouve une membrane sous traction à basse température. Majsztirik *et al.* [47] et Satterfield et Benzinger [48] ont en effet montré expérimentalement que les conditions de la déformation affecteraient significativement la structure et les propriétés de la membrane.

Ces auteurs ont étudié la déformation du Nafion en réponse à une contrainte de traction en fonction du temps, de la température, de l'histoire thermique de la membrane et des conditions d'humidité appliquées. Ils ont en particulier mesuré des temps de relaxation mécaniques sous traction variant de  $\sim 10^3$  s à  $10^5$  s selon les conditions. Les auteurs ont observé une diminution des temps de relaxation mécaniques lorsque la température augmente, et une augmentation de ces temps de relaxation lorsque les conditions en humidité appliquées à la membrane augmentent.

Les mesures du coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans les membranes étirées à haute température, relaxées puis découpées, souffrent également du fait qu'il a été obligatoire d'empiler entre 6 et 14 morceaux de membrane dans le tube RMN afin d'obtenir un rapport signal/bruit suffisamment important. Cette nouvelle complication introduit donc fatalement un effet de moyenne dans la direction globale d'étirement de l'empilement par rapport à la direction réelle de traction de chaque membrane individuelle.

Cet exemple de remarque nous a conduit à travailler pour améliorer la méthode de mesure du coefficient d'auto-diffusion  $D_s$  dans la structure déformée d'une membrane subissant un effet de traction. Le chapitre 2 de ce manuscrit est consacré en partie au développement d'une méthodologie permettant la mesure de diffusion dans une membrane unique sous traction.

## 5 Visualisation de la répartition de l'eau dans une membrane Nafion

Malgré plus de 40 ans de recherches sur le Nafion, nous cherchons encore actuellement à caractériser et à quantifier les propriétés de la membrane. Les propriétés de sorption, la diffusion de l'eau et le comportement mécanique de la membrane en présence d'eau sont interconnectés. L'imagerie de la répartition spatiale de l'eau dans la membrane pendant le fonctionnement d'une PEMFC (*in situ*) ou dans la membrane seule soumise à des conditions extérieures maîtrisées (*ex situ*) représente une méthodologie adéquate pour caractériser ces phénomènes ainsi que leur interdépendance. A travers un modèle de transport, cette approche peut donner accès de manière indirecte à des paramètres décrivant le transport, et peut, en retour, permettre l'amélioration de ces mêmes modèles. Obtenir de telles données expérimentales impose un certain nombre de contraintes aux techniques d'imagerie :

- résolution spatiale et temporelle
- sensibilité à l'eau
- méthodologie quantitative
- versatilité

Les différentes techniques d'imagerie utilisées pour visualiser l'eau dans une membrane isolée ou dans une pile en fonctionnement ont été passées en revue par Bazylak [49] et plus récemment par Deabate *et al.* [50]. Chaque technique possède ses avantages et ses contraintes, car observer la répartition de l'eau dans une membrane est difficile. Beaucoup d'effets liés aux matériaux utilisés peuvent perturber les mesures. De plus, lorsque l'imagerie est faite *in situ*, les différents phénomènes de transport (diffusion, électro-osmose) se déroulent en même temps et sont en compétition (§ 1.3). Il devient alors difficile d'observer et de quantifier la part et l'impact de chaque phénomène à partir d'images *in situ*.

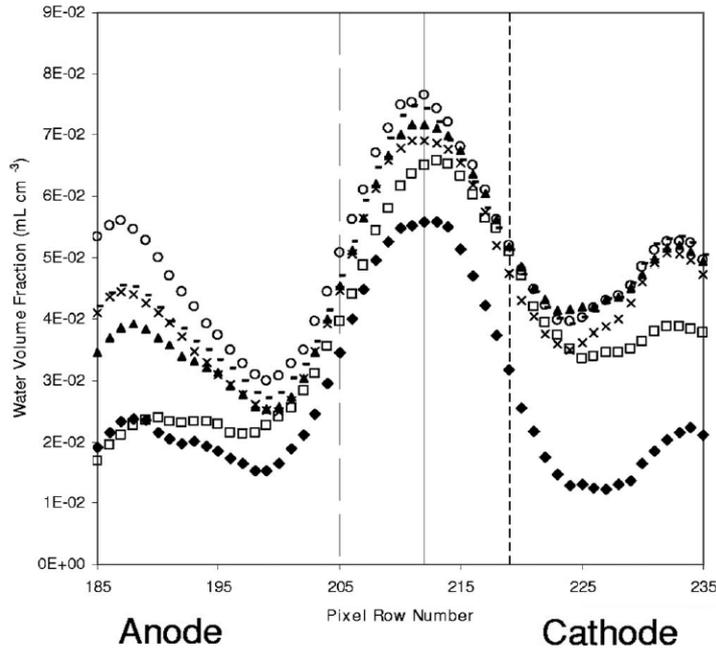
Dans la suite de cette section, nous allons aborder certaines méthodes d'imagerie qui ont été utilisées dans la littérature pour étudier l'évolution de la distribution d'eau dans la membrane lors d'expériences en pile (*in situ*) ou hors pile (*ex situ*).

## 5.1 Méthodes *in situ*

### 5.1.1 Neutronographie

La radiographie neutronique, ou neutronographie, est une technique d'imagerie exploitant les propriétés d'absorption des neutrons. Une image est réalisée en plaçant un échantillon entre une source et un détecteur à neutron et en cartographiant l'absorption des neutrons lorsque le flux traverse l'échantillon. Cette technique d'imagerie a été utilisée pour visualiser la distribution de l'eau à l'intérieur de l'AME d'une PEMFC en fonctionnement [51-53].

Un exemple de profils d'eau mesurés à travers l'AME est représenté sur la Figure 2-18. L'expérience a été réalisée à 60°C pour différentes densités de courant. Les lignes continues et discontinues symbolisent respectivement le centre de la membrane et les interfaces membranes/couches de diffusion. Cette image possède une résolution spatiale de 16.4  $\mu\text{m}$  pour un temps d'acquisition de 2-5 *min* par profil. On observe (1) une répartition non homogène de l'eau dans la membrane, (2) une accumulation plus importante de l'eau côté cathode par rapport à l'anode, (3) une diminution de la quantité d'eau au niveau des interfaces membranes/couches de diffusion et (4) une quantité d'eau à l'intérieur de la membrane relativement stable en fonction de la densité de courant.



**Figure 2-18 : Distribution de la fraction volumique d'eau dans un AME de PEMFC en fonctionnement à 60°C et pour des densités de courant de (♦) 0.00, (□) 0.10, (▲) 0.05, (-) 0.75, (○) 1.00 et (×) 1.25  $A.cm^{-2}$  (Figure issue de la référence [53]).**

Cette technique est très sensible à l'hydrogène, et par conséquent à l'eau, et elle est peu perturbée par les matériaux habituellement utilisés dans les piles à combustible (métaux, graphite etc.). Par contre, elle nécessite une source de neutrons, ce qui en limite grandement l'accès. De plus, la résolution spatiale de la technique ( $> 16 \mu m$ ) ne permet pas d'obtenir suffisamment de détails sur la répartition de l'eau dans la membrane [53].

### 5.1.2 Diffusion de neutrons aux petits angles (SANS)

La diffusion de neutrons aux petits angles est utilisée pour caractériser la structure de la membrane Nafion. Ce n'est pas une technique communément utilisée pour l'imagerie. Les spectres de diffusion présentent un « pic ionomère » caractéristique dont la position et l'intensité varient en fonction de la teneur en eau de la membrane [54]. Cette technique a cependant été utilisée pour étudier les PEMFC en fonctionnement afin d'observer la distribution de l'eau dans la membrane [55-59].

Sur la Figure 2-19 est représentée la distribution de l'eau dans une membrane Nafion N117 dans une pile en fonctionnement déterminée à partir de spectres SANS par Morin *et al.* [58]. La pile fonctionne par cycle de démarrage/arrêt de 14 min à 0 et 0.8  $A.cm^{-2}$  à 80°C. Le profil de distribution de l'eau possède une résolution spatiale de 17.5  $\mu m$  pour un temps d'acquisition de 2 min. On observe une répartition non homogène de l'eau à travers la membrane 14 min après le

démarrage de la pile. Les auteurs interprètent cette inhomogénéité par une différence de quantité d'eau présente sous les dents et sous les canaux des plaques d'alimentation.

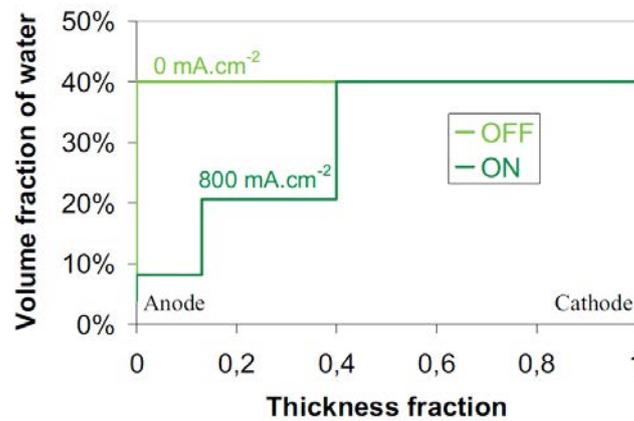


Figure 2-19 : Distribution de l'eau dans une membrane Nafion N117 obtenue à partir des spectres SANS dans une pile en fonctionnement à 80°C (Figure issue de la référence [58]).

La mesure de diffusion de neutrons est une technique nécessitant une architecture de pile adaptée. De plus, comme on peut le voir sur la figure ci-dessus, cette technique n'offre pas une résolution spatiale et temporelle suffisante pour l'observation détaillée des phénomènes de transport dans la membrane.

### 5.1.3 Diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)

Une alternative à la diffusion de neutrons a été développée par Albertini *et al.* [60] en utilisant la diffusion de rayons X. Cette technique alternative, consiste à découper virtuellement la membrane en tranches dans son épaisseur. Les rayons X sont envoyés sur chaque tranche de la membrane qui est progressivement translattée. La quantité d'eau de chaque tranche est obtenue à partir de mesures WAXS en exploitant non plus ici le pic ionomère mais le déplacement des pics de diffusion aux plus grands angles. La Figure 2-20 illustre la répartition de l'eau dans la membrane dans une pile en fonctionnement déterminée à l'aide de cette technique.

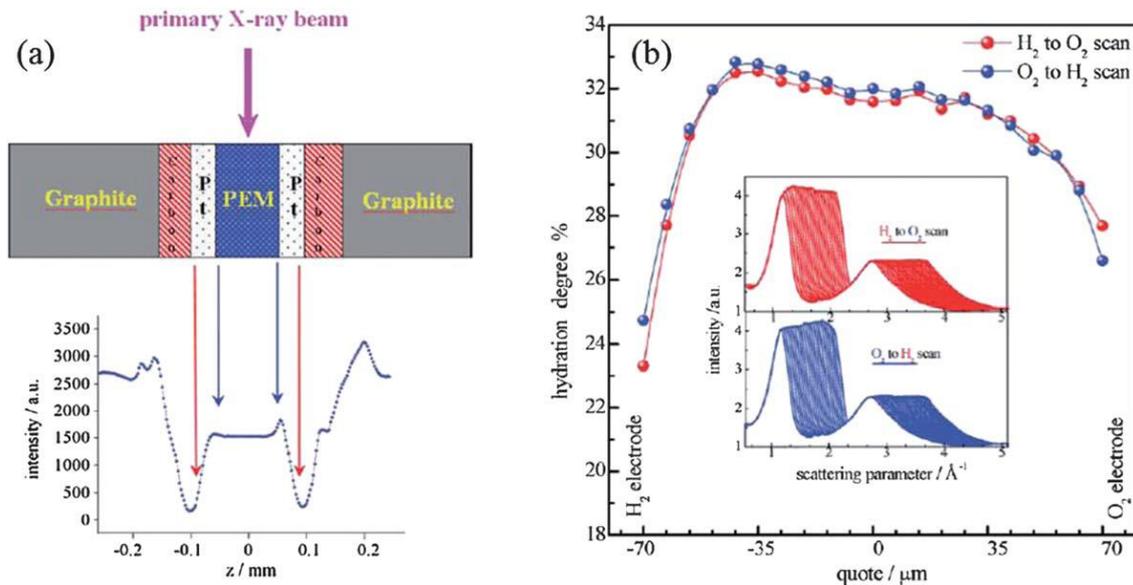


Figure 2-20 : (a) Mesures de transmission des rayons X à travers l'AME. Le plateau central correspond à la membrane et la diminution de l'intensité (flèches rouges) est attribuée à l'absorption des particules de platine des électrodes. (b) Profils de concentration d'eau à travers la membrane déterminés à partir des mesures WAXS de l'eau (figure encadrée) (Figure issue de la référence [60]).

La résolution spatiale des profils est de l'ordre de  $5 \mu\text{m}/\text{point}$  pour une résolution temporelle de l'ordre de 1-2 min. On peut observer là aussi une répartition non-homogène de l'eau dans la membrane. Cependant, les résolutions spatiale et temporelle sont tout à fait adaptées à l'étude détaillée des phénomènes de transport dans la membrane.

### 5.1.4 Microscopie Raman

La microscopie Raman combine la spectroscopie Raman avec un microscope optique. Cette technique offre des informations qualitatives et quantitatives sur un matériau traversé par un laser. La première contrainte expérimentale associée à cette technique est que le matériau d'étude doit être transparent au spectre visible de la lumière. La microscopie confocale Raman n'a été utilisée que récemment pour étudier les membranes de pile à combustible [61, 62].

Sur la Figure 2-21 est représentée la distribution de l'eau dans une membrane Nafion NRE212 dans une pile en fonctionnement avec une résolution spatiale de  $5 \mu\text{m}$  pour un temps d'acquisition de l'ordre de 15 min. On observe un gradient de concentration d'eau entre l'anode et la cathode, ainsi qu'une augmentation de la quantité d'eau à la cathode lorsque la densité de courant augmente.

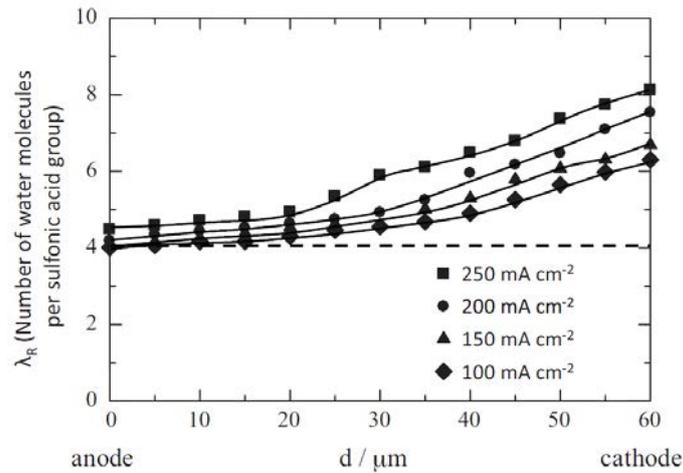


Figure 2-21 : Distribution de l'eau dans une membrane Nafion NRE212 dans une pile en fonctionnement à 80°C et une humidité relative des gaz de 50% (Figure issue de la référence [61]).

La résolution temporelle d'acquisition des profils d'hydratation est ici insuffisante pour étudier les phénomènes transitoires se déroulant au sein de la membrane. Cependant, cette technique est intéressante pour étudier les régimes permanents. De plus, pour étudier une membrane dans une PEMFC en fonctionnement, les électrodes doivent présenter une ouverture (de l'ordre de 0.5 mm de diamètre dans l'étude de Hara *et al.* [61]) afin de ne pas obstruer le chemin optique du laser.

### 5.1.5 Imagerie par Résonance Magnétique (IRM)

L'imagerie par résonance magnétique nucléaire est une méthode d'imagerie faisant intervenir les propriétés magnétiques des noyaux atomiques. Cette technique est sélective et permet de visualiser l'eau dans un échantillon. Cependant les échantillons étudiés doivent être exempts de matériaux ferromagnétiques et doivent contenir, dans la mesure du possible, une faible quantité d'espèces paramagnétiques. Les travaux de thèse de Jérôme BEDET menées au LEMTA de 2004 à 2007 ont fait partie des premiers travaux utilisant des méthodes IRM standards dans le but de visualiser l'eau à l'intérieur d'une PEMFC en fonctionnement [63]. Une cellule de pile à combustible a été réalisée avec une géométrie et des matériaux similaires à ceux utilisés dans une PEMFC traditionnelle à l'exception des plaques d'alimentations en PMMA. Les résultats de ces travaux de thèse ont permis d'observer une accumulation d'eau progressive dans la membrane proche des sorties de gaz et un assèchement de la membrane dans la zone de l'arrivée des gaz. Bedet *et al.* ont également observé une répartition non homogène de l'eau dans la membrane et attribuent cette observation à un gonflement de la membrane à l'intérieur des canaux d'alimentation [64].

D'autres images IRM de membrane ont été effectuées dans des piles en fonctionnement pour observer la répartition de l'eau dans le plan de la membrane [65-67], mais également à travers la membrane [65, 68]. Par exemple, Tsushima *et al.* ont développé une cellule de pile composée d'une membrane Nafion N1110 prise en sandwich par des couches catalytiques et des couches de diffusion [68]. L'AME possède une surface active de  $6.0 \text{ cm}^2$ . Les canaux d'alimentation sont en cuivre recouvert d'un film d'or et l'ensemble de la cellule est en contact avec deux plaques en verre chauffant permettant le contrôle de la température de la cellule. Les images ont été réalisées avec un spectromètre Varian Unity Inova possédant un champ magnétique statique de  $7.05 \text{ T}$ . Sur la Figure 2-22 est représentée la distribution de l'eau dans une membrane Nafion N1110 dans une pile en fonctionnement avec une résolution spatiale de  $50 \mu\text{m}$  et un temps d'acquisition de l'ordre de  $15 \text{ min}$ . Les auteurs observent une accumulation de l'eau côté cathode et un gradient de concentration de l'eau à travers la membrane qui est d'autant plus important que l'humidité des gaz envoyés est importante.

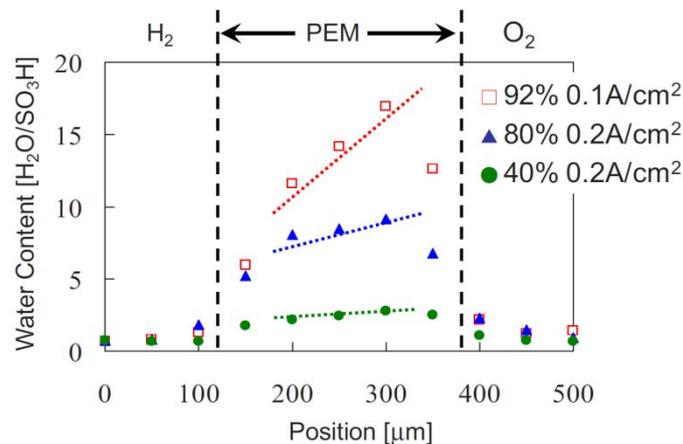


Figure 2-22 : Distribution de l'eau dans une membrane Nafion N1110 dans une pile en fonctionnement à  $70^\circ\text{C}$ ,  $0.1$  et  $0.2 \text{ A.cm}^{-2}$  et 92, 80 et 40% d'humidité relative (Figure issue de la référence [68]).

Les faibles résolutions spatiale et temporelle de l'IRM ne rendent pas l'utilisation de cette technique efficace pour l'étude des propriétés de transport dans la membrane. Cependant, en 2008, Zhang *et al.* ont développé une instrumentation originale, faisant progresser considérablement les performances de la technique d'imagerie IRM pour visualiser l'eau dans une PEMFC en fonctionnement [69]. Les auteurs ont utilisé un prototype de sonde de surface appelé « résonateur radiofréquence » intégré dans une cellule de pile à combustible. Les deux plaques de la sonde remplacent directement les électrodes de la pile. Ce design de sonde est inspiré de travaux de développement relatifs aux méthodes d'histologie biomédicale [70]. A l'aide de cette instrumentation spécifique, les auteurs ont observé la répartition de l'eau dans l'épaisseur d'une membrane d'une cellule de pile en fonctionnement avec un spectromètre Nalorac possédant un champ magnétique statique de  $2.4 \text{ T}$ . Une partie des résultats de cette

étude est visible sur la Figure 2-23, représentant la distribution de l'eau à travers une membrane Nafion N1110 dans une cellule de pile en fonctionnement. Les auteurs observent une diminution de la quantité d'eau en fonction du temps. La quantité d'eau à la cathode (droite du profil) reste cependant supérieure à celle de l'anode (gauche du profil). La répartition de l'eau à l'intérieur de la membrane atteint un état d'équilibre au bout d'environ 1 h de fonctionnement. Les auteurs en concluent que cette distribution particulière de l'eau dans la membrane est provoquée par la production d'eau à la cathode. La résolution spatiale des profils de la Figure 2-23 est de l'ordre de  $6 \mu\text{m}$  pour un temps d'acquisition de l'ordre de 6 min/profil.

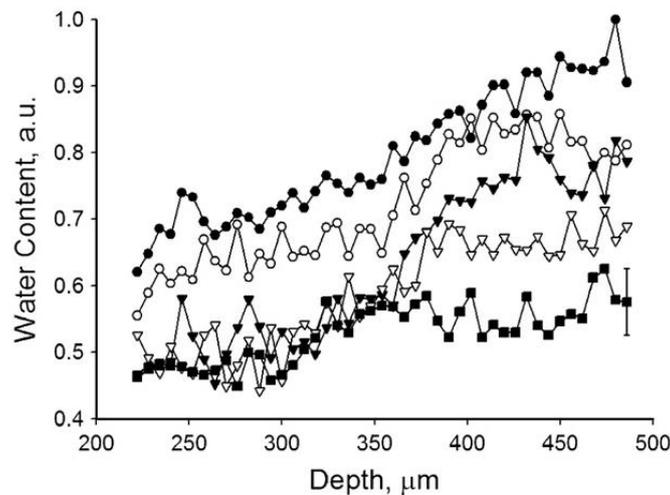
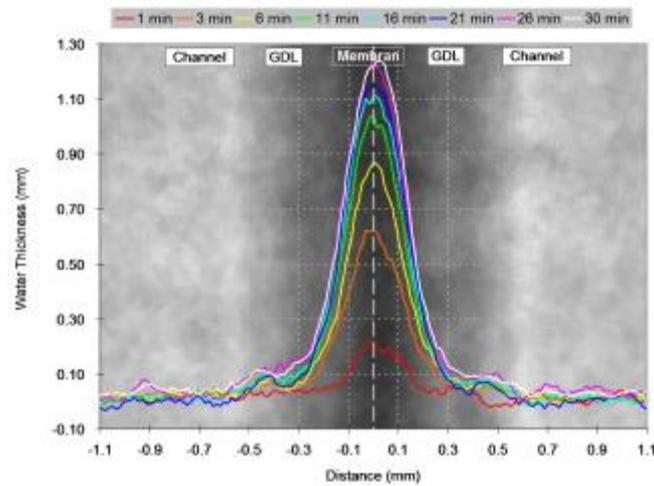


Figure 2-23 : Distribution de la quantité d'eau à travers la membrane Nafion N1110 (●) 0.4, (○) 0.5, (▼) 0.7, (▽) 0.9 et (■) 1.1 h après le démarrage de la pile (Figure issue de la référence [69])

## 5.2 Méthodes ex situ

### 5.2.1 Neutronographie

Quan *et al.* [71] ont observé l'évolution temporelle de la quantité d'eau dans des assemblages membrane-électrodes et membrane-couche de diffusion lors de sorption et de désorption. Pour réaliser ces images, une cellule de mesure est placée entre la source de neutrons et un détecteur. La cellule de mesure est constituée de deux plaques d'aluminium prenant en sandwich les échantillons. Des canaux sont gravés dans les plaques pour contrôler les conditions appliquées (humidité relative et débit des gaz) aux échantillons. Un exemple de résultat de sorption ( $HR = 0 \rightarrow 100\%$ ) à  $T = 60^\circ\text{C}$  est visible sur la Figure 2-24.



**Figure 2-24 : Distribution de l'eau dans un assemblage membrane-couche de diffusion contenant une membrane Nafion N117 à  $T = 60^{\circ}\text{C}$  lors d'une sorption  $HR = 0 \rightarrow 100\%$  (Figure issue de la référence [71]).**

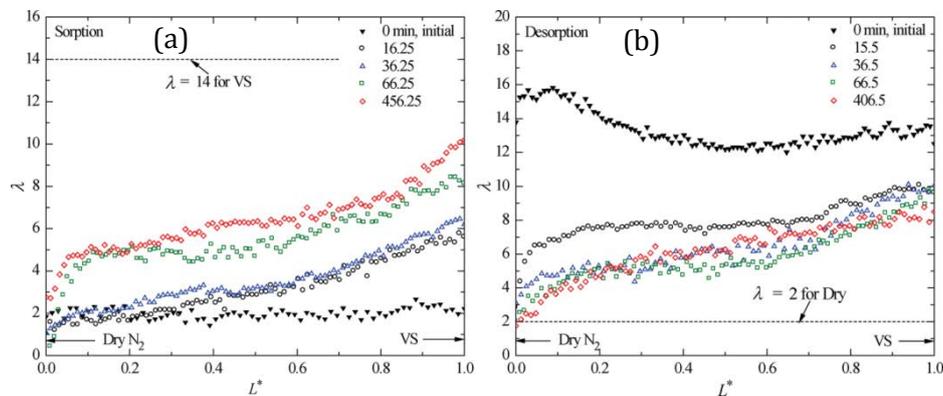
La résolution spatiale des profils est de  $25 \mu\text{m}$  pour une résolution temporelle de l'ordre de  $1 \text{ min}$ . Les auteurs ont exploité les résultats de diverses expériences de sorption/désorption des assemblages membrane-électrode et membrane-couche de diffusion afin d'obtenir l'évolution de la quantité d'eau dans la membrane Nafion N117 en fonction du temps. Après ajustement de ces courbes par une fonction exponentielle croissante ou décroissante, les auteurs mesurent des temps caractéristiques de sorption/désorption de l'ordre de 5 à 7  $\text{min}$  en fonction de l'épaisseur des assemblages membrane-électrode et membrane-couche de diffusion et du débit des gaz envoyés.

Malgré la faible résolution spatiale, la résolution temporelle de cette technique permet d'obtenir des résultats comparables à ceux d'une balance de sorption, renseignant sur les temps caractéristiques de sorption/désorption de la membrane.

### 5.2.2 Microtomographie à rayons X

Récemment, Hwang *et al.* [72] ont observé la répartition de l'eau dans une membrane Nafion N117 par microtomographie à rayons X. Cette technique exploite les propriétés d'adsorption des rayons X dans les matériaux. Moins sensible à l'eau que la neutronographie, la microtomographie à rayons X est capable de fournir un profil quantitatif de la teneur en eau de la membrane, connaissant les coefficients d'atténuation du matériau. Les auteurs ont étudié l'évolution temporelle de la répartition de l'eau dans le cas d'une expérience de sorption/désorption partielle en phase gazeuse et lorsque la membrane est soumise à de l'eau liquide d'un côté et à de l'azote sec de l'autre.

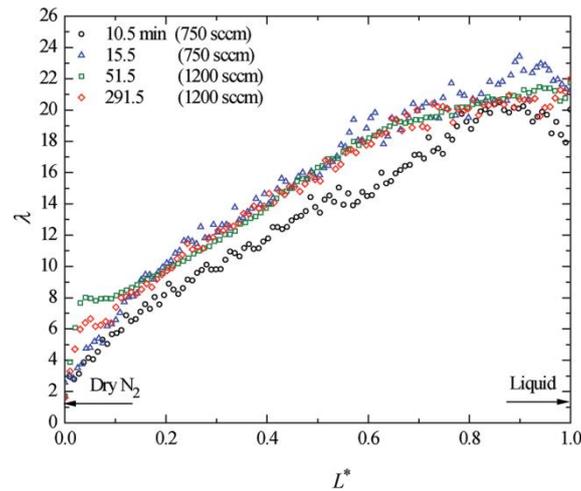
La Figure 2-25a présente la répartition de l'eau dans la membrane lors d'une sorption partielle. La membrane est préalablement séchée puis elle est soumise à des flux d'azote sec (gauche du profil) et saturé en eau (droite du profil). La teneur en eau augmente en fonction du temps à l'interface en contact avec l'azote saturé et s'équilibre lentement côté sec. Les auteurs observent un plateau pour le profil à 66.25 min autour de  $\lambda = 5$ . Ils expliquent ce phénomène par une diffusion plus rapide de l'eau autour de cette valeur d'hydratation. De plus, en régime permanent, la teneur en eau à droite du profil est plus faible que pour la même membrane en équilibre total avec l'azote saturé en eau ( $\lambda = 14$ ). Les auteurs attribuent cette différence à un phénomène de résistance de transport à l'interface. Ce même phénomène se produit du côté sec de la membrane (gauche du profil).



**Figure 2-25 : Distribution de l'eau dans une membrane Nafion N117 soumise à de l'azote sec et saturé en eau à  $T = 26^\circ\text{C}$  en partant (a) d'une membrane sèche  $HR = 0$  et (b) d'une membrane saturée  $HR = 100\%$  (Figure issue de la référence [72]).**

Sur la Figure 2-25b est représentée la répartition d'eau dans la membrane lors d'une désorption partielle. La membrane est préalablement hydratée avec de l'azote saturé en eau puis elle est mise en contact avec de l'azote sec (gauche du profil) et saturé (droite du profil). Un plateau est observé autour de 15 min pour une teneur en eau de  $\lambda = 7.5$ . L'équilibre à droite du profil est rapidement atteint et le plateau diminue à  $\lambda = 5$ . La teneur en eau à gauche du profil diminue progressivement pour atteindre l'état d'équilibre d'une membrane séchée.

La Figure 2-26 représente la distribution de l'eau d'une membrane Nafion N117, préalablement hydratée avec de l'eau liquide, en contact avec de l'eau liquide (droite du profil) et à de l'azote sec (gauche du profil). L'état d'équilibre est rapidement atteint au bout de 10 min. Les auteurs attribuent cette cinétique de désorption rapide à un transport de l'eau rapide dû à la présence d'eau liquide en contact avec la membrane. Dans ce cas, la morphologie du polymère est telle que le transport de l'eau est largement favorisé à travers la membrane.



**Figure 2-26 : Distribution de l'eau dans une membrane Nafion N117 soumise à de l'eau liquide (droite du profil) et à de l'azote sec (gauche du profil) à  $T = 26^{\circ}\text{C}$  (Figure issue de la référence [72]).**

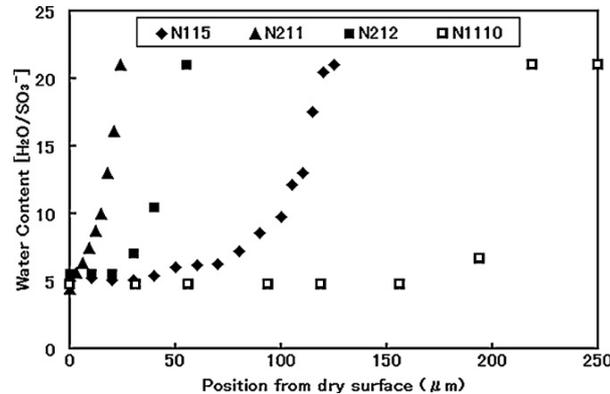
Les profils possèdent ici une excellente résolution spatiale ( $1.3 \mu\text{m}$ ) mais un temps d'acquisition médiocre (11-13 min). Les auteurs ont utilisé ces profils (Figure 2-25 et Figure 2-26) pour obtenir l'évolution du coefficient de diffusion de l'eau  $D$  en fonction de  $\lambda$ . Ces coefficients, déterminés numériquement, sont de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ . De plus, les auteurs ont déterminé les coefficients d'auto-diffusion de l'eau  $D_s$  en fonction de  $\lambda$ . Les valeurs déterminées sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par PFGNMR. Dans cette étude, les auteurs ont également étudié l'impact du débit d'azote sur le profil, dans l'optique de caractériser le phénomène de résistance à l'interface. Cependant, aucune différence n'a été observée.

La microtomographie à rayons X possède une résolution temporelle insuffisante pour pleinement étudier les phénomènes transitoires se déroulant au sein de la membrane. Néanmoins, l'excellente résolution spatiale obtenue par cette technique permet d'étudier en détail les régimes permanents et offre de précieuses données expérimentales pour la modélisation du transport de l'eau dans ce système.

### 5.2.3 Microscopie confocale Raman

La microscopie Raman a été récemment utilisée dans plusieurs études *ex situ* pour caractériser le transport dans une membrane Nafion en régime permanent [73-75]. Tabuchi *et al.* [75] ont utilisé cette technique dans le but d'observer la répartition de l'eau dans les membranes Nafion lors de mesures de perméation de l'eau. Une cellule de mesure transparente a été développée afin de contrôler les conditions en humidité des membranes. La Figure 2-27 représente la répartition de l'eau dans les membranes N115, N211, N212 et N1110 soumises à de l'azote sec (gauche du profil) et à de l'eau liquide (droite du profil). Les auteurs observent une quantité d'eau aux interfaces indépendante de l'épaisseur. Cette observation est attribuée à un équilibre

entre la quantité d'eau aux interfaces et les conditions limites des membranes. Cet équilibre est indépendant du flux d'eau traversant le polymère, sous réserve que le flux d'azote soit suffisant.



**Figure 2-27 : Distribution de l'eau à travers différentes membranes Nafion à  $T = 30^{\circ}\text{C}$ . De l'azote sec est envoyé d'un côté de la membrane tandis que l'autre est en contact avec de l'eau liquide (Figure issue de la référence [75]).**

Sur la Figure 2-28 est représentée la distribution de l'eau dans une membrane Nafion N115 soumise aux mêmes conditions que celles de la Figure 2-27 pour une température de 30 et 70°C.

Tabuchi *et al.* [75] observent une diminution de la quantité d'eau du côté sec de la membrane pour 70°C. De plus, la quantité d'eau dans la membrane augmente avec la température. L'augmentation du flux d'eau provient d'après les auteurs de l'augmentation du coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane avec la température. La résolution spatiale des profils est de 2-3, ~8 et 27  $\mu\text{m}$  respectivement pour les membranes N211, N212/N115 et N1110. Les mesures étant effectuées en régime permanent, aucune information sur la résolution temporelle n'est indiquée. Tabuchi *et al.* [75] ont utilisé ces données expérimentales pour déterminer le coefficient de diffusion de l'eau en fonction de  $\lambda$ . Les coefficients de diffusion obtenus sont de l'ordre de  $10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ . Les auteurs ont également étudié la répartition de l'eau dans les membranes Nafion en équilibre avec de l'azote humide ( $HR = 80\%$ ) dans l'optique de caractériser la résistance interne et aux interfaces. Les résultats sont visibles sur la Figure 2-29.

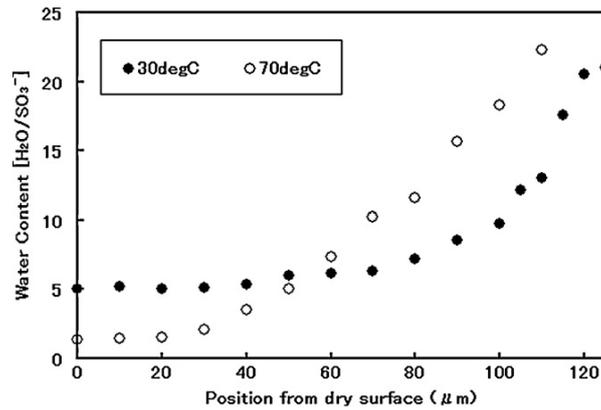


Figure 2-28 : Distribution de l'eau à travers une membrane Nafion N115 à  $T = 30$  et  $70^{\circ}\text{C}$ . De l'azote sec est envoyé d'un côté de la membrane tandis que l'autre est en contact d'eau liquide (Figure issue de la référence [75]).

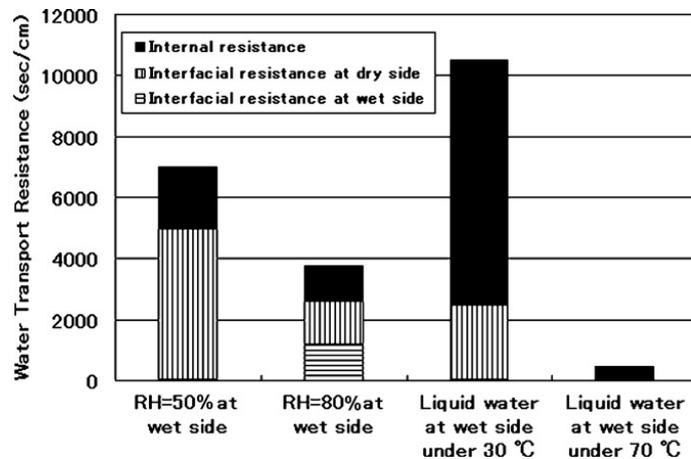


Figure 2-29 : Contribution des résistances internes et aux interfaces par rapport à la résistance totale du transport de l'eau d'une membrane Nafion N1110 (Figure issue de la référence [75]).

La résistance interne est définie comme étant la résistance au transport de l'eau due à une distribution de l'eau non homogène dans la membrane en présence d'un flux d'eau. Cette résistance est non négligeable. Dans les cas où un flux d'azote humide est en contact avec la membrane, la résistance interne diminue lorsque l'humidité relative augmente. Les auteurs suggèrent que cette augmentation est liée au changement de la structure de la membrane avec l'humidité relative. Les résistances au transport de l'eau aux interfaces sont dominantes dans le cas où la membrane est en équilibre avec de l'azote. Dans le cas où de l'eau liquide est en contact avec la membrane, les résistances aux interfaces et internes sont beaucoup plus importantes par rapport à celles d'une membrane au contact d'azote à la même température ( $30^{\circ}\text{C}$ ). Cependant, lorsque la température augmente, les auteurs suggèrent une diminution du module d'élasticité qui a pour effet de causer un changement de la structure du polymère suffisant pour que la résistance totale du transport de l'eau diminue considérablement.

### 5.2.4 Imagerie par Résonance Magnétique (IRM)

Zhang *et al.* ont développé une sonde d'imagerie dédiée à la visualisation de l'eau dans une membrane Nafion [76]. La sonde est une bobine de surface placée à proximité de la membrane et incorporée à une cellule de mesure permettant le séchage et l'hydratation de la membrane. Les auteurs ont utilisé une séquence d'imagerie originale adaptée et optimisée pour la mesure d'images quantitatives dans l'épaisseur de la membrane [77]. Dans cette étude, Zhang *et al.* ont observé la répartition de l'eau dans la membrane pour trois cas de figure :

- Séchage passif : la membrane est au contact de l'air ambiant d'un côté et d'une plaque imperméable de l'autre.
- Séchage actif : la membrane est au contact d'un flux d'air sec d'un côté et d'une plaque imperméable de l'autre.
- Hydratation/séchage : la membrane est au contact d'eau liquide d'un côté et d'un flux d'air sec de l'autre.

La Figure 2-30 montre l'évolution temporelle de la distribution de l'eau dans une membrane Nafion N1110 soumise à un séchage passif pendant 24 h.

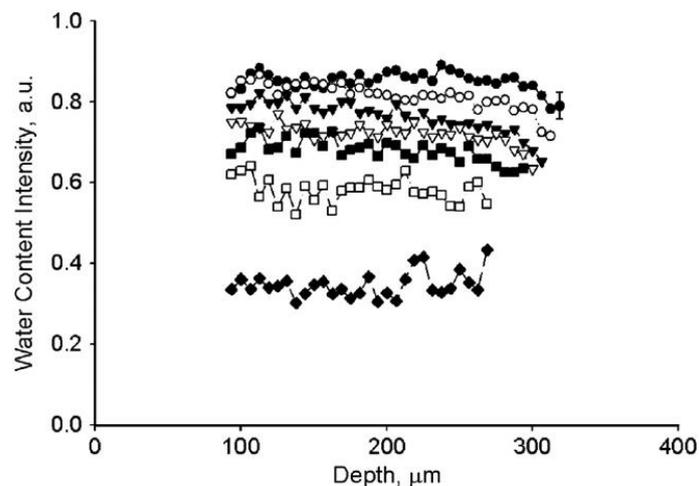
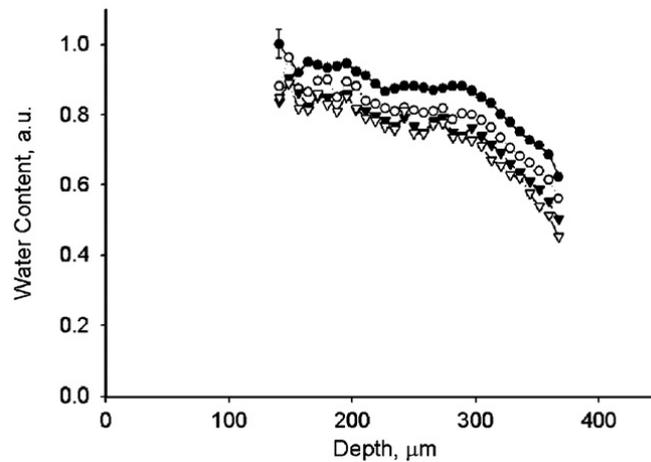


Figure 2-30 : Profils de la teneur en eau normalisée du Nafion N1110 lors d'un séchage passif mesurés à (●) 0.13, (○) 1.5, (▼) 3.3, (▽) 4.8, (■) 6.7, (□) 17.8, (◆) 23.3 h (Figure issue de la référence [76]).

Les auteurs observent un rétrécissement de la membrane en fonction du temps, conséquence directe de la perte d'eau par la membrane. La répartition de l'eau dans la membrane est homogène tout au long du séchage, indiquant une redistribution efficace de l'eau au sein du polymère. Toutefois, les profils présentent une légère diminution de la quantité d'eau du côté exposé à l'air ambiant. Les profils possèdent une résolution spatiale de  $6.5 \mu m$  pour un temps d'acquisition de 160 s. Les résultats du séchage actif sont sensiblement les mêmes que pour le séchage passif à ceci près que la perte en eau au cours du temps est beaucoup plus rapide.

La Figure 2-31 montre la distribution de l'eau dans une membrane Nafion N1110 pour le troisième cas de figure. La membrane est au contact d'eau liquide (côté gauche du profil) et soumise à un flux d'air sec (côté droit du profil).



**Figure 2-31 : Profils de la teneur en eau normalisée du Nafion N1110 au contact d'eau liquide (gauche du profil) et d'un flux d'air sec (droite du profil). Les profils (●), (○), (▼), (▽) correspondent à une moyenne de 20 mesures effectuées aux temps 0-3.4, 3.4-6.8, 6.8-10.2, 10.2-13.6 h (Figure issue de la référence [76]).**

Dans ce cas de figure, l'épaisseur de la membrane ne diminue pas au cours du temps, contrairement aux expériences de séchages, et la répartition de l'eau dans la membrane n'est pas homogène. Un écart important existe entre la quantité d'eau présente dans la membrane à gauche (contact avec l'eau liquide) et à droite (contact avec un flux d'air sec). De plus, la quantité d'eau totale contenue dans la membrane diminue au cours du temps. Les auteurs attribuent ce phénomène à une réorganisation interne de la structure du polymère. Les profils possèdent une résolution spatiale de  $7.4 \mu\text{m}$  pour un temps d'acquisition de  $610 \text{ s/profil}$ .

Zhang *et al.* ont développé un modèle de transport de l'eau permettant d'expliquer les profils expérimentaux de la Figure 2-31 [78].

### 5.3 Avantages et inconvénients des méthodes RMN

Les techniques standards d'imagerie IRM ne jouissent pas de résolutions exceptionnelles (de l'ordre de  $50 \mu\text{m}$  pour un temps d'acquisition de l'ordre de  $15 \text{ min}$ ). Cependant, Zhang *et al.* ont démontré qu'il était possible d'améliorer considérablement ces résolutions ( $6.5 \mu\text{m}$  et  $160 \text{ s}$ ) en développant une instrumentation adaptée à l'échantillon dans le cadre de mesures *ex situ* [76] et *in situ* [69]. L'IRM avec une instrumentation adaptée n'offre pas les meilleures résolutions possibles, cependant, ces résolutions sont suffisantes pour caractériser *ex situ* les phénomènes transitoires et à l'équilibre du transport de l'eau dans une membrane. Comme nous l'avons vu,

des études *ex situ* peuvent être menées dans le but de caractériser (1) les cinétiques de sorption, (2) les effets d'interfaces, (3) le gonflement mécanique de la membrane et finalement à travers un modèle de transport, (4) les coefficients de diffusion de l'eau dans la membrane. De plus, la RMN est une technique répandue et plus facilement accessible que la neutronographie ou la tomographie à rayons X par exemple. Elle est aussi la technique de prédilection pour les mesures des coefficients d'auto-diffusion de l'eau (PFGNMR).

Malgré ces avantages, la technique IRM souffre de plusieurs contraintes. Les résolutions spatiale et temporelle obtenue par Zhang *et al.* sont maximales et peuvent difficilement être améliorées (Chapitre 2, § 5.5.2). L'objet étudié ne peut contenir d'éléments ferromagnétiques, ce qui limite le choix des matériaux pour le développement de la cellule de mesure (contenue dans le spectromètre). De plus, on signalera qu'étudier une membrane au contact d'eau liquide pose un problème expérimental majeur. En effet, le signal provenant de l'eau liquide est beaucoup plus important que celui provenant de l'eau contenue dans la membrane. Il est nécessaire d'adapter la cellule de mesure afin d'empêcher la mesure du signal provenant de l'eau liquide n'appartenant pas à la membrane.

L'IRM, couplée à une instrumentation adaptée, semble être le meilleur compromis, répondant aux critères techniques, pour obtenir des données expérimentales de qualité.

## 6 Contexte et enjeux de la thèse

La membrane Nafion, ainsi que l'AME, sont les éléments clés des systèmes piles à combustible et des électrolyseurs. Ces matériaux sont les principales cibles des dégradations et sont les plus onéreux. Dans ce chapitre nous avons identifié certains besoins de recherche sur la membrane Nafion. Une attention particulière doit être donnée à (1) la caractérisation des liens entre la structure du polymère et les phénomènes de transport et (2) au développement de méthodes adaptées à la visualisation de l'eau dans la membrane. Etudier ces deux aspects permet d'apporter des informations supplémentaires pour une meilleure gestion de l'eau et une meilleure compréhension des propriétés de la membrane ainsi qu'alimenter les modèles de transports existant en données expérimentales.

Concernant l'influence de la structure du polymère sur les phénomènes de transport, nous avons identifié la nécessité d'effectuer des études sur une membrane unique sous traction. Malheureusement, ce type d'étude pose le problème d'encombrement de l'instrumentation à utiliser mais également le problème de l'incapacité à mesurer un signal dans une membrane unique. Dans la section 5 de ce chapitre, on a vu que l'outil RMN, associé à une instrumentation spécifique, pouvaient répondre aux critères requis pour l'imagerie. On se propose de développer

et de mettre au point une instrumentation RMN/IRM dédiée à l'étude des propriétés de transport dans le Nafion. Le chapitre 2 traite du développement et de la mise au point de la méthodologie et de l'instrumentation RMN ainsi que des outils nécessaires à l'étude des propriétés de la membrane. Dans cette thèse l'utilisation de cette instrumentation sera consacrée à l'étude du Nafion. A plus long terme, l'instrumentation développée pourra servir à l'étude d'autres types de membranes voire même à d'autres types de matériaux.

Le chapitre 3 est consacré à l'étude des liens entre la structure du polymère et ses propriétés de transport. L'ordre structural des membranes soumises à une contrainte de traction est étudié par RMN et est mis en relation avec des mesures du coefficient d'auto-diffusion de l'eau au sein de ces mêmes membranes. Une partie de ce chapitre est également consacrée à l'étude d'une membrane sous traction à l'aide des outils développés dans le chapitre 2. A notre connaissance, il n'existe pas à ce jour d'étude de ce type dans la littérature. Cette approche permettra d'apporter des données expérimentales plus précises dans le but de caractériser les liens transport/structure.

Afin de mettre en avant les relations entre les propriétés de diffusion de l'eau dans la membrane, ses propriétés de sorption, les effets d'interfaces et les propriétés mécaniques, on se propose dans le chapitre 4 de visualiser la distribution de l'eau dans une membrane soumise à différentes conditions d'humidité avec une bonne résolution spatiale et temporelle en se servant de la méthodologie et de l'instrumentation développée dans le chapitre 2. Ces mesures permettront d'apporter des données expérimentales sur le comportement transitoire et stationnaire de l'eau dans la membrane. A terme, ces données pourront être exploitées et être mises au service de la modélisation des phénomènes de transport transitoires dans la membrane, très peu présente actuellement dans la littérature.





## **CHAPITRE 2 : Instrumentation et méthodologie RMN/IRM. Montages expérimentaux.**

---

Dans le chapitre 1, nous avons mis en évidence la nécessité de mettre au point de nouvelles méthodes expérimentales permettant l'étude par RMN de la diffusion et du transport de l'eau dans les membranes polymères de type Nafion. Ces méthodes doivent être adaptées à la caractérisation de films minces afin de pouvoir étudier les membranes dans la même géométrie que celle qu'elles ont lors de leur utilisation en PEMFC ou PEME. La solution retenue a été de développer des bobines de surface insérables dans les dispositifs de mesures.

L'objectif de ce chapitre est de présenter la méthodologie qui a été suivie lors de ce travail pour accéder :

- (1) à la mesure RMN du coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans une membrane sous traction
- (2) à la mesure résolue en temps de profils d'eau au travers d'une membrane soumise à des conditions d'hygrométrie contrôlées.

Le début du chapitre est consacré à l'énoncé des principes généraux de résonance magnétique nucléaire utiles à la compréhension des expériences présentées dans ce manuscrit. La mise au point des bobines RMN de surface est ensuite détaillée. Les deux sections suivantes, qui constituent la partie la plus volumineuse du chapitre, sont dédiées à la présentation des dispositifs expérimentaux qui ont été développés pour traiter les points (1) et (2). Les séquences RMN utilisées ainsi que les protocoles et l'ensemble des détails expérimentaux y sont donnés.

---

# 1 Principes généraux de RMN en phase liquide

Cette section présente très succinctement les principes généraux du phénomène de RMN et des méthodes utilisées pour mesurer un signal RMN. Pour un énoncé plus complet, le lecteur est invité à se référer aux ouvrages de références [79, 80].

## 1.1 Signal RMN

- **Aimantation nucléaire**

Certains noyaux atomiques [ $^1\text{H}$  (proton),  $^2\text{H}$  (deutéron),  $^3\text{He}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ...] possèdent un spin nucléaire non nul, noté  $I$ . Ce spin induit un moment magnétique nucléaire. Nous noterons  $\mu$  le moment magnétique du proton, noyau de l'atome d'hydrogène  $^1\text{H}$ . Nous nous intéressons ici principalement à la RMN du proton, constituant fondamental des molécules d'eau et sonde privilégiée des méthodes de résonance magnétique nucléaire. Dans la suite de cette section nous exposerons également quelques éléments relatifs à la RMN du deutéron qui apporte des informations utiles dans les échantillons enrichis en eau lourde.

Lorsqu'un échantillon contenant  $N$  protons est placé dans un champ magnétique statique d'intensité  $B_0$ , il acquiert une aimantation macroscopique  $M$  donnée par la loi de Curie :

$$M = \frac{N\mu^2 B_0}{k_B T} \quad (2-1)$$

où  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température absolue (K).

Il y a donc apparition d'un paramagnétisme nucléaire très faible, mais qui est tout de même mesurable. Dans le champ  $\vec{B}_0$  l'aimantation subit un couple ; elle est donc animée d'un mouvement de précession autour de  $\vec{B}_0$  à la pulsation  $\omega_0 = \gamma B_0$  (relation de Larmor). La fréquence de Larmor est donnée par :

$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2-2)$$

avec  $\gamma$  le rapport gyromagnétique du noyau sondé ( $2.67513 \times 10^8 \text{rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$  pour le proton  $^1\text{H}$ , et  $4.1066 \times 10^7 \text{rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$  pour le deutéron  $^2\text{H}$ ) et  $B_0$  l'intensité du champ magnétique statique (T).

## 1.2 Mesure du signal RMN

- **RMN impulsionnelle**

Beaucoup de quantités relatives à la norme du vecteur aimantation, aux interactions magnétiques entre les différents moments magnétiques d'un échantillon ou aux propriétés de relaxation de l'aimantation nucléaire peuvent être mesurées par RMN. Dans ce travail de thèse les mesures effectuées par RMN ont porté essentiellement sur :

- la détermination de l'intensité de l'aimantation nucléaire, proportionnelle d'après la loi de Curie à la quantité d'eau présente dans la sonde de mesure
- l'évolution temporelle de l'aimantation lors de son retour à l'équilibre après l'application d'un champ radiofréquence  $B_1$ .

De façon générale, il n'est pas possible de mesurer  $\vec{M}$  suivant l'axe de  $\vec{B}_0$  car l'aimantation est beaucoup trop faible relativement au champ principal. La solution consiste à basculer  $\vec{M}$  dans le plan orthogonal à  $\vec{B}_0$  et à la mesurer dans cette position. Pendant un temps très court, on applique pour cela un champ radiofréquence  $\vec{B}_1$  selon l'axe  $x$ . Ceci a pour effet de basculer l'aimantation selon  $y$ . On dit que l'on applique une impulsion  $(\pi/2)_x$ . Le signal enregistré dans le plan transversal à  $\vec{B}_0$ , après cette impulsion, est appelé signal de précession libre FID (Free Induction Decay). Après une impulsion  $(\pi/2)_x$  la composante de l'aimantation mesurée dans le plan transversal  $M_t$  est une sinusoïde et la composante mesurée dans l'axe du champ principal  $M_z$  est nulle :

$$\begin{aligned} M_t &= M(t=0)e^{-i\omega_0 t} \\ M_z &= 0 \end{aligned} \quad (2-3)$$

Or, l'expérience montre que, après avoir été déplacée de son état d'équilibre, l'aimantation  $y$  retourne sous l'effet de phénomènes de relaxation.

- **Relaxation**

Après avoir été basculée dans le plan transversal, l'aimantation va progressivement retourner à sa position d'équilibre, parallèle à  $\vec{B}_0$ . Pour décrire ce phénomène, on introduit de façon phénoménologique un amortissement à l'aide de temps de relaxation :

- $T_1$  : temps de relaxation longitudinale, ou relaxation spin-réseau
- $T_2$  : temps de relaxation transversale, traduit la perte de cohérence du signal RMN dans le plan transversal (relaxation spin-spin).

Ces relaxations sont prises en compte en considérant des phénomènes de nature exponentielle. L'évolution des composantes de l'aimantation macroscopique après un pulse  $(\pi/2)_x$  est ainsi donnée par :

$$\begin{aligned} M_t &= M_0 e^{-i\omega_0 t} e^{-t/T_2} \\ M_z &= M_0 (1 - e^{-t/T_1}) \end{aligned} \quad (2-4)$$

avec  $M_0$  l'aimantation initiale, et comme conditions initiales  $M_t(t = 0) = M_0$  et  $M_z(t = 0) = 0$ . Le signal FID obtenu est une sinusoïde amortie et le retour à l'équilibre de l'aimantation est terminée à plus de 99% au temps  $t = 5T_1$ .

Dans un échantillon réel, les moments magnétiques ne précessent pas tous à la même fréquence  $\omega_0/2\pi$ . Ceci est dû au fait que chaque groupe de moments magnétiques est plongé dans un champ magnétique local, un peu différent du champ magnétique principal  $\vec{B}_0$ . La présence de champs locaux peut être due à l'inhomogénéité du champ magnétique statique sur le volume de l'échantillon, mais aussi à l'application délibérée d'un gradient de champ magnétique. L'inhomogénéité du champ crée une dispersion des fréquences de résonance : la fréquence de précession varie alors légèrement d'un point à un autre dans l'échantillon, ce qui fait apparaître rapidement un déphasage entre les composantes transversales des moments magnétiques et donc une relaxation transversale beaucoup plus rapide. Heureusement, cette contribution à la relaxation est réversible. En effet, pendant la durée d'une expérience RMN, les groupes de moments magnétiques sont soumis au même champ statique. Ceci est vrai s'il n'y a pas de déplacement significatif des moments magnétiques (des molécules d'eau) pendant un temps équivalent au temps de relaxation  $T_2$ . La séquence de mesure par « écho de spin » permet de s'affranchir de la contribution inhomogène en refocalisant l'aimantation magnétique.

- **L'écho de spin**

Aussi appelé écho de Hahn [81], l'écho de spin consiste à envoyer une impulsion  $(\pi/2)_x$  à  $t = 0$  puis une impulsion  $(\pi)_y$  à  $t = \tau$ . Une illustration de la séquence est visible sur la Figure 3-1. Après avoir basculé l'aimantation dans le plan transversal par une impulsion  $(\pi/2)_x$ , les spins soumis au champ local inhomogène  $B_0 + \delta B_0$  ont acquis au temps  $\tau$  une phase additionnelle. En appliquant à l'instant  $\tau$  une impulsion  $(\pi)_y$ , les phases des spins s'orientent en sens inverse et une refocalisation est obtenue à l'instant  $2\tau$ . Un écho de spin permet de compenser le déphasage dû aux inhomogénéités du champ  $\vec{B}_0$ . Une séquence pour laquelle on acquiert cet écho est appelée séquence d'écho de spin ou séquence spin-echo (SE). L'amplitude à  $t = 0$  (juste après l'impulsion  $(\pi/2)_x$ ) vaut  $M_0$ , elle est réduite au temps  $2\tau$  du facteur  $e^{-2\tau/T_2}$ .

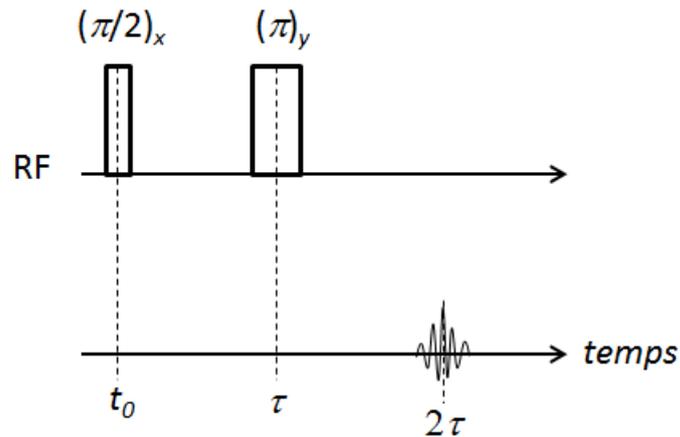


Figure 3-1 : Séquence d'écho de spin.

En pratique, la séquence d'écho de spin sert de base à beaucoup de séquences RMN qui peuvent être beaucoup plus compliquées. Dans notre cas, elle est intégrée à l'intérieur des séquences de mesure du coefficient d'auto-diffusion de l'eau (séquences PGSE et PGSTE) et des séquences d'imagerie 1D (SE-SPI). Ces séquences seront détaillées dans les sections 4.1.3 et 4.2.3 de ce chapitre.

- **La RMN au service de la caractérisation des propriétés de l'eau dans le Nafion**

Les techniques de spectroscopie RMN du proton ( $^1\text{H}$ -RMN) et du deutéron ( $^2\text{H}$ -RMN) sont de façon générale bien adaptées à l'étude du comportement de l'eau dans les membranes ionomères et en particulier les membranes Nafion. De ce fait elles ont été largement utilisées à cette fin dans la littérature [82]. La RMN apparaît comme un outil de choix pour l'étude du Nafion car :

- les méthodes RMN sont non destructives et non invasives ;
- étant très sélectives, la  $^1\text{H}$ -RMN n'est sensible qu'aux protons. Comme le squelette du polymère n'en contient pas, les techniques  $^1\text{H}$ -RMN ne sont sensibles qu'à la présence de l'eau adsorbée dans la structure de la membrane (et éventuellement à celle du contre-ion  $\text{H}^+$  dans le cas des membranes sous forme acide) ;
- la  $^2\text{H}$ -RMN n'est sensible qu'aux deutérons présents dans la membrane lorsque celle-ci a été hydratée avec de l'eau lourde. Cette substitution isotopique peut être avantageuse car la  $^2\text{H}$ -RMN fournit des informations complémentaires à la  $^1\text{H}$ -RMN (§ 4.1.4) ;
- les temps de relaxation RMN  $T_1$  et  $T_2$  des protons de l'eau sont relativement longs et dans une gamme (typiquement entre 1 et 1000 ms) qui permet d'utiliser des séquences standards tout en permettant de cycler les expériences assez rapidement ;

- le coefficient d'auto-diffusion de l'eau est grand (typiquement entre  $10^{-7}$  et  $5 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) ce qui permet de le mesurer convenablement sans avoir recours à de trop forts gradients de champ magnétique.

En contrepartie, le signal RMN mesuré dans une membrane est faible car l'aimantation nucléaire provenant des protons des molécules d'eau dans la membrane est très petite. La faible sensibilité de ces méthodes peut donc être handicapante et, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, l'expérimentateur est souvent contraint d'augmenter la quantité d'échantillon dans le spectromètre (en travaillant sur des bandes de membranes enroulées sur elles-mêmes ou en empilant plusieurs morceaux). Dans les sections suivantes de ce chapitre nous allons exposer les solutions développées pour contourner ce problème de sensibilité et nous ouvrir l'accès à des mesures sur un échantillon unique de membrane avec un bon rapport signal/bruit.

## 2 Instrumentation RMN/IRM

### 2.1 Généralités

Pour étudier un échantillon par RMN, celui-ci est placé dans un champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ . Le champ magnétique délivré par le spectromètre provient d'un aimant permanent, d'un électroaimant résistif ou d'un aimant supraconducteur. Sur la Figure 3-2 est représentée une vue en coupe d'un aimant supraconducteur. Ces différentes technologies d'aimants peuvent délivrer un champ magnétique plus ou moins intense, de l'ordre de 0.1 T jusqu'à 23 T actuellement, en contrepartie d'un encombrement et d'un coût qui augmentent très fortement avec l'intensité du champ. L'échantillon est contenu dans une sonde, ou bobine radiofréquence (RF), dont le but est d'émettre un champ RF ( $\vec{B}_1$ ) et de réceptionner le signal RMN. Les bobines utilisées doivent être accordées à une fréquence donnée, dépendante du champ magnétique  $\vec{B}_0$  et du noyau observé ( $^1\text{H}$  et  $^2\text{H}$  dans cette étude). Elles peuvent se présenter sous une forme de selle de cheval ou de solénoïde par exemple. Les impulsions RF excitent l'aimantation macroscopique de l'échantillon qui à son tour, retourne un signal RMN détecté par la bobine. La sonde est reliée à une console permettant de piloter les impulsions RF, en intensité et en durée, traduisant les séquences d'impulsions employées par l'utilisateur. La console transfère également le signal reçu à un ordinateur où il peut être traité et exploité. L'instrumentation RMN comporte également des bobines de gradient de champ magnétique pouvant appliquer un champ magnétique linéaire dans une ou plusieurs directions. L'application des gradients de champ magnétique est utilisée par exemple pour les mesures du coefficient d'auto-diffusion de l'eau ou pour l'imagerie par résonance magnétique.

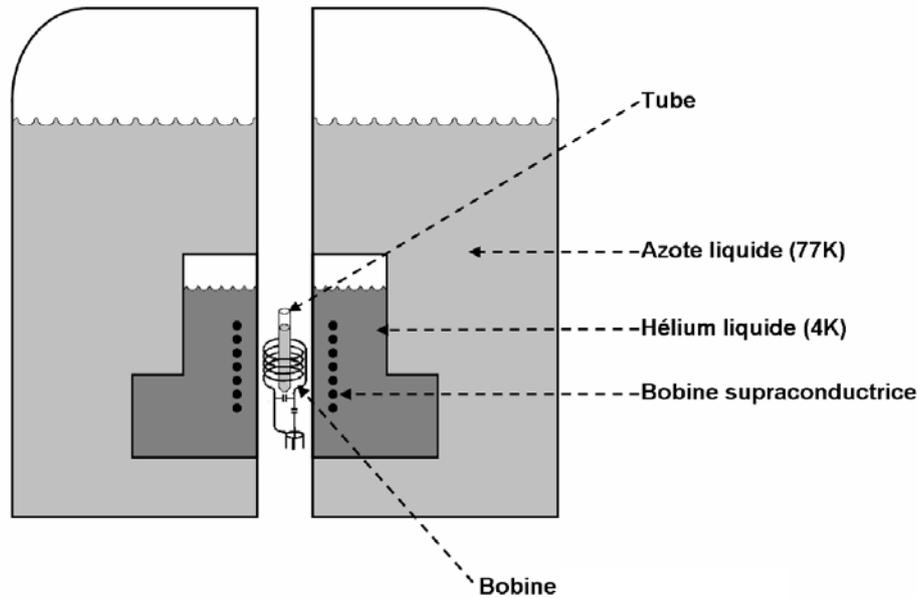


Figure 3-2 : Vue en coupe d'un aimant supraconducteur (Figure issue de la référence [83]).

## 2.2 Instrumentation spécifique

Nous décrivons dans ce paragraphe l'apport qu'offre l'utilisation de bobines de surface pour étudier des films minces par RMN ainsi que des détails sur le comportement du champ radio-fréquence (RF) généré par cette catégorie de sonde.

- **Rapport signal/bruit**

Le rapport signal/bruit (SNR – Signal to Noise Ratio) d'une mesure RMN est donné par [77]:

$$SNR \propto \frac{B_1/I}{\sqrt{\Delta f R V_{eff}}} \quad (2-5)$$

avec  $B_1$  l'intensité du champ RF,  $I$  le courant traversant la bobine,  $\Delta f$  la bande passante de la sonde,  $R$  la résistance électrique équivalente de la sonde et  $V_{eff}$  le volume d'excitation effectif. L'instrumentation, et en particulier les sondes standards utilisées en RMN, ne sont pas adaptées à l'étude de matériaux tels que le Nafion qui est une membrane polymère fine. En cas d'utilisation de sondes de volume usuelles (bobines d'Helmholtz, solénoïde, selle de cheval, birdcage...), le champ RF perçu par l'échantillon est uniforme mais de faible intensité. De plus, le « remplissage » de la sonde n'est pas correctement assuré. Typiquement, le volume d'excitation/détection d'une sonde de micro imagerie RMN est de l'ordre de quelques  $cm^3$  alors que le volume utile de l'échantillon est de l'ordre de quelques  $mm^3$ . Le facteur de remplissage, qui est le rapport des volumes de l'échantillon et de détection de la sonde, est faible. Ceci indique que le SNR d'une mesure n'est pas optimisé, l'instrumentation standard n'est pas adaptée à la

géométrie de l'échantillon. La Figure 3-3a illustre une membrane contenue dans une sonde standard. Une solution consiste à développer et à utiliser une sonde de surface. La Figure 3-3b représente une sonde de surface à proximité d'une membrane fine telle que le Nafion. L'utilisation d'une sonde de surface augmente l'intensité du champ RF perçu par l'échantillon ainsi que le facteur de remplissage. Le volume d'excitation effectif de la sonde est plus faible, ce qui implique un meilleur SNR. La géométrie de ce type de sonde est beaucoup mieux adaptée à celle de l'échantillon. La faisabilité d'utiliser une sonde de surface pour étudier les membranes Nafion a été démontrée par Ouriadov *et al.* [77]

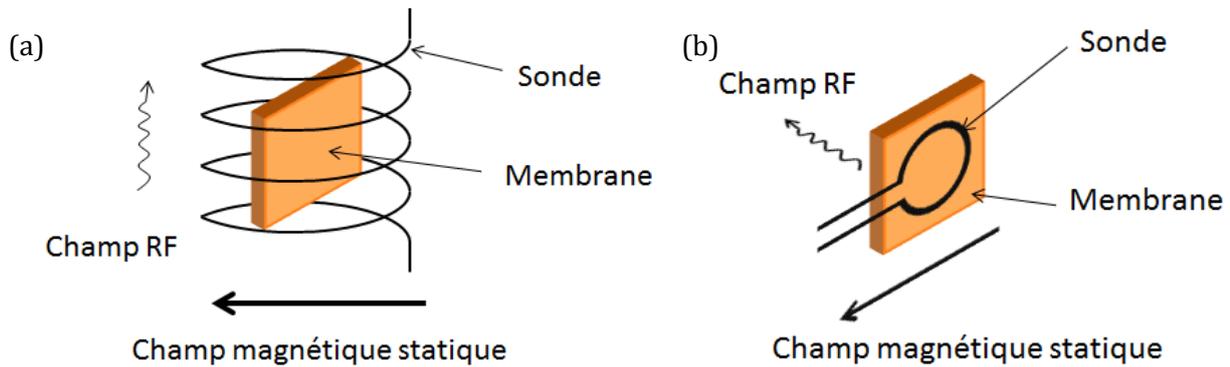


Figure 3-3 : (a) Schéma d'une membrane contenue dans une sonde standard RMN. (b) Sonde de surface à proximité d'une membrane.

- **Sonde de surface**

Le rôle de la sonde est d'émettre un champ RF et de réceptionner le signal RMN. Ces deux actions peuvent dans certains cas être effectuées par deux sondes distinctes. Dans notre cas, elles sont réalisées par la même sonde. Le champ  $\vec{B}_1$  émis excite l'aimantation macroscopique  $\vec{M}$  de l'échantillon placé dans le champ  $\vec{B}_0$ , permettant de la faire basculer autour de l'axe du champ  $\vec{B}_1$ . Après l'excitation, par impulsion RF, le retour à l'équilibre de l'aimantation est détecté par la sonde qui restitue le signal RMN. En règle générale, une sonde est schématisée par un circuit RLC équivalent (Figure 3-4a). Le champ  $\vec{B}_1$  est émis de telle sorte que l'intensité du circuit, donc du courant circulant dans la bobine, soit maximale à la fréquence de Larmor du noyau sondé. Ceci est possible en ajustant la capacité de la sonde pour obtenir :

$$LC\omega_0^2 = 1 \quad (2-6)$$

La largeur de bande à -3 dB,  $\Delta\omega$ , est déterminée par  $\Delta\omega = \omega_0 Q$  avec  $Q$  le facteur de qualité de la sonde défini par [84]:

$$Q = \frac{\omega_0 L}{R} \quad (2-7)$$

L'équation (2-5) indique que le SNR est inversement proportionnel à la résistance  $R$ . De ce fait, une faible résistance de sonde implique un facteur de qualité  $Q$  élevé et un SNR plus élevé. La résistance de sonde effective est la somme des résistances associées aux pertes rencontrées, qui sont principalement des pertes :

- ohmiques (conducteurs) et diélectriques (condensateurs) dans la sonde,
- électriques dans l'échantillon,
- par couplages et rayonnement.

Ainsi, le facteur de qualité de la sonde est plus faible si un échantillon est présent dans celle-ci. Afin que la sonde puisse transmettre et recevoir la puissance électrique de manière optimale, son impédance doit être ramenée à celle de la ligne de transmission qui est résistive et égale à  $50 \Omega$ . La résistance des sondes est généralement bien inférieure à cette valeur. Pour compenser cet écart, un circuit d'accord et d'adaptation constitués de deux condensateurs  $C_1$  et  $C_2$  (en partie ajustables) est introduit entre la bobine et le câble d'alimentation (Figure 3-4b).

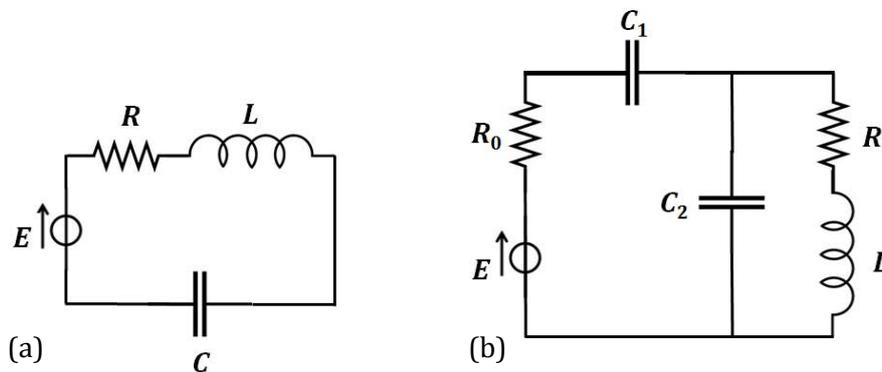


Figure 3-4 : (a) Circuit équivalent RLC d'une sonde RF (alimenté par une source idéale de tension  $E$ ). (b) Circuit équivalent d'une sonde RF alimenté par une source de tension  $E$  d'impédance interne  $R_0$  :  $C_1$  condensateur d'adaptation (matching) et  $C_2$  condensateur d'accord (tuning).

Les bobines de surfaces sont une catégorie de sonde ayant la géométrie la plus simple. Ces bobines sont majoritairement des boucles circulaires composées d'un fil conducteur. L'intensité du champ magnétique  $\vec{B}_1$  le long de l'axe de la bobine  $x$  est donnée (en régime quasi-statique) par [84]:

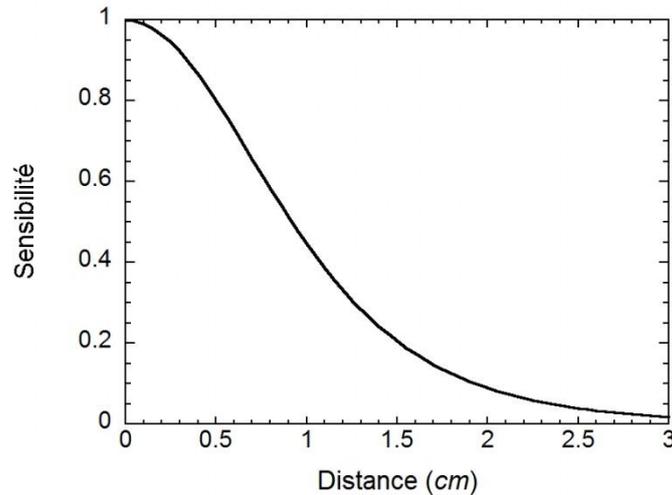
$$B_1 = \frac{\mu_0 I a^2}{2(a^2 + x^2)^{3/2}} \quad (2-8)$$

avec  $\mu_0$  la perméabilité magnétique du vide ( $12.6 \times 10^{-7} \text{ kg. m. A}^{-2}. \text{s}^{-2}$ ),  $I$  l'intensité du courant parcourant la bobine ( $A$ ) et  $a$  le diamètre de la bobine ( $m$ ). En radio-fréquence, la bobine n'est pas sensée rayonner mais concentrer le champ magnétique : sa longueur doit demeurer inférieure à  $\lambda_{RF}/20$ , avec  $\lambda_{RF}$  la longueur d'onde à la fréquence de travail (dans l'air  $\lambda_{RF} = 3 \text{ m}$  à  $100 \text{ MHz}$  ; dans le cas de substrat diélectrique une correction peut être nécessaire). Le champ RF produit par une bobine de surface varie dans l'espace. L'homogénéité du champ  $\vec{B}_1$  émis est requise pour certaines études, en particulier pour l'IRM : les images réalisées doivent être quantitative pour déterminer la répartition spatiale de la quantité d'eau. Cependant, l'homogénéité du champ  $\vec{B}_1$  n'est pas forcément nécessaire dans d'autres cas (mesure du coefficient d'auto-diffusion par exemple) car la mesure est effectuée sur toute la zone de détection de la sonde et l'inhomogénéité du champ est constante dans le temps.

La sensibilité d'une sonde est le rapport entre l'intensité du champ  $B_1$  et l'intensité  $I$  du courant parcourant la bobine [84], et lorsque la sonde est utilisée pour transmettre et recevoir le signal RMN, sa sensibilité est définie par :

$$\text{Sensibilité} = \frac{B_1(x)^2}{I^2} \quad (2-9)$$

La sensibilité de la sonde de surface décroît rapidement avec la distance par rapport au centre de la sonde. La sensibilité au centre de la sonde est inversement proportionnelle au rayon de la sonde. De ce fait, une petite sonde de surface placée à proximité d'un échantillon aura une meilleure sensibilité qu'avec une sonde possédant un diamètre plus grand. En contrepartie, une petite bobine voit sa sensibilité diminuer plus fortement avec la distance plutôt qu'avec un diamètre supérieur. La Figure 3-5 illustre la sensibilité normalisée d'une sonde de surface de  $1.8 \text{ cm}$  de diamètre en fonction de la distance par rapport à son centre.



**Figure 3-5 : Sensibilité d'une sonde RF de surface en fonction de la distance par rapport à son centre pour un rayon de 1.8 cm.**

En résumé, nous avons vu que l'utilisation d'une sonde de surface est particulièrement bien adaptée à l'étude des membranes fines grâce à l'augmentation du rapport signal/bruit. Avec cette méthodologie, il est possible d'étudier le Nafion sans avoir besoin d'empiler des morceaux de membrane. De plus, Ouriadov *et al.* [77] ont montré que ce type de sonde est également bien adapté à la visualisation de l'eau à travers une membrane par IRM.

### 2.3 Développement des sondes de surface

Nous avons vu dans le chapitre 1 les besoins de recherche sur la caractérisation des propriétés de transport de l'eau dans une membrane unique subissant une contrainte de traction ainsi que sur l'étude *ex situ* de la visualisation de la répartition de l'eau à travers une membrane. De plus, dans la section précédente, nous avons abordé les avantages que peuvent offrir les sondes de surface pour ce type d'étude. Dans ce travail de thèse, deux sondes de surface ont été développées en collaboration avec Laouès GUENDOUZ (IJL, Equipe Mesures et Architectures Electroniques) et Pierre-Louis MARANDE (CRM2).

La première sonde est destinée à l'étude des propriétés de transport dans une membrane soumise à une contrainte de traction. Elle est constituée d'un fil de cuivre de 0.5 mm de diamètre faisant une boucle de 10 mm de diamètre et possède un facteur de qualité  $Q \approx 110$ . Une photographie de cette bobine est visible sur la Figure 3-6. La bobine a été développée en parallèle d'un dispositif permettant la mesure du coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans une membrane sous traction (Chapitre 2, § 4.2).

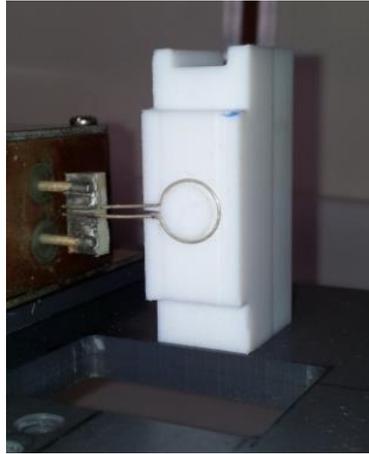


Figure 3-6 : Photographie de la spire de surface en cuivre de 10 mm de diamètre dédiée à l'étude des phénomènes de transport dans une membrane soumise à une contrainte de traction.

La seconde sonde développée est utilisée pour l'imagerie de la distribution de l'eau dans une membrane soumise à différentes conditions en humidité relative. La bobine est une fine couche de cuivre (35  $\mu\text{m}$ ) imprimée sur un support en PTFE (CuFlon®). Elle possède un diamètre intérieur de 18 mm et un facteur de qualité  $Q > 100$ . Un schéma ainsi qu'une photographie de cette seconde bobine sont visibles sur la Figure 3-7. Cette sonde est prévue pour être utilisée avec une cellule de mesure permettant le contrôle des conditions en humidité d'une membrane et pouvant se placer dans un imageur IRM dans un insert de 6 cm de diamètre (Chapitre 2, § 5).

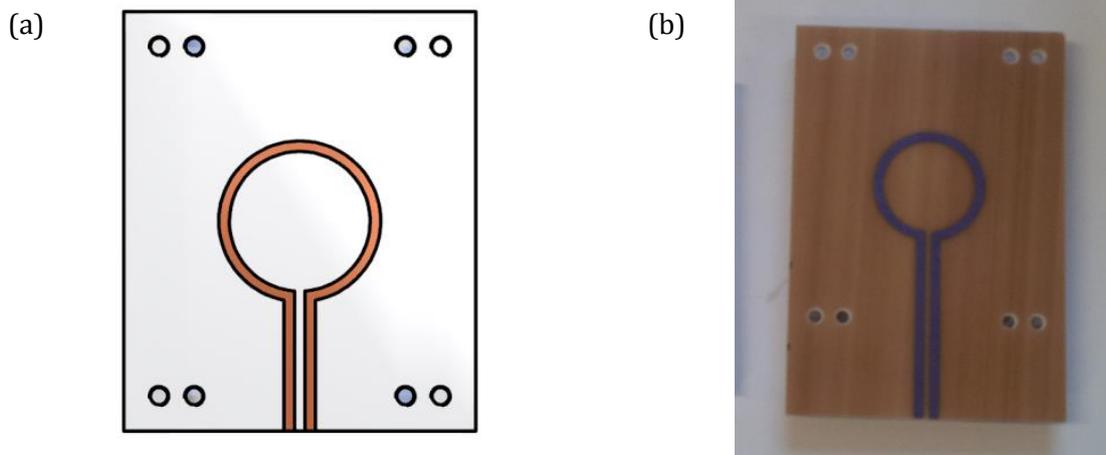


Figure 3-7 : Sonde de surface en cuivre imprimée sur un support en PTFE de 18 mm de diamètre dédiée à la visualisation de la distribution de l'eau à travers une membrane. (a) Schéma et (b) photographie.

Ces deux sondes de surface sont intégrées dans un circuit capacitif symétrique, schématisé sur la Figure 3-8, permettant l'accord des sondes à la fréquence de résonance du noyau sondé ( $^1\text{H}$ ) et l'adaptation à 50  $\Omega$ .

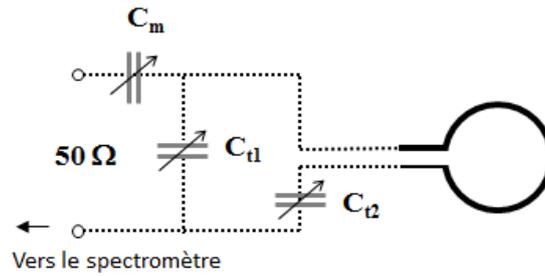


Figure 3-8 : Circuit capacitif symétrique des deux sondes de surface.

### 3 Préparation des échantillons

Dans ce travail de thèse nous avons utilisé des membranes Nafion N115 et N1110 sous forme acide, fournies par Ion Power Inc. Ces membranes sont mises en forme par laminage et possèdent une masse équivalente de 1100 g/éq. Avant d'être utilisées pour les mesures, toutes les membranes ont subi un prétraitement qui consiste en une succession de lavages et de trempages dans des bains d'acides [85]. Les membranes sont d'abord nettoyées dans une solution de peroxyde d'hydrogène (3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pendant une heure à 100°C afin d'éliminer les poussières et les impuretés. Elles sont ensuite rincées à l'eau déminéralisée à température ambiante. Pour garantir une acidification totale des membranes, les échantillons sont trempés dans de l'acide nitrique (10 M HNO<sub>3</sub>) pendant 30 minutes à température ambiante et sont ensuite rincés avec de l'eau déminéralisée. Les membranes sont ensuite plongées dans une solution d'acide sulfurique (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pendant une heure à 100°C puis dans de l'eau déminéralisée pendant une heure à 100°C. La dernière étape consiste à sécher les membranes à l'étuve à une température de 60°C pendant 24 heures.

### 4 Caractérisation des membranes soumises en traction

Dans le chapitre 1 nous avons vu la nécessité de caractériser les membranes Nafion soumises à une contrainte de traction dans le but de mettre en évidence les liens entre la structure du polymère et ses propriétés de transport. Dans cette section, nous allons aborder le développement et la mise au point des protocoles et des dispositifs de traction utilisés dans ce travail de thèse. Les membranes étirées sont caractérisées par un rapport d'étirement  $DR$  défini par :

$$DR = \frac{l_{finale}}{l_{initiale}} \quad (2-10)$$

avec  $l_{initiale}$  et  $l_{finale}$  les longueurs initiale et finale d'une membrane. Les directions principales sont visibles sur la Figure 3-9 et sont définies par :

- « *membrane* » : la direction de laminage correspondant au sens de laminage des membranes Nafion N115 et N1110,
- « *para* » : la direction parallèle au sens de l'étirement,
- « *perp* » : la direction perpendiculaire à la membrane,
- « *trans* » : la direction transversale, correspondant à la direction perpendiculaire à l'étirement dans le plan de la membrane.

Dans cette étude, les membranes sont toujours étirées dans le sens de la mise en forme.

La caractérisation des membranes étirées a été faite en utilisant des protocoles largement différents. Le premier correspond à peu de choses près à celui utilisé par Park *et al.* [38]. Il s'agit du protocole que nous qualifierons de « standard » où les échantillons sont préalablement étirés à chaud puis empilés pour augmenter le rapport signal/bruit de la mesure. Les mesures RMN sont dans ce cas effectuées avec une sonde commerciale en forme de selle de cheval. Le second protocole utilise la bobine de surface détaillée précédemment et permet d'effectuer les mesures sous traction à température ambiante.

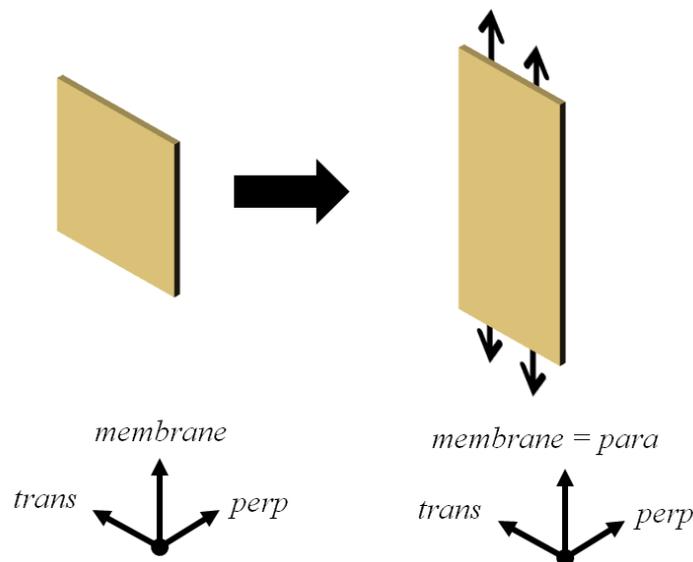


Figure 3-9 : Directions principales dans le repère d'une membrane étirée.

## 4.1 Empilement de membrane

La première partie de la caractérisation des membranes soumises en traction consiste à étudier le coefficient d'auto-diffusion de l'eau et le paramètre d'ordre dans un empilement de membranes. Cette méthodologie est essentielle pour obtenir un rapport signal/bruit suffisant pour les mesures RMN et constitue la première étape de la caractérisation des membranes soumises en traction. Dans cette section, l'instrumentation RMN utilisée est standard et les

membranes étudiées sont du Nafion N115. Les mesures ont été réalisées avec deux spectromètres RMN. Le spectromètre Bruker Minispec mq20 (Figure 3-10a) possède un champ magnétique statique de  $0.47\ T$  correspondant à une fréquence de résonance du proton de  $20\ MHz$ . Il possède un gradient de champ magnétique unidirectionnel de  $400\ G/cm$ . Ce spectromètre est situé dans les locaux du LEMTA et est idéal pour des mesures de routine du coefficient d'auto-diffusion de l'eau. Cependant, il n'est pas équipé d'une sonde  $^2H$ . Le spectromètre Bruker Avance III 600 MHz (Figure 3-10b) possède un champ magnétique statique de  $14.1\ T$ , un gradient de champ magnétique de  $20\ G/cm$ , ainsi qu'une sonde  $^2H$ . Il est situé au service commun de RMN (laboratoire CRM<sup>2</sup> UMR 7036) à Nancy. Il est nécessaire d'effectuer ces mesures sous haut champ magnétique car le rapport gyromagnétique du noyau  $^2H$  est plus de 6 fois inférieur à celui du noyau  $^1H$  ce qui réduit considérablement l'intensité du signal mesuré.

(a)



(b)



Figure 3-10 : (a) Spectromètre Bruker Minispec mq20, LEMTA. (b) Spectromètre Bruker Avance III, CRM<sup>2</sup>.

#### 4.1.1 Protocole et dispositif de traction

La Figure 3-11 est une photographie du dispositif de traction. Il est composé de deux mors métalliques recouverts de papier abrasif servant à maintenir les extrémités d'une membrane lors de la traction. Un mors est fixé au châssis tandis que l'autre, pouvant être déplacé par une vis, est mobile.

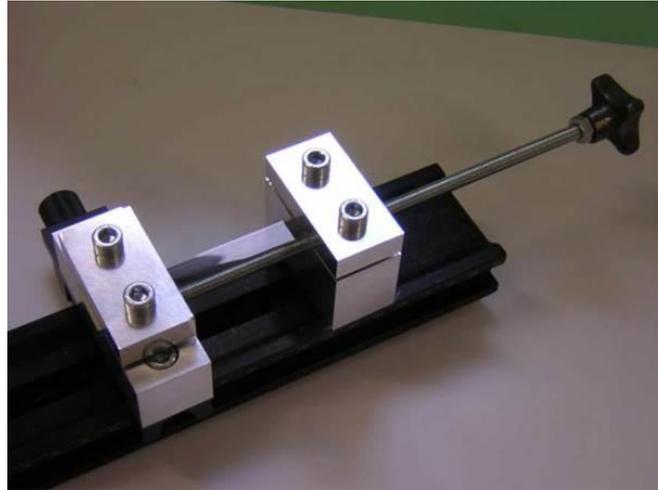


Figure 3-11 : Dispositif de traction de membrane.

La première méthode de traction consiste à découper un rectangle de membrane de 4 à 5 *cm* de long et de 2 *cm* de large. La membrane est fixée sur le dispositif de traction et placée à l'étuve à 150°C pendant 20 minutes. La membrane est étirée à un pas de 0.25 *DR* toutes les 5 minutes en dehors de l'étuve jusqu'à atteindre le rapport d'étirement final souhaité. Une fois l'étirement final atteint, la membrane reste sous traction à l'étuve pendant 10 minutes. La contrainte est relâchée et la membrane est placée dans une enceinte réfrigérée à 4°C pendant 15 minutes. Cette étape a pour effet de « figer » la structure de la membrane prévenant ainsi des effets de relaxation du polymère. Pour hydrater la membrane, l'échantillon est immergé dans de l'eau déminéralisée pendant une heure. Une fois la membrane hydratée, le centre de l'échantillon est découpé avec un emporte-pièce d'une dimension de 5.6 x 6.1 *mm*. Ce protocole est répété entre 8 et 16 fois pour obtenir plusieurs morceaux de membranes qui sont ensuite empilés. L'ensemble est finalement enroulé dans un film de PTFE (Téflon) pour assurer la stabilité de l'empilement.

#### 4.1.2 Caractérisation des membranes : détermination de la teneur en eau

- **Méthode par pesée**

La fraction massique d'eau déterminée par pesée est :

$$c^p = \frac{m_e^p}{m_s^p} = \frac{m - m_s^p}{m_s^p} \quad (2-11)$$

avec  $m$ ,  $m_e^p$  et  $m_s^p$  les masses totale, d'eau, et sèche de la membrane, déterminées par pesée. La masse sèche d'une membrane est mesurée après 24 *h* de séchage à l'étuve à 80°C. Cependant, après le séchage, la membrane contient toujours de l'eau résiduelle [19] (de masse  $m^*$ ) qui ne

peut être éliminée sans modifier la structure de la membrane de façon irréversible. La masse d'eau et la masse sèche sont alors définies par :

$$m_e = m_e^p + m^* \text{ et } m_s = m_s^p - m^* \quad (2-12)$$

Les équations (2-11) et (2-12) nous permettent alors de déterminer la fraction massique d'eau réelle :

$$c = \frac{c^p + c^*}{1 - c^*} \quad (2-13)$$

avec  $c^* = m^*/m_s^p$  la fraction massique d'eau résiduelle. En définissant la teneur en eau résiduelle de la membrane par

$$\lambda^* = \frac{ME}{M[H_2O]} \frac{c^*}{1 - c^*} \quad (2-14)$$

l'expression de la teneur en eau réelle devient :

$$\lambda = \lambda^* + \frac{\lambda^p}{1 - c^*} \quad (2-15)$$

avec  $\lambda^p$  la teneur en eau de la membrane déterminée par pesée. La teneur en eau et la fraction massique résiduelle ont été mesurées au laboratoire par Maldonado *et al.* [19]. Pour une température de séchage de 80°C,  $c^* = 0.024 \pm 0.008$  et  $\lambda^* = 1.5 \pm 0.5$ .

Pour la caractérisation  $D_s$  dans un empilement de membranes, les mesures sont effectuées en fonction de la teneur en eau en commençant par les échantillons hydratés au maximum. Pour faire diminuer la teneur en eau, le tube RMN contenant l'échantillon est placé au bain marie pour faire évaporer l'eau à l'intérieur de l'échantillon. Le surplus d'eau qui est déposé sur la surface interne du tube est essuyé et l'ensemble échantillon-tube RMN est finalement pesé afin de déterminer la nouvelle valeur de  $\lambda$ .

Ce protocole a été également employé pour la caractérisation des paramètres RMN d'une membrane Nafion N1110.

- **Caractérisation des paramètres RMN d'une membrane Nafion N1110**

Les temps de relaxation  $T_1$ ,  $T_2$ , et le coefficient d'autodiffusion  $D_s$  ont été mesurés dans un rouleau de Nafion N1110 (une bande de membrane est enroulée et placée dans le tube RMN afin d'obtenir une quantité de signal suffisante) en fonction de  $\lambda$  avec le spectromètre Bruker

Minispec mq20 à 30°C. Le temps de relaxation  $T_1$  est mesuré avec la séquence d'inversion-récupération (non détaillée dans ce manuscrit). Le temps de relaxation  $T_2$  est mesuré avec la séquence CPMG (§ 5.5.5). Le coefficient d'autodiffusion de l'eau  $D_s$  est mesuré avec la séquence PGSE (§ 4.1.3) avec  $\tau = 10\text{ ms}$ ,  $\delta = 0.5\text{ ms}$  et  $\Delta = 10\text{ ms}$ . Les résultats sont visibles sur la Figure 3-12

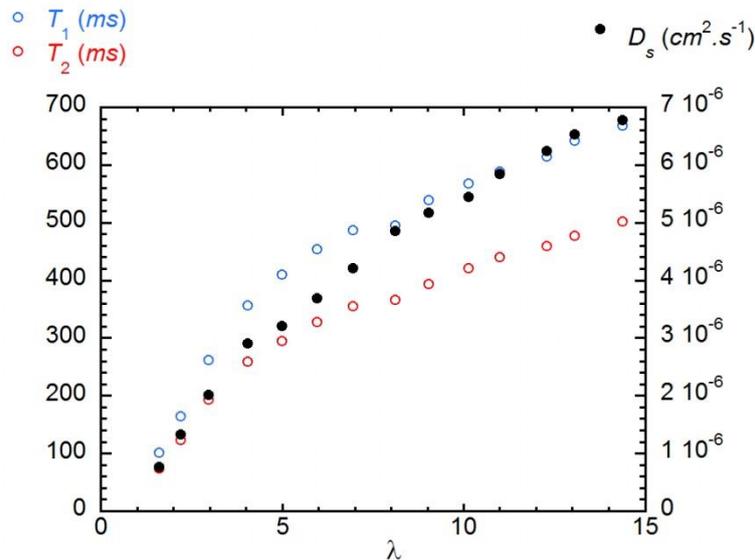


Figure 3-12 : Etalonnage des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  et du coefficient d'auto-diffusion  $D_s$  en fonction de l'état d'hydratation  $\lambda$  pour une membrane Nafion N1110 à 30°C. Mesures réalisées avec le spectromètre Bruker Minispec mq20.

- **Méthode par signal RMN**

Pour les mesures du paramètre d'ordre, les échantillons sont hydratés avec de l'eau lourde et la teneur en eau des empilements est déterminée par mesure de l'intégrale des spectres RMN. L'intégrale des spectres RMN ( $^1\text{H}$  et  $^2\text{H}$ ) est proportionnelle à la quantité totale de protons  $nH$ , et de deutérons  $nD$  présents dans l'échantillon (exprimée en  $\text{mol}$ ).  $nH$  est composé de protons provenant des molécules d'eau  $nH_2O$ , et des contre-ions  $nH^+$ . Les contre-ions ne participent pas à l'hydratation de la membrane. Néanmoins,  $nH^+$  peut être calculé à partir de la masse sèche et de la masse équivalente :

$$nH^+ = \frac{mS}{ME} \quad (2-16)$$

La masse sèche est calculée à partir du volume de l'échantillon (mesuré préalablement) et de la densité du Nafion ( $2.1\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Nous ne pouvons pas utiliser la masse sèche déterminée par pesée, car comme nous l'avons vu dans la section précédente,  $m_s^p$  contient encore de l'eau.

La teneur en eau réelle est égale à la quantité de molécules d'eau (lourde ou légère) participant à l'hydratation de la membrane par site ionique (ou contre-ion) et est calculée avec :

$$\lambda = \frac{nD + nH - nH^+}{2nH^+} \quad (2-17)$$

Cette méthode est plus précise que la méthode par pesée mais nécessite d'étalonner le signal RMN en fonction de la quantité d'eau.

### **4.1.3 Mesure du coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans un empilement de membrane : Séquence PGSE**

- **Principes généraux**

Pour mesurer le coefficient d'auto-diffusion de l'eau à l'intérieur d'un échantillon des impulsions de gradient de champ magnétique sont ajoutées au champ statique  $\vec{B}_0$  à l'intérieur d'une séquence d'écho de spin. Si des molécules diffusent pendant l'impulsion du gradient de champ, les moments magnétiques voient un champ magnétique total différent et précessent donc à une fréquence différente. La défocalisation de la composante transverse de l'aimantation générée par ce déplacement n'est pas compensée par l'écho de spin. Il apparaît donc une atténuation du signal, directement liée au coefficient de diffusion des molécules ainsi qu'aux paramètres expérimentaux maîtrisés par l'expérimentateur. La séquence PGSE (Pulsed Gradient Spin Echo) consiste à ajouter deux impulsions, ou « pulses », de gradient de champ magnétique d'intensité  $G$ . La schématisation de cette séquence est visible sur la Figure 3-13. La première impulsion, de durée  $\delta$  est appliquée  $50 \mu s$  après l'impulsion  $(\pi/2)_x$  et la seconde impulsion, identique à la première, est appliquée après un temps  $\Delta$  appelé temps de diffusion.

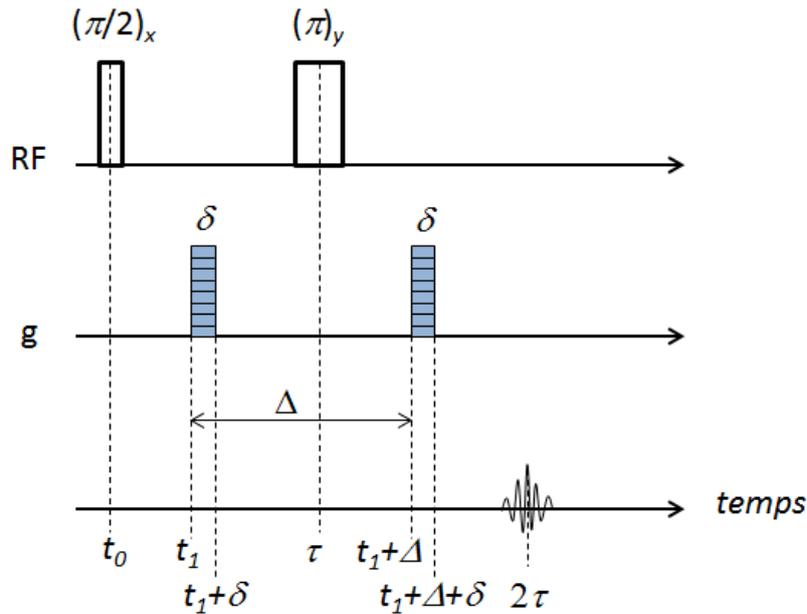


Figure 3-13 : Séquence PGSE (Pulsed Gradient Spin Echo).

L'atténuation de l'écho est fonction du temps de relaxation transversale  $T_2$ , du coefficient d'auto-diffusion de l'eau  $D_s$  et des différents temps liés à la séquence ( $\tau$ ,  $\delta$  et  $\Delta$ ). L'intensité du signal mesuré au temps  $2\tau$  est donnée par :

$$M_t(2\tau) = M_0 e^{-2\tau/T_2} e^{-\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3) D_s} \quad (2-18)$$

On mesure l'amplitude de l'écho en fonction du gradient de champ magnétique  $G$ . L'amplitude de l'écho pour chaque valeur du gradient est divisée par l'amplitude de l'écho à gradient nul. On élimine ainsi l'effet de relaxation transversale ( $T_2$ ) pour obtenir l'équation de Stejskal-Tanner [86]:

$$\frac{M_t(G)}{M_t(0)} = e^{-\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3) D_s} \quad (2-19)$$

Le coefficient d'auto-diffusion de l'eau  $D_s$  est alors facile à déterminer en répétant l'expérience pour différentes valeurs de  $G$  et en traçant  $-\ln \left[ \frac{M_t(G)}{M_t(0)} \right]$  en fonction de  $G^2$ .

- **Méthode expérimentale**

Les mesures de coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans un empilement de membranes ont été réalisées avec le spectromètre Bruker Minispec mq20. L'empilement de membrane est placé dans un support cylindrique en PTFE (Téflon). L'ensemble est positionné dans un tube RMN de

10 mm de diamètre à fond plat. L'empilement de membrane est placé de telle manière à ce que la direction *para* soit parallèle à la direction du gradient de champ magnétique, et donc à la direction de mesure. Un schéma des conditions de mesures est donné sur la Figure 3-14.

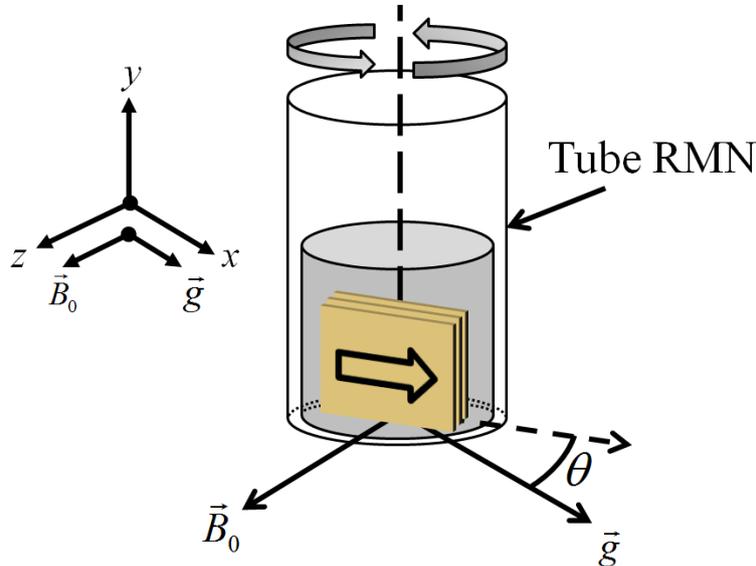


Figure 3-14 : Schéma expérimental d'une mesure du coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans un empilement de membranes Nafion N115 étirées.

La mesure de  $D_s$  dans les autres directions est possible soit en effectuant une rotation du tube RMN, pour mesurer le coefficient d'auto-diffusion dans la direction perpendiculaire *perp* à la membrane, soit en plaçant l'échantillon de sorte que la direction de l'étirement soit orientée selon l'axe *y* pour mesurer le coefficient d'auto-diffusion dans la direction transversale *trans*. Cette manipulation est nécessaire puisque la direction du gradient de champ magnétique, et donc la direction de mesure, est fixe. Cette méthode permet également de mesurer  $D_s$  dans d'autres directions faisant un angle  $\theta$  avec la direction de l'étirement. Un repère est placé sur le spectromètre permettant la mesure de cet angle avec une précision de  $0.5^\circ$ . Les mesures de coefficient d'auto-diffusion sont réalisées avec la séquence PGSE à  $30^\circ\text{C}$  avec  $\tau = 10\text{ ms}$ ,  $\delta = 0.5\text{ ms}$  et  $\Delta = 10\text{ ms}$ . L'erreur sur la mesure du coefficient d'auto-diffusion de l'eau  $D_s$  est de 5%.

Les résultats des mesures du coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans un empilement de membranes Nafion N115 sont présentés dans la section 2 du chapitre 3.

#### 4.1.4 Caractérisation de la structure du Nafion par $^2\text{H}$ -RMN. Principes généraux

De façon générale, les techniques RMN renseignent sur la nature et l'évolution temporelle de certaines interactions magnétiques et électriques impliquant les spins nucléaires à l'intérieur de

l'échantillon considéré. L'interaction qui nous intéresse ici est l'interaction quadripolaire. L'interaction quadripolaire est une composante de l'interaction hyperfine, qui est une interaction électromagnétique entre les noyaux et les électrons dans un solide ou dans une molécule. L'interaction quadripolaire est une interaction électrique des électrons avec la distribution de charge à l'intérieur du noyau. Elle ne se manifeste que pour des noyaux de spin  $I \geq 1$ , ce qui est le cas du noyau de deutérium ( $^2\text{H}$ ). Cette interaction est par nature anisotrope. La mesure de sa dépendance angulaire constitue donc un moyen efficace d'étudier les orientations moléculaires. Dans le Nafion, les molécules d'eau diffusent à l'intérieur de « canaux » hydrophobes. Leurs mouvements sont biaisés, voire empêchés par la présence des parois des canaux. La structure du polymère influe sur le mouvement des molécules de solvant, qui n'est plus isotrope. Ce degré d'anisotropie est mesurable par la RMN du deutérium et est directement lié à l'anisotropie de la structure. Un des avantages de cette technique, outre sa remarquable sensibilité, réside dans sa particularité de ne sonder que les molécules de solvant, c'est-à-dire celles qui ont accès à l'intérieur de la structure du polymère.

- **Niveaux Zeeman**

Les niveaux d'énergie Zeeman  $E_m$  d'un moment magnétique dans un champ  $\vec{B}_0$  sont donnés par la relation :

$$E_m = -\gamma\hbar B_0 m \quad (2-20)$$

avec  $-I \leq m \leq I$  et  $\hbar$  la constante de Planck réduite ( $\hbar = h/2\pi = 1.054571726 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ ). Le nombre d'états est égal à  $2I + 1$ . Pour le noyau d'hydrogène  $^1\text{H}$  ( $I = 1/2$ ) il existe deux niveaux d'énergie  $E_{1/2}$  et  $E_{-1/2}$ . La différence d'énergie entre les deux niveaux vaut  $\Delta E = \gamma\hbar B_0$ . Cette énergie est absorbée ou émise par un spin nucléaire lorsqu'il passe d'un niveau à l'autre. Cette différence d'énergie définit la fréquence RMN  $\nu_{RMN}$  par la relation  $\Delta E = 2\pi\hbar\nu_{RMN} = \hbar\omega_{RMN}$  où  $\omega_{RMN}$  est la pulsation de Larmor.

Pour le noyau de deutérium  $^2\text{H}$  ( $I = 1$ ) il existe trois niveaux d'énergie  $E_1$ ,  $E_0$  et  $E_{-1}$ . Les trois niveaux sont équidistants et séparés par  $\Delta E = \gamma\hbar B_0$ . Si l'on ne considère que l'interaction entre les spins et le champ magnétique appliqué  $\vec{B}_0$  (interaction Zeeman), les spectres RMN des noyaux  $^1\text{H}$  et  $^2\text{H}$  sont identiques, et dans les deux cas, caractérisés par une raie unique à la fréquence  $\nu_{RMN}$ .

- **Couplage quadripolaire**

Le couplage quadripolaire n'est effectif que si le noyau possède un moment quadripolaire. C'est le cas pour tous les noyaux de spin  $I \geq 1$ . Pour les noyaux quadripolaire de spin  $I = 1$  tels que le deuteron  $^2\text{H}$ , l'interaction entre le moment quadripolaire et le gradient de champ électrique lève

la dégénérescence des deux transitions associées aux trois niveaux Zeeman. Le spectre  $^2\text{H}$  devient alors la superposition de doublets discrets  $\Delta\nu_i$  pour chacun des  $i^{\text{èmes}}$  protons non équivalents de la molécule. Dans le cas de l'eau lourde  $\text{D}_2\text{O}$ , on observe un doublet unique, avec un espacement entre raies  $\Delta\nu = \nu_{\text{RMN}} + \Delta - (\nu_{\text{RMN}} - \Delta) = 2\Delta$ . Une représentation des transitions énergétiques du noyau de deutérium est illustrée sur la Figure 3-15.

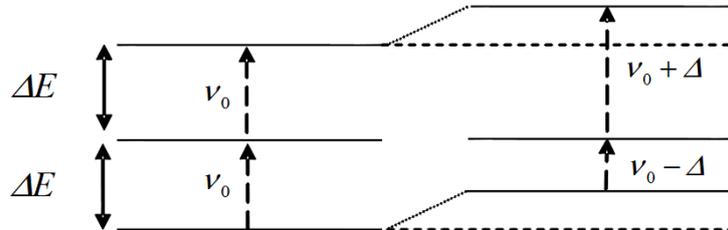


Figure 3-15 : Représentation des niveaux d'énergie du noyau de deutérium.

L'interaction quadripolaire est une quantité tensorielle qui s'écrit (dans le cas d'un spin  $I = 1$ ) :  $\bar{Q} = eQ\bar{V}/2h$  où  $e$  est la charge de l'électron et  $Q$  est le moment quadripolaire électrique du noyau considéré.  $\bar{V}$  est le tenseur de gradient de champ électrique, de composantes principales  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  et  $V_{zz}$  dans le repère d'axe principal dans lequel  $z$  est la direction du champ magnétique  $\vec{B}_0$ . Dans la molécule de  $\text{D}_2\text{O}$ , l'interaction quadripolaire (appelée aussi couplage quadripolaire) vaut  $eQV_{zz}/2h \approx 263 \text{ kHz}$ . Il s'agit d'un couplage important, à l'origine d'une modification importante des états quantiques et influençant la fréquence de résonance et la relaxation.

- **Expression de l'espacement entre raies de résonance**

On peut montrer que  $\Delta\nu$  s'écrit [87] :

$$\Delta\nu_Q(\theta) = \frac{1}{2}\Delta\nu_{Q0}(3\cos^2\theta - 1 - \eta\sin^2\theta) \quad (2-21)$$

où  $\eta = \frac{V_{yy}-V_{xx}}{V_{zz}}$  est le paramètre d'asymétrie (ou paramètre de biaxialité). Ce paramètre donne une mesure de la déviation du tenseur de champ électrique par rapport à la symétrie uniaxe. En conséquence,  $\eta$  sera nul de façon générale si le tenseur du gradient de champ électrique possède une symétrie uniaxe. L'angle  $\theta$  est l'angle polaire entre la direction du champ magnétique principal et la direction  $z$  dans le système d'axe principal du tenseur de gradient de champ électrique. L'espacement entre raies est donné par l'équation (2-21), avec  $\Delta\nu_{Q0} = eQV_{zz}S/2h$  où  $S$  représente un paramètre d'ordre. Ce paramètre est compris entre 0 et 1. Lorsque  $S = 0$ , le système est isotrope et on retrouve le cas de l'eau libre ou de l'eau dans une matrice isotrope. Lorsque  $S = 1$ , l'ordre est total (système uniaxe) et la molécule de  $\text{D}_2\text{O}$  est piégée dans une

structure rigide. Dans le cas du Nafion, l'espacement entre raies est typiquement de quelques centaines de Hertz et le paramètre d'ordre  $S$  est de l'ordre de  $\frac{100\text{Hz}}{263\text{kHz}} \sim 4 \times 10^{-4}$ .

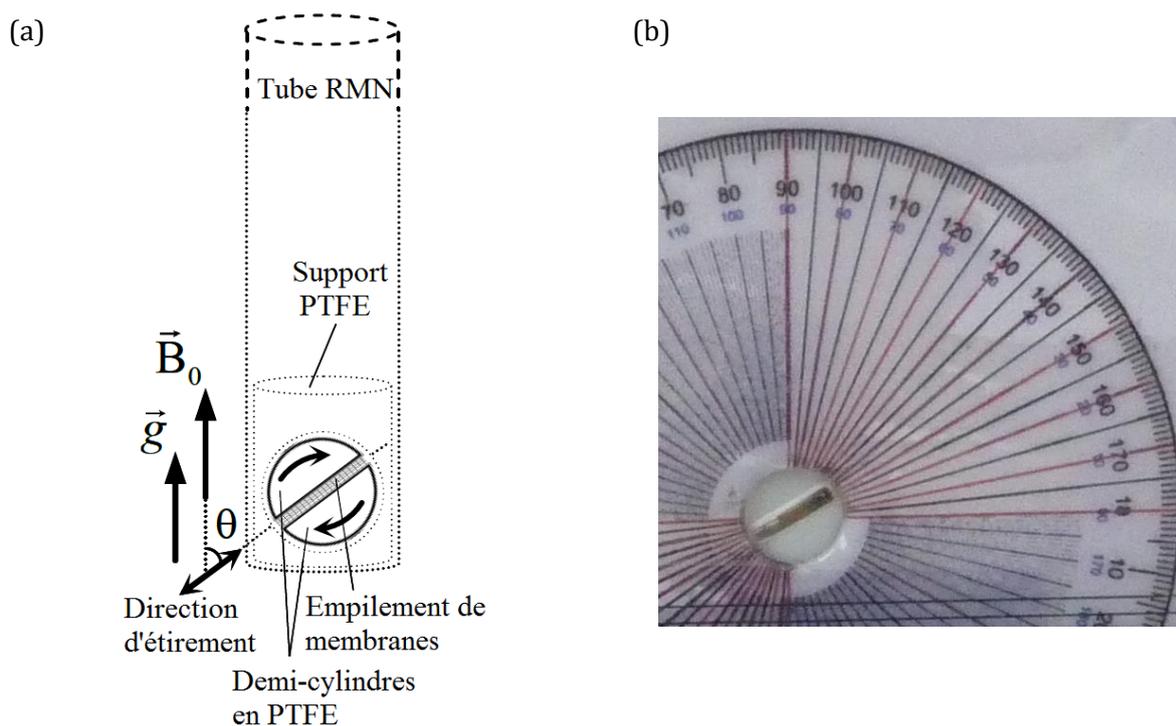
Les molécules d'eau lourde servent de sonde locale pour l'étude des réorientations moléculaires, contraintes par la structure de la matrice polymère. Il s'agit d'une mesure indirecte de l'anisotropie de structure du Nafion. Le paramètre d'ordre décrivant l'anisotropie de la structure de la membrane est directement lié au paramètre d'ordre mesuré par RMN,  $S$ , par  $S_{\text{Nafion}} = \rho S$  où  $\rho$  est un facteur d'échelle. Malheureusement, la technique RMN ne permet pas d'évaluer ce facteur.

L'analyse de spectres  $^2\text{H}$ -RMN dans le Nafion permet donc de :

- détecter des ordres structuraux très faibles par la mesure de l'espacement entre raies de résonance à l'angle  $\theta = 0$
- déterminer un paramètre d'ordre quantifiant cet ordre structural
- préciser si le système est uniaxe, ou s'il s'écarte de l'uniaxialité, et de préciser la (les) direction(s) principale(s) de l'anisotropie : cette détermination s'effectue en étudiant la variation de l'éclatement entre raies  $\Delta\nu$  en fonction de l'angle  $\theta$

#### **4.1.5 Mesure du paramètre d'ordre. Méthode expérimentale**

La détermination du paramètre d'ordre se fait via la mesure du couplage quadripolaire dans un empilement de membrane. Les membranes sont hydratées non pas avec de l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  mais avec de l'eau lourde  $\text{D}_2\text{O}$ . L'empilement est ensuite enveloppé dans un film en PEBD dans le but d'éviter les échanges (rapides) entre les molécules d'eau lourde  $\text{D}_2\text{O}$  présentes dans la membrane et les molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  contenues dans l'air aux interfaces membrane/air. La mesure de la teneur en eau de l'empilement de membranes est effectuée par l'intermédiaire du signal RMN (§ 4.1.2). La présence du film plastique n'affecte pas la qualité ni l'intensité des raies de résonance du spectre  $\text{D}_2\text{O}$ . Les mesures sont réalisées avec le spectromètre Bruker Avance III à  $25^\circ\text{C}$ . Un support en PTFE a été réalisé afin de pouvoir orienter l'échantillon dans le tube RMN pour effectuer la mesure en fonction de l'angle entre la direction d'étirement des membranes et le champ magnétique statique. L'empilement de membrane est pris en sandwich par deux demi-cylindres en PTFE placés dans un support cylindrique en PTFE. L'ensemble est placé dans un tube RMN de 10 mm de diamètre. Une illustration du système est visible sur la Figure 3-16a.



**Figure 3-16 : (a) Schéma expérimental d'une mesure du couplage quadripolaire un empilement de membrane Nafion N115 étirée et hydratée à l'eau lourde. (b) Photographie du support en PTFE contenant l'empilement de membranes dans le repère gradué.**

Pour effectuer une rotation de l'empilement de membrane, le support en PTFE est retiré du tube RMN puis placé dans un repère gradué. A l'aide d'une pince, l'empilement de membranes est orienté dans la direction souhaitée. Nous effectuons alors une photographie du support et du repère (Figure 3-16b) afin de pouvoir déterminer avec précision la valeur de  $\theta$ . L'erreur sur la position angulaire de l'échantillon est de  $0.5^\circ$ . La mesure du couplage quadripolaire pour  $\theta = 0$  permet de déterminer le paramètre d'ordre de l'échantillon. L'ensemble des mesures des couplages quadripolaire en fonction de l'angle  $\theta$  est ajusté avec l'équation (2-21) pour déterminer le paramètre de biaxialité de l'échantillon. Les mesures ont été réalisées avec le spectromètre Bruker Avance III 600 MHz possédant un champ magnétique statique de 14.1 T avec une sonde sélective au noyau  $^2\text{H}$ .

Les résultats des mesures du couplage quadripolaire de l'eau lourde dans un empilement de membranes Nafion N115 sont présentés dans la section 1 du chapitre 3.

Comme nous l'avons précisé précédemment, les empilements de membranes sont enveloppés dans un film en PEBD. Cette étape prévient de la désorption rapide de l'eau contenue dans la membrane lors de la rotation de l'empilement en dehors du tube RMN et permet de conserver une teneur en eau relativement constante dans l'empilement. La Figure 3-17a représente

l'évolution temporelle de la teneur en eau déterminée par pesée, d'un empilement de membranes hydratées à l'eau lourde placé à l'air ambiant avec et sans film en PEBD.

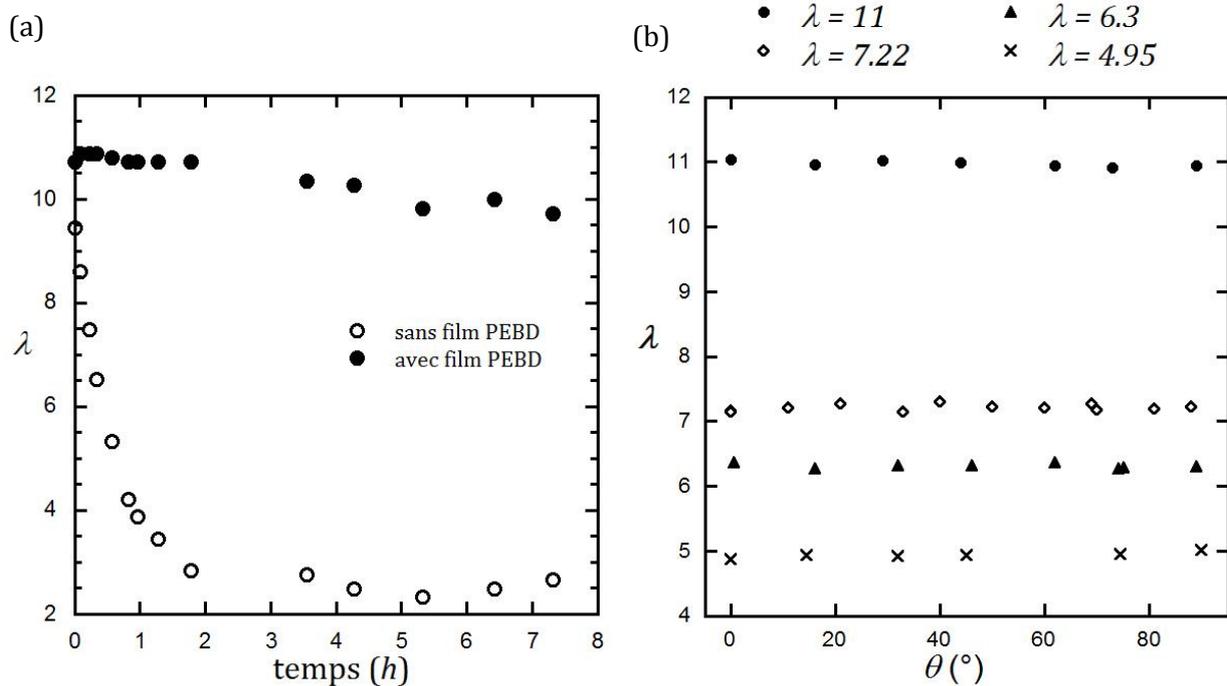


Figure 3-17 : (a) Evolution temporelle de la teneur en eau d'un empilement de membranes Nafion N115 hydratées à l'eau lourde placé à l'air ambiant avec et sans film PEBD. (b) Evolution de la teneur en eau des empilements de membranes Nafion N115 étirées à  $DR = 1.5$  (Chapitre 3, § 1.4) au cours des mesures (en fonction de l'orientation  $\theta$ ).

On constate que sans le film, la teneur en eau de l'empilement diminue de 60% au bout d'une heure, alors qu'elle ne diminue que de 10% au bout de 7 h avec le film. Au cours des expériences, la teneur en eau des empilements de membranes a été mesurée par signal RMN. La perte de teneur en eau sur la durée totale des mesures est inférieure à 5%. Un exemple de l'évolution de la teneur en eau au cours des mesures (Chapitre 3, § 1.4) est représenté sur la Figure 3-17b.

## 4.2 Membrane unique sous traction

La seconde partie de la caractérisation des membranes soumises en traction consiste à étudier le coefficient d'auto-diffusion de l'eau et dans une membrane unique sous traction en fonction du rapport d'étirement. Pour pallier au manque de signal, nous avons développé une sonde de surface (Chapitre 2, § 2.3) ainsi qu'un dispositif de traction permettant d'appliquer une contrainte de traction uniaxe sur une membrane Nafion dans un spectromètre. Dans cette section, les mesures ont été effectuées avec un spectromètre Bruker Biospec (Figure 3-18). Contrairement aux autres spectromètres Bruker (Minispec et Avance III), le Biospec est le seul à pouvoir contenir la sonde de surface ainsi que le dispositif de traction.



Figure 3-18 : Spectromètre Bruker Biospec installé au laboratoire CRM<sup>2</sup>.

Ce spectromètre, principalement destiné à l'imagerie IRM, possède un champ magnétique statique de  $2.35\ T$  correspondant à une fréquence de résonance du proton de  $100\ MHz$ . Il est équipé d'un insert de diamètre intérieur de  $20\ cm$  pour générer un gradient de champ magnétique pouvant être orienté selon les 3 axes de l'espace, avec une intensité maximale de  $20\ G.cm^{-1}$ . Les membranes étudiées dans cette section sont du Nafion N1110 ( $250\ \mu m$  d'épaisseur). A notre connaissance, cette nouvelle méthodologie (sonde de surface et dispositif de traction) n'a jamais été employée dans le but de caractériser par RMN les propriétés de transport d'un polymère tel que le Nafion.

#### 4.2.1 *Protocole et dispositif de traction*

Le dispositif de traction est destiné à être placé à l'intérieur du spectromètre, il ne peut donc pas contenir d'élément ferromagnétique. Les éléments métalliques sont à éviter de façon générale. Le dispositif de traction développé, visible sur la Figure 3-19, a donc été usiné en PMMA.

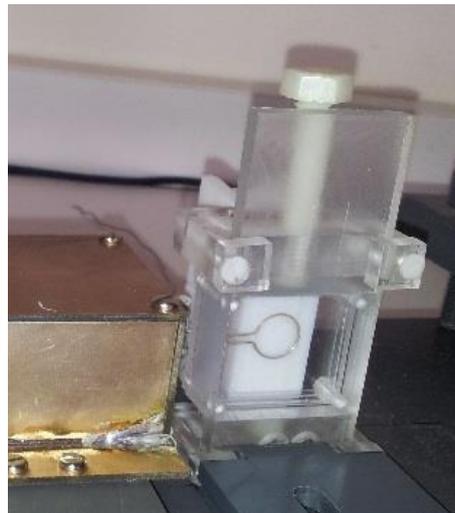


Figure 3-19 : Photographie du dispositif de traction en PMMA.

La bobine RF et le dispositif de traction étant fixe, deux vis permettent d'étirer la membrane à chacune de ses extrémités afin que son centre se situe toujours dans la zone de détection de la bobine. La membrane, de dimension  $6 \times 2.5 \text{ cm}^2$ , est placée sur le dispositif de traction et est tendue légèrement pour obtenir une géométrie plane. La longueur initiale de la membrane entre les deux mors ( $DR = 1$ ) est de  $4 \text{ cm}$ . Le dispositif de traction est placé sur le support contenant la bobine de surface et l'ensemble est placé à l'intérieur de l'insert de gradient de champ magnétique (diamètre intérieur  $20 \text{ cm}$ ). La distance entre la membrane et le centre de la bobine est de  $2.5 \text{ mm}$ . Après une mesure, dont le temps d'acquisition varie entre  $30$  et  $40 \text{ min}$  environ, le dispositif de traction est retiré du spectromètre et le rapport d'étirement est incrémenté de  $DR = 0.05$ . Le dispositif d'étirement est ensuite replacé dans le spectromètre pour effectuer les mesures. La particularité de ce montage par rapport aux empilements de membrane, est qu'il permet d'effectuer une mesure pour une membrane unique et sous traction en imposant une déformation (élongation de la membrane) constante. En revanche, le dispositif actuel ne permet pas d'effectuer de mesure du paramètre d'ordre car la sonde actuelle est dédiée à l'observation des noyaux  $^1\text{H}$ . Pour effectuer ce type de mesure, il serait nécessaire de développer une sonde et un circuit électronique adapté à l'observation des noyaux  $^2\text{H}$ .

#### **4.2.2 Caractérisation des membranes : Détermination de l'état d'hydratation**

L'état d'hydratation de la membrane ne peut être déterminé *in situ* par pesée lors de son étirement. Cependant, il est établi dans la littérature que le temps de relaxation  $T_2$  est très dépendant de l'état d'hydratation  $\lambda$  dans les membranes Nafion [88]. La mesure de  $T_2$  permet donc, grâce à une courbe d'étalonnage, de déterminer indirectement le paramètre  $\lambda$ . Cependant, cet étalonnage serait valable uniquement pour une membrane non étirée ( $DR = 1$ ). Les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  sont en effet sensibles aux changements structuraux perceptibles par les molécules d'eau sondées dans un échantillon. De ce fait, cet étalonnage ne peut être utilisé pour déterminer l'état d'hydratation de la membrane étirée ( $DR > 1$ ). A notre connaissance, il n'existe pas à ce jour d'étude sur l'évolution de  $T_2$  en fonction du rapport d'étirement. La caractérisation de  $T_2$  en fonction de  $DR$  et de  $\lambda$  constituerait alors une perspective intéressante à cette étude afin de pouvoir déterminer la teneur en eau à partir d'une mesure du temps de relaxation  $T_2$ . Cependant, pour avoir accès à la teneur en eau de la membrane, il est nécessaire de contrôler les conditions en humidité de l'échantillon : ce qui n'est pas le cas dans cette étude.

L'état d'hydratation de la membrane Nafion N1110 à  $DR=1$  a été déterminé à  $\lambda = 4 \pm 0.5$  à partir d'un isotherme de sorption dans les conditions expérimentales des mesures ( $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $RH = 20 \pm 3\%$ ). Lors de l'étirement, la teneur en eau est considérée constante. Cependant, il est

possible que la quantité d'eau présente dans la membrane varie lorsque celle-ci est sous étirement. Des études montrent une perte de la quantité d'eau pouvant atteindre ~50% dans une membrane lorsqu'elle est soumise à une très forte contrainte de compression [89-91]. A notre connaissance, il n'existe pas à ce jour d'étude de ce type concernant une membrane exposée à une contrainte mécanique de traction.

#### 4.2.3 Mesure du coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans une membrane sous traction

Les mesures du coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans une membrane sous traction ont été réalisées avec le spectromètre Bruker Biospec. Les conditions de la mesure sont décrites sur la Figure 3-20. Le système est positionné de telle sorte que la direction d'étirement (*para*) de la membrane coïncide avec l'axe *y* du spectromètre.

A l'instar des mesures sur un empilement de membrane, le coefficient d'auto-diffusion de l'eau est déterminé en fonction de l'angle  $\theta$  avec la direction d'étirement.

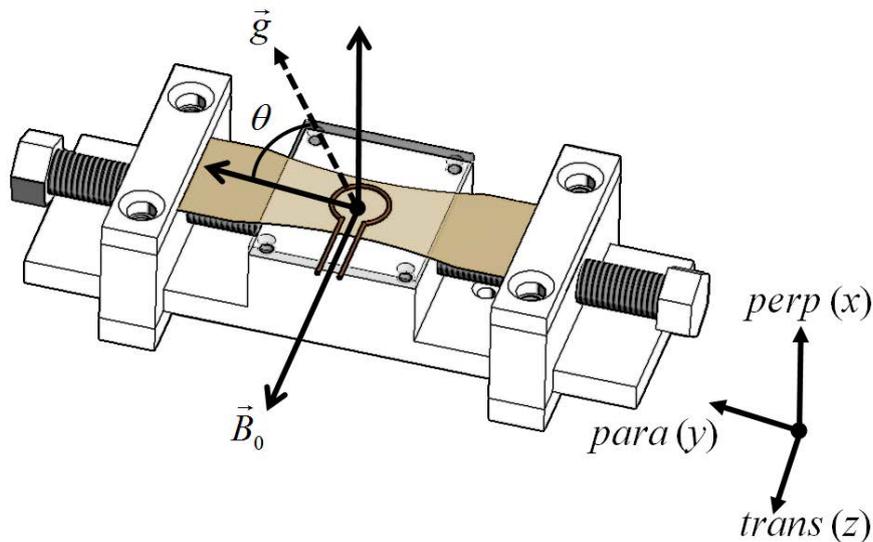


Figure 3-20 : Schéma expérimental d'une mesure du coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans une membrane sous traction.

Dans le repère du spectromètre l'erreur sur l'angle  $\theta$  est infime. Cependant, le repositionnement du système, nécessaire entre chaque étirement, peut provoquer un léger décalage angulaire inférieur à  $1^\circ$ . Les mesures sont réalisées avec la séquence PGSTE (Pulsed Gradient STimulated Echos) à température et humidité constante ( $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $RH = 20 \pm 3\%$ ) avec  $\tau = 100 - 150 \text{ ms}$ ,  $\delta = 12 - 15 \text{ ms}$  et  $\Delta = 100 - 150 \text{ ms}$ . L'erreur sur la mesure du coefficient d'auto-diffusion de l'eau  $D_s$  est faible (3%). La séquence PGSTE, variante de la séquence PGSE, est plus adaptée aux milieux poreux, et de manière générale lorsque  $T_1 \gg T_2$ , et donc à la membrane

Nafion. Par rapport à la séquence PGSE, elle consiste à séparer l'impulsion  $(\pi)_y$  en deux impulsions  $(\pi/2)_y$  séparées d'un temps  $\tau_2$ . Ceci a pour effet de basculer l'aimantation selon la direction longitudinale pendant la majeure partie de la séquence. Le signal est alors perdu moins vite lors de la séquence PGSTE que lors de la séquence PGSE où l'aimantation est stockée dans le plan transversal. En pratique, on choisit  $\tau_2 \gg \tau_1$  et dans cette étude,  $\tau_1 = 2 \text{ ms}$  et  $\tau_2 = 83 \text{ ms}$ . Les résultats des mesures du coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans une membrane Nafion N1110 unique sous traction sont présentés dans la section 3 du chapitre 3.

A l'inverse des mesures sur un empilement de membrane, l'échantillon ici est fixe et une combinaison linéaire des gradients de champ magnétique ( $x$  et  $y$ ) permet la mesure du coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans la membrane dans la direction résultante faisant un angle  $\theta$  par rapport à la direction d'étirement. Il est nécessaire alors de s'assurer de l'étalonnage des gradients ( $G_x = G_y$ ) afin d'éviter une erreur sur  $\theta$ . Pour cela, nous avons effectué une série de mesure de  $D_s$  sur un flacon d'eau en fonction de l'angle  $\alpha$  que fait la résultante de la combinaison des gradients  $G_x$  et  $G_y$  par rapport à  $G_x$ . Les mesures ont été réalisées avec la séquence PGSTE à température et humidité ambiante ( $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $RH = 20 \pm 3\%$ ) avec  $\delta = 6 \text{ ms}$  et  $\Delta = 100 \text{ ms}$ . Les résultats de ces mesures sont représentés sur la Figure 3-21.

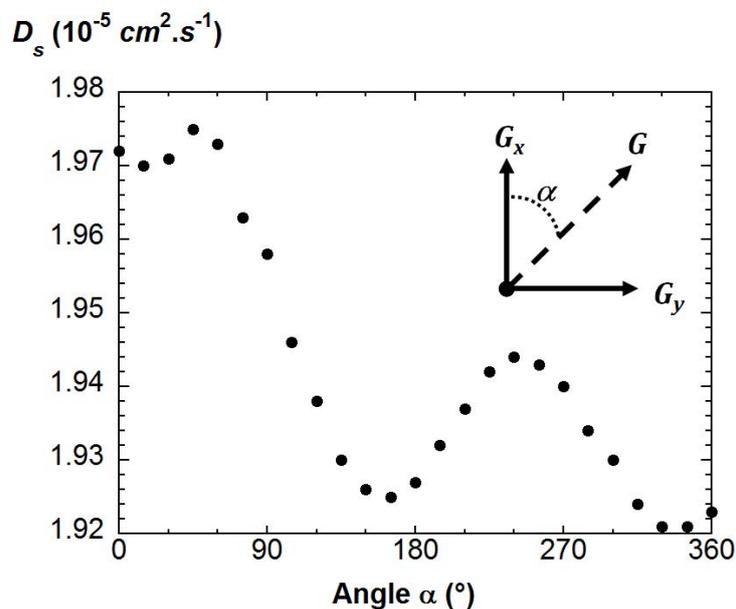


Figure 3-21 : Coefficients d'auto-diffusion de l'eau mesurés en fonction de l'angle  $\alpha$ .

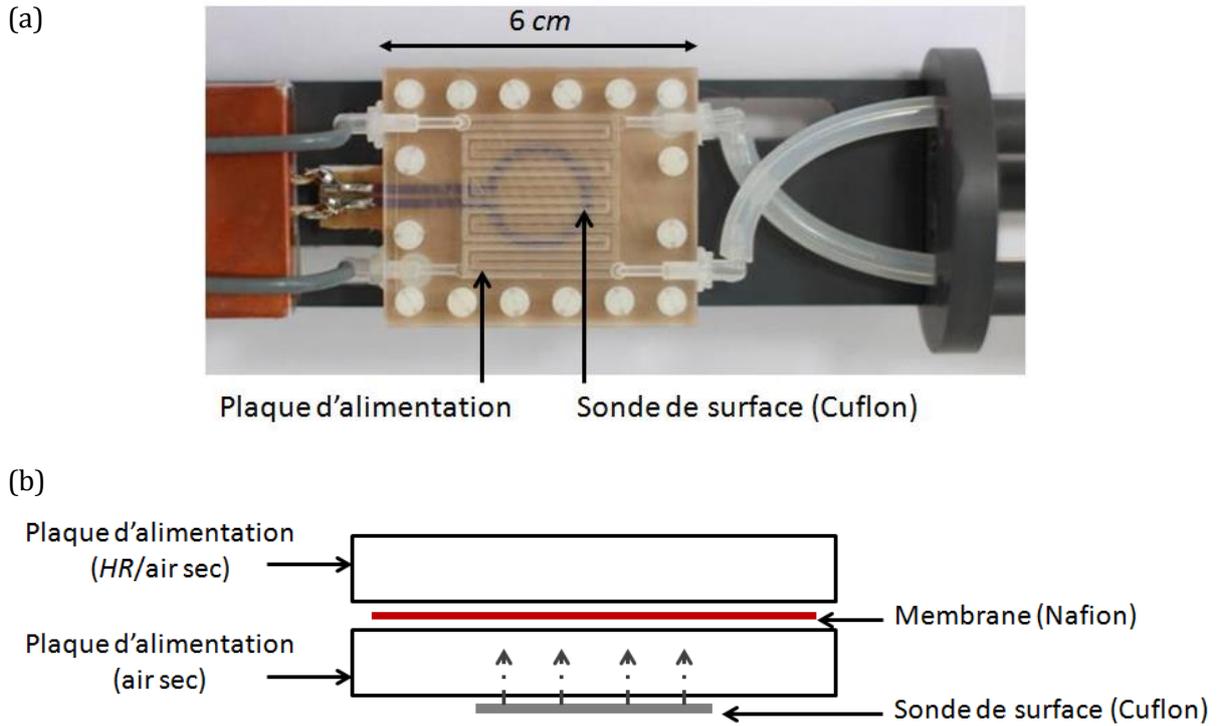
Durant les premières mesures de  $D_s$  nous avons observé une légère diminution de la température, ce qui explique la diminution du coefficient d'auto-diffusion de l'eau pour les angles inférieurs à  $\sim 180^\circ$ . Pour les angles compris entre  $\sim 180^\circ$  et  $\sim 360^\circ$  la variation de  $D_s$  est attribuée à une légère différence d'intensité entre les gradients  $G_x$  et  $G_y$ . Cependant, cette différence implique une erreur sur la mesure de  $D_s$  inférieure à  $\sim 2\%$ , ce qui reste acceptable.

## 5 Visualisation de la distribution de l'eau dans une membrane par IRM

L'étude *ex situ* de la répartition de l'eau dans une membrane soumise à des conditions en humidité maîtrisées est une méthode adaptée pour caractériser les phénomènes de transport de l'eau dans la membrane. Ces mesures expérimentales sont également cruciales pour valider les modèles de transport qui souffrent toujours d'un manque de données expérimentales. Dans le chapitre 1 nous avons vu qu'une instrumentation RMN adaptée peut être puissante pour effectuer ce type de mesure. Dans ce travail de thèse nous avons observé la répartition de l'eau dans une membrane soumise à différentes conditions en humidité en suivant la même approche qu'Ouriadov *et al.* [77] et Zhang *et al.* [76] (Chapitre 4). Pour cela, nous avons développé et utilisé une sonde de surface incorporée dans une cellule de mesure. Dans cette section nous allons détailler le développement et la mise au point de la méthodologie expérimentale. Les mesures RMN ont été réalisées avec le spectromètre Bruker Biospec possédant un champ magnétique statique de 2.35 T, correspondant à une fréquence de résonance du proton de 100 MHz. Nous avons utilisé un insert de gradient de champ magnétique 3-axes d'intensité maximale 100 G.cm<sup>-1</sup> possédant un diamètre intérieur de 6 cm. Les membranes utilisées pour développer la méthodologie d'imagerie sont du Nafion N1110 (250 μm d'épaisseur nominale). L'utilisation de membranes épaisses permet d'étudier un plus grand volume d'échantillon, facilitant ainsi l'optimisation de la méthodologie d'imagerie.

### 5.1 Cellule de mesure

Afin de maîtriser les conditions en humidité de la membrane, une cellule de mesure a été conçue et fabriquée au laboratoire. La cellule se compose de deux plaques en PMMA de 6 x 5 cm<sup>2</sup> et est destinée à être placée dans l'insert de gradient. Les deux plaques ont été usinées pour y graver des doubles canaux en serpentins de 1 mm de profondeur et de 1 mm de largeur. La surface effective des canaux est de 3 x 3.2 cm<sup>2</sup>. Une membrane peut être placée entre les deux plaques fixées par des vis en Nylon. La cellule de mesure est placée sur la bobine de surface imprimée, comme on peut le voir sur la Figure 3-22a. Ce design de cellule est destiné à contrôler les conditions en humidité de la membrane en équilibre vapeur (Figure 3-22b).



**Figure 3-22 : Cellule de mesure en PMMA composée de deux plaques (6 x 5 cm) contenant une membrane Nafion N1110. Chaque plaque possède des canaux avec une entrée et une sortie. L'ensemble est fixé avec des vis en Nylon sur la plaque en Cuflon sur laquelle est gravée la bobine de surface. (a) Photographie de la cellule (vue de dessus), (b) schéma de la cellule (vue en coupe).**

## 5.2 Montage expérimental

Une photographie du générateur d'humidité ainsi qu'un schéma du banc de mesure sont visible sur les Figure 3-23a et Figure 3-23b.

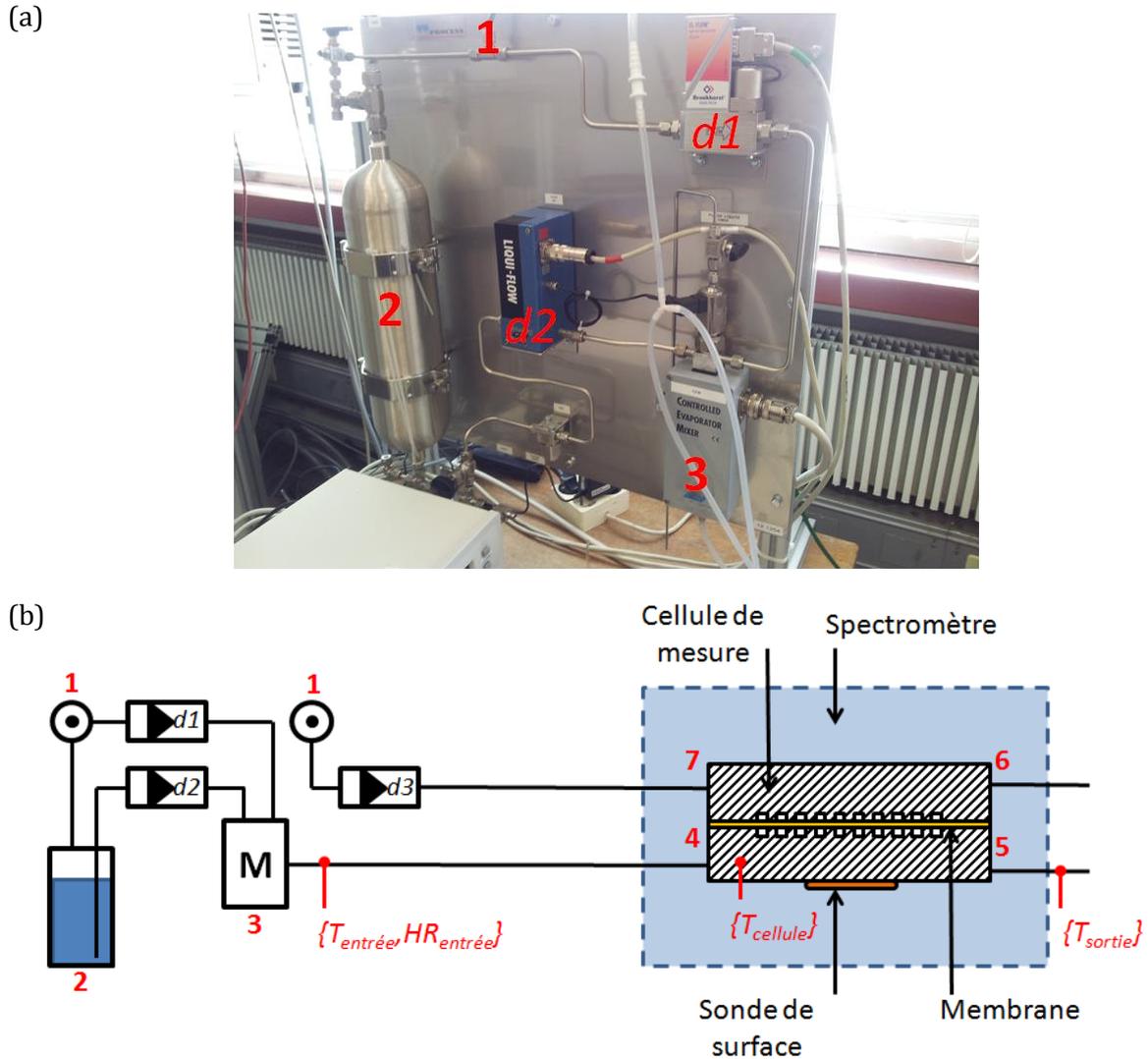


Figure 3-23 : (a) Photographie du dispositif de génération d'humidité. (b) Schéma du montage expérimental dédié à la visualisation par IRM de l'eau à travers une membrane.

De l'air sec à 4 bar (1) alimente un réservoir d'eau permutée de 2250 mL (2) ainsi que les débitmètres  $d1$  ( $0 - 16 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) et  $d3$  ( $0 - 12 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Le débitmètre  $d2$  ( $4 - 100 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ ) est placé entre le réservoir d'eau (2) et le mélangeur (4), où sont acheminés l'eau et l'air sec. Le mélangeur est maintenu à  $80^\circ\text{C}$  ce qui facilite le mélange entre l'air sec et l'eau. Le débit d'air humide est fixé en sortie de mélangeur à  $1 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ . L'air humide alimente une des deux plaques de la cellule de mesure (4) tandis que de l'air sec provenant du débitmètre  $d3$  alimente l'autre plaque (7). Les gaz sont évacués par les sorties des plaques d'alimentation (5) et (6). Cette configuration est utilisée pour des expériences de séchage total (débit d'eau nul,  $Q_{eau} = 0$ ) ou de séchage/hydratation partielle ( $Q_{eau} > 0$ ). Pour effectuer une hydratation totale de la membrane, la sortie (5) est reliée à l'entrée (6), tandis que l'air est évacué par la sortie (7), déconnectée du débitmètre  $d3$ . Lors d'une mesure, nous faisons l'acquisition de la température ( $T_{entrée}$ ) et de l'humidité relative ( $HR_{entrée}$ ) de l'air entrant dans la cellule (4), de la température de la cellule de

mesure ( $T_{cellule}$ ) et de la température de l'air ( $T_{sortie}$ ) sortant de la cellule (5). Les conditions de la pièce sont  $T = 25 \pm 2^\circ C$  et  $RH = 20 \pm 3\%$ . L'insert de gradient dans lequel se situe la cellule de mesure est thermorégulé à  $24^\circ C$ . L'air sec alimentant le réservoir d'eau et le débitmètre  $d3$  est à température ambiante.

### 5.3 Contrôle de l'humidité relative

L'humidité relative de l'air envoyé est déterminée par :

$$HR = \frac{P_{vap}}{P_{vapsat}} \cdot 100 \quad (2-22)$$

avec  $HR$  l'humidité relative de l'air (%),  $P_{vap}$  et  $P_{vapsat}$  respectivement la pression de vapeur et la pression de vapeur saturante de l'eau dans l'air ( $Pa$ ).  $P_{vap}$  et  $P_{vapsat}$  sont les minima entre la pression de vapeur de l'eau liquide et de la glace définie d'après Lowe et Ficke [92] par :

$$P = a_0 + T(a_1 + T(a_2 + T(a_3 + T(a_4 + T(a_5 + Ta_6)))))) \quad (2-23)$$

Les coefficients  $a_i$  dont les valeurs sont déterminées dans le Tableau 3-1. Pour  $P = P_{vapsat}$ ,  $T$  représente la température et pour  $P = P_{vap}$ , on a  $T = T_r$  qui représente la température du point de rosée ( $^\circ C$ ).

Tableau 3-1 : Coefficients de Lowe et Ficke pour l'eau pour une température de  $-50$  à  $100^\circ C$  [92].

Coefficients	Eau liquide	Glace
$a_0$	6.107799961	6.109177956
$a_1$	$4.436518521 \times 10^{-1}$	$5.034698970 \times 10^{-1}$
$a_2$	$1.428945805 \times 10^{-2}$	$1.886013408 \times 10^{-2}$
$a_3$	$2.650648471 \times 10^{-4}$	$4.176223716 \times 10^{-4}$
$a_4$	$3.031240396 \times 10^{-6}$	$5.824720280 \times 10^{-6}$
$a_5$	$2.034080948 \times 10^{-8}$	$4.838803174 \times 10^{-8}$
$a_6$	$6.136820929 \times 10^{-11}$	$1.838826904 \times 10^{-11}$

La pression partielle de l'eau  $P_{H_2O}$  ( $Pa$ ) est égale à la pression de vapeur de l'eau dans l'air  $P_{vap}$ :

$$P_{vap} = P_{H_2O} \quad (2-24)$$

et est déterminée par :

$$P_{H_2O} = x_{H_2O} \cdot P_{atm} \quad (2-25)$$

avec  $x_{H_2O}$  la fraction molaire de l'eau et  $P_{atm}$  la pression atmosphérique de l'air (101325 Pa). La fraction molaire de l'eau est caractérisée par :

$$x_{H_2O} = \frac{1}{1 - \frac{M_{H_2O}}{M_{airsec}} \left(1 - \frac{1000}{HS}\right)} \quad (2-26)$$

avec  $M_{H_2O}$  et  $M_{airsec}$  respectivement la masse molaire de l'eau (18.01534 g.mol<sup>-1</sup>) et de l'air sec (28.9644 g.mol<sup>-1</sup>) et  $HS$  l'humidité spécifique (g.kg<sup>-1</sup>) déterminée par :

$$HS = \frac{tmm}{1 + \frac{tmm}{1000}} \quad (2-27)$$

avec  $tmm$  le taux de mélange par masse (g.kg<sup>-1</sup>) défini par :

$$tmm = \frac{Q_{eau}}{Q_{airsec}} \quad (2-28)$$

avec  $Q_{eau}$  et  $Q_{airsec}$  respectivement les débits d'eau (g.min<sup>-1</sup>) et d'air sec (kg.min<sup>-1</sup>) envoyés dans le mélangeur.

L'humidité relative de l'air envoyé dans la cellule dépend alors des débits d'eau,  $Q_{eau}$ , et d'air sec,  $Q_{airsec}$ . La gamme de ces débits permet d'obtenir une plage d'humidité relative de  $\sim 20\% < HR < 100\%$  ou une humidité relative nulle pour  $Q_{eau} = 0$ . Toutefois, nous ne dépasserons pas  $HR = 95\%$  pour éviter les phénomènes de condensation dans les raccords ou les conduites. Afin de s'assurer de la valeur de l'humidité relative de l'air au contact de la membrane, nous mesurons l'humidité relative et la température de l'air à la sortie du mélangeur ( $HR_{entrée}$ ,  $T_{entrée}$ ) ainsi que la température de la cellule ( $T_{cellule}$ ). Une différence de température indique une différence de l'humidité relative de l'air au contact de la membrane ( $HR_{cellule}$ ). Nous réajustons les débits d'air sec et d'eau si la valeur de  $HR_{cellule}$  est trop éloignée de la consigne souhaitée.

## 5.4 Mesure d'une image : Séquence SE-SPI 1D

- **Séquence d'imagerie**

Pour effectuer une image du profil d'eau dans l'épaisseur d'une membrane Nafion, nous avons développé et utilisé la séquence d'imagerie SE-SPI (Spin Echo Single Point Imaging) 1D. La séquence d'imagerie SE-SPI 1D consiste à ajouter à la séquence d'écho de spin un gradient de

champ magnétique d'intensité  $G$  ( $T.m^{-1}$ ) entre les impulsions  $(\pi/2)_x$  et  $(\pi)_y$  pendant une durée  $t_{enc}$ . La direction d'application du gradient de champ magnétique donne la direction de mesure. Au bout du temps d'écho  $TE$  on fait l'acquisition du signal, mais seul le point du sommet de l'écho est pris en compte, comme l'indique le nom de la séquence. Cette opération est répétée  $N$  fois en faisant varier l'intensité du gradient de  $-G_{max}$  à  $+G_{max}$  en  $N$  pas. Une illustration de la séquence SE-SPI 1D est visible sur la Figure 3-24.

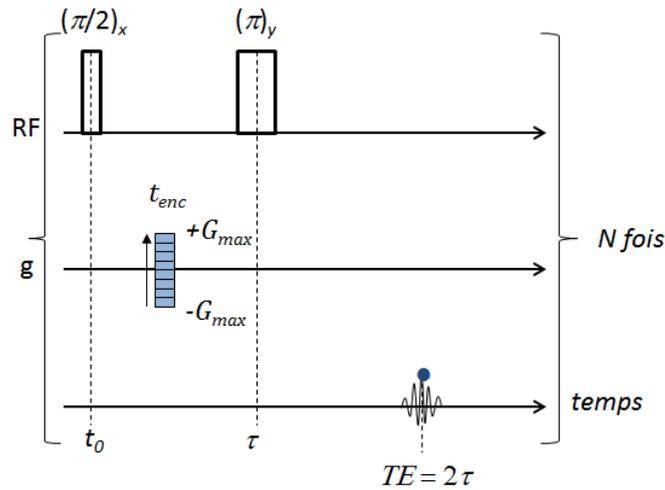


Figure 3-24 : Séquence d'imagerie SE-SPI 1D.

On obtient  $N$  points d'acquisition et on détermine le pas de gradient  $\Delta G$  par :

$$\Delta G = \frac{2G_{max}}{N} \quad (2-29)$$

- **Espace  $k$**

Ces  $N$  points d'acquisition permettent de remplir l'espace  $k$  défini par :

$$k = \frac{\gamma}{2\pi} G t_{enc} \quad (2-30)$$

Les équations (2-29) et (2-30) permettent de déterminer la distance entre deux points dans l'espace  $k$  qui est :

$$\Delta k = \frac{\gamma}{2\pi} \Delta G t_{enc} \quad (2-31)$$

Une illustration de l'espace  $k$  remplis avec  $N$  points d'acquisition est visible sur la Figure 3-25. Dans le cas où la membrane est à l'équilibre (hydratation homogène dans l'épaisseur), la répartition du signal RMN dans l'espace  $k$  est assimilable à un sinus cardinal.

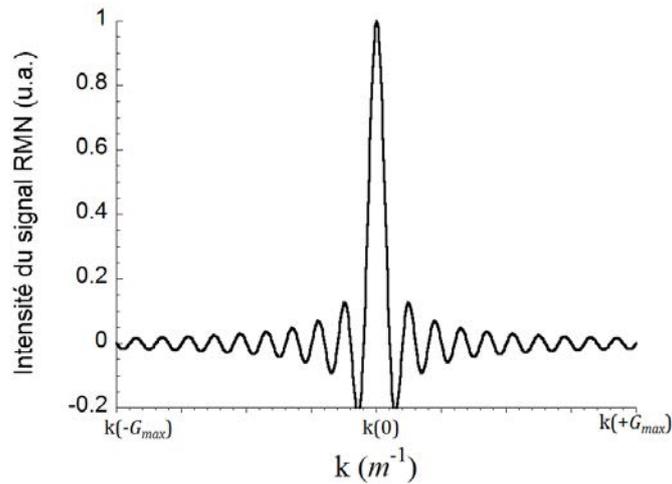


Figure 3-25 : Intensité RMN des  $N$  points d'acquisition au temps  $TE$  dans l'espace  $k$ .

- **Profil SE-SPI**

Après une correction de ligne de base du signal dans l'espace  $k$  à l'ordre 1, la construction d'une image (espace réel) est réalisée en effectuant une transformée de Fourier de l'espace  $k$ . Dans le cas où l'échantillon observé est une membrane Nafion à l'équilibre (hydratation homogène dans l'épaisseur), l'image est un créneau (Figure 3-26).

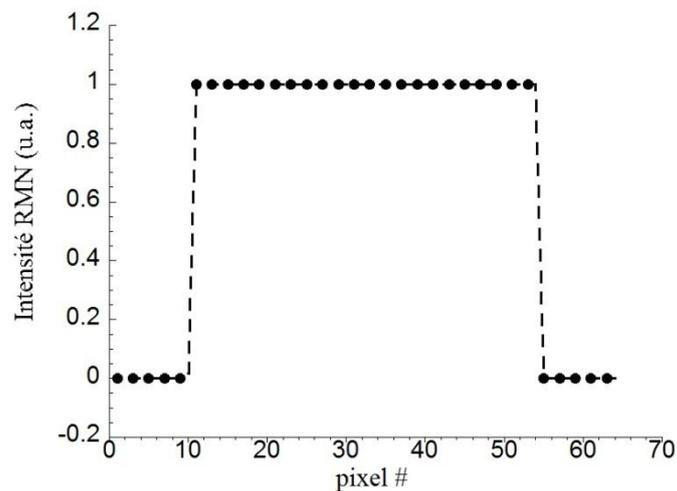


Figure 3-26 : Profil SE-SPI théorique d'une membrane Nafion dont l'hydratation est homogène avec  $N = 64$  points d'acquisition.

Dans ce travail de thèse, nous avons réalisé exclusivement des mesures de profils (images 1D), mais il est envisageable d'utiliser cette séquence pour réaliser des images 2D et 3D en ajoutant des gradients de champ magnétique au gradient d'imagerie dans les deux autres directions de

l'espace. Chaque point du profil est représentatif de la quantité d'eau présente dans le volume élémentaire (voxel) constituant l'image.

## 5.5 Méthodologie expérimentale

Pour obtenir des résultats quantitatifs, la réalisation de plusieurs étapes est nécessaire avant chaque série de mesure. Une membrane aux dimensions de la cellule est placée dans celle-ci et l'ensemble sonde de surface/cellule de mesure est placé dans l'insert de gradient à l'intérieur du spectromètre. Les débits d'air sec et d'eau sont déterminés pour obtenir de l'air humide qui alimente la cellule de mesure. Pendant l'équilibrage de la membrane avec les conditions en humidité imposée ( $\sim 3 h$ ) nous suivons un protocole d'optimisation de l'imagerie. Ce protocole, décrit dans la suite de cette section, consiste à choisir le champ d'observation de la mesure, à optimiser les résolutions spatiale et temporelle des profils et à aligner la membrane avec la direction d'imagerie afin d'obtenir une image la plus détaillée possible. Une fois les paramètres d'imagerie optimisés et lorsque la membrane est à l'équilibre, il est possible d'appliquer une autre condition en humidité et de démarrer l'acquisition de profils SE-SPI en continu pour observer le comportement de la répartition de l'eau à l'intérieur de la membrane en réponse au changement de  $HR$ . Après l'acquisition d'une série d'images, les profils sont traités pour corriger l'inhomogénéité du champ  $\vec{B}_1$ . Enfin, la fin de cette section est consacrée à la détermination de la quantité d'eau locale de la membrane en fonction des profils SE-SPI mesurés.

### 5.5.1 Field of view (FOV)

La première étape de la méthodologie d'imagerie est d'optimiser le champ d'observation de la mesure (FOV). Il est défini par :

$$FOV = \frac{1}{\Delta k} = \frac{\pi}{\gamma} \frac{N}{G_{max} t_{enc}} \quad (2-32)$$

Le FOV est déterminé par trois paramètres : le nombre de point du profil  $N$ , le gradient de champ magnétique maximal appliqué  $G_{max}$  et le temps d'application du gradient  $t_{enc}$ . Les paramètres de la séquence d'imagerie sont déterminés de sorte que le FOV soit légèrement supérieur à l'épaisseur de la membrane. Avec ces paramètres, le FOV est optimal : le profil de la membrane est réparti sur la majorité des points de mesure et possède alors suffisamment de détail. Lorsque le FOV est plus large que l'épaisseur d'une membrane, il y a une perte d'information sur le profil mesuré : le profil de la membrane étant réparti sur une partie seulement des points, les autres ne donnent aucune information. Lorsque le FOV est inférieur à l'épaisseur de la membrane, le

signal RMN provenant de l'eau contenue dans la membrane à l'extérieur de la fenêtre d'observation s'ajoute à celui de l'eau présente à l'intérieur du FOV. Dans ce cas, il est impossible d'exploiter le profil puisqu'il n'est pas représentatif de la répartition de l'eau à travers la membrane.

### 5.5.2 Résolution spatiale et temporelle des profils

La seconde étape de la méthodologie d'imagerie est d'optimiser les résolutions spatiale et temporelle des profils.

- **Résolution spatiale**

La résolution spatiale  $R_s$  est liée au FOV et au nombre de points d'acquisition  $N$  par :

$$R_s = \frac{FOV}{N} = \frac{\pi}{\gamma} \frac{1}{G_{max} t_{enc}} \quad (2-33)$$

L'intensité maximale du gradient de champ magnétique  $G_{max}$  et le temps d'application du gradient  $t_{enc}$  deviennent les deux seuls paramètres pilotant la résolution spatiale. Pour améliorer la résolution spatiale, il est possible d'augmenter l'intensité du gradient de champ magnétique et/ou d'augmenter le temps d'application du gradient. L'intensité maximale du gradient de champ magnétique délivré par l'insert de gradient utilisé a une limite matérielle de  $100 \text{ G.cm}^{-1}$ . De plus, le temps d'application du gradient est limité à  $\sim 20 \text{ ms}$ . Au-delà de cette valeur :

- les bobines de gradient chauffent et n'ont pas le temps de refroidir entre deux applications
- le signal RMN relaxe plus vite et n'est plus mesurable

La limite matérielle de la résolution spatiale est de l'ordre du micromètre. Cependant,  $R_s$  est fortement dépendante de la quantité de matière (molécules d'eau) présente dans le volume élémentaire de mesure (voxel). En effet, augmenter la résolution provoque une diminution de la quantité de signal associée à chaque point de mesure.

De plus, la résolution spatiale possède une limite physique. Pour un temps d'observation de l'ordre de  $10 - 15 \text{ ms}$  (correspondant au temps d'encodage) et un coefficient de diffusion moyen de l'eau dans la membrane de  $3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , une molécule d'eau parcourt une distance de l'ordre de  $4 - 5 \mu\text{m}$  d'après la relation (1-8) du chapitre 1 (déplacement quadratique moyen). De ce fait, un profil d'eau mesuré avec une résolution  $R_s < 5 \mu\text{m}$  n'est pas représentatif de la répartition de l'eau à l'intérieur de la membrane.

- **Résolution temporelle**

La résolution temporelle  $R_t$  est définie par :

$$R_t = N \cdot NS \cdot (TR + TE + \delta_{I/O} + N_{acq} \cdot \delta_{acq}) + \varepsilon \quad (2-34)$$

avec pour paramètre de séquence :  $N$  le nombre de point d'acquisition sur le profil mesuré,  $NS$  le nombre d'accumulation,  $TR$  le temps de répétition,  $TE$  le temps d'écho,  $N_{acq}$  le nombre de points mesurés sur le FID (512 points au minimum) et  $\delta_{acq}$  le délai entre chaque points mesurés sur le FID ( $\sim 170 \mu s$ ) et les délais supplémentaires :  $\delta_{I/O}$  le délai d'accès au disque dur (fixé à 30 ms), et  $\varepsilon$  le temps de réponse électronique.  $N$  et  $TE$  sont fixés par la résolution spatiale donnée par l'équation (2-26). Le temps d'écho  $TE$  peut être diminué tout en conservant la résolution spatiale, en diminuant le temps d'encodage  $t_{enc}$  ( $TE > 2 \cdot t_{enc}$ ) et en augmentant l'intensité du gradient de champ magnétique  $G_{max}$ . Le temps de répétition  $TR$  est le temps nécessaire entre chaque point de mesure de pour que l'aimantation revienne à son état d'équilibre initial. Il est nécessaire d'attendre en général  $TR \geq 5T_1$ . Les membranes Nafion N1110 utilisées sont caractérisées par un temps de relaxation  $T_1$  de l'ordre de 10-100 ms :  $TE$  varie alors d'une membrane à l'autre. Le temps de réponse électronique  $\varepsilon$  correspond essentiellement à la lecture de la séquence d'impulsions et à la sauvegarde des données. Ce temps varie entre 7.2 et 11.2 s. Lors d'une série d'acquisition avec la séquence SE-SPI,  $\varepsilon = 0$  pour le premier profil mesuré.

### 5.5.3 *Alignement de la membrane par rapport à la direction d'imagerie - correction en angle*

La dernière étape de la méthodologie d'imagerie est l'alignement parfait de la membrane orthogonalement au gradient d'imagerie. Le plan de la membrane peut être déplacé de façon mécanique en bougeant par exemple la cellule de mesure à l'aide d'un goniomètre, ce qui est en pratique très difficile à réaliser pour des questions d'encombrement. Nous avons plutôt choisi d'orienter finement la direction d'imagerie en utilisant une combinaison linéaire des composantes des gradients de champ afin d'obtenir une résultante  $G$  orthogonale au plan de la membrane. Une représentation de la rotation du gradient d'imagerie autour de l'axe de  $\vec{G}_z$  par l'application d'une combinaison linéaire de  $\vec{G}_x$  et de  $\vec{G}_y$  est visible sur la Figure 3-27.

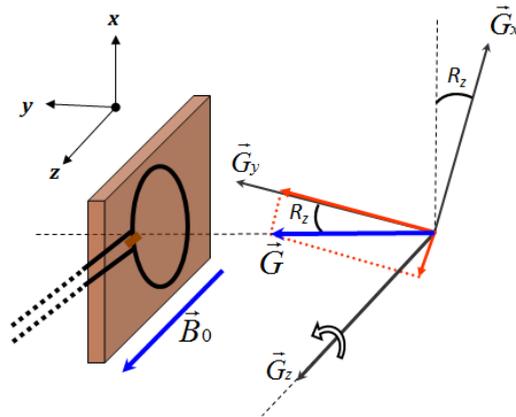


Figure 3-27 : Schématisation de la rotation du gradient d'imagerie autour de l'axe z.

Pour aligner la membrane, il est nécessaire d'effectuer une rotation du gradient d'imagerie autour de l'axe z ( $R_z$ ) et autour de l'axe x ( $R_x$ ). Des profils SE-SPI d'une membrane Nafion N1110 pour différentes valeurs de  $R_z$  sont visibles sur la Figure 3-28. Sur cette figure, le profil à  $R_z = 0$  correspond à un alignement optimal de la membrane.

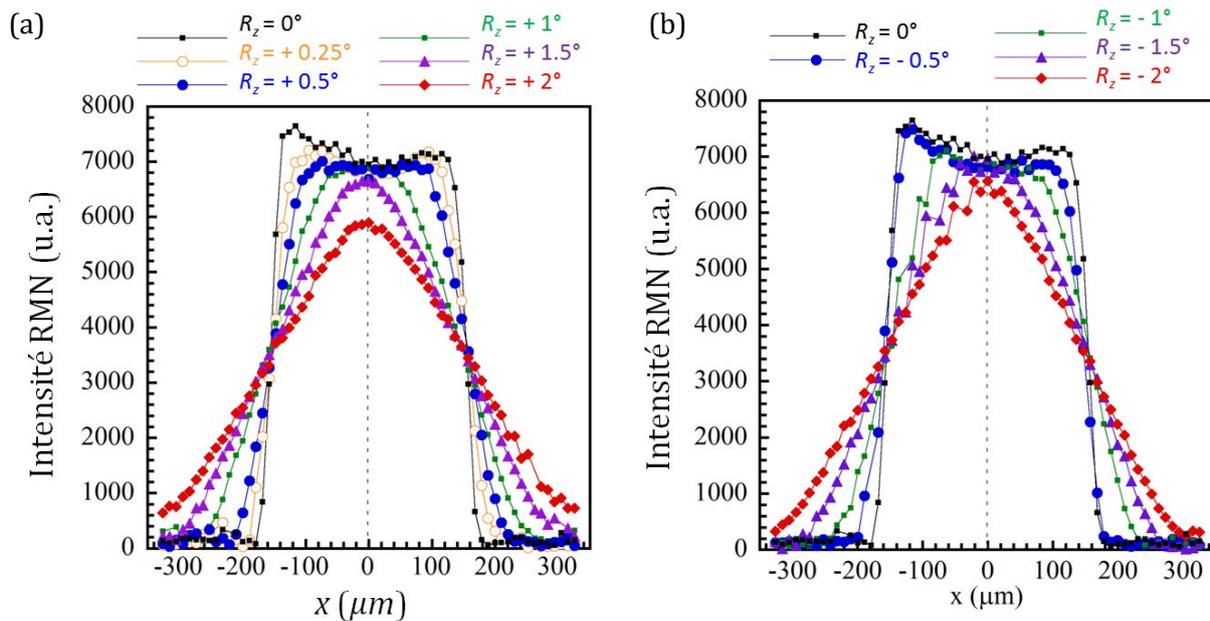


Figure 3-28 : Effet de la rotation du gradient d'imagerie d'un angle  $R_z$  sur la mesure de profil SE-SPI pour des angles de rotation (a) positifs et (b) négatifs.

Au moment de la mesure, la membrane n'est volontairement pas à l'équilibre ; l'état d'hydratation n'est pas uniforme dans la membrane. Le profil à  $R_z = 0^\circ$  présente le maximum de détail et correspond bien au meilleur profil mesuré. On remarque qu'une faible variation de l'angle  $R_z$  entraîne une distorsion du profil et donc une perte de détails. Cette perte d'information implique que les profils mesurés d'une membrane non alignée ( $R_z \neq 0^\circ$ ) ne sont pas représentatifs de la répartition de l'eau contenue dans la membrane. Par défaut, la

membrane n'est jamais parfaitement orthogonale au gradient d'imagerie. C'est pourquoi il est essentiel de l'aligner au mieux avant d'effectuer une image avec la séquence SE-SPI.

#### 5.5.4 Correction du champ $B_1$

Dans la section 2.2 de ce chapitre, nous avons vu que l'intensité du champ  $B_1$  diminue avec la distance par rapport au centre de la sonde. Dans notre montage nous avons choisi de placer la membrane à 5 mm du centre de la sonde de surface car nous pouvons approximer la courbe de la sensibilité de la sonde (Figure 3-5) à une décroissance « linéaire » sur l'épaisseur de la membrane (250  $\mu\text{m}$ ).

Pour obtenir des mesures quantitatives du signal de l'eau dans l'épaisseur de la membrane, la variation de la sensibilité de la sonde sur l'épaisseur de la membrane doit être prise en compte. La Figure 3-29 montre l'intégrale de  $(B_1)^2$  dans le plan orthogonal à la direction de  $B_1$  d'une membrane placée à 5 mm du centre de la sonde en fonction de la distance par rapport au centre de la sonde.

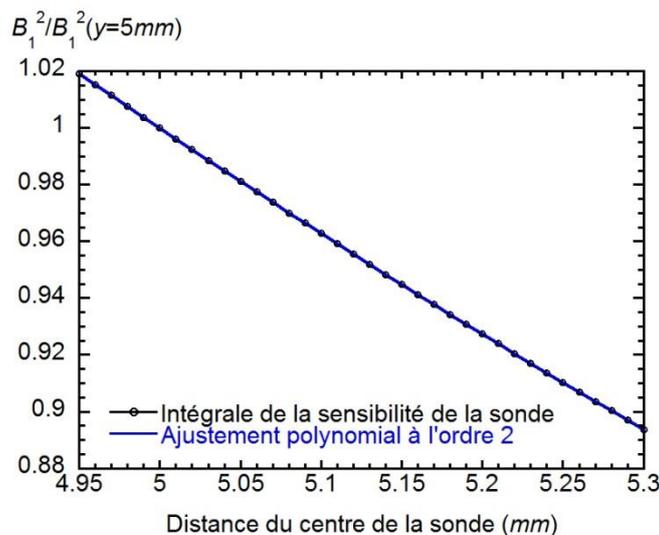


Figure 3-29 : Intégrale de  $(B_1)^2$  dans le plan orthogonal à la direction de  $B_1$  d'une membrane placée à 5 mm du centre de la sonde en fonction de la distance par rapport au centre de la sonde.

L'intégrale est normalisée par rapport au plan à 5 mm du centre de la sonde. La courbe est ajustée avec un polynôme à l'ordre 2. On observe une perte de 8.96% de l'intégrale de la sensibilité de la sonde sur une distance de 250  $\mu\text{m}$  entre 5 et 5.25 mm du centre de la sonde. Dans notre configuration, l'intensité du signal mesuré est plus faible à gauche des profils SE-SPI : la sonde est placée à droite des profils SE-SPI. Pour corriger l'inhomogénéité du champ  $B_1$ , nous calculons l'intensité corrigée du signal  $S_{corr}$ , à partir de l'intensité du signal mesurée expérimentalement  $S_{exp}$  et de l'équation de l'ajustement à l'ordre 2 par :

$$S_{corr} = \frac{S_{exp}}{1 + a(x_0 - x) + b(x_0 - x)^2} \quad (2-36)$$

avec  $x$  la distance par rapport au centre de la sonde ( $mm$ ),  $x_0 = 5 mm$ ,  $a = -380.663$  et  $b = 88108.4$ .

Sur la Figure 3-30 est représenté un profil SE-SPI d'une membrane Nafion N1110 à l'équilibre à  $HR = 73\%$  ainsi que le profil corrigé avec l'équation (2-28). On remarque que le profil corrigé présente un plateau horizontal, ce qui est représentatif d'une répartition homogène de l'eau à l'intérieur de la membrane. Ce traitement est appliqué sur chaque mesure de profil d'eau.

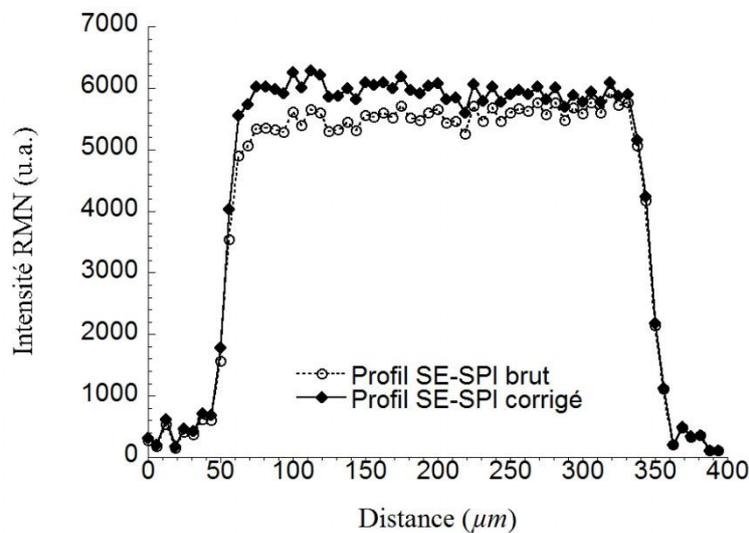


Figure 3-30 : Profil SE-SPI brut et dont l'inhomogénéité du champ  $B_1$  est corrigée. ( $HR = 73\%$ ;  $T = 23.3^\circ C$ ;  $NS = 2$ ;  $TE = 15 ms$ ;  $t_{enc} = 5 ms$ ;  $TR = 400 ms$ ;  $R_s = 6 \mu m$ ;  $R_t = 76 s$ )

### 5.5.5 Mesure de la teneur en eau via le temps de relaxation $T_2$

La distribution de la teneur en eau dans la membrane peut être acquise par une mesure du temps de relaxation transversal  $T_2$ ; la teneur en eau  $\lambda$  est directement liée au temps de relaxation  $T_2$  [88].

- **Séquence CPMG**

La mesure du temps de relaxation  $T_2$  est couramment effectuée avec la séquence CPMG (Carr-Purcel-Meiboom-Gill) [93, 94]. Cette séquence, dérivée de la séquence d'écho de spin est détaillée sur la Figure 3-31.

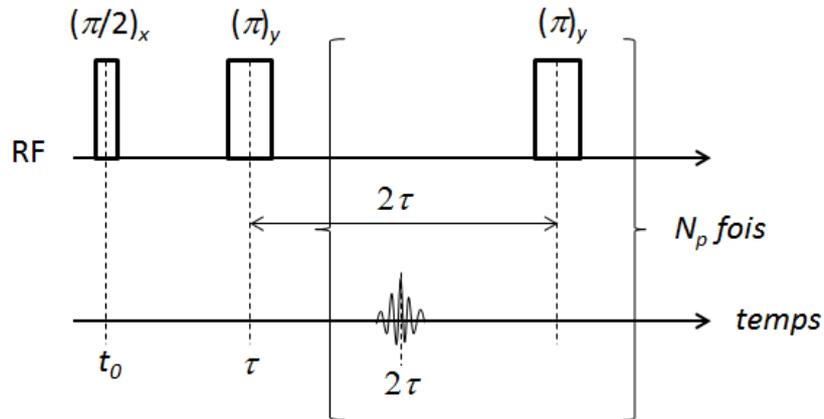


Figure 3-31 : Séquence CPMG.

La séquence CPMG consiste à ajouter une série d'impulsions  $(\pi)_y$  séparées de  $2\tau$  à la suite de la séquence d'écho de spin et de faire l'acquisition du train d'écho.  $N_p$  écho sont mesurés tous les  $2\tau$ . Le résultat d'une mesure CPMG est donc une succession de point en fonction du temps représentant la décroissance de l'aimantation transversale (Figure 3-32). Le temps de relaxation  $T_2$  est le temps caractéristique de la décroissance exponentielle du signal.

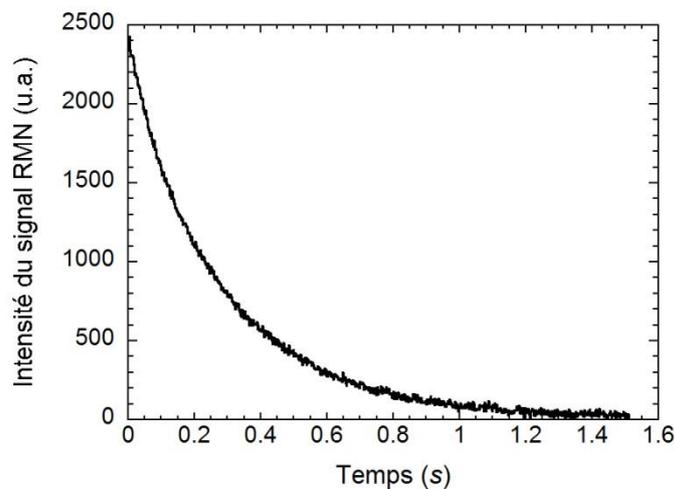


Figure 3-32 : Décroissance exponentielle de l'intensité du signal RMN mesurée en fonction du temps pour une membrane Nafion N1110 à  $T = 24^\circ\text{C}$  et  $\lambda \sim 8$ . Mesure effectuée avec la séquence CPMG sur le spectromètre Bruker Biospec. Le temps caractéristique de la décroissance exponentielle du signal est

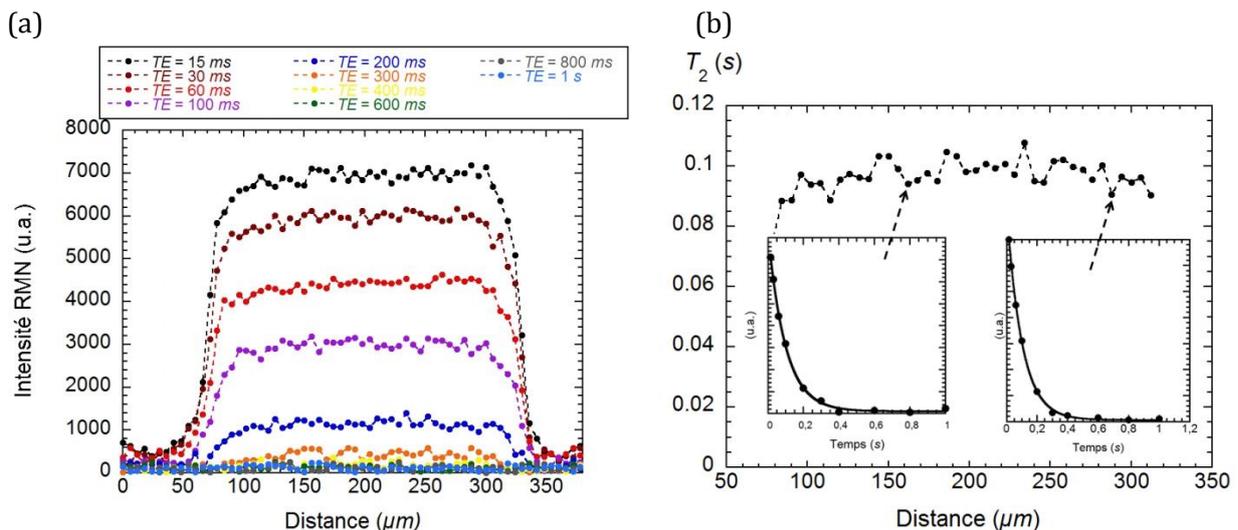
$$T_2 = 272.7 \text{ ms.}$$

Cette séquence permet de mesurer la valeur moyenne de  $T_2$  pour l'ensemble de la partie de l'échantillon vu par la sonde de mesure. La valeur de  $T_2$  obtenue est un bon indicateur de la moyenne des temps de relaxations, et donc de la teneur en eau, pour une membrane à l'équilibre dont l'hydratation est homogène.

- Multiples SE-SPI

Une approche pour mesurer la distribution de  $T_2$  dans la membrane consiste à effectuer une série d'images SE-SPI à différents temps d'écho  $TE$ . Comme pour la séquence CPMG, où une mesure est effectuée tous les  $2\tau$ , une image SE-SPI est réalisée à plusieurs temps d'écho. Chaque point des  $N$  profils peut alors être représenté en fonction du temps d'écho. L'ajustement de l'intensité des points du profil en fonction du temps d'écho permet alors de déterminer le temps de relaxation  $T_2$  associé à chaque point du profil. La Figure 3-33a montre plusieurs profils SE-SPI à différents temps d'écho pour une membrane N1110 à l'équilibre  $HR = 63\%$ . L'ajustement de la décroissance du signal pour chaque point donne un profil de  $T_2$  visible sur la Figure 3-33b. Des exemples d'ajustement sont visibles dans les encadrés de la Figure 3-33b.

Cette méthode permet d'obtenir une distribution des temps de relaxation, et donc de la teneur en eau via l'étalonnage, de manière efficace. Cependant, le temps d'acquisition total est très long :  $N$  fois la résolution temporelle d'un profil SE-SPI. Pour ajuster correctement la décroissance du signal il est nécessaire d'avoir une dizaine de profils SE-SPI, ce qui limite le temps d'acquisition total à au moins 13 min. De plus, les temps d'écho auxquels sont effectués les images SE-SPI doivent être judicieusement choisis : les profils SE-SPI doivent être mesurés tout au long de la décroissance du signal. Ceci implique d'estimer à l'avance la valeur moyenne de  $T_2$  dans l'échantillon afin de choisir les temps d'écho appropriés. Cette méthode de mesure de la distribution de  $T_2$  dans la membrane est performante pour un profil à l'équilibre, même pour une membrane dont l'hydratation n'est pas homogène. Cependant, elle n'est pas adaptée pour caractériser le système en régime transitoire.



**Figure 3-33 : Nafion N1110 à l'équilibre  $HR = 63\%$ . (a) Profils SE-SPI pour différents temps d'écho. (b) Distribution des temps de relaxations transversaux  $T_2$  déterminée par (a). Les encadrés représentent l'ajustement de la décroissance exponentielle du signal pour deux points du profil. ( $NS = 2$  ;  $t_{enc} = 5\text{ ms}$  ;  $TR = 800\text{ ms}$  ;  $R_s = 6\text{ }\mu\text{m}$  ;  $R_t = 121\text{ s}$ )**

• **Séquence MESE-SPI**

Nous avons également développé et utilisé une autre séquence pour observer la répartition des temps de relaxation  $T_2$  à travers la membrane. Ouriadov *et al.* [77] ont utilisé une séquence SE-SPI à laquelle vient s'ajouter un train d'impulsions identique à la séquence CPMG. Nous avons développé une séquence similaire MESE-SPI (Multi Echo Spin Echo Single Point Imaging) visible sur la Figure 3-34.

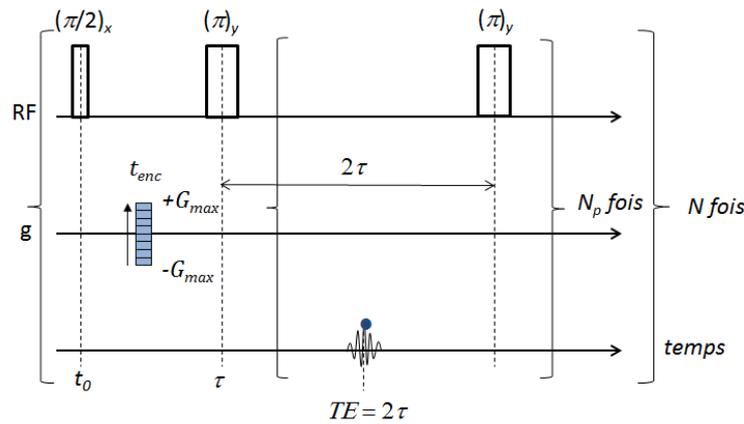


Figure 3-34 : Séquence MESE-SPI.

Une mesure avec la séquence MESE-SPI permet d'obtenir un ensemble de  $N_p$  profils SE-SPI pour les différents multiples du temps d'écho  $TE$  (Figure 3-35a). Nous pouvons alors observer la décroissance du signal de chaque point du profil en fonction du temps et déterminer un profil des temps de relaxation  $T_2$ , comme le montre la Figure 3-35b. Des exemples d'ajustements sont visibles dans les encadrés de la Figure 3-35b. Dans cet exemple, la séquence MESE-SPI permet d'obtenir 60 profils SE-SPI pour des valeurs de  $TE$  variant de 15 à 900 ms.

L'utilisation de cette séquence est beaucoup plus rapide que la méthode précédente. Au lieu d'effectuer plusieurs mesures de profils SE-SPI à différents temps d'écho, nous effectuons une seule mesure avec la séquence MESE-SPI afin d'obtenir l'équivalent d'une mesure CPMG pour chaque point du profil. Le temps d'acquisition de la séquence MESE-SPI est de l'ordre de 4 min. Cette séquence offre une bonne résolution spatiale et temporelle et permet de déterminer un profil des temps de relaxations  $T_2$  suffisamment détaillé. Cependant elle n'est pas parfaite.

La Figure 3-36 compare les distributions de  $T_2$  obtenues avec la séquence MESE-SPI, avec de multiples séquences SE-SPI ainsi que la valeur globale de  $T_2$  obtenue par CPMG dans une membrane Nafion N1110 à l'équilibre à  $HR = 63\%$ . On observe que la valeur moyenne de  $T_2$  obtenue avec la méthode de multiples SE-SPI coïncide avec la valeur obtenue par CPMG. On note également que les résultats de la séquence MESE-SPI sont surestimés par rapport à ceux obtenus avec de multiples séquences SE-SPI et par CPMG. Ces observations sont valables sur toute la

gamme d'humidité relative appliquée ( $21\% < HR < 82\%$ ). Bien que la séquence MESE-SPI semble être la mieux adaptée à la mesure de la distribution des temps de relaxations à travers la membrane, les résultats de mesures semblent être surestimés.

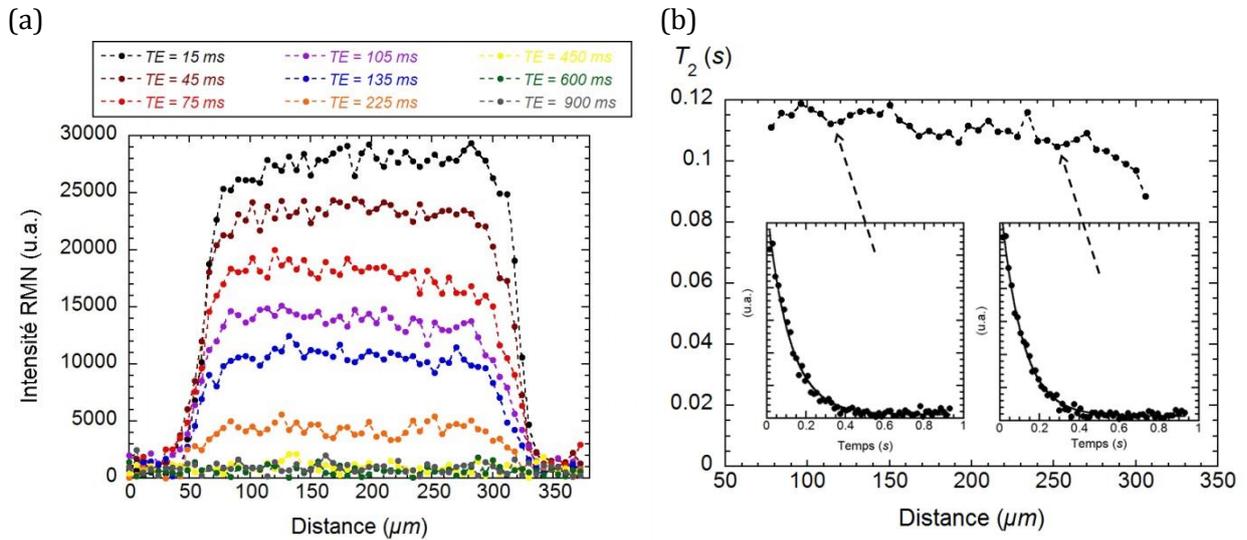


Figure 3-35 : Nafion N1110 à l'équilibre  $HR = 63\%$ . (a) Profils SE-SPI pour différents temps d'écho obtenus à partir de la séquence MESE-SPI. (b) Distribution des temps de relaxations transversaux  $T_2$  déterminée par (a). Les encadrés représentent l'ajustement de la décroissance exponentielle du signal pour deux points du profil. ( $NS = 2$  ;  $t_{enc} = 5 \text{ ms}$  ;  $TR = 800 \text{ ms}$  ;  $R_s = 6 \mu\text{m}$  ;  $R_t = 229 \text{ s}$ )

Ce problème peut être corrigé en cyclant la phase des impulsions dans le train d'écho de la séquence. Le cyclage de phase consiste à appliquer alternativement les impulsions ( $\pi$ ) selon l'axe  $x$ , puis selon l'axe  $y$  du spectromètre. Or, l'instrumentation utilisée ne permet pas d'effectuer un cyclage de phase en cours d'acquisition. Il n'est pas possible d'exploiter cette séquence à l'heure actuelle. Il est donc nécessaire de développer une méthodologie permettant la mesure d'un profil d'hydratation autrement qu'à travers la mesure des temps de relaxation.

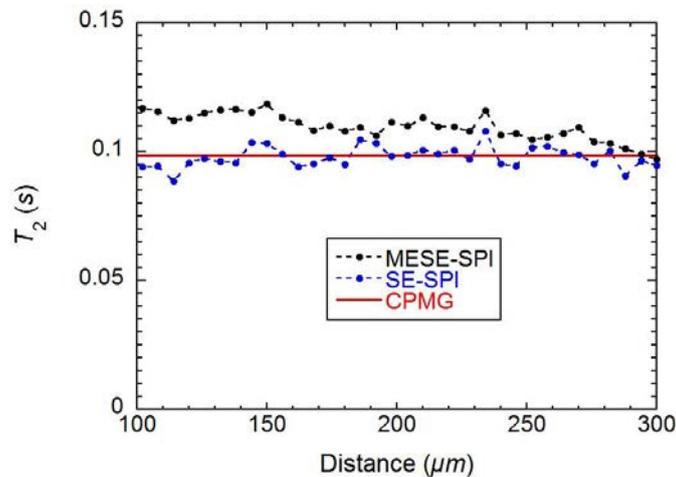


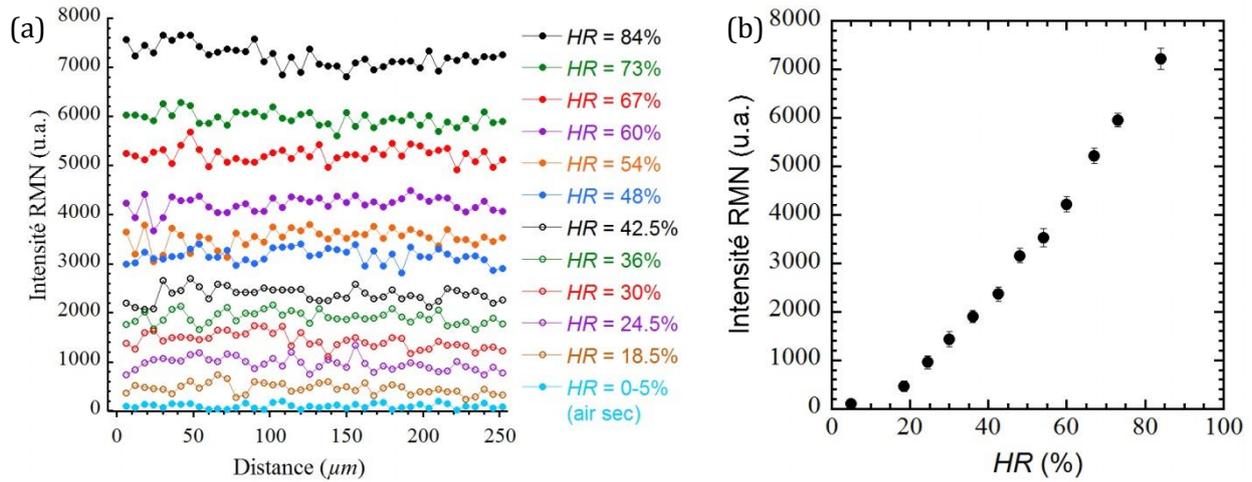
Figure 3-36 : Temps de relaxation  $T_2$  déterminés avec les séquences CPMG, multiple SE-SPI et MESE-SPI à partir d'une membrane Nafion N1110 à l'équilibre à  $HR = 63\%$ .

**Remarque :** A la suite de plusieurs séries de mesures, nous avons remarqué que plusieurs cycles de séchage/hydratation d'une membrane pouvaient diminuer de manière uniforme la valeur moyenne des temps de relaxation  $T_2$  mesurés. Nous supposons que ce phénomène provient d'une migration de particules paramagnétiques résiduelles dans la membrane. Ces impuretés paramagnétiques, telles que le cuivre ou le fer, proviennent du procédé de mise en forme des membranes et ne sont pas éliminés lors du lavage des membranes. Les impuretés situées initialement dans la matrice du polymère ne sont pas accessibles aux molécules d'eau. Suite aux cycles d'hydratation/séchage de la membrane, ces particules migrent dans la matrice du polymère et se retrouvent de la phase hydrophile de la membrane. Les particules paramagnétiques au contact de l'eau provoquent alors une diminution importante du temps de relaxation  $T_2$  du signal. L'intensité du signal RMN étant dépendante de  $T_2$ , si le temps de relaxation transversal varie, alors l'étalonnage devient obsolète. Il devient alors nécessaire de vérifier la stabilité de la valeur de  $T_2$  dans des conditions données (humidité relative et paramètres de la séquence d'imagerie) au fil des mesures.

### **5.5.6 Mesure de la teneur en eau via le signal RMN**

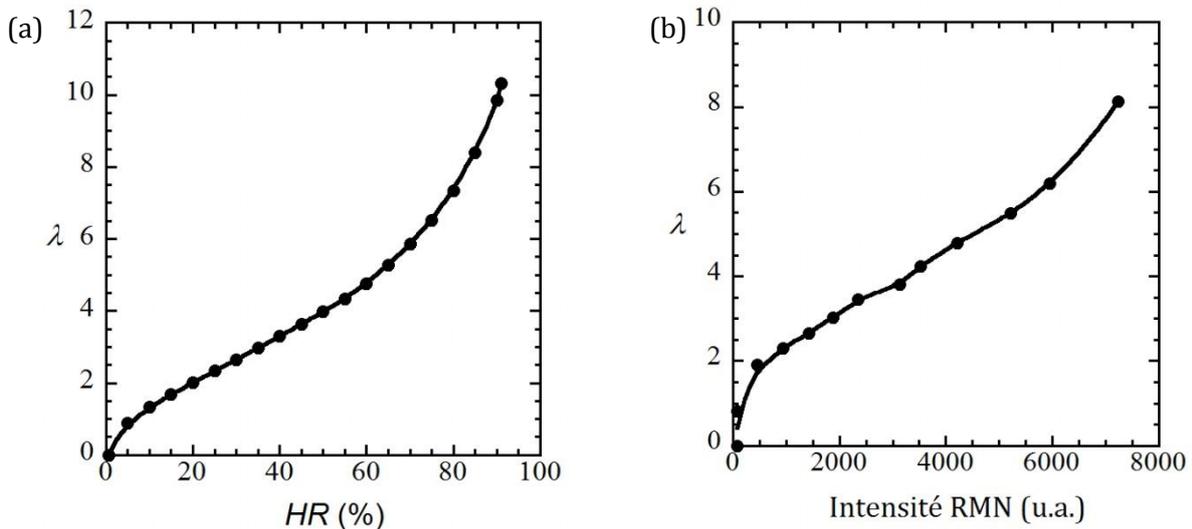
Dans ce travail de thèse, nous avons choisi d'utiliser l'intensité du signal RMN pour déterminer indirectement la teneur en eau de la membrane. Nous avons effectué des mesures de profils SE-SPI d'une membrane Nafion N1110 à l'équilibre pour différentes valeurs de  $HR$  et un temps d'écho fixe  $TE = 15\text{ ms}$ . La Figure 3-37a montre l'ensemble des profils SE-SPI mesurés pour réaliser cette calibration. Les extrémités des profils sont tronquées afin de faciliter leurs lisibilités. Seuls les plateaux des profils sont conservés ; 42 points sur 64 mesurés. La résolution spatiale étant de  $6\ \mu\text{m}$ , les profils présents sur la Figure 3-37 représentent une épaisseur de  $252\ \mu\text{m}$ , ce qui correspond à l'épaisseur d'une membrane Nafion N1110. On observe que l'intensité du signal RMN est uniforme dans l'épaisseur de la membrane à l'équilibre. Nous pouvons alors représenter la valeur moyenne de l'intensité du signal RMN d'une membrane à l'équilibre en fonction de  $HR$  (Figure 3-37b).

Comme nous l'avons vu dans la section 2.2.2 du chapitre 1, un isotherme de sorption permet de caractériser la prise en eau  $\lambda$  d'une membrane en fonction de l'humidité relative imposée  $HR$ . Nous avons réalisé une mesure de sorption d'une membrane Nafion N1110 à  $24^\circ\text{C}$  avec une balance de sorption Hiden Isochema IGAsorp au LEMTA. Le résultat est visible sur la Figure 3-38a. L'interpolation des points expérimentaux de l'isotherme de sorption permet d'obtenir un étalonnage de la teneur en eau  $\lambda$ , déterminé à de la variation de masse de la membrane pesée par la balance, en fonction de l'intensité du signal RMN. L'étalonnage est visible sur la Figure 3-38b.



**Figure 3-37 : (a) Profils SE-SPI d'une membrane Nafion N1110 à l'équilibre pour différentes valeurs de HR. ( $NS = 2$  ;  $TE = 15 ms$  ;  $t_{enc} = 5 ms$  ;  $TR = 400 ms$  ;  $R_s = 6 \mu m$  ;  $R_t = 68 s$ ). (b) Valeur moyenne de l'intensité du signal RMN en fonction de HR.**

Cet étalonnage nous permet de déterminer facilement et directement la distribution de la teneur en eau dans une membrane à partir d'un profil SE-SPI. Puisque l'intensité du signal RMN est dépendant du temps d'écho (équation 2-28), l'étalonnage précédent (Figure 3-38b) n'est valable que pour les profils SE-SPI mesurés avec  $TE = 15 ms$ . Si le temps d'écho est changé, un autre étalonnage devient nécessaire. De plus, on observe que  $\lambda$  évolue rapidement avec l'intensité du signal RMN pour  $\lambda < 2$ . Il est difficile alors de déterminer la valeur de la teneur en eau avec précision dans ces conditions.



**Figure 3-38 : (a) Isotherme de sorption d'une membrane Nafion N1110 réalisé avec une balance de sorption Hiden Isochema IGAsorp, à 24°C. (b) Etalonnage de la teneur en eau  $\lambda$  en fonction de l'intensité du signal RMN.**

## 6 Conclusion

L'instrumentation RMN standard n'est pas adaptée aux membranes fines car les sondes ne sont pas adaptées à leur faible volume. Pour contourner cette difficulté et augmenter le rapport signal/bruit, les membranes sont soit découpées et empilées, soit enroulées dans les tubes RMN. Une autre solution, que nous avons employée, consiste à utiliser une sonde de surface pouvant être placée au plus près de la membrane pour optimiser l'émission et la réception du champ radiofréquence afin d'améliorer le rapport signal/bruit. De plus, la géométrie de ces bobines permet de les intégrer à des dispositifs plus complexes : pour caractériser le coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans une membrane sous traction, nous avons par exemple développé un dispositif permettant sa déformation uniaxe ; associé à une sonde de surface, ce dispositif permet de mesurer le coefficient d'auto-diffusion  $D_s$  par PFGNMR dans les différentes directions de l'espace, ce qu'il est impossible de faire avec une instrumentation RMN standard.

Nous avons également utilisé un protocole plus classique pour caractériser les membranes par des méthodes standards : celui-ci consiste à empiler des membranes préalablement étirées à 150°C puis découpées. La rotation d'un échantillon dans le tube RMN permet d'étudier la diffusion de l'eau dans différentes directions et de caractériser la structure du polymère.

Une seconde sonde de surface (bobine de cuivre imprimée sur un support en PTFE) intégrée à une cellule dont l'humidité relative est contrôlée de part et d'autre d'une membrane Nafion N1110 a également été conçue et fabriquée. Associée à la séquence d'imagerie SE-SPI, elle permet l'imagerie de la distribution de l'eau dans l'épaisseur d'une membrane unique. Quand la membrane est correctement alignée (orientation virtuelle du plan de la membrane orthogonalement au gradient d'imagerie) et que les paramètres d'acquisition sont optimisés, il est possible de mesurer les profils de teneur en eau à travers la membrane avec des résolutions spatiale et temporelle de l'ordre de  $6 \mu\text{m}$  et  $1 \text{ min}$ .

La sensibilité du champ  $B_1$  émis par la sonde décroît avec la distance à son centre et la perte de l'intensité du signal RMN sur l'épaisseur de la membrane n'est pas négligeable ( $\sim 9\%$ ). Pour effectuer des mesures qualitatives, il est nécessaire de corriger cet écart et d'étalonner le signal RMN ; cependant, puisque l'intensité du signal dépend des paramètres de la séquence d'imagerie, cet étalonnage doit être effectué chaque fois qu'ils sont modifiés.





## **CHAPITRE 3 : Diffusion de l'eau dans les membranes sous contrainte : effet de la traction**

---

L'étude de l'impact d'une contrainte mécanique sur la structure et les propriétés de transport de la membrane Nafion constitue une étape importante vers une meilleure compréhension du comportement de la membrane dans les systèmes PEMFC en fonctionnement. Dans ces derniers, en effet, des contraintes locales très élevées peuvent apparaître dans le polymère lors des cycles d'hydratation/séchage (Chapitre 1 § 4) et entraîner des dégradations physiques de la matrice polymère.

Ce chapitre est dédié à l'étude du lien entre la structure du Nafion et ses propriétés de diffusion. Pour cela, une contrainte mécanique de traction est appliquée à la membrane dans le but de déformer sa structure et de modifier ses propriétés de transport.

Deux protocoles expérimentaux différents, présentés dans le chapitre précédent, ont été utilisés :

- membranes empilées : nous avons dans un premier temps mesuré le paramètre d'ordre local par  $^2\text{H}$ -RMN et le coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans des empilements de membranes qui ont été au préalable étirées à haute température puis découpées et placées dans un tube RMN. Les mesures ont été réalisées de façon « conventionnelle » avec une instrumentation standard, ce qui a nécessité d'augmenter le signal en empilant de multiples échantillons (Chapitre 2, § 4.1).
- membrane unique : dans un second temps, nous avons utilisé une bobine RMN de surface et une mini-machine de traction pour mesurer le coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans une membrane unique sous contrainte (Chapitre 2, § 4.2).

Les différences et les similitudes des résultats obtenus dans ces deux approches sont discutées dans ce chapitre. Dans la dernière section, nous proposons un modèle de déformation simple et réaliste de la membrane Nafion et nous l'utilisons pour tenter de comprendre le comportement des propriétés de diffusion de l'eau dans la structure étirée d'une membrane sous traction.

---

## **1 Caractérisation de la structure par $^2\text{H}$ -RMN dans un empilement de membranes**

Cette section est consacrée à la mesure du couplage quadripolaire par  $^2\text{H}$ -RMN dans un empilement de membranes Nafion hydratées avec de l'eau lourde. Ces mesures donnent accès au paramètre d'ordre  $S$  caractérisant l'ordre local ressenti par les molécules d'eau lourde diffusant dans la structure du polymère et au paramètre de biaxialité  $\eta$  renseignant sur la symétrie de cet ordre. La détermination de ces paramètres procure des informations structurales importantes sur le Nafion non étiré ( $DR = 1$ ) et sur la membrane soumise à une contrainte de traction ( $DR > 1$ ).

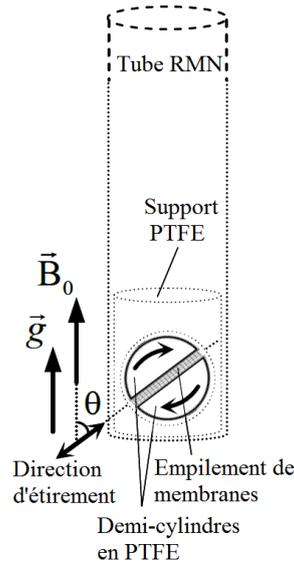
### **1.1 Conditions expérimentales**

#### ***1.1.1 Préparation des échantillons***

Les membranes Nafion (N115 et NRE212) sont traitées en suivant le protocole de la section 3 du chapitre 2. Les membranes sont étirées uniaxialement puis, après avoir relâché la contrainte, sont découpées et empilées en suivant le protocole de la section 4.1.1 du chapitre 2. L'état d'hydratation en  $\text{D}_2\text{O}$  est mesuré par signal RMN (Chapitre 2, § 4.1.2).

#### ***1.1.2 Montage expérimental***

Les mesures ont été réalisées avec le spectromètre Bruker Avance III 600 MHz équipé d'une sonde accordée à la fréquence de résonance RMN du noyau  $^2\text{H}$ . Un schéma du dispositif expérimental est visible sur la Figure 4-1.



**Figure 4-1 : Schéma expérimental d'une mesure du couplage quadripolaire dans un empilement de membranes Nafion N115 étirées et hydratées avec de l'eau lourde.**

L'échantillon peut être orienté dans le tube RMN afin d'effectuer la mesure en fonction de l'angle  $\theta$  entre le champ magnétique statique et (1) la direction de laminage, (2) la direction d'étirement (pour le cas des membranes N115) et (3) une direction appartenant au plan de la membrane (pour le cas des membranes NRE212).

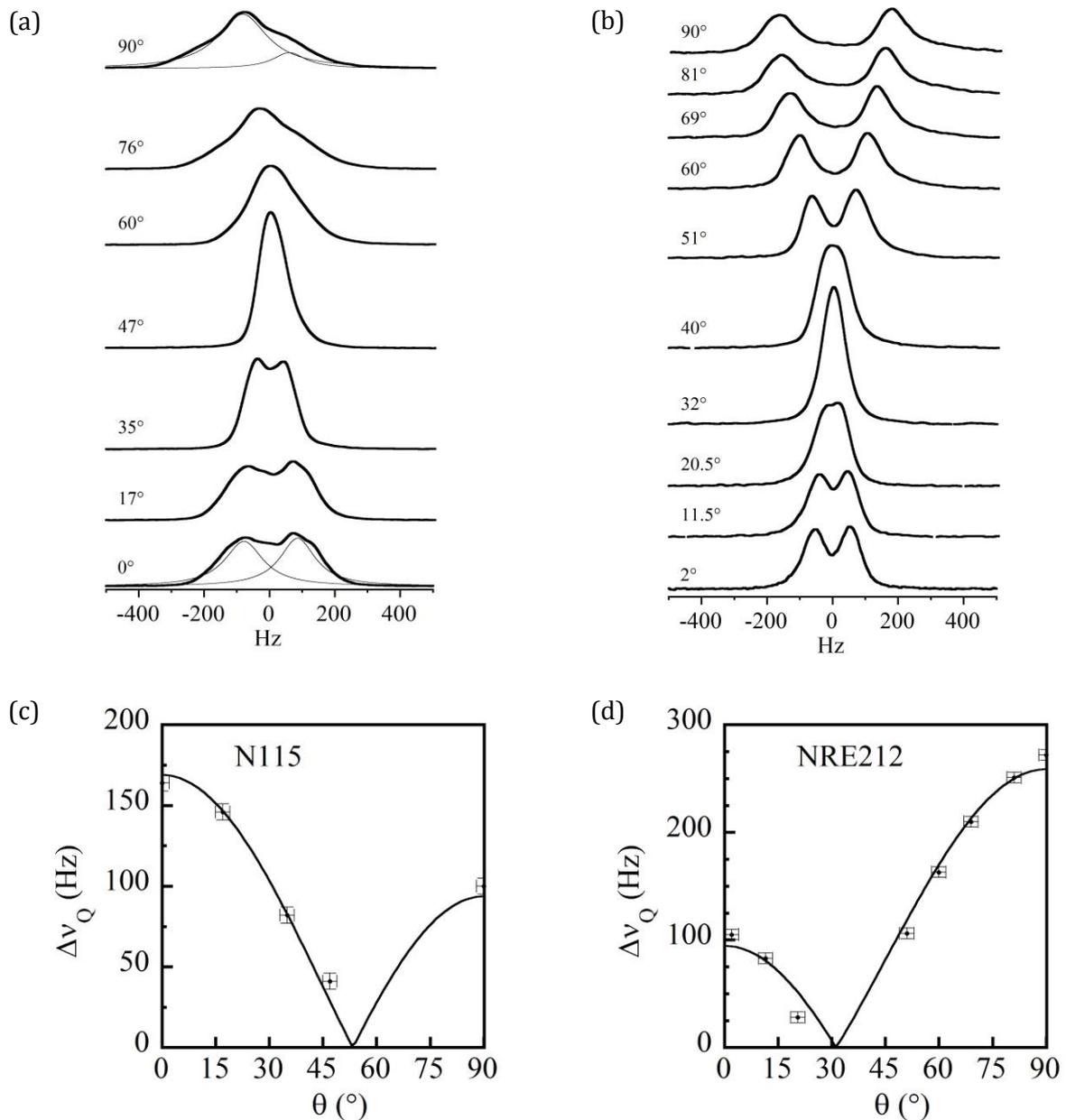
## 1.2 Membranes non étirées

Pour la caractérisation des membranes non étirées, nous avons utilisé un empilement de 6 membranes Nafion N115 ( $\lambda = 3.8$ ) et un empilement de 16 membranes Nafion NRE212 ( $\lambda = 4.9$ ).

L'évolution des spectres  $^2\text{H}$ -RMN en fonction de l'angle  $\theta$  est visible sur les Figure 4-2a pour le Nafion N115 et sur la Figure 4-2b pour le Nafion NRE212. Le couplage quadripolaire  $\Delta\nu$  est déterminé d'après l'espacement entre des raies de résonance RMN des spectres  $^2\text{H}$ -RMN. Cet espacement est calculé en ajustant les spectres avec une somme de deux fonctions Lorentziennes, visibles sur la Figure 4-2a pour  $\theta = 0^\circ$  et  $\theta = 90^\circ$ . L'évolution angulaire du couplage quadripolaire est représentée sur la Figure 4-2c pour le Nafion N115 et sur la Figure 4-2d pour le Nafion NRE212. Les points expérimentaux sont ajustés avec l'équation suivante :

$$\Delta\nu_Q(\theta) = \frac{1}{2} \Delta\nu_{Q0} (3\cos^2\theta - 1 - \eta\sin^2\theta) \quad (3-1)$$

avec  $\Delta\nu_{Q0} = eQV_{zz}S/2h$  où  $eQV_{zz}/2h \approx 263 \text{ kHz}$  dans la molécule de  $D_2O$ . Dans le cas du Nafion NRE212, l'ajustement est effectué avec  $\theta = 90^\circ - \theta$ .



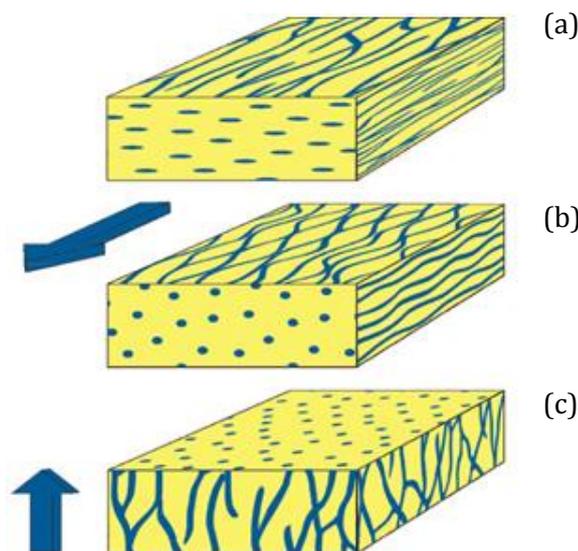
**Figure 4-2 : Spectre  $^2H$ -RMN en fonction de l'angle  $\theta$  pour un empilement de membranes non étirées de type (a) N115 et (b) NRE212 ( $NS = 64$ ,  $T = 25^\circ C$ ). Evolution angulaire du couplage quadripolaire pour un empilement de membranes non étirées de type (c) N115 et (d) NRE212. Les points expérimentaux sont ajustés avec l'équation 3-1.**

Pour le Nafion N115, le paramètre d'ordre obtenu à partir de cet ajustement est  $S = 6.3 \times 10^{-4}$  et le paramètre de biaxialité est  $\eta = 0.3$ . Cet échantillon présente donc une structure très légèrement ordonnée avec une orientation préférentielle dirigée selon la direction de laminage de la membrane (car  $S$  est maximum pour  $\theta = 0^\circ$ ). La symétrie de la structure est cependant

assez éloignée de la symétrie uniaxe, puisque le paramètre de biaxialité est relativement important.

Dans le Nafion NRE212, le paramètre d'ordre obtenu est  $S = 9.8 \times 10^{-4}$  et le paramètre de biaxialité est  $\eta = 0.27$ . Cet échantillon présente donc un paramètre d'ordre plus important que celui mesuré dans la membrane Nafion N115. L'ajustement du couplage quadripolaire avec l'équation (3-1) avec  $\theta = 90^\circ - \theta$  traduit une orientation préférentielle dirigée non pas dans le plan, mais dans la direction orthogonale à la membrane. Le paramètre de biaxialité est très similaire à celui déterminé avec le Nafion N115.

Ces résultats indiquent qu'il existe une faible anisotropie de structure biaxe dans les membranes Nafion induite par le procédé de mise en forme. En effet, pour le Nafion N115, l'orientation préférentielle de la structure dans le plan de la membrane coïncide avec la direction de laminage. De même pour le Nafion NRE212, la direction préférentielle de la structure, orthogonale au plan de la membrane, correspond au procédé de coulée/évaporation (Figure 4-3).



**Figure 4-3 : Représentation des canaux hydrophiles dans le Nafion pour les membranes N115, (a) structure biaxe et (b) structure uniaxe, et (c) NRE212. La flèche bleue indique la direction de mise en forme (Figure issue de la référence [33]).**

Ces observations confirment les conclusions de Li *et al.* [31, 33] sur l'influence du procédé de mise en forme sur l'organisation de la structure du polymère. Ces résultats confirment également les mesures de van der Heijden *et al.* [32] qui ont détecté une faible biréfringence dans les membranes Nafion N112 et N117 et qui ont conclu que cette propriété reflétait le caractère anisotrope de la structure du polymère (Chapitre 1, § 2.1.2).

Remarque :

Au cours des mesures, nous avons remarqué que le couplage quadripolaire diminue fortement lorsque l'état d'hydratation des membranes augmente. Au-delà de  $\lambda \sim 6$ , il devient même impossible de mesurer un quelconque écartement entre raies car les spectres  $^2\text{H}$ -RMN présentent alors un large pic unique pour l'ensemble des angles  $\theta$ . L'ajustement des spectres avec la somme de deux fonctions Lorentziennes est trop incertain pour être utilisé. Ceci signifie que l'ordre local ressenti par les molécules sondes est trop faible dans la zone des hautes hydratations pour être décelé, en tout cas, avec la résolution à laquelle nous avons accès.

### 1.3 Effet du rapport d'étirement sur l'anisotropie de la structure

L'étude de l'effet du rapport d'étirement sur l'anisotropie de la structure des membranes Nafion a tout d'abord été réalisée sur des empilements de 8 membranes Nafion N115 à des rapports d'étirement  $DR = [1.5; 2; 2.5]$  et pour une teneur en eau fixe d'environ  $\lambda = [2.5; 2.5; 3.1]$ .

L'évolution des spectres  $^2\text{H}$ -RMN mesurés à  $\theta = 0^\circ$  dans ces conditions sont visibles sur la Figure 4-4a. L'évolution angulaire du couplage quadripolaire est représentée sur la Figure 4-4b. On observe que le couplage quadripolaire à  $\theta = 0^\circ$  augmente avec le rapport d'étirement et que l'évolution angulaire de  $\Delta\nu$  peut toujours être modélisée de façon satisfaisante par l'équation (3-1).

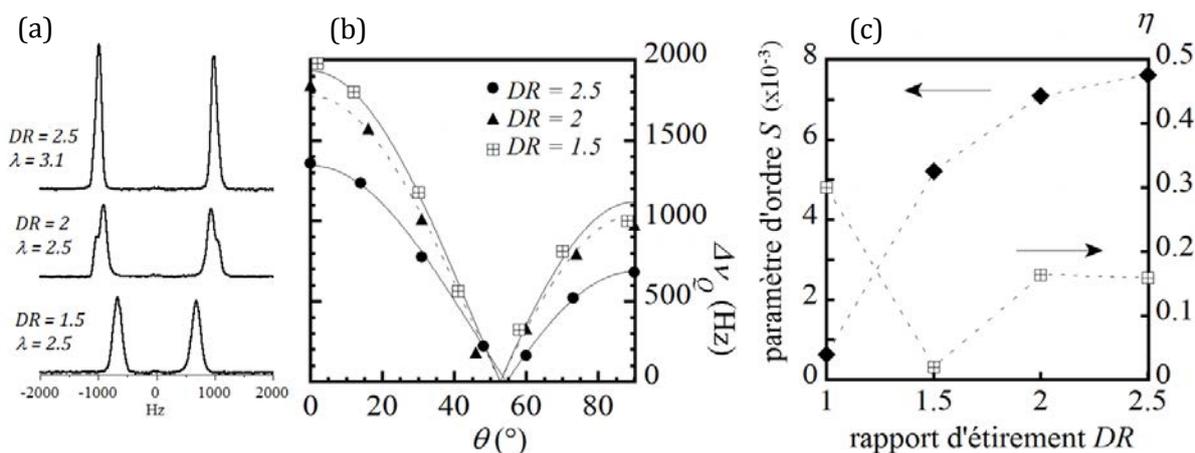


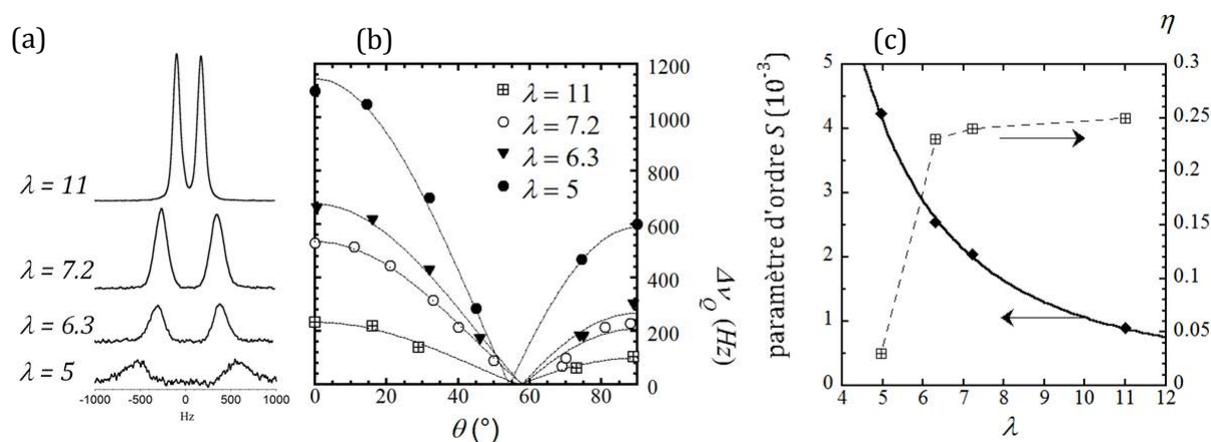
Figure 4-4 : (a) Spectres  $^2\text{H}$ -RMN mesurés à  $\theta = 0^\circ$  dans l'empilement de membranes Nafion N115 pour différents rapports d'étirement. (b) Evolution angulaire du couplage quadripolaire. (c) Evolution du paramètre d'ordre  $S$  et du paramètre de biaxialité  $\eta$  en fonction du rapport d'étirement  $DR$ . Les paramètres sont extraits de l'ajustement du couplage quadripolaire avec l'équation 3-1.

Les paramètres  $S$  et de biaxialité  $\eta$  extraits de l'ajustement des couplages quadripolaire sont représentés en fonction du rapport d'étirement sur la Figure 4-4c. Nous observons que le paramètre d'ordre est multiplié par un facteur  $\sim 7$  entre les échantillons non étirés et les échantillons étirés à  $DR = 2.5$ . La forte augmentation de  $S$  avec le rapport d'étirement est en accord avec un alignement progressif de la structure du polymère le long de la direction d'étirement. Le paramètre de biaxialité diminue dans un premier temps puis se stabilise à  $\sim 0.16$ , ce qui correspond à une diminution d'un facteur 2 par rapport à  $DR = 1$ . Ce résultat indique qu'une déformation uniaxe tend à diminuer la biaxialité de la structure initiale du polymère. On note cependant que l'erreur sur la détermination de  $\eta$  peut être importante, celle-ci étant très dépendante du nombre et de la qualité des points expérimentaux.

### 1.4 Effet de l'état d'hydratation sur l'anisotrope de la structure

L'étude de l'influence de l'état d'hydratation sur l'anisotropie de la structure des membranes Nafion a été réalisée sur un empilement de 8 membranes Nafion N115 étirées à un rapport d'étirement  $DR = 1.5$  et pour différents teneurs en eau  $\lambda = [5; 6.3; 7.2; 11]$ .

L'évolution des spectres  $^2\text{H}$ -RMN mesurés à  $\theta = 0^\circ$  dans ces conditions sont visibles sur la Figure 4-5a. L'évolution angulaire du couplage quadripolaire est représentée sur la Figure 4-5b.



**Figure 4-5 : (a) Spectres  $^2\text{H}$ -RMN mesurés à  $\theta = 0^\circ$  dans l'empilement de membranes Nafion N115 étirées à  $DR = 1.5$  pour différents teneurs en eau. (b) Evolution angulaire du couplage quadripolaire. (c) Evolution du paramètre d'ordre  $S$  et du paramètre de biaxialité  $\eta$  en fonction de la teneur en eau pour  $DR = 1.5$ . Les paramètres sont extraits de l'ajustement du couplage quadripolaire avec l'équation (3-1).**

Nous observons sur la Figure 4-5c que le paramètre d'ordre diminue fortement quand la quantité d'eau augmente : il est divisé par un facteur  $\sim 4$  lorsque la teneur en eau de l'échantillon passe de  $\lambda = 5$  à  $\lambda = 11$ . Ce résultat corrobore celui de la section 1.2 (de ce chapitre) qui

montrait que le doublet quadripolaire disparaissait lorsque l'hydratation augmentait dans un empilement de membranes non étirées. Ici, dans la membrane déformée ( $DR = 1.5$ ), le doublet quadripolaire reste visible sur toute la gamme d'hydratation, mais l'espacement entre raies, et donc le paramètre d'ordre, diminue de façon très nette. L'interprétation de cette observation doit se faire en considérant le fait que le paramètre d'ordre  $S$  tiré des mesures reflète l'ordre « ressenti » par les molécules sondes (molécules de  $D_2O$ ) et non par directement l'ordre de la structure du polymère dans laquelle elles effectuent leur mouvement de diffusion. Nous avons vu en effet dans la section 4.1.4 du chapitre 2 que  $S$  s'écrivait en fonction du paramètre d'ordre de la structure  $S_{Nafion}$ :

$$S = \rho S_{Nafion}$$

où  $\rho$  est un facteur d'échelle qui traduit les interactions entre les molécules de  $D_2O$  et la matrice hôte. Les mesures RMN ne donnent malheureusement pas accès à  $S_{Nafion}$  puisque le paramètre  $\rho$ , ainsi que ses éventuelles variations en fonction de  $\lambda$  et  $DR$ , est *a priori* inconnu. La diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS), par contre, peut fournir cette information. Park *et al.* [38] ont effectué ces mesures et ont montré que  $S_{Nafion}$  (appelé facteur d'orientation de Herman) augmentait bien avec  $DR$  mais restait insensible aux variations de teneur en eau de la membrane (les auteurs ont déterminé ce facteur dans les états « sec » et « complètement hydraté » pour plusieurs valeurs de  $DR$ ). L'ordre induit par la contrainte de traction n'est donc pas influencé par le fait que la membrane contient plus ou moins d'eau, ce qui démontre qu'il n'y a pas de réarrangement ou de relaxation de l'ordre dû à la sorption d'eau dans la matrice. Nous pouvons donc en déduire que le facteur d'échelle  $\rho$  est une fonction de l'hydratation et que sa variation en fonction de  $\lambda$  est la même que celle de  $S$  observée sur la Figure 4-5c. Un ajustement de la courbe  $S(\lambda)$  montre que  $S$  varie proportionnellement à  $\lambda^{-2}$ . Si on considère que l'eau diffuse à l'intérieur de « cylindres » hydrophiles et que la longueur des cylindres ne varie pas au cours de l'hydratation, alors  $\lambda$  doit varier comme le volume des cylindres, c'est-à-dire comme  $R^2$  ou  $R$  est le rayon. Cette analyse très sommaire montre alors que  $\rho$  varie comme  $R^{-4}$ , ce qui fournit une indication sur la variation des interactions entre l'eau et la matrice lors du gonflement du Nafion sous l'effet de la prise en eau. Le schéma de la Figure 4-6 résume de façon simple les observations faites lors de nos mesures. Plus de détails sur l'illustration de la structure des membranes étirées sont donnés plus loin dans ce chapitre.

Pour les mêmes raisons que précédemment, l'évolution du paramètre de biaxialité est délicate à commenter en raison de la très forte dépendance de ce paramètre au bruit et au nombre de points expérimentaux.

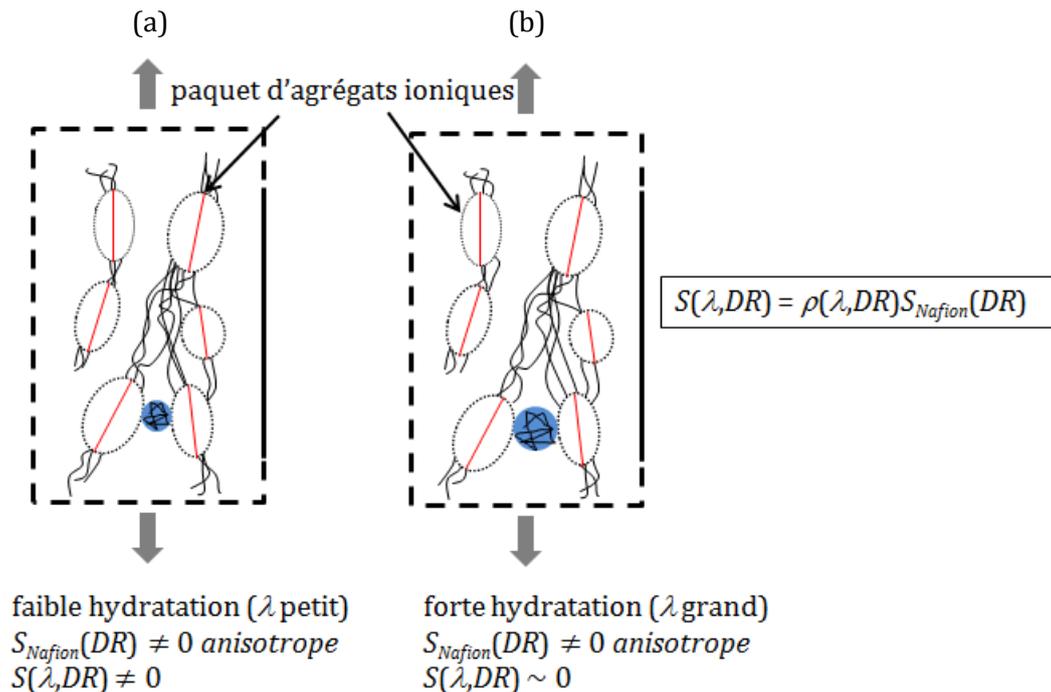


Figure 4-6 : Illustration de la structure d'une membrane Nafion étirée. (a) Pour une faible teneur en eau, l'effet de l'orientation est ressenti par les molécules d'eau. (b) Pour une forte teneur en eau, la structure de la membrane gonflée et l'effet de l'orientation n'est plus ressenti par les molécules d'eau bien que l'anisotropie de la structure du polymère ait persisté.

## 2 Caractérisation des propriétés de transport dans un empilement de membranes

Cette section comporte les résultats des mesures du coefficient d'auto-diffusion  $D_s$  de l'eau dans des empilements de membranes Nafion N115 étirées puis découpées. Dans cette étude les molécules d'eau sont employées comme sondes locales de la structure du polymère soumis à une déformation uniaxe.

### 2.1 Conditions expérimentales

#### 2.1.1 Préparation des échantillons

Les membranes Nafion N115 sont traitées en suivant le protocole de la section 3 du chapitre 2. Les membranes sont ensuite étirées de façon uniaxe et empilées en suivant le protocole de la section 4.1.1 du chapitre 2. La détermination de l'état d'hydratation des empilements de membranes est effectuée par pesée.

### 2.1.2 Montage expérimental

Les mesures de  $D_s$  ont été réalisées par PFGNMR à l'aide du spectromètre Bruker Minispec mq20. Ce spectromètre, situé dans les locaux du laboratoire, est idéal pour des mesures de routine du coefficient d'auto-diffusion de l'eau. De plus, il fournit un champ magnétique horizontal, orthogonal à l'axe du tube RMN, ce qui facilite l'orientation de l'échantillon sans avoir à le retirer du tube, évitant ainsi toute variation de la teneur en eau. L'échantillon est ainsi orienté en effectuant une rotation du tube RMN afin de mesurer  $D_s$  en fonction de l'angle  $\theta$  entre la direction de laminage/d'étirement et la direction d'application du gradient de champ magnétique. Un schéma du dispositif expérimental est visible sur la Figure 4-7. La méthode expérimentale de mesure est détaillée dans la section 4.1.3 du chapitre 2.

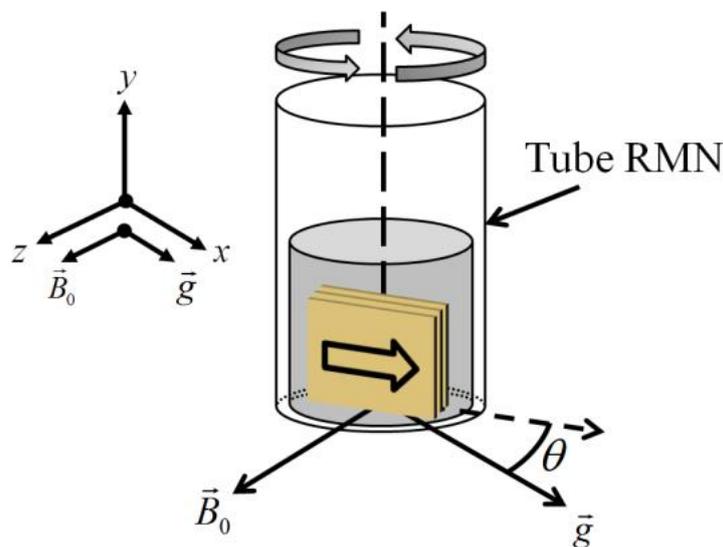


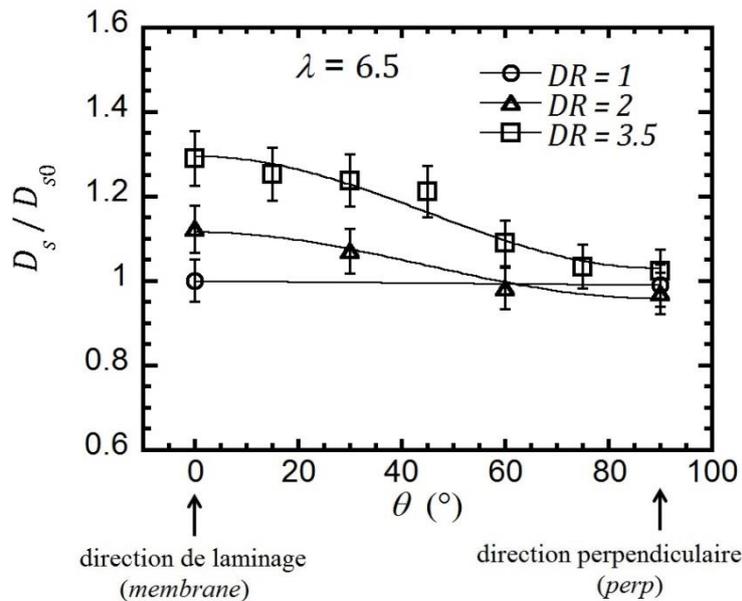
Figure 4-7 : Schéma expérimental d'une mesure du coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans un empilement de membranes Nafion N115 étirées puis découpées. La mesure de  $D_s$  s'effectue selon la direction du gradient de champ magnétique  $\vec{g}$ , orienté à un angle  $\theta$  par rapport à la direction d'étirement indiquée par la flèche.

## 2.2 Evolution angulaire de $D_s$ dans un empilement de membranes étirées

L'évolution du coefficient d'auto-diffusion de l'eau  $D_s$  en fonction de l'angle  $\theta$  est visible sur la Figure 4-8. Trois échantillons ont été étudiés : (1) un empilement de 8 membranes non étirées ( $DR = 1$ ), (2) un empilement de 10 membranes étirées à  $DR = 2$  et un empilement de 12 membranes étirées à  $DR = 3.5$ . L'épaisseur des membranes diminuant lors de l'étirement, il est en effet nécessaire d'empiler une plus grande quantité de membranes lorsque  $DR$  augmente pour garder un rapport signal/bruit convenable lors des mesures.  $\theta = 0^\circ$  correspond à la direction d'étirement notée « para ». Cette direction correspond également à la direction de

laminage pour l'empilement de membranes non étirées.  $\theta = 90^\circ$  (direction notée « *perp* ») correspond à la direction orthogonale au plan des membranes. La teneur en eau des empilements de membranes a été ajustée à  $\lambda = 6.5 \pm 0.5$ . Sur la figure, les valeurs des coefficients d'auto-diffusion sont normalisées par rapport à la valeur mesurée à  $\theta = 0^\circ$  dans l'empilement de membranes non étirées ( $DR = 1$ ) :  $D_{s_0} = 2.7 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

A  $DR = 1$ , compte tenu de l'incertitude de mesure, nous ne mesurons pas de différence entre  $D_s^{para}$  et  $D_s^{perp}$ . Une éventuelle différence, si elle existe, est donc comprise dans l'erreur de mesure. On peut alors supposer que l'ordre induit par le procédé de mise en forme, et détecté par la mesure du paramètre d'ordre  $S$  grâce aux mesures de  $^2\text{H-RMN}$  est trop faible pour induire une différence mesurable dans les coefficients d'auto-diffusion de l'eau. Il est possible également qu'un effet de moyenne nous empêche de mesurer une différence quelconque. Cet effet peut provenir d'un mauvais alignement des membranes les unes par rapport aux autres, et plus précisément des axes principaux de l'ordre structural de chaque membrane appartenant à un empilement.



**Figure 4-8 : Evolution angulaire du coefficient d'auto-diffusion de l'eau mesuré dans les empilements de membranes étirées ( $\lambda = 6.5 \pm 0.5$ ) pour différents rapports d'étirement. Les données expérimentales sont normalisées par la valeur mesurée dans la direction de laminage pour  $DR = 1$ ,  $D_{s_0} = 2.7 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .**

Pour  $DR = 2$ ,  $D_s$  augmente dans le sens de l'étirement ( $\theta = 0^\circ$ ) pour atteindre  $D_s^{para} / D_{s_0} = 1.12$  et diminue légèrement dans la direction orthogonale ( $\theta = 90^\circ$ ) pour atteindre  $D_s^{perp} / D_{s_0} = 0.97$ . L'anisotropie de diffusion mesurée est donc de  $D_s^{para} / D_s^{perp} = 1.15$ . L'orientation de la structure, sous l'effet d'une déformation uniaxe, favorise donc la diffusion de l'eau dans le sens

de l'étirement, et la limite dans la direction orthogonale au plan de l'empilement de membrane. Pour un rapport d'étirement de  $DR = 3.5$ , le coefficient d'auto-diffusion de l'eau continue de croître dans la direction d'étirement mais reste proche de  $D_s^{perp}/D_{s_0} \approx 1$  dans la direction perpendiculaire, contrairement au comportement attendu. Il est possible que les teneurs en eau des différents échantillons ne soient pas strictement identiques ; une faible variation de  $\lambda$  pourrait alors expliquer cette observation.

La ligne continue de la Figure 4-8 représente l'ajustement des points expérimentaux avec la fonction de l'équation (3-2). Cette expression correspond à l'évolution attendue du coefficient de diffusion lorsque les directions  $\theta = 0$  et  $\theta = 90^\circ$  correspondent à deux axes principaux du tenseur de diffusion dans un milieu anisotrope. Pour les rapports d'étirement  $DR = 2$  et  $DR = 3.5$ , l'équation (3-2) ajuste les points expérimentaux de façon convaincante, ce qui indique que les directions *para* et *perp* sont deux axes principaux du tenseur de diffusion dans les membranes étirées.

$$\frac{D_s}{D_{s_0}}(\theta) = \frac{D_s^{para}}{D_{s_0}} \cos^2 \theta + \frac{D_s^{perp}}{D_{s_0}} \sin^2 \theta \quad (3-2)$$

Pour une quantité d'eau donnée, la déformation de la structure de la membrane sous l'effet d'une contrainte uniaxe induit donc un changement notable dans les propriétés de diffusion de l'eau. L'évolution angulaire du coefficient de diffusion démontre que la symétrie du tenseur de diffusion est cylindrique, en accord avec la symétrie de la contrainte appliquée. Ces observations confirment donc celles de Park *et al.* [38]. Dans cette étude, les auteurs ont observé que  $D_s^{para}$  est supérieur à  $D_s^{perp}$  dans un empilement de membranes Nafion N117 étirées, alors qu'aucune différence n'est mesurée pour  $DR = 1$ . De plus, les auteurs observent que l'anisotropie de diffusion augmente avec le rapport d'étirement.

### 2.3 Effet de l'état d'hydratation sur l'anisotropie de diffusion

La Figure 4-9 représente l'évolution de l'anisotropie de diffusion  $D_s^{para}/D_s^{perp}$  en fonction de la teneur en eau ( $2 < \lambda < 12$ ) mesurée dans un empilement de membranes Nafion N115 pour des rapports d'étirement  $DR = [1; 2; 3.5]$ .

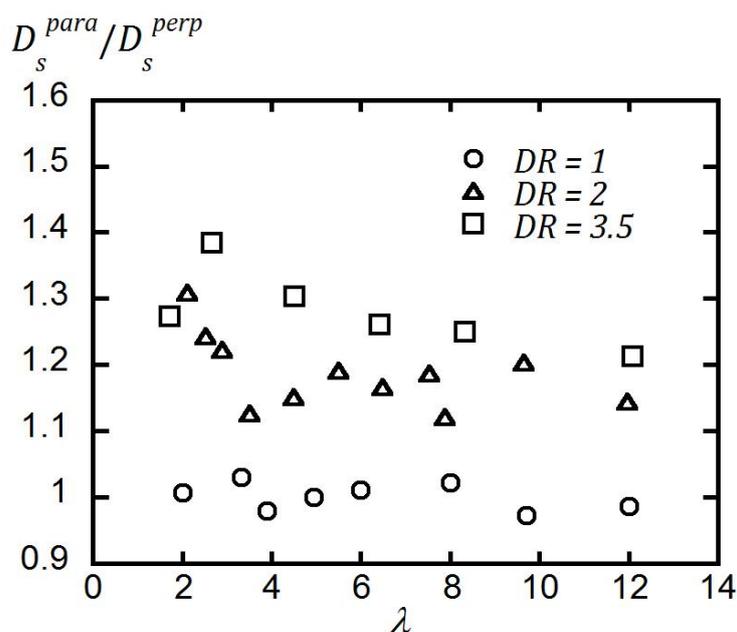


Figure 4-9 : Evolution de l'anisotropie de diffusion de l'eau dans un empilement de membranes Nafion N115 en fonction de la teneur en eau  $\lambda$  pour différents rapports d'étirement.

On remarque qu'aucune anisotropie de diffusion n'est détectée dans les membranes non étirées, (dans la limite de l'incertitude de nos mesures) indépendamment de la teneur en eau, ce qui est contraire aux mesures de Li *et al.* [31] qui ont mesuré une anisotropie de diffusion égale à 1.18 dans un empilement de Nafion N112 ( $\lambda = 4.9$ ). Ceci peut suggérer que l'ordre induit par le procédé de laminage est plus au moins marqué d'un lot de membranes à l'autre, ce qui est d'ailleurs vérifié lorsqu'on l'on regarde différents lots de membranes entre deux polariseurs croisés : la coloration blanche observée est en effet plus ou moins intense, ce qui traduit le fait que la biréfringence, et donc l'anisotropie de la structure du polymère, fluctue (mais reste faible dans tous les cas) d'un lot à l'autre. Nous verrons dans la suite de ce chapitre (section 3) que nous avons effectivement mesuré une anisotropie de diffusion à  $DR = 1$  lorsque la mesure a été faite sur une membrane unique, provenant d'une autre feuille de Nafion.

Dans les empilements de membranes étirées, la Figure 4-9 montre que l'anisotropie de diffusion détectée est d'autant plus marquée que le rapport d'étirement est grand, quelque soit la teneur en eau. De plus, on note que l'anisotropie de diffusion est plus faible pour de fortes teneurs en eau. Ce phénomène peut être compris qualitativement si l'on considère que le gonflement de la membrane est anisotrope, avec un gonflement dans la direction *perp* supérieur à celui dans la direction *para*. Malgré l'augmentation du coefficient de diffusion avec  $\lambda$ , ce phénomène peut être à l'origine du fait que le rapport du nombre de collisions entre les molécules d'eau et les agrégats de polymère selon les directions *perp* et *para* est en moyenne plus faible à haut  $\lambda$  qu'à faible  $\lambda$  et donc que l'anisotropie de diffusion baisse lorsque  $\lambda$  augmente.

Par contre, nous ne pouvons pas corrélérer directement les résultats de la Figure 4-5c, qui montre la baisse du paramètre d'ordre  $S$  lorsque la teneur en eau augmente avec la baisse de l'anisotropie de diffusion car, comme nous l'avons noté dans le chapitre 2 (§ 4.1.4) et dans la section 1.4 de ce chapitre, l'évolution du paramètre d'ordre de la structure  $S_{Nafion}$  est relié à  $S$  par un facteur d'échelle  $\rho$  qui nous est inaccessible par RMN.

## 2.4 Effet du rapport d'étirement sur l'anisotropie de diffusion

Les anisotropies de diffusion  $D_s^{para}/D_s^{perp}$  calculées à partir des points expérimentaux de la Figure 4-9, sont représentées sur la Figure 4-10 en fonction du rapport d'étirement. Ces valeurs sont comparées à celles mesurées sur un empilement de membranes Nafion N117 par Park *et al.* [38]. Les surfaces grisées délimitent les valeurs minimales et maximales de l'anisotropie de diffusion mesurée. On note que les anisotropies de diffusion que nous avons mesurées sont plus faibles que celles déterminées par Park *et al.* Notre protocole d'étirement est probablement responsable en grande partie de cet écart. Lors de l'étape de traction à haute température, en effet, les membranes sont retirées de l'étuve entre deux étirements consécutifs : notre dispositif d'étirement ne nous permet donc pas d'effectuer l'étirement dans l'étuve. Nous supposons alors qu'une multitude de trempes à température ambiante peuvent être à l'origine d'un phénomène de relaxation de l'alignement de la structure qui modifie et atténue l'ordre structural de la membrane. Cette supposition est appuyée par les valeurs d'anisotropie de diffusion mesurées : à  $DR = 3.5$  nous avons mesuré une anisotropie de diffusion  $D_s^{para}/D_s^{perp} = 1.26$ , ce qui est bien inférieur aux mesures de Park *et al.* (entre 2 et 2.5 pour des conditions expérimentales similaires) qui ont utilisé un dispositif de traction permettant un étirement continu à  $150^\circ\text{C}$ .

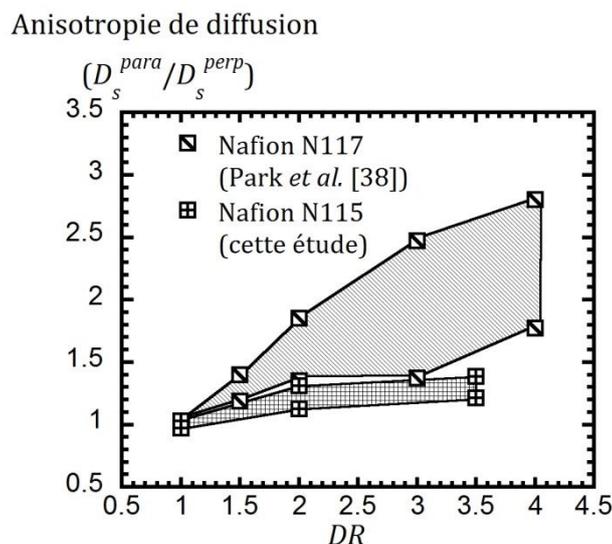


Figure 4-10 : Comparaison des anisotropies de diffusion mesurées dans cette étude et dans des empilements de membranes par Park *et al.* [38] en fonction du rapport d'étirement.

De plus, le comportement mécanique de la membrane en fonction de la température est relativement complexe. Il est connu dans la littérature que les propriétés de la membrane (notamment les propriétés de transport) dépendent fortement de son histoire thermique [19, 95-97]. Il est alors compréhensible que des protocoles de traction très différents puissent conduire à de tels écarts dans les mesures. Cette différence est discutée plus en détails dans la section 3.4 de ce chapitre.

### **3 Caractérisation des propriétés de transport dans une membrane sous traction**

Dans la section précédente, nous avons vu que les conditions d'étirement semblent jouer un rôle important sur l'évolution du coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans une membrane soumise à une contrainte de traction et que, en particulier, il est difficile de contrôler les effets de relaxation de la structure après le relâchement de la contrainte. Dans cette section, nous mesurons l'évolution de  $D_s$  par PFGNMR dans une seule membrane sous traction afin d'éliminer ces effets de relaxation et de d'affranchir des effets de moyenne. Nous avons réalisé cette étude à l'aide de l'instrumentation dédiée dont le développement est détaillé dans la section 2 du chapitre 2.

#### **3.1 Conditions expérimentales**

##### ***3.1.1 Préparation des échantillons***

Les membranes Nafion N1110 sont traitées en suivant le protocole de la section 3 du chapitre 2. Les membranes sont déformées uniaxialement en suivant le protocole de la section 4.2.1 du chapitre 2. L'ensemble des mesures a été réalisé à humidité ambiante et, dans ces conditions, la teneur en eau de la membrane a été déterminée à  $\lambda = 4 \pm 0.5$ . Comme il ne nous est pas possible de mesurer la teneur en eau de la membrane *in situ* lors de la déformation, nous la supposons constante pour l'ensemble des mesures présentées.

##### ***3.1.2 Montage expérimental***

Les mesures ont été réalisées avec le spectromètre Bruker Biospec 100 MHz. Un schéma du dispositif expérimental est visible sur la Figure 4-11. Le coefficient d'auto-diffusion de l'eau a été mesuré dans les directions *perp*, *para*, *trans* et dans la direction faisant un angle  $\theta$  avec la direction d'étirement, en fonction du rapport d'étirement. La méthode de mesure est détaillée dans la section 4.2.3 du chapitre 2.

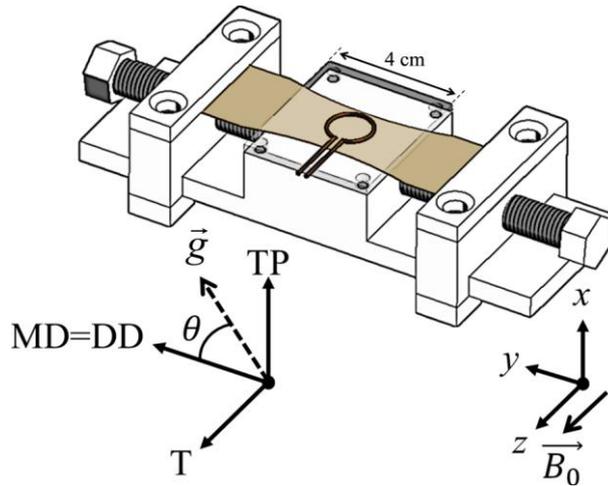


Figure 4-11 : Schéma du dispositif de mesure du coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans une membrane Nafion N1110 sous traction constitué d'une bobine RMN de surface et de l'appareil de traction en PMMA.

### 3.1.3 Alignement de la membrane : vérification du protocole d'étirement

La direction d'application du gradient de champ magnétique donne la direction de mesure du coefficient d'auto-diffusion de l'eau. Pour nous assurer que la membrane est bien alignée avec le système d'axe des gradients de champ magnétique, c'est-à-dire que le plan membrane est réellement orthogonal à la direction du gradient  $G_y$ , nous avons réalisé une série d'images en 1D de la distribution de l'eau dans l'épaisseur de la membrane en fonction du rapport d'étirement. Les profils d'eau ont été réalisés avec la séquence d'imagerie SE-SPI 1D détaillée dans la section 5.4 du chapitre 2. Quelques-unes de ces images sont visibles sur la Figure 4-12.

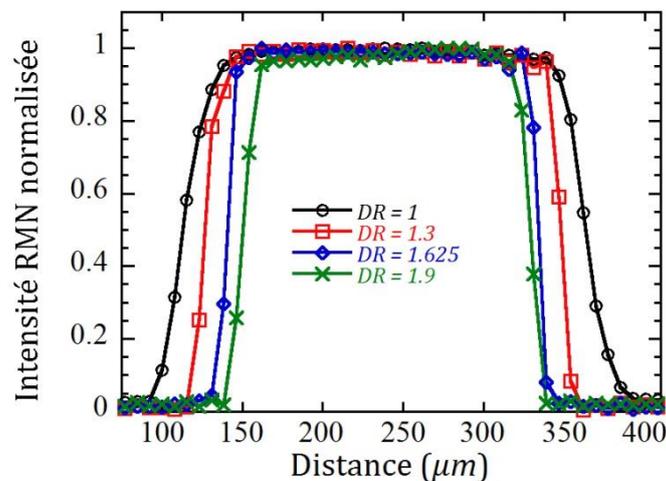


Figure 4-12 : Profils SE-SPI de la distribution de l'eau dans l'épaisseur d'une membrane Nafion N1110 pour différents rapports d'étirement.

On remarque que lorsque le rapport d'étirement augmente, de moins en moins de points sont présents sur le profil. Ceci indique une diminution de l'épaisseur de la membrane. En connaissant la résolution spatiale des profils SE-SPI et le nombre de points présents sur le plateau des profils, nous pouvons calculer l'épaisseur de la membrane en fonction du rapport d'étirement (Figure 4-13). Les points expérimentaux de la Figure 4-13 sont ajustés avec l'équation :

$$e(DR) = e_0/\sqrt{DR} \quad (3-3)$$

avec  $e_0$  l'épaisseur initiale de la membrane et  $DR$  le rapport d'étirement. L'ajustement des points expérimentaux avec l'équation (3-3) indique que la membrane subit une déformation affine proportionnelle à  $1/\sqrt{DR}$  (cas d'un matériau incompressible). La résolution spatiale de ces expériences est de  $R_s = 7.7 \mu\text{m}/point$  et le nombre de points présents sur le plateau des profils correspond bien à l'épaisseur nominale de la membrane à  $DR = 1$  (250 micromètres pour N1110). L'erreur sur la détermination de l'épaisseur est de  $\pm 1 point$ . De plus, peu de points sont présents sur les bords des profils, ce qui signifie que le plan de la membrane reste orthogonal au gradient d'imagerie, à savoir  $G_y$ , durant l'étirement. Ces observations indiquent alors que la membrane est correctement positionnée, perpendiculairement au gradient de champ magnétique.

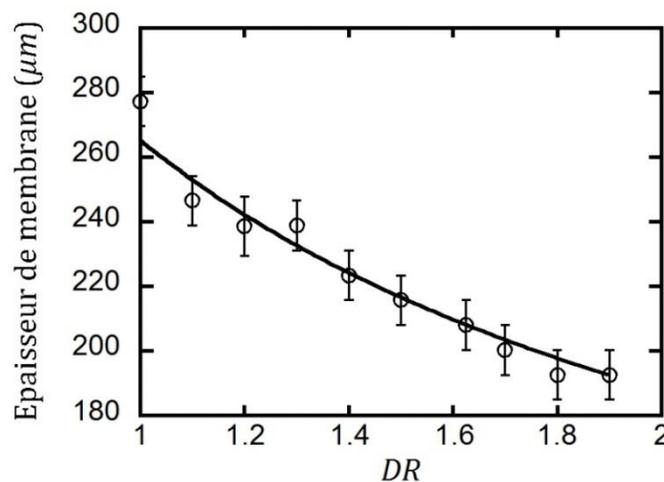
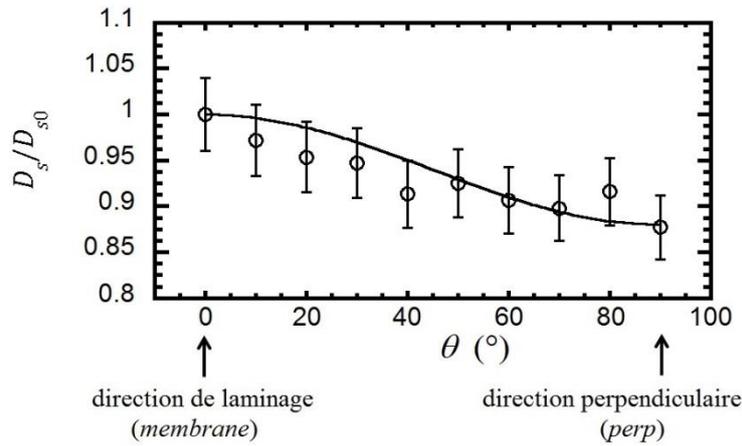


Figure 4-13 : Evolution de l'épaisseur de la membrane (issue de la Figure 4-12) en fonction du rapport d'étirement. Les points expérimentaux sont ajustés avec l'équation (3-3).

### 3.2 Membrane non étirée

L'évolution du coefficient d'auto-diffusion de l'eau  $D_s$  en fonction de l'angle  $\theta$  d'une membrane Nafion N1110 non étirée ( $DR = 1$ ) est visible sur la Figure 4-14.



**Figure 4-14 : Evolution angulaire du coefficient d'auto-diffusion de l'eau  $D_s$  dans une membrane Nafion N1110 à  $\lambda = 4 \pm 0.5$  normalisé par le coefficient mesuré à  $\theta = 0^\circ$ . Les points expérimentaux sont ajustés avec l'équation (3-2).**

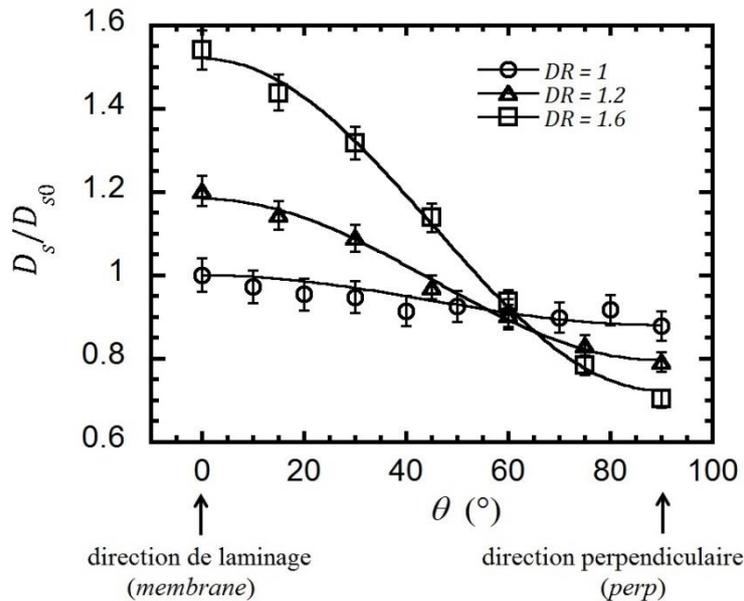
Le coefficient d'auto-diffusion de l'eau est maximal dans la direction de laminage ( $D_s^{membrane} = D_{s_0} = 1.099 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $\theta = 0^\circ$ ) et est minimal dans la direction *perp* ( $D_s^{perp} = 0.964 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $\theta = 90^\circ$ ). Il existe donc une anisotropie de diffusion de  $D_s^{membrane} / D_s^{perp} = 1.12$ . Cette valeur est proche de celle mesurée par Li *et al.* [31] dans un empilement de membranes Nafion N112 à  $\lambda \sim 4.9$  (1.18). Les valeurs des coefficients d'auto-diffusion de l'eau dans la membrane Nafion N1110 correspondent également avec celles de la littérature, mesurées dans des conditions similaires (teneur en eau et température) [19, 38, 98, 99]. La direction selon laquelle la diffusion de l'eau est privilégiée coïncide avec la direction principale de la faible anisotropie de structure déterminée dans la section 1 de ce chapitre. Cette observation confirme donc l'existence du lien entre la structure du polymère et ses propriétés de transport de l'eau.

La ligne continue de la Figure 4-14 représente l'ajustement des points expérimentaux avec l'équation (3-2), qui prédit l'évolution du coefficient d'auto-diffusion lorsque celui-ci est mesuré selon les directions principales du tenseur de diffusion. L'ajustement n'est pas parfait, en raison de l'incertitude de mesure qui engendre du bruit dans cette courbe et également à cause du fait que le Nafion possède un degré de biaxialité relativement important à  $DR = 1$  (mesures de biréfringences de van der Heijden *et al.* [32] et mesures  $^2\text{H}$ -RMN de la section 1.2 de ce chapitre), bien que la direction principale de l'alignement soit bien celle du laminage.

### 3.3 Membrane sous traction

#### 3.3.1 Evolution angulaire de $D_s$

L'évolution du coefficient d'auto-diffusion de l'eau  $D_s$  en fonction de l'angle  $\theta$  d'une membrane Nafion N1110 lors de l'étirement ( $DR > 1$ ) est visible sur la Figure 4-15.



**Figure 4-15 :** Evolution angulaire du coefficient d'auto-diffusion de l'eau  $D_s$  dans une membrane Nafion N1110 à  $\lambda = 4 \pm 0.5$ , normalisé par le coefficient mesuré à  $\theta = 0^\circ$  dans une membrane non étirée. Les points expérimentaux sont ajustés avec l'équation (3-2)

On remarque que  $D_s$  augmente fortement dans la direction de l'étirement (*para*) et diminue dans la direction orthogonale au plan de la membrane (*perp*) lorsque le rapport d'étirement augmente. L'anisotropie de diffusion ( $D_s^{para}/D_s^{perp}$ ) augmente jusqu'à 1.42 pour  $DR = 1.2$  et jusqu'à 2.22 pour  $DR = 1.6$ . Ces résultats indiquent, comme précédemment, que l'application d'une contrainte uniaxe provoque une augmentation de l'anisotropie de diffusion de l'eau, favorisée dans le sens de l'étirement. Ce comportement est cohérent avec l'augmentation de l'anisotropie de structure dans les membranes déformées puis découpées (Chapitre 3, § 1.3).

#### 3.3.2 Symétrie du tenseur de diffusion

L'ajustement des courbes de la Figure 4-15 pour  $DR = 1.2$  et  $DR = 1.6$  est de meilleure qualité que pour  $DR = 1$ . Selon l'équation (3-2), ces observations indiquent que les directions *para* et *perp* sont deux axes principaux du tenseur de diffusion de l'eau dans la membrane étirée. La symétrie de l'anisotropie de diffusion peut être résolue complètement en mesurant le coefficient d'auto-diffusion dans la troisième direction, *trans*, perpendiculaire aux deux autres. L'évolution

des coefficients d'auto-diffusion de l'eau dans les directions *para*, *perp* et *trans* en fonction du rapport d'étirement dans un second échantillon de membrane Nafion N1110 est représentée sur la Figure 4-16. On note qu'il existe une légère anisotropie de diffusion dans la membrane non étirée, bien que cette anisotropie soit moins importante que celle détectée à partir de la Figure 4-14. Cette observation met en évidence la fluctuation de la valeur de l'anisotropie de diffusion initiale ( $DR = 1$ ) d'un échantillon à l'autre. Lorsque le rapport d'étirement augmente,  $D_s^{trans}$  décroît et reste toujours égal à  $D_s^{perp}$ . Cette observation indique une symétrie cylindrique du tenseur de diffusion autour de la direction d'étirement. La symétrie uniaxe induite par l'étirement traduit l'orientation progressive des agrégats de polymère le long de la direction d'étirement et est en accord avec les études structurales portant sur les membranes Nafion étirées [32, 38, 41].

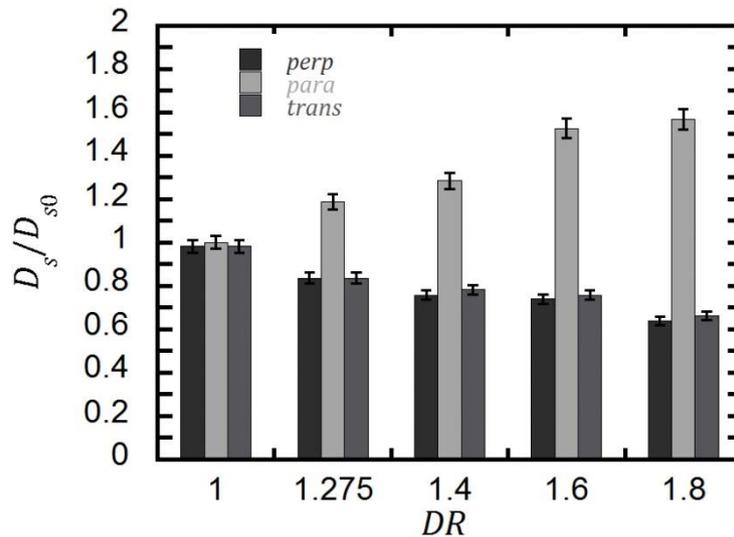


Figure 4-16 : Coefficients d'auto-diffusion de l'eau mesurés dans les trois directions principales du tenseur de diffusion (*para*, *perp* et *trans*) en fonction du rapport d'étirement dans une membrane Nafion N1110.

### 3.3.3 Effet du rapport d'étirement sur l'anisotropie de diffusion

L'évolution des coefficients d'auto-diffusion de l'eau  $D_s^{para}$  et  $D_s^{perp}$  en fonction du rapport d'étirement pour des petits pas ( $\Delta DR = 0.05$ ) est visible sur la Figure 4-17. Plusieurs séries de mesures sur différents échantillons indiquent que le rapport d'étirement maximal pouvant être imposé à la membrane (en suivant ce protocole d'étirement) est  $\approx 2.2$ . Au-delà de cette valeur, il y a systématiquement rupture de l'échantillon. Les points expérimentaux de la Figure 4-17 ont été obtenus en effectuant la moyenne de deux séries de mesures à partir de deux échantillons de Nafion N1110. Les coefficients d'auto-diffusion de l'eau mesurés sont normalisés par la valeur du coefficient mesuré dans la direction de laminage pour une membrane non étirée,

$D_{s_0} = 1.015 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . On observe là encore que  $D_s^{perp}$  diminue et que  $D_s^{para}$  augmente lors de l'étirement, ce qui est cohérent avec nos observations précédentes. Cependant, on note qu'à partir de  $DR \sim 1.75$ ,  $D_s^{para}/D_{s_0}$  atteint un palier autour de la valeur de  $\sim 1.4$  et reste ensuite constant. On peut alors supposer qu'à partir de cette valeur de  $DR$ , la structure du polymère a atteint son alignement maximal selon la direction d'étirement. De plus,  $D_s^{perp}/D_{s_0}$  continue de décroître au-delà de  $DR = 1.75$ . Cependant, on note que cette décroissance est plus lente pour  $DR > 1.75$ .

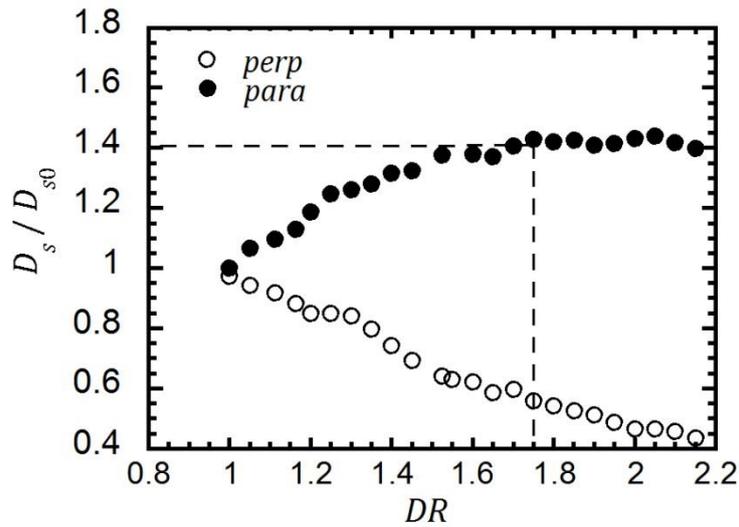


Figure 4-17 : Coefficient d'auto-diffusion de l'eau mesuré dans les directions *para* et *perp*, en fonction du rapport d'étirement. Les points expérimentaux sont le résultat de la moyenne de deux séries de mesures sur deux échantillons de Nafion N1110.

### 3.4 Discussion

Les anisotropies de diffusion,  $D_s^{para}/D_s^{perp}$ , calculées à partir des points expérimentaux de la Figure 4-17, sont représentées sur la Figure 4-18 en fonction du rapport d'étirement. Ces valeurs sont comparées à celles mesurées sur un empilement de membranes Nafion N115 (Chapitre 3, § 2) et à celles mesurées dans un empilement de membranes Nafion N117 par Park *et al.* [38]. Les surfaces grisées délimitent les valeurs minimales et maximales de l'anisotropie mesurée. Puisque l'anisotropie de diffusion diminue avec l'état d'hydratation de la membrane, et puisque l'échantillon est en équilibre avec des conditions en humidité faible ( $\lambda \sim 4$ ), les valeurs d'anisotropie mesurées dans la membrane unique sont probablement proches de leur valeur maximale à la température de mesure. On observe que pour des rapports d'étirement et des teneurs en eau similaires, l'anisotropie de diffusion est beaucoup plus importante dans une membrane sous traction que dans un empilement de membranes étirées. Par exemple, la valeur maximale d'anisotropie de diffusion ( $\sim 2.8$ ) mesurée par Park *et al.* dans un empilement de

membrane Nafion N117 à  $DR = 4$  et  $\lambda = 4$  correspond à celle mesurée ici (membrane sous traction) à un rapport d'étirement de « seulement »  $DR = 1.9$ .

Dans le but de comprendre cette observation, il est nécessaire de considérer les propriétés viscoélastiques des membranes Nafion et leurs dépendances en température et de comparer les effets que peuvent avoir les différentes conditions d'étirement sur la structure du polymère. De manière générale, la température et l'humidité relative affectent fortement les propriétés mécaniques des membranes Nafion [48, 100]. Le module d'élasticité du polymère, qui diminue fortement avec la température, et l'allongement à la rupture, qui augmente avec la température, permettent de comprendre facilement que la rupture de la membrane intervient à un plus faible rapport d'étirement pour un étirement à froid (température ambiante) que pour un étirement à chaud ( $150^{\circ}C$ ). Sur la Figure 4-18 les mesures de Park *et al.* [38] s'étendent jusqu'à  $DR = 4$  et les mesures présentées dans la section 2 jusqu'à  $DR = 3.5$ , ce qui confirme que la déformation à la rupture est maximisée par l'application d'une haute température pendant le protocole d'étirement. Ici, l'étirement à température ambiante induit une rupture « prématurée » de la membrane et empêche toutes mesures au-delà d'un rapport d'étirement de  $\sim 2.2$ .

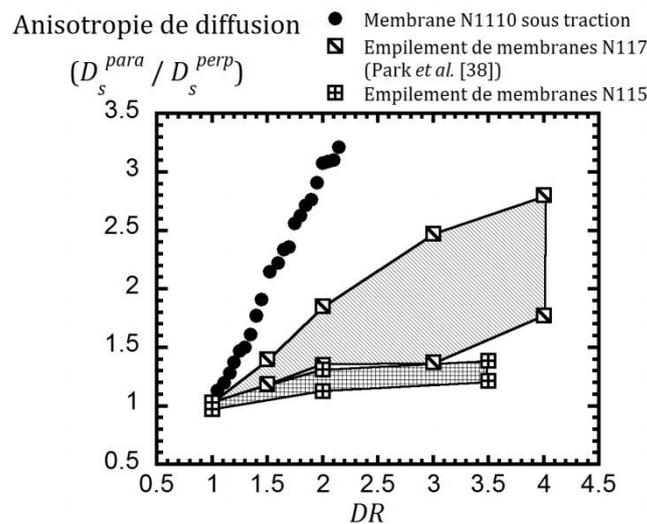
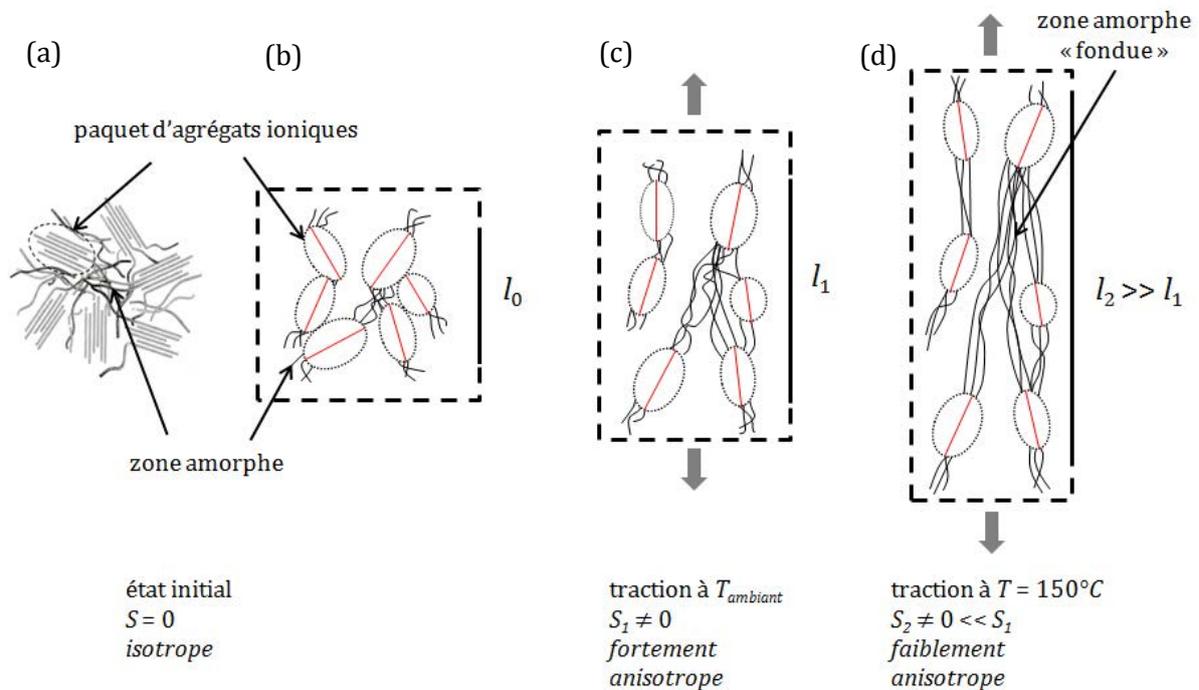


Figure 4-18 : Comparaison des anisotropies de diffusion mesurées dans une membrane sous traction et dans des empilements de membranes en fonction du rapport d'étirement.

La température d'étirement influe également sur les processus de déformation de la microstructure du polymère. La phase vitreuse du polymère et les agrégats ioniques forment en effet une structure réticulée. Lors d'un étirement à température ambiante, la déformation de la phase vitreuse est dépendante de celle de la phase ionique. Ainsi, une importante anisotropie peut être induite par une faible déformation [47]. Lors d'un étirement au-delà de la température de transition vitreuse du Nafion ( $T_g = 110^{\circ}C$ ), la structure du polymère n'est plus réticulée et la déformation de la phase vitreuse n'est plus liée à celle de la phase ionique ce qui engendre un

ordre structural nettement plus faible. Une illustration de ce mécanisme est visible sur la Figure 4-19. Les traits rouges indiquent les directions principales de l'alignement des paquets d'agrégats ioniques, représentés par des pointillés.



**Figure 4-19 :** (a) Illustration du modèle de cylindres (Figure issue de la référence [101]). (b) Dans son état initial, la membrane Nafion de longueur  $l_0$  présente une structure isotrope. (c) Lors d'une traction à  $T_{\text{ambient}}$ , la membrane étirée présente une structure fortement anisotrope. (d) Lors d'une traction à  $T = 150^\circ\text{C}$ , la membrane étirée présente une structure faiblement anisotrope et la longueur de la membrane est beaucoup plus grande que lors d'une traction à  $T_{\text{ambient}}$ .

L'évolution des propriétés mécaniques des membranes Nafion induite par la modification de la structure du polymère par la température et la contrainte appliquée, apporte des informations qualitatives pouvant expliquer la majorité des différences observées sur la Figure 4-18.

Remarque : l'effet de moyenne, provenant de l'alignement imparfait des membranes lors de l'empilement, peut également contribuer à une sous-estimation des anisotropies mesurées dans un empilement de membrane. Cependant cet effet ne joue probablement pas un rôle très important car, dans le cas contraire, les spectres  $^2\text{H}$ -RMN discutés dans la section 2 de ce chapitre présenteraient des pics de résonance vraisemblablement beaucoup plus larges que ceux observés.

## 4 Modélisation de la déformation et des liens structure/transport dans les membranes étirées

La modélisation des phénomènes de diffusion anisotrope dans la matrice déformée de la membrane sous traction requiert la connaissance de la fonction décrivant l'évolution du paramètre d'ordre  $S_{Nafion}$  en fonction du taux d'étirement  $DR$ . Seules des mesures de biréfringence ou de diffusion des rayons X sous contrainte, effectuées dans les mêmes conditions que les mesures de diffusion, pourraient permettre d'acquérir ces données expérimentalement. Puisque nous n'avons pas eu accès à ce type de mesures, nous avons choisi d'établir un modèle de déformation simple, mais réaliste, pour calculer cette fonction. Le modèle de déformation utilisé dans cette étude est similaire au modèle « pseudo-affine » développé par Kratky [102], qui décrit le comportement des polymères cristallin sous traction [103]. La validation du modèle et le calcul de  $S = f(DR)$  nous permettent alors d'effectuer plusieurs analogies entre l'anisotropie de diffusion de l'eau mesuré dans le Nafion sous traction et les phénomènes de diffusion dans la phase nématique (1) de cristaux liquides et (2) d'agrégats micellaires de forme colloïdale.

### 4.1 Modèle de déformation de la structure du Nafion et évolution du paramètre d'ordre lors d'un étirement

#### 4.1.1 *Modèle de déformation*

Le degré d'orientation d'un matériau est généralement décrit par des paramètres représentant l'orientation moyenne par rapport à la fonction de distribution d'orientation. Dans le cas d'un polymère orienté, le système possède une symétrie uniaxe et il n'y a pas d'orientation préférentielle dans les directions orthogonales à la direction d'étirement. Ceci correspond à la symétrie cylindrique observée dans le Nafion (Figure 4-16). La fonction qui décrit cette orientation du système est une fonction qui dépend d'un angle  $\theta$  entre la direction d'étirement et l'orientation des agrégats de polymère.

- **Description du modèle**

Avant déformation, l'élément de base est composé de canaux hydrophiles parallèles, fixés à un cadre carré de côté  $a$  (Figure 4-20a). La direction des canaux hydrophiles dans chaque cadre est déterminée par les angles  $\theta$  et  $\phi$ . L'angle  $\theta$  est l'angle entre la direction des canaux dans un cadre donné et la direction d'étirement et  $\phi$  est l'angle azimutal qui définit l'orientation des plans

médians selon la direction d'étirement. Ces plans contiennent un grand nombre de cadres orientés à différentes valeur de  $\theta$  comme on peut le voir sur la Figure 4-20b. Pendant la déformation, les dimensions du cadre varient en suivant une transformation affine. On définit  $\theta'$ ,  $b$  et  $c$  les orientations et les dimensions d'un cadre déformé et  $d$  et  $d'$  les distances entre les canaux avant et après la déformation.  $v$  et  $h$  ( $v'$  et  $h'$ ) sont les distances entre les canaux dans les directions parallèle et perpendiculaire à la direction d'étirement avant et après la déformation.

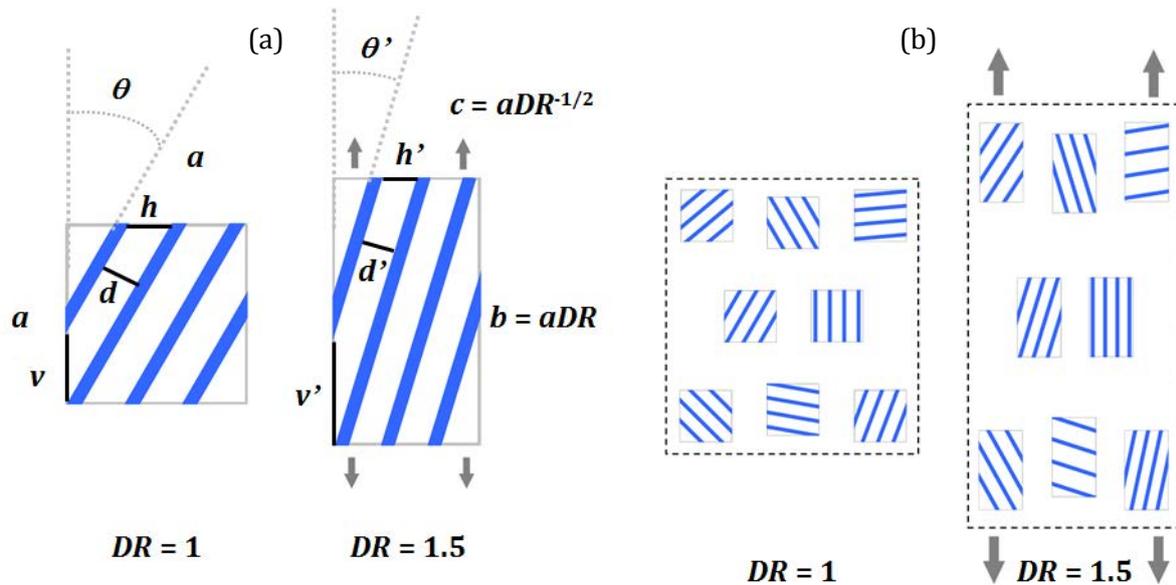


Figure 4-20 : (a) Gauche : Elément de base du modèle, composé de canaux hydrophiles parallèles attachés à un cadre carré avant la déformation ( $DR = 1$ ). Droite : L'élément subit une déformation affine et les canaux s'orientent dans le sens de l'étirement. (b) Gauche : Plan médian contenant un ensemble d'éléments orientés à différents angles  $\theta$  avant la déformation. Le matériau est isotrope ( $S = 0$ ). Droite : Ensemble des éléments pendant la déformation ( $DR = 1.5$ ). Le système est anisotrope ( $0 < S < 1$ ) et la fonction de distribution d'orientation des éléments déformés est donnée par l'équation (3-12).

Puisqu'ils sont fixés au cadre, les canaux hydrophiles subissent une rotation pendant la déformation et la relation d'homothétie entre les distances inter-canaux est :

$$\frac{h}{a} = \frac{h'}{c} \text{ et } \frac{v}{a} = \frac{v'}{b} \quad (3-4)$$

En utilisant les relations géométriques :

$$v = \frac{d}{\sin \theta}; v' = \frac{d'}{\sin \theta'}; h = \frac{d}{\cos \theta} \text{ et } h' = \frac{d'}{\cos \theta'} \quad (3-5)$$

Nous avons :

$$d' = d \frac{c \cos \theta'}{a \cos \theta} = d \frac{b \sin \theta'}{a \sin \theta} \quad (3-6)$$

Les cadres se déforment pendant l'étirement et suivent une transformation affine :

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{\sqrt{DR}} \text{ et } \frac{b}{a} = DR \quad (3-7)$$

Les équations (3-6) et (3-7) permettent alors de définir la relation entre  $\theta$  et  $\theta'$  :

$$\tan \theta = DR^{3/2} \tan \theta' \quad (3-8)$$

- **Fonction de distribution d'orientation**

On définit  $n'(\theta')$  comme étant la fonction de distribution d'orientation en fonction de l'angle  $\theta'$ . Cette fonction donne la probabilité qu'a un cadre, orienté initialement suivant un angle  $\theta$ , de s'orienter suivant un angle  $\theta'$  après la déformation. Pendant la déformation, il y a conservation du produit du nombre de cadres par l'angle  $d\phi \sin(\theta)d\theta$  :

$$n(\theta)d\phi \sin(\theta) d\theta = n'(\theta')d\phi' \sin(\theta') d\theta' \quad (3-9)$$

Puisque le tenseur de diffusion possède une symétrie cylindrique, l'angle azimutal  $\phi$  ne joue aucun rôle pendant la déformation. Nous avons  $\phi' = \phi$  et l'intégration de la relation (3-9) donne :

$$\frac{n'(\theta')}{n(\theta)} = \frac{\sin \theta}{\sin \theta'} \frac{d\theta}{d\theta'} \quad (3-10)$$

En utilisant l'équation (3-8), nous obtenons :

$$\frac{d\theta}{d\theta'} = \frac{DR^{3/2}[1 + \tan^2 \theta']}{1 + DR^3 \tan^2 \theta'} \quad (3-11)$$

pour finalement obtenir :

$$\begin{aligned}
 N(\theta', DR) &= \frac{n'(\theta')}{n(\theta)} = \frac{\sin[\arctan(DR^{3/2} \tan \theta')]}{\sin \theta'} \frac{DR^{3/2} [1 + \tan^2 \theta']}{1 + DR^3 \tan^2 \theta'} \\
 &= \frac{DR^3}{[1 + \sin^2(\theta')(DR^3 - 1)]^{3/2}}
 \end{aligned}
 \tag{3-12}$$

Cette dernière équation donne la fonction de distribution d'orientation normalisée des cadres après la déformation dans le cadre d'un modèle de déformation pseudo-affine [102]. Puisque le matériau est isotrope, la fonction d'orientation initiale de tous les cadres contenus dans les plans parallèles à l'axe de déformation est uniforme et égale à  $N(\theta, 1) = 1$  ( $DR = 1$  et  $\theta' = \theta$ ) (on néglige la faible anisotropie initiale induite par le procédé de laminage).

La Figure 4-21 représente l'équation (3-12) pour différents rapports d'étirement. Comme attendu,  $N(\theta' = \theta, 1) = 1$  (distribution uniforme) et la valeur moyenne de  $\theta'$  décroît lorsque  $DR$  augmente, ce qui traduit l'orientation progressive des canaux hydrophiles le long de la direction d'étirement.

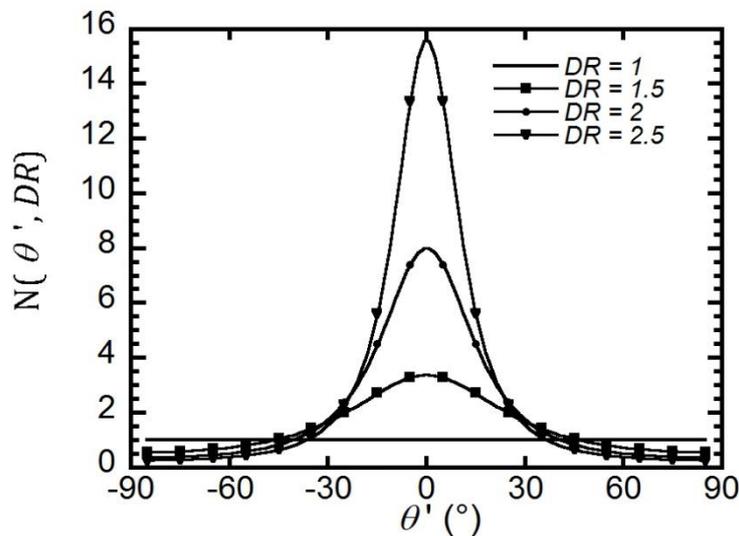


Figure 4-21 : Fonction de distribution d'orientation pour différentes valeurs du rapport d'étirement  $DR$  (équation 3-12).

#### 4.1.2 Paramètre d'ordre

Lors de l'étirement, l'ordre uniaxe augmente et les canaux hydrophiles s'alignent progressivement le long de la direction d'étirement. Le paramètre d'ordre  $S$  défini par l'équation

(3-13) permet de quantifier cet ordre. Le paramètre d'ordre est déterminé en calculant la valeur moyenne du polynôme de Legendre du second ordre sur la fonction de distribution :

$$S = \langle P_2(\cos \theta') \rangle = \left\langle \frac{1}{2} (3 \cos^2(\theta') - 1) \right\rangle = \left\langle 1 - \frac{3}{2} \sin^2(\theta') \right\rangle \quad (3-13)$$

Dans le cadre du modèle de déformation,  $S$  est obtenu à partir de la distribution  $N(\theta')$  en calculant :

$$S = \frac{\int_0^{\pi/2} N(\theta', DR) P_2(\cos(\theta')) \sin(\theta') d\theta'}{\int_0^{\pi/2} N(\theta', DR) \sin(\theta') d\theta'} \quad (3-14)$$

Puisque :

$$\int_0^{\pi/2} N(\theta', DR) \sin(\theta') d\theta' = 1 \quad \forall DR \quad (3-15)$$

l'équation (3-13) peut s'écrire :

$$S(DR) = \int_0^{\pi/2} N(\theta', DR) P_2(\cos(\theta')) \sin(\theta') d\theta' \quad (3-16)$$

Le paramètre d'ordre peut être plus facilement obtenu analytiquement à partir de la fonction de distribution initiale et uniforme  $N(\theta, 1)$  :

$$S = \int_0^{\pi/2} N(\theta, 1) P_2(\cos(\theta')) \sin(\theta) d\theta = 1 - \frac{3}{2} \int_0^{\pi/2} \sin^2(\theta') \sin(\theta) d\theta \quad (3-17)$$

Cette dernière intégrale se réduit avec l'équation (3-8) à :

$$\begin{aligned}
 & \int_0^{\pi/2} \sin^2(\theta') \sin(\theta) d\theta \\
 &= \int_0^{\pi/2} \sin^2(\theta') \sin\{\arctan[DR^{3/2} \tan(\theta')]\} \frac{DR^{3/2}[1 + \tan^2(\theta')]}{1 + DR^3 \tan^2(\theta')} d\theta' \\
 &= \int_0^{\pi/2} \frac{DR^3 \tan^3(\theta')}{[1 + DR^3 \tan^2(\theta')]^{3/2}} d\theta' \tag{3-18} \\
 &= \frac{DR^{-3}[DR^{-3} - 1 + \sqrt{DR^3 - 1} \times \arccos(DR^{-3/2})]}{(DR^{-3} - 1)^2}
 \end{aligned}$$

Finalement, le résultat est :

$$S = 1 - \frac{3 DR^{-3}[DR^{-3} - 1 + \sqrt{DR^3 - 1} \times \arccos(DR^{-3/2})]}{2 (DR^{-3} - 1)^2} \tag{3-19}$$

ce qui correspond au résultat donné par Ward [104].

### 4.1.3 Validité du modèle de déformation

La structure des membranes Nafion étirées a été étudiée à travers des mesures SAXS, SANS et des expériences de biréfringence [32, 38, 41]. L'ensemble des résultats de ces études montre que les agrégats de polymère (ou les domaines ionique) sont animés d'un mouvement de rotation pendant l'étirement. Cette représentation est fondamentalement différente de celle d'un élastomère étiré ou d'un polymère amorphe au-delà de sa transition vitreuse où un changement des angles et des longueurs de liaisons s'effectue pendant l'étirement. Un caoutchouc, par exemple, est composé d'un assemblage de longues chaînes de molécules liées entre elles par un faible nombre de points. Pendant une déformation affine, l'évolution du paramètre d'ordre  $S$  en fonction de  $DR$  approximée au premier ordre [103] est :

$$S = \frac{1}{5N} \left( DR^2 - \frac{1}{DR} \right) \tag{3-20}$$

avec  $N$  le nombre de liens ( $N = 6$  pour le polyéthylène [103]). Cette théorie a été appliquée avec succès pour décrire l'ordre structural, sondé par des molécules d'eau lourde, de la phase nématique d'élastomères étirés [105]. L'évolution de  $S$  en fonction de  $DR$  est représenté sur la Figure 4-22 dans le cas des modèles de déformation affine et pseudo-affine.

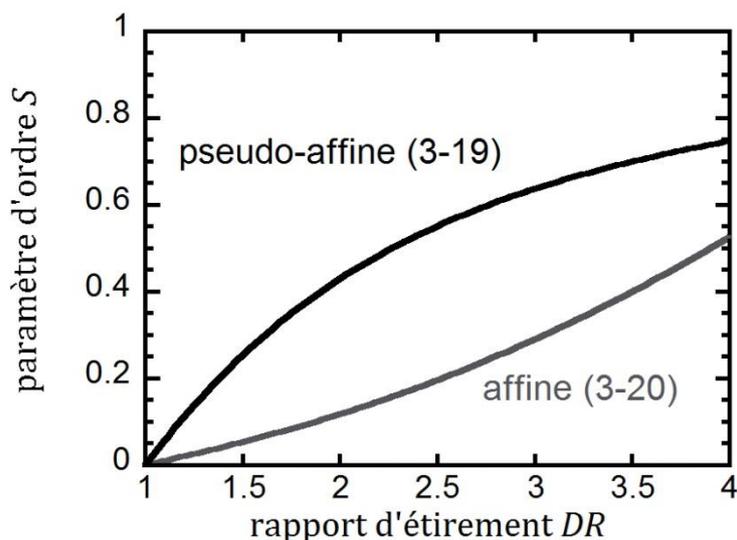


Figure 4-22 : Evolution du paramètre d'ordre selon le modèle de déformation pseudo-affine et affine (avec  $N = 6$ ) en fonction du rapport d'étirement  $DR$ .

Comme l'a discuté Ward [103, 104, 106] l'augmentation du paramètre d'ordre est plus rapide aux petits  $DR$  pour le modèle de déformation pseudo-affine que pour le modèle de déformation affine, qui est celui décrivant le comportement du caoutchouc. De plus, on note que la forme de la courbe est différente (convexe versus concave). L'étude théorique de la biréfringence ( $\Delta n$ ) dans des caoutchoucs étirés a été réalisée par Kuhn et Gr $\ddot{u}$ n [107] et montre que  $\Delta n$  est proportionnel au paramètre d'ordre  $S$ . L'évolution de la biréfringence mesurée dans le Nafion (Figure 4-23) disqualifie clairement le modèle affine pour décrire la déformation du Nafion.

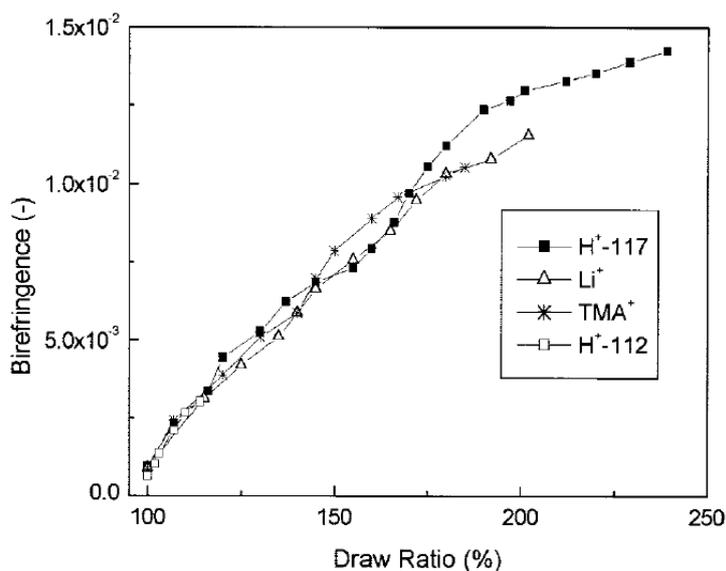


Figure 4-23 : Evolution de la biréfringence en fonction du rapport d'étirement des membranes Nafion N117 ( $H^+$ ,  $Li^+$  et  $TMA^+$ ) et N112 ( $H^+$ ) (Figure issue de la référence [32]).

L'évolution de  $\Delta n$  suit la forme du modèle pseudo-affine. De manière similaire, l'évolution du paramètre d'ordre  $S$  mesuré par SAXS (table 1 de la référence [38]) est en accord avec le modèle de déformation pseudo-affine bien que l'ordre mesuré par les auteurs soit plus grand que la valeur prédite par le modèle pour les faibles rapports d'étirement. Cette différence peut être expliquée par le fait que le modèle pseudo-affine est généralement adapté pour décrire le comportement des polymères étirés en dessous de  $T_g$ , ce qui n'est pas le cas dans l'étude de Park *et al.* [38] où les auteurs ont étiré les membranes à chaud ( $150^\circ\text{C}$ ). Finalement, une version du modèle pseudo-affine basé sur la morphologie fibrillaire du Nafion a été utilisée par Rubatat *et al.* [41] pour ajuster leurs résultats SAXS obtenus à partir d'une membrane sous traction et, plus spécifiquement, pour traiter l'évolution du pic ionomère. Le pic ionomère est un pic de corrélation qui apparaît sur les courbes de diffusion X du Nafion et dont la position dans l'espace réciproque est corrélée avec la distance moyenne inter agrégats. Le modèle de déformation pseudo-affine permet de simuler les données expérimentales SAXS et Rubatat *et al.* [41] ont observé que l'évolution des distances inter agrégats correspond à celles prédites par le modèle.

Un comportement pseudo-affine est alors plus adapté à la description des polymères semi-cristallins, décrit comme un assemblage d'éléments anisotropes dont l'axe de symétrie subit une rotation lors de l'étirement, et correspond à la situation rencontrée dans les membranes Nafion.

## **4.2 Analogie entre l'anisotropie de diffusion de l'eau dans le Nafion et l'auto-diffusion de particules allongées (phase nématique)**

Les expressions théoriques pour prédire l'évolution de l'anisotropie de l'auto-diffusion de particules allongées dans les phases isotropes et nématiques ont été déterminées dans la littérature [108, 109]. Ces équations sont basées sur le paramètre d'ordre dans la phase nématique. Dans la suite de cette section, nous avons fait l'analogie entre l'auto-diffusion de telles particules et la diffusion de l'eau dans les membranes Nafion étirées dans le cadre de notre modèle de déformation. Finalement nous utilisons une comparaison entre nos données expérimentales et l'anisotropie de diffusion de l'eau dans la phase nématique de particules micellaires anisotropes. La Figure 4-24 illustre l'arrangement des particules pour différentes phases d'un cristal liquide.

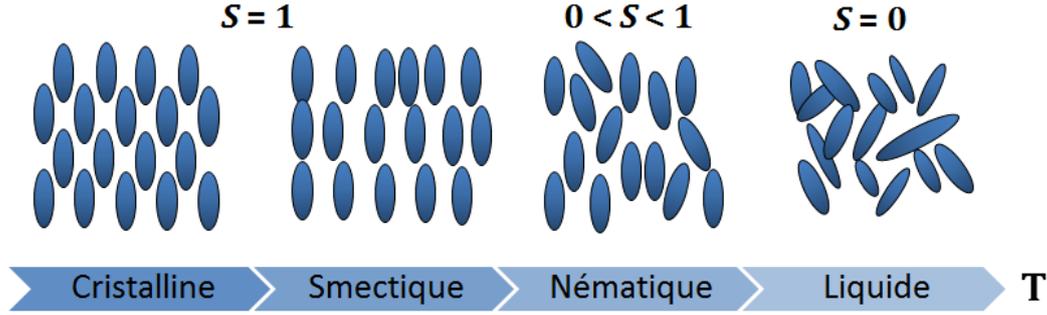


Figure 4-24 : Schéma de l'arrangement des particules dans les phases cristalline, smectique, nématique et liquide d'un cristal liquide.

#### 4.2.1 Dynamique brownienne de molécules de cristal liquide dans la phase nématique

Hess *et al.* [108] ont décrit l'évolution de l'anisotropie du tenseur de diffusion de particules ellipsoïdales partiellement orientées en fonction du paramètre d'ordre dans leur phase nématique. Les auteurs ont calculé les expressions de la variation de  $D_{para}$  et  $D_{perp}$  en fonction de  $S$  et  $Q$ ,  $Q$  étant le rapport des axes principaux des particules ellipsoïdales et  $para$  et  $perp$  les directions parallèle et perpendiculaire à la direction principale de la phase nématique, respectivement.

Avec nos notations, ces expressions sont :

$$\frac{D_s^{para}}{(D_s^{para})^{1/3} (D_s^{perp})^{2/3}} = \alpha [Q^{4/3} - 2/3 Q^{-2/3} (Q^2 - 1)(1 - S)] \quad (3-21)$$

$$\frac{D_s^{perp}}{(D_s^{para})^{1/3} (D_s^{perp})^{2/3}} = \alpha [Q^{-2/3} - 1/3 Q^{-2/3} (Q^2 - 1)(1 - S)] \quad (3-22)$$

avec  $\alpha$  défini par :

$$\alpha = \frac{3Q^{2/3}}{2 + Q^2} \left[ 1 + 2 \frac{Q^2 - 1}{Q^2 + 2} S \right]^{-1/3} \left[ 1 - \frac{Q^2 - 2}{Q^2 + 2} S \right]^{-2/3} \quad (3-23)$$

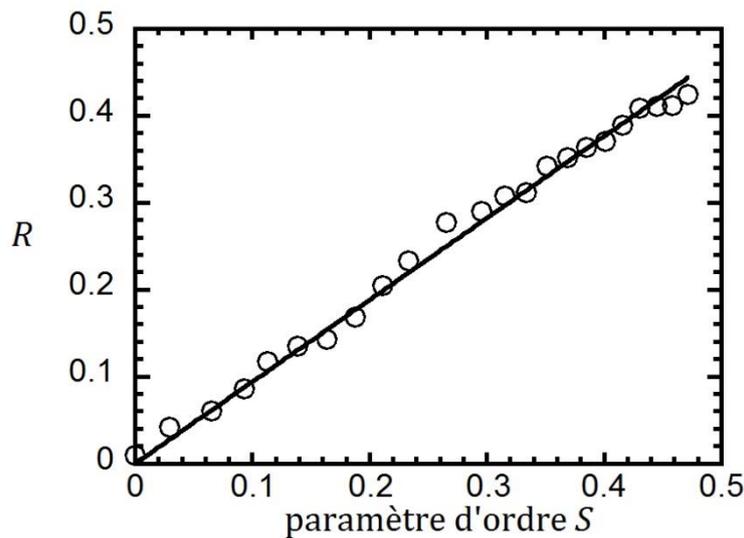
Comme attendu, le rapport  $D_s^{para}/D_s^{perp}$  est proche de 1 lorsque  $S = 0$  (phase isotrope) :

$$\frac{D_s^{para}}{D_s^{perp}} = Q^2 \frac{1 + 2/3(Q^{-2} - 1)(1 - S)}{1 + 1/3(Q^{-2} - 1)(1 - S)} \quad (3-24)$$

La théorie prédit que l'anisotropie de diffusion, définie ici comme le paramètre  $R$ , est une fonction linéaire de  $S$  :

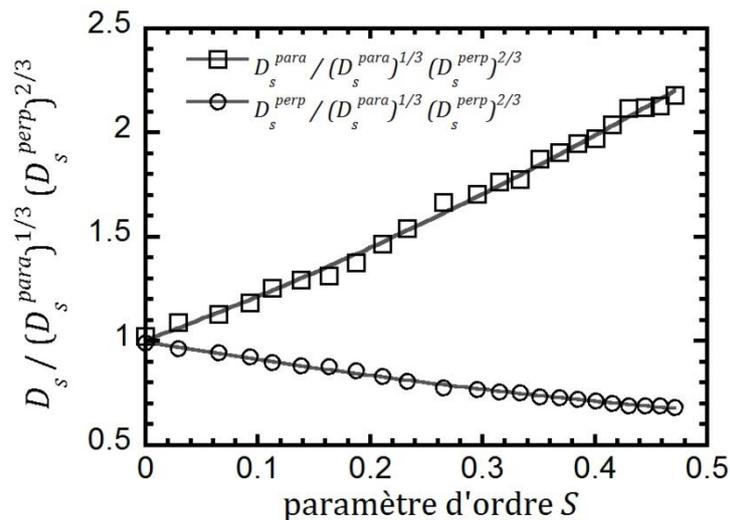
$$R = \frac{D_s^{para} - D_s^{perp}}{D_s^{para} + 2D_s^{perp}} = S \left( \frac{Q^2 - 1}{Q^2 + 2} \right) \quad (3-25)$$

La Figure 4-25 montre l'évolution des valeurs expérimentales de  $R$ , calculées à partir des données de la Figure 4-17 en fonction de  $S$ , calculée à partir du modèle de déformation (équation 3-19). L'ajustement des points est effectué avec l'équation (3-25) et donne  $Q = 6.93$ .



**Figure 4-25 : Anisotropie de diffusion  $R$  mesurée dans un échantillon de Nafion N1110 sous traction en fonction du paramètre d'ordre déterminé par le modèle de déformation pseudo-affine. Les points expérimentaux sont ajustés avec l'équation (3-25).**

L'ajustement est bon, ce qui montre que l'auto-diffusion de l'eau dans la structure anisotrope du Nafion est similaire à l'auto-diffusion de particules ellipsoïdales particulièrement allongées ( $Q \sim 7$ ) dans la phase nématique. La Figure 4-26 présente une comparaison entre nos données expérimentales et la prédiction du modèle avec les équations (3-21) et (3-22) pour  $Q = 6.93$ .



**Figure 4-26 : Evolution de  $D_s^{para} / (D_s^{para})^{1/3} (D_s^{perp})^{2/3}$  (□) et de  $D_s^{perp} / (D_s^{para})^{1/3} (D_s^{perp})^{2/3}$  (○) en fonction du paramètre d'ordre déterminé par le modèle de déformation pseudo-affine. Les points expérimentaux sont ajustés avec les équations (3-21) et (3-22) pour  $Q = 6.93$ .**

La corrélation est excellente pour la diffusion dans la direction d'étirement  $D_s^{para}$  et perpendiculaire à la membrane  $D_s^{perp}$ . Le modèle de Hess *et al.* a été utilisé pour la première fois dans la littérature pour le Nafion par Li *et al.* [110]. Pour une seule valeur de  $S$  obtenue par SAXS et par des données de diffusion PFGNMR (à  $DR = 4$  et  $\lambda = 5.5$ ) les auteurs ont extrait la valeur de  $Q = 1.8$ . Cette valeur est interprétée comme étant le rapport de forme effectif des molécules d'eau qui diffusent dans le polymère. Pour l'étude d'une membrane sous traction de ce travail de thèse, les données ont été obtenues point par point lors d'un étirement à température ambiante et le paramètre  $Q$  semble être beaucoup plus important que dans les membranes étirées à haute température. La valeur du rapport de forme est difficile à interpréter ici puisqu'il correspond au rapport de forme des particules qui diffusent. Cependant, cette valeur peut refléter les changements de la structure du polymère qui peuvent se produire lors d'un étirement à température ambiante. Contrairement à un étirement au-delà de la température de transition vitreuse, un étirement à température ambiante induit des effets structuraux qui affectent la matrice du polymère et les canaux ioniques. Ceci est dû au fait qu'à température ambiante la déformation de la matrice hydrophobe est couplée à la déformation des agrégats ioniques. Cette situation est probablement différente de celle observée sous haute température où la contrainte de traction peut étirer et déformer le polymère « fondu » tout en conservant les dimensions des canaux hydrophiles [110]. Dans les deux cas (haute et basse température), la quantité de phase cristalline de la matrice polymère ne subit pas de changement significatif en fonction de l'étirement comme le montre les résultats SAXS [41]. Plus de données expérimentales à différentes teneur en eau sont nécessaires pour mieux cerner le sens physique du paramètre  $Q$  et donner un aperçu de la modification structurale des canaux hydrophiles lors d'un étirement à

température ambiante. Il est possible d'obtenir ce type de mesure en utilisant notre montage expérimental dans des conditions en humidité contrôlée, ce qui constitue une perspective intéressante à ce travail.

#### 4.2.2 *Simulations de la dynamique Brownienne de particules colloïdales*

Les phénomènes observés dans le Nafion peuvent également être comparés à des simulations de la dynamique Brownienne de particules colloïdales. Dans une étude de Lowen [109], l'auteur a calculé le coefficient d'anisotropie d'auto-diffusion aux temps longs de sphérocyndres durs (cylindres fermés par des calottes sphériques) dans la phase nématique en excluant les interactions de volume. L'auteur a montré que, dans la phase nématique, le déplacement carré moyen au temps long (et par conséquent le coefficient de diffusion) devenait anisotrope, et pouvait se séparer en une partie parallèle,  $D_L^{para}$ , et perpendiculaire,  $D_L^{perp}$ , à la direction principale de la phase nématique. Les simulations indiquent que pour un rapport de forme compris entre 4.8 et 16, le rapport  $D_L^{para}/D_L^{perp}$  dépend uniquement du paramètre d'ordre de la phase nématique. En supposant qu'il y ait uniquement un déplacement dans la direction parallèle à l'orientation des cylindres, une estimation simple conduit à la relation suivante (avec nos notations) :

$$\frac{D_L^{para}}{D_L^{perp}} = \frac{D_s^{para}}{D_s^{perp}} \approx \frac{2S + 1}{1 - S} \quad (3-26)$$

Cette équation, qui ne contient aucun paramètre d'ajustement, est comparée à nos données expérimentales, ainsi qu'aux prédictions du modèle de Hess *et al.* [108] (équation (3-24) avec  $Q = 6.93$ ) sur la Figure 4-27. Les ajustements sont bons, la prédiction du modèle de Hess est néanmoins plus proche des points expérimentaux que celle de l'équation (3-26).

Nos mesures ont été réalisées à une seule valeur de teneur en eau  $\lambda$ . De ce fait, nous ne sommes pas capables de discuter les propriétés de diffusion de l'eau lorsque la fraction volumique du polymère varie. En suivant l'analogie de la dynamique Brownienne de sphérocyndres durs, nous pouvons nous attendre à deux effet opposés et en compétition lors de la détermination de  $D_s^{para}$  en fonction de  $DR$  et  $\lambda$  : premièrement, un fort alignement, manifesté par une augmentation du paramètre d'ordre, doit favoriser la diffusion lorsque  $\lambda$  diminue puisqu'il y a moins d'obstacles à franchir lorsque le déplacement se fait le long de la direction d'étirement ; deuxièmement, lorsque  $\lambda$  diminue, il y a moins d'espace libre disponible entre les agrégats de polymère, ce qui freine la diffusion de manière générale.

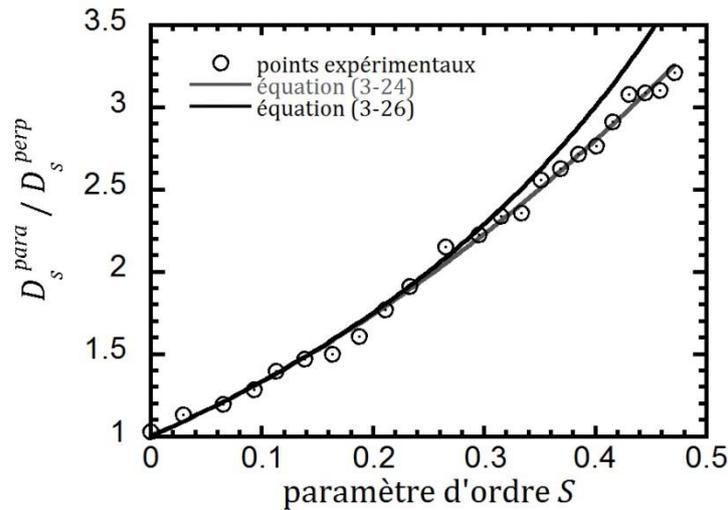


Figure 4-27 : Comparaison des anisotropies de diffusion mesurées avec les courbes obtenues des modèles d'auto-diffusion de particules ellipsoïdales (équation 3-24 avec  $Q = 6.93$ ) et de cylindres sphériques durs (équation 3-26) dans la phase nématique.

### 4.3 Perspectives

Bien que l'analogie précédente entre le Nafion et la phase nématique de particules allongées soit pertinente, une totale compréhension de l'anisotropie de diffusion en fonction de la teneur en eau de la membrane nécessite un modèle plus approfondi. Un tel modèle doit être capable de décrire les effets d'obstruction qui apparaissent inévitablement lors de l'augmentation du rapport d'étirement et/ou de la fraction volumique de polymère (baisse de la teneur en eau). Sur la base de données expérimentales obtenue sur une membrane équilibrée à différentes teneurs en eau un modèle proche de celui de Johannesson *et al.* [111] pourrait être appliqué. Les auteurs ont utilisé la technique PFGNMR pour sonder l'anisotropie de diffusion de l'eau dans la phase nématique du perfluorooctanoate de césium (CsPFO). L'anisotropie de diffusion est définie par :

$$\alpha = \frac{D_{perp} - D_{para}}{D_{iso}}, \text{ avec } D_{iso} = (D_{perp} + 2D_{para})/3 \quad (3-27)$$

Les auteurs ont montrés que  $\alpha$  est proportionnel au paramètre d'ordre  $S$  dans le cas d'un modèle de structure dans la phase nématique micellaire. Ce modèle tient compte des effets d'obstruction à travers une constante de proportionnalité  $f$ ,  $f$  étant une fonction de la fraction volumique  $\phi$  et du rapport de forme  $\rho$  des micelles :

$$\alpha = S \times f(\phi, \rho) \quad (3-28)$$

L'évolution de  $\alpha$  en fonction de  $S$  est visible sur la Figure 4-28.

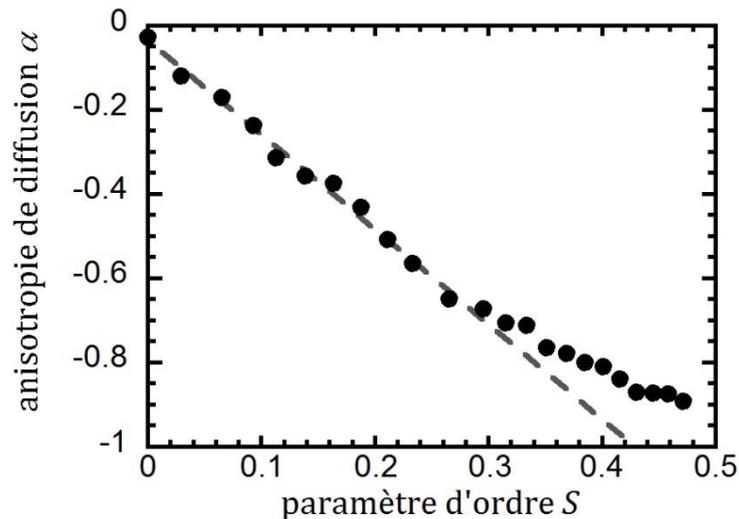


Figure 4-28 : Evolution de l'anisotropie de diffusion  $\alpha$  en fonction du paramètre d'ordre. La ligne discontinue représente l'évolution linéaire de  $\alpha$  avec  $S$  décrite par l'équation (3-28).

La corrélation entre  $\alpha$  et  $S$  est bonne pour les premières valeurs de  $S$ . Cependant, les points expérimentaux s'éloignent de la courbe pour  $S > 0.3$ , ce qui correspond à une transition dans nos mesures :  $DR \sim 1.75$ ,  $D_s^{para}/D_{s_0}$  atteint un plateau (Figure 4-17). Ce modèle ne suffit pas à décrire le comportement des points expérimentaux sur toute la gamme de  $S$ . Cependant, puisque ce modèle décrit une situation très proche de celle rencontrée dans le Nafion, nous pensons qu'une version modifiée tenant compte des paramètres structuraux connus du polymère peut être développée et appliquée aux données expérimentales d'échantillons étirés à différents  $\lambda$ . Pour atteindre ce but et expliquer le comportement de la diffusion observée pour les plus hauts rapports d'étirement, il serait également nécessaire d'adapter le modèle de déformation utilisé dans notre étude. Le modèle dans sa version actuelle, tient compte de l'élément de structure basique qui contient des canaux hydrophiles parallèles s'orientant pendant la déformation dans la direction d'étirement. Cette vision est probablement trop simple alors qu'une vision plus élaborée qui considère l'évolution progressive de l'alignement (ordre) des canaux hydrophiles dans l'élément structural du modèle serait plus réaliste. L'ordre d'orientation total serait alors le résultat d'une rotation progressive des agrégats contenant les canaux hydrophiles puis de l'alignement des canaux hydrophiles à l'intérieur même de ces agrégats. Ce mécanisme en deux étapes, utilisé pour interpréter les mesures SAXS du Nafion N117 sous traction [41], pourrait expliquer le comportement observé de la diffusion de l'eau (notamment le fait qu'un plateau est atteint par  $D_s^{para}$  alors que  $D_s^{perp}$  continue de diminuer pour une augmentation constante de l'anisotropie de diffusion). L'effet de l'étirement sur la « structure » de l'eau représente un autre paramètre qui peut être pris en considération. Comme dans l'étude de Lin *et al.* [46] nous avons mesuré une diminution des temps de relaxation RMN longitudinale ( $T_1$ ) et transversale ( $T_2$ ) du signal de l'eau lorsque  $DR$  augmente. Puisque le temps de relaxation RMN est sensible aux

interactions entre l'eau et son environnement direct, cette évolution peut refléter la diminution moyenne de la mobilité de l'eau pendant l'étirement et peut être reliée à une variation de la quantité relative d'eau libre et d'eau liée mesurée par les auteurs (et interprétée comme une variation de la « viscosité » de l'eau). Cette information pourrait indiquer que les variations observées de  $D_s$  lors d'une traction n'est pas entièrement due à la modification de la structure du polymère mais également aux variations de la mobilité de l'eau. Bien entendu, ceci nécessiterait une étude détaillée des variations de  $T_1$  et  $T_2$  en fonction du rapport d'étirement et de la teneur en eau.

- **Etude du comportement de  $D_s$  dans une membrane soumise à un effort de compression**

Bien que la compression soit proche de la traction d'un point de vue mécanique, étudier les effets de la compression sur la diffusion de l'eau et les performances de la membrane en termes de conductivité protonique est plus pertinent pour une application PEMFC ou PEME. La mesure de  $D_s$  dans une membrane soumise à une contrainte de compression aiderait alors à la compréhension de la relation structure/transport pour le Nafion.

D'après la littérature [89-91] et les informations obtenues dans la présente étude d'une membrane sous traction, nous nous attendons à ce que (1) la compression uniaxe modifie la structure du polymère et (2) le coefficient d'auto-diffusion de l'eau mesuré dans la direction d'application de la compression (perpendiculaire au plan de la membrane) soit inférieur à celui mesuré dans les autres directions du plan de la membrane. Le modèle de déformation utilisé (ou une version modifiée) ainsi que les analogies faites dans cette étude devrait rester valides pour décrire la compression. Pour plus de simplicité, et parce que la littérature fournit peu de données expérimentales, nous avons fait l'hypothèse que la teneur en eau de la membrane restait constante lors de l'étirement. Puisqu'il est connu que la compression modifie la pression de gonflement du squelette du polymère [91], et donc le comportement de sorption de la membrane, il serait également intéressant d'essayer de tenir compte de l'effet de l'hydratation dans un futur modèle.

## 5 Conclusion

L'étude de l'ordre structural du Nafion indique qu'il existe une faible anisotropie de structure biaxe, induite par le procédé de mise en forme des membranes (laminées et coulées/évaporées) en accord avec la littérature [31, 32]. De plus, nous avons observé que l'application d'une déformation uniaxe sur une membrane oriente les paquets de chaînes de polymère le long de la direction d'étirement, ce qui provoque une augmentation de l'ordre dans la structure du

polymère. Cette observation correspond également aux résultats de l'étude (contemporaine à ce travail de thèse) réalisée par Park *et al.*[38].

La détermination du coefficient d'auto-diffusion de l'eau adsorbée dans la structure du polymère représente un moyen efficace de sonder son organisation interne. Dans un empilement de membranes étirées à chaud, la diffusion devient anisotrope à cause de l'alignement des agrégats de polymère (ou, de manière équivalente, des canaux hydrophiles) le long de la direction d'étirement. La diffusion est plus rapide le long de la direction d'étirement alors qu'elle est atténuée dans les autres directions. Cependant, les conditions d'étirement influent sur la valeur de l'anisotropie de diffusion. Lors d'une déformation au-delà de  $T_g$ , la structure du polymère est en effet fortement modifiée : la matrice hydrophobe se déforme davantage par rapport aux agrégats ioniques. De plus, le relâchement de la contrainte induit inévitablement une relaxation mécanique du polymère.

A l'aide d'une sonde RMN de surface et un dispositif de traction, nous avons mesuré pour la première fois le coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans une membrane Nafion sous traction. Grâce à cette instrumentation, nous avons déterminé avec précision l'évolution du coefficient de diffusion le long de la direction d'étirement et de la direction orthogonale au plan de la membrane pour des petits pas d'étirement. La comparaison entre cette méthode et le protocole d'empilement de membranes étirées révèle que l'anisotropie de diffusion induite est beaucoup plus grande lorsque la membrane est étirée à température ambiante que lorsqu'elle est étirée sous haute température puis découpée et empilée avec d'autres échantillons dans un tube RMN. Cette différence peut être expliquée qualitativement par des effets combinés de la température et de la contrainte appliquée sur la microstructure du Nafion.

En utilisant un modèle de déformation simple, nous avons exploité les résultats expérimentaux en analysant l'évolution de l'anisotropie de diffusion en fonction du paramètre d'ordre des canaux hydrophiles. L'utilisation d'un modèle de déformation pseudo-affine est adaptée à la description de la structure du Nafion sous traction et est en accord avec les résultats de la littérature. Par comparaison avec la diffusion de molécules de cristal liquide nous avons vérifié que la diffusion de l'eau dans la structure ordonnée du Nafion est analogue à l'auto-diffusion de particules allongées possédant un rapport de forme important. Nous avons discuté le sens de ce paramètre et comparé nos résultats à ceux présents dans la littérature sur des membranes étirées à haute température. La comparaison révèle que, contrairement à ce qui est observé lors d'un étirement au-delà de  $T_g$ , un étirement à température ambiante implique probablement des variations des dimensions des canaux hydrophiles ainsi que leur organisation au sein des paquets d'agrégats de polymère.

En utilisant cette approche expérimentale, il serait intéressant de collecter plus de données sur les membranes étirées pour différents teneurs en eau ainsi que dans des membranes soumises à une contrainte de compression. Puisque les propriétés de sorption de la membrane peuvent varier lorsque la membrane est sous compression, l'interprétation de l'anisotropie de diffusion dans une membrane sous compression nécessitera un modèle physique qui aura probablement besoin de tenir compte de l'état d'hydratation et d'éventuels effets d'obstruction.





## **CHAPITRE 4 : Visualisation par IRM de la distribution de l'eau dans le Nafion.**

---

Dans le chapitre 1, nous avons vu que l'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM) couplée à une instrumentation adaptée était une technique qui permettait l'observation *ex situ* de la répartition de l'eau dans une membrane avec de bonnes résolutions spatiale et temporelle.

L'objectif de ce dernier chapitre est de présenter des résultats obtenus pour :

(1) démontrer le potentiel de la méthodologie développée, appliquée à l'étude des propriétés de transport dans des membranes telles que le Nafion

(2) apporter de nouveaux éléments expérimentaux pour l'établissement d'un futur modèle physique pour une meilleure compréhension du transport de l'eau dans les membranes Nafion

---

## 1 Introduction

Posséder une technique expérimentale permettant de visualiser la répartition spatiale de l'eau au travers d'une membrane soumise de part et d'autre à des conditions d'humidité contrôlées est intéressant à plusieurs titres. En régime permanent, l'analyse de la forme des profils d'eau permet de tirer des conclusions qualitatives quand à la nature de la diffusion. La valeur absolue de la teneur en eau aux bornes des profils peut renseigner de plus sur la présence d'éventuelles résistances aux transferts d'eau à l'interface entre la membrane et l'air humide extérieur. Si la technique permet d'enregistrer les profils d'eau en régime stationnaire, il devient alors possible, en théorie, de découpler les phénomènes physiques qui interviennent de concert lors de la sorption et la désorption et de préciser leur temps caractéristique respectif. L'établissement d'un modèle physique de la diffusion de l'eau dans la membrane constitue alors la dernière étape vers la compréhension complète du transport d'eau dans une membrane isolée (hors pile à combustible). Ce modèle, pour être validé, doit pouvoir décrire les profils d'eau à l'équilibre mais également l'ensemble des profils enregistrés au cours du temps. Bien que la littérature concernant la diffusion de l'eau dans le Nafion soit extrêmement abondante, il n'existe pas, à notre connaissance, de modèle détaillé qui en décrive la dynamique. La raison est simple : il n'existe que très peu de données expérimentales disponibles. La méthodologie que nous avons développée dans ce travail de thèse (Chapitre 2) permet d'effectuer de telles mesures sur des membranes Nafion épaisses.

Dans ce dernier chapitre, nous présentons les résultats de séries de mesures, réalisées avec une résolution spatiale de  $6 \mu\text{m}$  et une résolution temporelle de l'ordre de  $75 \text{ s}$ . Ces mesures nous permettent de mettre en valeur, qualitativement, un certain nombre de phénomènes qui ont lieu lorsque la membrane est soumise à une discontinuité ou à un gradient d'humidité relative et à donner des arguments sur les ingrédients que devrait posséder un tel modèle.

## 2 Conditions expérimentales

### 2.1 Préparation des échantillons

Les membranes Nafion N1110 sont traitées en suivant le protocole de la section 3 du chapitre 2.

## 2.2 Montage expérimental

L'échantillon de membrane Nafion N1110 est placé dans la cellule de mesure (Chapitre 2, § 5.1). Cette cellule ainsi que la sonde RMN de surface (Chapitre 2, § 2.3) sont placées dans le spectromètre Bruker Biospec. Le contrôle des conditions d'humidité imposées à la membrane est effectué en fixant les débits d'eau et d'air sec sur le banc de mesure (Chapitre 2, § 5.2 et 5.3). La méthodologie développée dans le chapitre 2, § 5.5 est utilisée pour enregistrer les images 1D des profils d'hydratation en fonction du temps après changement des conditions d'humidification de part et/ou d'autre de la membrane.

Les paramètres d'acquisition de la séquence d'imagerie sont fixés à  $NS = 2$ ,  $TE = 15\text{ ms}$ ,  $t_{enc} = 5\text{ ms}$  et  $TR = 400\text{ ms}$ . La résolution spatiale est de  $R_s = 6\text{ }\mu\text{m}/\text{pixel}$  et la résolution temporelle de  $R_t = 76\text{ sec}/\text{profil}$ . La variation relative d'épaisseur de la membrane au cours des expériences étant relativement limitée (ce point est discuté au paragraphe 3.3) nous avons tronqué les profils mesurés, en ne présentant que les parties centrales qui correspondent effectivement à l'eau dans la membrane pour faciliter leur lisibilité.

## 2.3 Récapitulatif des expériences

Pour identifier les conditions aux limites imposées à la membrane, on utilise la notation suivante :

$$[HR_1^g - HR_1^d | HR_2^g - HR_2^d]$$

où

- $HR_1^g$  et  $HR_1^d$  correspondent aux humidités relatives à l'équilibre avec la membrane du côté gauche et droit avant le début de l'acquisition ( $t \leq 0$ )
- $HR_2^g$  et  $HR_2^d$  correspondent aux humidités relatives à l'équilibre avec la membrane du côté gauche et droit à partir de  $t = 0^+$  (début de l'acquisition)

Le Tableau 5-1 récapitule les différentes expériences effectuées. La température est fixée à  $24^\circ\text{C}$  (température de régulation des gradients de champ magnétique) pour l'ensemble des mesures.

- L'expérience de désorption symétrique est réalisée en partant d'un état où la membrane est à l'équilibre avec une humidité relative  $HR = 86\%$  ( $\lambda = 8.6$  d'après les données de la Figure 2-38a) et en envoyant de l'air sec à droite et à gauche de la membrane à  $t = 0$ .

- L'expérience de sorption symétrique est réalisée en partant de l'état « sec » (équilibre avec une humidité relative  $HR \sim 0\%$ ) et en appliquant un créneau d'humidité  $HR = 86\%$  à droite et à gauche de la membrane à  $t = 0$ .

Ces deux essais correspondent aux expériences « standard » réalisées à l'aide de balances de sorption.

- Les expériences de sorption partielles sont réalisées en envoyant un flux d'air humide d'un côté seulement d'une membrane initialement sèche, tout en maintenant l'autre côté à  $HR \sim 0$ .

- Les expériences de désorption partielles sont réalisées en envoyant de l'air sec d'un côté seulement d'une membrane initialement à l'équilibre avec une humidité donnée, tout en maintenant l'autre côté sous la même condition d'humidité.

- Enfin, l'expérience de sorption « passive » correspond à une sorption partielle pour laquelle le flux d'air sec envoyé sur le côté droit est coupé à  $t = 0$  (les conditions exactes en terme d'humidité de ce côté ne sont alors pas connues au cours de l'expérience).

De plus, des essais préliminaires ont été réalisés sur une membrane au contact avec de l'eau liquide ainsi que dans un AME (assemblage membrane/électrode).

**Tableau 5-1 : Récapitulatif des conditions aux limites imposées à la membrane.**

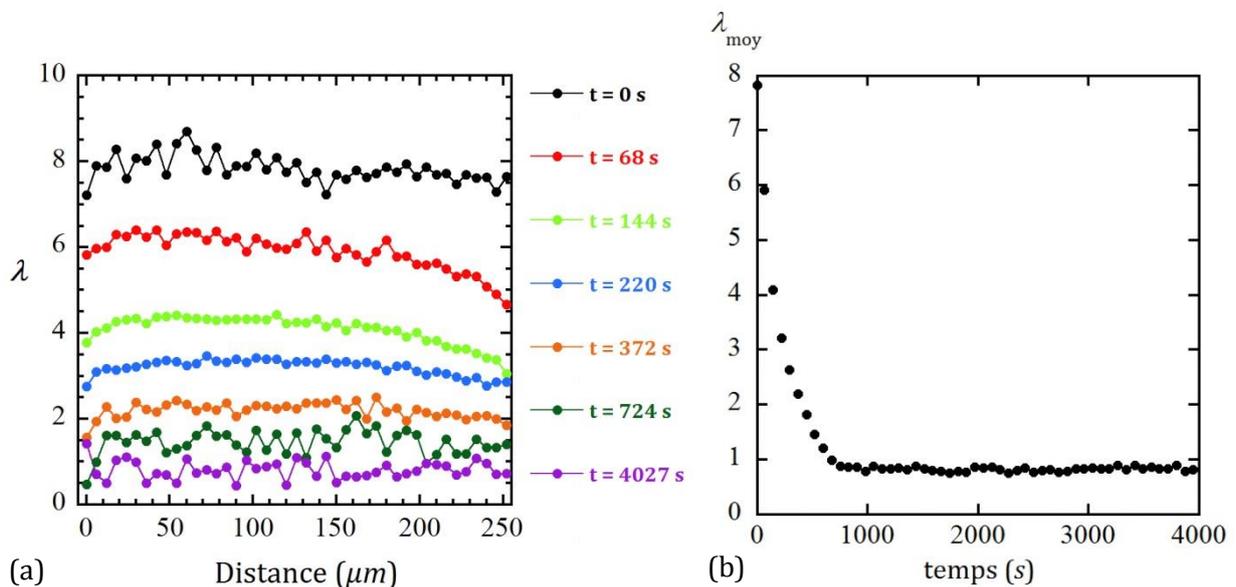
Expérience	$[HR_1^g - HR_1^d]$	$HR_2^g - HR_2^d]$
Désorption symétrique	[86 – 86	0 – 0]
Sorption symétrique	[0 – 0	84 – 84]
Sorption partielle (série n°1)	[0 – 0	86 – 0]
	[0 – 0	70 – 0]
	[0 – 0	65 – 0]
	[0 – 0	52 – 0]
	[0 – 0	40 – 0]
Sorption partielle (série n°2)	[0 – 0	85 – 0]
	[0 – 0	55 – 0]
	[0 – 0	25 – 0]
[0 – 0	15 – 0]	
Sorption passive	[0 – 0	86 – /]
Désorption partielle	[89 – 89	0 – 89]

### 3 Sorption/Désorption symétrique

#### 3.1 Désorption symétrique

La membrane est hydratée à  $HR = 86\%$  pendant au minimum 3 heures. A  $t = 0$ , on fait l'acquisition d'une série de 54 mesures de profils d'eau consécutives.

La Figure 5-1 montre (a) une sélection de quelques profils d'eau en fonction du temps et (b) l'évolution temporelle de la teneur en eau moyenne de la membrane  $\lambda_{moy}$ .  $\lambda_{moy}$  est calculé en prenant la moyenne spatiale des points de la figure (a) à chaque instant.



**Figure 5-1 : Expérience de désorption symétrique ( $HR(\%) = [86 - 86|0 - 0]$ ). (a) Profils d'eau à différents temps expérimentaux, (b) Evolution de la teneur en eau moyenne de la membrane.**

A  $t = 0$ , la répartition de l'eau dans l'épaisseur de la membrane est homogène sur toute l'épaisseur de l'échantillon et la valeur moyenne d'équilibre est proche de celle donnée par la courbe de sorption (Figure 2-38a). Lorsque l'air sec est envoyé dans la cellule de mesure, la quantité d'eau diminue dans la membrane de façon relativement similaire quelle que soit la position. Les profils d'eau sont peu arrondis et nous n'observons pas de baisse beaucoup plus prononcée sur les bords de la membrane par rapport au milieu. Cela indique que la diffusion de l'eau est rapide et que le transport n'est pas limité (en première approximation) par la diffusion mais par un autre phénomène : très probablement le transfert de masse aux interfaces entre la membrane et le milieu extérieur. La courbe de la Figure 5-1b montrant la cinétique de désorption indique que l'équilibre est atteint au bout d'environ 900 secondes.

Considérons que l'eau diffuse dans la membrane en suivant une loi de Fick (équation 4-1 avec  $C$  la concentration d'eau) et que les conditions aux limites sont données par la conservation du flux aux interfaces, mettant en jeu un coefficient d'échange de matière  $k$  ( $m.s^{-1}$ ) (équation 4-2 où  $C_{ext}$  est la concentration d'eau dans le milieu extérieur) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4-1)$$

$$D \frac{\partial C}{\partial x} = k(C - C_{ext}) ; t > 0 \text{ et } x = 0, e \quad (4-2)$$

La résolution de cette équation dans le cas limite où  $D$  est très grand, c'est-à-dire dans un régime où le facteur limitant la désorption est l'échange de matière aux interfaces est donné par (modèle du « petit corps ») :

$$\frac{\Delta \lambda}{\Delta \lambda_0} = \frac{\lambda_0 - \lambda(t)}{\lambda_0 - \lambda_\infty} = 1 - \exp\left(-\frac{kt}{e}\right) \quad (4-3)$$

où  $\lambda_0 = \lambda(t = 0)$ ,  $\lambda_\infty = \lambda(t \rightarrow \infty)$  et  $e$  est la demi-épaisseur de la membrane. Dans cette hypothèse, la concentration en eau à chaque instant ne dépend pas de la position dans l'épaisseur de la membrane, ce qui est proche du cas observé dans notre expérience.

L'ajustement des points expérimentaux avec l'équation (4-3) est visible sur la Figure 5-2.

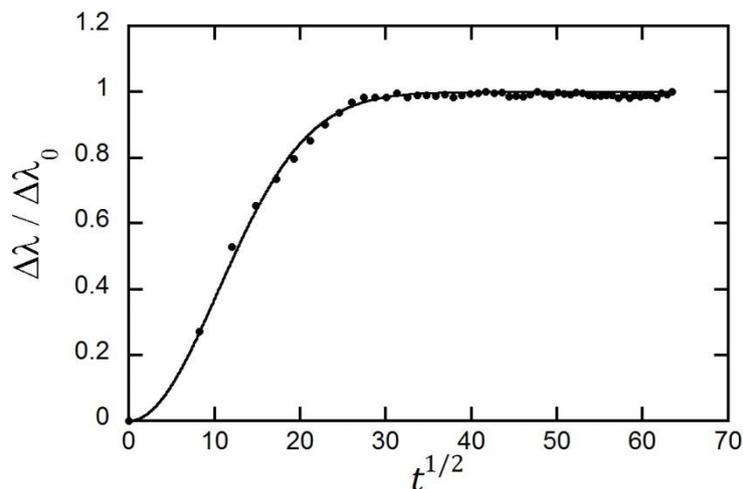


Figure 5-2 :  $HR(\%) = [86 - 86|0 - 0]$ , évolution de la variation de teneur en eau normalisée en fonction du temps. Le trait continu correspond à l'ajustement des points expérimentaux avec l'équation (4-3).

L'ajustement est satisfaisant et donne un coefficient de transfert de masse aux interfaces  $k = 0.58 \pm 0.02 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $e = 125 \mu\text{m}$ . Le temps caractéristique du processus de désorption est donné par  $\tau = e/k \sim 215 \text{ sec}$ .

Le nombre de Biot de transfert de masse permet de quantifier le poids relatif de la résistance d'interface par rapport à la diffusion :

$$Bi = ke/D \quad (4-4)$$

Pour  $Bi \ll 1$ , le transport de l'eau est limité par le transfert aux interfaces alors que pour  $Bi \gg 1$ , le processus de diffusion est limitant. En prenant  $D = 1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui correspond à la valeur du coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans le N1110 pour  $\lambda \sim 5$  à la même température, on calcule  $Bi \sim 0.73$ , ce qui confirme l'hypothèse du modèle de petit corps.

De telles expériences de désorptions abondent dans la littérature puisqu'elles sont facilement réalisables à l'aide d'une balance de sorption.

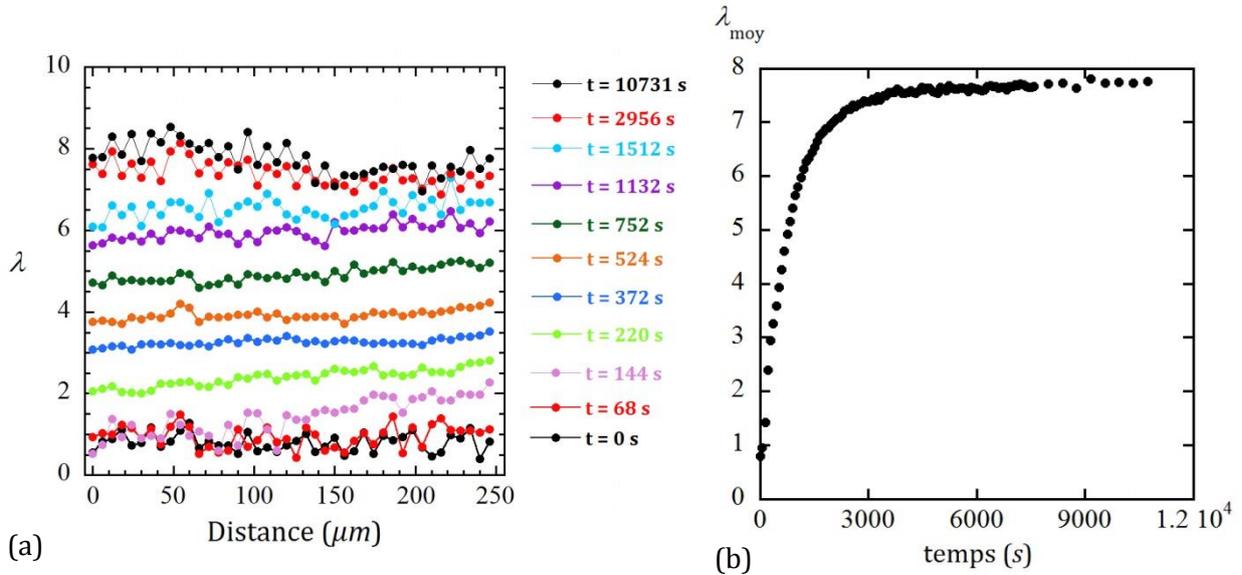
Par exemple, Satterfield *et al.* ont mesuré  $k \sim 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le Nafion N1110 à  $30^\circ\text{C}$  [112]. Il est de plus largement accepté que, lors de la désorption, le transfert de masse aux interfaces de la membrane constitue le facteur limitant le transfert d'eau [14, 113, 114].

Puisque le nombre de Biot dépend directement de l'épaisseur de la membrane, il est intéressant de regarder l'épaisseur limite au-delà de laquelle la diffusion devient limitante, pour une même valeur de  $D$ . Monroe *et al.* [113] suggèrent une part égale entre la diffusion et le transfert aux interfaces dans le transport de l'eau ( $Bi = 1$ ) pour une épaisseur de membrane  $300 \mu\text{m}$ , ce qui est en accord avec le fait que nous soyons insensibles à la valeur de  $D$  dans cette expérience de désorption symétrique.

### 3.2 Sorption symétrique

La membrane est préalablement séchée ( $HR = 0\%$ ) pendant au moins 3 heures. A  $t = 0$ , l'acquisition est lancée, pour une série de 110 profils consécutifs. L'intervalle de temps séparant deux acquisitions consécutives est  $R_t \sim 76 \text{ s}$  pour les 100 premiers profils et  $300 \text{ s}$  pour les 10 derniers profils.

La Figure 5-3 montre (a) une sélection de profils d'eau dans l'épaisseur de la membrane en fonction du temps et (b) l'évolution temporelle de la teneur en eau moyenne de la membrane  $\lambda_{moy}$ .



**Figure 5-3 : Expérience de sorption symétrique ( $HR(\%) = [0 - 0|84 - 84]$ ). (a) Profils d'hydratation à différents temps expérimentaux, (b) évolution de la teneur en eau moyenne de la membrane.**

A  $t = 0$ , la membrane séchée est homogène ( $\lambda \approx 1$ ) et à l'équilibre. Lorsque l'air humide ( $HR = 84\%$ ) est envoyé dans la cellule, la quantité d'eau dans la membrane augmente progressivement, tout en restant homogène, c'est-à-dire que la quantité d'eau est environ constante, quelque soit la position. Ces profils « plats » indiquent que, à l'instar de l'expérience de désorption symétrique, la diffusion de l'eau est très rapide à l'intérieur de la membrane et n'est pas le facteur qui limite le transport d'eau. Par contre, contrairement à l'expérience précédente, la cinétique de sorption d'eau ne semble pas complètement terminée à la fin de l'expérience (Figure 5-3b). Si on utilise la relation de l'équation (4-3) pour tenter d'ajuster les points expérimentaux (Figure 5-4a), on trouve  $k = 1.394 \pm 0.040 \times 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ , soit un temps caractéristique  $\tau = e/k \sim 896 \text{ sec}$ , soit un processus environ 4 fois plus lent que le processus de désorption. L'ajustement, par contre, n'est pas satisfaisant en raison du fait, déjà remarqué plus haut, que la cinétique de sorption n'est pas entièrement terminée à la fin de l'expérience. Ceci suggère l'existence dans le système d'un deuxième mécanisme de sorption, intervenant avec un temps caractéristique beaucoup plus long. Pour expliquer leurs expériences de sorption d'eau dans le Nafion, Satterfield *et al.* [114] ont proposé, en plus de l'existence d'une résistance au transfert de masse aux interfaces, d'ajouter un mécanisme de relaxation de la phase de polymère. Les auteurs ont ainsi modélisé la prise en eau par la relation suivante :

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_0} = \frac{\lambda_t - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_0} = \varphi \left( 1 - \exp\left(-\frac{kt}{e}\right) \right) + (1 - \varphi)(1 - \exp(-\beta t)) \quad (4-5)$$

où  $\varphi$  est un coefficient de pondération des deux mécanismes de sorption et  $\beta$  le taux de relaxation ( $\text{s}^{-1}$ ).

L'ajustement de nos points expérimentaux avec l'équation de Satterfield *et al.* (4-5) et  $k = 0.58 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  (déterminé dans la section 2.1) donne ici  $\varphi = 0.07 \pm 0.02$  et  $\beta = 1.04 \pm 0.03 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (Figure 5-4b). Ceci indiquerait que la sorption serait très majoritairement gouvernée par un phénomène de temps caractéristique  $1/\beta = 960 \text{ s}$  (relaxation du polymère) et plus faiblement par le phénomène de transfert aux interfaces, de temps caractéristique  $\tau = e/k \sim 215 \text{ s}$ . Ce résultat est contestable, cependant, en raison de la qualité de l'ajustement (Figure 4-4b) qui n'est pas meilleur avec l'équation (4-5) qu'avec l'équation (4-4) alors que l'équation (4-5) met en jeu deux paramètres de plus.

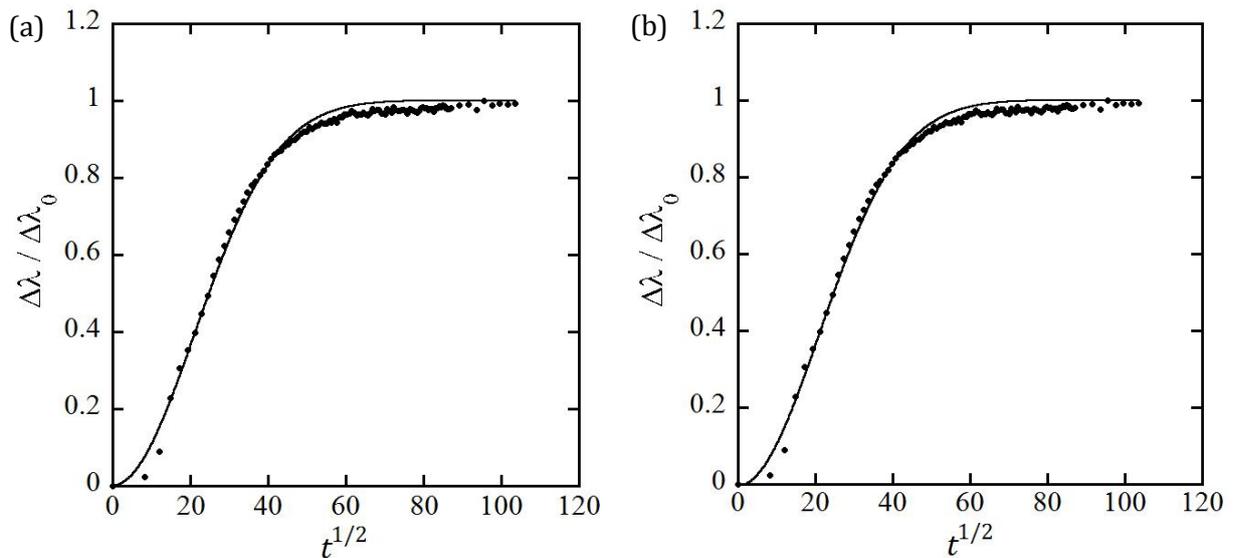


Figure 5-4 :  $HR(\%) = [0 - 0|84 - 84]$ , évolution de la variation de teneur en eau normalisée en fonction du temps. Le trait continu correspond à l'ajustement des points expérimentaux avec l'équation (a) (4-3) et (b) (4-5).

### 3.3 Discussion

A l'issue des deux expériences détaillées dans les paragraphes précédents nous sommes en mesure de discuter certains phénomènes intervenant lors des sorption/désorption symétriques dans la membrane :

- La diffusion dans la membrane est rapide et ne constitue pas le phénomène le plus limitant pour le transport d'eau. Cette constatation découle de l'observation de la forme des profils d'eau qui sont relativement « plats ». Si le coefficient de diffusion était beaucoup plus petit, les profils d'eau seraient arrondis, avec une concavité dirigée vers le haut lors de la désorption et vers le bas lors de la sorption. (Le fait que le nombre de Biot soit probablement proche de l'unité lors de la désorption fait que l'on observe une légère forme bombée sur les profils rouge, vert et bleu de la Figure 4-1.)

- La sorption d'eau fait intervenir au moins un phénomène de plus que la désorption. Ce mécanisme opère avec un temps caractéristique plus long que le phénomène de résistance associée au transfert de masse aux interfaces. Les expériences de sorption et désorption symétriques ne nous permettent cependant pas d'obtenir plus d'information.
- Si l'on déduit un temps caractéristique des évolutions de la teneur en eau moyenne en fonction du temps, nous voyons que le phénomène de sorption est environ 4 fois plus lent que le phénomène de désorption dans les conditions expérimentales utilisées. Cependant, le temps caractéristique de la sorption est ici probablement sous-estimé car l'évolution de la prise d'eau n'est pas purement exponentielle et fait intervenir au moins une autre constante de temps. Ce résultat rejoint les observations de la littérature [114].

Remarques :

**Conditions expérimentales.** Il est important de noter les différences entre les conditions expérimentales de nos mesures et les conditions « standards » des mesures sur une balance de sorption. En effet, lors d'une expérience sur une balance, un échantillon de membrane est pesé dans une enceinte où les conditions d'humidité sont générées par un flux convectif d'air à faible débit. Lors de nos expériences, la membrane est positionnée dans la cellule de mesure où un flux d'air est envoyé avec un débit de  $1L \cdot min^{-1}$  dans les canaux d'alimentations en serpentin au contact de la membrane. L'échange entre le flux d'air humide et la membrane est donc sans aucun doute bien meilleure dans notre cas et les résistances d'interfaces doivent donc être inférieures, à conditions qu'elles proviennent de l'air. Les conditions de nos mesures peuvent également expliquer certains détails des profils d'eau mesurés. En effet, dans notre configuration, l'air alimente en premier la plaque « droite » puis la plaque « gauche ». Lors d'une désorption, l'air sec au contact de la membrane a donc pour effet de sécher celle-ci en premier lieu au côté droit de la cellule, ce qui explique la légère asymétrie observées sur les profils d'eau mesurés à temps court (Figure 4-1, en rouge, vert et bleu). On peut observer le phénomène inverse lors de la sorption (Figure 4-3, en violet, vert, bleu et orange).

**Gonflement macroscopique de la membrane.** La Figure 5-5 représente les profils d'hydratation non tronqués de désorption et de sorption présentés dans cette section. Les traits verticaux indiquent les limites de la membrane (43 points sur 64 mesurés). On remarque que les extrémités des profils ne sont pas parfaitement verticales malgré que l'alignement de la membrane ait été optimisé. Ceci conduit à une erreur sur la détermination du nombre de points appartenant effectivement à la membrane (erreur évaluée à  $\pm 2$  points). L'erreur maximale sur la détermination de l'épaisseur de la membrane est donc de  $24 \mu m$  (avec la résolution spatiale des profils de  $R_s = 6 \mu m$ ), ce qui correspond à environ 9.5% de l'épaisseur de la membrane. La

Figure 4-5 montre que l'épaisseur de la membrane ne varie pas de façon significative au cours de la désorption et de la sorption. Le gonflement, ou rétrécissement, de la membrane est donc inférieur ou égal à 9.5% de l'épaisseur nominale de la membrane. Il a été mesuré précédemment au laboratoire que, pour une membrane Nafion N117, la variation relative d'épaisseur est d'environ 10% entre les états d'équilibre à  $HR = 0\%$  et  $HR = 95\%$ . Ces mesures confirment nos observations et l'on considérera dès lors que la variation d'épaisseur de la membrane est inférieure à l'erreur expérimentale.

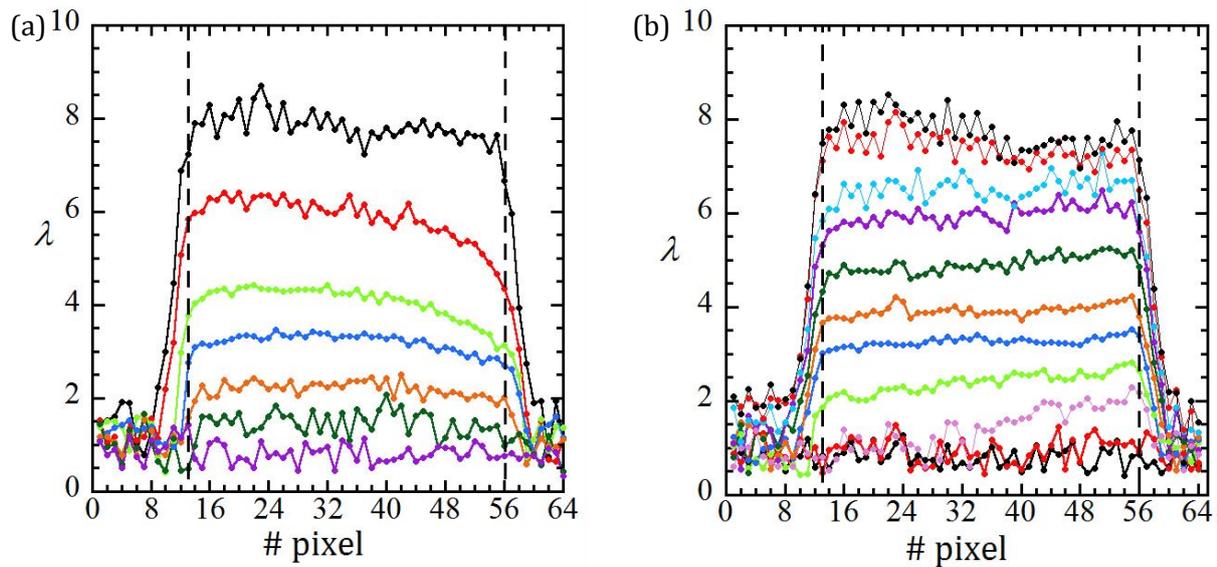


Figure 5-5 : Profils d'eau non tronqués (a) en désorption (Figure 5-1a) et (b) en sorption (Figure 5-3a).  
Les traits verticaux indiquent la position des bords supposés de la membrane.

## 4 Sorption/désorption partielle

Notre méthodologie nous permet d'imposer un gradient d'humidité relative de part et d'autre de la membrane, qu'il n'est pas possible de faire avec une balance de sorption. Ce type d'expérience apporte des informations qualitatives intéressantes sur les mécanismes de diffusion, couplés à la réponse mécanique de la membrane. Notre générateur d'humidité ne permet pas d'imposer deux valeurs d'humidité relative différentes à gauche et à droite de la membrane avec strictement le même débit. Par contre, nous pouvons contrôler l'humidité relative d'un côté de l'échantillon tandis que l'autre est en contact d'air sec. Toutes les combinaisons nous sont permises, en sorption comme en désorption.

## 4.1 Sorption partielle

La série d'expériences de sorptions partielles a consisté à envoyer de l'air à  $HR = [40; 52; 65; 70; 86\%]$  à  $t = 0$  sur le côté « gauche » de la membrane, et  $HR = 0\%$  de l'autre côté d'une membrane préalablement séchée ( $HR = 0\%$ ). L'acquisition d'une série de 118 profils consécutifs est lancée à  $t = 0$ . L'intervalle de temps séparant les profils est  $R_t \sim 76$  s (100 premiers profils), 300 s (5 profils), et 600 s (13 derniers profils). La durée totale de chaque expérience est supérieure à 200 minutes (12 000 s).

La Figure 5-6 présente les derniers profils enregistrés pour chaque expérience de sorption partielle. A l'équilibre, comme attendu, la distribution n'est pas homogène dans l'épaisseur de la membrane, et le côté exposé à l'air humide est plus hydraté que celui exposé à l'air sec.

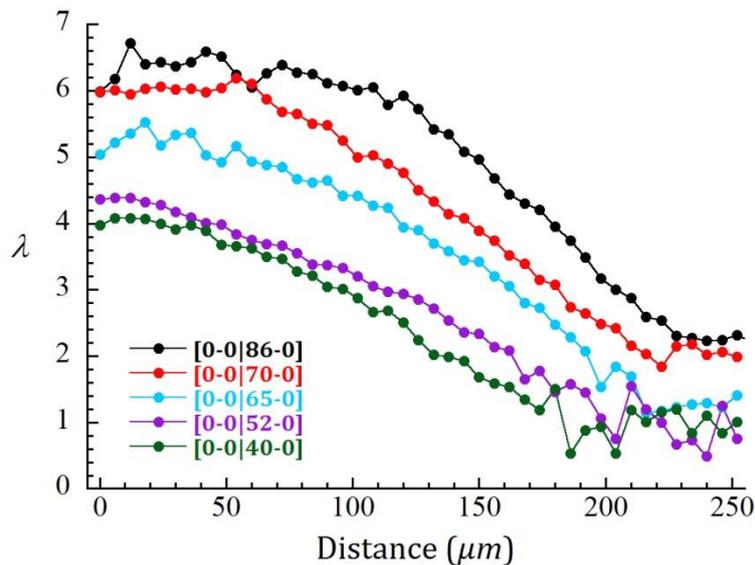


Figure 5-6 : Profils d'eau mesurés à la fin des expériences de sorption partielle.

La forme des profils d'eau n'est pas une droite : les profils présentent une double concavité. Cette observation prouve que la diffusion de l'eau en régime permanent n'est pas d'origine Fickienne, c'est-à-dire avec un unique coefficient de diffusion. Si cela était le cas, en effet, nous observerions un profil d'eau linéaire et le coefficient de diffusion serait directement corrélé à la pente de la droite. Nos mesures plaident en faveur d'un coefficient de diffusion qui varie localement en fonction de la teneur en eau. Ce coefficient est donné de façon qualitative par la pente locale des profils d'eau.

En effet, si l'on résout l'équation de la diffusion en régime permanent :

$$\frac{d}{dy} \left[ D(y) \frac{dC(y)}{dy} \right] = 0 \quad (4-6)$$

où  $C(y)$  est la concentration en eau dans la membrane et où l'on considère que le coefficient de diffusion varie linéairement avec la position  $y$  le long du profil :

$$D(y) = \alpha y + \beta ; \alpha, \beta \text{ constants} \quad (4-7)$$

alors la solution analytique est donnée par une variation logarithmique de la teneur en eau le long de  $y$  :

$$C(y) = A + B \ln(\alpha y + \beta) \quad (4-8)$$

Cette fonction décrit bien la forme arrondie observée côté humide, mais échoue à décrire la deuxième concavité observée du côté de l'air sec.

La forme des profils mesurés peut également être comparée à celle simulée par Zhao *et al.* [99]. Les auteurs ont utilisé un facteur de correction « géométrique » pour traduire la dépendance du coefficient de diffusion avec le gonflement micrométrique de la membrane et donc, implicitement, avec la teneur en eau. La simulation de la répartition d'eau dans l'épaisseur de différentes membranes Nafion fait intervenir ce facteur  $A_c$  directement dans l'équation du transport (en 1D, selon la direction  $x$ ) :

$$\text{flux} = -A_c D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4-9)$$

avec  $c$  la concentration d'eau,  $D$  le coefficient de diffusion et  $A_c$  défini par :

$$A_c = \frac{(1 + \varepsilon^*)^2}{(1 + \varepsilon)} = \frac{(1 + \varepsilon)^3 - 1 + \phi_0}{\phi_0 (1 + \varepsilon)^2} \quad (4-10)$$

où  $\varepsilon$  est l'expansion linéaire de la membrane,  $\varepsilon^*$  l'expansion linéaire de la phase hydrophile et  $\phi_0$  la fraction volumique de la phase hydrophile. Les résultats de leurs simulations sont présentés sur la Figure 5-7. Les conditions d'humidité sur le bord des membranes Nafion (N112, N115 et N1110) sont  $HR = 50\%$  d'un côté et  $HR = 0\%$  de l'autre à une température de  $30^\circ\text{C}$ .

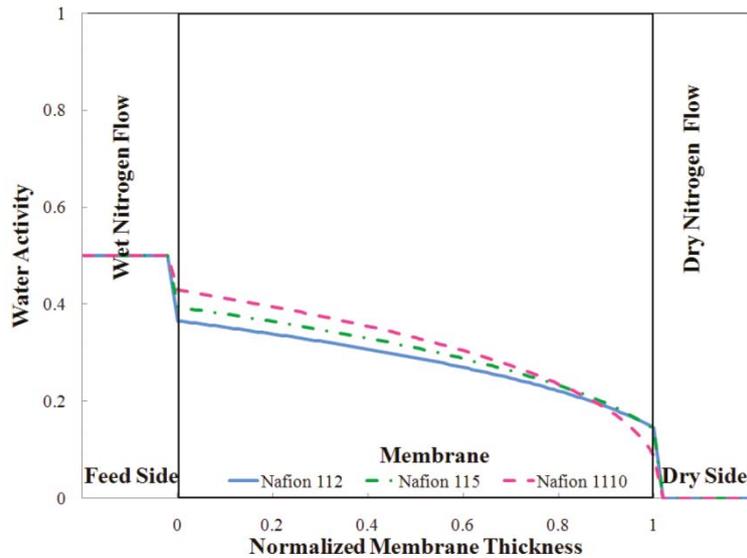
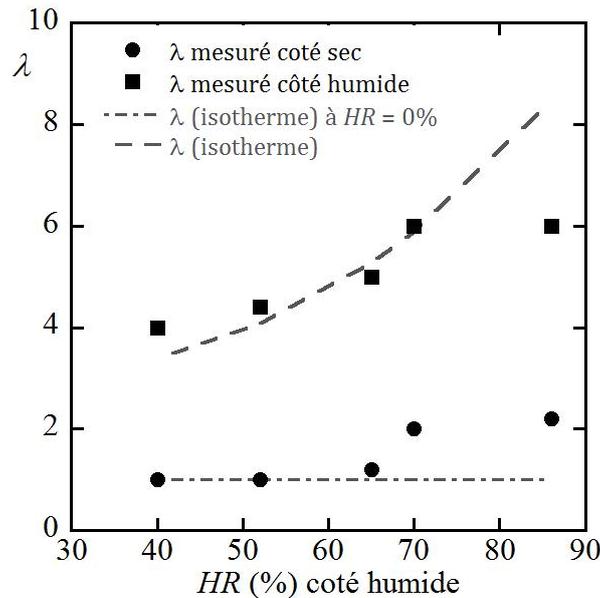


Figure 5-7 : Résultat des simulations de Zhao *et al.* (Figure issue de la référence [99])

On observe une discontinuité de la teneur en eau de part et d'autre de la membrane par rapport aux valeurs d'équilibre, ce qui traduit la présence de résistances au transfert d'eau aux interfaces (voir paragraphe suivant). La forme du profil d'hydratation (Nafion N1110) est bien bombée, mais ne rend pas compte de l'ensemble de nos observations. En particulier, ce modèle ne peut pas décrire la forme de double concavité que nous observons et il n'introduit pas de paramètre dépendant du temps, ce qui, on le verra dans le paragraphe 4.4, est nécessaire pour tenter d'expliquer les expériences de désorption partielle.

La teneur en eau aux extrémités des profils (à 0 et 250  $\mu m$ ) peut être comparée aux valeurs déterminées par l'isotherme de sorption (Chapitre 2, Figure 2-68a). Cette comparaison permet de déceler la présence d'éventuelles résistances aux interfaces entre la membrane et le flux d'air humide qui circule dans les canaux des plaques de la cellule. Cette comparaison est faite sur la Figure 5-8. Les valeurs mesurées du côté sec sont similaires à celle de la membrane sèche ( $\lambda \sim 1$ ) pour les expériences [0 – 0|40 – 0], [0 – 0|52 – 0] et [0 – 0|65 – 0]. Pour ces mêmes expériences, la valeur enregistrée côté humide correspond également assez bien aux valeurs de l'isotherme de sorption. Ceci indique que la résistance au transfert de masse est faible pour les faibles humidités. Pour les expériences [0 – 0|70 – 0] et [0 – 0|86 – 0], par contre, la valeur mesurée sur le bord exposé à l'air sec est supérieure à  $\lambda = 1$ . De même, la teneur en eau côté humide est nettement inférieure à la valeur de la courbe de sorption pour l'expérience [0 – 0|86 – 0].



**Figure 5-8 : Comparaison des teneurs en eau mesurées en fin d'expérience sur les côtés secs et humides et comparées aux valeurs données par l'isotherme de sorption.**

Bien que les erreurs sur le contrôle du taux d'humidité et le fait que les profils enregistrés en fin d'expérience ne sont pas tout à fait à l'équilibre (voir paragraphe suivant) empêchent de tirer des conclusions plus précises, les expériences indiquent clairement que les résistances d'interface sont très petites, voire négligeables pour les plus faibles valeurs de  $HR$  et qu'elles deviennent significatives lorsque l'humidité relative est supérieure à  $\sim 70\%$ . Rappelons que les débits d'air sec et humide sont relativement élevés dans la cellule de mesure ( $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ) ce qui favorise les échanges entre la membrane et l'air.

L'évolution temporelle de la teneur en eau moyenne  $\lambda_{moy}$  est tracée sur la Figure 5-9. Nous observons que les cinétiques de prise en eau ne sont pas terminées pour les expériences  $[0 - 0|52 - 0]$ ,  $[0 - 0|65 - 0]$  et  $[0 - 0|86 - 0]$ , alors qu'elles sont proches de l'état d'équilibre pour les expériences  $[0 - 0|40 - 0]$  et  $[0 - 0|70 - 0]$ . Ceci signifie que le temps caractéristique de la sorption partielle ne suit pas une variation monotone en fonction de l'humidité relative imposée du côté humide. De façon intéressante, les courbes de prise en eau des expériences  $[0 - 0|40 - 0]$  et  $[0 - 0|52 - 0]$  se croisent. Comme nous l'avons vu plus haut, les valeurs à la fin des expériences sont cohérentes avec celles données par la courbe de sorption, mais la façon d'arriver à l'équilibre est très différentes pour des conditions d'humidité qui sont, somme toute, relativement proches ( $HR = 40\%$  et  $52\%$ ).

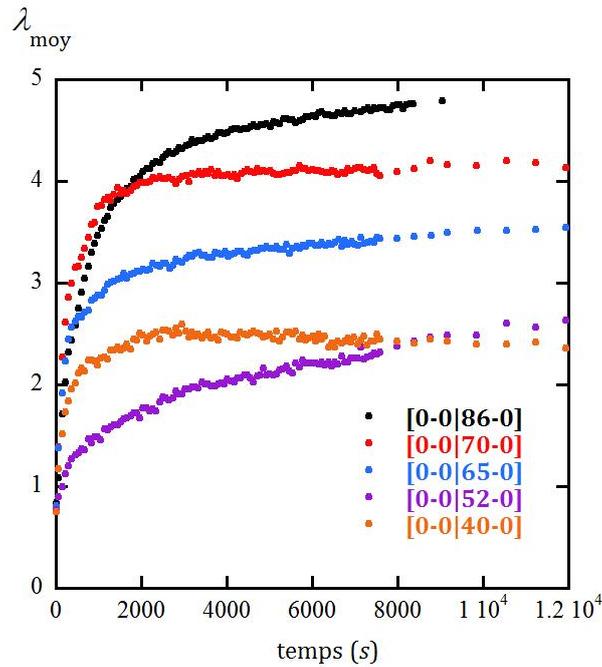


Figure 5-9 : Prise en eau en fonction du temps pour les différentes expériences de sorption partielle.

Afin d'essayer de mieux comprendre ce phénomène, nous avons réalisé d'autres expériences similaires sur un autre échantillon de membrane N1110 : [0 – 0|15 – 0], [0 – 0|25 – 0], [0 – 0|55 – 0] et [0 – 0|85 – 0] afin de voir si une quelconque « transition » pouvait être observée entre les basses et les hautes humidités. La Figure 5-10 montre les cinétiques de prise en eau correspondantes.

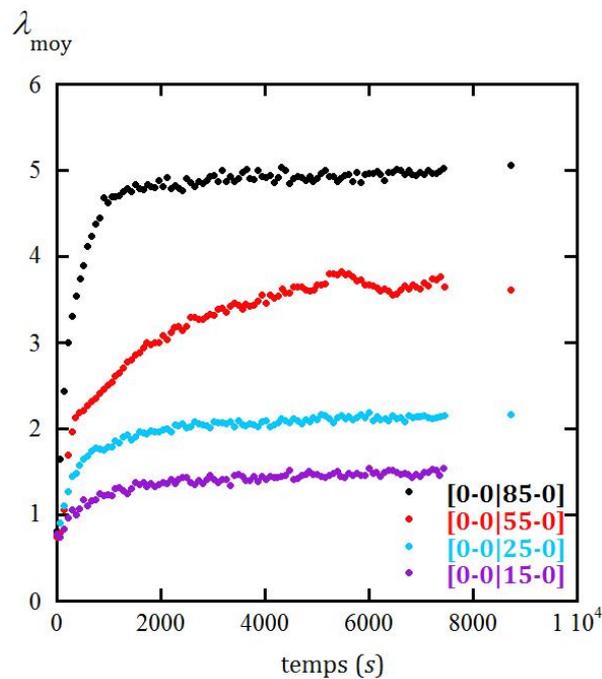
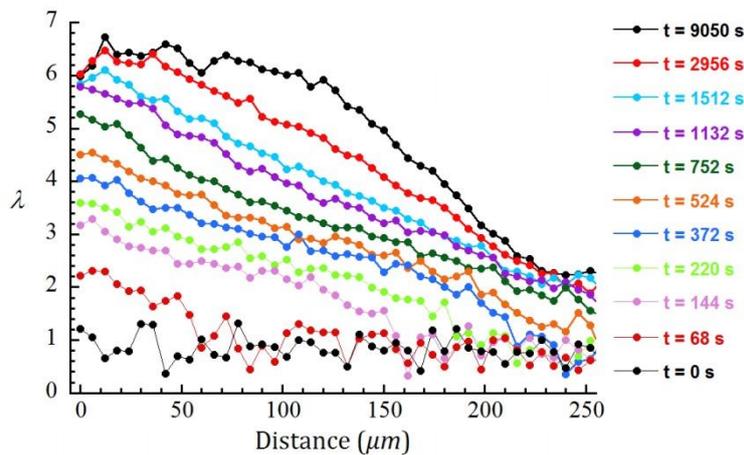


Figure 5-10 : Prise en eau en fonction du temps pour les expériences complémentaires de sorption partielle.

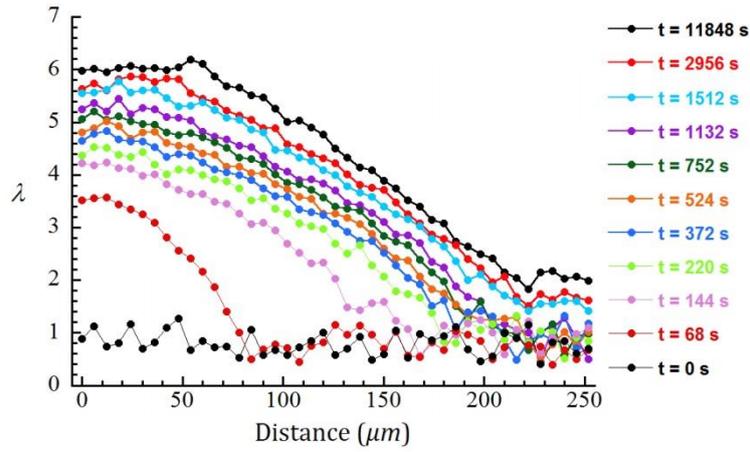
Cette deuxième série d'expériences fournit des résultats surprenants : nous n'observons pas de variations brutales du temps caractéristique des cinétiques de prise en eau, sauf sur la courbe mesurée à  $HR = 85\%$  qui atteint l'équilibre beaucoup plus rapidement que la courbe de la Figure 5-9 pour des conditions expérimentales *a priori* identiques. Les deux séries de mesure ne sont différentes que parce que l'échantillon a été changé. Les plaques d'admission de gaz ont peut-être été assemblées différemment de part et d'autre de la membrane avec une force de serrage différente, ce qui aurait pu entraîner des « court-circuits » qui ont permis à l'air de passer d'un côté à l'autre de la membrane. A ce stade, nous ne sommes toutefois pas capables d'expliquer les différences observées. Nous verrons dans la suite de ce chapitre que les expériences réalisées avec cette configuration de cellule peuvent être assez dépendantes des conditions dans lesquelles sont faites les mesures : la reproductibilité des expériences est dépendante des variations non contrôlées de l'humidité relative.

La figure suivante présente les profils d'eau mesurés au cours du temps pour chaque expérience de sorption partielle. Quelques profils représentatifs ont été sélectionnés dans chaque cas afin de ne pas surcharger les figures. L'évolution des profils mesurés lors des expériences complémentaires sont présentés en Annexe de ce manuscrit.

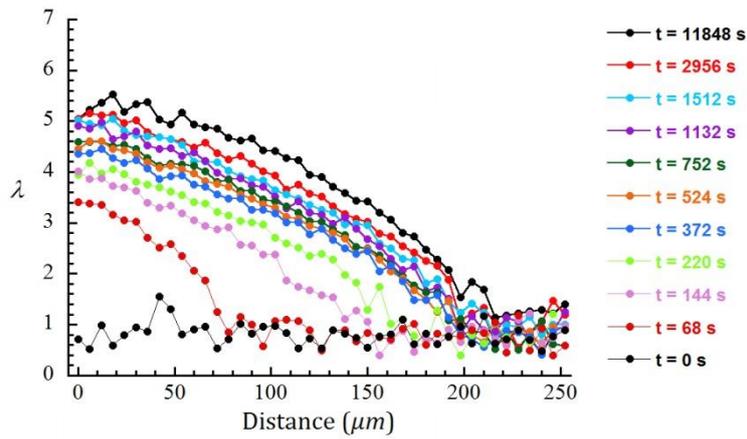
• **Expérience [0 – 0|86 – 0]**



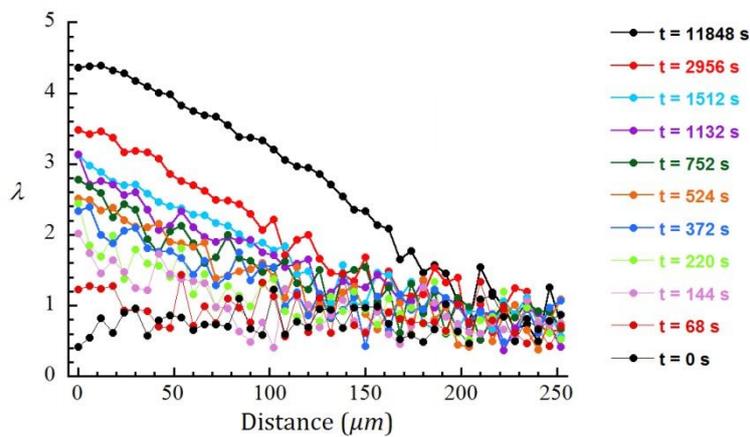
• **Expérience [0 – 0|70 – 0]**



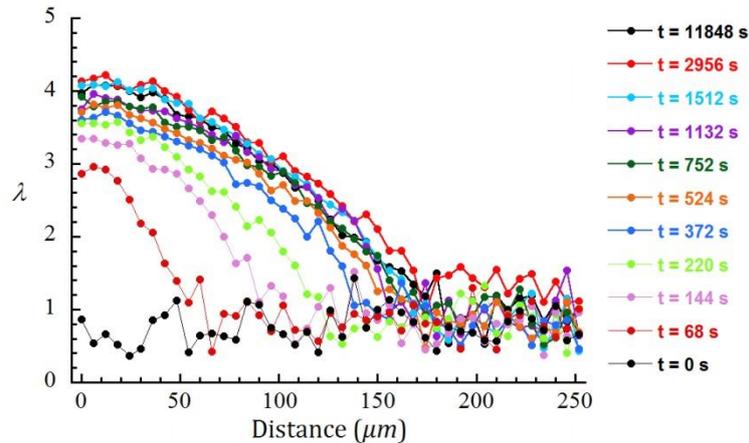
• **Expérience [0 – 0|65 – 0]**



• **Expérience [0 – 0|52 – 0]**



• **Expérience [0 – 0|40 – 0]**



**Figure 5-11 : Evolution des profils d'eau mesurés dans la membrane N1110 lors des expériences de sorption partielle.**

Pour toutes les expériences, le front d'eau se déplace du côté humide vers le côté sec. La forme des profils est arrondie, avec une section linéaire plus ou moins étendue au centre. Ces figures contiennent beaucoup d'information qu'il faudra analyser par des méthodes de simulation numérique ou d'identification de paramètres en utilisant un modèle physique de la diffusion de l'eau dans la membrane.

## 4.2 Sorption passive

L'expérience de sorption partielle passive présentée dans cette section consiste à envoyer de l'air à  $HR = 86\%$  ( $t > 0$ ) sur le côté gauche de la membrane initialement sèche alors qu'aucun flux ne circule du côté droit. Notre dispositif expérimental ne permet pas d'envoyer deux valeurs de  $HR$  différentes (autre que  $HR = 0$ ) de part et d'autre de la membrane. Une solution consiste à supprimer la contrainte de flux d'air sec envoyé sur la membrane pour obtenir une expérience de type :  $[86 - 86|86 - HR > 0]$ . On fait l'acquisition d'une série de 128 profils consécutifs. L'intervalle de temps séparant les profils est  $R_t \sim 76$  s (110 premiers profils) et 600 s (18 derniers profils).

La Figure 5-12 présente (a) une sélection de quelques profils d'hydratation dans l'épaisseur de la membrane en fonction du temps et (b) l'évolution temporelle de la teneur en eau moyenne de la membrane  $\lambda_{moy}$ .

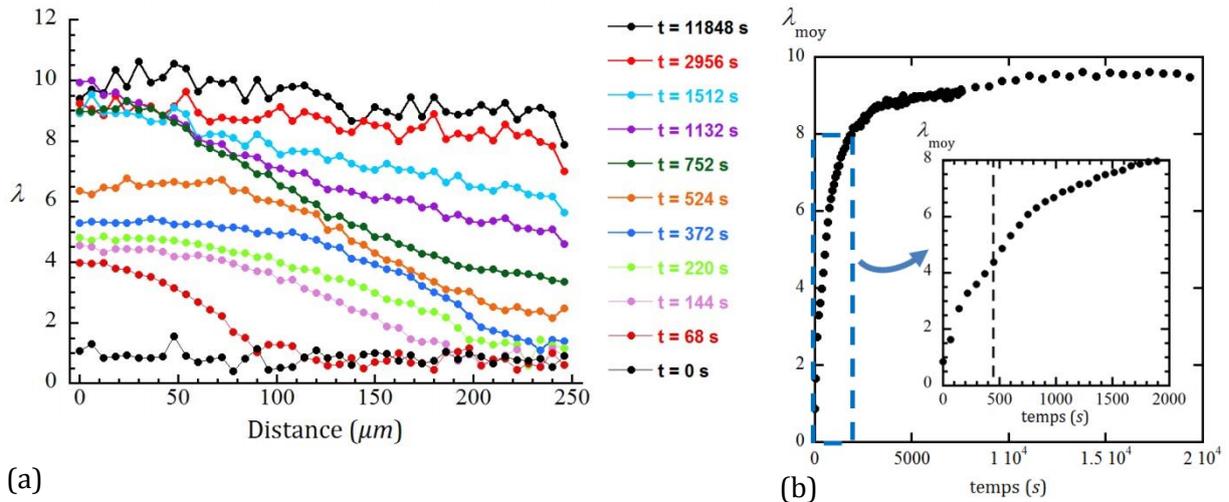


Figure 5-12 : Expérience de sorption passive ( $HR(\%) = [0 - 0|86 - /]$ ). (a) Profils de teneur en eau pour différents temps d'observation, (b) évolution temporelle de la teneur en eau moyenne de la membrane.

Les profils d'hydratation (Figure 5-12a) décrivent une progression du front d'humidité à travers la membrane en deux étapes. Lors de la première étape, le profil est arrondi et l'eau traverse la membrane du côté humide vers le côté sec. La forme des profils correspond à celle observée lors des précédentes expériences de sorptions partielles. Une fois que l'eau atteint l'extrémité droite (transition observée à  $t \sim 450$  s et visible sur la Figure 5-12b), la teneur en eau augmente des deux côtés de la membrane jusqu'à ce que le côté soumis à l'humidité la plus élevée atteigne son niveau d'équilibre ( $t \sim 752$  s, profil vert foncé). A partir de ce moment, la quantité d'eau continue à augmenter dans la partie droite pour atteindre le régime permanent où le profil est penché vers la droite, c'est-à-dire que flux d'eau est orienté du côté alimenté à  $HR = 86\%$  vers l'autre côté (où le  $HR$  n'est pas connu). Cette expérience est proche d'une expérience lors de laquelle deux conditions d'humidité différentes seraient envoyées de part et d'autre de l'échantillon. La différence réside cependant dans le fait que nous ne maîtrisons pas la teneur en eau de l'air au contact de l'interface droite de la membrane, teneur en eau qui augmente très probablement dès lors que qu'un flux d'eau transverse la membrane ( $t > 450$  s).

### 4.3 Désorption partielle

Lors de l'expérience de désorption partielle [89 – 89|0 – 89], de l'air sec est envoyé à  $t = 0$  sur le côté gauche d'une membrane initialement à l'équilibre avec de l'air humide à  $HR = 89\%$  tandis que l'autre côté de l'échantillon est maintenu au contact du flux d'air humide. L'acquisition est faite pour une série de 104 profils consécutifs. L'intervalle de temps séparant les profils est  $R_t \sim 76$  s (pour les 90 premiers profils) et 300 s (pour les derniers profils).

La Figure 4-13 contient (a, b) une sélection de quelques profils d'hydratation dans l'épaisseur de la membrane en fonction du temps et (c, d) l'évolution correspondante de la teneur en eau moyenne de la membrane  $\lambda_{moy}$ .

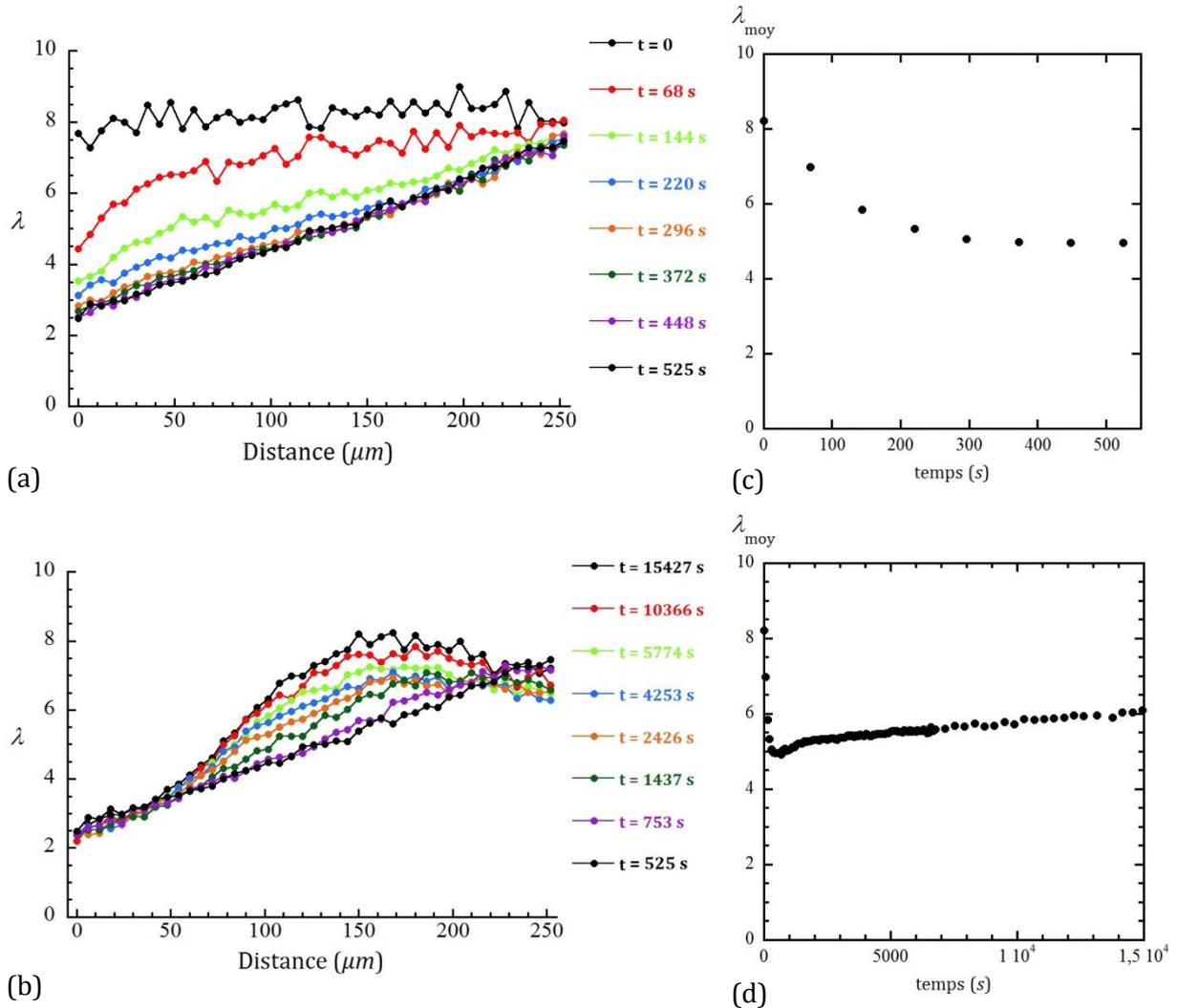


Figure 5-13 : Expérience de désorption partielle ( $HR(\%) = [89 - 89|0 - 89]$ ). Profils d'hydratation pour (a)  $t \leq 525$  s et (b)  $t \geq 525$  s. Evolution de la teneur en eau moyenne de la membrane pour (c)  $t \leq 525$  s et (d) pour toute la durée de l'expérience.

Lors de cette expérience, la teneur en eau diminue tout d'abord très rapidement du côté où est injecté l'air sec (côté gauche) et le point à 0  $\mu m$  atteint son hydratation d'équilibre au bout d'environ 500 s seulement. Pendant cette première phase, les profils d'eau sont arrondis du côté sec et, à  $t = 525$  s, le profil est relativement linéaire. Une deuxième phase commence alors, durant laquelle la quantité d'eau augmente très progressivement, principalement vers le côté humide. Le point au contact de l'air sec reste lui toujours à une hydratation constante. La forme des profils devient de plus en plus arrondie pour être finalement similaire à celle observée à la fin de l'expérience de sorption partielle [0 - 0|86 - 0] (Figure 5-6 et Figure 5-11). La courbe

montrant l'évolution de la teneur en eau moyenne (Figure 5-13d) est étonnante car elle comporte un minimum à  $t \sim 525$  s, moment à partir duquel l'hydratation moyenne augmente à nouveau lentement. Cette expérience a été répétée plusieurs fois (en particulier sur plusieurs échantillons de membrane) et la présence de ce minimum a été à chaque fois confirmée (ces mesures sont présentées en Annexe du manuscrit).

Les modèles de diffusion Fickienne (avec ou sans dépendance du coefficient de diffusion avec la teneur en eau) sont incapables de rendre compte de cette observation. Pour tenter de l'expliquer, il devient nécessaire d'introduire au moins un phénomène qui est décalé dans le temps par rapport aux phénomènes de diffusion et aux transferts aux interfaces. Ce nouvel « ingrédient » peut faire intervenir la réponse mécanique de la membrane en considérant qu'une partie de la phase de polymère répond aux sollicitations mécanique de façon viscoélastique. Cette approche est développée dans le paragraphe suivant.

## 4.4 Discussion

### 4.4.1 Introduction du caractère viscoélastique du polymère dans un modèle physique du transport

En accord avec nos résultats, plusieurs études rapportent que la diffusion de l'eau dans les membranes Nafion n'est pas de nature Fickienne, mais dépend des propriétés viscoélastiques du polymère [114, 115]. Kongkanand *et al.* [115] ont effectué des mesures de sorption dans des membranes Nafion fines ( $< 3 \mu\text{m}$ ) à l'aide d'une balance à quartz. Les auteurs ont observé que pour des petits pas d'humidité relative ( $HR < 25\%$ ), la sorption de l'eau ne présente pas d'hystérésis, indiquant que le transport de l'eau est limité principalement par le transfert de masse aux interfaces. Or, pour des grandes variations de  $HR$ , la sorption présente un hystérésis, et le transport de l'eau est alors limité par le taux de relaxation du polymère. De même, le modèle de transport de l'eau décrit par l'équation (4-4) permet de décrire les cinétiques de sorption en faisant intervenir un coefficient de transfert de masse aux interfaces et un taux de relaxation. D'après ces auteurs, la diffusion de l'eau est très rapide lors de la désorption et n'est limitée que par les résistances d'interface. Le mécanisme de sorption, par contre, peut être décomposé en deux étapes. Dans un premier temps, le transport de l'eau est limité par le transfert de masse aux interfaces puis, dans un second temps, le temps de relaxation des chaînes de polymère, qui se réorganisent pour accommoder l'eau dans la structure, devient à son tour limitant. Le temps caractéristique de cette réorganisation est beaucoup plus long que le temps associé à la diffusion et au transfert aux interfaces.

L'ensemble de nos résultats expérimentaux sont en accord avec le fait que la diffusion n'est pas Fickienne dans le Nafion si on considère celui-ci comme un matériau homogène (forme des profils, temps caractéristique de sorption différent de celui de la désorption) et l'apparition du minimum sur la cinétique de désorption partielle indique qu'un phénomène supplémentaire possédant un temps caractéristique long doit être pris en compte. Sur la base de ces observations Gaël Maranzana (LEMETA) a proposé récemment d'introduire le caractère viscoélastique du polymère dans une modélisation monodimensionnelle de la diffusion au travers de la membrane.

Ce modèle considère le polymère comme étant constitué de deux phases : une phase viscoélastique qui participe au transport à l'échelle macroscopique et dont le gonflement, fonction de sa teneur en eau  $\lambda_1$ , est déphasé par rapport à la concentration en eau extérieure et une phase élastique, de teneur en eau  $\lambda_2$ , qui permet de stocker de l'eau mais qui ne participerait pas au transport à l'échelle macroscopique (Figure 5-14). Suivant ce modèle, la sorption de la phase élastique serait limitée par la diffusion dans la phase viscoélastique responsable du transport : tant que les pores viscoélastiques ne sont pas gonflés, la diffusion est faible et donc la sorption est lente. En désorption, les pores viscoélastiques sont initialement gonflés, ce qui implique un coefficient de diffusion important, d'où une désorption de la phase élastique rapide.

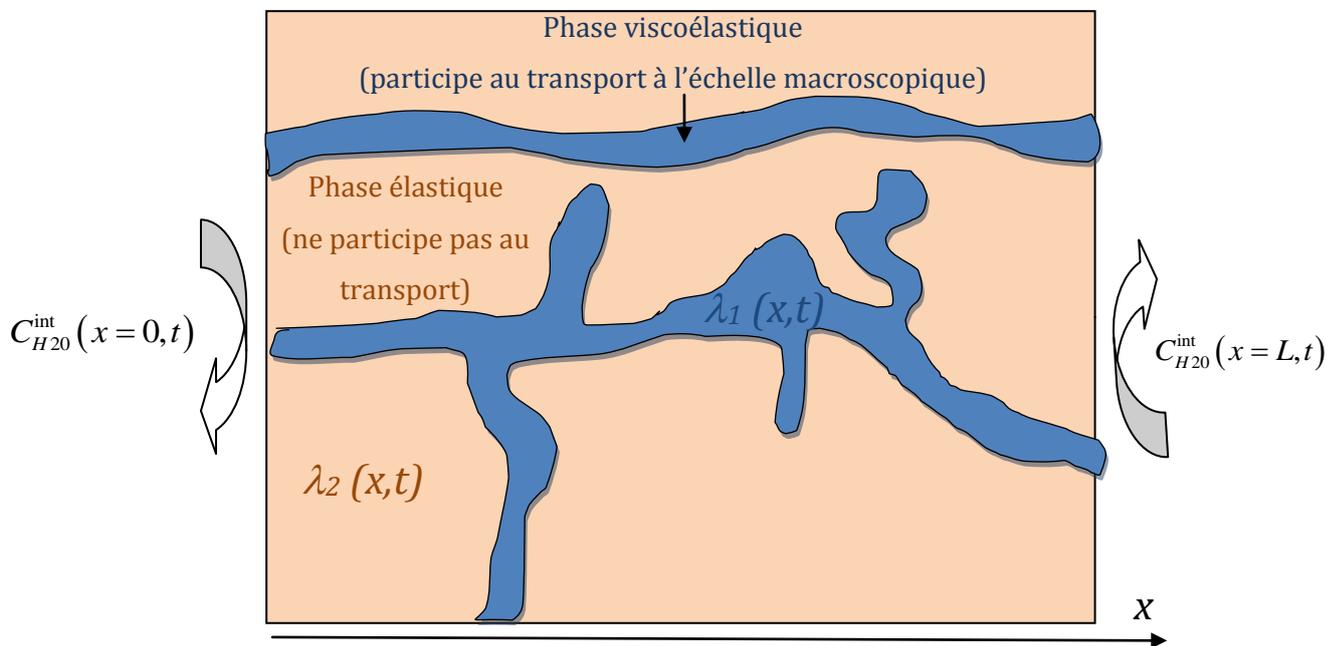


Figure 5-14 : Illustration de la modélisation de la structure du Nafion en deux phases : élastique et viscoélastique.

En régime permanent, la teneur en eau de la phase viscoélastique est identique à celle de la phase élastique. Cependant, en régime transitoire, la relaxation du polymère induit un déphasage et la teneur en eau de la phase viscoélastique est définie par :

$$\lambda_1(x, t) = \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^t \lambda_2(x, t') e^{-\frac{t-t'}{\tau}} dt' \quad (4-11)$$

avec  $\tau$  le temps caractéristique de viscoélasticité.

La teneur en eau moyenne de la membrane est définie par :

$$\bar{\lambda} = \varepsilon \lambda_1 + (1 - \varepsilon) \lambda_2 \quad (4-12)$$

avec  $\varepsilon$  la proportion de phase viscoélastique.

La loi de diffusion de l'eau dans la membrane est :

$$\frac{\partial \bar{\lambda}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D^{H_2O}(x, t) \frac{\partial \bar{\lambda}}{\partial x} \right] \quad (4-13)$$

et le coefficient de diffusion est proportionnel au volume de la phase viscoélastique, participant au transport :

$$D^{H_2O}(x, t) = \frac{D_0^{H_2O}}{\lambda_0} \lambda_1 \quad (4-14)$$

Finalement, les conditions limites d'échange de matière sont déterminées par les coefficients d'échange de matière, définis par :

$$D^{H_2O} \left( \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right)_{x=0} = H_{x=0} (\lambda_{x=0} - \lambda_{ext}^{x=0}) \quad (4-15)$$

$$D^{H_2O} \left( \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right)_{x=L} = -H_{x=L} (\lambda_{x=L} - \lambda_{ext}^{x=L}) \quad (4-16)$$

La Figure 5-15 montre les résultats de simulations 1D réalisées sous Matlab pour des expériences de sorption partielle et désorption partielle. Les paramètres de simulation sont résumés dans le Tableau 5-2.

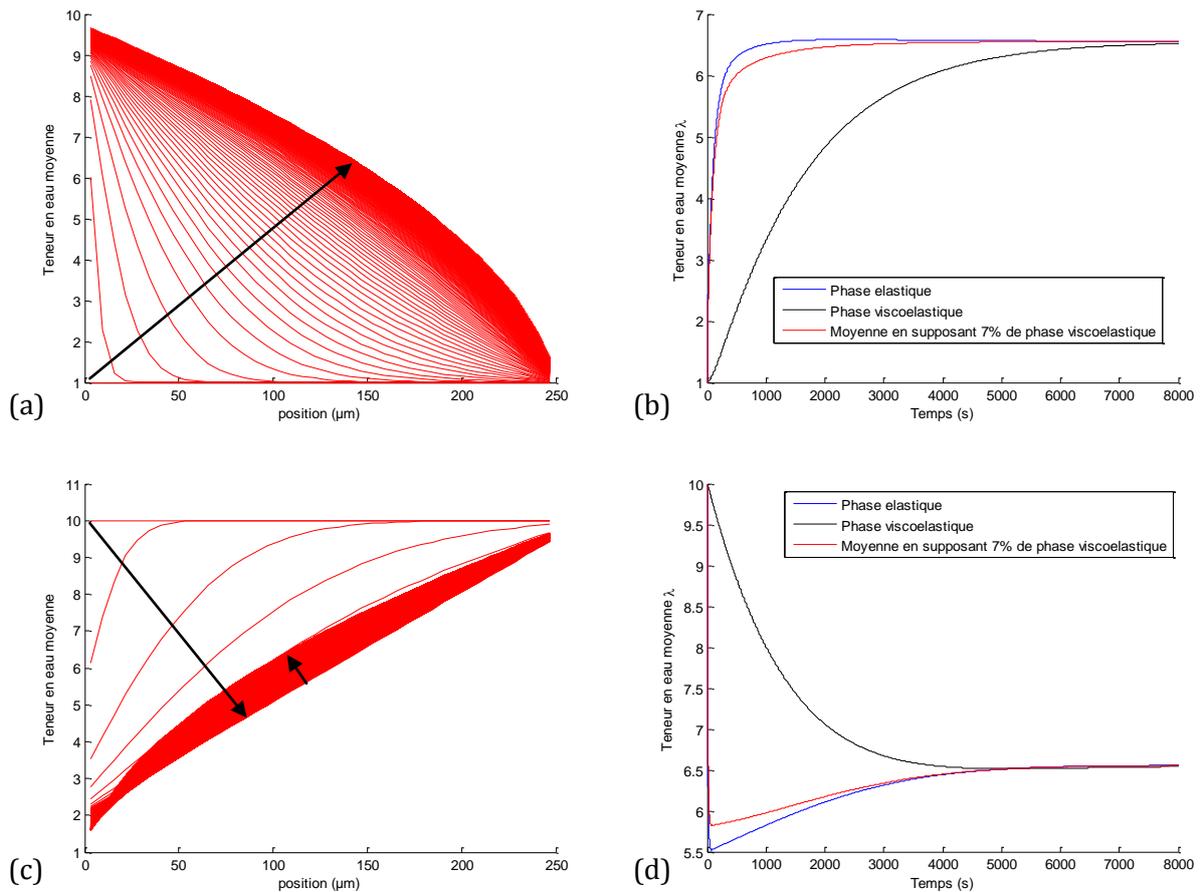


Figure 5-15 : Résultats des simulations : (a) profils d'eau lors d'une sorption partielle, (b) cinétique de sorption partielle, (c) profils d'eau lors d'une désorption partielle et (d) cinétique de désorption partielle.

Tableau 5-2 : Résumé des paramètres utilisés pour les simulations.

Epaisseur de la membrane	$L = 250 \mu m$
Temps caractéristique de viscoélasticité	$\tau = 1600 s$
Température	$T = 25^\circ C$
Coefficient de diffusion à l'équilibre	$D_0^{H_2O} = 3.5/14 \times 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{2436}{T}\right)$
Coefficient d'échange aux interfaces	$H = 4.4 \times 10^{-6} m \cdot s^{-1}$
Teneur en eau initiale	$\lambda = 1$ (sorption partielle) $\lambda = 10$ (désorption partielle)
Teneur en eau extérieure ( $x = 0$ )	$\lambda = 10$ (sorption partielle) $\lambda = 1$ (désorption partielle)
Proportion de la phase viscoélastique	$\varepsilon = 0.07$

Comme pour les modèles de diffusion Fickienne où le coefficient de diffusion dépend de la teneur en eau, les profils calculés ici présentent bien une forme bombée, sans présenter de double concavité, contrairement aux résultats des expériences. Par contre, l'apport de cette modélisation réside dans le fait que les cinétiques de sorption et désorption partielle prennent place en deux temps : un temps est lié à la phase élastique, l'autre, plus long, à la phase viscoélastique. Le plus intéressant est que le minimum présent sur la courbe d'évolution de la teneur en eau en fonction du temps lors de la désorption partielle est bien reproduit par la simulation. Ce minimum est atteint lorsque le profil d'eau est linéaire, conformément à l'expérience.

Même si cette modélisation ne permet pas de rendre compte de l'ensemble des phénomènes observés, le fait de prendre en compte le caractère viscoélastique du polymère dans un modèle physique couplant la diffusion et la mécanique semble être prometteur et constitue une perspective intéressante de ce travail de thèse.

#### **4.4.2 Diffusion bidimensionnelle**

Est-il possible que la géométrie de notre cellule influence la forme des profils d'hydratation et/ou la cinétique lors des expériences de sorption/désorption ?

La séquence d'imagerie SE-SPI 1D que nous avons utilisée permet de mesurer la moyenne de la quantité d'eau dans un volume  $R_s \times S$ .  $R_s$  est la résolution spatiale des profils, qui est de  $6 \mu m$  pour les expériences présentée et  $S$  est la surface de la membrane irradiée par le champ radiofréquence de la bobine RMN 2D (soit approximativement la surface de la bobine elle-même). Lors d'une expérience de sorption, il est possible que la quantité d'eau située directement sous les dents des plaques d'alimentation soit plus faible que celle située sous les canaux d'alimentation eux-mêmes. Ce phénomène peut alors avoir un impact sur la forme des profils transitoires et sur les valeurs des teneurs en eau à l'équilibre. Ceci peut jouer un rôle important, car comme nous utilisons une membrane plus épaisse qu'une membrane standard de PEMFC, son épaisseur ( $250 \mu m$ ) n'est pas négligeable par rapport à la taille des canaux ( $1 mm$ ). Il devient nécessaire alors de considérer la géométrie 2D du système.

Afin d'essayer de quantifier un tel effet, une simulation de l'évolution de profils d'hydratation a été réalisée en géométrie réelle (2D) et comparée à une géométrie pseudo-1D pour laquelle le rapport épaisseur de membrane / largeur des dents est 10 fois plus faible (soit une épaisseur de dent et de canaux de  $100 \mu m$ ). Les simulations ont été réalisées par Julia Mainka (LEMETA) en

résolvant l'équation de la diffusion de Fick dans les deux géométries considérées (voir Figure 5-16) avec la boîte à outils « PDE Tool » de Matlab.

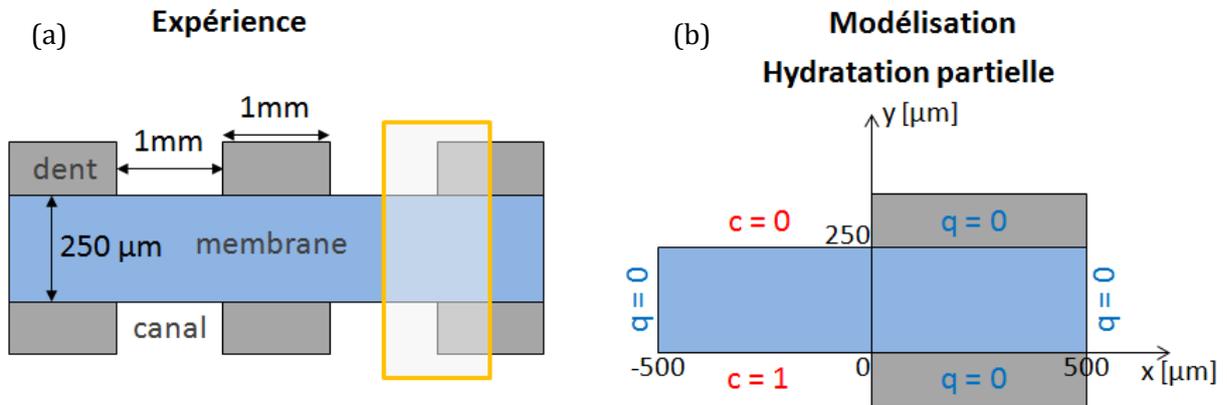


Figure 5-16 : (a) Schéma de la géométrie de la cellule de mesure. (b) Géométrie utilisée pour la modélisation, avec  $c$  la concentration d'eau imposée et  $q$  le flux d'eau. Les conditions aux limites sur le flux et la concentration sont indiquées en bleu et rouge.

L'équation de diffusion 2D en coordonnées cartésiennes est donnée par :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) \quad (4-17)$$

avec  $c$  la concentration d'eau et  $D$  le coefficient de diffusion fixé à  $10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$ .

Pour observer l'influence de la géométrie, les profils d'eau ont été simulés pour deux cas de figure. Le « Cas 2D » correspond à la géométrie réelle de la cellule de mesure, à savoir une largeur de dent et du canal de 1 mm. Le « Cas 1D » correspond à une géométrie « idéale » où la largeur de dent et de canal est de 0.1 mm. Ce cas est alors comparable à une géométrie 1D où la majorité de la surface de la membrane se trouve sous les canaux des plaques d'alimentation.

Les conditions limites du système pour une expérience d'hydratation partielle sont représentées sur la Figure 5-16b. L'évolution de la teneur en eau moyenne de la membrane pour une sorption partielle et symétrique pour le « cas 2D » et le « cas 1D » est représentée sur la Figure 5-17.

Nous observons que l'effet 2D allonge considérablement la cinétique de sorption par rapport à la géométrie pseudo 1D. En diminuant la largeur de canal d'un facteur 10, les simulations montrent en effet que le temps d'équilibre est également réduit d'un facteur 10. De plus, on note que les temps caractéristiques d'équilibre sont identiques pour les expériences de sorption symétrique et partielle, pour une géométrie donnée.

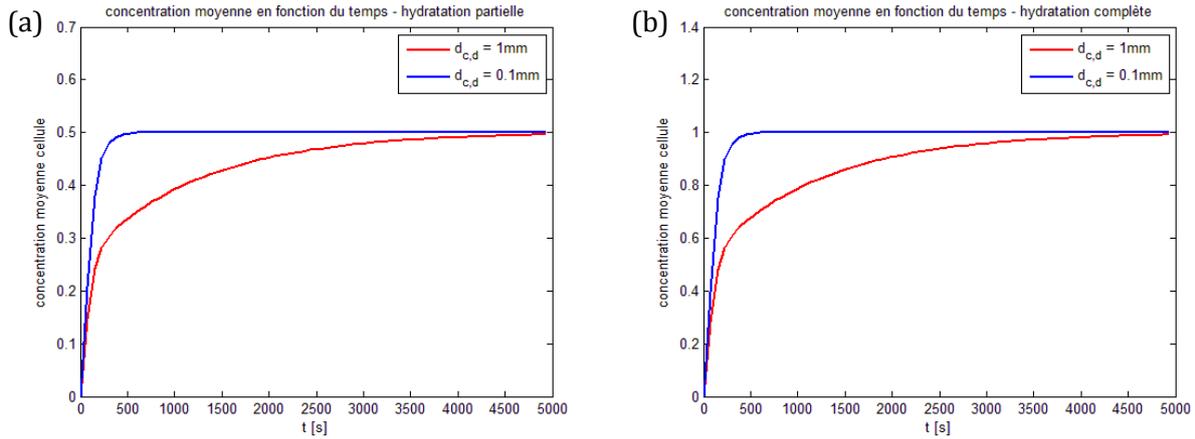


Figure 5-17 : Simulation des cinétiques de sorption (a) partielle et (b) symétrique, pour une largeur de canal/dent  $d_{c,d}$  de 1 et 0.1 mm.

L'évolution temporelle des profils de concentration d'eau moyennés selon  $x$ , avec une moyenne spatiale  $\Delta y = R_s = 6\ \mu\text{m}$  et une moyenne temporelle  $\Delta t = R_t = 76\ \text{s}$ , est représentée sur la Figure 5-18a pour le cas de la géométrie réelle et sur la Figure 5-18b pour le cas de la géométrie idéale.

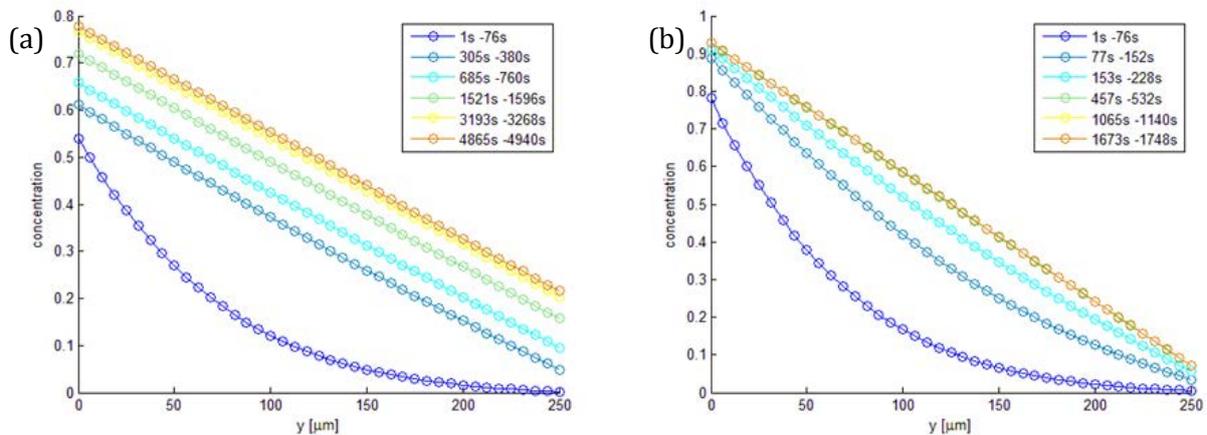
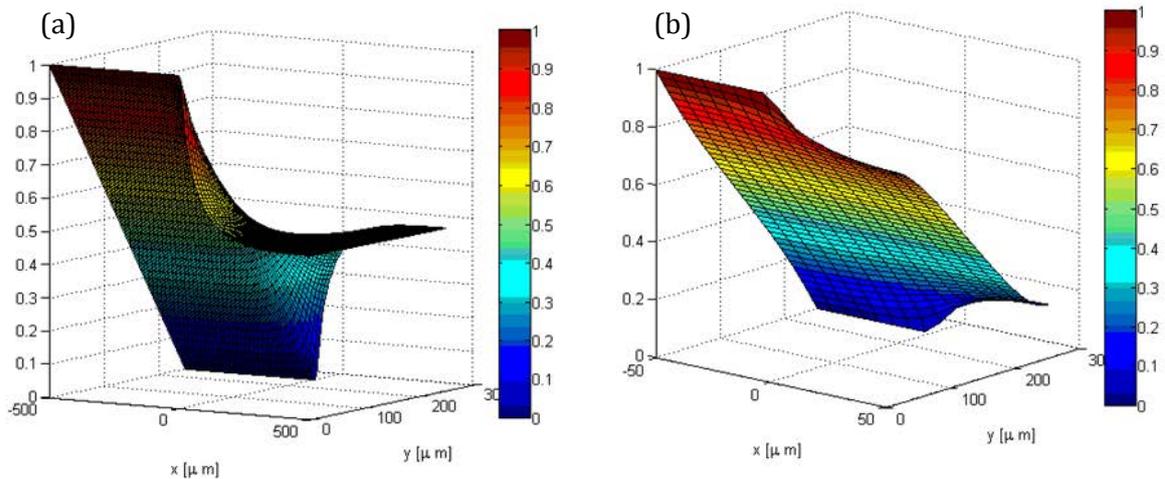


Figure 5-18 : Simulation des profils d'hydratation d'une membrane Nafion N1110 en sorption partielle dans (a) le cas 2D et (b) le cas 1D.

La simulation des profils de concentration d'eau montre que l'effet 2D modifie les teneurs en eau aux interfaces de la membrane (extrémités des profils). En effet, la concentration en eau à l'interface « humide » diminue alors que la concentration à l'interface « sèche » augmente par rapport à une géométrie 1D. Pour mieux visualiser ce phénomène, nous avons calculé les champs de concentration à l'équilibre pour le cas de la géométrie réelle (Figure 5-19a) et idéale (Figure 5-19b).



**Figure 5-19 : Simulation des champs de concentration d'une membrane Nafion N1110 en sorption partielle dans (a) le cas 2D, à l'équilibre ( $t = 5000$  s), et (b) le cas 1D à l'équilibre ( $t = 1800$  s).**

On remarque que sous le canal, la concentration d'eau dans la membrane est identique aux conditions limites imposées. Cependant, sous la dent de la plaque d'alimentation, la concentration est de 0.5 pour le « cas 2D » alors qu'elle varie de  $\sim 0.2$  à  $\sim 0.8$  dans le « cas 1D ». La moyenne de la concentration en eau pour  $\Delta y = R_s = 6 \mu m$  explique alors la différence observée sur les profils de concentration.

#### Conclusion :

L'« effet 2D » induit un retard sur la cinétique de sorption et un effet de moyenne sur la teneur en eau aux interfaces de la membrane qui peuvent être interprétés, à tort, comme des effets d'interfaces. Cependant, ces simulations surestiment probablement les effets dont nous sommes victimes lors de nos expériences. Dans notre cellule de mesure, en effet, la membrane est simplement maintenue entre les deux plaques d'alimentation (la force de serrage est faible et les vis sont en Nylon) et l'air injecté avec un fort débit peut vraisemblablement passer partiellement sous les dents sous l'effet de la pression du gaz. Néanmoins, les simulations montrent que la géométrie de notre cellule n'est pas optimale et que, pour minimiser les effets de diffusion 2D il faudrait graver dans les plaques d'alimentation des dents et des canaux de largeur  $0.1 \mu m$ . Ceci peut-être réalisable techniquement par impression 3D, ce qui ouvre une perspective intéressante à ce travail.

## 4.5 Perspectives

### 4.5.1 Membrane soumise à de l'eau liquide

Dans une pile en fonctionnement, de l'eau liquide est en contact avec la membrane. Il serait intéressant d'utiliser notre méthodologie pour essayer d'observer l'évolution temporelle de la répartition de l'eau dans une membrane en contact sur une face avec de l'eau liquide et avec un flux d'air sec sur l'autre face. Des mesures préliminaires ont été réalisées en ce sens. Pour cela, nous avons dû modifier la cellule ainsi que la méthodologie de mesure.

- **Instrumentation**

Une plaque en cuivre, dans laquelle sont usinés des canaux, est intercalée entre la membrane et la plaque d'alimentation en eau (voir Figure 5-20). L'ajout de cette interface permet de constituer un écran radiofréquence entre la bobine RMN et l'eau liquide qui se situe en dehors de la membrane. Ceci permet en théorie de visualiser uniquement l'eau présente dans la membrane. Un joint d'étanchéité a également été ajouté pour que la cellule soit hermétique à l'eau.

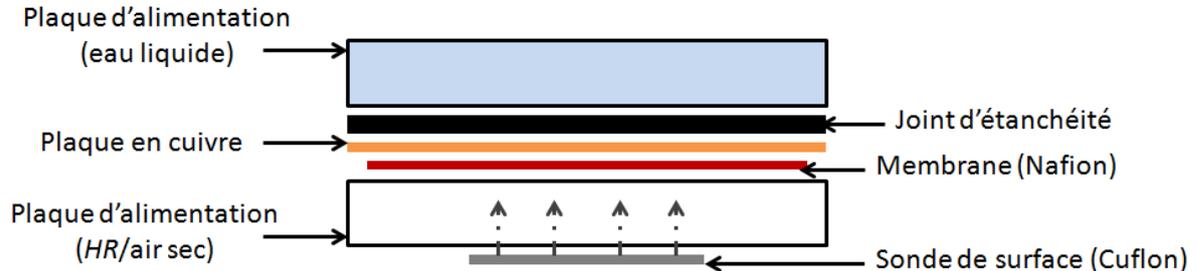


Figure 5-20 : Une plaque en cuivre et un joint d'étanchéité sont ajoutés à la cellule de mesure.

- **Résultat préliminaire**

Une membrane Nafion N1110 est en contact avec de l'eau liquide sur sa face gauche et un flux d'air sec alimente son côté droit. Le profil SPI enregistré à l'équilibre est visible sur la Figure 5-21. Les bords supposés de la membrane sont indiqués par des traits pointillés. On remarque que le profil d'équilibre présente une forme concave, comparable à ceux mesurés lors des expériences de sorption et désorption partielles. La plaque en cuivre usinée permet donc bien de faire écran au signal provenant de l'eau liquide en contact avec la membrane. Toutefois, on note qu'un signal résiduel est présent sur la gauche du profil, probablement parce que la plaque n'écrante pas complètement le signal à cet endroit-là. Les conditions de mesure ne sont donc pas

optimales et des développements supplémentaires seraient nécessaires pour réaliser ces mesures dans de meilleures conditions. Le problème du gonflement géométrique de la membrane se pose également ici car, comme la membrane est soumise à de l'eau liquide, elle gonfle beaucoup plus que lorsqu'elle est soumise à de l'air humide (des variations relatives d'épaisseur de plus de 20% sont observées [1]). Ceci pose des problèmes expérimentaux car la cellule doit pouvoir s'accommoder de la forte pression de gonflement sans détérioration et tout en assurant l'étanchéité.

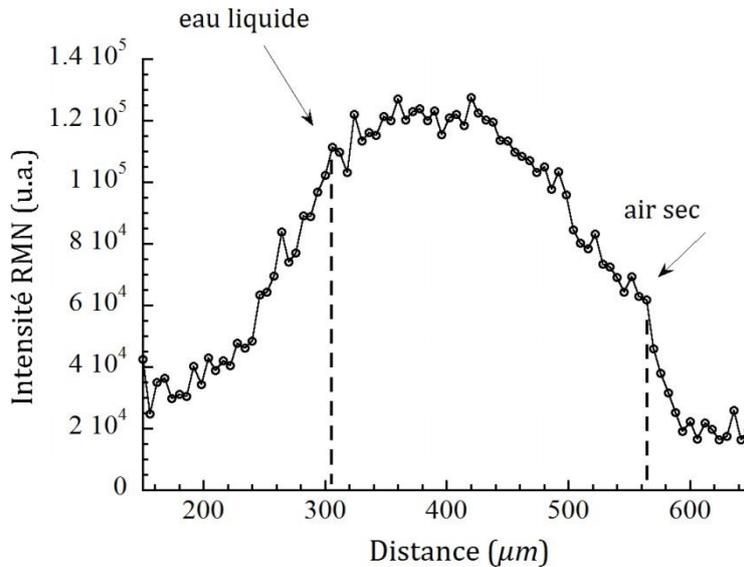


Figure 5-21 : Profil d'hydratation d'une membrane Nafion N1110 à l'équilibre en contact avec de l'eau liquide à gauche et un flux d'air sec à droite.

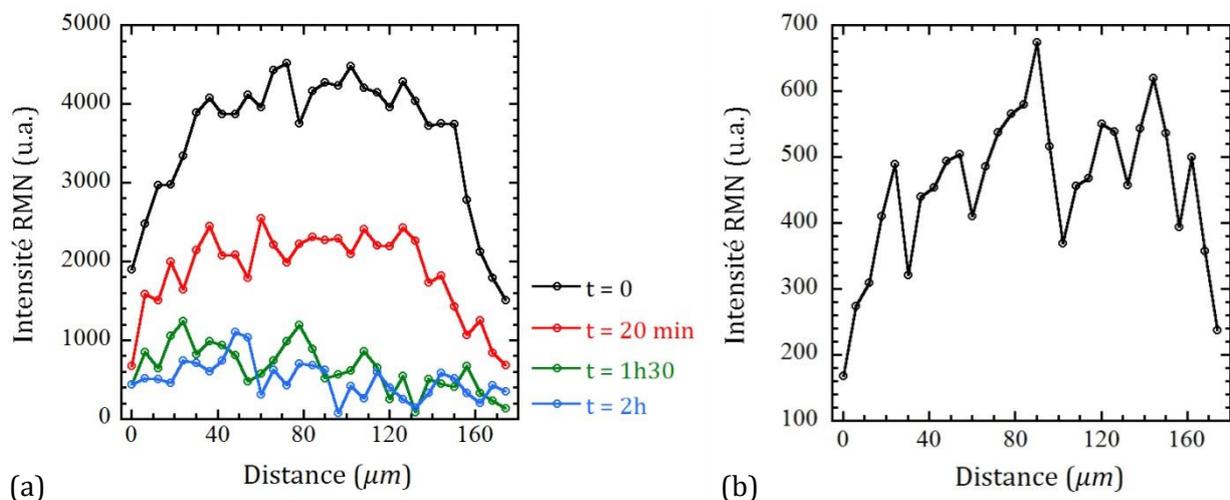
#### 4.5.2 Imagerie d'AME et d'une mini-pile en fonctionnement

Bien que ce travail soit centré uniquement sur la mesure *ex situ* de la répartition de l'eau au travers de la membrane, nous avons effectué des mesures préliminaires sur un assemblage membrane/électrode (AME). L'AME utilisé est constitué d'une membrane Nafion N117 et d'électrodes. L'AME est placé dans la cellule de mesure et subit une désorption symétrique. De l'air sec est envoyé à  $t = 0$  de chaque côté de l'AME préalablement hydraté à  $HR = 92\%$  pendant 4 heures.

L'ensemble des profils d'hydratation mesurés durant la désorption symétrique de l'AME est visible sur la Figure 5-22a. Pour ces mesures, le nombre d'accumulation est  $NS = 16$ , ce qui multiplie par 8 le temps d'acquisition des profils (soit environ 10 minutes par profil). Les profils d'hydratation présentent une forme relativement plate au centre de la membrane, ce qui indiquerait une diffusion rapide de l'eau à l'intérieure de l'AME. Néanmoins, la teneur en eau aux

interfaces de l'AME est faible et le bruit de mesure important. D'après l'interprétation des résultats présentés dans ce chapitre on peut supposer que les électrodes imposent une résistance d'interface supplémentaire. De plus, nous pouvons supposer que les conditions de fabrication de l'AME (contrainte de compression, température) peuvent également affecter la teneur en eau maximale de la membrane.

La Figure 5-22b présente le profil d'hydratation de l'AME à  $t = 0$ , enregistré avec des paramètres d'imagerie identiques à ceux utilisés pour les mesures sur la membrane seule de ce chapitre ( $NS = 2$ , temps d'écho identique). Le rapport signal/bruit du profil d'eau est faible : l'intensité du signal RMN dans un AME à l'équilibre est inférieur d'un facteur 10 à celle d'une membrane seule dans les mêmes conditions d'humidité relative. Ceci est dû à l'effet d'écran du champ RF par les électrodes de l'AME, constituées majoritairement de poudre de graphite et de grains de platine. Cet effet est rédhibitoire ici et exclut l'utilisation de notre méthodologie (sonde de surface 2D) pour une investigation détaillée de l'évolution de la teneur en eau dans une PEMFC en fonctionnement. Pour pouvoir réaliser ce type d'étude, il sera nécessaire de changer de géométrie de cellule afin de s'affranchir de ces effets d'écran. Cette stratégie est en cours d'étude au laboratoire et une cellule de pile adaptée a été usinée récemment (Figure 5-23).



**Figure 5-22 : Profil d'hydratation d'un AME (a) en désorption symétrique avec  $NS = 16$  ( $HR = 92\% \rightarrow 0\%$ ) et (b) à l'équilibre ( $HR = 92\%$ ) avec des paramètres d'acquisition identiques à ceux des mesures présentées dans les sections 2 et 3 de ce chapitre.**

Dans ce prototype, la bobine RMN est constituée d'un résonateur plan pouvant produire un champ magnétique radiofréquence orienté parallèlement au plan de la membrane, et pouvant être intégrée de part et d'autre de l'assemblage membrane/électrode. Ce design adapté permettra de contourner les difficultés posées par la présence de matériaux conducteurs (couches de diffusion des gaz et électrodes), *a priori* non compatibles avec l'imagerie RMN d'un cœur de PEMFC.

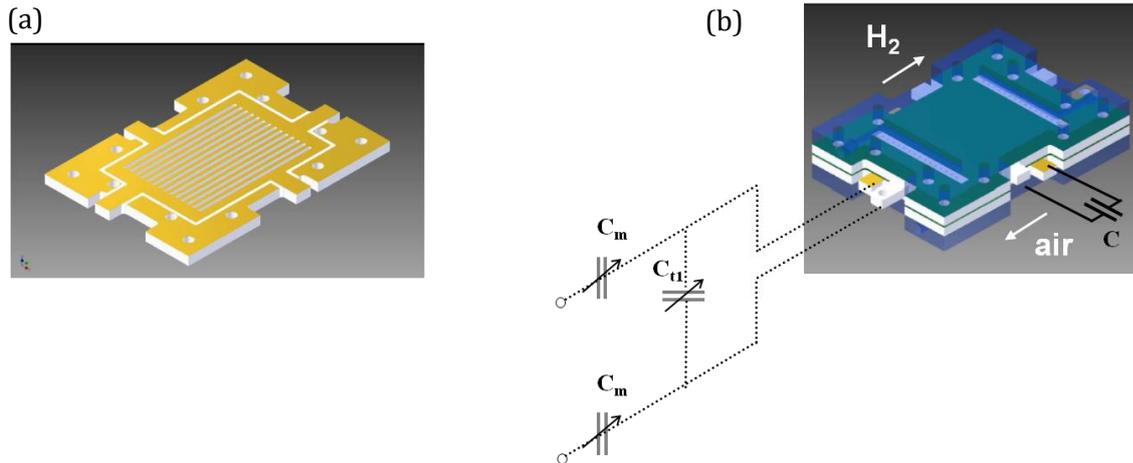


Figure 5-23 : Schéma du prototype de mini-pile IRM développé au LEMTA. (a) plaque d'admission des gaz. La plaque de Téflon recouverte de cuivre (Cufion) est usinée pour dessiner les canaux d'alimentation. Les deux plaques d'alimentation forment ensemble un résonateur plan qui fournit un champ magnétique orienté dans le plan de la membrane, ce qui évite les effets d'écran dus à la présence d'éléments conducteurs dans la pile. (b) Vue d'ensemble du prototype de mini-pile et schéma électrique de la sonde RMN.

## 4.6 Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les résultats de mesures de l'évolution de la teneur en eau d'une membrane Nafion soumise de part et d'autre à un flux d'air dont l'humidité est contrôlée. La méthode développée dans le chapitre 2 de ce manuscrit a été mise à profit et l'on a montré qu'elle était adaptée à ce genre de mesures où la résolution spatiale doit être bonne et où, surtout, la résolution temporelle est primordiale. En effet, les phénomènes observés se déroulent avec des temps caractéristiques qui peuvent être relativement courts et seule une méthode relativement bien résolue peut permettre d'en observer les détails.

Les mesures de sorption et désorption symétriques permettent d'observer directement, sur l'allure des profils d'eau, un phénomène important : la diffusion ne constitue globalement pas un facteur limitant pour le transport d'eau dans la membrane. Le coefficient de diffusion est généralement suffisamment élevé pour que le temps de diffusion soit court par rapport aux autres phénomènes mis en jeu. L'analyse qualitative des expériences de sorption et désorption partielles a permis de distinguer la nature de ces autres phénomènes. Nous avons vu que la réponse mécanique du polymère à la sollicitation extérieure (augmentation ou diminution brutale de l'humidité de l'air) introduisait très probablement dans le système un temps caractéristique long qui, au final, pilotait l'allure des cinétiques de prise ou de perte d'eau. Les expériences de désorption partielle a permis d'observer un minimum dans la courbe d'évolution de la quantité moyenne d'eau dans la membrane et nous avons vu que ceci pouvait être expliqué

qualitativement en construisant un modèle physique où le polymère est constitué d'une phase élastique et d'une phase viscoélastique. Enfin, des simulations simples d'expériences de sorption et sorption partielle dans la géométrie réelle de notre cellule ont montré que des effets 2D peuvent être présents dans nos mesures et fausser nos interprétations. Ces effets, qui jouent sur les durées des cinétiques et sur l'amplitude des variations de teneur en eau, devront impérativement être pris en compte pour modéliser les expériences faites avec cette cellule. Une autre approche, qui semble plus judicieuse, serait de développer une autre cellule possédant des tailles de canaux et de dents beaucoup plus faibles (de l'ordre de 0.1 mm) par impression 3D.

A la fin du chapitre, nous avons montré une expérience préliminaire de désorption réalisée sur un AME et nous avons vu que notre méthodologie, développée pour l'imagerie de la membrane, n'était pas adaptée pour imager des couches minces conductrices car le champ radiofréquence est partiellement écranté. Par contre, la méthode se révèle bonne pour imager des objets minces simples comme une membrane, même si, dans le cas du Nafion, les phénomènes observés sont complexes et peuvent être très dépendants des conditions aux limites appliquées. Nous pouvons donc noter que notre méthode est applicable pour l'imagerie résolue en temps de la distribution d'eau dans les membranes pour PEMFC ou PEME de façon générale, ce qui constituait un objectif de ce travail de thèse.





## Conclusion générale

Les techniques de spectroscopie RMN utilisant des spectromètres commerciaux souffrent d'un manque de signal pour caractériser des membranes fines comme le Nafion. De plus, l'IRM ne présente pas habituellement une très bonne résolution spatiale et temporelle (de l'ordre de  $50 \mu m$  et  $10 min$ ). Cependant, ces techniques sont idéales pour mesurer les coefficients d'auto-diffusion de l'eau et sont beaucoup plus largement disponibles que leurs alternatives reposant par exemple sur l'utilisation de sources de rayons X ou de neutrons. C'est la raison pour laquelle ce travail repose en premier lieu sur le développement des sondes RMN de surface adaptées à l'étude de membranes fines dont la faisabilité a été démontrée par Ouriadov *et al.* [77]. Celles-ci nous permettent d'améliorer considérablement le rapport signal/bruit et ainsi de caractériser une membrane unique au lieu d'un rouleau ou d'un empilement de morceaux de polymère, traditionnellement utilisé avec une instrumentation standard. Cette instrumentation dédiée peut alors être intégrée à divers dispositifs de mesure qui permettent de modifier et contrôler les conditions limites d'un échantillon. Nous avons ainsi développé et utilisé un dispositif de traction permettant l'application d'une contrainte uniaxe sur un échantillon : en pratique, nous pouvons alors mesurer le coefficient d'auto-diffusion de l'eau selon différentes directions de l'espace afin de déceler les directions privilégiées du transport de l'eau dans une membrane unique sous traction. Avec une méthodologie adaptée, la sonde de surface permet également de réaliser des images des profils d'eau dans l'épaisseur d'une membrane avec de très bonnes résolutions spatiales et temporelles. Nous avons montré qu'il était possible d'acquérir un profil d'hydratation en 76 s environ, si bien qu'il devient possible d'observer les régimes transitoires : l'évolution de la distribution de l'eau dans une membrane soumise à des variations d'humidité relative à ses interfaces. La résolution spatiale est également améliorée et la séquence d'imagerie autorise une résolution de  $6 \mu m/pixel$ . C'est moins bien que ce qu'il est possible de faire en microtomographie X ( $\sim 1 \mu m/pixel$ ) mais tout de même suffisant pour observer des membranes de quelques centaines de microns d'épaisseur. Bien qu'inadaptée aux membranes très fines ( $< 50 \mu m$ ), cette instrumentation peut être intégrée à divers dispositifs dans le but (1) de caractériser le transport de l'eau dans une membrane soumise à une contrainte de compression ou alors (2) d'observer la répartition de l'eau dans une membrane au sein d'une mini-pile en fonctionnement.

La première application des sondes de surface consiste à déterminer les liens existant entre la structure du polymère (Nafion) et le transport de l'eau (Chapitre 3). En effet, l'organisation de la

structure du polymère impacte les propriétés de transport de la membrane (diffusion de l'eau et conductivité ionique) dont dépendent les performances de ce matériau lorsqu'il est employé dans les PEMFC et PEME. Lors d'une déformation uniaxe, la structure du polymère devient plus ordonnée et l'orientation progressive des agrégats ioniques provoque une diffusion de l'eau plus rapide dans la direction de l'application de la contrainte et une diminution du transport de l'eau dans les autres directions. Un phénomène de relaxation mécanique de la membrane dépendant des conditions d'étirement (notamment la température) a été mis en évidence par l'utilisation de différents protocoles. Ce phénomène impacte directement l'ordre de la structure de la membrane lors de la déformation ainsi que l'anisotropie de diffusion de l'eau qui en découle.

L'utilisation des sondes de surface peut également être appliquée à l'imagerie IRM d'une membrane (Chapitre 4). La diffusion rapide de l'eau dans la membrane est fonction de son état d'hydratation et n'est pas le facteur limitant le transport de l'eau. Il semblerait que lorsque la membrane est soumise à d'importantes variations d'humidité relative, un phénomène de relaxation mécanique (probablement lié aux propriétés viscoélastiques du matériau) limite la cinétique de sorption. L'évolution temporelle des profils d'hydratation est très dépendante des conditions limites imposées à la membrane ainsi qu'à la géométrie de la cellule de mesure. Les données expérimentales recueillies en régime transitoire et stationnaire lors d'expériences de sorption (peu abondantes dans la littérature), permettent d'apporter de nouvelles perspectives pour l'élaboration de modèles de transport de l'eau plus précis.





# Bibliographie

- [1] K.A. Mauritz and R.B. Moore. State of understanding of Nafion. *Chem. Rev.*, 104(10):4535–4585, 2004.
- [2] J. Spendelow and J. Marcinkoski. Fuel cell system cost. Technical report, DOE Fuel Cell Technologies Office Record, 2013.
- [3] F. Barbir. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar Energy*, 78(5):661–669, 2005.
- [4] J. Spendelow, D. Papageorgopoulos, and J. Garbak. Fuel cell stack durability. Technical report, Fuel Cell Technologies Program Record, 2012.
- [5] L. Dubau, L. Castanheira, F. Maillard, M. Chatenet, O. Lottin, G. Maranzana, J. Dillet, A. Lamibrac, J.-C. Perrin, E. Moukheiber, A. ElKaddouri, G. De Moor, C. Bas, L. Flandin, and N. Caqué. A review of PEM fuel cell durability: materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies. *WIREs Energy Environ*, 2014.
- [6] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Merge, and D. Stolten. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(12):4901–4934, 2013.
- [7] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, and H. Takenaka. Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(17):10527–10540, 2011.
- [8] M. Schalenbach, M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten. Pressurized PEM water electrolysis: Efficiency and gas crossover. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(35):14921–14933, 2013.
- [9] A. S. Arico, S. Siracusano, N. Briguglio, V. Baglio, A. Di Blasi, and V. Antonucci. Polymer electrolyte membrane water electrolysis: status of technologies and potential applications in combination with renewable power sources. *Journal of Applied Electrochemistry*, 43(2):107–118, 2013.
- [10] <http://www.ion-power.com/>.

- [11] W. Dai, H. J. Wang, X. Z. Yuan, J. J. Martin, D. J. Yang, J. L. Qiao, and J. X. Ma. A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(23):9461–9478, 2009.
- [12] B. S. Pivovar. An overview of electro-osmosis in fuel cell polymer electrolytes. *Polymer*, 47(11):4194–4202, 2006.
- [13] A. Husar, A. Higier, and H. Liu. In situ measurements of water transfer due to different mechanisms in a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 183(1):240–246, 2008.
- [14] P. W. Majsztrik, M. B. Satterfield, A. B. Bocarsly, and J. B. Benziger. Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes. *Journal of Membrane Science*, 301(1-2):93–106, 2007.
- [15] N. Djilali and D. M. Lu. Influence of heat transfer on gas and water transport in fuel cells. *International Journal of Thermal Sciences*, 41(1):29–40, 2002.
- [16] J. P. G. Villaluenga, B. Seoane, V. M. Barragan, and C. Ruiz Bauza. Thermo-osmosis of mixtures of water and methanol through a Nafion membrane. *Journal of Membrane Science*, 274(1-2):116–122, 2006.
- [17] A. Thomas, G. Maranzana, S. Didierjean, J. Dillet, and O. Lottin. Measurements of electrode temperatures, heat and water fluxes in PEMFCs : Conclusions about transfer mechanisms. *Journal of the Electrochemical Society*, 160(2):F191–F204, 2013.
- [18] M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and J. E. McGrath. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs). *Chemical Reviews*, 104(10):4587–4611, 2004.
- [19] L. Maldonado, J. C. Perrin, J. Dillet, and O. Lottin. Characterization of polymer electrolyte Nafion membranes: Influence of temperature, heat treatment and drying protocol on sorption and transport properties. *Journal of Membrane Science*, 389:43–56, 2012.
- [20] G. S. Hwang, M. Kaviani, J. T. Gostick, B. Kientiz, A. Z. Weber, and M. H. Kim. Role of water states on water uptake and proton transport in Nafion using molecular simulations and bimodal network. *Polymer*, 52(12):2584–2593, 2011.
- [21] K.-D. Kreuer, A. Rabenau, and W. Weppner. Vehicle mechanism. A new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors. *Chem. Int. Ed. Engl.*, 21:208–209, 1982.

- [22] K. Jiao and X. G. Li. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Progress In Energy and Combustion Science*, 37(3):221–291, 2011.
- [23] K. A. Page, B. W. Rowe, K. A. Masser, and A. Faraone. The effect of water content on chain dynamics in Nafion membranes measured by neutron spin echo and dielectric spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part B-polymer Physics*, 52(9):624–632, 2014.
- [24] M. Fujimura, T. Hashimoto, and H. Kawai. Small-angle X-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 2. Models for ionic scattering maximum. *Macromolecules*, 15(1):136–144, 1982.
- [25] T. D. Gierke, G. E. Munn, and F. C. Wilson. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 19(11):1687–1704, 1981.
- [26] H.-G. Haubold, Th. Vad, H. Jungbluth, and P. Hiller. Nano structure of Nafion : a SAXS study. *Electrochim. Acta.*, 46:1559, 2001.
- [27] M. H. Litt. Reevaluation of Nafion morphology. *Polym. Prepr.*, 38:80, 1997.
- [28] L. Rubatat, A. L. Rollet, G. Gebel, and O. Diat. Evidence of elongated polymeric aggregates in Nafion. *Macromolecules*, 35(10):4050–4055, 2002.
- [29] K. Schmidt Rohr and Q. Chen. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes. *Nat. Mater.*, 7(1):75–83, 2008.
- [30] K. D. Kreuer and G. Portale. A critical revision of the nano-morphology of proton conducting ionomers and polyelectrolytes for fuel cell applications. *Advanced Functional Materials*, 23(43):5390–5397, 2013.
- [31] J. Li, K.G. Wilmsmeyer, and L.A. Madsen. Anisotropic diffusion and morphology in perfluorosulfonate ionomers investigated by NMR. *Macromolecules*, 42(1):255–262, 2009.
- [32] P. Van Der Heijden, F. Bouzenad, and O. Diat. Birefringence study of drawn nafion films. *J Polym Sci Part B*, 42(15):2857–2870, 2004.
- [33] J. Li, K.G. Wilmsmeyer, and L.A. Madsen. Hydrophilic channel alignment modes in perfluorosulfonate ionomers: Implications for proton transport. *Macromolecules*, 41(13):4555–4557, 2008.

- [34] A. Kusoglu, A. M. Karlsson, M. H. Santare, S. Cleghorn, and W. B. Johnson. Mechanical behavior of fuel cell membranes under humidity cycles and effect of swelling anisotropy on the fatigue stresses. *Journal of Power Sources*, 170(2):345–358, 2007.
- [35] G. Gebel, P. Aldebert, and M. Pineri. Swelling study of perfluorosulphonated ionomer membranes. *Polymer*, 34(2):333–339, 1993.
- [36] K. Kidena. Anisotropic diffusion of water in perfluorosulfonic acid membrane and hydrocarbon membranes. *J. Membr. Sci.*, 323(1):201–206, 2008.
- [37] J.-C. Perrin. *Etude Expérimentale multi-échelles de la dynamique de l'eau dans les membranes ionomères utilisées en pile à combustible*. Thèse de l'Université Joseph-Fourier – Grenoble I, 2006.
- [38] J.K. Park, J. Li, G.M. Divoux, L.A. Madsen, and R.B. Moore. Oriented morphology and anisotropic transport in uniaxially stretched perfluorosulfonate ionomer membranes. *Macromolecules*, 44(14):5701–5710, 2011.
- [39] K.M. Cable, K.A. Mauritz, and R.B. Moore. Anisotropic ionic conductivity in uniaxially oriented perfluorosulfonate ionomers. *Chemistry of Materials*, 7(9):1601–1603, 1995.
- [40] R.F. Silva, M. De Francesco, and A. Pozio. Tangential and normal conductivities of Nafion® membranes used in polymer electrolyte fuel cells. *J Power Sources*, 134(1):18–26, 2004.
- [41] L. Rubatat and O. Diat. Stretching effect on nafion fibrillar nanostructure. *Macromolecules*, 40(26):9455–9462, 2007.
- [42] V. Barbi, S.S. Funari, R. Gehrke, N. Scharnagl, and N. Stribeck. Nanostructure of nafion membrane material as a function of mechanical load studied by SAXS. *Polymer*, 44(17):4853–4861, 2003.
- [43] J.A. Elliott, S. Hanna, A.M.S. Elliott, and G.E. Cooley. Interpretation of the small-angle X-ray scattering from swollen and oriented perfluorinated ionomer membranes. *Macromolecules*, 33(11):4161–4171, 2000.
- [44] P.C. Van Der Heijden, L. Rubatat, and O. Diat. Orientation of drawn Nafion at molecular and mesoscopic scales. *Macromolecules*, 37(14):5327–5336, 2004.
- [45] D. Liu, M.A. Hickner, S.W. Case, and J.J. Lesko. Relaxation of proton conductivity and stress in proton exchange membranes under strain. *J Eng Mater Technol Trans ASME*, 128(4):503–508, 2006.

- [46] J. Lin, P.-H. Wu, R. Wycisk, A. Trivisonno, and P.N. Pintauro. Direct methanol fuel cell operation with pre-stretched recast Nafion®. *Journal of Power Sources*, 183(2):491–497, 2008.
- [47] P. W. Majsztzik, A. B. Bocarsly, and J. B. Benziger. Viscoelastic response of Nafion. Effects of temperature and hydration on tensile creep. *Macromolecules*, 41(24):9849–9862, 2008.
- [48] M. B. Satterfield and J. B. Benziger. Viscoelastic properties of Nafion at elevated temperature and humidity. *Journal of Polymer Science Part B-polymer Physics*, 47(1):11–24, 2009.
- [49] A. Bazylak. Liquid water visualization in PEM fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(9):3845–3857, 2009.
- [50] S. Deabate, G. Gebel, P. Huguet, A. Morin, and G. Pourcelly. 3 In situ and operando determination of the water content distribution in proton conducting membranes for fuel cells: a critical review. *Energy & Environmental Science*, 5(10):8824–8847, 2012.
- [51] R. J. Bellows, M. Y. Lin, M. Arif, A. K. Thompson, and D. Jacobson. Neutron imaging technique for in situ measurement of water transport gradients within Nafion in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 146(3):1099–1103, 1999.
- [52] D. S. Hussey, D. L. Jacobson, M. Arif, J. P. Owejan, J. J. Gagliardo, and T. A. Trabold. Neutron images of the through-plane water distribution of an operating PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 172(1):225–228, 2007.
- [53] M. A. Hickner, N. P. Siegel, K. S. Chen, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, and M. Arif. In situ high-resolution neutron radiography of cross-sectional liquid water profiles in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 155(4):B427–B434, 2008.
- [54] G. Gebel and O. Diat. Neutron and x-ray scattering: Suitable tools for studying ionomer membranes. *Fuel Cells*, 5(2):261–276, 2005.
- [55] G. Gebel, O. Diat, S. Escribano, and R. Mosdale. Water profile determination in a running PEMFC by small-angle neutron scattering. *Journal of Power Sources*, 179(1):132–139, 2008.
- [56] G. Gebel, S. Lyonnard, H. Mendil Jakani, and A. Morin. The kinetics of water sorption in Nafion membranes: a small-angle neutron scattering study. *Journal of Physics-condensed Matter*, 23(23):234107, 2011.

- [57] R. Mosdale, G. Gebel, and M. Pineri. Water profile determination in a running proton exchange membrane fuel cell using small-angle neutron scattering. *Journal of Membrane Science*, 118(2):269–277, 1996.
- [58] A. Morin, F. Xu, G. Gebel, and O. Diat. Evolution of Water Distribution in PEMFC during On/Off Cycling. *Fuel Cells*, 12(2):156–161, 2012.
- [59] F. Xu, O. Diat, G. Gebel, and A. Morin. Determination of transverse water concentration profile through MEA in a fuel cell using neutron scattering. *Journal of the Electrochemical Society*, 154(12):B1389–B1398, 2007.
- [60] V.R. Albertini, B. Paci, F. Nobili, R. Marassi, and M. Di Michiel. Time/space-resolved studies of the Nafion membrane hydration profile in a running fuel cell. *Advanced Materials*, 21(5):578–583, 2009.
- [61] M. Hara, J. Inukai, B. Bae, T. Hoshi, K. Miyatake, M. Uchida, H. Uchida, and M. Watanabe. Micro-Raman study on water distribution inside a Nafion membrane during operation of polymer electrolyte fuel cell. *Electrochimica Acta*, 82:277–283, 2012.
- [62] P. Huguet, A. Morin, G. Gebel, S. Deabate, A. K. Sutor, and Z. Peng. In situ analysis of water management in operating fuel cells by confocal Raman spectroscopy. *Electrochemistry Communications*, 13(5):418–422, 2011.
- [63] J. Bedet. *Caractérisation du transport de l'eau dans les piles à combustible par Imagerie et Spectroscopie de Résonance Magnétique nucléaire*. Thèse de l'Université Henri Poincaré – Nancy I, 2007.
- [64] J. Bedet, G. Maranzana, S. Leclerc, O. Lottin, C. Moyne, D. Stemmelen, P. Mutzenhardt, and D. Canet. Magnetic resonance imaging of water distribution and production in a 6 cm<sup>2</sup> PEMFC under operation. *Int J Hydrogen Energy*, 33(12):3146–3149, 2008.
- [65] K.W. Feindel, S.H. Bergens, and R.E. Wasylshen. The use of <sup>1</sup>H NMR microscopy to study proton-exchange membrane fuel cells. *ChemPhysChem*, 7(1):67–75, 2006.
- [66] K.R. Minard, V.V. Viswanathan, P.D. Majors, L.-Q. Wang, and P.C. Rieke. Magnetic resonance imaging (MRI) of PEM dehydration and gas manifold flooding during continuous fuel cell operation. *J Power Sources*, 161(2):856–863, 2006.
- [67] S. Tsushima, T. Nanjo, K. Nishida, and S. Hirai. Investigation of the lateral water distribution in a proton exchange membrane in fuel cell operation by 3D-MRI. In *208th Meeting of the Electrochemical Society*, volume 1, pages 199–205, Los Angeles, CA, 2005.

- [68] S. Tsushima, T. Ikeda, T. Koido, and S. Hirai. Investigation of water distribution in a membrane in an operating PEMFC by environmental MRI. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(12):B1814–B1818, 2010.
- [69] Z. Zhang, J. Martin, J. Wu, H. Wang, K. Promislow, and B.J. Balcom. Magnetic resonance imaging of water content across the Nafion membrane in an operational PEM fuel cell. *J. Magn. Reson.*, 193(2):259–266, 2008.
- [70] M.D. Meadowcroft, S. Zhang, W. Liu, S.P. Bu, J.R. Connor, C.M. Collins, M.B. Smith, and Q.X. Yang. Direct magnetic resonance imaging of histological tissue samples at 3.0T. *Magn. Reson. Med.*, 57(5):835–841, 2007.
- [71] P. Quan, M. C. Lai, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, A. Kumar, and S. Hirano. Time-resolved water measurement in a PEM fuel cell using high-resolution neutron imaging technique. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 7(5):051009, 2010.
- [72] G. S. Hwang, D. Y. Parkinson, A. Kusoglu, A. A. MacDowell, and A. Z. Weber. Understanding water uptake and transport in Nafion using X-ray microtomography. *Acs Macro Letters*, 2(4):288–291, 2013.
- [73] S. Deabate, R. Fatnassi, P. Sostat, and P. Huguet. In situ confocal-Raman measurement of water and methanol concentration profiles in Nafion® membrane under cross-transport conditions. *Journal of Power Sources*, 176(1):39–45, 2008.
- [74] P. Scharfer, W. Schabel, and M. Kind. Mass transport measurements in membranes by means of in situ Raman spectroscopy - First results of methanol and water profiles in fuel cell membranes. *Journal of Membrane Science*, 303(1-2):37–42, 2007.
- [75] Y. Tabuchi, R. Ito, S. Tsushima, and S. Hirai. Analysis of in situ water transport in Nafion® by confocal micro-Raman spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 196(2):652–658, 2011.
- [76] Z. Zhang, A.E. Marble, B. MacMillan, K. Promislow, J. Martin, H. Wang, and B.J. Balcom. Spatial and temporal mapping of water content across Nafion membranes under wetting and drying conditions. *J. Magn. Reson.*, 194(2):245–253, 2008.
- [77] A. V. Ouriadov, R. P. MacGregor, and B. J. Balcom. Thin film MRI - high resolution depth imaging with a local surface coil and spin echo SPI. *Journal of Magnetic Resonance*, 169(1):174–186, 2004.
- [78] Z. Zhang, K. Promislow, J. Martin, H. Wang, and B.J. Balcom. Bi-modal water transport behavior across a simple Nafion membrane. *J Power Sources*, 196(20):8525–8530, 2011.

- [79] D. Canet. *La RMN. Concepts et méthodes*. 1991.
- [80] P. T. Callaghan. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. 1993.
- [81] E. L. Hahn. Spin Echoes. *Phys. Rev.*, 80(4):580–594, 1950.
- [82] S. Suarez and S. Greenbaum. Nuclear magnetic resonance of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Chemical Record*, 10(6):377–393, 2010.
- [83] S. Akoka. Une introduction à la résonance magnétique nucléaire.
- [84] V. Kuperman. *Magnetic Resonance Imaging: Physical Principles and Applications*. Academic Press, 2000.
- [85] F. Xu, C. Innocent, B. Bonnet, D.J. Jones, and J. Rozière. Chemical modification of perfluorosulfonated membranes with pyrrole for fuel cell application: Preparation, characterisation and methanol transport. *Fuel Cells*, 5(3):398–405, 2005.
- [86] E. O. Stejskal and J. E. Tanner. Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient. *The Journal of Chemical Physics*, 42(1):288–292, 1965.
- [87] A. Abragam. *The principles of nuclear magnetism*. International series of monographs on physics. Oxford University Press, 1994.
- [88] B. MacMillan, A. R. Sharp, and R. L. Armstrong. An nmr investigation of the dynamical characteristics of water absorbed in Nafion. *Polymer*, 40(10):2471–2480, 1999.
- [89] A. Kusoglu, B. L. Kienitz, and A. Z. Weber. Understanding the effects of compression and constraints on water uptake of fuel-cell membranes. *Journal of the Electrochemical Society*, 158(12):B1504–B1514, 2011.
- [90] A. K. Sutor, P. Huguet, A. Morin, G. Gebel, T. S. Le, and S. Deabate. Influence of compressive stress on the water content of perfluorosulphonated membranes: A  $\mu$ -Raman study. *Fuel Cells*, 12(2):162–168, 2012.
- [91] T. Colinard, J.-C. Perrin, and C. Moyne. Application of a micro/macro-homogenization procedure to the investigation of the mechanical behavior of ionomer membranes for fuel cells. *Journal of Polymer Science, Part B*, (in press), 2014.
- [92] P. Lowe and J. M. Ficke. *The computation of saturation vapor pressure*. Environmental Prediction Research Facility, Naval Postgraduate School, Monterey, Calif., 1974.

- [93] H. Y. Carr and E. M. Purcell. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. *Phys. Rev.*, 94(3):630–638, 1954.
- [94] S. Meiboom and D. Gill. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. *Review of Scientific Instruments*, 29(8):688–691, 1958.
- [95] J. T. Hinatsu, M. Mizuhata, and H. Takenaka. Water-uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes From Liquid Water and Water-vapor. *Journal of the Electrochemical Society*, 141(6):1493–1498, June 1994.
- [96] T. A. Zawodzinski, T. E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, and S. Gottesfeld. A Comparative-study of Water-uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel-cell Membranes. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(7):1981–1985, July 1993.
- [97] T. A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Springer, and S. Gottesfeld. Water-uptake By and Transport Through Nafion® 117 Membranes. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(4):1041–1047, April 1993.
- [98] X. Gong, A. Bandis, A. Tao, G. Meresi, Y. Wang, P.T. Inglefield, A.A. Jones, and W.-Y. Wen. Self-diffusion of water, ethanol and decafluoropentane in perfluorosulfonate ionomer by pulse field gradient NMR. *Polymer*, 42(15):6485–6492, 2001.
- [99] Q. A. Zhao, P. Majsztrik, and J. Benziger. Diffusion and Interfacial Transport of Water in Nafion. *Journal of Physical Chemistry B*, 115(12):2717–2727, 2011.
- [100] F. Bauer, S. Denneler, and M. Willert Porada. Influence of temperature and humidity on the mechanical properties of Nafion® 117 polymer electrolyte membrane. *Journal of Polymer Science Part B-polymer Physics*, 43(7):786–795, 2005.
- [101] L. Rubatat. *Nouveau modèle structural des membranes Nafion, polymère de référence pour l'application pile à combustible basse température*. Thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2003.
- [102] O. Kratky. Zum Deformationsmechanismus der Faserstoffe. *Kolloid Z*, 64 (2)(3):213–222, 1933.
- [103] I. M. Ward. *Structure and properties of oriented polymers*. Chapman & Hall : London, 1997.
- [104] I M Ward. Optical and mechanical anisotropy in crystalline polymers. *Proceedings of the Physical Society*, 80(5):1176–, 1962.

- [105] B. Deloche and E.T. Samulski. Short-range nematic-like orientational order in strained elastomers: A deuterium magnetic resonance study. *Macromolecules*, 14(3):575–581, 1981.
- [106] I. M. Ward. The measurement of molecular orientation in polymers by spectroscopic techniques. *J. polym. sci., C Polym. symp.*, 58(1):1–21, 1977.
- [107] V.W. Kuhn and F. Grün. Beziehungen zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe. *Kolloid Z*, 101(3):248–271, 1942.
- [108] S. Hess, D. Frenkel, and M. P. Allen. On the anisotropy of diffusion in nematic liquid crystals: test of a modified affine transformation model via molecular dynamics. *Molecular Physics*, 74:765–774, 1991.
- [109] H. Lowen. Anisotropic self-diffusion in colloidal nematic phases. *Physical Review E*, 59(2):1989–1995, 1999.
- [110] J. Li, J.K. Park, R.B. Moore, and L.A. Madsen. Linear coupling of alignment with transport in a polymer electrolyte membrane. *Nat. Mater.*, 10(7):507–511, 2011.
- [111] H. Johannesson, I. Furo, and B. Halle. Orientational order and micelle size in the nematic phase of the cesium pentadecafluorooctanoate-water system from the anisotropic self-diffusion of water. *Physical Review E*, 53(5):4904–4917, 1996.
- [112] M. Satterfield. *Mechanical and water sorption properties of nafion and composite Nafion/titanium dioxide membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells*. PhD thesis, Faculty Of Princeton University, 2007.
- [113] C. W. Monroe, T. Romero, W. Merida, and M. Eikerling. A vaporization-exchange model for water sorption and flux in Nafion. *Journal of Membrane Science*, 324(1-2):1–6, 2008.
- [114] M. B. Satterfield and J. B. Benziger. Non-fickian water vapor sorption dynamics by nafion membranes. *Journal of Physical Chemistry B*, 112(12):3693–3704, 2008.
- [115] A. Kongkanand. Interfacial water transport measurements in Nafion thin films using a quartz-crystal microbalance. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(22):11318–11325, 2011.

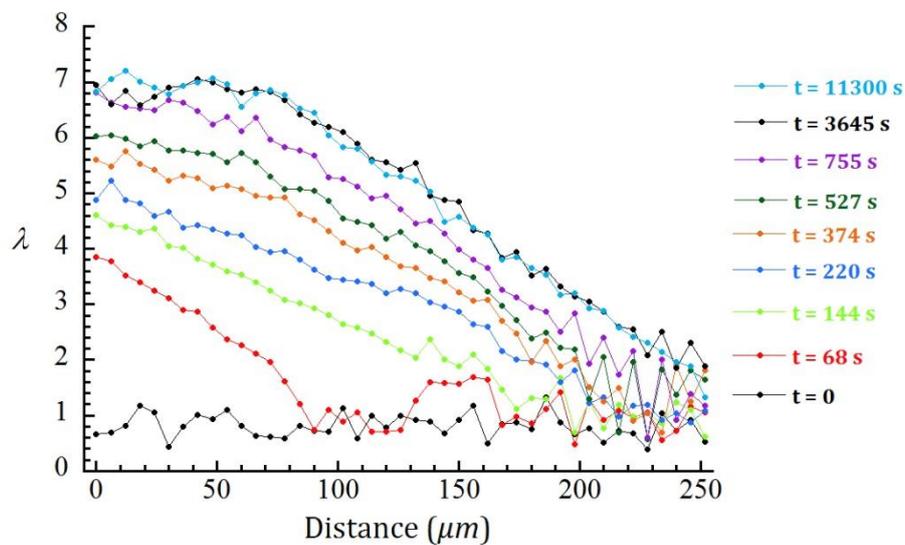




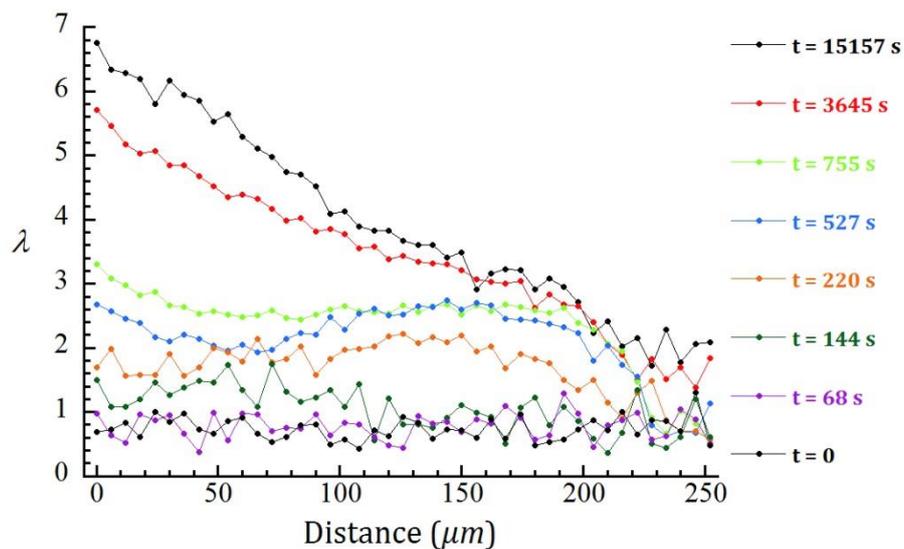
# Annexes

## A. Evolution des profils d'eau mesurés dans la membrane N1110 lors des expériences de sorption partielle (série n°2)

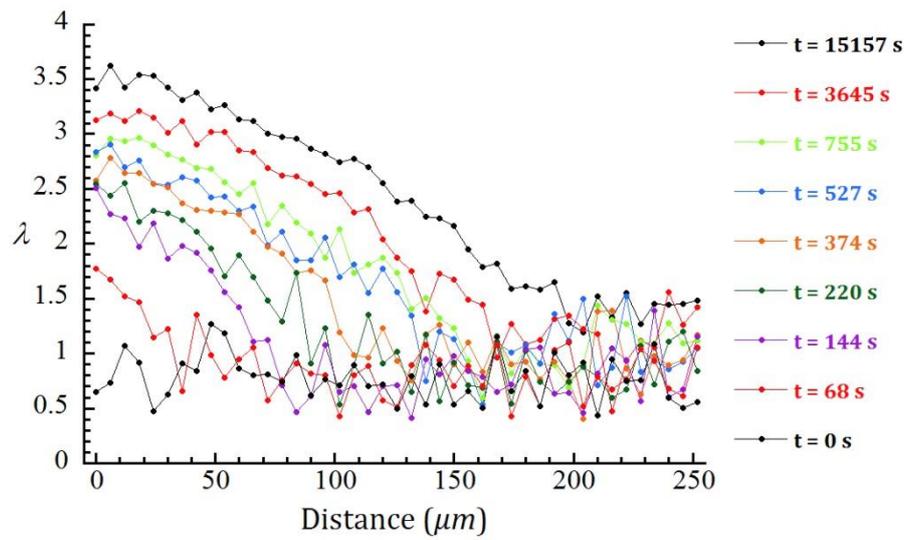
- Expérience [0 – 0|85 – 0]



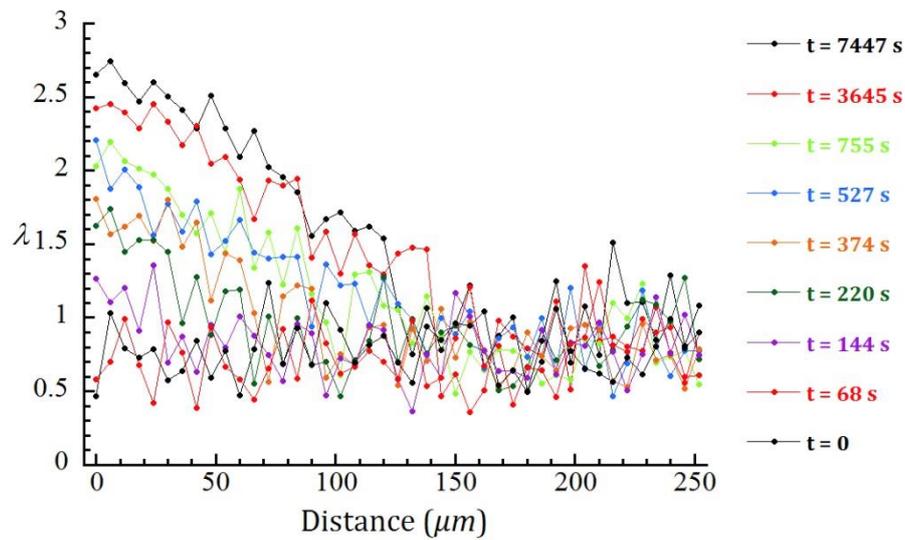
- Expérience [0 – 0|55 – 0]



- **Expérience [0 – 0|25 – 0]**



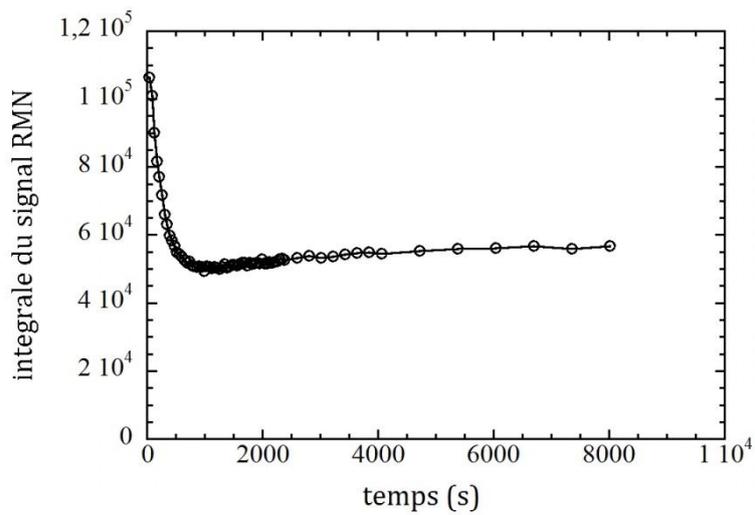
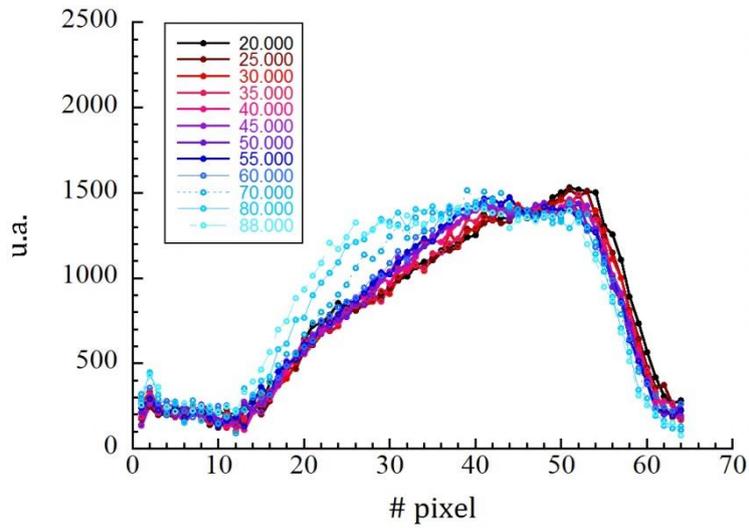
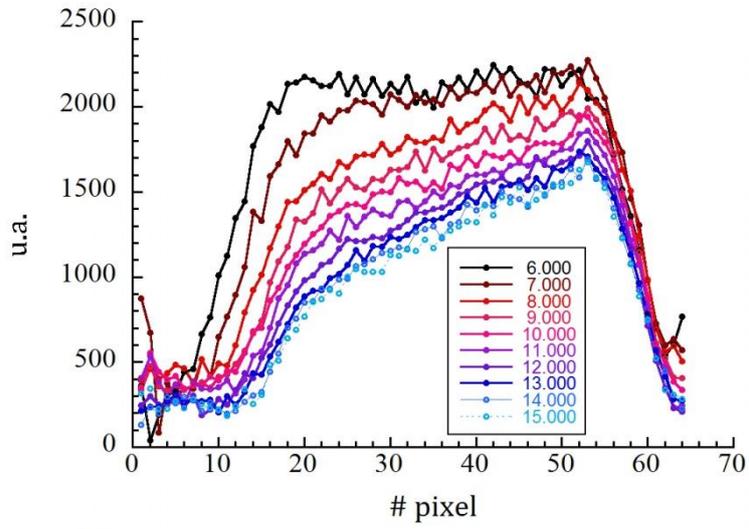
- **Expérience [0 – 0|15 – 0]**



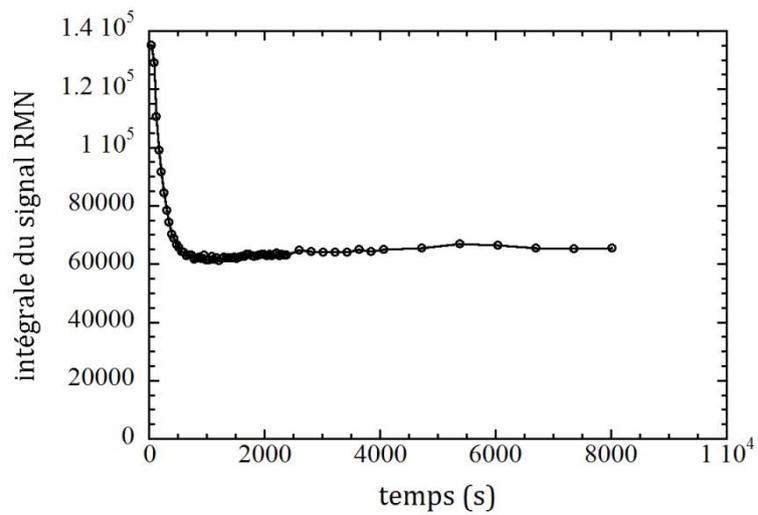
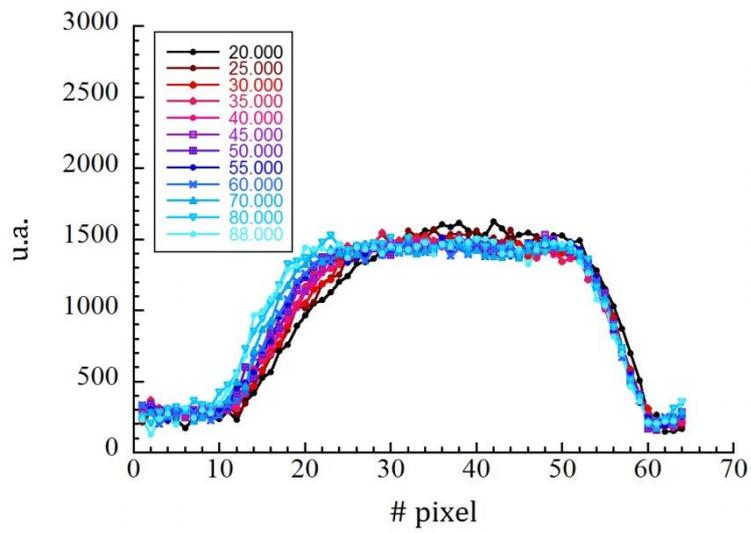
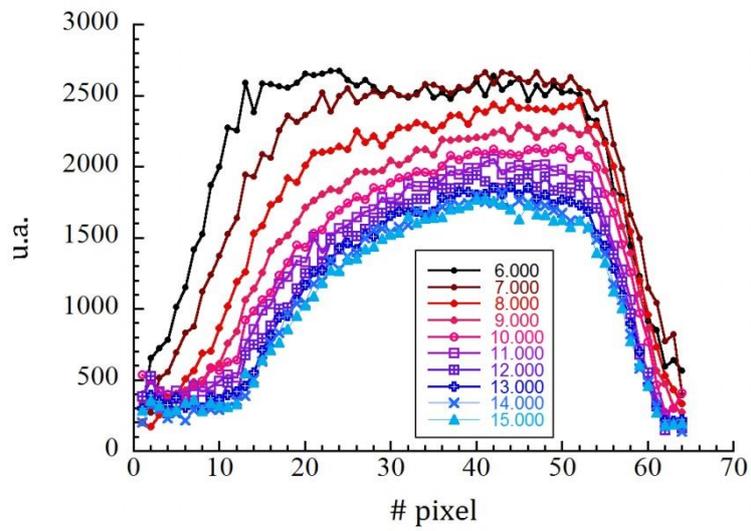
## B. Expériences de désorption partielle

Paramètres de la séquence d'imagerie SE-SPI:  $NS = 1$ ;  $TE = 25 \text{ ms}$ ;  $t_{enc} = 11 \text{ ms}$ ;  $TR = 400 \text{ ms}$ ;  $R_s = 6 \text{ } \mu\text{m}$ ;  $R_t = 44 \text{ s}$ . L'étalonnage de  $\lambda$  en fonction du signal RMN ne peut être utilisé.

- Expérience [65 – 65|0 – 65]



- Expérience [94 – 94|0 – 94]



## C. Programme MATLAB utilisé pour traiter les mesures de profils SE-SPI

```
clear all; clc; close all

id_manip_start = input('# Manip_debut : ');
nombre_exp = input('# Nombre_de_profils : ');
decal = input('decal : ');

%-----
expt1 = input('expt # Manip_debut (sec) : ');
expt1 = expt1/86400;
para = 'acquus';
tab_temps = zeros(nombre_exp,2);
for j=0:nombre_exp-1
pathname = strcat('D:\DATA\CellulePAC6cm\',sprintf('%d',id_manip_start+j));
c = textread(fullfile(pathname, para), '%s');
date = c(25);
date = num2str(cell2mat(c(25)));
heure = c(26);
heure = num2str(cell2mat(c(26)));
tps = sprintf('%s %s',date,heure);
tpsvect = datevec(tps);
tpsabs = datenum(tps);
tab_temps(j+1,1) = id_manip_start+j;
tab_temps(j+1,2) = tpsvect(1);
tab_temps(j+1,3) = tpsvect(2);
tab_temps(j+1,4) = tpsvect(3);
tab_temps(j+1,5) = tpsvect(4);
tab_temps(j+1,6) = tpsvect(5);
tab_temps(j+1,7) = tpsvect(6);
tab_temps(j+1,8) = tpsabs;

for i=1:nombre_exp
    tab_temps(i,10) = (tab_temps(i,8)-tab_temps(1,8)+expt1)*86400;
    tab_temps(i,10) = round(tab_temps(i,10));
end
end

tab_temps(1,9) = expt1 * 86400;
```

```

for k=2:nombre_exp
    c = tab_temps(k,8)-tab_temps(k-1,8);
    tab_temps(k,9) = c * 86400;
end

%----- PARAMETRES -----

nfid = 64;
resol = 6;
npoint = 256;
select_point = 72;

%-----

tab_res = zeros(nfid+1,nombre_exp);
intensite = zeros(nombre_exp,2);

mic = zeros(nfid,1);
for k =1:nfid
    mic(k)= resol*(k-1);
end

for j=0:nombre_exp-1
pathname = strcat('D:\DATA\CellulePAC6cm\',sprintf('%d',id_manip_start+j));
filename = 'ser';

id = fopen(fullfile(pathname, filename), 'r', 'b');    % chargement du fichier, lecture seule
format Bigendian

data = fread(id,inf,'int32');    % création d'un vecteur contenant tous
les points de l'expérience

fclose(id);    % fermeture du fichier

taille_mtrx = size(data);    % taille(1,2) contient le nombre de
ligne et le nombre de colonne de data

taille = taille_mtrx(1,1);    % valeur entière de taille(1,1)

    % séparation de la partie réelle et de la partie imaginaire

RE = zeros((taille/2),1);
IM = zeros((taille/2),1);
for i = 1:(taille/2)
    RE(i,1) = data(2*i-1,1);
    IM(i,1) = data(2*i,1);
end

% création du vecteur contenant le point sélectionné de chaque FID

premierspointsRE=zeros(nfid,1);

```

```

premierpointsIM=zeros(nfid,1);

    for i = 1:nfid

        premierpointsRE(i,1)=RE((i-1)*npoint+select_point);

        premierpointsIM(i,1)=IM((i-1)*npoint+select_point);

    end

% correction de la ligne de base avec fit linéaire sur les 10 premiers
% et les 10 derniers points des vecteurs premierpointsRE et
% premierpointsIM

abscisse=[1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 nfid-9 nfid-8 nfid-7 nfid-6 nfid-5 nfid-4 nfid-3 nfid-2
nfid-1 nfid];

baseRE=[premierpointsRE(1,1) premierpointsRE(2,1) premierpointsRE(3,1)
premierpointsRE(4,1) premierpointsRE(5,1) premierpointsRE(6,1) premierpointsRE(7,1)
premierpointsRE(8,1) premierpointsRE(9,1) premierpointsRE(10,1) premierpointsRE(nfid-9,1)
premierpointsRE(nfid-8,1) premierpointsRE(nfid-7,1) premierpointsRE(nfid-6,1)
premierpointsRE(nfid-5,1) premierpointsRE(nfid-4,1) premierpointsRE(nfid-3,1)
premierpointsRE(nfid-2,1) premierpointsRE(nfid-1,1) premierpointsRE(nfid,1)];

baseIM=[premierpointsIM(1,1) premierpointsIM(2,1) premierpointsIM(3,1)
premierpointsIM(4,1) premierpointsIM(5,1) premierpointsIM(6,1) premierpointsIM(7,1)
premierpointsIM(8,1) premierpointsIM(9,1) premierpointsIM(10,1) premierpointsIM(nfid-9,1)
premierpointsIM(nfid-8,1) premierpointsIM(nfid-7,1) premierpointsIM(nfid-6,1)
premierpointsIM(nfid-5,1) premierpointsIM(nfid-4,1) premierpointsIM(nfid-3,1)
premierpointsIM(nfid-2,1) premierpointsIM(nfid-1,1) premierpointsIM(nfid,1)];

pre = polyfit(abscisse, baseRE, 1);

pim = polyfit(abscisse, baseIM, 1);

for i = 1:nfid

    premierpointsRE(i) = premierpointsRE(i) - (pre(2)+pre(1)*i);

    premierpointsIM(i) = premierpointsIM(i) - (pim(2)+pim(1)*i);

end

premierpoints = complex(premierpointsRE,premierpointsIM);

% transformée de Fourier

SPI = fft(premierpoints);

% calcul des valeurs absolues

RES = zeros(nfid);

RES = abs(SPI);

%Offset de centrage

```

```

DEC = zeros(nfid,1);
lambda = zeros(nfid,1);
for i = 1:nfid
    if i+decal <= nfid
        DEC(i)=RES(i+decal);
    else
        DEC(i)=RES(i+decal-nfid);
    end

% Etalonnage du signal RMN vers lambda
m1=0.0035920188;
m5=0.0015505188;
m3=0.87009985;
m4=0.00027093309;
b = 120; %valeur moyenne du signal pour un profil à RH sec. On suppose qu'il y a alors lambda
= 0.81 dans l'échantillon en moyenne, ce qui correspond environ à RH=5%
    %ceci evite qu'il y ait des valeurs négatives dans les profils
    %d'eau et trop de bruit à faible lambda

    DEC(i) = DEC(i)./(1-370.*(mic(nfid)-mic(i)).*1e-6); %correction du champ B1 en fonction de
la distance p/r bobine

    DEC(i) = (m1*(DEC(i)-120)./(1+m5.*(DEC(i)-120)))+m3.*exp(m4.*(DEC(i)-120)); %etalonnage
16102013 à partir données 102013

end

tab_res(1,j+2)=id_manip_start+j;

for i = 2:nfid+1
    tab_res(i-1,1)= i-2;
    tab_res(i,j+2)=DEC(i-1);
end

tab_res(nfid+1,1) = nfid;
intensite(j+1,1)=id_manip_start+j;
intensite(j+1,2)=sum(DEC);

plot(mic,DEC,'k-o','LineWidth',2,'MarkerSize',9)
%area(mic,DEC)
%grid on

```

```

%axis([0 385 0 2000])

%set(gca,'XTick',[0 50 100 150 200 250 300 350 400],'LineWidth',2,'FontSize',14)

xlabel('distance
(microns)','FontSize',14,'FontWeight','normal','Color','k','FontName','Verdana')

ylabel('signal RMN
(a.u.)','FontSize',14,'FontWeight','normal','Color','k','FontName','Verdana')

%g=title('PAC6cm-JCP-palier4','FontSize',8);

%set(g,'Color','k','FontSize',12,'FontName','Verdana','FontWeight','bold')

%t=text(250,11,['SPI# ', num2str(id_manip_start+j)]);

t2=text(250,23000,['t= ', num2str(tab_temps(j+1,10)-68),' sec']);

%set(t,'Color','blue','FontSize',12,'FontName','Verdana','FontWeight','bold')

set(t2,'Color','blue','FontSize',13,'FontName','Verdana','FontWeight','bold')

saveName = ('D:\DATA\CellulePAC6cm\SPI_',num2str(id_manip_start+j));

%saveas(gcf, saveName, 'jpg');

end

%dlmwrite('D:\DATA\CellulePAC6cm\palier2.txt',tab_res,'precision','%7.3f','delimiter','\t')

```





# **Développement de méthodes RMN/IRM dédiées à l'étude des phénomènes de transport dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons.**

## **RESUME :**

La thèse porte sur le développement d'une méthodologie IRM originale (sonde RMN de surface) permettant l'imagerie haute résolution et quantitative de l'eau dans la membrane polymère, un des constituants principaux des piles à combustible de type PEMFC. Les sondes radiofréquences développées sont dédiées à (1) l'étude du coefficient d'auto-diffusion de l'eau dans une membrane soumise à une contrainte de traction et à (2) l'imagerie en temps réel de la distribution de l'eau dans une membrane soumise à différentes conditions en humidité. Les mesures indiquent que l'anisotropie de diffusion de l'eau est intimement liée à l'anisotropie de la structure du polymère. L'observation de la progression des fronts d'humidités dans la membrane suggère que la limitation au transfert de masse est due aux résistances d'interfaces de la membrane mais surtout à la relaxation du polymère lors de l'adsorption de l'eau.

**MOTS-CLES :** pile à combustible, IRM, RMN, membranes, phénomènes de transport, gestion de l'eau

---

## **Development of NMR/MRI methods dedicated to the study of water transport properties in proton exchange membrane fuel cells.**

## **ABSTRACT :**

This work focuses on the development of MRI/NMR methods dedicated to the characterization of water transport properties in a polymer membrane used in PEMFC. Radiofrequency coils are used to (1) study water self-diffusion coefficient in uniaxially stretched membranes and (2) spatially and temporally resolved measurements of the water distribution through the membrane. These measurements provide information about the influence of the polymer structure on water transport properties and also on real-time water distribution through the membrane in various humidity conditions. The water diffusion anisotropy is intimately linked to the structural order of the polymer. The steady-state and transient profiles of water content through the membrane indicate that mass transfer is limited by the interfacial resistances and mainly by the polymer relaxation during sorption.

**KEYWORDS :** fuel cell, MRI, NMR, membranes, transport phenomena, water management