



**HAL**  
open science

# Etude par RMN du transport d'eau dans les membranes polymères de pile à combustible

Jean-Christophe Perrin

► **To cite this version:**

Jean-Christophe Perrin. Etude par RMN du transport d'eau dans les membranes polymères de pile à combustible. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Lorraine, 2019. tel-04516877

**HAL Id: tel-04516877**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-04516877>**

Submitted on 22 Mar 2024

**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.

Mémoire en vue de l'obtention du diplôme d'

## **HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES**

Spécialité : Mécanique et Energétique

**JEAN-CHRISTOPHE PERRIN**

|  |
|--|
| ETUDE PAR RMN DU TRANSPORT D'EAU DANS LES MEMBRANES POLYMERES<br>DE PILE À COMBUSTIBLE |
|--|

Soutenance le 13 Septembre 2019 devant le jury :

### **Rapporteurs**

Anne-Laure ROLLET, Chargée de Recherche CNRS HDR, PHENIX / Sorbonne Université

Gérard GEBEL, Directeur de recherche CEA, /LITEN/DTNM

Jean-Marie BONNY, Directeur de recherche INRA, Centre INRA de Theix

### **Examineurs**

Marie POIRIER-QUINOT, Maître de Conférences HDR, Université Paris Sud

Michel BARDET, Chercheur HDR, CEA/DRF/INAC

Sabine BOUGUET-BONNET, Professeur, Université de Lorraine

Jean-Marc COMMENGE, Professeur, Université de Lorraine

Olivier LOTTIN, Professeur, Université de Lorraine

### **Invité**

Christian MOYNE, Directeur de recherche CNRS, Université de Lorraine

---

Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, ENSEM

2, avenue de la Forêt de Haye – BP160

54504 Vandoeuvre lès Nancy

Je présente dans ce mémoire mes travaux effectués sur la période 2010-2019 au Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA UMR 7563) en vue d'obtenir une Habilitation à Diriger des Recherches. J'y détaille également mon projet de recherche pour les quelques années à venir.

La partie A est dédiée à l'introduction du sujet, c'est-à-dire l'étude de propriétés fonctionnelles de membranes de pile à combustible par des méthodes de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Le focus est mis sur quelques études de la littérature, démontrant, ensemble, la puissance de ces méthodes pour la description de l'état dynamique de l'eau, l'étude de sa diffusion, voire de sa distribution au sein du cœur de pile en fonctionnement.

La partie B est le cœur du document. J'y décris le cheminement que j'ai suivi, entouré de mes collègues et des étudiants que j'ai encadrés, pour appliquer les techniques de RMN à la géométrie essentiellement 2D des membranes et pouvoir les étudier dans leur état propre. Les résultats y sont développés de façon relativement linéaire, en détaillant particulièrement l'approche expérimentale qui a consisté à développer des dispositifs mécaniques, de l'instrumentation et parfois à adapter les séquences de RMN.

Le projet de recherche, qui constitue la partie C, est divisé en deux. La première partie décrit des travaux qui vont être menés en continuité avec les précédents ; certaines études ont d'ores et déjà commencé. La seconde décrit une trajectoire différente, en partie nouvelle. Les méthodes RMN/IRM restent au cœur des problématiques, mais seront appliquées sur un nombre plus large de systèmes différents et pour l'étude de phénomènes plus variés.



## SOMMAIRE

|  |    |
|--|----|
| Partie A - Introduction.....   | 6  |
| A.1. Rôle de la membrane polymère dans les PEMFCs .....  | 7  |
| A.2. Différentes familles de membranes .....   | 8  |
| A.3. L'eau dans la membrane .....  | 9  |
| A.3.1. Sorption.....   | 9  |
| A.3.2. Conductivité ionique et dynamique de l'eau .....  | 10 |
| A.3.3. Lien avec la microstructure .....   | 11 |
| A.3.4. Dynamique multi-échelles.....   | 12 |
| A.4. La RMN : un outil de choix pour l'étude des propriétés de l'eau dans les membranes<br>13            |    |
| A.4.1. Introduction.....   | 13 |
| A.4.2. Spectre <sup>19</sup> F des PFSA.....   | 14 |
| A.4.3. Spectres de protons et de noyaux quadripolaires dans les PFSA et les sPI .....                    | 14 |
| A.4.4. Relaxation RMN et mobilité moléculaire .....  | 17 |
| A.4.5. RMN à gradient de champ et diffusion micrométrique.....   | 23 |
| A.4.6. Mesure RMN du coefficient électro-osmotique .....   | 26 |
| A.4.7. Imagerie des membranes et IRM operando .....  | 27 |
| Partie B - Au cœur du sujet .....  | 32 |
| B.1. Influence de paramètres externes sur les propriétés de l'eau dans la membrane ..                    | 33 |
| B.1.1. Teneur en eau .....   | 33 |
| B.1.2. Température.....  | 34 |
| B.1.3. Traitements thermiques.....   | 36 |
| B.2. Caractérisation de l'ordre induit par le procédé de fabrication du Nafion.....                      | 41 |
| B.3. Approche expérimentale pour l'étude de l'anisotropie de diffusion dans les<br>membrane étirées..... | 44 |
| B.3.1. Empilements de membranes .....  | 45 |
| B.3.2. Limitations du protocole « standard » pour les mesures de l'anisotropie de<br>diffusion.....      | 47 |
| B.3.3. Membrane unique sous traction.....  | 48 |

|                                      |  |     |
|--------------------------------------|--|-----|
| B.4.                                 | Impact de la compression sur la teneur en eau et la diffusion .....  | 55  |
| B.5.                                 | Etude du transfert d'eau à l'interface air humide / membrane.....  | 63  |
| B.6.                                 | Lien entre diffusion chimique et autodiffusion dans le Nafion.....   | 72  |
| B.7.                                 | Impact de dégradations chimiques sur les propriétés .....  | 74  |
|                                      | Conclusion .....   | 79  |
| Partie C - Projet de recherche ..... |  | 82  |
| C.1.                                 | Dans la continuité .....   | 83  |
| C.1.1.                               | Etude du couplage chimio-mécanique sur l'évolution des propriétés de transport des PEM.....                              | 83  |
| C.1.2.                               | Extension à l'étude du transport d'eau dans des membranes modifiées : PROJET MULTISTABLE .....                           | 84  |
| C.1.3.                               | Application de la méthodologie à l'étude de l'imprégnation de liquides dans des papiers .....                            | 85  |
| C.2.                                 | Nouvelles directions .....   | 92  |
| C.2.1.                               | Mise au point d'instrumentation et de dispositifs pour l'étude RMN/IRM d'écoulements et de procédés en milli canaux..... | 92  |
| C.2.2.                               | Caractérisation RMN d'écoulements de suspensions de bactéries.....   | 95  |
| C.2.3.                               | Etude IRM de la formation et de l'évolution de biofilms en milieux poreux.....   | 96  |
| C.2.4.                               | Faire de la résonance magnétique un outil incontournable pour la recherche dans le domaine de l'énergie .....            | 97  |
| REFERENCES .....                     |  | 100 |
| Résumé.....                          |  | 114 |

## **PARTIE A - INTRODUCTION**

Au cœur de la pile à combustible : la dynamique de l'eau dans la membrane.

## A.1. ROLE DE LA MEMBRANE POLYMERE DANS LES PEMFCS

Une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC<sup>1</sup>) est un convertisseur électrochimique qui combine de l'hydrogène à de l'oxygène pour produire de l'énergie électrique, de l'eau et de l'énergie thermique. Parmi les différents types de pile à combustibles, c'est la technologie des PEMFC qui domine actuellement le marché car elle est adaptée aux applications portables ( $< 1 \text{ kW}$ ) et au domaine des transports ( $\sim 100 \text{ kW}$  pour les véhicules automobiles). Pour atteindre ces puissances, un empilement (stack) de cellules élémentaires est réalisé. Une cellule est capable individuellement de produire jusqu'à  $1 \text{ W/cm}^2$  de surface active.

Le principe de fonctionnement d'une cellule élémentaire est relativement simple ; son ingénierie est à l'opposé plutôt complexe. Les différents éléments doivent en effet posséder les propriétés requises afin de remplir les fonctions nécessaires au bon fonctionnement : alimentation uniforme en réactifs, séparation des compartiments anode (siège de la demi-réaction d'oxydation de l'hydrogène) et cathode (demi-réaction de réduction de l'oxygène), transport des charges à travers l'assemblage membrane-électrode et évacuation de l'eau produite (sans entraver le transport des réactifs).

Ces différents éléments constituant une cellule de PEMFC sont (Figure 1) :

- l'assemblage membrane-électrode (AME). Il est constitué :
  - des *électrodes*, lieux des réactions électrochimiques, élaborées à partir de noir de carbone, de nanoparticules de platine et d'ionomère. Les électrodes doivent supporter le catalyseur, être bon conducteur électronique et ionique et permettre la diffusion des gaz réactifs jusqu'aux sites réactionnels ainsi que l'évacuation de l'eau produite.
  - de la **membrane électrolyte ionomère**, centre géométrique et névralgique de la cellule et objet de mon étude. Cette membrane, actuellement d'épaisseur comprise entre 25 et 50  $\mu\text{m}$  environ, doit assurer le transport efficace des protons de l'anode à la cathode tout en assurant une isolation électronique entre les deux compartiments.
- la couche poreuse (Gas Diffusion Layer, GDL) assurant la répartition uniforme des réactifs vers les électrodes et facilitant la gestion de l'eau au sein de la pile à l'aide d'un traitement hydrophobe. Son épaisseur varie entre 200 et 400  $\mu\text{m}$  environ pour des tailles de pores de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ . Une couche microporeuse, généralement plus hydrophobe que la GDL avec des pores plus petits, peut être placée entre l'électrode et

---

<sup>1</sup> Les travaux décrits dans ce manuscrit concernent les membranes utilisées dans l'application pile à combustible de type PEMFC. En conséquence, seule cette famille de pile sera évoquée.



la couche poreuse pour améliorer le contact électrique et limiter les phénomènes de noyage des électrodes par de l'eau liquide.

- les plaques d'alimentation permettant la distribution des réactifs et l'évacuation de l'eau et des gaz en excès. Elles assurent aussi la compression des différentes couches et permettent de collecter le courant électrique.

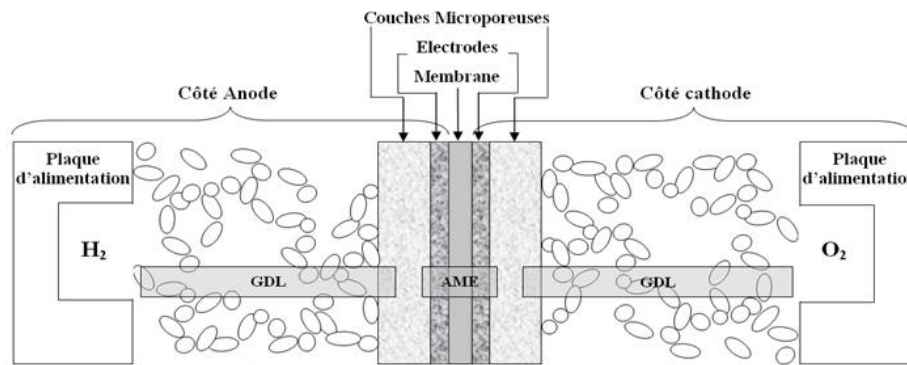


Figure 1. Eléments constitutifs d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC).

## A.2. DIFFERENTES FAMILLES DE MEMBRANES

Plusieurs familles de membranes électrolytes sont utilisées dans l'application PEMFC. On citera en particulier celles qui ont été étudiées dans le cadre de ma recherche ou qui le seront à l'avenir, à savoir les membranes acides perfluorosulfoniques (PFSA), les polyimides sulfonés (sPI) et les polyétheréthercétone sulfonés (sPEEK). Les sPI et les sPEEK sont des polymères à blocs aromatiques sur lesquels des groupements sulfoniques  $-SO_3H$  ont été introduits tandis que les PFSA sont constitués d'une chaîne polymère totalement fluorée sur laquelle sont greffées des chaînes pendantes fluorées terminées par un groupement acide sulfonique.

Le Nafion est le polymère de type PFSA le plus connu. Il est composé d'un squelette fluorocarboné hydrophobe, dérivé du polytétrafluoroéthylène -PTFE-. Les chaînes pendantes se terminent par des groupements sulfonates ( $-SO_3^-$ ) hydrophiles, neutralisés par un contre-ion ( $H^+$  en milieu acide) (

Figure 2). Il a été introduit dans les années 60 par Dupont puis utilisé dans de nombreux procédés, comme la production de soude par électrolyse de saumures ou, plus récemment, dans des capteurs (d'humidité, biosensors). Depuis près de 60 ans, donc, le Nafion est étudié dans les laboratoires et l'industrie. Une recherche rapide dans les documents de Web of Science (06/2019) relève 4 880 occurrences du mot « Nafion » parmi les titres, plus de 16 000 occurrences dans la catégorie « topic » (qui regroupe les champs « titre » + « résumé » + « mots clés »)... ! De nombreux articles de revue synthétisent les travaux les plus importants sur le Nafion. Parmi ceux que j'utilise le plus, la revue de Mauritz et Moore [1] publiée en 2004 a été citée plus de 2 800 fois. La revue de Kusoglu et Weber (2017), plus récente, est probablement le document de référence le plus complet à l'heure actuelle [2]. Il regroupe plus de 900 références et a déjà été cité près de 200 fois. L'activité intense de

recherche autour de ce matériau, qui persiste encore à l'heure actuelle, démontre que toute la lumière n'a pas été faite autour de la compréhension des propriétés remarquables de cette membrane.

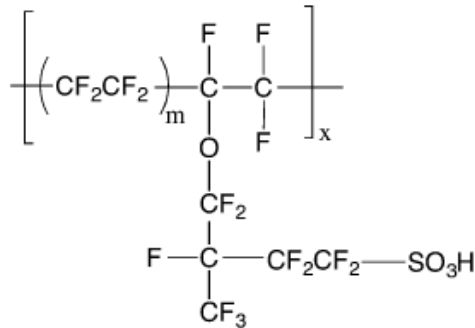
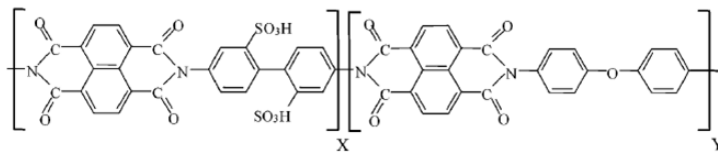


Figure 2

Formule chimique du Nafion, polymère de type PFSA et référence actuelle pour l'application PEMFC.  $5 < m < 13$



Formule chimique des polyimides naphthaléniques sulfonés.  $X$  et  $Y$  sont variables.

### A.3. L'EAU DANS LA MEMBRANE

L'eau occupe une place tout à fait fondamentale dans la membrane et dans la cellule de PEMFC entière. Pendant le fonctionnement, l'eau est en effet à la fois le produit de la réaction électrochimique, la matière qui remplit la microstructure poreuse de la membrane et le milieu de transport, servant de véhicule aux protons transférés de l'anode à la cathode.

#### A.3.1. SORPTION

Tandis que le squelette polymérique assure les propriétés mécaniques à la membrane électrolyte, la fonction acide sulfonique lui confère ses propriétés de sorption d'eau et de gonflement.

La quantité d'eau adsorbée dans la structure du polymère est, de façon usuelle, quantifiée par le paramètre  $\lambda$  :

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

où  $M_{H_2O}$  est la masse molaire de l'eau,  $ME$  est la masse équivalente, c'est-à-dire la masse de polymère correspondant à une mole de sites sulfoniques, et  $c$  est la fraction massique en eau par rapport à la masse de membrane « sèche »<sup>2</sup>,  $m_{sec}$  :

$$c = \frac{m_{eau}}{m_{eau} + m_{sec}}$$

<sup>2</sup> On verra dans le paragraphe B.1.3 que la quantité d'eau dans la membrane n'est jamais strictement nulle.

Pour fixer les idées,  $\lambda$  varie entre 0 et environ 10 à 15 lorsque l'humidité relative de l'air environnant passe de  $RH = 0\%$  à  $RH = 100\%$  pour les membranes Nafion étudiées (Figure 3).

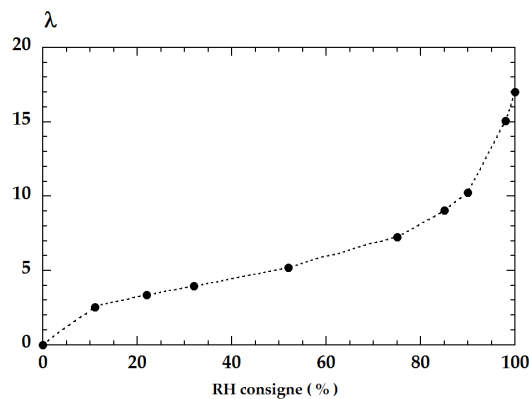


Figure 3

Exemple d'isotherme de sorption d'eau mesuré dans une membrane de type Nafion (N112,  $ME = 1100g/eq$ ) à  $25^{\circ}C$ . On a considéré ici que  $\lambda = 0$  à  $RH = 0\%$  [3].

En parallèle, la variation relative de volume de la membrane (gonflement) est importante, typiquement de 15% entre l'état sec et l'état saturé. Cette dernière propriété est la cause d'une des faiblesses du Nafion : le gonflement limite sa durée de vie lors de fonctionnement cyclés car les variations de dimensions occasionnées par des cycles hydratation /déshydratation sont accompagnées de stress importants pouvant conduire à l'apparition de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture de la membrane et donc à l'arrêt de la pile. Pour pallier ce problème, les membranes PFSA utilisées actuellement sont renforcées par une couche de PTFE placée au centre d'un sandwich PFSA / PTFE-imprégné-de-PFSA / PFSA. Le matériau est renforcé mécaniquement, les variations dimensionnelles sont ainsi limitées. C'est le cas des membranes Gore-Select et Nafion XL100. Ces dernières sont au centre d'un travail de thèse portant sur le vieillissement chimique et mécanique réalisé au LEMTA par Mylène Robert (voir paragraphe B.6).

### A.3.2. CONDUCTIVITE IONIQUE ET DYNAMIQUE DE L'EAU

La performance, à un instant donné, d'une membrane conductrice ionique est quantifiée par sa conductivité ionique mesurée en  $S.cm^{-1}$ . Plus le transport ionique est efficace, meilleur est le matériau membranaire dans sa fonction d'électrolyte. A température donnée, la conductivité protonique varie énormément en fonction de la teneur en eau (Figure 4). Cette relation peut être gênante pour le fonctionnement de la pile car des zones faiblement hydratées dans une portion de membrane peuvent impacter lourdement la performance globale. Le dessèchement peut impacter le côté anode à fortes densités de courant à cause du phénomène d'électro-osmose, c'est-à-dire le transfert de molécules d'eau accompagnant les protons de l'anode vers la cathode à travers la membrane. L'eau est donc nécessaire au transport protonique car elle constitue le milieu dans lequel ou à travers lequel les protons se déplacent. L'étude de la diffusion de l'eau dans les membranes est de ce fait primordiale dans le cadre de l'application.

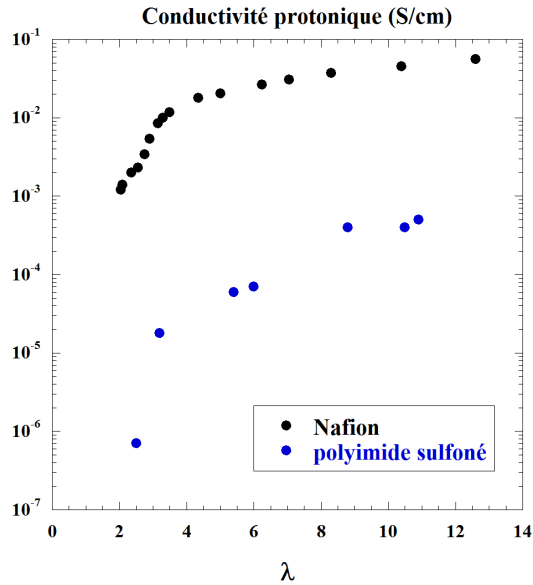


Figure 4

Conductivité protonique du Nafion (N117) et d'un polyimide ( $X = Y = 5$ ). Données issues des références [4, 5].

Les mécanismes du transport protonique dans le Nafion ont été étudiés et débattus dans la littérature [6]. Il est accepté qu'il existe deux modes de conduction principaux : la diffusion en masse d'ions hydronium  $H_3O^+$ , appelée aussi mécanisme véhiculaire, et le transfert de protons *via* des liaisons hydrogène d'un véhicule à un autre. Ces processus sont fortement couplés à la réorganisation de l'environnement, aussi bien la réorganisation de l'espèce migrante que du solvant. Un troisième mécanisme, de diffusion surfacique, a également été proposé à faible hydratation. La corrélation entre les mécanismes dépend de l'état de confinement de l'eau et donc du degré d'hydratation de la membrane.

### A.3.3. LIEN AVEC LA MICROSTRUCTURE

Dans les membranes ionomères, c'est l'existence simultanée des fonctionnalités ioniques et d'un squelette hydrophobe qui est à l'origine de la nano-séparation de phases entre domaines hydrophiles et hydrophobes, laquelle génère un réseau de « pores » multi-connectés accessibles à l'eau.

Dans le cas du Nafion, de nombreux modèles structuraux, parfois concurrents, ont vu le jour dès les années 80. Toutes les études révèlent que la structure est complexe et organisée à différentes échelles d'espace. Parmi les modèles plébiscités, celui de Rubatat *et al.* [7, 8] est un modèle dont la brique de base est un agrégat de chaînes de polymère en forme de cylindre ou ruban. Ces objets allongés sont arrangés en faisceaux et forment ainsi des zones organisées de taille caractéristique de l'ordre de 500 Å. Les faisceaux sont enfin organisés à plus grande échelle de façon isotrope (Figure 5).

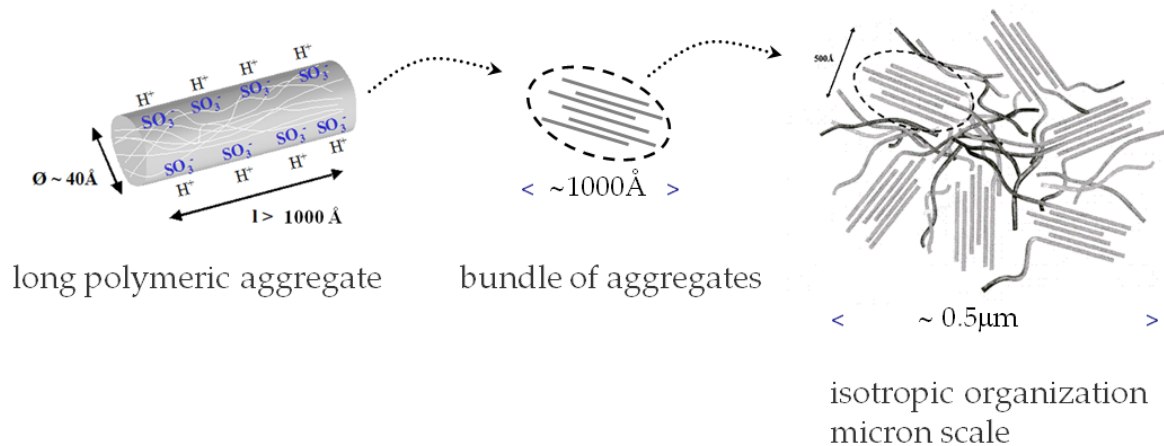


Figure 5. Organisation multi-échelles du Nafion, d'après le modèle de Rubatat *et al.* [8].

Les membranes sPI naphthaléniques sont pour leur part composées de domaines d'agrégats polymériques anisotropes arrangés en feuillets ou en lamelles et empilés selon l'épaisseur de la membrane [9]. Les études structurales ont montré que :

- l'organisation interne n'est pas (ou peu) modifiée par la présence d'eau ;
- les domaines ioniques constituants sont bien plus grands que ceux du Nafion ;
- l'interface entre phase polymérique et phase ionique est floue.

#### A.3.4. DYNAMIQUE MULTI-ECHELLES

Les propriétés de l'eau confinée dans une matrice polymère ou un matériau poreux sont remarquables et font l'objet de recherches actives dans de multiples domaines (biologie, agroalimentaire, matière molle, etc.). Les membranes hydratées sont des systèmes mixtes matrice polymère/eau contenant des matrices de confinement particulièrement compliquées car il faut prendre en compte l'interaction de l'eau et des charges, le gonflement et l'aspect multi-échelles de la structure. L'étude que j'ai entreprise en thèse sur la dynamique multi-échelles de l'eau dans le Nafion et les sPI [3] a porté notamment sur la dépendance du coefficient de diffusion en fonction de l'échelle temporelle sondée. L'échelle moléculaire, vue par diffusion quasi-élastique des neutrons révèle une diffusion rapide, confinée à l'échelle moléculaire, sur un temps caractéristique de l'ordre de la picoseconde. A l'opposé, l'autodiffusion sondée par les méthodes de RMN à gradient de champ pulsé révèle un coefficient de diffusion moyenné sur une durée de l'ordre de la milliseconde. Entre les deux, la diffusion de l'eau subit des ralentissements à l'échelle dite « intermédiaire », sondés par la méthode de relaxométrie RMN à champ cyclé. La combinaison de ces trois techniques a permis de suivre la dynamique de l'eau sur une gamme temporelle couvrant dix ordres de grandeur, de la picoseconde à la dizaine de millisecondes.

## A.4. LA RMN : UN OUTIL DE CHOIX POUR L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE L'EAU DANS LES MEMBRANES

### A.4.1. INTRODUCTION

De grands progrès ont été réalisés dans le domaine de la résonance magnétique nucléaire depuis l'observation du phénomène (1945), la proposition de Hahn d'utiliser les échos de spin pour la mesure des temps de relaxation (1950) et l'idée de Lauterbur d'utiliser la RMN pour l'acquisition de données spatiales (1973). La RMN regroupe aujourd'hui une grande famille de méthodes et d'outils scientifiques et est devenue un pilier dans la recherche, parfois même dans l'industrie. Ceci est particulièrement vrai en ce qui concerne le transport des fluides dans les solides poreux et les matériaux hétérogènes. La RMN est en effet non-invasive, opérant comme un espion invisible et pouvant caractériser les phénomènes sans interférer avec eux. Dès ses débuts, la RMN a été utilisée pour l'étude de la diffusion dans les liquides [10]. A partir de 1965, et l'application des méthodes à gradient de champ pulsé par Stejskal et Tanner [11], l'intensité du gradient pouvait être choisie suffisamment forte pour permettre la mesure de la diffusion dans les milieux poreux. Ces méthodes sont sensibles au mouvement moléculaire et révèlent donc des informations sur les structures poreuses qui entravent le mouvement des molécules [12, 13].

Les méthodes RMN ont été utilisées de longue date pour l'étude des matériaux de pile à combustible, notamment les membranes, et on peut même dire qu'elles ont participé au développement des PEMFC. La RMN a été beaucoup exploitée car les méthodes sont bien adaptées à l'étude des mouvements moléculaires dans les membranes de pile à combustible. L'eau y est abondante et les phénomènes à étudier y sont nombreux et suffisamment complexes pour mobiliser un nombre important de chercheurs [14]. Dans le Nafion, la situation est idéale car la RMN du proton ne fournit que des informations sur l'eau adsorbée tandis que la RMN du fluor permet de sonder la structure chimique du squelette perfluoré. Dans les matériaux hydrocarbonés, la situation est *a priori* plus complexe mais le filtrage du signal de la matrice est relativement simple à effectuer si bien que le signal de l'eau est accessible.

L'article de revue de Yan *et al.* [15] détaille en ce sens les apports des différentes techniques pour la recherche sur les matériaux du cœur de pile. L'article de Zhang *et al.* [16] passe quand à lui en revue les études utilisant l'IRM comme « un outil de diagnostic » des piles à combustible. Je discuterai certaines de ces études à la fin de la section.

#### A.4.2. SPECTRE $^{19}\text{F}$ DES PFSA

La RMN du fluor a été utilisée dès les années 90 pour étudier la structure de solutions de Nafion après solubilisation à haute température dans l'éthanol [17]. L'acquisition de spectres en phase solide par rotation à l'angle magique a permis par la suite d'étudier finement la structure moléculaire du polymère sous forme de membrane. La publication de référence pour l'attribution des raies de résonance du spectre MAS  $^{19}\text{F}$  est celle de Chen et Schmidt-Rohr [18]. Sur la base cette attribution, l'analyse de simples spectres fluor 1D permet de déterminer, avec une bonne précision, la masse équivalente des membranes PFSA<sup>3</sup> [19]. La mesure de spectres permet donc d'évaluer l'influence de paramètres externes (par exemple des conditions de vieillissement chimique *ex-situ*) sur la valeur de la masse équivalente de la membrane. On verra dans la suite du manuscrit que ceci peut se révéler utile car certaines attaques radicalaires induisent en particulier des coupures dans les chaînes pendantes latérales des PFSA, conduisant à la perte des fonctions ioniques  $-\text{SO}_3\text{H}$  et donc à une baisse de la masse équivalente.

#### A.4.3. SPECTRES DE PROTONS ET DE NOYAUX QUADRIPOLAIRES DANS LES PFSA ET LES SPI

##### **Spectre $^1\text{H}$ des PFSA**

La caractéristique principale des spectres RMN du proton des membranes PFSA de type Nafion est une raie de résonance intense, de nature liquide, élargie par la résolution du spectromètre. Cette raie est généralement détectée à un déplacement chimique entre 6.5 et 12 *ppm* par rapport à la référence TMS et est attribuée à l'eau présente dans les domaines ioniques. Aucun élargissement notable n'apparaît lorsque la teneur en eau de la membrane diminue, bien que le temps de relaxation transverse  $T_2$  baisse sensiblement (voir paragraphe suivant). A très faible teneur en eau ( $\lambda < 2$ ) un élargissement apparaît, significatif d'une réduction importante de la mobilité des molécules (Figure 6). Dans tous les cas, le pied de raie est très asymétrique, signe qu'une ou plusieurs autre(s) composante(s) existe(nt), bien que non résolue(s). Ces composantes additionnelles peuvent correspondre à des protons non échangeables, sur l'échelle de temps caractéristique de la mesure, avec ceux de la population d'eau principale : contre-ions  $\text{H}^+$  ou impuretés introduites par la synthèse. Dans le cas où les échantillons de membranes sont échangés à l'EDTA<sup>4</sup>, utilisé comme agent chélateur pour éliminer les ions paramagnétiques de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  présents dans les membranes commerciales [20, 21], une composante additionnelle peut provenir des protons des molécules de cet acide qui n'ont pas été éliminées par le rinçage.

<sup>3</sup> Ceci est vrai pour les membranes PFSA non renforcées au PTFE.

<sup>4</sup> EDTA : acide éthylènediaminetétraacétique.

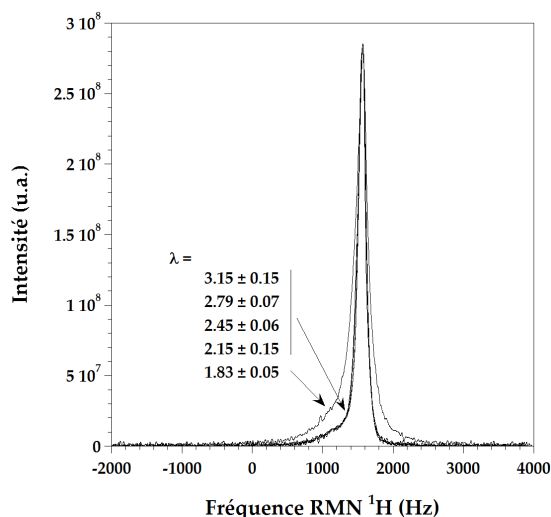


Figure 6

Spectres  $^1\text{H}$  du Nafion 112 à faible teneur en eau  $\lambda$ , mesurés à 200 MHz, 25°C, et normalisés à l'intensité maximale. Figure issue de la référence [3].

Des études par rotation à l'angle magique permettent d'atteindre une meilleure résolution spectrale : des pics sont résolus à plus faible déplacement chimique, comme par exemple autour de 3.2 – 3.5 ppm [22]. Il s'agit alors soit d'eau présente à la surface de la membrane [23], au contact des chaînes pendantes ou dans l'environnement du squelette PTFE.

Lorsque la quantité d'eau dans la membrane augmente, la raie de résonance principale se déplace vers les faibles déplacements chimiques ( $\delta$ ) [23, 24] (Figure 7) : le réseau de liaisons hydrogènes se densifie, l'eau est de moins en moins en interaction avec les chaînes polymères et devient de plus en plus mobile. Cette dépendance de  $\delta$  à l'égard de  $\lambda$  a donné l'idée à Bunce *et al.* de mettre au point une méthode de détermination de la quantité absolue d'eau dans une membrane Nafion par la mesure directe de  $\delta$ . Le problème du choix d'un état de référence se pose alors immédiatement : nous savons en effet depuis qu'il est pratiquement impossible de retirer toute l'eau d'une membrane PFSA autrement qu'en la portant à très haute température.

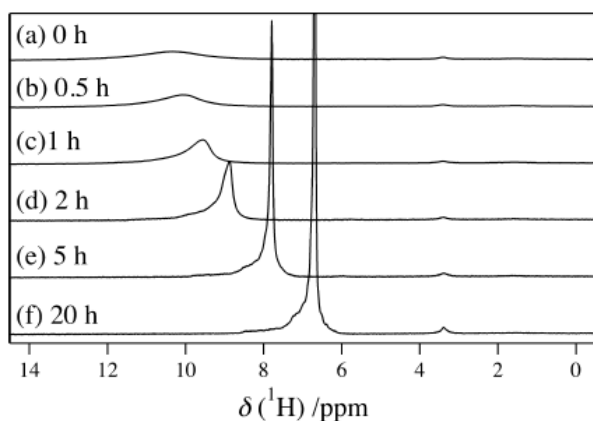


Figure 7

Spectres  $^1\text{H}$  du Nafion NRE212 mesurés à 600 MHz (30°C). L'échantillon est initialement sec. A  $t = 0$  il est mis au contact d'une atmosphère humide saturée puis les signaux sont enregistrés en fonction du temps. Figure issue de la référence [24].

### Spectre $^2\text{H}$ des PFSA

Le spectre de résonance du deutéron dans le Nafion hydraté ne présente qu'une raie unique, quelle que soit la teneur en  $\text{D}_2\text{O}$ . Aucun ordre résiduel local n'est donc mis en évidence dans ces membranes (voir paragraphe suivant).



## Spectres $^1\text{H}$ et $^2\text{H}$ des sPI

La matrice des sPI étant protonée, le signal RMN  $^1\text{H}$  contient une composante de nature « solide », décroissant très rapidement dans le temps ( $T_2^* \sim 50\mu\text{s}$ , correspondant à une largeur de raie supérieure à  $3\text{ kHz}$ ). La seconde partie du signal de précession libre décroît moins vite et correspond au signal de l'eau d'hydratation. Un spectre représentatif, filtré du signal de la matrice, est montré sur la Figure 8a). La mesure est faite sur les protons résiduels dans un échantillon hydraté avec du  $D_2O$ . La raie est unique, de largeur à mi-hauteur d'environ  $360\text{ Hz}$ . Sur le même échantillon, la résonance du noyau du deutéron ( $^2\text{H}$ ) est éclaté, avec un espacement entre raies  $\Delta \sim 1020\text{ Hz}$  et une largeur de raie d'environ  $400\text{ Hz}$  (Figure b)). Ce doublet de résonance résulte de l'interaction quadrupolaire résiduelle, non moyennée par le mouvement moléculaire sur l'échelle de temps de la mesure. L'apparition d'un doublet est donc la signature de l'existence d'une direction privilégiée dans l'échantillon, autrement dit d'un ordre local ressenti par les molécules d'eau au contact de la structure légèrement orientée.

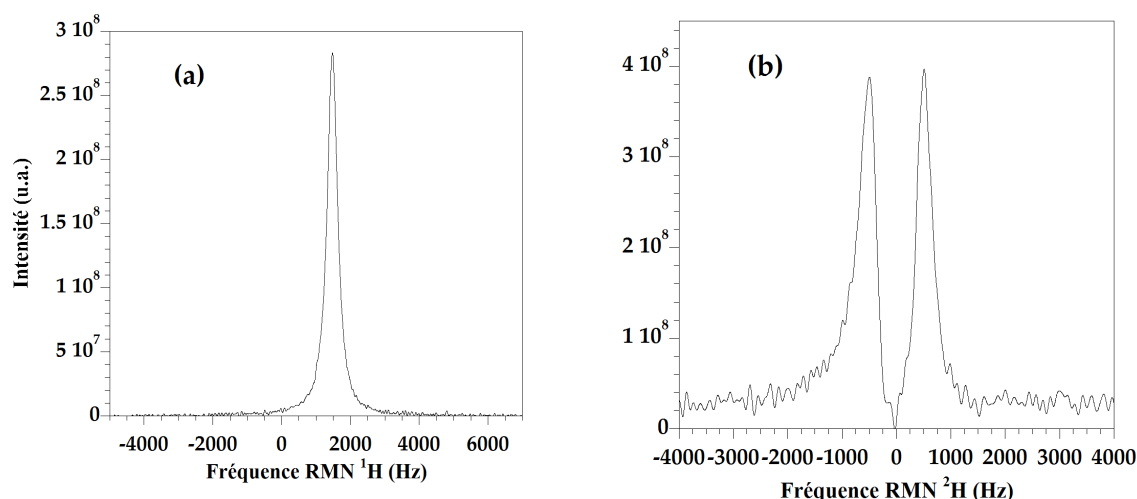


Figure 8

Spectre du proton a) et du deutéron b) dans une membrane sPI ( $X = 5$ ) hydratée à  $\lambda = 15$ . Les spectres sont enregistrés à  $200\text{ MHz}$  ( $^1\text{H}$ ) =  $30.7\text{ MHz}$  ( $^2\text{H}$ ).

Des spectres de noyaux quadripolaires des cations  $^7\text{Li}^+$ ,  $^{23}\text{Na}^+$  et  $^{133}\text{Cs}^+$  confinés dans une membrane sPI ont été étudiés dans la littérature par Rollet *et al.* Ils présentent de forts élargissements quadripolaires résiduels, signatures d'un ordre nématique macroscopique de surfaces chargées [25], en accord avec la forme anisotrope des agrégats polymériques constituant la microstructure. Cet ordre structural a été étudié par les mêmes auteurs en sondant la diffusion de molécules de tétraméthylamonium  $N(\text{CH}_3)_4^+$  par la méthode de RMN à gradient de champ pulsé (voir la Figure 17).

#### A.4.4. RELAXATION RMN ET MOBILITE MOLECULAIRE

De façon générale, les interactions entre spins peuvent être de diverses origines. Connaissant la nature des modulations des interactions entre les spins contenus dans le système étudié, et donc la nature des mécanismes de relaxation, la mesure des paramètres de relaxation des spins ( $T_1$ ,  $T_2$ ) apporte des informations sur l'origine des modulations, c'est-à-dire sur la dynamique moléculaire des porteurs de spins.

##### Dans le Nafion

Dans le Nafion l'évolution temporelle de l'aimantation nucléaire enregistrée lors des séquences CPMG et d'inversion-récupération est systématiquement de nature mono-exponentielle, caractéristique de population d'eau en échange rapide, sur l'échelle caractéristique des temps de l'acquisition RMN.

L'évolution des taux de relaxation mesurés à température ambiante en fonction de la teneur en eau d'une membrane Nafion 112 est reportée sur la Figure 9. Les valeurs de  $R_2(^1H) = 1/T_2(^1H)$  ont été mesurés à 20 MHz avec la séquence CPMG. On remarque que les temps de relaxation transversaux de l'eau  $T_2$  sont longs ( $> 50$  ms pour  $\lambda > 3$ ), avec une variation de plus de deux décades sur toute la gamme d'hydratation. Pour les grandes valeurs de  $\lambda$ ,  $R_2$  tend vers  $R_1$  pour atteindre les conditions du rétrécissement extrême de l'eau liquide à  $1/\lambda = 0$  pour lesquelles  $R_1(200\text{ MHz}) \approx R_2(20\text{ MHz})$ . On observe également que l'eau bulk apparaît comme la limite à dilution infinie ( $1/\lambda \rightarrow 0$ ) de  $R_1(\lambda)$ . L'évolution de  $R_1$  à « haut » champ indique que  $R_1(\lambda \rightarrow 0)$  atteint la valeur maximale du taux de relaxation à  $\omega_0/2\pi = 200\text{ MHz}$ . Cette propriété est représentative d'une dynamique moléculaire de temps caractéristique  $\tau_c$  telle que  $\omega_0\tau_c = 1$ , c'est-à-dire  $\tau_c \approx 1\text{ ns}$ , valeur bien inférieure à celle de l'eau bulk ( $\approx 1\text{ ps}$ ).

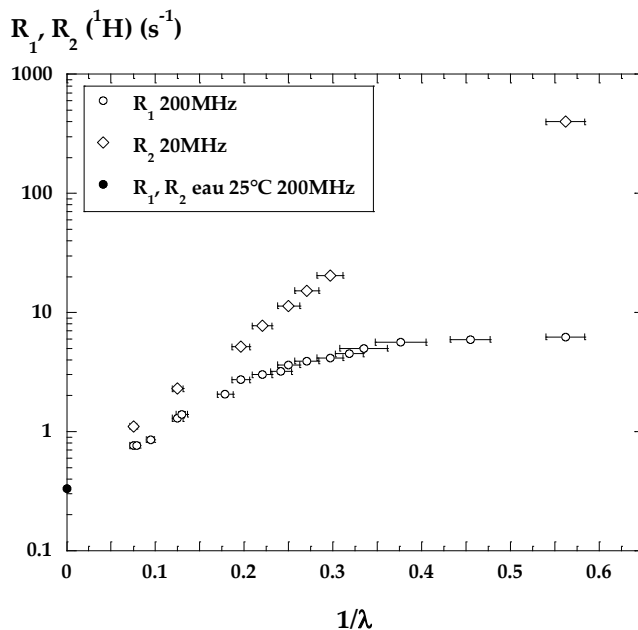


Figure 9

Taux de relaxation du proton dans une membrane Nafion 112 à température ambiante en fonction de  $1/\lambda$ .

Figure issue de la référence [3].

Pour aller plus en avant, la température et la fréquence de Larmor peuvent être employées comme paramètres expérimentaux afin d'étudier la dynamique sur des échelles de temps respectivement « courts » ou « intermédiaires ».

MacMillan *et al.* ont ainsi produit dès 1999 une étude très complète de la restriction du mouvement moléculaire par la présence de « pores » en mesurant l'évolution en température des temps de relaxation du proton, du deutéron et du fluor dans des membranes Nafion hydratées à différents teneurs en eau [20, 21]. Les auteurs mettent en évidence une température de transition, au dessus de laquelle l'eau se comporte dans les « clusters » comme de l'eau libre (bulk) (Figure 10). En dessous de cette température, par contre, les pentes des courbes  $T_1(T)$  et  $T_2(T)$  sont très supérieures, indicatif d'une situation dans laquelle le mouvement moléculaire est restreint. La température de transition est dépendante de la teneur en eau de la membrane et s'étale de  $-10^\circ\text{C}$  à  $13^\circ\text{C}$  pour des teneurs en eau respectivement fortes et faibles. Les auteurs notent que cette transition ne correspond pas à une transition de phase liquide  $\leftrightarrow$  solide, ce qui a été confirmé plus tard par d'autres études de relaxation et de diffusion [26, 27]. De plus, aucune transition structurale n'est envisageable puisque, pour les mêmes gammes de température, aucune discontinuité n'est observée dans les courbes de relaxation du fluor.

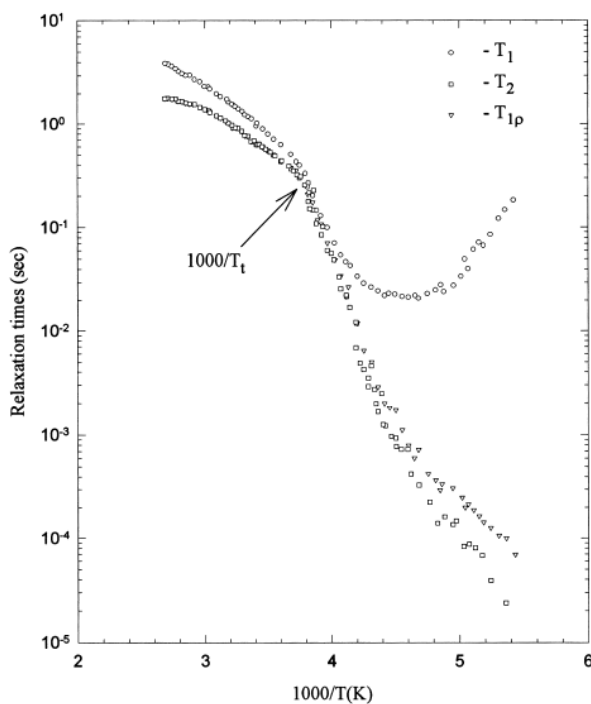


Figure 10

Temps de relaxation  $^1\text{H}$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_{1\rho}$  dans une membrane Nafion hydratée à  $\lambda = 11.6$  en fonction de la température.

Figure extraite de la référence [20].

A température ambiante, la mesure du temps de relaxation longitudinal du deutéron renseigne sur les propriétés *rotationnelles* de l'eau à l'échelle moléculaire (temps courts). La courbe de l'évolution du taux de relaxation  $R_1(^2\text{H}) = 1/T_1(^2\text{H})$ , normalisée par le taux de relaxation de l'eau deutérée bulk  $R_1(\text{bulk})$ , en fonction de la teneur en eau de la membrane (Figure 11) montre clairement, là encore, le ralentissement du mouvement de rotation de l'eau lorsque l'hydratation baisse. L'augmentation du taux de relaxation est très marquée pour les faibles teneurs en eau, beaucoup plus modérée à partir de  $\lambda = 6$ .

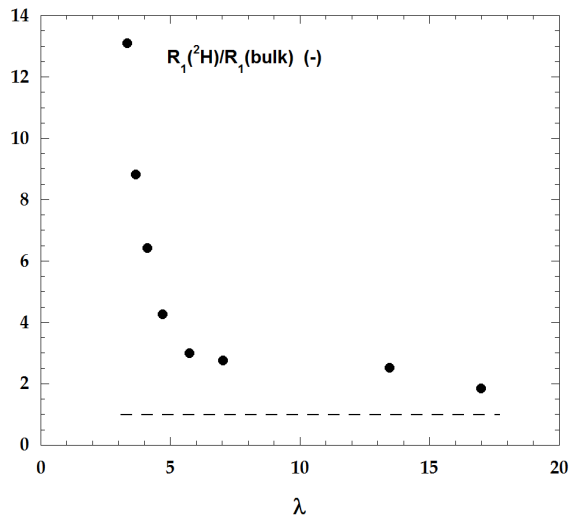


Figure 11

Taux de relaxation du deuteron mesuré à 61.4 MHz dans le Nafion hydraté avec  $D_2O$  en fonction de  $\lambda$ .

Figure issue de la référence [3].

Une des conclusions importantes de l'étude de MacMillan *et al.* est que, dans la limite des hautes températures ( $T > 270^\circ\text{K}$ ,  $\frac{1000}{T} < 3,7$ ),  $T_{1\rho} = T_2 \neq T_1$ , ce qui est un comportement inhabituel et n'est pas compréhensible dans le cadre du modèle « BPP » [28]. Ce modèle prévoit en effet que, dans le régime dit de « rétrécissement extrême<sup>5</sup> », les trois temps de relaxation  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_{1\rho}$  convergent vers une valeur unique. Comme  $T_1$  représente le temps de relaxation longitudinal à haute fréquence,  $T_{1\rho}$  celui à basse fréquence, et puisque  $T_{1\rho} = T_2$  dans cette gamme de température, les auteurs attribuent les valeurs relativement courtes de  $T_1(^1\text{H})$  à la présence d'un *mécanisme de relaxation supplémentaire à basse fréquence*.

Dans le Nafion, les mouvements de l'eau confinée sont ralentis par les interactions avec les surfaces du matériau. Des processus beaucoup plus lents que les mouvements moléculaires dans le « bulk » apparaissent : plusieurs étapes élémentaires sont alors nécessaires pour qu'une molécule perde la corrélation de son orientation ou de sa position initiale. Le mécanisme de relaxation supplémentaire pressenti par MacMillan *et al.* a été identifié et étudié dans le cadre de ma thèse de doctorat (2003-2006) par la méthode de relaxométrie RMN (RMN à champ cyclé). Dans cette méthode, c'est la fréquence de Larmor dans laquelle s'effectue la relaxation des spins nucléaires qui est utilisée comme paramètre [29] afin d'extraire des informations sur les mouvements lents des molécules d'eau (typiquement de 10  $\mu\text{s}$  à 1  $\text{ns}$  dans les membranes étudiées ici, correspondant à des fréquences de Larmor entre 10  $\text{kHz}$  et 400  $\text{MHz}$ ). La forme et l'amplitude des dispersions sont en effet caractéristiques des modulations par la dynamique des porteurs de spin des interactions responsables de la relaxation. Pour être exploitables cependant, les données doivent être interprétées dans le cadre de modèles théoriques, qui ne sont valides que si les mécanismes à l'origine de la relaxation nucléaire sont bien identifiés. La relaxation du proton est gouvernée par l'interaction dipolaire. Dans l'eau, un proton est en interaction dipolaire avec

<sup>5</sup> Etant donnée la pulsation de Larmor utilisée dans l'étude (30 MHz), la situation de rétrécissement extrême correspond à un temps de corrélation du mouvement  $\tau_c < 5 \text{ ns}$ , ce qui est toujours vérifié, et ce d'autant plus quand la température augmente.

le second proton de la même molécule et avec les autres protons voisins, appartenant à des molécules différentes. La modulation de l'interaction dipolaire intramoléculaire (entre protons de la même molécule) est la conséquence des réorientations moléculaires tandis que les interactions dipolaires intermoléculaires sont modulées par la variation du rayon-vecteur joignant les protons, c'est-à-dire par la diffusion translationnelle. La mesure du temps de relaxation du proton ne permet donc pas à elle seule d'évaluer directement la part respective de la relaxation due aux composantes intra- et inter- moléculaire de l'interaction dipolaire. Dans le cas du deutéron, par contre, la relaxation est très majoritairement due à la modulation rotationnelle du couplage intramoléculaire entre le moment quadrupolaire du deutéron et le gradient de champ électrique porté par la liaison O-D. Cette interaction est forte et l'interaction dipole-dipole est négligeable. La mesure de  $T_1(^2H)$  est donc directement interprétable en terme de mouvement rotationnel. Les deux contributions, rotationnelle et translationnelle, peuvent donc être distinguées et séparées par la mesure des deux temps de relaxation  $T_1(^1H)$  et  $T_1(^2H)$ . L'apport du travail de thèse a été notamment de résoudre finement les causes de la relaxation des protons de l'eau dans le Nafion et ce, pour chaque gamme de teneur en eau.

Les conclusions principales de cette étude ont été les suivantes [3] :

- Les évolutions des taux de relaxation du proton en fonction de la fréquence de Larmor mesurés sur toute la gamme d'hydratation sont peu dispersées, signe que l'interaction entre l'eau et la surface polymérique est peu intense, en accord avec les données recueillies par spectroscopie infrarouge de la littérature.
- Les dispersions de relaxation du proton et du deutéron, normalisés aux taux de relaxation de l'eau légère et lourde (comparés sur la Figure 12 pour un taux d'hydratation faible) sont très distinctes ce qui signifie que la réorientation moléculaire modulant l'interaction dipolaire intramoléculaire n'est pas la contribution principale à la relaxation. La différence entre les deux profils prouve qu'il existe au moins un autre mécanisme de relaxation, ce qui corrobore les conclusions de l'étude de MacMillan.

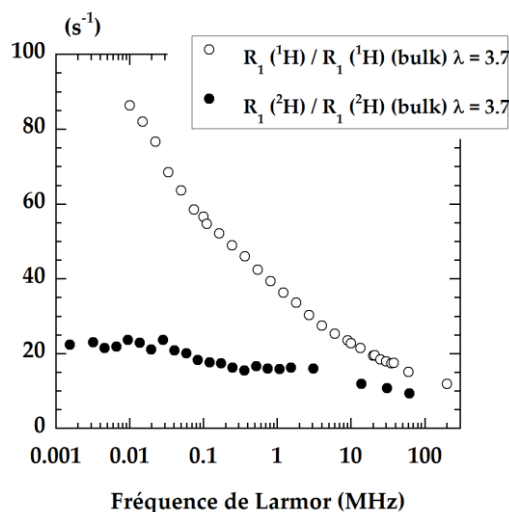


Figure 12

Profils de relaxation du proton et du deutéron normalisés. Nafion 112 à  $\lambda = 3.7$ .

Figure issue de la référence [3].

- La relaxation des protons contient une composante intramoléculaire que l'on peut évaluer par les mesures de relaxation sur l'eau lourde (à hydratation identique) et que l'on peut soustraire. La contribution résultante, intermoléculaire, contient une composante due à l'interaction entre les protons de l'eau et les noyaux de fluor de la matrice et une autre, due à la modulation par mouvement translationnel des molécules d'eau de l'interaction dipolaire H-H entre protons appartenant des molécules différentes. Il a été montré que l'interaction dipolaire H-F est minoritaire à basse fréquence et pour des teneurs en eau supérieures à  $\lambda \approx 6$ . Dans cette gamme d'hydratation, toutes les dispersions suivent une loi logarithmique. Elles ont été alors interprétées dans le cadre d'un modèle de relaxation dipolaire par diffusion translationnelle dans un milieu localement bidimensionnel [30] (Figure 13). Pour les teneurs en eau supérieures, la relaxation des protons de l'eau est presque exclusivement due aux composantes intramoléculaires.

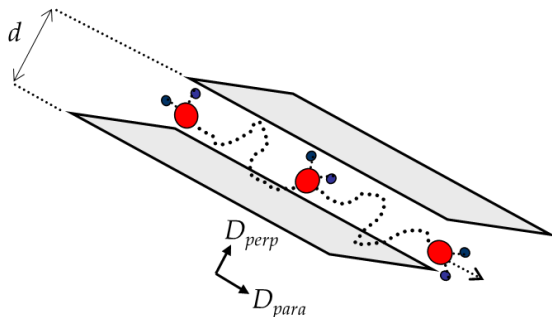


Figure 13  
Diffusion translationnelle à deux dimensions décrite dans le modèle de la référence [30].  $d$  est la distance entre plans,  $D_{para}$  et  $D_{perp}$  les coefficients de diffusion, respectivement parallèlement et perpendiculairement aux surfaces des plans. Figure issue de la référence [3].

En conclusion, nous pouvons retenir que le caractère non mouillant de la membrane perfluorée Nafion induit des profils de relaxation relativement peu dispersifs. La transition d'une diffusion 2D à une diffusion 3D au cours de l'hydratation est une hypothèse réaliste pour interpréter l'évolution en fonction de la teneur en eau des profils de relaxation de l'interaction dipolaire intermoléculaire. Cette transition s'opère autour de  $\lambda = 5 - 6$ .

Ces résultats confortent une modélisation structurale du Nafion basée sur l'existence d'agrégats allongés, organisés en domaines localement lamellaires à l'échelle nanométrique. Ce modèle de structure sera adopté dans la suite du manuscrit lorsqu'il s'agira d'interpréter les mesures d'anisotropie de coefficient de diffusion mesurées dans des membranes soumises à un effort mécanique. Un faible accroissement de la taille de l'espace interlamelles, sous l'effet de l'introduction d'eau supplémentaire, induit une disparition rapide du comportement 2D et l'établissement du régime 3D, ce qui est reflété directement par la variation importante des profils de dispersion observée sur une plage d'hydratation restreinte, de  $\lambda = 3,7$  à  $\lambda = 5,6$ .

### Dans les membranes polyimides sulfonées (sPI)

Dans ce type de membranes, la composante due au signal de la matrice protonée doit être filtrée lors des mesures des temps de relaxation du proton.

Parallèlement à l'étude sur le Nafion, la technique de relaxométrie RMN a été utilisée pour étudier le comportement des taux de relaxation à basse fréquence. La Figure 14 présente l'évolution des taux de relaxation du proton et du deutérium dans une membrane sPI

hydratée de façon similaire. On observe que, contrairement au Nafion, les profils sont quasiment superposables, ce qui signifie que dans le mécanisme de relaxation, c'est la relaxation par *réorientation moléculaire* qui domine. Nous observons également que les dispersions en fréquence de Larmor sont marquées, ce qui est caractéristique de l'influence de la surface poreuse sur la relaxation [31], autrement dit ici d'une forte interaction entre l'eau et les sites polaires (groupe ionique + groupes carboxyles / carbonyles) de la matrice de polymère : le sPI apparaît donc comme un matériau *mouillant* vis-à-vis de l'eau. Les taux de relaxation suivent une loi de puissance avec la fréquence dans la gamme  $10^{-1} < \omega_L < 10 \text{ MHz}$ , ce qui est similaire aux situations rencontrées dans les milieux poreux rigides à surface polaire comme le Vicor [32] ou des céramiques poreuses [33] par exemple.

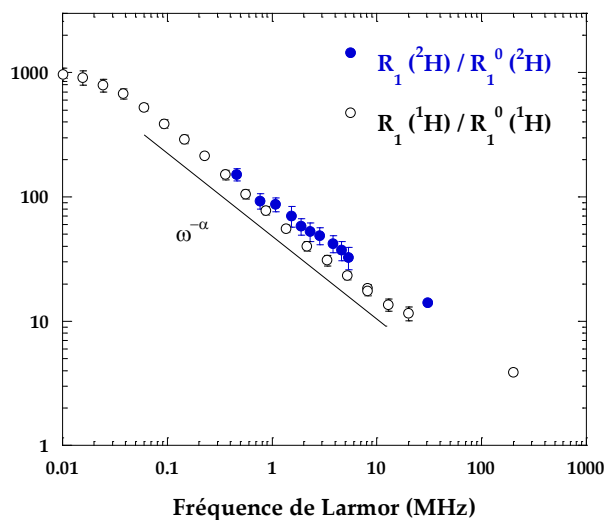


Figure 14

Profils de dispersion du taux de relaxation du proton et du deuteron en fonction de la fréquence de Larmor à 25°C dans une membrane sPI hydratée en  $H_2O$  et  $D_2O$ . Les profils sont normalisés aux valeurs de l'eau bulk  $R_1(^2H) = 2.27s^{-1}$  et  $R_1(^1H) = 0.33s^{-1}$ .

Figure issue de la référence [3].

Comme dans le Nafion, les expériences de relaxométrie ont été menées en fonction de la teneur en eau dans le système sPI. Il a été montré que l'interprétation de l'évolution des dispersions de relaxation de ces membranes dans le cadre d'un modèle d'échange rapide est cohérente [34-36], ce qui assoit l'hypothèse de l'existence de porosités rigides peu à peu remplies par l'eau (contrairement au Nafion dans lequel il n'existe pas de porosité en l'absence d'eau : c'est l'eau, en s'adsorbant dans le polymère qui « crée » la structure poreuse). Enfin, il a été avancé dans cette étude que la réorientation par excursions dans la phase « bulk » (mécanisme RMTD [37-40], Figure 15) est certainement le mécanisme gouvernant la relaxation, dès lors l'on peut définir sans ambiguïté une phase d'eau « bulk ». La statistique temporelle de la diffusion dans le « bulk » n'a cependant pas été déterminée.

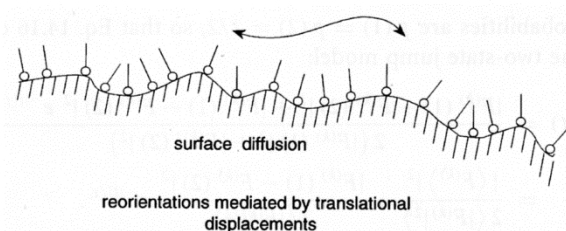


Figure 15

Représentation schématique du mécanisme de réorientations par déplacements translationnels (RMTD). Les molécules sont adsorbées sur la surface du matériau. La perte de corrélation angulaire est due à la diffusion, soit le long de la surface, soit par des excursions dans le « bulk ». Figure issue de la référence [29].

#### A.4.5. RMN A GRADIENT DE CHAMP ET DIFFUSION MICROMETRIQUE

Lors d'une mesure de diffusion par la méthode du gradient de champ pulsé, la caractérisation du mouvement repose sur l'analyse de l'atténuation d'un signal, dit d'écho de spin, résultant du déphasage des spins nucléaires sous l'effet combiné du mouvement translationnel et de l'application de pulses de gradient de champ parfaitement maîtrisés [12]. Par opposition aux méthodes de relaxation du paragraphe précédent, l'échelle spatiale associée à la mesure est directement liée à la durée d'observation du mouvement fixée par l'utilisateur (délai de diffusion  $\Delta$ ). Dans le cas d'une diffusion libre, la valeur du coefficient d'autodiffusion ne dépend pas du temps d'observation car le déplacement quadratique moyen est une fonction linéaire du temps. Le coefficient d'autodiffusion de l'eau pure libre à 25°C étant d'environ  $2.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [41], l'échelle sondée le long de la direction d'application du gradient de champ est dans ce cas de  $\sqrt{2D_s\Delta} \approx 5$  à  $25 \mu\text{m}$  pour  $\Delta = 5$  à  $150 \text{ ms}$ . Dans le cas où le fluide (l'eau par exemple) est confiné, le déplacement va dépendre du délai de diffusion, de la taille du domaine de confinement et du coefficient de diffusion du bulk. Plusieurs approches peuvent dès lors être utilisées afin de relier l'évolution de la fonction d'atténuation aux paramètres géométriques du système complexes dans lequel diffusent les molécules : résolution numérique de l'équation de Bloch-Torrey, simulations de trajectoires Browniennes par méthode de Monte Carlo ou méthode des propagateurs de diffusion.

#### Diffusion de l'eau et diffusion des protons

Dans la membrane Nafion, la méthode de RMN à gradient de champ pulsé a été utilisée dès les années 1990 pour étudier le lien entre la sorption de l'eau, la diffusion moléculaire et la conductivité ionique [42, 43].

Comme énoncé plus tôt, il existe un lien évident entre la diffusion de l'eau et la mobilité des protons. Pour étudier ce lien, un coefficient de diffusion du proton  $D_\sigma$  peut être évalué à partir des mesures de conductivité  $\sigma$  en utilisant la relation de Nernst-Einstein et comparé au coefficient d'autodiffusion de l'eau  $D_s$  :

$$D_\sigma = \frac{RT}{zF c_{H^+}} \sigma$$

C'est ce qui a été fait par le groupe de Kreuer [6]. La Figure 16 reproduit un des résultats de cette étude et présente l'évolution parallèle de  $D_s$  et  $D_\sigma$  dans une membrane Nafion 117 à température ambiante. La paramètre  $n$  correspond à  $\lambda$ , le nombre de molécules d'eau par site  $SO_3^-$ . On observe que les valeurs des coefficients de diffusion extrapolés à l'eau pure sont celles des valeurs connues. Lorsque l'on diminue l'hydratation, les coefficients diminuent, sous l'effet des restrictions géométriques dans la membrane. Ces restrictions opèrent notamment à l'échelle du « pore », soit quelques  $nm$  : la baisse du coefficient de diffusion micrométrique est le résultat macroscopique d'empêchements, d'interactions entre les espèces diffusantes et la matrice du polymère qui ont lieu à une échelle spatiale nettement plus faible. A forte teneur en eau, la diffusion des protons est plus rapide que



celle des molécules d'eau, comme dans le liquide. Cet écart toutefois ne cesse de décroître lorsque la teneur en eau diminue et les deux coefficients deviennent même égaux pour  $\lambda < 3$ . Ce comportement remarquable a été interprété par Kreuer comme la compétition entre les mécanismes de diffusion véhiculaire et par sauts de Grotthuss. Le transfert de protons par sauts disparaît donc peu à peu à mesure que l'on retire de l'eau, pour atteindre une région à très faible hydratation où la diffusion en masse des ions hydroniums  $H_3O^+$  est la seule possibilité de migration protonique. Cette hypothèse a été confirmée par la suite sur la base de simulations par dynamique moléculaire. Les auteurs concluent que le mécanisme de Grotthuss est empêché par les contraintes sur la réorientation structurale de l'eau, et que c'est bien la diffusion en masse d'entités hydronium qui prédomine à faible  $\lambda$ .

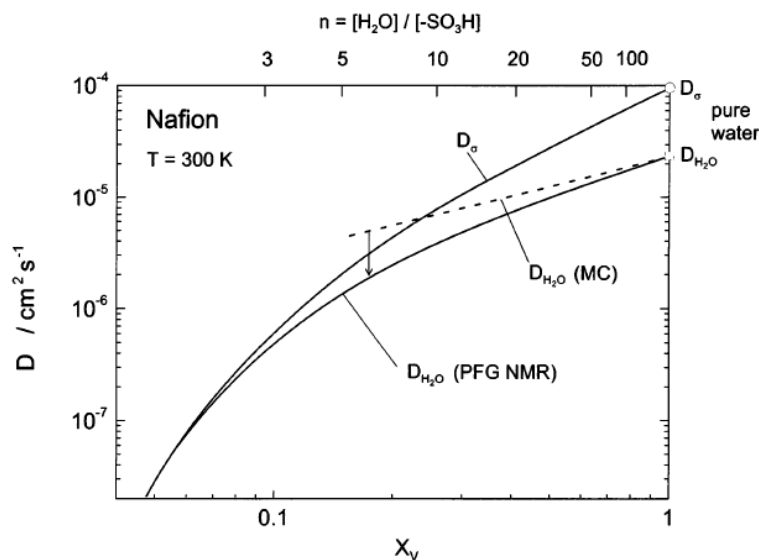


Figure 16

Evolution des coefficients de diffusion de l'eau et des protons (obtenus à l'aide de la relation de Nernst-Einstein) en fonction de la teneur en eau (ou la fraction volumique d'eau  $X_V$ ) dans la membrane Nafion 117 à température ambiante. Figure issue de la référence [6].

### Restrictions sur la diffusion de l'eau

D'autres études, antérieures à 2009, portant sur la mesure par RMN du coefficient d'autodiffusion de l'eau, ont été publiées sur des membranes Nafion et dans des membranes « alternatives » sPI. Concernant le Nafion, il a existé notamment un débat dans la littérature concernant la dépendance -ou la non-dépendance- du coefficient de diffusion de l'eau envers le temps de diffusion  $\Delta$ . Même si la plupart des études ne mentionnent pas de dépendance [44-50], d'autres rapportent une baisse du coefficient de diffusion apparent pour  $\Delta < 2 \text{ ms}$  [51] ou  $\Delta < 20 \text{ ms}$  [52]. Plus récemment, Zhao *et al.* [53] ont synthétisé ces résultats, tout en présentant des mesures de coefficients de diffusion qui dépendent largement du délai de diffusion, pour des valeurs allant jusqu'à  $\Delta = 500 \text{ ms}$ . Les auteurs expliquent que les études précédentes n'avaient pas pu effectuer les mêmes observations en raison de temps de relaxation  $^1H$  trop courts (aucun lavage à l'EDTA n'avait été fait).

Notre expérience montre que, même sur des échantillons qui sont systématiquement lavés de toute impureté paramagnétique, le temps de diffusion n'a pas d'influence sur le coefficient de diffusion, dans la limite des temps relativement « longs »  $\Delta > 50 - 100 \text{ ms}$ . Les mesures présentées dans la suite du manuscrit (partie B) sont systématiquement effectuées dans cette limite.

Lorsque les membranes Nafion sont échangées avec de gros ions, comme l'ion tétraméthylamonium  $N(CH_3)_4^+$ , puis hydratées avec une solution de  $N(CH_3)_4Cl$  dans le  $D_2O$ , les mesures montrent par contre une chute importante du coefficient de diffusion lorsque le temps d'observation  $\Delta$  augmente [54, 55]. La méthode de mesure de  $D_s$  par « gradient de champ  $B_1$  » [56] a été employée dans cette étude au lieu de la méthode traditionnelle par PGSE. Cette méthode est en effet immune des effets de gradient de champ interne statique qui sont nécessairement présents dans les échantillons hétérogènes et qui peuvent induire des erreurs dans les mesures, notamment pour les longs temps de diffusion. L'analyse des données a été faite avec le modèle de Mitra *et al.* [57, 58], grâce auquel des expressions de  $D(\Delta)$  sont dérivées dans la limite des temps courts, intermédiaires et longs. Il est montré notamment que, dans la limite des temps longs, seul un effet de tortuosité agit et se traduit par un facteur multiplicatif sur le coefficient d'autodiffusion  $D_s$  des molécules sondées. Le coefficient apparent  $D(\Delta_{long})$  devient alors indépendant de  $\Delta$ . Pour une membrane Nafion complètement hydratée, Rollet *et al.* [54, 55] ont alors déterminé un coefficient de tortuosité  $\tau = D_s/D(\Delta_{long})$  entre 1,2 et 2,3.

Dans les membranes polyimides sulfonés sPI la situation est encore plus remarquable car le coefficient de diffusion de l'ion tétraméthylamonium dépend à la fois du délai de diffusion et de la direction de la mesure, avec un coefficient environ 4 fois plus grand le long d'un axe parallèle au plan de la membrane que le long de l'axe orthogonal [9, 59] (Figure 17). La mesure est en accord avec les expériences de diffusion des RX aux petits angles (SAXS), qui démontrent une anisotropie structurale de la membrane depuis la centaine d'angströms (orientation préférentielle des chaînes de polymère) jusqu'au micromètre (domaines plats anisotropes entassés dans l'épaisseur de la membrane).

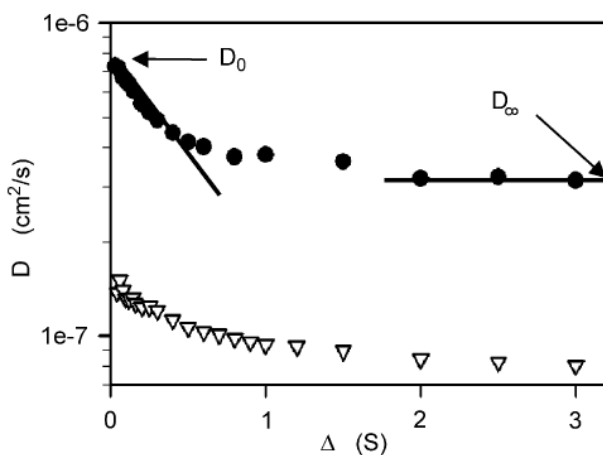


Figure 17

Evolution du coefficient de diffusion de l'ion tétraméthylamonium  $N(CH_3)_4^+$  mesuré dans une membrane polyimide sulfoné en fonction du délai de diffusion  $\Delta$  et dans les configurations parallèle et transverse. Figure issue de la référence [9].

L'ensemble de ces mesures constitue un exemple de l'influence de la microstructure du matériau sur les propriétés de diffusion du solvant en son sein.

#### A.4.6. MESURE RMN DU COEFFICIENT ELECTRO-OSMOTIQUE

L'électro-osmose est un phénomène de transport d'eau sous l'effet du déplacement des protons de l'anode à la cathode d'une pile à combustible en fonctionnement. Le transport peut avoir lieu par association avec le proton transporté (comme une sphère d'hydratation) ou par pompage hydrodynamique (comme une sorte de trainée). Ce phénomène est important à comprendre car il affecte l'hydratation de la membrane à l'échelle locale et globale, et donc les performances des cellules. La caractérisation du phénomène peut être faite par la mesure du coefficient électro-osmotique  $K$  correspondant au nombre de molécules d'eau transportées par proton. Différentes techniques expérimentales ont été utilisées pour la mesure de  $K$  dans le Nafion, les sPI ou les PEEKs [60]. Nous nous contenterons ici de donner des résultats acquis au LEMTA (2017) [61] par la méthode d'électrophorèse par RMN [62-64]. Cette méthode est basée sur l'application à l'aide d'électrodes placées de part et d'autre d'un empilement de membranes d'un courant d'électrophorèse pendant le délai de déplacement  $\Delta$  de façon combinée avec une séquence d'impulsions sensible au déplacement, comme un bloc d'échos stimulés (PGSTE). Il résulte de cette séquence un signal dont l'amplitude dépend du coefficient de diffusion de l'eau et dont la phase dépend linéairement de la vitesse des porteurs de spin ( $H^+$ ,  $H_2O$ ). On montre facilement que la vitesse mesurée est directement liée à l'intensité électrique (mesurée) et à  $K$ . Ce coefficient a été déterminé dans la membrane Nafion 117 à différents teneurs en eau pour les ions  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  (Figure 18).

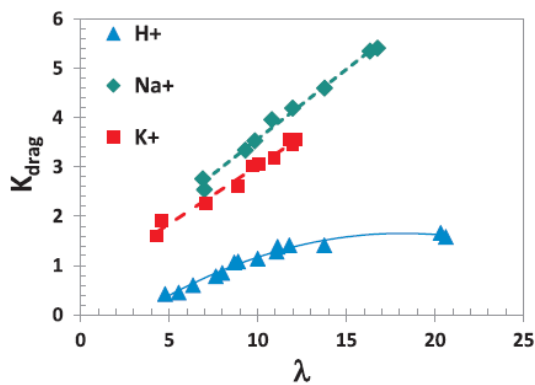


Figure 18

Evolution du coefficient d'électro-osmose dans la membrane Nafion, pour différents contre-ions.

Figure issue de la référence [61].

La plus faible valeur de  $K$  dans la membrane sous forme acide (contre-ion  $H^+$ ) par rapport aux formes  $K^+$  et  $Na^+$  est expliquée par le caractère labile du proton, sa faible taille et masse et la force des interactions qu'il peut établir pour former les différents complexes hydratés  $H_3O^+$  (hydronium),  $H_5O_2^+$  (Zundel),  $H_9O_4^+$  (Eigen)...etc. Dans le cas des ions  $K^+$  et  $Na^+$ , la valeur de  $K$  rejoint le nombre de solvatation à forte teneur en eau.

#### A.4.7. IMAGERIE DES MEMBRANES ET IRM OPERANDO

L'importance de la question de la gestion de l'eau dans le fonctionnement des piles à combustible à membrane à électrolyte polymère a stimulé depuis le début des années 2000 une recherche approfondie axée sur le transport de l'eau liquide et ses effets sur le rendement et la durabilité. La gestion de l'eau dans un système PEMFC peut être considérée comme un moyen d'atteindre un niveau d'eau optimal dans chaque composant. Elle nécessite de répondre à deux besoins contradictoires : hydrater la membrane de façon adéquate et éviter de noyer les GDL. L'eau liquide peut en effet conduire à une densité de courant non homogène (l'eau bloque l'accès de l'oxygène aux sites catalytiques) et à une évacuation inefficace de la chaleur. Un excès d'eau peut également être une source de dégradation physique des composants pendant les cycles thermiques associés aux processus de gel/dégel. Sans un niveau d'eau suffisant, la membrane se déshydrate, ce qui entraîne une dégradation des performances.

La façon la plus efficace de comprendre puis d'optimiser la gestion de l'eau est de *visualiser* la distribution de l'eau *operando* dans une cellule de pile à combustible en fonctionnement. Des techniques de visualisation avancées ont été utilisées, voire adaptées pour ce besoin [65], mais disposer d'une méthode ayant des résolutions temporelle et spatiale élevées dans les directions du plan de la cellule de pile et surtout dans la direction transverse, et accessible à un grand nombre de chercheurs, reste encore un défi.

##### **Méthodes utilisées *operando* dans la littérature**

La photographie optique permet de visualiser l'émergence intermittente de gouttelettes de la surface des GDL, la formation de film le long des canaux d'écoulement des gaz, et l'obstruction des canaux [66, 67]. Cependant, les méthodes optiques ne sont envisageables que lorsque les matériaux traditionnels sont remplacés par des substituts transparents dans le visible, ce qui limite considérablement leur portée.

L'imagerie neutronique est idéale pour l'imagerie *operando* de l'eau car les neutrons interagissent fortement avec les composés contenant de l'hydrogène et très faiblement avec les matériaux courants des piles à combustible comme l'aluminium et le graphite. Xu *et al* [68] et Morin *et al.* [69, 70] ont utilisé des techniques de diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) pour quantifier la concentration transversale de l'eau à l'intérieur d'une membrane dans un assemblage membrane/électrodes en fonctionnement. Martinez *et al.* [71] ont utilisé la méthode SANS pour caractériser la distribution d'eau dans une pile en fonctionnement pendant des régimes transitoires. D'autres auteurs ont utilisé l'imagerie neutronique pour se concentrer spécifiquement sur la mesure de la distribution de l'eau liquide dans les plaques d'alimentation en gaz et la GDL [72], étudier l'effet sur la distribution de l'eau de différentes géométries de plaques de distribution [73] ou mesurer la teneur en eau en fonction de la densité de courant et la température [74]. L'imagerie neutronique offre des résolutions spatiale (25  $\mu\text{m}$ ) et temporelle (quelques secondes) assez

élevées [75], mais la technique est réservée à quelques groupes dans le monde en raison des coûts élevés et de la disponibilité limitée du temps expérimental, ce qui en limite l'impact.

La radiographie par rayons X sur synchrotron a été utilisée pour mesurer la distribution d'eau dans une section transversale d'une cellule de pile en fonctionnement avec des résolutions ( $3 - 7 \mu m$ ) ( $< 5 s$ ) poussées [76]. Des composants tels que les GDL et le MEA peuvent également être imagés séparément. Par exemple, la distribution de l'eau à l'intérieur de la structure poreuse d'une GDL a été résolue par micro-tomographie X 3D à l'échelle des pores [77]. Ces techniques sont puissantes mais, tout comme les méthodes neutroniques, elles souffrent de l'inconvénient du temps de faisceau très limité.

La spectroscopie Raman confocale a, quand à elle, émergé autour de 2007 dans le domaine. Cette technique a démontré sa capacité à imager la distribution de l'eau à travers la membrane Nafion d'une cellule de pile en fonctionnement pour différentes conditions opératoires avec des résolutions d'environ  $7 \mu m$  et  $\sim 15 min$  [78, 79].

Enfin, notons que la méthode de diffusion quasi-élastique des neutrons a été très récemment utilisée pour étudier la dynamique de l'eau à l'échelle moléculaire *operando* (en parallèle de mesures de diffusion aux petits angles) [80] et que le SAXS a été exploité pour l'étude *in-situ* de l'hétérogénéité du vieillissement de la membrane pendant le fonctionnement de la pile [81].

### **IRM *operando***

La RMN étant non invasive et sélective, elle constitue *a priori* une méthode de choix pour l'étude *operando* du transfert d'eau dans les cellules de PEMFC. L'IRM est cependant incompatible avec les matériaux ferromagnétiques, paramagnétiques ou conducteurs électriques. Les couches carbonées sont des éléments clés de la conception des cellules PEMFC et elles ne peuvent pas être facilement remplacées en raison de leurs multiples rôles dans le système. C'est en particulier la présence des couches de diffusion des gaz (GDL) à base de carbone qui a entravé le développement généralisé des techniques d'IRM dans le domaine. Pendant l'expérience, les ondes radiofréquences (RF) générées par la bobine d'excitation/réception doivent en effet atteindre le volume de mesure pour exciter les spins et collecter en retour le signal RMN. Ces ondes sont fortement atténuées par les matériaux conducteurs, ce qui entraîne une perte considérable de signal et de graves distorsions et artefacts. Malgré ces désavantages, l'IRM a été la cible d'une grande attention de la part de la communauté scientifique des PEMFCs à partir de 2004 et jusqu'à environ 2012.

Le tableau ci-dessous passe en revue les études qui ont été publiées sur le sujet dans cette période et présente les principales caractéristiques des travaux, notamment les méthodes IRM utilisées, la nature des différents composants des piles à combustible et l'objectifs des études.

| Table 1. Etudes reportées dans la littérature sur la visualisation IRM <i>operando</i> de l'eau dans les PEMFCs. |                                 |                                 |   |                              |                                    |                             |
|--|---------------------------------|---------------------------------|---|------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
|  | Groupe 1                        | Groupe 2 <sup>b</sup>           | Groupe 3 <sup>c</sup>                       | Groupe 4 <sup>d</sup>        | Groupe 5 <sup>e</sup>              | Groupe 6 <sup>f</sup>       |
| cible de la mesure   | eau dans le plan de la membrane | eau dans le plan de la membrane | eau dans l'AME et les canaux d'alimentation | eau à travers l'AME          | eau dans les canaux d'alimentation | eau à travers la membrane   |
| quali. / quanti.?  | quali.                          | semi-quanti.                    | quali.                                      | quali.                       | quanti. (ref interne)              | quanti. (relaxation $T_2$ ) |
| <b>hardware et méthode IRM utilisés</b>  |                                 |                                 |   |                              |                                    |                             |
| séquence   | SE                              | SE                              | SE  | SE                           | SE                                 | DHK SE SPI                  |
| temps acq.   | 2 min.                          | 50 sec.                         | 2 min.                                      | 2 min.                       | 4 min.                             | 5 min.                      |
| champ $B_0$  | 2.35 T                          | 7.05 T                          | 11.7 T                                      | 7.05 T                       | 14.1 T                             | 2.4 T                       |
| bobine RF  | commerciale 27 cm <sup>3</sup>  | commerciale 56 mm               | commerciale                                 | commerciale 30 mm            | commerciale 30 mm                  | résonateur plan             |
| résolution   | 100*100 *127 $\mu$ m            | 400 $\mu$ m*25 $\mu$ m *2.5mm   | 550 $\mu$ m*550 $\mu$ m *4mm                | 234*234 *500 $\mu$ m         | 138*138 *200 $\mu$ m               | 1D 6 $\mu$ m                |
| <b>spécifications des cellules de PEMFC conçues</b>  |                                 |                                 |   |                              |                                    |                             |
| épaisseur Nafion   | 127 $\mu$ m                     | 250 $\mu$ m                     | 177 $\mu$ m                                 | 177 $\mu$ m                  | 127 $\mu$ m                        | 250 $\mu$ m                 |
| Anode/Cath.  | Pt/Pt 0.5mg/cm <sup>2</sup>     | Pt/Pt 0.5mg/cm <sup>2</sup>     | Pt/Pt 0.3mg/cm <sup>2</sup>                 | Pt-Ru/Pt 3mg/cm <sup>2</sup> | Pt/Pt 2mg/cm <sup>2</sup>          | /                           |
| GDL  | /                               | papier carbone 250 $\mu$ m      | papier carbone E-TEK                        | papier carbone 190 $\mu$ m   | papier carbone E-TEK               | /                           |
| références   | [82-84]                         | [85-89]                         | [90]  | [91-96]                      | [97-100]                           | [101, 102]                  |

GDL : Gas Diffusion Layer

SE : Spin Echo

DHK SE SPI : Double Half  $k$ -space Spin Echo Single Point Imaging

<sup>a</sup> LEMTA, Université de Lorraine, CNRS

<sup>b</sup> Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan

<sup>c</sup> Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA, United States

<sup>d</sup> University of Alberta, Edmonton, Alta., Canada

<sup>e</sup> University of Illinois, Urbana, IL, United States

<sup>f</sup> University of New Brunswick, Fredericton, NB, Canada

La distribution de l'eau dans les canaux d'alimentation en gaz a été étudiée pour rechercher une relation entre le début de l'accumulation d'eau liquide dans les canaux côté cathode et la puissance de sortie de la cellule (Groupe 4) [92] ou pour étudier l'effet de petits défauts sur la paroi des canaux sur le transport diphasique de l'eau (Groupe 5) [97, 98]. Le Groupe 3 a effectué une visualisation chronologique de la distribution de l'eau dans le plan qui a révélé la formation d'un front de déshydratation qui se propage lentement [90]. Le Groupe 2 a visualisé la distribution d'eau dans le plan de la membrane afin d'examiner les effets de la géométrie des plaques d'alimentation sur l'hydratation de la membrane [86]. Il a également observé une déshydratation partielle de la membrane côté anode avec l'augmentation du courant de cellule, confirmant ainsi que le transport électro-osmotique, qui augmente avec le courant de cellule, est bien une cause majeure du transfert d'eau de l'anode à la cathode [85]. Cependant, aucune valeur quantitative du coefficient d'électro-osmose n'a pu être extraite en raison de l'absence de résolution spatiale et de référence interne pour la détermination de la teneur en eau absolue.

Le LEMTA a mené au cours de la période 2004-2007 une étude sur l'utilisation des méthodes d'IRM pour l'imagerie d'une pile à combustible en fonctionnement. Les travaux ont été

réalisés dans le cadre de la thèse de doctorat de Jérôme Bedet [82]. Un prototype de cellule a été conçu, avec une surface active de  $6 \text{ cm}^2$ , optimisé pour les mesures IRM mais similaire aux produits commerciaux en termes de géométrie et de matériaux de l'AME (Figure 19). Les résultats ont montré que au cours du fonctionnement, l'eau s'accumulait progressivement près de la sortie des gaz [83, 84].



Figure 19. Design et photographie du prototype de pile à combustible développé au LEMTA lors du travail de thèse de Jérôme Bedet. A droite : image IRM dans le plan transverse montrant la distribution d'eau pendant le fonctionnement. Images issues des références [83, 84].

Il est important de noter que la plupart des études rapportées sont qualitatives ou semi-quantitatives, ce qui signifie que les auteurs n'ont pas fait le lien entre le signal RMN du proton et la teneur en eau réelle du matériau étudié. Les Groupes 5 et 6, par contre, ont conçu leurs expériences pour être quantitatives, soit en incluant une référence d'eau dans la pile à combustible, soit en utilisant un des paramètres RMN qui dépendent de la teneur en eau de la membrane, comme les temps de relaxation  $T_{1,2}$  ou le coefficient d'autodiffusion de l'eau.

Enfin, un progrès majeur dans le domaine de l'IRM *operando* des PEMFC a été réalisé par le Groupe 6, qui a utilisé un prototype de bobine de surface comme résonateur radiofréquence intégré dans le prototype de pile à combustible. Dans cette configuration, le résonateur plan sert en même temps de plaque d'alimentation en réactifs pour la pile et de collecteur de courant [102]. Une sonde de conception apparentée a été introduite en même temps que ces travaux pour l'histologie biomédicale [103]. L'objectif de ce développement était d'augmenter la sensibilité RMN et la résolution spatiale. En utilisant cette méthodologie, le Groupe 6 a pu obtenir des profils unidimensionnels de la teneur en eau avec une résolution de  $6 \mu\text{m}$  [101]. Les auteurs capturent clairement la déshydratation partielle de la membrane côté anode, même à température ambiante. Cette très bonne résolution spatiale a été rendue possible ici grâce à la conception innovante de la bobine RF. Le design évite en effet les problèmes d'écrantage du champ RF par les couches conductrices (électrodes et support d'électrodes carboné, couches de diffusion des gaz (GDL) car le résonateur génère un champ magnétique parallèle au plan de l'assemblage membrane-électrode plutôt que normal à celui-ci, comme cela est le cas dans les configurations « standards » où le champ RF est généré par une sonde volumique ou une spire de surface.

## IRM des membranes *ex-situ*

Bien que des progrès importants aient été faits pendant la dizaine d'années du développement de l'imagerie IRM de piles en fonctionnement, le nombre d'études a subitement diminué après 2012. Il est encore aujourd'hui illusoire de pouvoir effectuer l'étude IRM résolue en temps et en espace du fonctionnement d'une PEMFC dans les conditions opératoires (notamment en termes de température) et sur un prototype qui permette un fonctionnement réaliste en termes de performances électrochimiques. L'incompatibilité du point de vue des matériaux exclut de pouvoir effectuer des mesures sur des piles commerciales et même de voir l'eau dans les GDL<sup>6</sup> tandis que la nécessité de réaliser des expériences rapides et avec une bonne résolution spatiale implique d'utiliser de petites bobines RF et un faible champ de vue (FOV), ce qui limite la taille de la cellule de pile. Enfin, et c'est sans doute le facteur le plus limitant, l'épaisseur des membranes utilisées actuellement est inférieure à 30  $\mu\text{m}$ . La résolution des méthodes IRM n'est donc pas adaptée à des études *operando* de qualité.

Ce constat étant fait, les méthodes d'imagerie peuvent être mises à profit pour étudier les propriétés de la membrane *ex-situ*, en dehors du système pile à combustible. Cette approche est celle que j'ai entreprise pendant ces dernières années (2011-2018) pour des études plus fondamentales de la diffusion dans des membranes sous contraintes et du transfert d'eau aux interfaces des membranes. Ces deux thématiques ont constitué une part importante de mon travail pendant cette période (paragraphe B.5 et B.6).

---

<sup>6</sup> Ce dernier point est encore plus vrai à haut champ magnétique où l'écrantage RF est redoutable ; des mesures à bas champ, par contre, ne doivent pas être exclues.



## Etude RMN de la diffusion de l'eau dans les membranes échangeuses de protons

Activités de recherche 2010 - 2019

## B.1. INFLUENCE DE PARAMETRES EXTERNES SUR LES PROPRIETES DE L'EAU DANS LA MEMBRANE

La nature chimique du polymère et les propriétés mécaniques de la membrane conditionnent les propriétés de sorption d'eau et, par conséquent, les propriétés de transport d'eau et des ions. Dans cette section je présente des résultats de mesures de teneur en eau, de coefficient de diffusion et de conductivité ionique dans des membranes Nafion en fonction de paramètres comme la teneur en eau et la température et pour différentes températures de séchage. Certains résultats sont mis en regard de mesures effectuées sur une membrane en polyimide sulfoné, à titre de comparaison.

### B.1.1. TENEUR EN EAU

Les mesures sont effectuées ici sur des membranes Nafion 112 (épaisseur  $50\mu m$ ) et polyimide ( $X = 5$ , pour une masse équivalente comparable à celle du Nafion 112, cf

Figure 2) par la méthode PGSE. Les membranes sont échangées avec le contre-ion  $H^+$ . Des bandes d'environ  $0,7cm$  de large sont coupées (selon une direction arbitraire par rapport à la feuille initiale), enroulées sur elles-mêmes et placées dans un tube RMN, de diamètre  $10 mm$ . Le taux d'hydratation est contrôlé par pesée.

Notons que :

- les valeurs des temps d'écho ( $2\tau \approx 10ms$ ) sont choisies petites devant le temps de relaxation  $T_2$  de façon à mesurer un coefficient de diffusion représentatif de l'ensemble des molécules d'eau. Dans le Nafion, comme dans les sPI et quelles que soient les conditions de mesure, l'amplitude de l'écho de spin varie bien selon la formule de Stejskal-Tanner, ce qui indique qu'il existe un unique coefficient de diffusion pour l'eau. Les populations d'eau qui sont dans des environnements différents sont donc en échange rapide les unes avec les autres sur l'échelle de temps de la mesure ( $ms$ ).
- les mesures sur le Nafion ont été réalisées dans deux directions différentes, selon l'axe parallèle au tube RMN (donc selon l'axe du rouleau de membrane) et selon un axe orthogonal au tube : on mesure un coefficient de diffusion de l'eau identique, à l'erreur près, selon les directions longitudinale et transverse. Le délai de diffusion étant fixé dans ce cas à  $\Delta = 10ms$ , ceci démontre l'isotropie de la structure du Nafion à l'échelle du micromètre, en accord avec le modèle structural (voir Figure 5).
- les mesures ont été faites également en variant le délai de diffusion dans la gamme  $2,7 < \Delta < 150 ms$  et pour différents teneurs en eau  $3,25 < \lambda < 10.5$ . Les mesures montrent un coefficient de diffusion indépendant du délai de diffusion. Dans le cadre de ces expériences, où le déplacement moyen des molécules d'eau est compris entre  $0,6$  et  $4 \mu m$ , le coefficient de diffusion a atteint sa valeur limite. Sur cette gamme de déplacement, il n'y a donc pas de restriction à la diffusion, en accord là-aussi avec l'homogénéité de la structure de la membrane mise en évidence dans la littérature. Un éventuel effet de diffusion restreinte pourrait être visible par cette technique si

on pouvait ralentir la diffusion, par un abaissement de température et/ou de l'hydratation et diminuer le temps de diffusion. Il faudrait dans ce cas utiliser des gradients de champ très intenses, avec des délais de séquence courts, ce qui représente encore à l'heure actuelle une difficulté technologique.

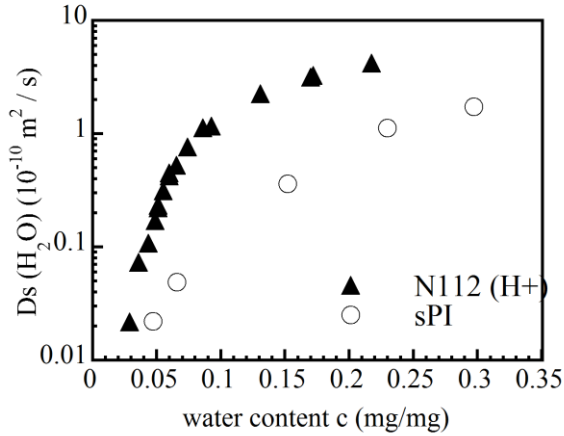


Figure 20

Evolution du coefficient d'autodiffusion de l'eau dans les membranes Nafion 112 et sPI ( $X = 5$ ,  $ME = 1160 \text{ g/eq}$ ) en fonction de la fraction massique en eau, à  $25^\circ\text{C}$ .

Dans le Nafion, les valeurs du coefficient de diffusion  $D_s$  augmentent fortement en fonction de la teneur en eau, dans la gamme  $2 \cdot 10^{-8} < D_s < 6,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  (Figure 20). Les données sont conformes à la littérature [50, 53], avec une valeur dans la membrane saturée inférieure d'un facteur 4 environ à celle mesurée pour l'eau liquide pure à la même température ( $23 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), facteur pouvant être relié à la tortuosité du milieu. Deux régimes différents sont observés : une évolution linéaire avec la teneur en eau à forte hydratation et une évolution beaucoup plus rapide à plus faible hydratation.

La comparaison avec les mesures de  $D_s$  dans la membrane sPI révèle que :

- le coefficient de diffusion de l'eau dans les polyimides sulfonés est toujours plus faible que dans le Nafion ;
- à masse équivalente comparable, l'évolution en fonction de  $\lambda$  n'obéit pas à la même loi que pour le Nafion : l'augmentation de  $D_s$  à faible hydratation est beaucoup plus lente dans le cas des polyimides (qualitativement, en fonction du carré de l'hydratation,  $\lambda^2$ ), mais sa valeur maximale n'est que 4 fois plus faible lorsque la membrane est saturée, alors qu'il y a un facteur 10 pour les  $\lambda$  les plus petits. En termes de propriétés de diffusion de l'eau, les deux systèmes se distinguent donc nettement à faible hydratation.

### B.1.2. TEMPERATURE

De façon générale, la diffusion est activée par la température. En supposant que le coefficient de diffusion suit une loi d'Arrhenius, on peut extraire l'énergie d'activation correspondante d'après l'équation :

$$D_s = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation exprimée ici en  $J/mol$  et  $R$  la constante des gaz parfaits.

La mesure du coefficient de diffusion a été faite dans la gamme  $25 < T < 70^\circ C$ , pour quatre fractions massiques d'eau différentes pour la membrane Nafion 112 et à  $c = 0,16$  pour la membrane sPI. Le tracé d'Arrhenius du coefficient de diffusion est donné sur la Figure 21 a). Sur la Figure 21 b) est tracée l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de l'inverse de la fraction en eau.

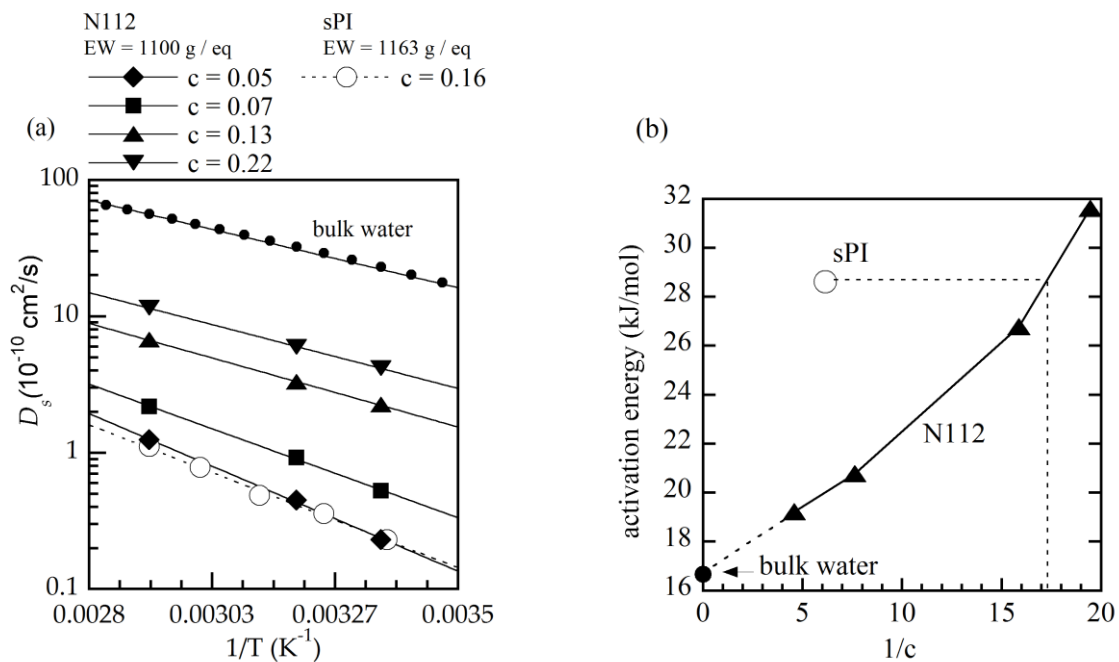


Figure 21. a) Tracé d'Arrhenius du coefficient de diffusion de l'eau dans le Nafion 112 à différentes hydratations et du sPI à  $c = 0,16$ . Les données pour l'eau bulk sont celles de Holz [41]. b) Energies d'activation extraites de a) et tracées en fonction de l'inverse de la fraction massique d'eau.

L'énergie d'activation varie dans le Nafion entre  $31.6$  et  $19.2 \text{ kJ/mol}$  lorsque  $\lambda$  augmente de  $3,1$  à  $13,3$ . La valeur située à  $1/\lambda = 0$  correspond à l'énergie d'activation extraite du tracé d'Arrhenius du  $D_s$  de l'eau liquide dans la même gamme de température ( $16,7 \text{ kJ/mol}$ ). La continuité entre les valeurs dans le Nafion et l'eau liquide est bonne ; la diffusion dans l'eau liquide apparaît alors comme la limite à dilution infinie de la diffusion de l'eau dans le Nafion. L'eau dans le Nafion acquiert donc le même comportement diffusif que l'eau libre lorsque l'hydratation est maximale. Par contre, lorsque l'hydratation baisse, le coût énergétique devient beaucoup plus important.

Par comparaison, l'énergie d'activation dans le sPI hydraté à  $c = 0,16$  est de  $28,6 \text{ kJ/mol}$ , valeur beaucoup plus élevée que dans le Nafion à  $\lambda$  identique ( $19,9 \text{ kJ/mol}$ ). A masse équivalente identique, le comportement diffusif de l'eau dans la membrane sPI hydragée à  $c = 0,145$ , soit  $\lambda = 10,4$ , est comparable à celui de l'eau dans le Nafion à  $c \approx 0,06$ , soit  $\lambda = 3 - 3,5$ , en ce qui concerne le coefficient de diffusion et l'énergie d'activation.

L'accélération de la dynamique de l'eau en fonction de l'hydratation est plus importante dans le Nafion que dans les sPI : à  $\lambda \sim 5$ , les paramètres caractérisant la dynamique de l'eau

ont atteint environ 50% de leurs valeurs à l'état saturé. Cette propriété permet au Nafion d'être très performant au sein d'une pile à combustible, même quand le cœur de pile contient peu d'eau, ce qui est fréquent lors du fonctionnement. Les membranes polyimides, au contraire, devraient être très hydratées pour que l'eau présente des propriétés comparables à celles mesurées dans le Nafion. Le Nafion peu hydraté permet donc à la pile de continuer à produire du courant électrique, alors que les performances chuteraient si la pile embarquait une membrane polyimide dans les mêmes conditions d'hydratation.

---

### B.1.3. TRAITEMENTS THERMIQUES

Les travaux décrits dans ce paragraphe ont été réalisés dans le cadre de la thèse de Libeth Maldonado [104] (2008-2012) dans l'objectif d'étudier l'influence de la température et de l'histoire thermique subies par les membranes sur leur propriétés de sorption et de transport. Il était en particulier connu depuis longtemps que les protocoles de séchage des membranes pouvaient conditionner certaines de leurs propriétés [105]. Des simulations à l'échelle mésoscopique des changements structuraux qui résultent du séchage des membranes PFSA hydratées avaient également conclu que la microstructure est fonction du chemin suivi lors de diverses procédures de séchage et d'hydratation [106]. Il était également établi que le séchage à l'étuve des échantillons de membrane ne permet pas d'enlever la totalité de l'eau de la structure, mais on ne connaissait pas précisément la quantité restante d'eau en fonction de la température et du temps de séchage<sup>7</sup>. De plus, les données de la littérature pouvaient être contradictoires concernant la dépendance des propriétés de sorption envers la température de mesure des isothermes : certaines études montraient une augmentation de la teneur en eau avec la température [107, 108], tandis que d'autres plaidaient en faveur d'une diminution [109-113].

L'ensemble de ces effets engendrait une forte dispersion des données de la littérature et pouvait être gênant, par exemple, lors de leur utilisation pour la modélisation du transport dans le cœur de pile.

#### **Quantification de la quantité d'eau résiduelle dans la Nafion à l'issue d'un séchage.**

Les méthodes RMN ont été utilisées dans la littérature afin de déterminer la quantité d'eau absolue adsorbée dans les membranes Nafion. L'intégration du spectre proton est efficace [114], ainsi que la variation de déplacement chimique associé à la raie de résonance de l'eau [115]. Des précautions expérimentales doivent cependant être prises afin de pouvoir se servir d'une référence interne contenant une quantité connue de protons et effectuer des mesures quantitatives avec la même sensibilité. Pour mesurer précisément la quantité d'eau, il faut aussi pouvoir définir un état de référence « sec ». Les auteurs ont généralement utilisé l'état de la membrane obtenu après séchage, lorsque la variation de

---

<sup>7</sup> on parle ici de séchage à des température comprises entre 20°C et 100°C, non de recuits thermiques, effectués à des température comprises entre la transition vitreuse ( $\approx 110^\circ\text{C}$ ) et la température de fusion de la phase cristalline, qui ont été eux aussi très étudiés, notamment afin de réduire le gonflement des membranes en présence d'eau et d'améliorer leur propriétés de transport [47].

masse de l'échantillon devenait indépendante du temps. Xu *et al.* [114] ont utilisé une analyse thermogravimétrique pour déterminer la quantité d'eau restante dans un échantillon de Nafion NRE-212. D'après cette analyse, la teneur en eau de la membrane après un séchage de 12h à 60°C est en moyenne de  $\bar{\lambda}^* = 1,2$  molécules d'eau / site ionique  $SO_3^-$ .

Nous avons voulu utiliser la mesure du signal RMN afin de déterminer la teneur en eau résiduelle dans la membrane N115 pour différentes températures de séchage (Figure 22). Les expériences ont été effectuées à 600MHz (25°C), en mesurant directement l'aimantation nucléaire du proton après une impulsion radiofréquence d'angle  $\pi/2$ . La précision de la proportionnalité entre l'aimantation et la quantité de protons a été vérifiée à l'aide d'une série de mélanges  $H_2O + D_2O$  préparés à volume constant avec des quantités de liquides évaluées précisément par pesées. Une courbe d'étalonnage a été déterminée avec une erreur de  $\pm 0,5\%$  dans la gamme des quantités d'eau habituellement adsorbées par les membranes.

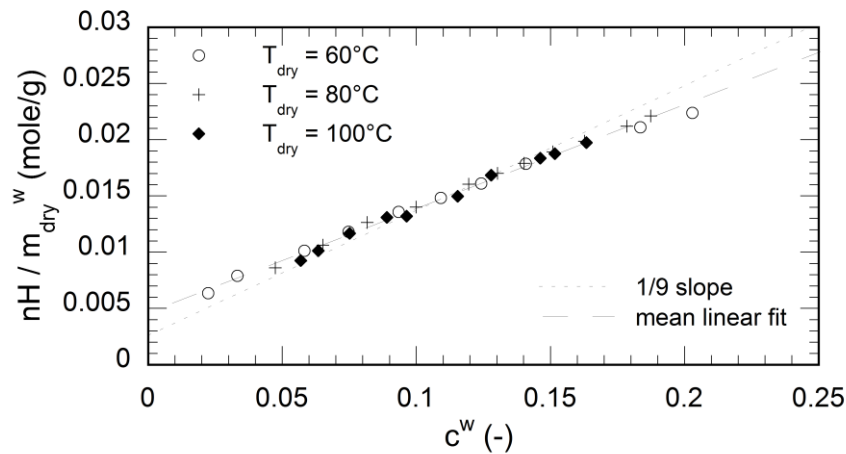


Figure 22. Quantité de protons mesurée par RMN dans des membranes de Nafion N115 séchées à trois températures différentes en fonction de la fraction massique en eau déterminée par pesée. Figure issue de la référence [116].

La figure montre l'évolution de la quantité de protons déterminée à partir des mesures RMN (normalisée par la masse de membrane sèche déterminée par pesée) en fonction de la fraction massique d'eau dans la membrane (déterminée par pesée). Ce tracé permet d'après l'équation suivante de déterminer, à partir d'un ajustement linéaire, la fraction massique d'eau résiduelle  $c^*$  et donc le nombre de molécules d'eau résiduelles restant en moyenne après séchage sur chaque site ionique  $SO_3^-$  ( $\lambda^*$ ) :

$$\frac{nH}{m_{dry}^w} = \frac{2}{M(H_2O)} c^w + \frac{1}{ME} + \frac{2ME - M(H_2O)}{ME M(H_2O)} c^*$$

$$\lambda^* = \frac{ME}{M(H_2O)} \frac{c^*}{1 - c^*}$$

La pente théorique des droites de la Figure 22 est de  $2/M(H_2O) = 1/9 \text{ mol. g}^{-1}$ .

Lorsque l'on considère les trois séries séparément, les valeurs de  $c^*$  suivent l'ordre  $c^*(60^\circ\text{C}) > c^*(80^\circ\text{C}) > c^*(100^\circ\text{C})$  ce qui indiquerait une baisse de la quantité d'eau résiduelle lorsque la température de séchage augmente, mais, en tenant compte des erreurs combinées de la préparation des échantillons et des pesées, nous retenons les valeurs moyennes, pour des températures de séchage  $60^\circ\text{C} < T_{dry} < 100^\circ\text{C}$  :

$$\bar{c}^* = 0.024 \pm 0.008 \text{ et } \bar{\lambda}^* = 1.50 \pm 0.50$$

Cette série de mesures démontre donc que trois protons en moyenne restent attachés, après séchage, à chaque site ionique. L'entité moléculaire correspondante serait donc  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Par la suite, cette série de mesure a permis de connaître précisément la quantité absolue d'eau contenue à chaque instant dans une membrane par une pesée simple (connaissant au préalable sa masse après un séchage de 24 heures à l'étuve).

### Sorption, conductivité protonique et diffusion de l'eau dans des membranes ayant subi un séchage à l'étuve.

#### o Sorption dans l'eau liquide

La Figure 23 montre l'évolution de la capacité de sorption de membranes N115 et NRE212 immergées dans l'eau à différentes températures. L'augmentation de la quantité d'eau adsorbée avec la température observée ici est associée à un assouplissement (ramollissement) de la structure polymérique, bien décrit dans la littérature [42, 117-119]. En l'absence de traitement thermique (séchage autour de l'ambiante), il est intéressant de noter que la capacité de sorption reste identique, quelque soit la température de l'eau. La valeur correspondante est celle de la capacité de sorption maximale. Ce comportement a également été observé par Kreuer *et al.* dans le Nafion N117 et dans les membranes SPI [43].

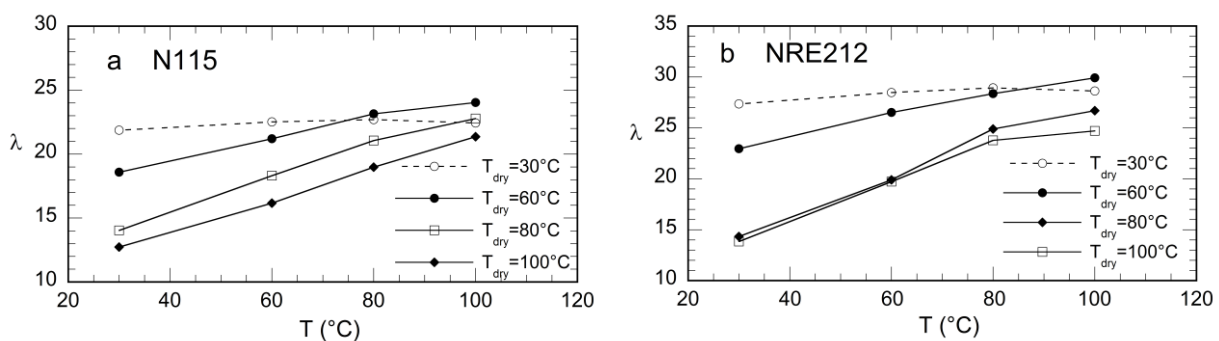


Figure 23. Influence de la température de séchage sur la capacité de sorption des membranes Nafion N115 et NRE212 dans l'eau liquide. Figure issue de la référence [116].

Nous observons de plus que la capacité de sorption diminue lorsque la température de séchage augmente (cet effet est plus prononcé pour les plus faibles températures). Ce résultat révèle que les différences structurelles causées par le pré-séchage sont réduites lors de l'immersion dans l'eau à des températures proches et supérieures à la température de transition vitreuse ( $\sim 110^\circ\text{C}$ ). Lorsque la membrane n'est pas séchée, la structure polymérique reste expansée à la suite de la phase de conditionnement standard que subit

chaque échantillon (conditionnement qui se termine par un bain dans l'eau liquide), et la capacité de sorption reste à sa valeur maximale, sans variation avec la température.

- Sorption en phase vapeur

Nous avons observé, à l'instar des mesures précédentes en phase liquide, une baisse globale de la capacité de sorption quelle que soit l'humidité de l'air lorsque la température de séchage augmente (mesures non montrées ici, voir la référence [116]), avec un changement de forme de l'isotherme, surtout dans la zone des fortes humidités. Cette observation est expliquée par une augmentation de la rigidité de la structure (augmentation du module de Young) lorsque la température de séchage augmente.

- Autodiffusion de l'eau et conductivité protonique

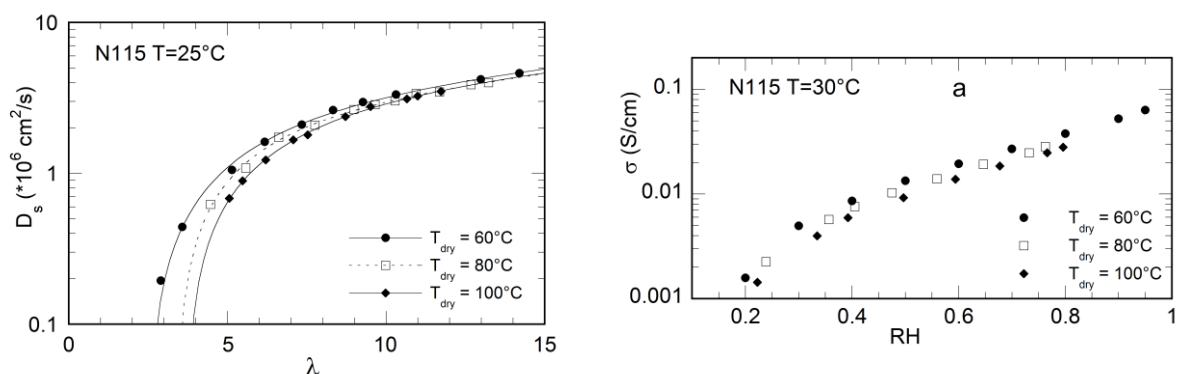


Figure 24. Influence de la température de séchage sur l'évolution du coefficient d'autodiffusion et de la conductivité protonique dans le Nafion N115. La conductivité est mesurée en fonction de l'humidité relative (RH) auquel est soumise la membrane. Figures issues de la référence [116].

### Effet de la température sur les isothermes de sorption des membranes Nafion

Nous focalisons ici la discussion sur l'impact de la température sur la capacité de sorption. La Figure 25 présente des isothermes de sorption d'eau, mesurées par la méthode de pesée dans le N115 et le NRE212 pour différentes températures. Comme indiqué plus haut, l'influence de la température sur la sorption n'est pas vraiment tranchée dans la littérature. Ceci vient probablement du fait que l'impact est faible en réalité et donc difficilement mesurable du fait des nombreuses précautions à prendre pour comparer les résultats d'un auteur à l'autre. Nous avons entrepris de mesurer cet effet sur les membranes N115 et NRE212. Dans le cas de nos échantillons, la capacité de sorption décroît de façon visible et quantifiable lorsque la température augmente. Ce comportement est opposé à celui observé dans la phase liquide et ne peut donc pas être expliqué par des considérations mécaniques (rigidité de la membrane qui baisse avec la température). Comme le processus de sorption est gouverné à la fois par la quantité de volume libre et par la constante d'affinité de la vapeur d'eau envers les sites de Langmuir (l'énergie de liaison avec les sites sulfoniques) nous avons considéré le modèle de Flory-Huggins pour tenter d'expliquer nos observations. Dans ce modèle, qui décrit l'activité de l'eau à l'intérieur de la membrane, le paramètre  $\chi$  rend compte des interactions intermoléculaires polymère / solvant. Nos résultats plaident en faveur d'une augmentation du paramètre d'interaction avec la température lorsque la



membrane est exposée à la vapeur d'eau. Ces résultats sont en accord avec ceux de Futerko *et al.* [112] qui ont proposé une dépendance linéaire du paramètre de Flory en fonction de l'inverse de la température.

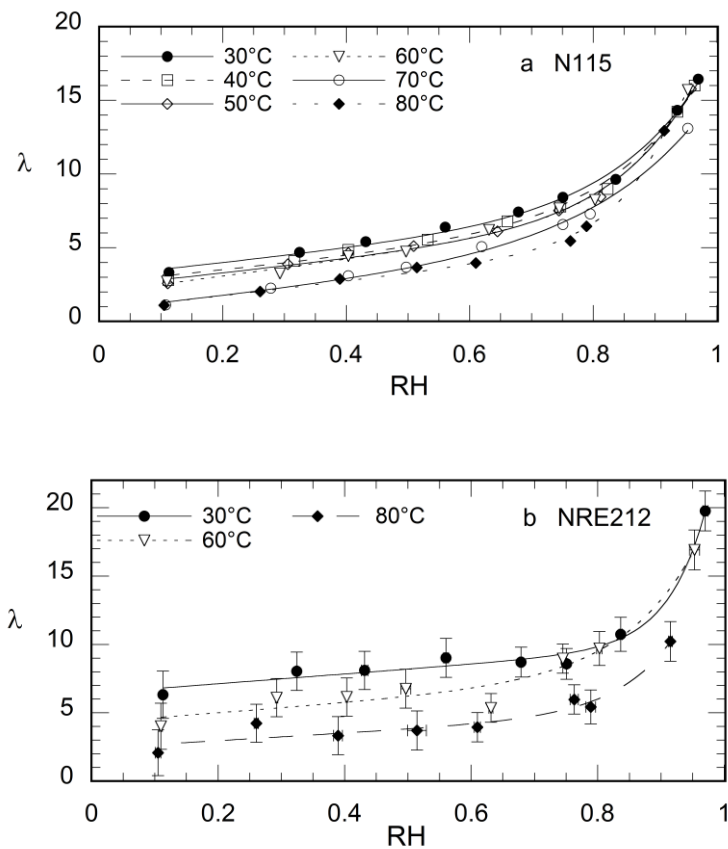


Figure 25. Isothermes de sorption d'eau dans les membranes Nafion N115 et NRE212 mesurées à différentes températures. Les membranes ont été préalablement séchées à l'étuve à 60°C pendant 24 heures. Figure issue de la référence [116].

Les mesures systématiques de propriétés fondamentales des membranes Nafion réalisées par Libeth Maldonado dans le cadre de son projet doctoral ont permis d'établir des jeux de données conséquents, obtenus de façon soignée et reproductible sur des échantillons dont l'histoire thermique a été contrôlée. Même si le type de mesures et les protocoles expérimentaux n'étaient pas innovants par rapport aux standards de la littérature, les données et les paramètres issus de l'ajustement des données par des fonctions *ad hoc* ont été utilisés par un nombre intéressant d'auteurs lors d'études postérieures, notamment pour comprendre le couplage structure-fonction dans les ionomères de type PFSA [120], pour discuter des propriétés de sorption du Nafion [121, 122] ou comme base de comparaison avec des mesures RMN de coefficient de diffusion [123].

## B.2. CARACTERISATION DE L'ORDRE INDUIT PAR LE PROCÉDE DE FABRICATION DU NAFION

Le transport de l'eau et des ions est fortement lié à la structure des membranes, elle-même pouvant être partiellement dépendante du procédé de fabrication. Nous avons sondé l'ordre local perçu par les molécules d'eau adsorbées dans des membranes Nafion et sPI, dans l'objectif de pouvoir étudier ensuite un éventuel effet d'orientation de la structure sur les propriétés de diffusion de l'eau et de transport des ions.

La spectroscopie RMN des noyaux quadripolaires est de façon générale une technique puissante pour l'étude des effets d'orientation dans les polymères [124, 125]. Dans les membranes ionomères pour PEMFC, un simple échange chimique permet le marquage sélectif avec différents contre-ions contenant un noyau quadripolaire tels que  $^2\text{H}^+$ ,  $^7\text{Li}^+$ ,  $^{23}\text{Na}^+$  ou  $^{133}\text{Cs}^+$ . La forme de raie quadripolaire est dictée par la façon dont les noyaux ressentent le gradient de champ électrique résiduel résultant de l'anisotropie de la distribution de charges aux alentours. La nature du contre-ion peut être choisie, par exemple, pour renforcer l'effet quadripolaire et faciliter l'acquisition ou pour étudier l'influence d'autres facteurs, tels que la taille de l'ion, sur l'organisation locale. Dans les membranes Nafion commerciales l'analyse de la forme de raie du deutérium semble être le choix le plus naturel et le plus facile d'accès car un simple trempage dans de l'eau lourde est suffisant pour remplacer la plupart des protons par des deutérons. De plus, cette situation proche de celle rencontrée dans l'application PEMFC, la taille et les propriétés physico-chimiques des deux isotopes  $^1\text{H}$  et  $^2\text{H}$  étant très similaires.

Nous avons entrepris de mesurer l'ordre local dans les membranes Nafion par RMN du deutérium dans le cadre de la thèse de Mathieu Klein [126] (2011-2014). Au début de la thèse, plusieurs études avaient détecté la présence d'un couplage quadripolaire résiduel dans le Nafion 117 et les membranes Dow extrudées et avaient révélé un ordre résiduel orienté approximativement dans le plan de la membrane [127, 128]. Les études n'étaient cependant pas très détaillées et n'avaient pas été faites en variant l'orientation  $\theta$  du plan de la membrane par rapport à l'axe du champ magnétique statique. Cette stratégie est pourtant intéressante puisqu'elle permet d'accéder à la valeur d'un paramètre d'ordre local  $S$  et à celle du coefficient d'asymétrie  $\eta$  selon la relation :

$$\Delta\nu_Q(\theta) = S \times \Delta\nu_Q^0 \left( \frac{3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta}{2} \right); \Delta\nu_Q^0 = \frac{e|V_{zz}|Q}{2h}; S = \frac{\Delta\nu_Q^{max}}{\Delta\nu_Q^0} \quad \text{équation 1}$$

Afin de permettre cette mesure, nous avons usiné un petit dispositif permettant de contrôler l'orientation d'une membrane de surface  $5,6 \times 6,1 \text{ mm}^2$  à l'intérieur d'un tube RMN de diamètre  $10 \text{ mm}$  (

Figure 26). Les dimensions de la membrane étant nécessairement petites, il a fallu en découper plusieurs et les empiler (environ 6 à 12 échantillons) pour augmenter le rapport signal/bruit de la mesure. Les membranes ont été découpées dans des bandelettes dont l'axe est parallèle au grand côté des feuilles commerciales. Dans le N115, cette direction correspond à la direction de laminage. Les expériences ont été effectuées à  $298 \text{ K}$  sur le

spectromètre Avance 600 WB équipé d'une sonde large bande 10mm H – X, le canal X étant accordé à la fréquence RMN du noyau de deutérium.

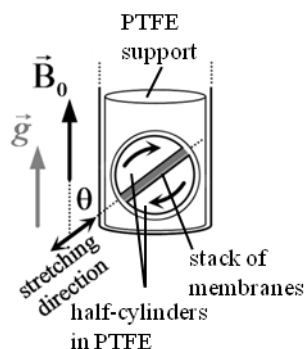


Figure 26

Dispositif utilisé pour contrôler l'orientation d'un empilement de membranes par rapport à la direction du champ magnétique dans un tube RMN de diamètre 10 mm.

Les spectres RMN  $^2\text{H}$  enregistrés sur le Nafion N115 et NRE212 sont présentés sur les Figure 27 a) et c) respectivement, pour différentes valeurs de l'angle  $\theta$ . Dans les deux cas, nous observons la présence d'un doublet de nature quadripolaire, avec un éclatement de raies maximal  $\Delta\nu_Q^{max} \sim 165 \text{ Hz}$  dans le N115 équilibré à  $c = 6.2 \text{ wt}\%$  et  $\Delta\nu_Q^{max} \sim 275 \text{ Hz}$  dans le NRE212 équilibré à  $c = 8.0 \text{ wt}\%$ , en accord avec une faible anisotropie structurale dans l'environnement immédiat des molécules de  $D_2O$ . La symétrie de l'ordre est donnée par l'évolution de la valeur de l'éclatement quadripolaire en fonction de l'angle  $\theta$  entre le champ magnétique principal et la direction principale de l'anisotropie. L'ajustement des données avec l'équation 1 conduit aux conclusions suivantes :

- dans la membrane N115, la direction principale de l'anisotropie se situe dans le plan et correspond à la direction d'extrusion. Le paramètre d'asymétrie ( $\eta = 0,30$ ) montre que la symétrie n'est pas parfaitement uniaxiale et qu'il existe un certain degré de biaxialité dans le système ;
- dans le NRE212, la situation est sensiblement différente puisque l'anisotropie se trouve être principalement perpendiculaire au plan du film. Dans ce cas, la direction principale de l'anisotropie est tournée de  $90^\circ$  par rapport à la situation observée dans N115 (pour l'ajustement des données,  $\theta$  a été remplacé par  $90 - \theta$  dans l'équation 1). La biaxialité est du même ordre que dans N115 ( $\eta = 0,27$ ).

Ces deux résultats sont parfaitement cohérents avec le procédé de fabrication des membranes. La membrane N115 est en effet extrudée ; c'est donc cette mise en forme qui est à l'origine de l'orientation détectée par le mouvement légèrement anisotrope des molécules de solvant. Il est intéressant de noter que la membrane N115 est légèrement biréfringente [129, 130], ce qui conforte ces conclusions<sup>8</sup>.

<sup>8</sup> Ceci est facilement vérifiable par l'observation simple de la membrane placée entre deux polariseurs croisés.

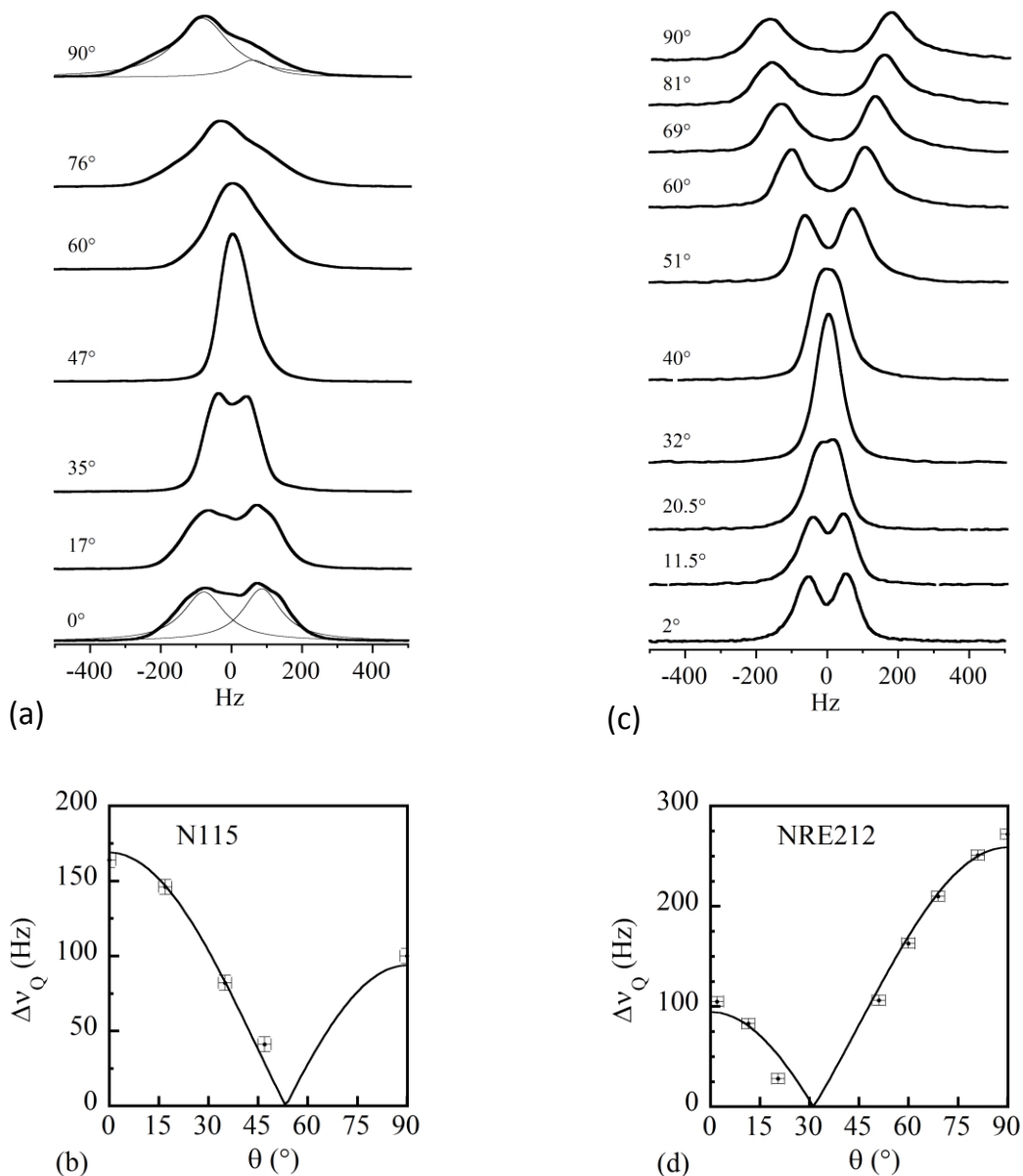


Figure 27. a) Spectres  $^2\text{H}$  enregistrés sur une membrane Nafion N115 en fonction de l'angle  $\theta$ . Les traits fins sur les spectres à  $\theta = 0^\circ$  et  $\theta = 90^\circ$  sont des exemples de détermination du couplage quadripolaire résiduel obtenus par déconvolution du spectre expérimental en la somme de deux fonctions Lorentziennes. b) Evolution du couplage quadripolaire résiduel dans la membrane N115 en fonction de  $\theta$  et ajustement utilisant l'expression dans le texte. c) Spectres RMN  $^2\text{H}$  enregistrés dans le Nafion NRE212 en fonction de l'angle  $\theta$ . d) Evolution du couplage quadripolaire résiduel dans la membrane NRE212 en fonction de  $\theta$  et ajustement utilisant l'expression dans le texte, avec  $\theta = 90 - \theta$ .

La membrane NRE212, au contraire, est obtenue par coulée-évaporation. Dans ce cas, ce pourrait être l'évaporation du solvant qui induit l'ordre, dont la direction principale est orthogonale au plan de la membrane.

Le paramètre  $S$  qui apparaît dans l'équation 1 est défini ici comme le rapport entre l'éclatement quadripolaire maximal mesuré et la constante de couplage quadripolaire ( $\Delta v_Q^0 \sim 263 \text{ kHz}$  dans le  $D_2O$ ). Il nous sert principalement d'indicateur de l'ordre existant dans les différentes membranes.

### Comparaison avec la membrane sPI.

Des mesures de spectres  $^2H$  enregistrées pendant ma thèse de doctorat sur une membrane sPI hydratées avec différentes fractions massiques en  $D_2O$  sont présentées sur la Figure 28. L'évolution du paramètre d'ordre  $S$  en fonction de la teneur en eau est également tracée, en comparaison avec les valeurs extraites des expériences de la Figure 27 sur les deux types différents de Nafion. A l'époque des travaux de thèse nous ne pouvions pas orienter la membrane dans le champ magnétique. Il est donc délicat de parler de la direction de l'anisotropie sur la base de ces mesures. Les modèles structuraux des polyimides sulfonés[9] et des mesures de RMN sur d'autres noyaux quadripolaires[25] ( $^7Li^+$ ,  $^{23}Na^+$  ou  $^{133}Cs^+$ ), par contre, décrivent une microstructure anisotrope en feuillets, avec une anisotropie dont l'axe principal se situe dans le plan de la membrane.

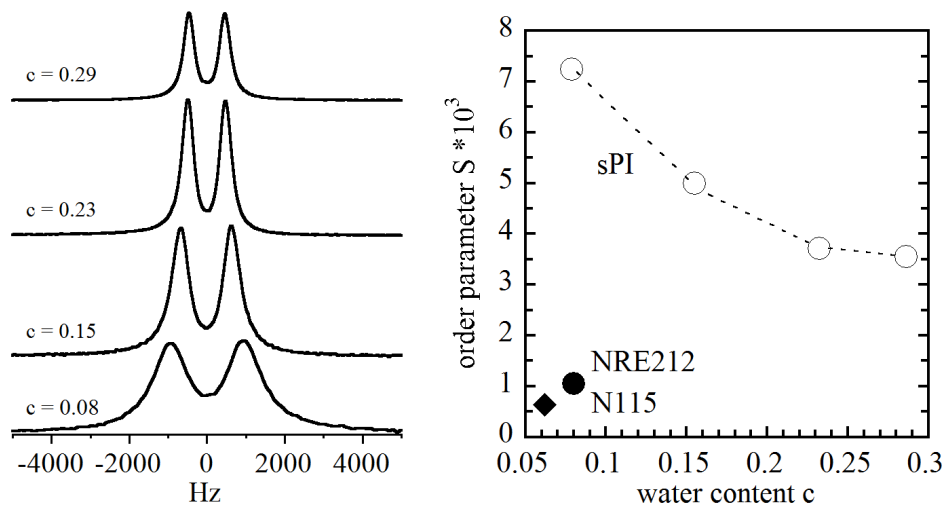


Figure 28. Droite: Evolution du paramètre d'ordre mesuré dans une membrane de type sPI en fonction de la quantité d'eau et comparaison avec les valeurs mesurées dans le Nafion 212 à basse hydratation. Les valeurs, pour le sPI, sont extraites des spectres RMN  $^2H$  mesurés sur le solvant, introduit en différentes fractions massiques  $c$ .

La comparaison Nafion / sPI montre que l'anisotropie reste faible dans la membrane sPI, mais qu'elle est significativement plus élevée que dans les Nafion ( $S(sPI)/S(Nafion) > 7$  à hydratation similaire). Lorsque la teneur en eau augmente, l'ordre local diminue mais reste facilement mesurable, contrairement au cas du Nafion où l'éclatement quadripolaire disparaît en une raie unique, élargie par la résolution du spectromètre.

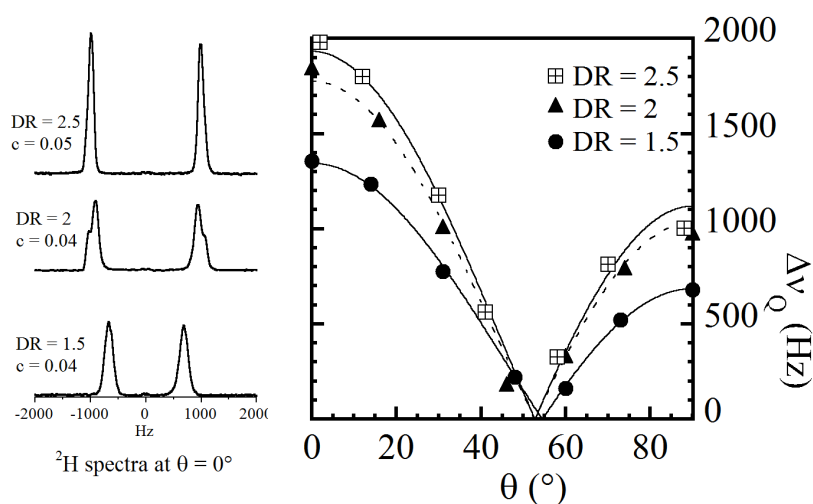
### B.3. APPROCHE EXPERIMENTALE POUR L'ETUDE DE L'ANISOTROPIE DE DIFFUSION DANS LES MEMBRANE ETIREES

Pendant le fonctionnement d'une PEMFC, la membrane électrolyte est prise en sandwich entre différents composants, tels que les électrodes, les couches de diffusion des gaz et les plaques bipolaires d'alimentation en réactifs. La contrainte de compression induite par la force de serrage est connue pour influencer les performances de la pile à combustible ainsi que sa durabilité [131]. A cet égard, les propriétés mécaniques de la membrane

représentent donc des paramètres fondamentaux qui influencent et contrôlent ses propriétés de transport. Afin de tester l'influence de l'orientation des membranes Nafion sur leurs propriétés de transport, nous avons entrepris d'effectuer des mesures de forme de raie deutérium et de coefficient de diffusion de l'eau sur des échantillons préalablement étirés dans une étuve à 80°C avant d'être découpés et empilés à l'intérieur du tube RMN. Ce protocole présente cependant un certain nombre d'inconvénients, notamment celui ne pas effectuer les mesures sur les membranes lorsqu'elles sont sous traction. Afin d'améliorer la méthode, nous avons développé une approche expérimentale permettant de travailler sur une membrane unique sous contrainte. Ce développement a constitué une partie du travail de thèse de Mathieu Klein.

### B.3.1. EMPILEMENTS DE MEMBRANES

Les membranes ont été étirées à différents rapports d'étirement  $DR$  ( $DR = \text{longueur finale} / \text{longueur initiale}$ ) et hydratées avec  $D_2O$  à différentes fractions massiques  $c$ . Les spectres RMN ont été enregistrés, le paramètre d'ordre et le coefficient de biaxialité extraits comme précédemment. La Figure 29 montre que l'étirement augmente l'ordre local dans le polymère, l'évolution du couplage quadripolaire résiduel restant conforme à l'équation 1. Le paramètre d'ordre est multiplié par un facteur  $\sim 7$  entre les échantillons non étirés (à  $c = 0.062$ ) et les échantillons étirés  $DR = 2.5$  (à  $c = 0.050$ ), en accord avec l'alignement progressif de la structure polymère dans le sens de la traction. Le paramètre de biaxialité, en revanche, ne suit pas un comportement monotone. Notons cependant que les erreurs sur ces valeurs peuvent être importantes car le nombre de points est faible.



a)

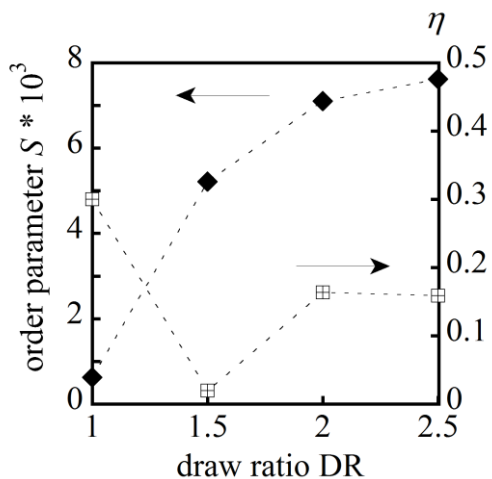


Figure 29

a) Spectres RMN  $^2H$  mesurés sur le N115 étiré à  $\theta = 0^\circ$  et évolution du couplage quadripolaire résiduel en fonction de l'angle  $\theta$ . Les points sont ajustés en utilisant l'équation 1.

b) Les paramètres extraits,  $S$  et  $\eta$ , sont tracés en fonction du rapport d'étirement  $DR$ .

Figure issue de la référence [132].

b)

Afin de mieux comprendre les relations structure-transport de ce matériau, nous avons mesuré le coefficient d'autodiffusion de l'eau ( $D_s$ ) dans des échantillons étirés en fonction de l'angle  $\theta$  entre la direction du gradient de champ magnétique ( $g$ ) et la direction d'étirement (Figure 30). Dans la membrane non étirée,  $\theta$  correspond à l'angle entre la direction du gradient de champ et la direction du laminage (repérée à partir de l'observation du film de membranes entre polariseurs croisés). Nous observons que le coefficient d'autodiffusion de l'eau dépend fortement de la direction de la mesure,  $D_s$  étant plus élevé dans la direction d'étirement (*para*) que dans la direction transversale (*perp*). L'anisotropie de diffusion, définie comme le rapport  $D_s(\textit{para})/D_s(\textit{perp})$ , augmente avec  $DR$ , ce qui montre l'influence de l'anisotropie de la structure micrométrique sur la diffusion de l'eau adsorbée : la diffusion est plus rapide le long des agrégats polymères orientés que perpendiculaire à ceux-ci. Ce phénomène est amplifié lorsque l'ordre structurel uniaxial augmente.

La conductivité ionique, qui représente la propriété la plus pertinente de la membrane pour l'application pile à combustible, est également influencée par l'orientation de la structure induite par l'étirement. Nous observons sur la Figure 30 b) que l'anisotropie de conductivité  $\sigma(\textit{para})/\sigma(\textit{perp})$ , où les deux directions sont les deux directions orthogonales dans le plan, (*para* correspondant à la direction d'étirement) est significative dans la membrane N115 étirée à  $DR = 1.5$ . Nous remarquons en outre cette anisotropie augmente fortement lorsque l'humidité relative  $RH$  (et donc la teneur en eau) diminue. Fait intéressant,  $\sigma(\textit{para})/\sigma(\textit{perp})$  est beaucoup plus élevé que  $D_s(\textit{para})/D_s(\textit{perp})$  à la même teneur en eau (à  $\lambda \approx 4$ ,  $D_s(\textit{para})/D_s(\textit{perp}) \approx 1,4$  et à  $RH \approx 0,25$ ,  $\sigma(\textit{para})/\sigma(\textit{perp}) \approx 2,5$ ). Cette observation doit être liée aux différents mécanismes de transport des protons : dans le "mécanisme véhiculaire", où les charges  $H^+$  sont fixées aux molécules d'eau, la diffusion de l'eau est le facteur limitant le transfert des protons. Ici, nous observons qu'à faible hydratation, le transport des protons est plus rapide que la diffusion de l'eau, ce qui indique qu'au moins un autre mécanisme de transport est impliqué. Ce mécanisme supplémentaire, qui peut impliquer un saut de protons entre molécules d'eau adjacentes, pourrait être lié à

la dimensionnalité du transport anisotrope. Lorsque la membrane est étirée, la diffusion de l'eau est favorisée dans la direction alignée et le mécanisme de saut des protons peut être accentué. Cette hypothèse est plausible, mais devrait être étayée par plus de données expérimentales.

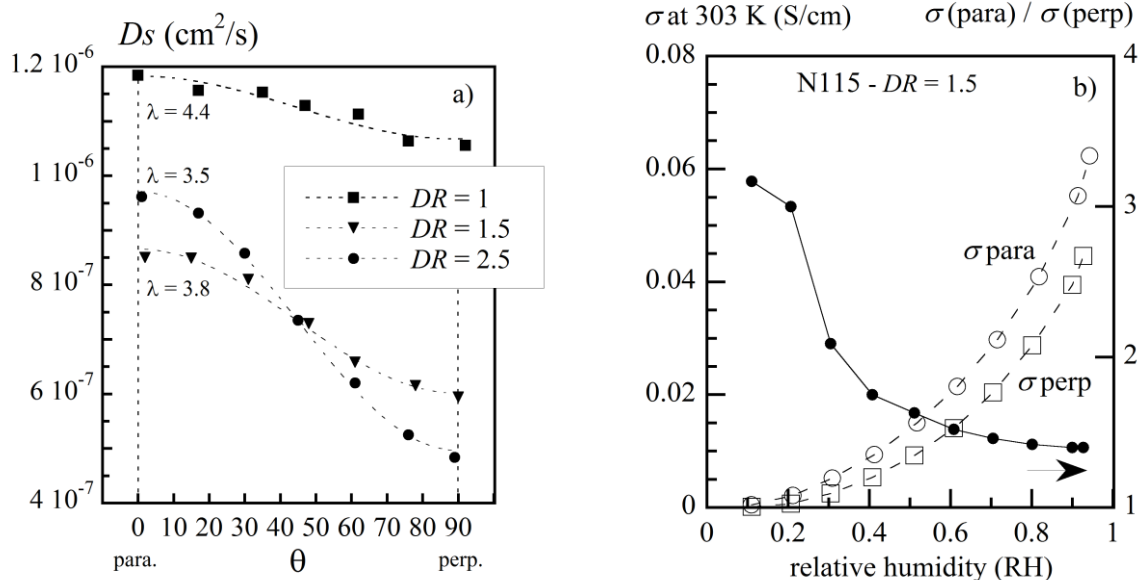


Figure 30

a) Evolution du coefficient d'autodiffusion de l'eau en fonction de l'angle  $\theta$ . Dans le sens parallèle,  $\theta = 0$  et la direction du gradient se situe dans le plan de la membrane.

b) Evolution de la conductivité ionique, mesurée dans les deux directions orthogonales du plan de la membrane, en fonction de l'humidité relative. La direction parallèle correspond à la direction d'étirement. L'anisotropie de conductivité ionique  $\sigma(\text{para})/\sigma(\text{perp})$  est indiquée pour chaque humidité en symboles pleins.

Figure issue de la référence [132].

### B.3.2. LIMITATIONS DU PROTOCOLE « STANDARD » POUR LES MESURES DE L'ANISOTROPIE DE DIFFUSION

La méthode de RMN à gradient de champ pulsé, bien que puissante pour déterminer sans ambiguïté les coefficients d'autodiffusion de l'eau dans le Nafion à  $T$  et  $RH$  constantes, souffre naturellement d'un manque de sensibilité inhérent à toutes les méthodes RMN. Afin d'augmenter le signal RMN - et ainsi réduire les temps de mesure et l'erreur expérimentale - il faut augmenter la quantité de polymère présent dans le volume de la sonde. Pour ce faire, toutes les études publiées antérieures à 2013 avaient été effectuées soit sur une bande de membrane enroulée au fond du tube RMN (lorsque l'objet de l'étude est de mesurer la valeur isotrope de  $D_s$ ) soit sur un empilement de 6 à 14 échantillons orientés dans la même direction moyenne (lorsque l'objectif est de détecter une anisotropie). Dans ce dernier cas, et parce que le volume de la sonde RMN est faible, la taille latérale de l'empilement de membranes, on l'a vu plus haut, est très limitée (typiquement  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ) [132-134].



Cette limitation pose un certain nombre de problèmes expérimentaux si l'on s'intéresse à la caractérisation de l'anisotropie de diffusion dans les membranes étirées :

- la membrane étudiée n'est pas sous traction lorsque la mesure est effectuée. Pour préparer l'échantillon dans un état aussi proche que possible de l'état réel "en traction", l'étirement est généralement effectué dans un four à une température supérieure à la température de relaxation  $\alpha$  de la membrane sous forme  $H^+$  [135]. L'objectif est de déformer la structure polymère de façon permanente et, grâce à une trempe rapide à température ambiante, d'éviter autant que possible les phénomènes de relaxation. Même si une certaine orientation persiste après plusieurs mois [135, 136], l'ordre imposé dans une pile de membranes préalablement étirées est vraisemblablement différent de l'ordre présent dans le polymère sous traction.
- la membrane étudiée a subi des températures élevées pendant l'étirement. Après avoir été exposée à des températures très élevées ( $\sim 150^\circ C$ ), la membrane présente des propriétés différentes de celles mesurées sur le matériau vierge. On a vu en effet dans le paragraphe B.1.3 que la sorption, la diffusion, la conductivité et les propriétés mécaniques dépendent de l'histoire thermique de la membrane. Les coefficients d'autodiffusion sont donc probablement différents de ceux mesurés en traction sur une membrane étirée à basse température (à l'ambiante par exemple).
- la pile de membranes est constituée de plusieurs échantillons alignés dans la même direction. L'empilement d'échantillons multiples entraîne inévitablement des effets de moyenne qui réduisent artificiellement l'ordre structurel. Encore une fois, l'anisotropie de diffusion observée est probablement différente de celle qui serait mesurée sur une membrane unique sous étirement.

Enfin, nous notons que pour estimer l'anisotropie, au moins deux mesures effectuées dans deux directions orthogonales sont nécessaires. Si d'autres positions intermédiaires sont nécessaires, l'orientation des membranes par rapport au gradient de champ magnétique doit être contrôlée, soit par rotation physique de l'empilement, soit par rotation du gradient de champ. Cette dernière solution est préférable pour minimiser les erreurs (si l'on a accès à une sonde RMN à gradient de diffusion - ou d'imagerie - à 3 axes).

---

### B.3.3. MEMBRANE UNIQUE SOUS TRACTION

#### **Stratégie expérimentale**

La stratégie mise au point pour l'accès aux mesures RMN sur une membrane unique comprend le développement d'une instrumentation RMN radiofréquence (RF) adaptée, couplée à une mini-machine de traction :

- L'émission de champ RF et la détection du signal de RMN sont effectuées par une spire, de diamètre  $d = 10\text{ mm}$ , constituée par une boucle de fil cuivre. Les

dimensions sont suffisamment petites par rapport à la longueur d'onde à 100 MHz. Lorsque l'accord (« tuning » et « matching ») est effectué par un circuit capacitif symétrique, la bobine présente un bon facteur de qualité d'environ  $Q \sim 110$ . Dans cette géométrie, le plan de la membrane est proche de la bobine et est donc exposé à un fort champ magnétique RF, ce qui assure un gain important en termes de rapport signal/bruit. Le plan de la membrane est constamment situé dans la zone de linéarité du champ RF, soit à environ  $d/4 = 2.5 \text{ mm}$ . Les dimensions de la membrane ont été choisies pour que la bobine recouvre une partie de l'échantillon étirée aussi uniformément que possible (loin des extrémités).

- La mini-machine de traction a été usinée en polycarbonate et PTFE (Figure 31). Elle est constituée de deux mors coulissants, qui se déplacent de façon symétrique par rapport au centre de l'échantillon. Celui-ci coïncide donc toujours, quelque soit le rapport d'étirement, avec le centre de la spire RF, le centre du fourreau de gradient de champ, et le centre de la zone d'homogénéité de l'aimant.

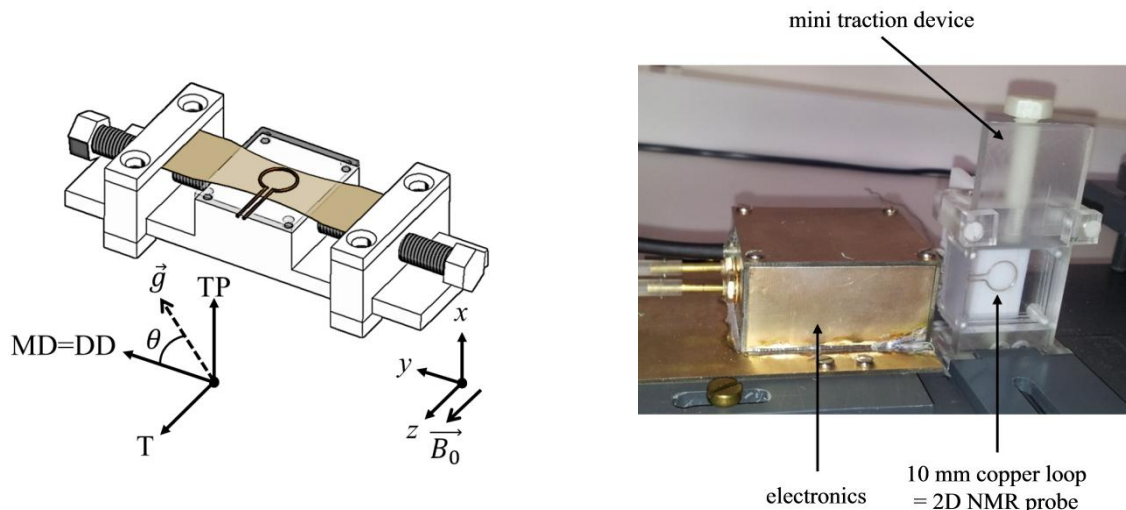


Figure 31

Mini-machine de traction et spire de surface développées pour la mesure du coefficient d'autodiffusion de l'eau dans les membranes sous traction. Figure issue des références [137, 138].

Le système complet est inséré dans l'imageur Bruker Biopec 24/40, équipé d'un fourreau de gradient de champ 3-axes produisant une intensité maximale de 20 Gauss/cm (0,2 T/m). La combinaison de deux gradients de champ orthogonaux dans le plan ( $xy$ ) nous a permis de modifier l'orientation du gradient de champ magnétique par rapport au plan de la membrane et donc de contrôler la direction de la mesure du coefficient de diffusion. Une séquence spin-echo stimulée (PGSTE) avec gradients unipolaires a été utilisée pour effectuer les expériences à température et humidité relative ambiantes (les valeurs moyennes sur la durée totale de l'expérience sont  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $RH = 20\%$ ) et avec  $\delta = 12 - 15 \text{ ms}$  et  $\Delta = 100 - 150 \text{ ms}$ .

## Autodiffusion de l'eau dans les échantillons sous traction

La Figure 32 présente l'évolution du coefficient  $D_s$  dans une membrane Nafion N1110 unique équilibrée à  $\lambda = 4 \pm 0,5$  pour différents rapports d'étirement. Dans l'échantillon non étiré ( $DR = 1$ ), le coefficient est maximum le long de la direction de laminage ( $MD, \theta = 0^\circ$ ) et minimum dans la direction orthogonale ( $TP, \theta = 90^\circ$ ). L'anisotropie de diffusion (rapport entre les deux coefficients) est de 12,3%.

Dans le cadre d'une diffusion anisotrope à symétrie uniaxiale, le coefficient de diffusion doit répondre à l'équation suivante, dérivée lorsque les coefficients sont mesurés selon les directions des axes principaux du tenseur de diffusion  $DD$  et  $TP$  :

$$\frac{D_s}{D_{s_0}}(\theta) = \frac{D_s^{DD}}{D_{s_0}} \cos^2(\theta) + \frac{D_s^{TP}}{D_{s_0}} \sin^2(\theta) \quad \text{équation 2}$$

L'ajustement des données à  $DR = 1$  à l'aide de cette équation n'est pas satisfaisant, ce qui montre que l'ordre n'est pas purement uniaxe, bien qu'il soit préférentiellement dans le sens de l'extrusion, ce qui est en accord avec les mesures de forme de raie deutérium et l'observation de la biréfringence des membranes laminées. Le procédé de laminage induit donc un alignement de la structure des membranes Nafion à l'origine d'une anisotropie notable (plus de 10%) du coefficient de diffusion de l'eau.

Les mesures effectuées à différents rapports d'étirement (Figure 32) et celles effectuées dans les directions  $DD, TP$  et  $T$  pour des rapports d'étirement croissants (

Figure 33) démontrent que le tenseur de diffusion est effectivement à symétrie cylindrique autour de la direction d'étirement.

Afin de juger du protocole mis en place dans le cadre de cette étude avec la méthode « standard » utilisée jusqu'alors, la

Figure 34 présente l'anisotropie de diffusion  $D_s^{DD}/D_s^{TP}$  mesurée dans une membrane sous traction avec celle déterminée sur des membranes préalablement étirées (notre étude ainsi qu'une étude de la littérature [134]).

La comparaison démontre que l'ordre des agrégats polymères (ou, de manière équivalente, des canaux d'eau) provoqué par l'étirement est plus important lorsque la membrane est sous traction à température ambiante que lorsque l'étirement a été imposé à haute température et que la contrainte a été libérée. Ce résultat était évidemment anticipé: la méthode de stabilisation de la structure déformée par exposition du polymère à une température élevée n'est pas parfaite et ne garantit pas l'absence complète de relaxation. Les différences entre notre jeu de données sur les membranes étirées/empilées et l'étude de Park *et al.*[134] (surfaces grisées sur la figure) sont expliquées quand à elles par les conditions d'étirement : l'anisotropie est plus marquée lorsqu'il est effectué à l'intérieur de l'étuve (Park *et al.*) que lorsqu'il est réalisé à l'ambiante, avant d'être stabilisé à l'étuve (notre étude).

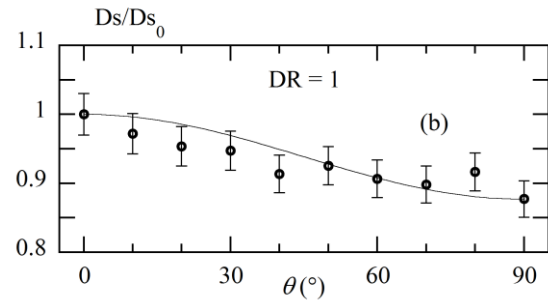
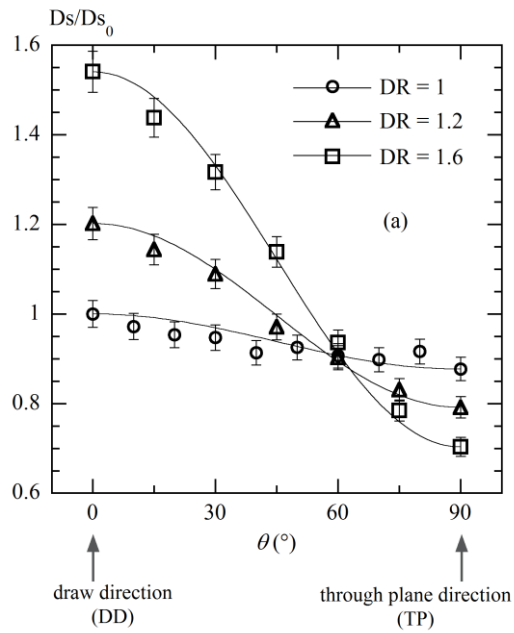


Figure 32  
 a) Évolution angulaire du coefficient d'autodiffusion de l'eau mesuré dans une membrane N1110 sous traction. Les valeurs sont normalisées par le coefficient mesuré à  $\theta = 0^\circ$  dans l'échantillon non étiré ( $DR = 1$ ). Les lignes continues correspondent à l'ajustement des données par l'équation 2. b) Zoom sur la courbe  $DR = 1$ .  
 Figure issue de la référence [137].

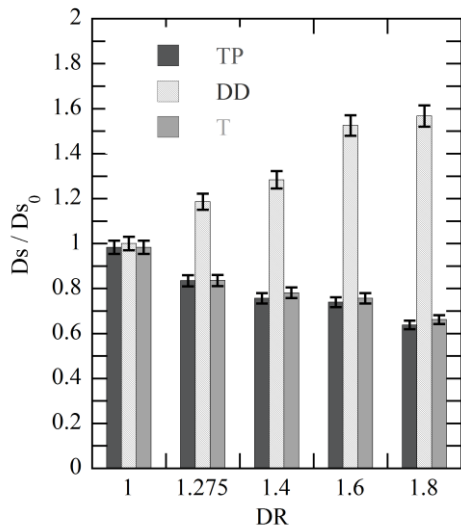


Figure 33  
 Coefficient d'autodiffusion de l'eau mesuré le long des trois axes principaux du tenseur de diffusion : direction d'étirement (DD), direction orthogonale au plan (TP) et direction transverse (T). Les valeurs sont normalisées par le coefficient mesuré à  $\theta = 0^\circ$  (DD) dans l'échantillon non étiré.  
 Figure issue de la référence [137].

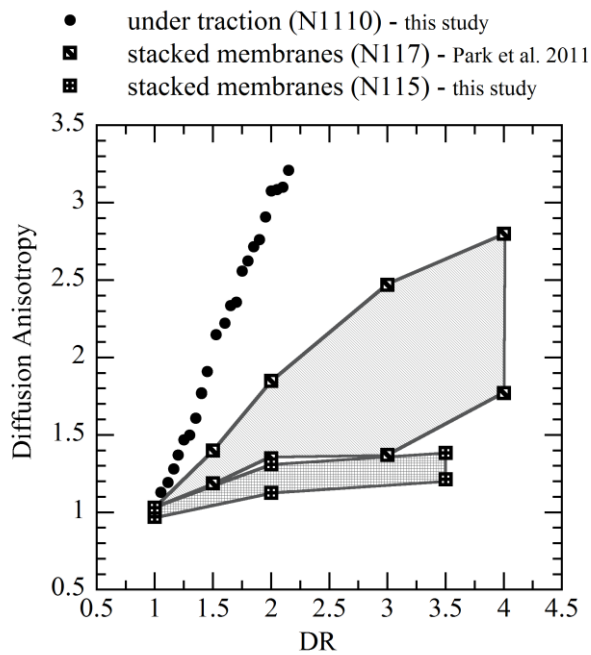


Figure 34

Comparaison entre l'anisotropie d'autodiffusion de l'eau dans le Nafion en traction (points noirs) et dans les empilements de membranes (surfaces grises).

Nous avons ensuite cherché un modèle de déformation de la membrane sous traction afin de faire le lien entre la structure déformée (qui doit être en accord avec les mesures structurales de la littérature) et les mesures d'anisotropie de diffusion. L'interprétation a été faite dans le cadre d'un modèle dans lequel les éléments structurels de base sont composés de canaux d'eau parallèles entre eux, attachés à un cadre carré et orientés à un angle  $\theta$  par rapport à la direction de traction. Pendant la déformation, les dimensions du cadre varient selon une transformation affine et les canaux tournent en direction de l'étirement (Figure 35).

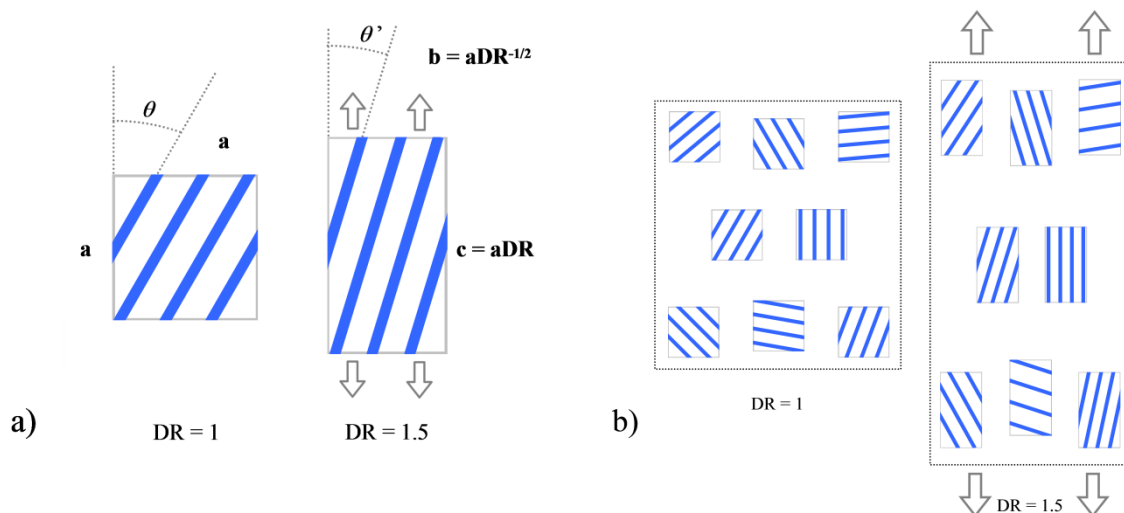


Figure 35

a) Gauche : élément structural de base composé de canaux d'eau parallèles orientés et fixés à un cadre carré avant déformation ( $DR = 1$ ). Droite : le même élément, en traction. b) A gauche : un plan méridien, contenant un ensemble d'éléments structurels orientés à différents angles avant déformation. Le milieu est isotrope en moyenne ( $S = 0$ ). Droite : même ensemble d'éléments pendant la déformation ( $DR = 1.5$ ). Le milieu est anisotrope ( $0 < S < 1$ ).

Dans le cas de la déformation du Nafion, nous avons vu que le système possédait une symétrie uniaxe et qu'il n'y avait donc pas d'orientation préférentielle dans le plan perpendiculaire à la direction de traction. La fonction d'orientation décrivant cette situation ne doit donc dépendre que de l'angle  $\theta$ .

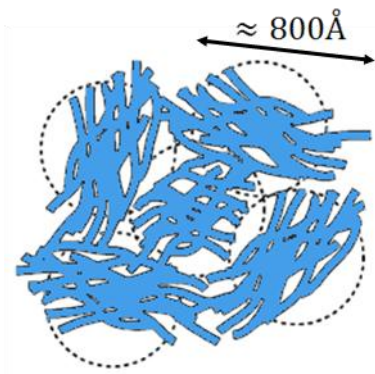
La diffraction des rayons X, la diffusion de rayonnement aux petits angles (SAXS, SANS) et d'autres techniques spectroscopiques comme la biréfringence optique et la RMN permettent de déterminer certaines moyennes d'orientation [139]. La connaissance du deuxième moment de la fonction d'orientation est habituellement suffisante pour fournir une compréhension claire des mécanismes de déformation. Le paramètre d'ordre  $S$  est calculé en faisant la moyenne du polynôme de Legendre du second ordre sur la fonction de distribution d'orientation. Dans le travail de thèse de Mathieu Klein, nous avons dérivé l'expression du paramètre d'ordre en fonction du rapport d'étirement  $DR$  dans le cadre du modèle de déformation décrit sur la Figure 35. Il est à noter que le modèle proposé est similaire au modèle dit "pseudo-affine" initialement développé par Kratky [140] et appliqué avec succès pour décrire le comportement des polymères cristallins sous traction [141]. Le résultat analytique donne :

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

Nous avons ensuite validé ce modèle en le comparant avec des résultats de la littérature. L'évolution de la biréfringence mesurée par Van Der Heijden *et al.* [130], le paramètre d'ordre orientationnel dérivé par Park *et al.* [134] et la simulation des données de l'évolution du pic ionomère obtenue par SAXS lors d'expériences d'étirement [142] sont en effet des résultats qui sont tous cohérents avec un scénario de déformation pseudo-affine telle que décrit sur la Figure 36.

La validation de ce modèle et la connaissance de l'équation 3 nous ont finalement permis de faire plusieurs analogies entre l'anisotropie de diffusion de l'eau mesurée dans le Nafion sous traction et les situations rencontrées dans la phase nématique des cristaux liquides et des agrégats micellaires de molécules amphiphiles [137]. Nous avons montré finalement que la diffusion de l'eau dans le Nafion « ordonné » sous l'effet de la traction était analogue à l'autodiffusion de particules allongées présentant un rapport d'aspect élevé.

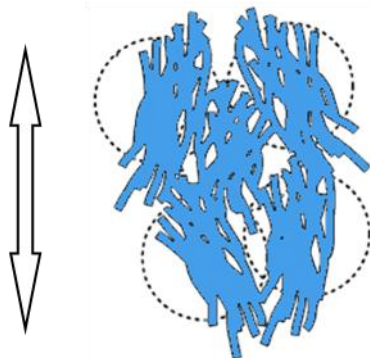
La figure suivante résume en trois schémas un scénario de déformation conforme à nos résultats et à la vision de la structure du Nafion de la littérature, principalement à partir de mesures de diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles.



### Avant étirement

$$DR = 1 ; S = 0$$

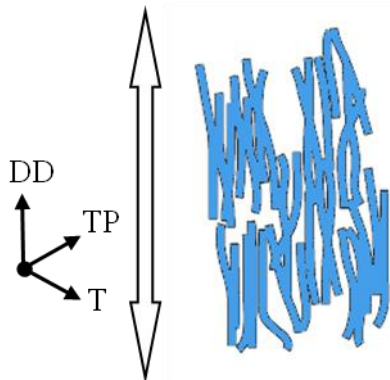
Les agrégats de chaînes de polymère, assemblées en domaine de taille latérale d'environ 800Å sont orientés de façon aléatoire à l'échelle micrométrique. Un faible ordre d'orientation existe dans les membranes mises en forme par laminage (N112, N115, N117, N1110), mais pas dans celles qui ont été obtenues par coulée-évaporation, pour lesquelles l'ordre est orthogonal au plan de la membrane.



### Première zone de déformation

$$1 < DR < 1.7 ; 0 < S < 0.3$$

Les domaines tournent dans la direction de traction. La symétrie de la structure est uniaxe tout comme celle du tenseur de diffusion. L'anisotropie de diffusion augmente fortement pour atteindre  $D_s(DD)/D_s(TP) = 2.5$  pour un étirement  $DR = 1.7$ .



### Seconde zone de déformation

$$1.7 < DR < \sim 2.2 ; S > 0.3$$

Le paramètre d'ordre continue à augmenter. Les expériences de SAXS de la littérature montrent que les domaines se déforment, introduisant probablement un alignement des agrégats de chaînes de polymère à l'intérieur des domaines le long de la direction de traction. A l'ambiante, il y a rupture systématique de la membrane à  $\sim 2.2$ .

Figure 36

Scénario de déformation de la membrane Nafion sous traction, en accord avec les observations structurales de la littérature et les données de diffusion RMN issues de notre étude.

## B.4. IMPACT DE LA COMPRESSION SUR LA TENEUR EN EAU ET LA DIFFUSION

### Contexte

Dans une pile à combustible PEMFC, une contrainte normale de serrage de l'ordre de 1 à 5 MPa est appliquée à l'empilement de cellules afin de minimiser la résistance de contact entre les composants et éviter toute fuite de réactifs [143, 144]. Cette contrainte est permanente et très inhomogène sur la surface de la cellule en raison de l'alternance des canaux et des dents des plaques bipolaires. Sous les dents, la membrane subit des déformations qui peuvent modifier son organisation interne et donc sa capacité de sorption et ses propriétés de transport. En 2015 et 2016 nous avons mis au point une approche expérimentale utilisant la RMN pour essayer de mesurer quantitativement l'impact de la compression sur la teneur en eau et le coefficient d'autodiffusion dans des membranes PFSA de type Nafion. L'étude a été effectuée dans le cadre du post-doctorat d'Assma El Kaddouri, que j'ai encadrée et qui a depuis été recrutée en temps que maître de conférences au LEMTA.

Au moment du démarrage du projet, plusieurs auteurs s'étaient penchés sur le sujet en utilisant différentes techniques comme l'imagerie neutronique [145, 146] le SAXS [147, 148] ou la spectroscopie micro-Raman [149]. Kusoglu *et al.* [145] ont mesuré par imagerie neutronique une diminution de 10 à 15% de la teneur en eau dans une membrane saturée pour une contrainte de compression allant de 2 à 4 MPa. Cet effet a également été souligné par Otmani [148] et Sutor *et al.* [149] et corrélé avec une réduction significative de l'épaisseur. Dans l'étude d'Otmani, un dispositif de serrage qui imite la géométrie des plaques d'alimentation en gaz a été conçu et utilisé pour évaluer la teneur en eau sous les dents et les sous les canaux. Les auteurs ont suivi l'évolution du pic ionomère, dont la position est liée à l'espacement entre domaines hydrophiles (d-spacing). Sous les dents, les résultats mettent principalement en évidence une diminution de la distance inter-domaines, dans la direction de la compression, lorsqu'une contrainte de 1 à 15 MPa est appliquée. En dessous de 1 MPa, la diminution est identique dans les directions parallèles et orthogonales à la compression, tandis qu'un comportement anisotrope apparaît pour les contraintes plus élevées. Avec le même dispositif de serrage, Sutor *et al.* ont étudié la teneur locale en eau sous les dents et les canaux en utilisant la spectroscopie micro-Raman. Les spectres Raman ont été recueillis le long de l'épaisseur à une profondeur constante (25  $\mu\text{m}$ ) dans les membranes Nafion NRE212 et Aquivion E79. Les résultats ont montré une diminution significative et progressive de la teneur en eau avec la contrainte de compression. Interprétés à l'aide du même modèle structural que celui discuté dans le paragraphe précédent (agrégats de faisceaux de chaînes de polymère assemblés en amas) ils montrent également que la contrainte de compression crée un alignement des faisceaux sous les dents dans une direction perpendiculaire à la contrainte appliquée. Les différents comportements observés dans la nanostructure entre les directions « in-plane » et « through-plane » dans le



Nafion saturé en eau et contraint suggèrent que la compression crée une anisotropie dans la structure à l'échelle nanométrique.

Afin de comprendre le comportement sous compression d'échantillons équilibrés au contact d'air humide non saturé, Kusoglu *et al.* ont réalisé des expériences SAXS dans des conditions d'humidité contrôlée. L'évolution de l'espacement inter-domaines dans le plan de la membrane a montré que la compression induit une augmentation similaire de l'espacement des canaux d'eau dans les membranes équilibrées à forte humidité ( $\geq 94\%RH$ ) mais avec une amplitude bien inférieure à celle des échantillons équilibrés dans l'eau liquide (saturés d'eau). Pour les humidités relatives inférieures ( $\leq 84\%RH$ ), les résultats suggèrent que la contrainte de compression n'entraîne pas de changement significatif dans l'espacement des domaines hydrophiles. Malheureusement, aucune conclusion n'a pu être tirée quant à l'émergence d'une anisotropie structurale dans les membranes comprimées équilibrées en vapeur, car aucun résultat de l'évolution de l'espacement inter-domaines dans la direction de l'épaisseur n'a été rapporté. Les auteurs ont souligné que la contrainte de compression (0 à 8 MPa) à humidité relative faible et élevée n'avait pas d'effet marqué sur la conductivité ionique mesurée dans la direction d'application de la contrainte. Néanmoins, il a été détecté une anisotropie de conductivité entre les directions dans le plan et à travers le plan lorsque la membrane est comprimée.

### **Modélisation**

Parallèlement aux travaux expérimentaux précédents, plusieurs modèles [145, 147, 150-154] ont été proposés pour expliquer le comportement de gonflement de la membrane Nafion sous compression. Par exemple, Kusoglu *et al.* [147] ont étudié l'effet de la compression sur la teneur en eau et proposé un modèle prédictif du changement de conductivité. Le modèle montre une diminution de la teneur en eau et de la distance moyenne entre les domaines d'eau dans la membrane contrainte. De plus, le modèle prédit une diminution de la conductivité dans le plan et des effets plus prononcés à des humidités relatives élevées.

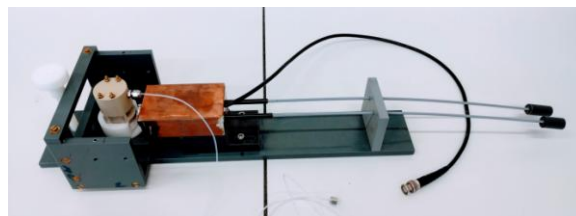
Plus récemment, un modèle tenant compte des interactions électrostatiques à l'échelle locale pour décrire le comportement de gonflement de la membrane Nafion sous contrainte de compression [155] a été développé au laboratoire dans le cadre d'une collaboration entre Christian Moyne (LEMTA) et Thibaut Colinart (Univ. Bretagne Sud). Le modèle est basé sur la théorie de poroélasticité de Biot modifiée, qui tient compte des interactions électrostatiques à l'échelle microscopique et avec un changement d'échelle effectué par une procédure d'homogénéisation asymptotique. Connaissant le module d'élasticité de la membrane, ce modèle a permis de prédire la teneur en eau d'une membrane à l'équilibre avec de l'eau liquide sous différents types de sollicitations externes (compression uniforme, uniaxiale ou lors d'un essai œdométrique).

### **Approche expérimentale**

Le fait qu'il y ait peu d'études expérimentales concernant l'effet d'une contrainte de compression sur la sorption de l'eau et ses propriétés dynamiques lorsque la membrane est

en équilibre avec un gaz humide est probablement lié aux difficultés liées à la détermination de la teneur en eau et de ses propriétés de transport (diffusion ou conductivité des protons). Dans ce travail, nous avons développé un dispositif de compression compatible RMN afin de quantifier l'évolution de la teneur en eau d'une membrane PFSA exposée à une contrainte normale variable et équilibrée dans un environnement à humidité relative contrôlée (Figure 37). Le corps ( $36 \times 44 \text{ mm}$ ) de la cellule de compression est composé d'une chambre, d'un piston mobile, d'un couvercle et d'un couvercle de chambre en polyétheréthercétone (PEEK). L'échantillon de membrane de  $5 \text{ mm}$  de diamètre est placé entre deux disques de quartz poreux (taille de pores de  $15$  à  $40 \mu\text{m}$ ) permettant d'évacuer l'eau lorsque la pression pneumatique est appliquée. Des vis et écrous en laiton ont été utilisés pour serrer l'ensemble, avec des entretoises en polyméthacrylate de méthyle (PMMA). La bobine de RMN est positionnée autour du disque poreux inférieur sous le plan de la membrane. Pour maintenir des conditions hygrométriques constantes et homogènes dans l'environnement de la membrane, un flexible est placé près de la membrane entre les deux entretoises pour alimenter en air humide à une humidité relative fixe ( $15\% < RH < 98\%$ ) et un débit d'environ  $1,5 \text{ NL/min}$ . La mesure en temps réel de l'humidité relative de l'air à l'aide d'un capteur capacitif (Vaisala) permet une précision de  $1$  à  $2\%$ . La contrainte de compression uniaxiale est appliquée normalement au plan de la membrane en poussant le piston mobile avec de l'azote comprimé à une pression absolue de  $0 < P < 12 \text{ bars}$ . Un étalonnage de la contrainte de compression réelle en fonction de la pression d'azote appliquée a été effectué et de multiples essais ont été réalisés afin de fournir un écart-type des contraintes de compression.

Nous avons utilisé la RMN pour quantifier la teneur en eau et mesurer son coefficient d'autodiffusion. Les expériences ont été réalisées sur le spectromètre Biospec à axe horizontal, équipé de l'insert de gradient de champ fournissant une amplitude maximale de  $20 \text{ G/cm}$ . Les détails expérimentaux sont globalement les mêmes que ceux donnés dans le paragraphe précédent sur les membranes étirées. La spire utilisée ici a un diamètre de  $10 \text{ mm}$  et l'impulsion à  $\pi/2$  a été réglée à  $5,2 \mu\text{s}$ .



Photographie de l'ensemble du dispositif, avant introduction dans le spectromètre.

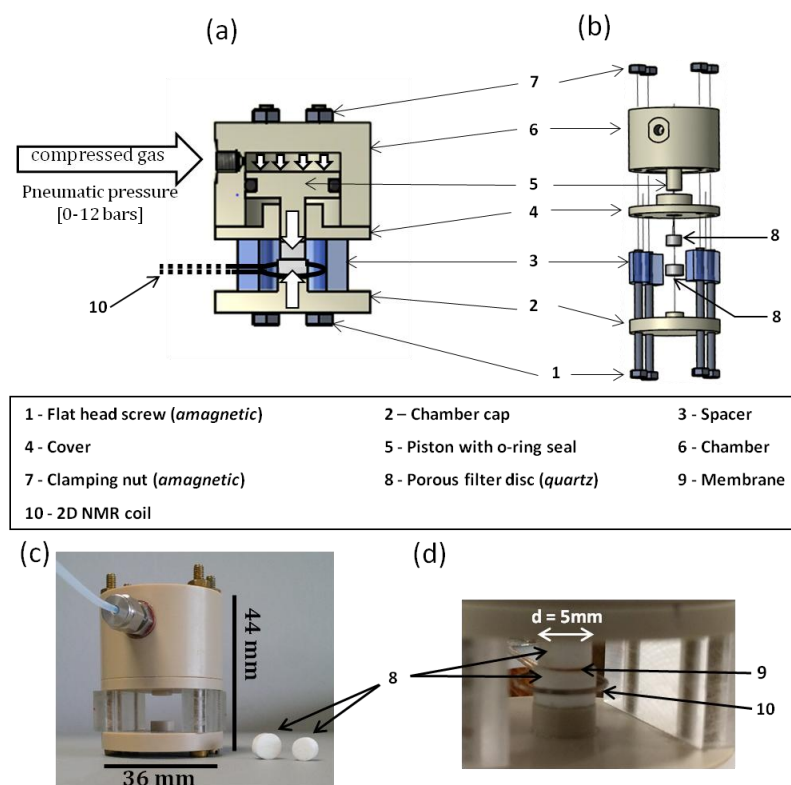


Figure 37

a) schéma de fonctionnement avec la spire de surface b) vue éclatée c) image du dispositif de compression et des deux disques poreux, d) image de la zone de compression avec les disques poreux, la membrane ( $d = 5\text{mm}$ ) et la spire.

Afin de quantifier la quantité d'eau dans la membrane nous avons initialement projeté d'utiliser un étalonnage du déplacement chimique de la raie de résonance et du temps de relaxation transverse. Malheureusement les étalonnages n'étaient pas précis, probablement à cause du manque de stabilité de l'aimant (champ principal et/ou corrections d'inhomogénéité) et des évolutions incontrôlées de ces paramètres dans le Nafion. Nous nous sommes donc résolus à utiliser la valeur de l'intégrale de la raie de résonance comme indicateur. L'étalonnage de la quantité de signal s'est révélé remarquablement fiable, même lorsque plusieurs semaines séparaient les campagnes de mesures. La Figure 38 présente l'évolution des différents paramètres RMN lorsque la contrainte de compression est appliquée. Il est intéressant de noter que la réponse temporelle de la diminution de teneur en eau a lieu typiquement sur une dizaine de minutes (Figure 38 f)).

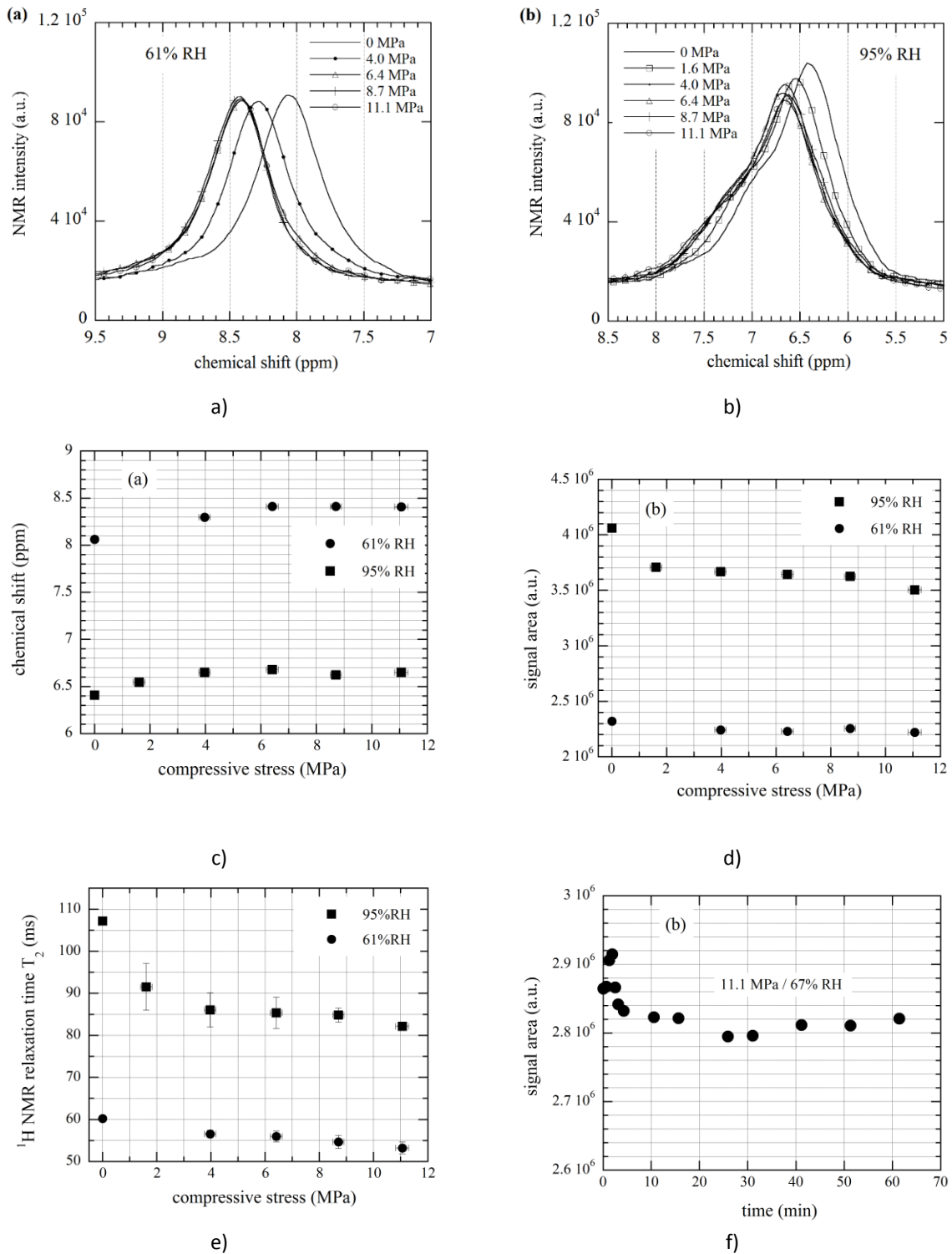


Figure 38

a) et b). Evolution du spectre RMN proton de l'eau dans un échantillon de Nafion N1110 soumis à une contrainte de compression. c), d) et e). Evolution du déplacement chimique, de l'intégrale du spectre et du temps de relaxation transverse  $T_2$ . e). Evolution de l'intégrale du spectre en fonction du temps, après l'application d'une contrainte de 11.1 MPa à  $t = 0$ . Figures extraites de la référence [156].

La Figure 39 montre l'impact de la compression sur la teneur en eau de membranes équilibrées avec différentes atmosphères humides. Les mesures traduisent bien un effet très modéré (quelques pourcents) à faible humidité et nettement plus important à  $RH > 85\%$  (typiquement 15% de perte en eau pour une contrainte de 11 MPa). Ceci constitue également le message de la Figure 40, qui présente la courbe de sorption mesurée sous une contrainte de 8.7 MPa.

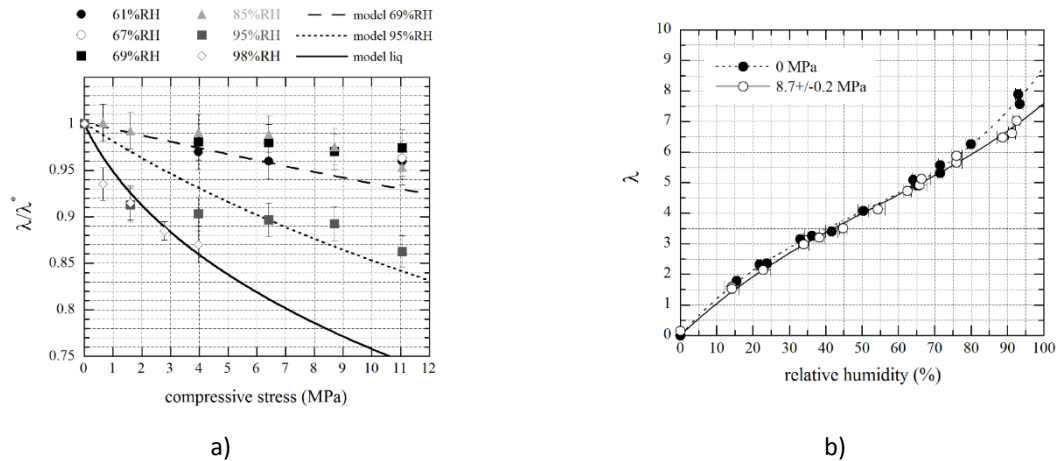


Figure 39

a) Evolution de la quantité d'eau normalisée dans la membrane en fonction de la contrainte. b) Effet de la contrainte sur l'isotherme de sorption. Figures extraites de la référence [156].

La Figure 39 a) montre aussi que la plus grande partie de la perte d'eau se produit pour des contraintes inférieures à 3 MPa, la tendance étant ensuite similaire pour les différentes conditions. Cette observation peut être comprise en considérant la réduction du module de Young avec l'hydratation [157, 158] due à la plastification du polymère par les molécules d'eau. Dans la zone d'hydratation élevée, la membrane est moins rigide et une contrainte de faible intensité peut influencer la teneur en eau. De plus, lorsque la membrane est fortement hydratée ( $RH > 85\%$ , ou dans l'eau liquide) la phase aqueuse est continue, le gonflement dimensionnel de la membrane est le plus élevé [53] et les molécules d'eau sont moins fortement liées à la matrice polymère [159]. La rigidité de la membrane, le gonflement dimensionnel et les interactions entre les molécules d'eau et la matrice sont les facteurs qui contrôlent la teneur en eau de la membrane. Leurs valeurs relatives à forte humidité expliquent pourquoi une force de compression relativement faible ( $< 3 \text{ MPa}$ ) peut pousser efficacement l'eau hors de la structure polymère en réduisant le volume de la membrane. Nos résultats sont en accord avec les travaux de Fontanella *et al.* [160] qui ont étudié l'évolution de la conductivité ionique et du temps de relaxation longitudinal en RMN du proton en fonction de la pression appliquée. Les auteurs ont montré qu'à faible hydratation, la diminution des deux paramètres avec la pression était en accord avec le fait que, dans cette plage d'hydratation, le mouvement moléculaire de l'eau est contrôlé par la matrice hôte. A forte teneur en eau, au contraire, le comportement observé se rapproche de celui de l'eau liquide de sorte que le transport est contrôlé par la dynamique du solvant.

L'observation peut également être discutée dans le cadre du modèle de Colinart *et al.* [155], qui décrit l'équilibre entre la contrainte appliquée  $P$ , la contrainte élastique  $\sigma_{el}$ , la pression de pore  $P_{pore}$  et la pression de gonflement  $P_g$ . Ces deux derniers termes sont décrits au niveau moléculaire. La pression de pore est donnée par la loi de Kelvin lorsque l'activité de l'eau est inférieure à 1 ou égale à la pression d'eau lorsque la membrane est au contact d'eau liquide. Colinart *et al.* ont montré que la pression de gonflement, somme de la pression osmotique et d'un terme d'origine électrostatique dû à la présence des espèces chargées  $SO_3^-$ , se réduit en réalité à la pression osmotique avec une très bonne approximation, le terme électrostatique, de l'ordre de  $1\text{ MPa}$ , pouvant être négligé. Les modélisations, effectuées en considérant un module élastique de  $100\text{ MPa}$  montrent que, pour les humidités relatives inférieures à 85%, la contrainte de compression maximale  $P$  ( $11\text{ MPa}$ ) est trop faible pour équilibrer la pression interne et donc très peu d'eau est retirée de l'échantillon, conformément à l'expérience. Le modèle est capable de saisir les principales caractéristiques de l'évolution de la teneur en eau, à savoir la forme hautement non linéaire et l'ordre de grandeur de la désorption de l'eau. Il illustre les différences entre le cas liquide (baisse de 25,5 % de la teneur en eau à  $11\text{ MPa}$ ), le cas  $RH$  élevé (baisse de 16 % à 95 %  $HR$ ) et le cas bas  $RH$  (baisse de 7 % à 69 %  $RH$ )[156]. Cependant, parce que le modèle considère la membrane comme un milieu purement élastique avec un gonflement linéaire par rapport à la fraction volumique d'eau, il ne reproduit pas la rapide diminution initiale mise en avant par l'expérience.

Enfin, la mesure du coefficient d'autodiffusion de l'eau dans les échantillons sous contrainte (Figure 40) nous a permis de quantifier l'impact de la compression sur le transport. Les résultats montrent une nette baisse, en cohérence avec la diminution de la teneur en eau. L'effet relatif sur la diffusion est beaucoup plus important que sur la teneur en eau, en accord là-aussi avec la forte accélération de la diffusion à basse teneur en eau (Figure 20 et Figure 24). L'effet d'une modification de la microstructure est également ressenti sur toute la gamme d'hydratation, comme le montre la courbe de la figure a), tracée en fonction du paramètre  $\lambda$ .

Les mesures dans les trois directions orthogonales de l'espace (Figure 40) ne démontrent pas d'anisotropie de diffusion, ce qui peut paraître contraire aux observations de Kusoglu par SAXS [145]. Cependant, comme la membrane est mince et que la surface des disques de quartz poreux situés de part et d'autre est rugueuse, la contrainte appliquée est probablement plus proche d'une compression uniforme que d'une compression purement uniaxiale : la déformation dans le plan de la membrane est peut-être entravée par le frottement entre les surfaces de la membrane et le quartz, de sorte que la réponse en déformation est vue de façon isotrope.

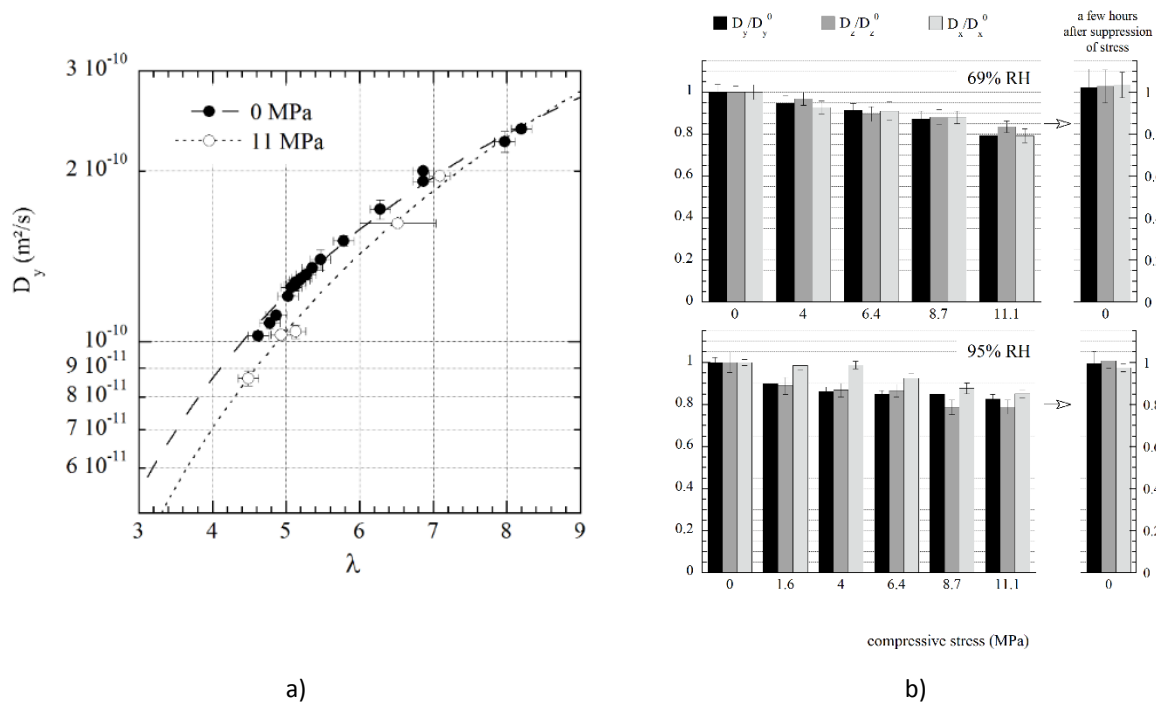


Figure 40

a) Effet de la compression sur le coefficient de diffusion de l'eau, mesuré le long de la direction d'application de la contrainte ( $y$ ). b) Coefficient de diffusion mesuré à 69 et 95% RH dans les trois directions principales de l'espace, normalisé par le coefficient à contrainte nulle, en fonction de la valeur de la contrainte et plusieurs heures après suppression de l'effort.

### Conséquences sur la conductivité protonique dans la membrane sous compression

Les études bibliographiques soulignent le fait que la mesure par spectroscopie d'impédance de la conductivité des protons sous compression reste un défi car elle est confrontée à des problèmes expérimentaux liés, en particulier, aux résistances électroniques interfaciales entre les électrodes et la surface des membranes. Notre étude illustre encore une fois les avantages de l'utilisation du coefficient d'autodiffusion comme un marqueur des propriétés de transport de la membrane. Bien que le lien entre mobilité de l'eau et transfert des protons ne soit pas toujours univoque et puisse dépendre des conditions d'hydratation et de la température de la membrane, la méthode de détermination de ce paramètre est bien établie, relativement facile à mettre en œuvre, et sans effets interfaciaux. Nos résultats montrent que le transport de l'eau dans la membrane est sensible à la contrainte, y compris dans la gamme rencontrée dans les stacks de pile à combustible ( $< 5$  à  $10$  MPa). La modélisation du transport dans le cœur de pile ne doit donc pas se contenter de données expérimentales moyennes mais doit au contraire considérer la géométrie des plaques bipolaire pour établir une carte des contraintes et par la suite mener des simulations de répartition d'eau et de conductivité protonique.

## B.5. ETUDE DU TRANSFERT D'EAU A L'INTERFACE AIR HUMIDE / MEMBRANE

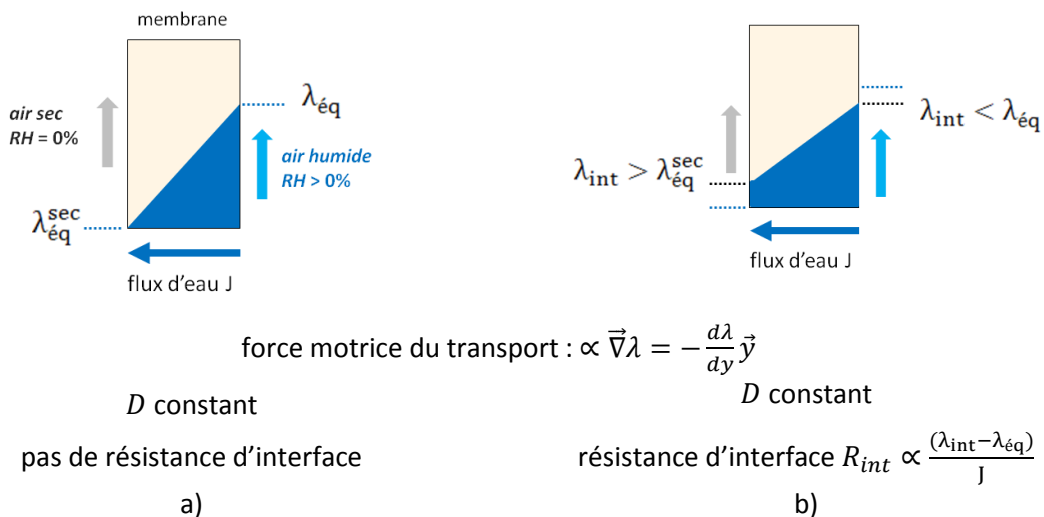
### Contexte

De nombreuses méthodes expérimentales, on l'a mentionné, sont utilisées pour « voir » *in-situ* la répartition d'eau dans des cellules de PEMFC en fonctionnement. Même si l'IRM de piles à combustible *operando* n'est pas, d'après mon expérience, la méthode à privilégier, l'imagerie de membranes *ex-situ* peut être utilisée judicieusement pour l'étude de phénomènes ayant lieu aux interfaces entre la membrane et une atmosphère humide externe. Parmi les phénomènes intéressants se trouve le transfert de l'eau en phase gazeuse vers l'intérieur de la membrane.

L'expérience qui consiste à soumettre une membrane à un flux d'air humide sur une de ses faces et à un flux d'air sec sur l'autre correspond au procédé de pervaporation en phase gazeuse. Il se déroule en trois phases :

- la sorption d'eau dans la membrane côté humide ;
- la diffusion de l'eau à travers la structure ;
- la désorption d'eau côté air sec.

La sorption et la désorption peuvent être accompagnés de phénomènes de résistance d'interface, contrôlés par la couche limite dans l'écoulement de gaz, le changement de phase gaz ↔ liquide et les propriétés de surface (morphologie, hydrophobicité) de la membrane. Tandis que les effets de couche limite peuvent être minimisés en imposant un débit de gaz élevé, les deux autres résistances ne peuvent être évitées. Leur impact sur le phénomène global est plus ou moins grand cependant, selon l'importance relative de la résistance due à la diffusion à l'intérieur de la membrane  $R_D$  et des résistances d'interface  $R_{int}$ . La Figure 41 illustre ces effets et montre les cas qui peuvent être rencontrés, selon que le transfert d'eau est limité à l'interface ou non (figures b) et c) vs figure a)) et selon que le coefficient de diffusion dépend de la concentration en eau dans la membrane ou non (figure c) vs figures a) et b)).





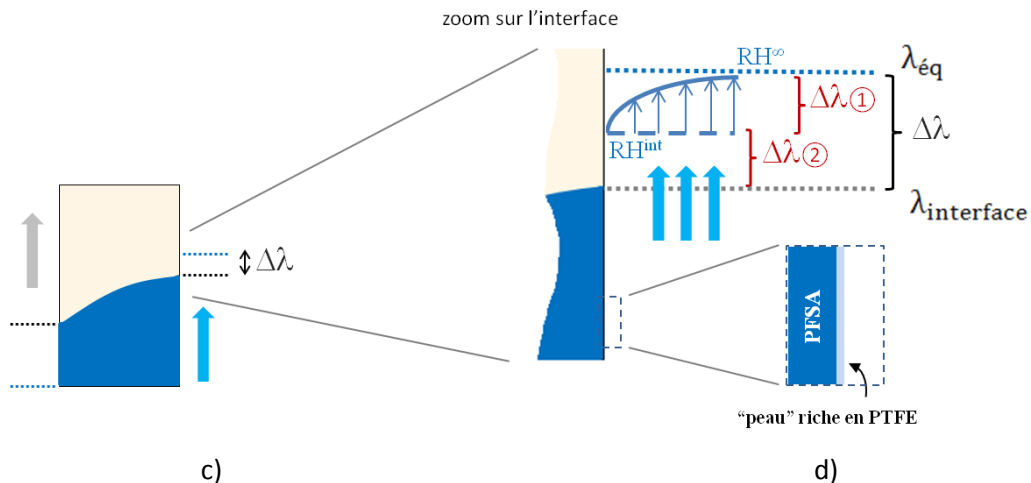


Figure 41

a) et b) Illustration de l'effet d'une résistance d'interface sur la teneur en eau à l'interface en régime permanent. c) Profil non linéaire provenant de la dépendance du coefficient de diffusion en fonction de la concentration. d) Zoom sur l'interface.

Lors d'une expérience standard de pervaporation, c'est le flux d'eau passant à travers la membrane qui est mesuré et qui est relié, à travers un paramètre de transport, à la force motrice, c'est-à-dire ici la différence de concentration en eau. Le paramètre ainsi déterminé englobe toutes les causes des limitations au transfert et l'analyse ne permet pas de discriminer les effets d'interface des effets de volume. Pour l'analyse quantitative, des hypothèses fortes comme la non-dépendance du coefficient de diffusion envers la concentration en eau sont couramment employées, bien que non vérifiées.

Plusieurs solutions existent en théorie pour découpler les effets de volume et d'interface :

1. mesurer les profils de concentration locale en eau et le flux d'eau global puis calculer les résistances d'interface. L'analyse de la forme des profils d'eau conduit à l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la concentration.
2. calculer le coefficient de diffusion à partir du coefficient d'autodiffusion et de l'analyse de l'isotherme de sorption puis, en utilisant les mesures de flux, calculer les résistances d'interface (voir paragraphe B.6).

Nous avons entrepris de mesurer les profils de concentration en eau au travers de membranes Nafion épaisses (N1110 d'épaisseur nominale  $250\mu m$ ) lors de la thèse de Mathieu Klein. Au démarrage de l'étude, trois méthodes avaient été employées dans la littérature pour imager directement des profils de liquides dans des membranes d'épaisseur similaire : la spectrométrie Raman [161, 162], la micro-tomographie par RX [163] et l'IRM [102, 164, 165]. Les deux méthodes optiques présentent de bien meilleures résolutions spatiales que l'IRM (de l'ordre du micromètre), mais souffrent d'une relative lenteur (quelques minutes par profil typiquement). La micro-tomographie par rayon X sur synchrotron est également une méthode difficile d'accès car le temps de faisceau est très limité.

## Mesure IRM de profils d'eau dans les membranes

Notre méthode de mesure est basée sur les travaux d'Ouriadov *et al.* [166] qui ont démontré l'utilisation d'une spire de surface pour la mesure par IRM de profils 1D de concentration et de temps de relaxation dans les films minces. La séquence utilisée est une séquence de type SPI (Single Point Imaging) incluant un écho de spin (SE-SPI). Par rapport à la méthode STRAFI, qui utilise un intense gradient de champ produit par le champ de fuite d'un aimant<sup>9</sup>, cette méthode présente les avantages suivants :

- la décroissance de l'écho de spin est gouvernée par le temps de relaxation transverse  $T_2$ , produisant une intensité d'image après transformée de Fourier selon :

$$\rho(y) = \rho_0 \exp\left[-\frac{TE}{T_2(y)}\right]$$

où  $\rho_0$  est la densité de spin et  $TE$  est le temps d'écho.

- si l'on dispose de gradient de champ 3-axes, l'alignement du plan de la membrane orthogonalement à la direction d'imagerie ( $y$ ) peut être réalisé simplement en combinant l'intensité des trois gradients, sans avoir recours à l'alignement mécanique, souvent laborieux.

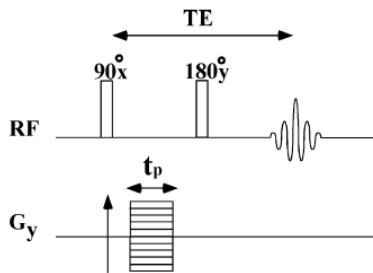


Figure 42

Schéma de la séquence SE-SPI utilisée pour l'imagerie 1D des profils d'eau au travers des membranes. Figure issue de la référence [166].

Cette méthode a été utilisée par Zhang *et al.* [164] pour étudier le transport d'eau à travers une membrane Nafion soumise sur ses deux faces à des conditions eau liquide / gaz sec.

La

Figure 43 présente une photographie du dispositif que nous avons développé [168]. La bobine radiofréquence servant à la mesure RMN est un ruban de cuivre de 1.8 cm de diamètre et de ~2 mm de large imprimé sur un support de Téflon. Le facteur de qualité de l'ensemble RF est d'environ 100. L'échantillon de membrane, de dimensions 5 × 6 cm, est placé entre deux plaques usinées en polycarbonate à l'intérieur desquelles sont gravés des canaux à section carrée de 1 × 1 mm<sup>2</sup> pour l'alimentation en gaz. La production d'air à humidité relative donnée est réalisée en mélangeant, dans les bonnes proportions, de l'air saturé en eau (obtenu en faisant buller de l'air sec dans de l'eau à température contrôlée)

<sup>9</sup> La méthode STRAFI est puissante pour imager les échantillons qui ont des temps de relaxation transverses courts. Pour l'imagerie de films minces, STRAFI oblige à aligner l'échantillon de façon mécanique par rapport à la direction fixe du gradient de champ, ce qui la rend peut pratique. Une méthodologie de mesure 1D utilisant un aimant à bas champ a également été démontrée récemment dans le Nafion par Judeinstein *et al.* [167].

avec de l'air sec. Dans le dispositif, les deux faces de la membrane peuvent donc être alimentées par des flux d'air, à débit et humidité contrôlés.

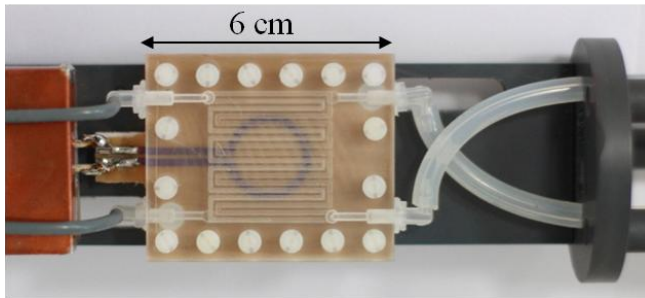


Figure 43

Dispositif développé pour la mesure par IRM de profils d'eau au travers de membranes polymères.

Figure extraite de la référence [169]

Des capteurs d'humidité sont utilisés en ligne sur chacun des quatre tuyaux connectés à la cellule. Un bilan de masse permet de mesurer le flux net d'eau traversant la membrane. La cellule de mesure est placée dans l'imageur Biospec équipé d'un insert BGA6S pouvant produire un intense gradient de champ magnétique, jusqu'à une intensité de  $1 T/m$ .

Les principales étapes du protocole de mesure des profils de concentration en eau au travers de membranes Nafion épaisses sont les suivantes :

- Mise en place d'une membrane humide dans le dispositif et alignement de la direction d'imagerie par rapport à la normale au plan de l'échantillon. Le réglage est fait à  $0.05^\circ$  près autour de deux directions orthogonales. La membrane étant fine, cette étape est fondamentale si l'on veut extraire des informations fiables de la forme des profils d'eau. La figure ci-dessous donne un exemple de sensibilité autour de la direction de l'axe horizontal ( $z$ ) du champ magnétique statique.

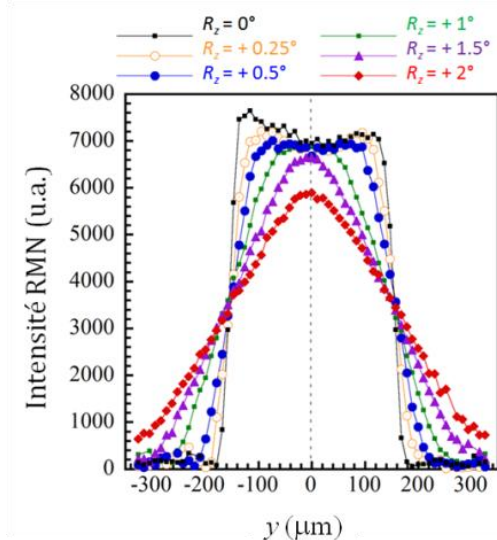
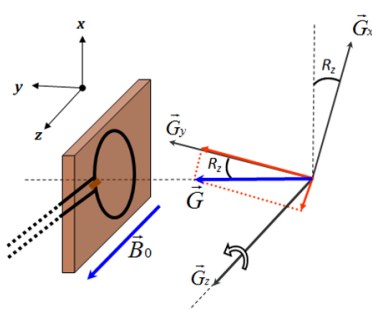


Figure 44. Alignement de la direction d'imagerie  $y$  par rapport au plan de la membrane dans l'imageur. Figure extraite de la thèse de Mathieu Klein [126].

- Etalonnage de la quantité de signal mesurée sur des profils d'eau dans la membrane équilibrée avec différentes atmosphères humides en fonction de la teneur en eau mesurée sur l'isotherme de sorption. Cet étalonnage doit être réalisé à temps d'écho  $TE$

constant puisque, dans la séquence SE-SPI, le contraste de l'image est entièrement déterminé par le temps de relaxation  $T_2$ .

- Traitement et correction des données après expérience. La correction tient compte du profil d'excitation de la spire de surface, qui décroît en fonction de la distance et n'est donc pas constante sur l'épaisseur. L'intégrale de la sensibilité de la sonde a été calculée et ajustée à l'aide d'un polynôme de degré 2. Un exemple de l'effet de la correction est donné sur la figure ci-dessous. Les profils en intensité sont ensuite convertis en concentration en eau ( $\lambda$ ) à partir de la courbe d'étalonnage.

Les expériences discutées ci-dessous sur le Nafion sont réalisées typiquement avec une intensité de gradient de champ maximale d'environ  $300 \text{ mT/m}$  ce qui, étant donné le champ de vue, conduit à une « résolution » spatiale d'environ  $6 \mu\text{m}/\text{point}$ . Le temps de répétition est choisi à environ  $150$  à  $200 \text{ ms}$ , suffisant pour ne pas introduire de contraste en  $T_1$ <sup>10</sup>. Le temps d'écho est de  $12 \text{ ms}$  et 4 scans sont accumulés pour chacun des 64 pas de gradient. La « résolution temporelle » associée est d'environ 40 à 50 secondes/profil.

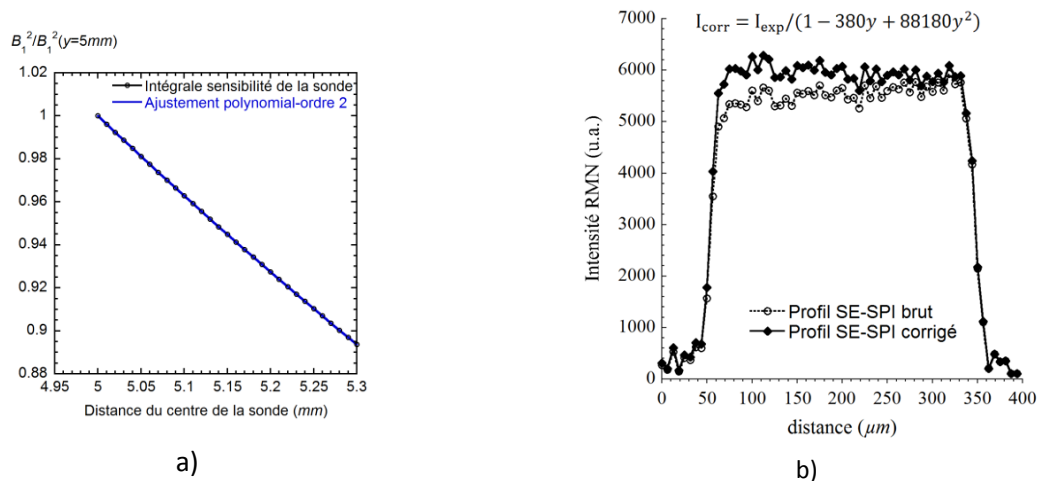


Figure 45.

a) Calcul de l'intégrale du carré de l'amplitude du champ radiofréquence  $B_1$  dans le plan orthogonal à sa direction, dans une membrane placée à  $5 \text{ mm}$  du plan de la spire, en fonction de la distance au centre. En bleu : ajustement quadratique. b) Exemple de profils d'eau, brut et corrigé.

### Mise en évidence des résistances d'interface. Comparaison Nafion / Nylon.

Afin de quantifier l'importance relative de la résistance de diffusion à l'intérieur du matériau et de la résistance d'interface, nous avons suivi par imagerie 1D le séchage d'échantillons de Nafion et l'avons comparé au cas du séchage d'une membrane en polyamide (Nylon). L'eau peut pénétrer la structure du polyamide en affaiblissant les liaisons hydrogène entre groupes amides voisins, relâchant ainsi l'encombrement stérique entre les chaînes polymères. La phase amorphe du polymère est plastifiée, ce qui abaisse la température de transition vitreuse et altère les propriétés mécaniques de la membrane. Reuvers *et al.* [170] ont étudié par IRM la cinétique de prise en eau dans le Nylon-6 à l'aide de l'approche GARField<sup>11</sup> [171] et d'une bobine de surface. Les propriétés

<sup>10</sup> Les échantillons de membranes ont été choisis avec des temps de relaxation relativement courts, pour accélérer les expériences.

de sorption d'eau et le coefficient de diffusion sont très différents dans le Nylon et dans le Nafion. Nous avons mesuré l'isotherme de sorption (

Figure 46) et le coefficient de diffusion a été évalué par Reuvers autour de  $1.10^{-12}m^2/s$ , soit, en moyenne, deux ordres de grandeurs plus petit que celui mesuré dans le Nafion.

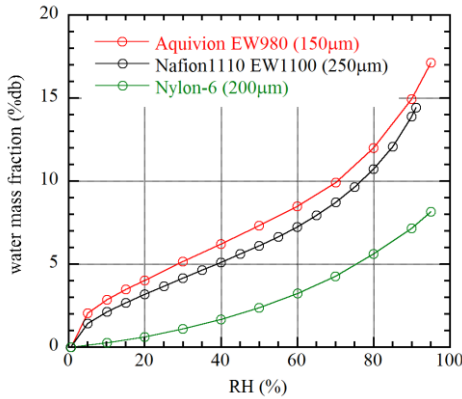
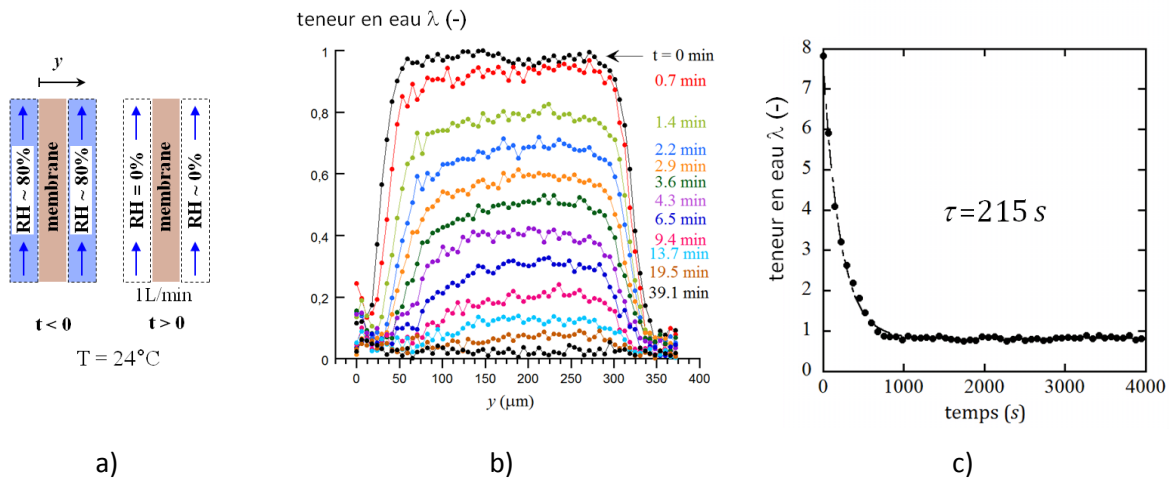


Figure 46

Isothermes de sorption (24°C) de l'eau dans le Nafion 1110, le Nylon-6 et une membrane Aquivion, de masse équivalente proche de celle du Nafion.

Les expériences de séchage sont présentées sur la Figure 47. Le Nafion est initialement à l'équilibre avec une atmosphère à 80% RH, correspondant à une teneur en eau de l'ordre de  $\lambda = 8$ . A  $t = 0$ , de l'air sec est envoyé sur les deux faces de la membrane à un débit de 1L/min et les profils sont enregistrés en fonction du temps. Dans le cas du Nylon, la membrane est initialement saturée d'eau.



<sup>11</sup> Dans cette méthode, développée pour l'imagerie de films minces, la géométrie des pôles d'aimant est choisie de façon à générer un champ magnétique homogène dans un plan et qui présente un intense gradient statique orthogonal.

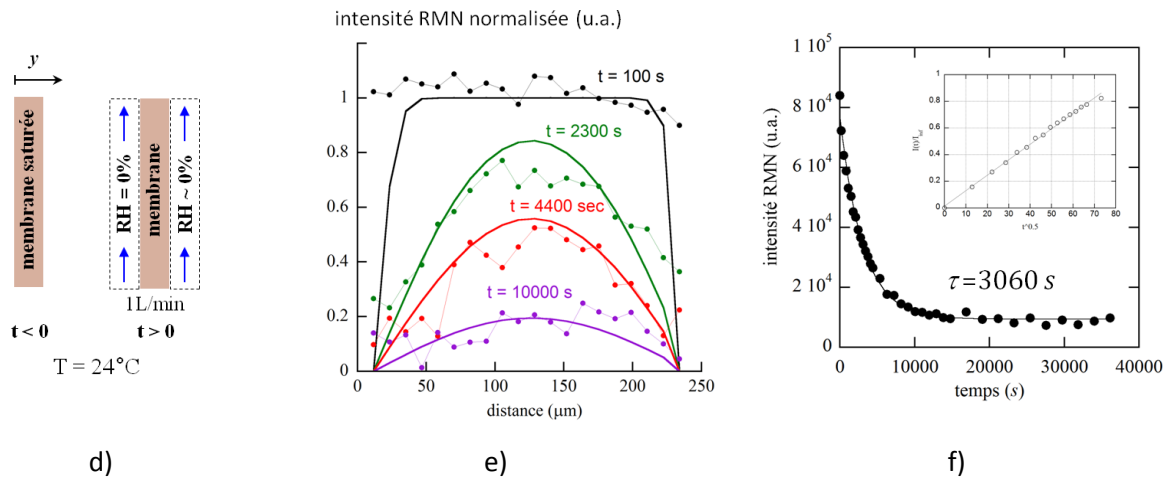


Figure 47

Séchage de membranes Nafion et Nylon. a) et d) : conditions expérimentales. b) et e) : profils 1D. c) et f) : quantité d'eau en fonction du temps. La désorption est  $\sim 15$  fois plus lente dans le Nylon.

Les profils dans le Nafion ont été acquis par la séquence SE-SPI de la

Figure 42, ceux dans le Nylon par une séquence SPI « standard »<sup>12</sup> [172] car les temps de relaxation transverses de l'eau  $y$  sont plus courts (quelques millisecondes contre plusieurs centaines de millisecondes). Les profils obtenus sur le Nylon ne sont donc pas quantitatifs.

Ces mesures montrent que :

- les profils de concentration en eau dans le Nafion baissent globalement en fonction du temps tout en restant, dans une bonne approximation, uniformes. Le nombre de Biot  $B_i = R_D/R_{int}$ , qui compare les résistances de diffusion et d'interface, est ici de l'ordre de 0,1 à 0,4, en considérant un coefficient de transfert de masse  $h = 10^{-3} m \cdot s^{-1}$  et un coefficient de diffusion  $D = 10^{-10} m^2/s$  [173]. La désorption d'eau est donc contrôlée majoritairement par le transfert à l'interface et non par la diffusion à l'intérieur de la membrane. Notons que ces conclusions sont valides également dans le cas de la sorption. Ceci a été relevé dans la littérature, notamment par Satterfield *et al.* sur la base de mesures de cinétiques de prises en eau [174] puis étudié plus précisément par Benziger *et al.* dans une étude contemporaine à la notre [175].
- les profils d'eau dans le Nylon sont totalement différents, ils sont très arrondis et la teneur en eau à l'interface est presque immédiatement nulle, en équilibre avec l'air sec. Ceci démontre que, à l'opposé du Nafion, les résistances d'interface peuvent être ici négligées. L'ajustement de l'évolution de l'intensité RMN intégrée en fonction de la racine carrée du temps (encart Figure 47f)) donne un coefficient de diffusion  $D = 1,05 \cdot 10^{-12} m^2/s$ . La simulation numérique des profils d'eau effectuée par résolution analytique de la loi de Fick en considérant un coefficient d'échange à l'interface très grand et cette valeur particulière du coefficient de diffusion est en bon accord avec les profils expérimentaux (traits pleins de la Figure 47e)).

<sup>12</sup> Dans la séquence SPI, un point de la FID est acquis juste après l'impulsion RF en présence du gradient de champ magnétique statique.

La méthode est donc puissante pour déceler les effets des résistances d'interface dans le Nafion directement par l'observation de la forme des profils en eau. Lorsque l'on soumet l'échantillon à un gradient de concentration en eau, elle permet également de quantifier les résistances si l'on mesure en parallèle le flux net d'eau.

### Quantification des résistances d'interface

Une membrane Nafion N1110 est soumise à un gradient d'humidité entre ses deux faces. Le profil d'eau mis en place à travers le matériau est imagé en régime permanent une fois stabilisé. Le coefficient de transfert de masse effectif  $k$  est défini comme :

$$J(t) = k[C_{\text{int}}(t) - C_{\infty}]$$

où  $J(t)$  est le flux d'eau traversant la membrane.  $C_{\text{int}}(t)$  et  $C_{\infty}$  sont respectivement les concentrations dans la membrane à l'interface et la concentration d'équilibre correspondante à l'humidité relative loin de la surface.

Cette relation se réécrit :

$$J(t) = k[\lambda_{\text{int}} - \lambda_{\text{éq}}] \quad \text{avec} \quad k = \frac{h P_{\text{sat}}(T)}{\gamma RT}$$

où  $P_{\text{sat}}(T)$  est la pression de vapeur saturante à  $T$  et  $\gamma$  est la pente locale de l'isotherme de sorption [173]. La résistance d'interface enfin est  $R_{\text{int}} = 1/k$  et peut donc être déduite de la concentration d'équilibre (courbe de sorption) de la mesure du flux (sondes d'humidité) et de la concentration d'interface (IRM) (Figure 48). Les valeurs déterminées sont de l'ordre de  $10^6 \text{ s/m}$ , en accord avec l'étude menée par Sophie Didierjean (LEMTA) par modélisation de la réponse en sorption dans le cas d'un échelon d'humidité et d'un nombre de Biot petit [173]. La courbe d'évolution de la résistance présente un minimum autour de  $RH = 30\%$ , déterminé par la pente locale de l'isotherme de sorption  $\gamma$ , comme décrit par la relation précédente. La décroissance mesurée à basse humidité peut être rationalisée sur la base de changements morphologiques de la surface du PFSA. La morphologie de surface adopte en effet des configurations qui sont dépendantes de l'humidité, avec une hydrophilicité accrue et des canaux de conduction pour l'eau qui sont plus ouverts et moins tortueux à mesure que l'humidité augmente [2]. Dans le cas limite où la surface de la membrane est à l'équilibre avec de l'eau liquide, nous anticipons une très forte baisse de la résistance d'interface, jusqu'à une valeur proche de zéro [174, 176, 177]. Les canaux de conduction de l'eau sont alors majoritairement orientés vers la surface, cette configuration étant celle qui minimise l'énergie de surface, et un film d'eau se forme et se propage vers l'intérieur du matériau. En retranchant la valeur constante de la résistance due aux limitations au transfert de masse à l'interface à cause du phénomène de couche limite, nous pouvons déterminer une valeur approchée de la résistance due à l'effet de peau, de nature morphologique. Cet effet, qui apparaît donc ici comme dominant la résistance d'interface sur une large gamme d'humidité, provient de la nature très hydrophobe de la surface, comparable à celle du Téflon (effet étudié par dynamique moléculaire par Daly *et al.* [178]). Ce état est dû aux chaînes pendantes portant les sites ioniques qui sont orientées à l'interface vers l'intérieur

du matériau sur une épaisseur de quelques nanomètres [163]. Il se traduit par une teneur en eau plus faible sur une courte distance.

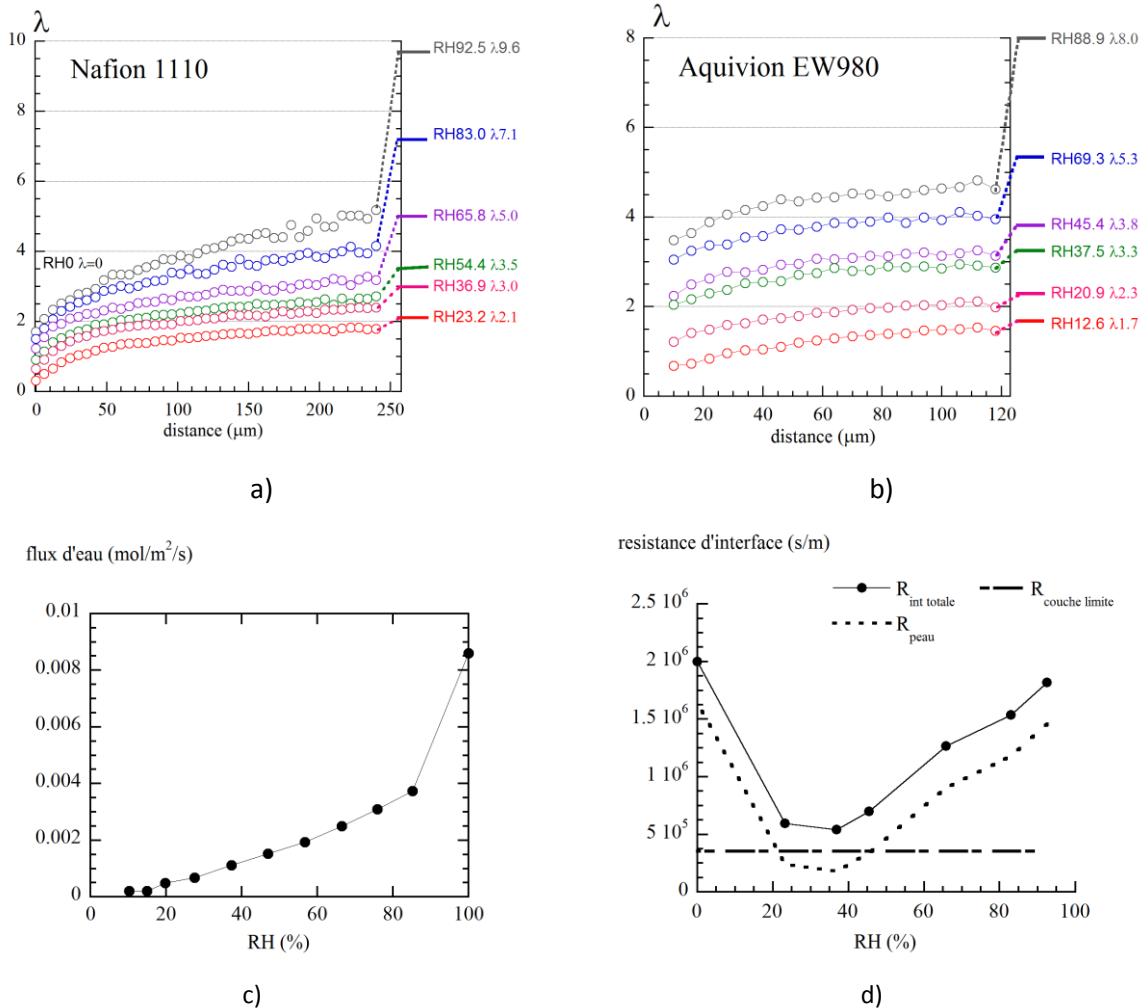


Figure 48

a) et b) Profils de teneur en eau dans le Nafion 1110 et l'Aquivion soumis à une condition d'air sec sur la face gauche et à de l'air humide à différents RH à droite. Les valeurs de teneur en eau données à l'équilibre par la courbe de sorption sont indiquées par les traits de couleur. b) Flux d'eau dans le Nafion, tracés en fonction de l'humidité relative imposée sur la face humide. c) Résistance d'interface totale déterminée à partir du flux et de la valeur de  $\Delta\lambda = \lambda_{\text{eq}} - \lambda_{\text{int}}$  (points). Les traits pointillés indiquent la part relative de la résistance de couche limite gazeuse constante et de celle liée à l'effet de peau, de nature morphologique.

En conclusion, les limitations au transfert d'eau dans le Nafion en régime permanent viennent principalement des effets d'interface lorsque la condition est de type « air humide ». Lorsque l'humidité de l'air est faible, la résistance due à la diffusion peut être importante, tout comme celle due à l'hydrophobicité de l'interface. Dans le cas où le débit de gaz est suffisamment important, l'effet de couche limite peut être limité. En régime transitoire, une autre limitation, provenant de la relaxation du polymère sous l'effet du réarrangement des chaînes associé au gonflement doit être pris en compte dans la modélisation du phénomène global.



## B.6. LIEN ENTRE DIFFUSION CHIMIQUE ET AUTODIFFUSION DANS LE NAFION

La Figure 48 montre que les profils d'eau sont arrondis lorsqu'un gradient d'humidité est établi entre les deux interfaces de la membrane à cause de la dépendance du coefficient de diffusion envers la concentration en eau dans la membrane. L'équation du transport à résoudre est donc de la forme :

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(\lambda) \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right)$$

Cette équation a été résolue numériquement par la méthode des différences finies à partir d'une expression *ad hoc* de  $D(\lambda)$  et des conditions aux limites de l'expérience par David de Souza dans le cadre de deux projets recherche à l'Ecole des Mines de Nancy que j'ai encadrés. Un exemple de simulations d'expériences sur le Nafion 1110 est donné Figure 49. La figure a) montre des conditions où l'humidité à droite de la membrane est changée avec des petits sauts d'humidité tandis que la situation b) correspond à des grands sauts d'humidité avec une condition d'air sec à droite. Les traits continus sont les simulations obtenues en prenant en compte l'évolution du coefficient de diffusion suivante :

$$D(\lambda) = a \frac{1 - \exp(-b\lambda)}{1 + \exp[-c(\lambda - d)]} ; a = 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s} ; b = 0.3 ; c = 1.8 ; d = 3$$

Cette expression est tracée sur la Figure 50 et comparée avec l'évolution du coefficient de diffusion  $D_s$  mesurée par RMN à gradient de champ.

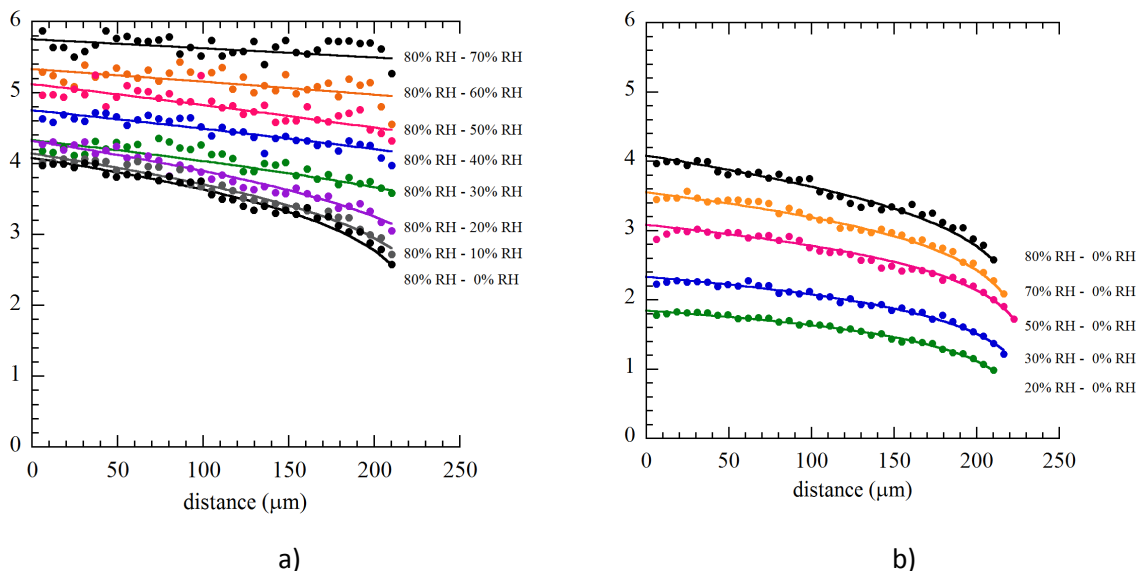


Figure 49

Profils d'eau mesurés pour de petits a) et de grands b) sauts d'humidité entre les deux faces de la membrane et résultats de la simulation numérique (trait pleins).

Dans de nombreux systèmes polymère-solvant, un lien existe entre le coefficient de diffusion  $D$ , dit diffusion chimique ou diffusion de Fick et le coefficient d'autodiffusion  $D_s$  [179, 180] via un coefficient multiplicatif, le facteur de Darken, qui dépend de la forme de l'isotherme de sorption :

$$D(\lambda) = D_s(\lambda) \frac{\partial \ln(a)}{\partial \ln(\lambda)}$$

où  $a$  est l'activité de l'eau, ici  $a = RH/100$ .

Cette relation a été utilisée dans le Nafion pour extraire  $D$  à partir de  $D_s$  [53, 181] mais, comme l'a noté Olesen *et al.* [182], elle doit être utilisée avec discernement, notamment dans les systèmes qui gonflent beaucoup avec la teneur en solvant comme c'est le cas avec le Nafion. Selon la position des points d'inflexion de l'isotherme et du coefficient  $D_s$ , cette expression peut introduire de faux maxima dans l'évolution de  $D$  ainsi que l'illustre la Figure 50.

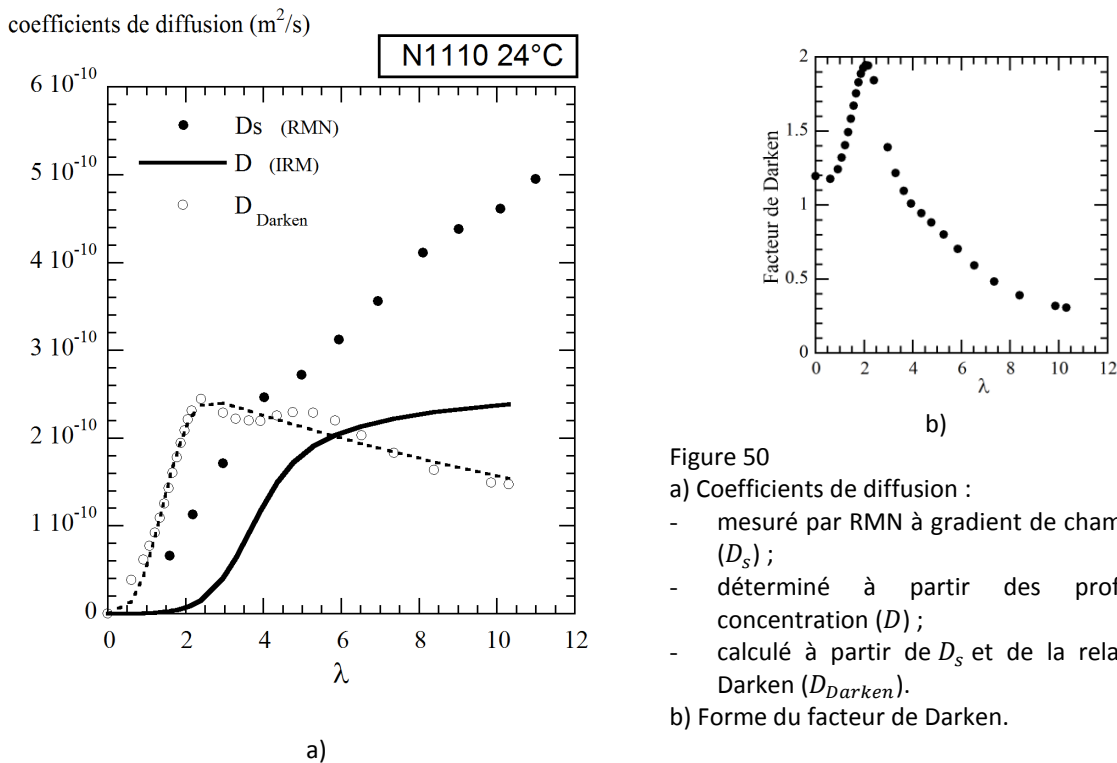


Figure 50

a) Coefficients de diffusion :

- mesuré par RMN à gradient de champ pulsé ( $D_s$ ) ;
- déterminé à partir des profils de concentration ( $D$ ) ;
- calculé à partir de  $D_s$  et de la relation de Darken ( $D_{Darken}$ ).

b) Forme du facteur de Darken.

Les deux évolutions sont relativement distinctes et si l'on utilise la forme de  $D_{Darken}$  pour modéliser les profils de concentration, l'ajustement n'est pas bon, notamment à faible hydratation. Notre approche expérimentale, basée sur la mesure des profils de concentration, permet donc d'accéder, séparément, à l'évaluation des résistances d'interface et au coefficient de diffusion.

Notons pour conclure :

- Un maximum dans l'évolution du coefficient de diffusion est également observé lors d'expériences de cinétiques de sorption sur le Nafion. Comme démontré par

Didierjean *et al.*, la cause provient ici de la limitation de la sorption et de la désorption par les résistances d'interface, dont l'évolution en fonction de la teneur en eau dépend de la pente de l'isotherme de sorption.

- Les expériences montrées ici ont été réalisées en régime permanent. L'imagerie 1D est également utilisée pour enregistrer des profils résolus en temps lors de phénomènes transitoires. Des effets intéressants ont été mis en évidence, mais leur exploitation nécessite de prendre en compte dans le modèle numérique les cinétiques de gonflement de la membrane, ainsi que les variations dimensionnelles associées.
- Les profils d'eau mesurés dans la membrane Aquivion sont très similaires à ceux du Nafion, en accord avec la courbe de sorption (Figure 48 b)) et l'évolution du coefficient d'autodiffusion de l'eau dans cette membrane.

## B.7. IMPACT DE DEGRADATIONS CHIMIQUES SUR LES PROPRIETES

La dégradation et le vieillissement des matériaux du cœur de pile ont constitué la cible de nombreuses études expérimentales et théoriques [183, 184]. Le vieillissement de la membrane et l'altération de ses propriétés, en particulier, est un point particulièrement saillant. Pendant le fonctionnement d'une PEMFC, la membrane subit en effet d'importantes modifications, d'origines diverses (mécaniques, chimiques, électrochimiques et/ou hygrothermiques), pouvant affecter les performances de la pile, voire provoquer son arrêt total. Le problème du vieillissement de la membrane est difficile à résoudre car il est la conséquence de mécanismes simultanés et couplés. Il doit donc être abordé par une approche expérimentale pluri-analytique.

Nous avons commencé à aborder la thématique de la durabilité des membranes pour PEMFC avec Assma El Kaddouri (qui avait travaillé sur la dégradation du liant ionomère dans les électrodes pendant sa thèse) et Olivier Lottin en 2017. Nous avons dans un premier temps cherché à caractériser la membrane Nafion-XL neuve par RMN du proton et du fluor. Dans un second temps, nous avons voulu évaluer les effets induits par l'utilisation de cette membrane dans un stack de pile à combustible à intensité constante pendant une longue durée<sup>13</sup>. Un exemple de résultat est donné sur la Figure 55. La membrane XL est une membrane composite tri-couches comportant au centre une couche microporeuse de PTFE imprégnée de PFSA. L'épaisseur nominale est de  $\approx 12 \mu\text{m}$  pour la couche PTFE, de  $\approx 9 \mu\text{m}$  pour chaque couche externe de PFSA.

---

<sup>13</sup> Les échantillons étudiés provenaient d'un système Axane Evopac composé de deux stacks de 55 cellules, ayant fonctionné en conditions réelles à  $0.26 \text{ A/cm}^2$  pendant 12860 h, avec environ 250 séquences de démarrage/arrêt. Pendant le fonctionnement, la tension de la cellule contenant la membrane étudiée ici a baissé de 0.718 V à 0.706 V. Sur la base d'une inspection visuelle, nous avons choisi de réaliser les mesures sur la partie de membrane proche de l'entrée en hydrogène, là où la dégradation était apparente.

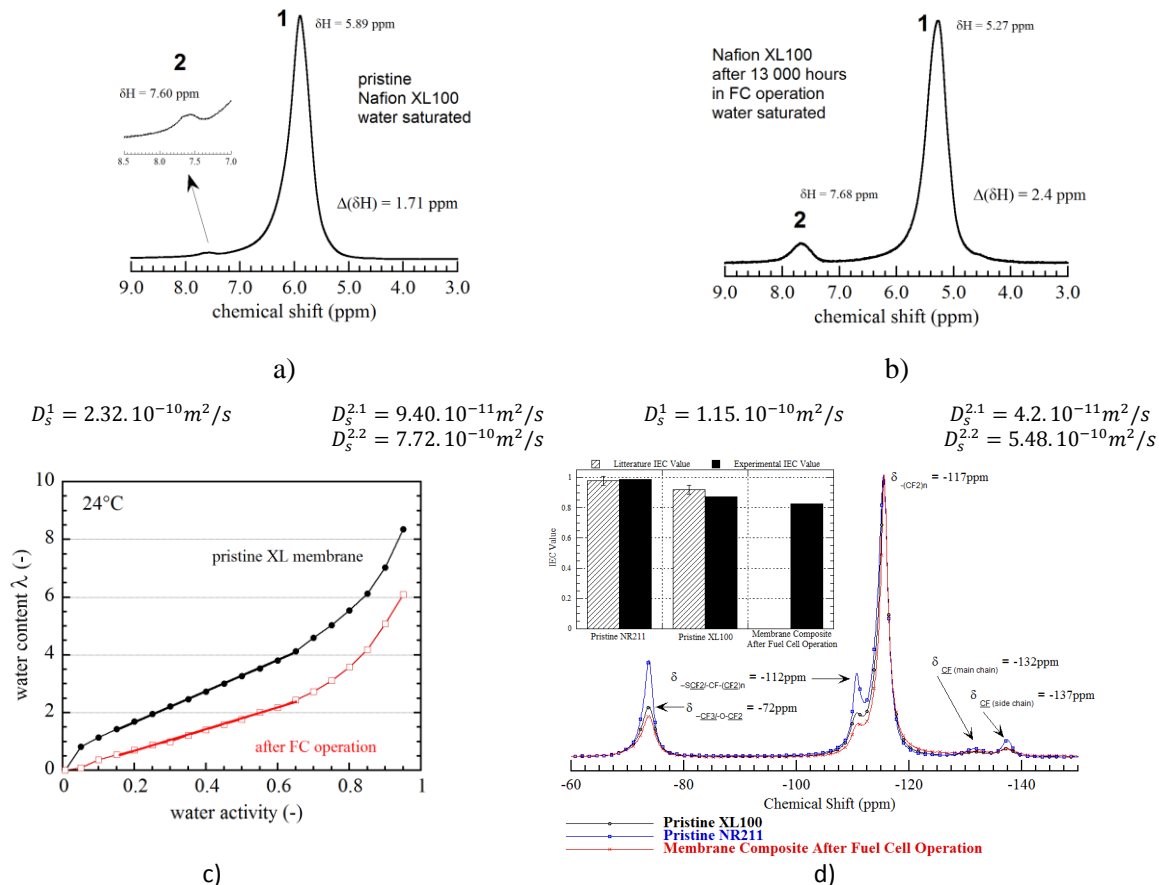


Figure 51

a) et b) Spectres  $^1H$  de membranes Nafion XL100 respectivement avant et après fonctionnement en système PEMFC.

c) Comparaison des isothermes de sorption des membranes neuves et après fonctionnement.

d) Spectres  $^{19}F$  des membranes XL100 et NR211 neuves et de la membrane tri-couches après fonctionnement. Figures adaptées de la référence [185].

Le spectre  $^1H$  de la membrane XL100 neuve présente un second pic vers 7.6 ppm. Les expériences à gradient de champ pulsé et de relaxation montrent un comportement complexe, avec (au moins), deux composantes [185]. Initialement attribuée à l'eau présente dans le renfort PTFE, cette seconde population pourrait correspondre plutôt aux protons de l'ion hydronium, attribution faite par Han *et al.* dans le Nafion NR211<sup>14</sup> [186]. Après fonctionnement en pile, la courbe de sorption montre une capacité de prise en eau réduite, alors que la raie de résonance attribuée à l'eau se déplace vers les plus faibles déplacements chimiques, ce qui est contraire au comportement observé dans les membranes neuves. L'environnement chimique de l'eau a donc été modifié. Le coefficient d'autodiffusion, quant à lui, suit la logique habituelle, avec une valeur plus faible dans la membrane saturée après fonctionnement (contenant moins d'eau que la membrane neuve). Les spectres  $^{19}F$  démontrent que le fonctionnement a altéré le polymère car la capacité d'échange ionique (notée IEC sur la figure) est plus faible après fonctionnement. Ceci peut être dû à la perte partielle des groupes sulfoniques ioniques à la suite de scissions des chaînes latérales

<sup>14</sup> La membrane NR211 est monocouche, d'épaisseur nominale 25  $\mu m$ , basée sur le polymère PFSA stabilisé chimiquement.

causées par les attaques radicalaires [187, 188] (Figure 56). Il est en effet connu dans la littérature que différents mécanismes, comme la formation de peroxyde d'hydrogène par réduction de l'oxygène suivi par la scission de  $H_2O_2$  catalysée par la présence de cations métalliques [189] ou encore la réaction simultanée des deux réactifs gazeux  $H_2$  et  $O_2$  à la surface du platine des électrodes d'une pile en fonctionnement [190], peuvent conduire à la formation des radicaux  $H^\cdot$  et  $HO^\cdot$ .

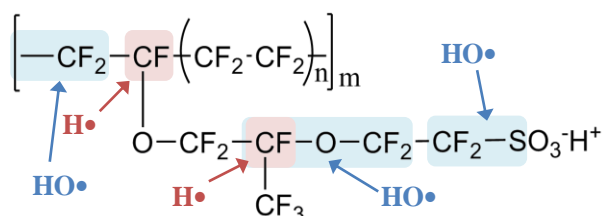


Figure 52  
Représentation schématique des attaques radicalaires possibles, proposées par Ghassemzadeh *et al.* [191].  
Figure issue du rapport de stage M2 de Mylène Robert, LEMTA.

Dans les cas des échantillons étudiés, l'intégrité mécanique de la membrane n'est visiblement pas gravement affectée et l'eau adsorbée ne perd pas son confinement.

Le stage de M2 de Mylène Robert a démontré que les méthodes de RMN proton et fluor, couplées à la mesure de la capacité de sorption et à l'analyse chimique par spectroscopie infrarouge étaient adaptées à la caractérisation d'échantillons de membrane « vieilles » ou « altérées » après fonctionnement en PEMFC.

Afin d'approfondir ce travail, le sujet de recherche de thèse de Mylène Robert (2017-2020) que je co-encadre avec Assma El Kaddouri (le directeur de thèse est Olivier Lottin) a pour objet d'observer et comprendre l'impact de dégradations d'origine chimique et mécanique, ainsi que le couplage entre les deux causes, sur les propriétés de transport de l'eau dans les membranes Nafion de type NR211 et XL100. La première phase du travail a consisté à mettre en place des conditions de dégradation chimique *ex-situ* adéquates, à même de rendre compte des attaques chimiques réelles subies par le matériau lors du fonctionnement, puis de corréliser les dégradations chimiques en milieu contrôlé avec les propriétés de sorption des membranes (analyse gravimétrique) et les propriétés de transport (mesure par RMN à gradient de champ du coefficient de diffusion). Le protocole de dégradation est basé sur la réaction de Fenton. Le test Fenton consiste à faire réagir du peroxyde d'hydrogène avec des ions ferreux en milieu liquide afin de produire des radicaux. Il permet la création d'un environnement radicalaire propice à la dégradation chimique de la membrane et est représentatif des radicaux observés lors du fonctionnement en pile. Le protocole de dégradation Fenton, même s'il est couramment utilisé dans la littérature, est relativement délicat à mettre en œuvre. Les concentrations en eau oxygénée et en ions ferreux doivent être judicieusement choisies afin d'éviter les dégradations non représentatives (formation de cloques à la surface de la membrane à trop fortes concentration en  $H_2O_2$ , dégradation minimale à trop concentration en  $Fe^{2+}$  trop élevée). De plus, la présence des cations métalliques, nécessaires au test Fenton, implique une phase de nettoyage des échantillons par chélation dans l'EDTA coûteuse en temps. Ce nettoyage est

obligatoire afin d'enlever au mieux ces espèces paramagnétiques et rendre possible l'analyse RMN.

Le protocole mis en place par M. Robert permet de mettre en évidence une dégradation chimique modérée des membranes XL100 et NR211 (Figure 57), qui sont les membranes correspondant à l'état de l'art actuel et les plus utilisées dans les PEMFC.

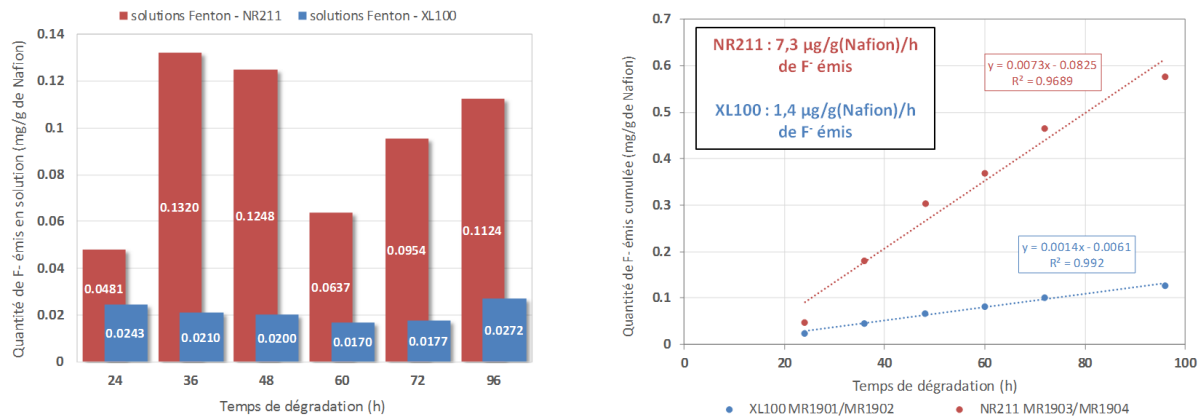


Figure 53

Quantité d'ions fluorure émis en solution lors des protocoles de vieillissement chimiques Fenton *ex-situ* pour les membranes XL100 et NR211.  $[H_2O_2] = 0.2 \text{ vol. } \%$  ;  $[Fe^{2+}] = 44 \text{ ppm}$  ;  $pH < 3$  ;  $T = 80^\circ C$ .

A gauche : quantité émise dans les différents bains successifs (le bain est renouvelé toutes les 12 h).

A droite : quantité cumulée au cours du temps.

Les ions fluorures émis en solution permettent de quantifier la dégradation subie. La mesure est faite à l'aide d'une électrode spécifique à membrane échangeuse d'anions. Le taux d'émission est constant et est supérieur pour la membrane NR211. Il est cependant faible, comparée aux mesures de la littérature, réalisées également dans le cadre de protocole Fenton *ex-situ* sur le Nafion N115 [192], génération de membrane qui n'est pas stabilisée chimiquement en bout de chaînes polymères comme c'est le cas des matériaux de nouvelle génération. Enfin, il est à noter que :

- d'autres conditions de test Fenton conduisent à des taux d'émission largement supérieurs, mais probablement surestimés par rapport au cas *in situ* réel. Par exemple, la condition  $[H_2O_2] = 3 \text{ vol. } \%$  ;  $[Fe^{2+}] = 44 \text{ ppm}$  ;  $pH < 3$  ;  $T = 80^\circ C$  conduit à un taux d'émission de  $55 \mu g(F^-)/g(Nafion)/h$ , la condition  $[H_2O_2] = 20 \text{ vol. } \%$  ;  $[Fe^{2+}] = 4 \text{ ppm}$  ;  $pH < 3$  ;  $T = 80^\circ C$  à un taux de  $85 \mu g(F^-)/g(Nafion)/h$  ;
- l'analyse par  $^{19}F - RMN$  des solutions Fenton recueillies lors de notre étude en fin de protocole démontre la présence de morceaux extérieurs de chaînes latérales, le spectre RMN correspondant à des noyaux de fluor situés après le pont éther [193].



## CONCLUSION

J'ai commencé mes travaux de recherche au LEMTA en m'appuyant sur mes connaissances des membranes ionomères d'une part, de certaines techniques de RMN en phase liquide d'autre part. Le contexte des années 2000-2012 était favorable pour la recherche sur les membranes : la filière hydrogène commençait à émerger comme une alternative crédible pour le futur mix énergétique. Les sources de financement de la recherche amont sur les membranes de PEMFC se sont ensuite amoindries, les efforts se portant principalement sur les systèmes et les études à TRL plus élevés. Il a fallut alors trouver un moyen d'étudier les propriétés des membranes dans leur géométrie propre, telles qu'elles sont dans la pile, plutôt qu'en les plaçant de façon classique au fond d'un tube de RMN. Ceci posait le problème de la sensibilité, problème qui peut être résolu par l'utilisation de spires de surface. J'ai eu la chance pour cela de trouver dans l'environnement nancéen un spécialiste des antennes RMN, Laouès Guendouz, qui a largement contribué à mes travaux. J'ai également eu la chance d'arriver au LEMTA dans un environnement propice, au sein de la fédération de recherche Jacques Villiermaux où existait (et où existe toujours), une volonté affirmée de mettre en avant et de développer la métrologie RMN / IRM.

Mes travaux ont été pour la plupart focalisés sur la membrane Nafion. Il s'agit d'un système fascinant, qui a la capacité de se réorganiser localement, au gré des conditions climatiques auxquelles il est soumis. Ce polymère est également devenu au fil des années un système modèle sur lequel de nouvelles approches peuvent être testées. La littérature est vaste et les résultats peuvent être, parfois, difficiles à synthétiser tant la précision des modes opératoires est déterminante pour la qualité de la mesure. La recherche sur le Nafion reste cependant motivante dès lors que l'on a réussi à le comprendre un peu. La référence actuelle pour l'application PEMFC est une membrane fine, d'environ  $20\ \mu\text{m}$ , parfois moins. Il a bien fallu se résoudre à accepter que l'IRM *operando* est inadaptée à l'étude de la répartition de l'eau dans la membrane et le cœur de pile. Si l'épaisseur est un problème, la nature des couches carbonée adjacentes en est un bien plus coriace.

Après avoir étudié l'impact de stress mécaniques sur l'autodiffusion de l'eau, je me suis tourné vers l'étude de phénomènes d'interface. Je me suis alors rendu compte que, dans ces fines membranes, les propriétés de transport dans le volume sont, dans nombres de situations, non limitantes par rapports aux transferts aux interfaces. Le travail réalisé dans le cadre de la thèse de Mathieu Klein et dans le stage M2 de Florian Olaió a été déterminant pour faire émerger une méthodologie permettant d'accéder aux résistances d'interface. De façon intéressante, cette approche nous a permis aussi de découpler la diffusion dans la membrane du transfert interfacial et de déterminer *in fine* une équation d'évolution du coefficient de diffusion.



La recherche sur la membrane Nafion n'est pas terminée. Les études portent aujourd'hui principalement sur la compréhension des mécanismes de dégradation de la membrane et des stratégies à suivre pour les limiter. D'autres études sont réalisées sur des matériaux alternatifs. Une option réside dans l'introduction de modifications dans des membranes hôtes hydrocarbonées, dans l'objectif de leur donner de bonnes propriétés de conduction ionique et une meilleure durabilité en pile. La quête de la membrane idéale, la « dreamed membrane » chère à Klaus Dieter Kreuer, qui posséderait les atouts du Nafion sans en avoir les défauts est donc toujours d'actualité.





## C.1. DANS LA CONTINUITÉ

### C.1.1. ETUDE DU COUPLAGE CHIMIO-MECANIQUE SUR L'ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DES PEM

#### Contexte

L'existence d'une corrélation entre dégradation chimique et fatigue mécanique des membranes est avérée [194]. Kusoglu *et al.* ont réalisé une étude consistant à étudier l'effet de la compression mécanique sur la dégradation chimique de membranes Nafion grâce à un dispositif fait maison permettant d'appliquer une contrainte de compression (statique) à un échantillon plongé dans une solution Fenton [131]. Les auteurs ont notamment montré que la dégradation chimique du polymère augmentait avec le niveau de compression (effet synergique du couplage). Cette conclusion a également été celle de l'étude de Lim *et al.* [195].

Des conclusions de la littérature, nous pouvons retenir que les deux phénomènes, chimique et mécanique, peuvent interagir l'un avec l'autre, et plus particulièrement que :

- la dégradation chimique modifie les propriétés mécaniques de la membrane, la rendant fragile et vulnérable à la déformation ;
- une fatigue mécanique accélère le taux de dégradation chimique.

La compréhension de l'impact de ce couplage sur les propriétés fonctionnelles du matériau est en revanche encore insuffisante.

#### Approche expérimentale

Dans le cadre de la thèse de Mylène Robert, un dispositif de compression a été conçu au laboratoire et est opérationnel depuis peu (Figure 58). Il est constitué d'une machine de compression automatisée, permettant d'appliquer un effort normal entre deux mors, d'une cellule en acier usinée avec des canaux d'alimentation dans laquelle sera placé l'échantillon de membrane, de pompes pour faire circuler de l'eau ou des solutions Fenton et de flacons de collecte pour prélever les liquides ayant traversé le système. La cellule métallique est régulée en température grâce à des cartouches chauffantes.

La suite du travail de thèse de Mylène Robert consistera à effectuer des séries de tests de vieillissement accélérés d'échantillons de membranes Nafion XL100 et NR211 par des protocoles Fenton seuls, des cycles de fatigue mécanique seuls et des vieillissements couplés, durant lesquels des cycles en contrainte seront effectués sur la membrane soumise en même temps à l'attaque radicalaire.

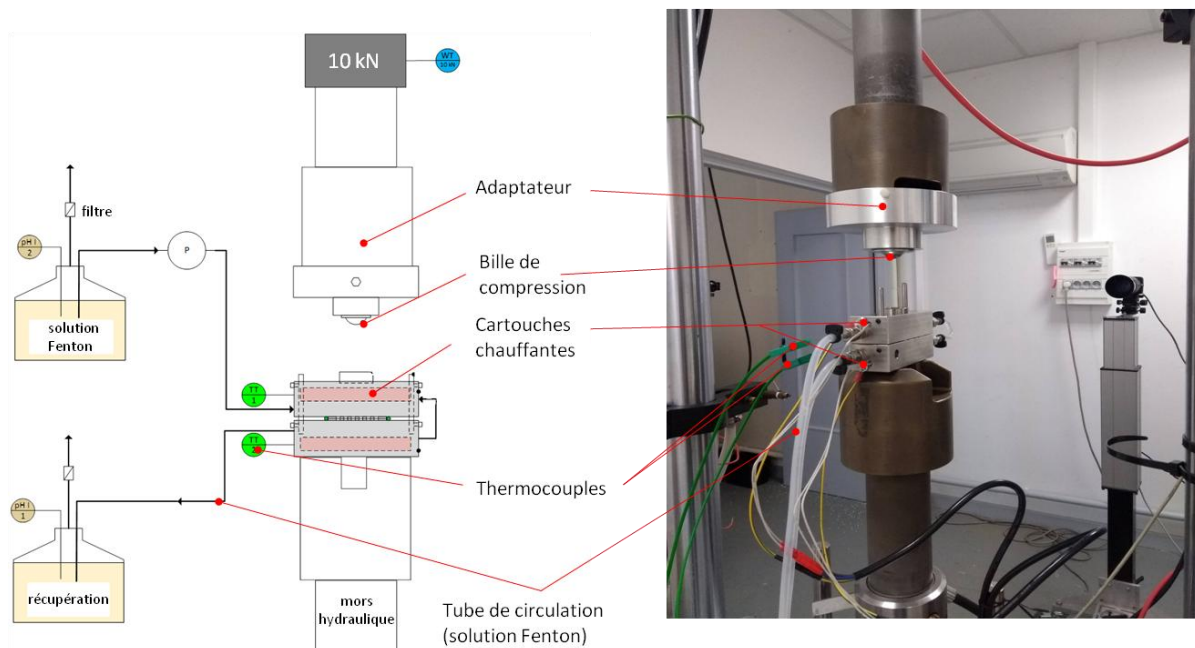


Figure 54. Dispositif de compression utilisé pour l'étude du couplage chimio-mécanique dans les membranes.

L'ensemble des méthodes de caractérisation (sonde à ions fluorure, IR, RMN, analyse gravimétrique) sera utilisé pour suivre l'évolution de la structure chimique des membranes et de leurs propriétés vis-à-vis de l'eau (sorption, diffusion) lors des différents vieillissements. Le dispositif permettant de cycler la contrainte, les expériences seront à même de reproduire des conditions de vieillissement accéléré relativement standards, en y ajoutant la dimension d'attaques radicalaires, ce qui n'existe pas, à notre connaissance dans la littérature. Ceci devrait nous offrir un angle de vue original et pertinent sur les mécanismes de dégradations et leur impact sur les propriétés.

### C.1.2. EXTENSION A L'ETUDE DU TRANSPORT D'EAU DANS DES MEMBRANES MODIFIEES : PROJET MULTISTABLE

#### Contexte

Malgré la maturité technologique des PEMFC un travail substantiel de recherche amont reste à fournir afin de limiter les dégradations de la membrane dans des conditions d'exploitation difficiles ou lors de fonctionnement de longue durée. L'approche en rupture proposée par le projet MULTISTABLE repose sur l'amélioration des fonctions les plus importantes de la membrane électrolyte (durabilité, thermo stabilité et conductivité ionique à haute température et basse humidité) par une approche polyvalente basée sur la chimie Sol-Gel (SG). Ce projet, financé par l'Agence Nationale de la Recherche, est porté par le laboratoire SyMMES (UMR 5819) au CEA Grenoble-IRIG (ex INAC) et a démarré en mars 2019. Les autres partenaires sont le LEMTA, le laboratoire C2P2 (UMR 5265) et l'IMP (UMR 5223). Un travail de thèse débutera au LEMTA sur ce sujet en automne 2019 (encadrée par Olivier Lottin, Assma El Kaddouri et moi-même).

L'idée consiste à introduire des précurseurs de SG dans une membrane commerciale hôte (Nafion et SPEEK) pour créer un réseau de SG 3D pouvant conférer à l'ensemble des propriétés chimiques mieux adaptées (pour inhiber la dégradation chimique et améliorer la conduction des protons) et de meilleures propriétés mécaniques en agissant comme renforts. Contrairement aux membranes hybrides coulées à partir d'ionomères solubilisés mélangés à des additifs, cette stratégie d'imprégnation SG préserve la structure de la membrane originale (bonne séparation des phases hydrophiles et hydrophobes). Le précurseur SG introduit peut porter différents groupes fonctionnels ou une combinaison d'un groupe sacrificiel (qui sera oxydé pendant le fonctionnement à la place de l'ionomère), d'un groupe permettant l'introduction d'ions métalliques redox ou de nanoparticules d'oxydes (capables de réduire les espèces oxydantes formées pendant le fonctionnement) et d'un groupe acide (pour améliorer la conductivité protonique).

Dans le cadre du projet, le rôle du LEMTA est essentiellement de fabriquer des assemblages membrane/électrodes (AME) à partir des membranes modifiées, synthétisées et caractérisées en amont par les partenaires. Après sélection des meilleures membranes, le laboratoire effectuera des tests de vieillissement en cellule. L'objectif est en effet d'aller de la synthèse des matériaux jusqu'à l'étude de leur tenue dans l'AME lors de tests longue durée. Au-delà, MULTISTABLE nous offre la possibilité de travailler avec d'autres ionomères que le Nafion tel que le SPEEK et d'appliquer et/ou d'adapter les méthodes et techniques que nous maîtrisons pour caractériser leurs performances et leur vieillissement.

Les performances des AME (et leur évolution dans le temps) seront évaluées par la détermination de la courbe de polarisation et des mesures de spectroscopie d'impédance et de voltamétrie cyclique (mesures électrochimiques maîtrisées par l'équipe Hydrogène et Systèmes Electrochimiques du LEMTA). Les matériaux les plus prometteurs seront également caractérisés *ex-situ* ; on déterminera notamment leurs propriétés de sorption par analyse gravimétrique et leurs propriétés de transport d'eau et par RMN à gradient de champ pulsé. L'évolution de la structure chimique des polymères après vieillissement sera caractérisée par les spectroscopies IR et RMN. L'état de condensation des précurseurs SG et leur intégrité et stabilité après vieillissement seront quant à eux évalués par le Laboratoire de Résonance Magnétique du CEA-IRIG par RMN du  $^{13}\text{C}$  et par RMN CPMAS du  $^{29}\text{Si}$ .

### C.1.3. APPLICATION DE LA METHODOLOGIE A L'ETUDE DE L'IMPREGNATION DE LIQUIDES DANS DES PAPIERS

#### **Contexte**

Le transport dans les matériaux poreux minces est une thématique qui est en train de devenir un domaine de recherche à part entière. Cela signifie qu'essayer d'identifier des techniques théoriques, numériques ou expérimentales ou des problèmes spécifiques d'intérêt commun pour diverses applications impliquant des milieux poreux minces est reconnu comme un domaine d'intérêt spécifique.

Un milieu poreux mince peut être défini de façon géométrique comme un milieu dont l'épaisseur est de l'ordre de grandeur de quelques dizaines de fois la taille de pore. Cependant, cette définition reste sans doute trop simpliste, la limite entre 'milieu poreux mince' et 'milieu poreux' étant en effet dépendante du mode de transport considéré. Dans les milieux poreux minces, l'absence possible de séparation d'échelle sur l'épaisseur moyenne, le problème du couplage de modèles à différentes échelles, la nécessité de développer des modèles tirant parti du faible rapport entre l'épaisseur et les autres dimensions spatiales, les hétérogénéités inhérentes dans le plan, l'existence possible de défauts entre couches en milieu mince multicouches ou encore les phénomènes de gonflement et de retrait ne sont que quelques exemples des problèmes généraux pouvant être rencontrés et qui démontrent les particularités des phénomènes de transport qui y prennent place [196].

Le transfert d'eau à travers des textiles respirant, le transport d'eau au travers des couches de diffusion des gaz dans les piles à combustible ou la filtration à travers le gâteau de filtration aux premiers stades de son développement sont des exemples de milieu poreux minces avec une faible séparation de l'échelle de longueur entre la taille des particules et l'épaisseur.

#### **Approche expérimentale pour l'étude RMN de l'imprégnation dans le papier**

Le mouillage et l'absorption de liquides dans les matériaux poreux minces peuvent représenter des caractéristiques de performance pertinentes, par exemple pour le papier utilisé dans les dispositifs d'analyse microfluidique, ou les papiers utilisés pour l'impression rapide à jet d'encre. Dans ce deuxième exemple, la dernière étape du procédé d'impression, c'est-à-dire l'étalement et la solidification des gouttelettes d'encre sur le substrat, détermine dans une large mesure la qualité d'impression finale.

L'étude expérimentale de la pénétration et de l'étalement de liquides dans le papier et d'autres supports minces poreux pose trois grands défis. Tout d'abord, l'épaisseur du matériau est faible, généralement de l'ordre de  $100 \mu\text{m}$ . Deuxièmement, le papier possède une grande inhomogénéité dans le plan, ce qui entraîne des inhomogénéités de mouillabilité et nécessite de tester une grande surface d'échantillon ou de mesurer un nombre représentatif de spécimens. Enfin, la pénétration et l'étalement du liquide dans les procédés d'impression à jet d'encre s'effectuent sur une durée qui n'excède pas quelques centaines de millisecondes, ce qui nécessite des méthodes à haute résolution temporelle.

Parmi les méthodes expérimentales disponibles actuellement, citons la mesure du temps de mouillage et de la vitesse de pénétration par ultrasons. Dans cette méthode, un émetteur et un récepteur d'ultrasons sont positionnés l'un en face de l'autre et de part et d'autre de la feuille de papier à analyser. Citons également la mesure de l'évolution temporelle de l'angle de contact entre une goutte de liquide et la feuille, fournissant des informations à la fois sur le mouillage (évolution de l'étalement) et sur la pénétration (suivi du volume de liquide) [197]. Ces méthodes offrent l'avantage d'être rapides et donc de pouvoir caractériser les

vitesse de pénétration. Elles ne sont par contre pas sélectives chimiquement et ne permettent donc pas de connaître la position des constituants du liquide, une fois que celui-ci a pénétré le milieu poreux.

Afin d'étudier la possibilité d'une caractérisation de ces phénomènes par RMN nous avons mis au point un dispositif permettant d'appliquer une fine couche de liquide à la surface d'une bande de papier directement à l'intérieur de l'imager et seulement une fraction de seconde avant le début de la mesure (Figure 55). L'étude a été initiée dans le cadre d'une collaboration académique avec l'Institute of paper, pulp and fiber technology à l'université de Graz (Autriche) et est effectuée dans le cadre d'un stage de Master II au LEMTA.

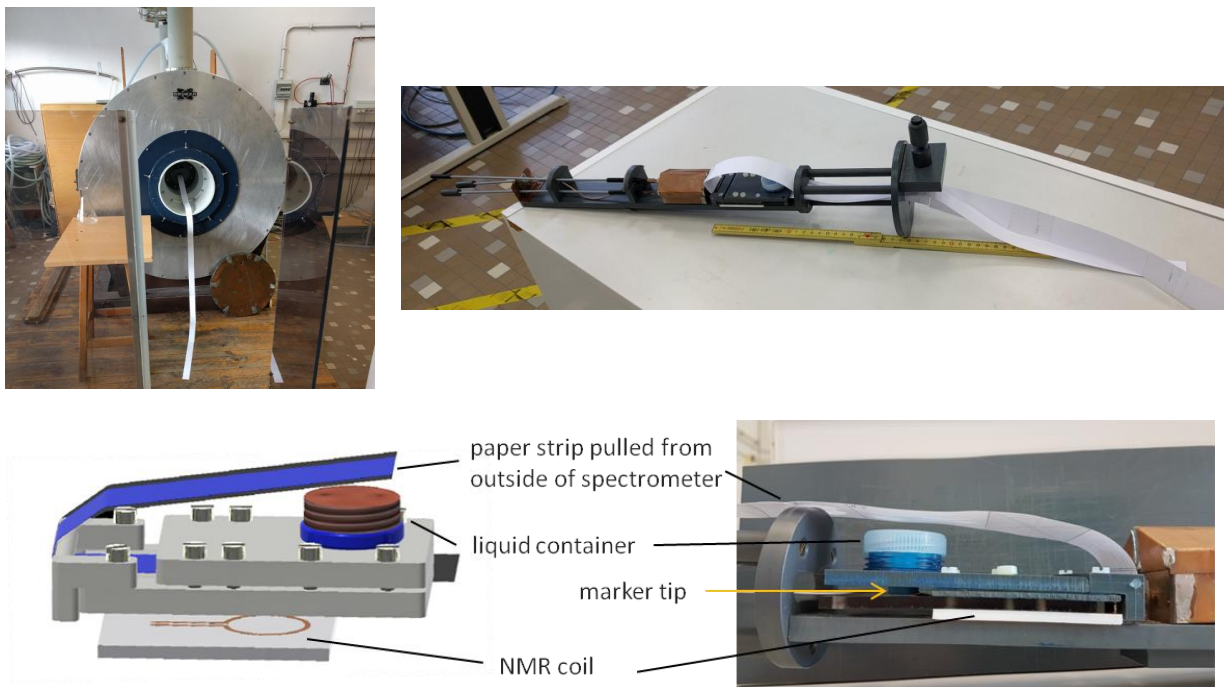


Figure 55  
Photographie et schéma fonctionnel du dispositif expérimental.

Le dispositif est fait principalement en PVC, avec des vis de serrage en nylon. Le réservoir d'encre a été découpé dans le col d'une bouteille d'eau minérale. Lorsque la bande de papier est tirée de l'extérieur du spectromètre, elle passe sous une pointe de marqueur de 25 mm de large saturée en liquide (Molotow™) puis, juste après, au dessus la sonde RMN à une distance de 8 mm. La bande est ensuite arrêtée pour réaliser l'expérience, qui consiste à mesurer une concentration globale de liquide à l'intérieur du volume de papier sondé en fonction du temps ou à mesurer des profils de répartition du liquide dans l'épaisseur de la feuille par imagerie rapide 1D. La séquence d'imagerie utilisée est représentée sur la Figure 56. Une paire d'impulsions radiofréquence  $\pi/2 - \pi$  séparées dans le temps par  $TE/2$  produit un écho de spin au temps  $TE$ . Lors de l'acquisition de l'écho, un gradient de champ magnétique d'amplitude  $g$  est activé pour le codage spatial. Le lobe de gradient précédant l'impulsion est utilisé à des fins de refocalisation. Le temps d'écho ( $TE$ ) a été réglé au minimum (6,8 ms) et le temps de répétition ( $TR$ ) à 155 ms.  $N = 16$  balayages ont été accumulés pour augmenter le rapport signal/bruit, conduisant à une résolution temporelle



de 2,48 secondes entre deux profils de concentration d'encre consécutifs. Chaque profil contient 256 points dans un champ de vision de 2,5 mm, correspondant à une 'résolution' spatiale de 9,77 microns/point. La surface sensible de la bobine est d'environ 2,5 cm<sup>2</sup>, de sorte que le volume de l'échantillon analysé par chaque point du profil est d'environ 0,79 mm<sup>3</sup>.

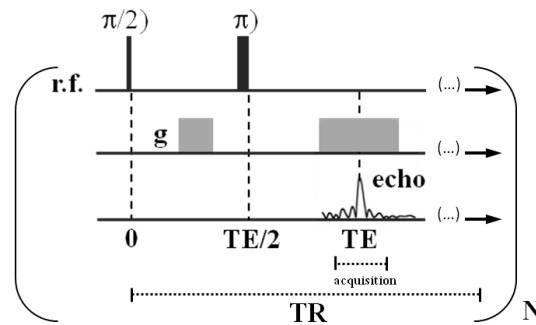


Figure 56  
Représentation de la séquence d'imagerie 1D utilisée pour la mesure des profils 1D de liquides.

Des exemples représentatifs de mesures de profils d'encre au travers de deux types de papier différents sont montrés ci-dessous (Figure 58 et Figure 58). Le profil « référence », invariant au cours du temps, correspond au profil d'une feuille complètement saturée, placée sous la bande d'intérêt, et servant principalement à aligner la direction d'imagerie orthogonalement au plan du papier. Les deux papiers utilisés ici sont un papier non traité (UT) et un papier traité à l'AKD (alky cétène dimère). L'AKD est utilisé dans l'industrie du papier comme un agent de traitement de surface, pour donner au papier un caractère hydrophobe et un aspect brillant. Les feuilles UT et AKD ont des porosités de l'ordre de 40 % et 20 % respectivement et des tailles de pores moyennes de l'ordre de 4 μm [197]. Pour chaque expérience, l'encre est appliquée après avoir acquis 2 à 4 profils, selon le temps nécessaire pour tirer la bande de papier de l'extérieur de l'imageur. La Figure 57 montre l'encre pénétrer entièrement l'épaisseur de la feuille de papier tandis que la Figure 58 montre l'impact du traitement à l'AKD sur la pénétration : l'encre reste en surface, sur une épaisseur de quelques dizaines de μm (en accord avec les photographies). Dans les deux cas, le liquide sèche rapidement, avec un temps moyen caractéristique de 11 secondes pour les échantillons UT, de 17 secondes pour les échantillons traités AKD.

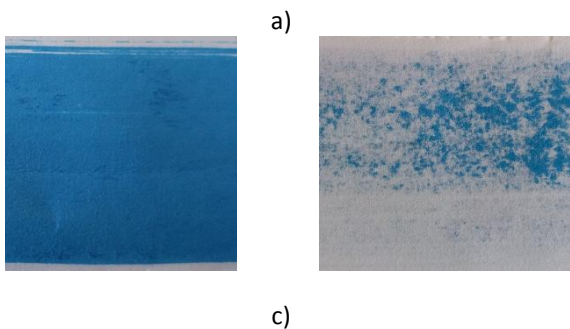
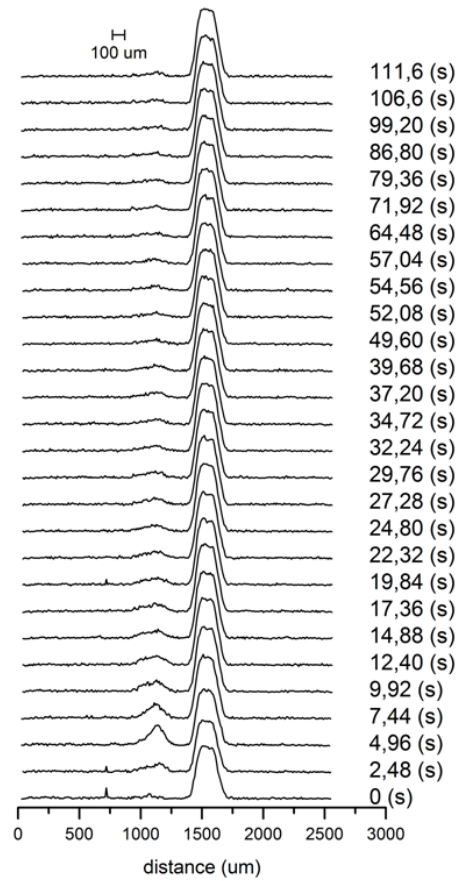
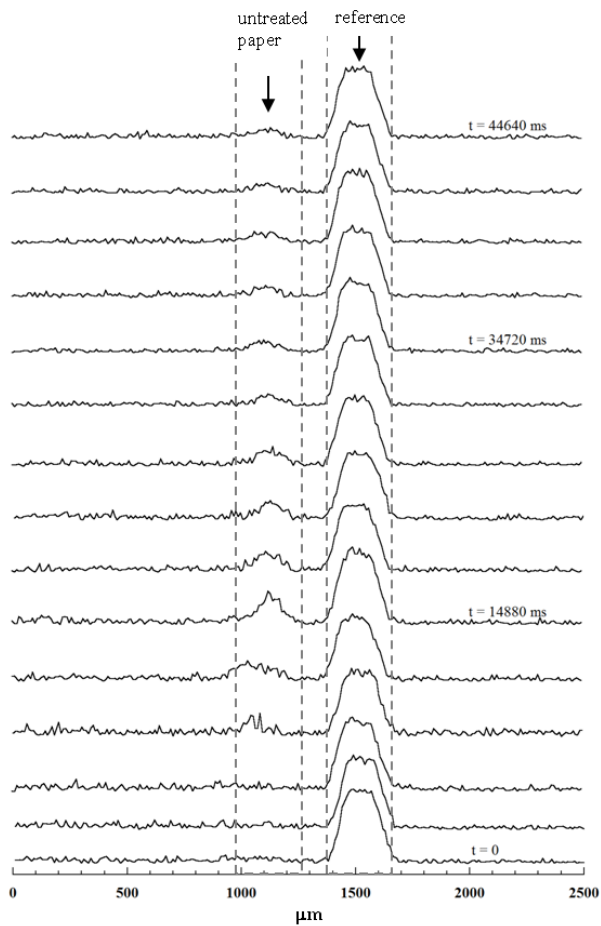


Figure 57

a) Exemples de profils 1D mesurés dans une feuille de papier non traitée (UT). L'encre est appliquée sur la face gauche de la feuille de gauche. La feuille à droite est utilisée comme référence. b) Moyenne effectuée sur 6 expériences consécutives. c) Photographie de la bande de papier réalisée après l'expérience correspondante aux mesures en a). Le cliché de gauche correspond à la face sur laquelle l'encre a été appliquée.

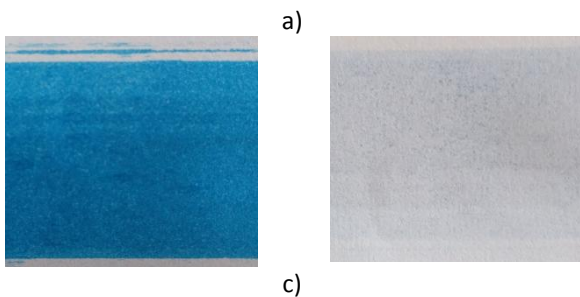
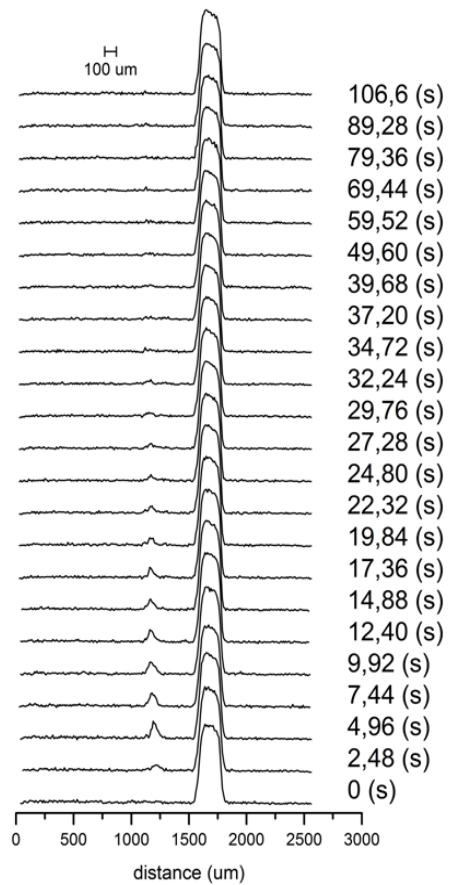
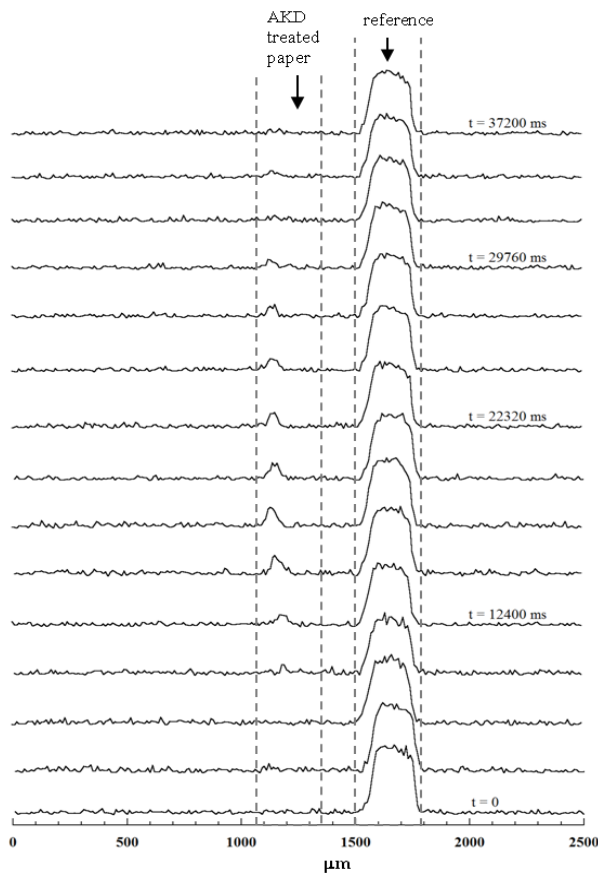


Figure 58

a) Exemples de profils 1D mesurés dans une feuille de papier traitée à l'AKD (Alkylketene dimer). L'encre est appliquée sur la face gauche de la feuille de gauche. La feuille à droite est utilisée comme référence. b) Moyenne effectuée sur 10 expériences consécutives. c) Photographie de la bande de papier réalisée après l'expérience correspondante aux mesures en a). Le cliché de gauche correspond à la face sur laquelle l'encre a été appliquée.

Si la méthode est intéressante pour la mesure de l'épaisseur de pénétration et de la vitesse de séchage, elle ne permet pas (ceci était anticipé) d'atteindre une résolution temporelle suffisante pour voir le front de pénétration. Le transport du liquide déposé à la surface s'effectue en effet sur une échelle de temps de quelques centaines de millisecondes. La RMN peut, en revanche, se distinguer clairement des autres méthodes en apportant des informations sur la répartition des différents liquides dans le papier lors, par exemple, de phénomènes de démixtion. L'observation de l'éventuelle démixtion d'un mélange eau/glycérine après application à la surface d'une feuille de papier constitue un objectif intéressant pour le futur proche dans le cadre de la collaboration avec l'université de Graz. Dans le principe, la mesure sélective sur l'eau, le glycérol ou le mélange eau/glycérol peut se faire sur la base des temps de relaxation RMN en introduisant un contraste dans les profils

1D. Ce contraste peut être basé sur  $T_2$ , en pondérant le signal RMN enregistré à différents temps d'écho ou sur  $T_1$ , en effectuant une préparation sur la base d'une inversion-récupération avec un temps d'évolution bien choisi. Ces deux possibilités ont été testées, mais les temps de relaxation transverses des liquides simples eau et glycérol dans le papier ne sont pas assez différents ( $T_2^{glycérine} \sim 25 \text{ ms}$  ;  $T_2^{eau} \sim 40 \text{ ms}$ ) et la qualité des impulsions  $\pi$  produites pas la spire de surface n'est pas suffisante pour effectuer une inversion de qualité. Nous nous sommes alors tournés vers une solution d'imagerie de déplacement chimique, permettant de résoudre le spectre RMN en chaque point du profil 1D (Figure 59). L'expérience a été démontrée sur un sandwich /feuille imbibée d'eau/intercalaire plastique/feuille imbibée du mélange eau 60% + glycérol 40%/.

La séquence utilisée est correspond à la séquence de SE-SPI (discutée au paragraphe B.5) lors de laquelle toute la FID est enregistrée. L'expérience est traitée sous Topspin en effectuant une transformée de Fourier à deux dimensions (une dimension spatiale pour obtenir le profil 1D et une dimension spectrale pour obtenir le spectre RMN). Le résultat de cette expérience préliminaire est présenté sur la Figure 59.

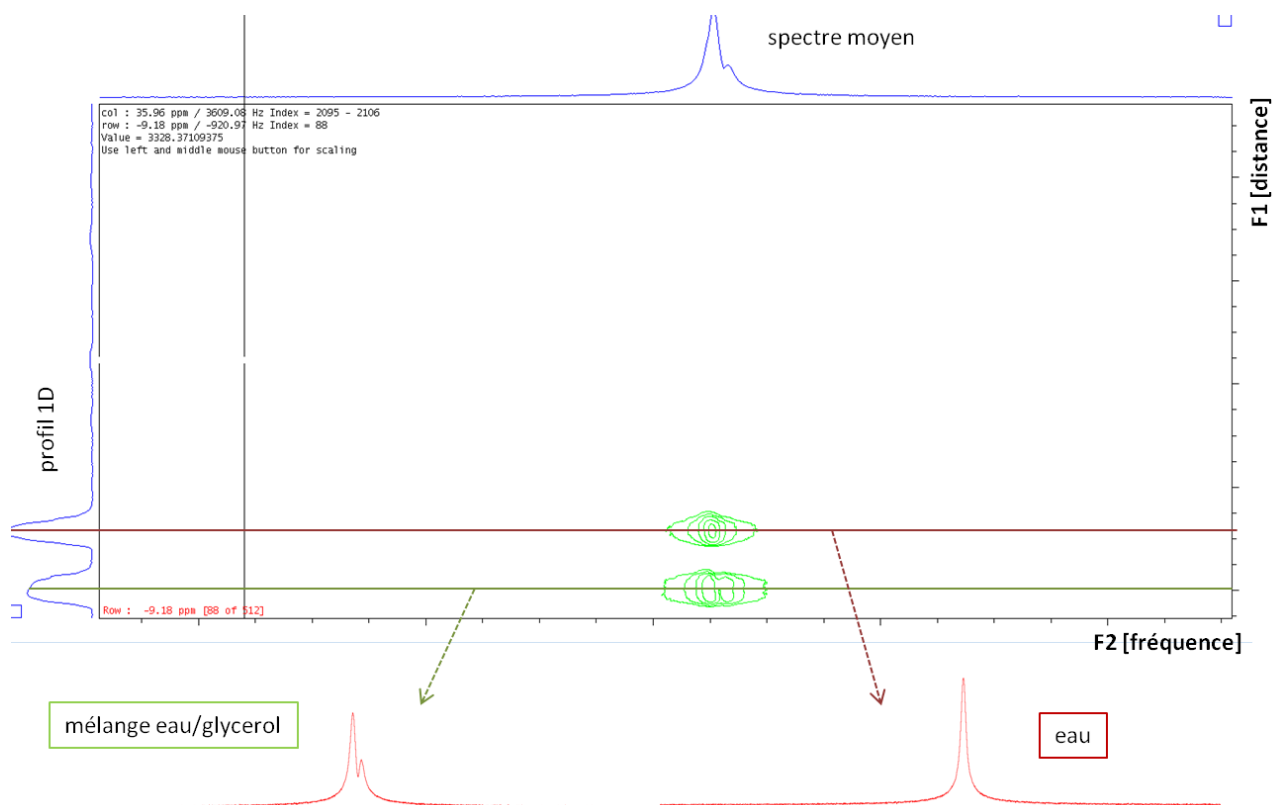


Figure 59

Résultat de la mesure CSI 1D sur le sandwich / papier + eau / intercalaire / papier + glycerol+eau /.

La nature du liquide saturant le papier n'est pas révélée par la mesure de la densité de protons (profil 1D, à gauche), mais l'est clairement par les spectres localisés mesurés à la position de la feuille imbibée d'eau (en vert clair) et à celle de la feuille saturée du mélange (en grenat).

Les perspectives offertes par l'utilisation de cette méthode pour l'étude du phénomène de démixtion dans le papier sont intéressantes et seront exploitées prochainement. L'utilisation de l'imagerie CSI nécessite cependant que les phénomènes observés soient relativement lents (quelques minutes) car le temps d'acquisition ne pourra pas être beaucoup diminué.

## C.2. NOUVELLES DIRECTIONS

### C.2.1. MISE AU POINT D'INSTRUMENTATION ET DE DISPOSITIFS POUR L'ETUDE RMN/IRM D'ÉCOULEMENTS ET DE PROCÉDES EN MILLI CANAUX.

#### **Contexte**

La microfluidique peut être définie à la fois comme une science et une technique permettant de manipuler des fluides à l'échelle micrométrique.

Il s'agit d'une *technique* car la microfluidique utilise des dispositifs construits grâce à des méthodes de microfabrication héritées de la microélectronique (photolithographie). Les écoulements des fluides ont lieu dans des canaux dont la taille caractéristique est de l'ordre de quelques dizaines (microfluidique) ou quelques centaines de microns (millifluidique). Dans ces dispositifs, des fonctions de bases sont réalisées séquentiellement afin d'exécuter des opérations telles que le mélange, la production de bulles et de gouttes, le triage et la séparation de solides en suspension,...etc. Ces dispositifs sont étudiés dans les laboratoires et dans l'industrie depuis une dizaine d'années avec des applications dans la production d'additifs en agroalimentaire, la détection de maladies par l'analyse de microgouttelettes de sang, le suivi réactionnel en ligne, la synthèse de micromatériaux de taille et composition maîtrisées...etc.

L'écoulement de fluides dans des canaux de faibles dimensions est également une *science* à part entière : le rapport surface/volume important et la prépondérance des effets de capillarité et des forces de viscosité conduisent à des flux laminaires dans lesquels les instabilités sont supprimées et où le comportement dépend beaucoup des interactions avec les surfaces. Les transferts de masse sont dominés par les effets diffusifs tandis que les transferts de chaleur sont intensifiés.

L'étude de phénomènes et de procédés en dispositifs millifluidiques se heurte encore à deux verrous majeurs. D'une part la micro-fabrication par lithographie exige des investissements et une maîtrise technologique importants. D'autre part, les dispositifs doivent généralement être réalisés en verre ou en polymère transparent afin de pouvoir utiliser des méthodes d'analyses optiques.

#### **Approche expérimentale**

La preuve de concept de l'introduction de microbobines RMN à l'intérieur de dispositifs de microfluidique a été réalisée il y a déjà longtemps, par exemple pour la détection de faibles

volumes de liquides, de l'ordre de quelques dizaines de microlitres [198], ou pour l'imagerie d'écoulements lors de procédés de mélange [199, 200]. Plus récemment, Carret *et al.* ont démontré la conception d'un circuit miniaturisé permettant la circulation de fluides combiné à une détection en  $^{13}\text{C}$  [201, 202] tandis que Gargam *et al.* ont montré la possibilité de détecter une monocouche de cellules vivantes dans un canal microfluidique en utilisant des microbobines de détection réalisées par des méthodes de microfabrication [203].

Le développement que je discute ici concerne l'intégration de mini bobines RMN à l'intérieur de dispositifs bons marchés permettant l'étude d'écoulements à l'échelle de quelques centaines de microns. Ce travail a débuté récemment avec le stage de M2 de Feryal Guerroudj (Figure 60). L'étude sera poursuivie dans le cadre de sa thèse de doctorat (2019-2022).

L'idée initiale est d'intégrer une bobine, de dimensions millimétriques dans un objet monobloc de polymère non conducteur aux propriétés diélectriques propices comme le PDMS (polydiméthylsiloxane). La bobine est placée autour d'un canal d'environ  $500\ \mu\text{m}$  de diamètre à l'intérieur duquel circule le liquide d'intérêt. La faisabilité d'intégrer des composants électroniques et divers capteurs dans le PDMS pour des applications en microfluidique a été démontrée par Saggiomo *et al.* [204]. La conception est simple et peu coûteuse : un fil extrudé en ABS (acrylonitrile butadiène styrène) est plongé avec la bobine de mesure RMN dans un bain de PDMS liquide qui est ensuite polymérisé et rendu solide. Le fil est dissous dans l'acétone, créant le canal millifluidique. L'objet est finalement connecté à un système d'injection de fluides et à l'électronique servant à la mesure RMN. La méthode permet, selon le même principe, l'incorporation d'un réseau connecté de forme et de complexité modifiables à l'envie et pouvant comporter toutes sortes de capteurs.

Le stage de F. Guerroudj a validé cette approche à une fréquence de travail de  $600\ \text{MHz}$  dans le cas d'une bobine à géométrie en selle de cheval d'environ  $2,5\ \text{mm}$  de diamètre, avec un rapport signal sur bruit supérieur d'un facteur 15 par rapport à la mesure en sonde commerciale. Un exemple de mesure de carte de vitesse par la méthode « flowmap » (comportant une base d'échos de gradient) est montré sur la Figure 61. L'épaisseur de coupe est de  $400\ \mu\text{m}$  et la résolution dans le plan de  $15,625\ \mu\text{m}$ . La qualité de la mesure est beaucoup améliorée par rapport au cas de référence avec la bobine commerciale. La résolution spectroscopique mesurée est également très bonne (Figure 62), avec une largeur de raie de moins de  $3\ \text{Hz}$  sur l'eau (aucun effort particulier n'a été porté pour corriger des inhomogénéités de champs  $B_0$ ).

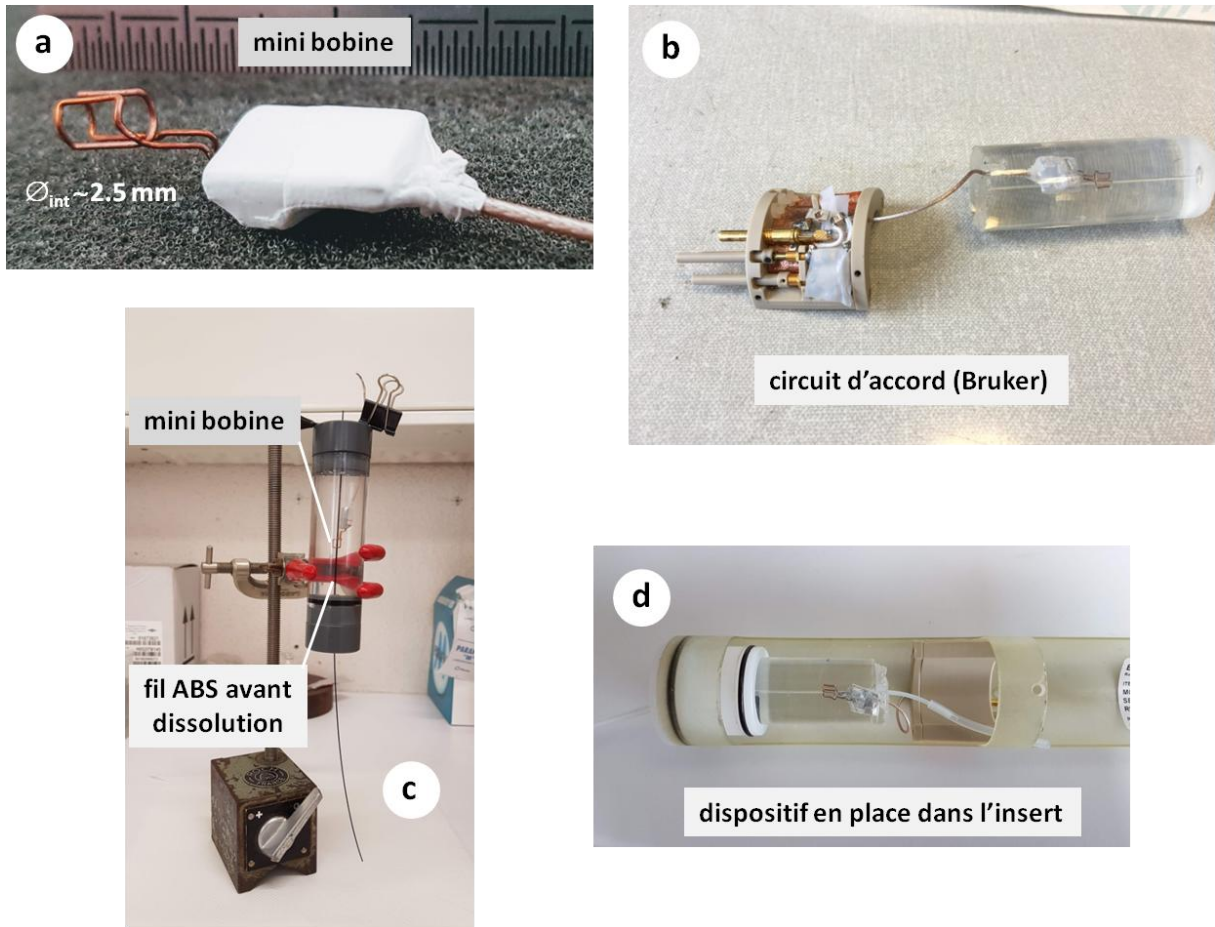


Figure 60  
Dispositif développé pendant le stage M2 de Feryal Guerroudj.

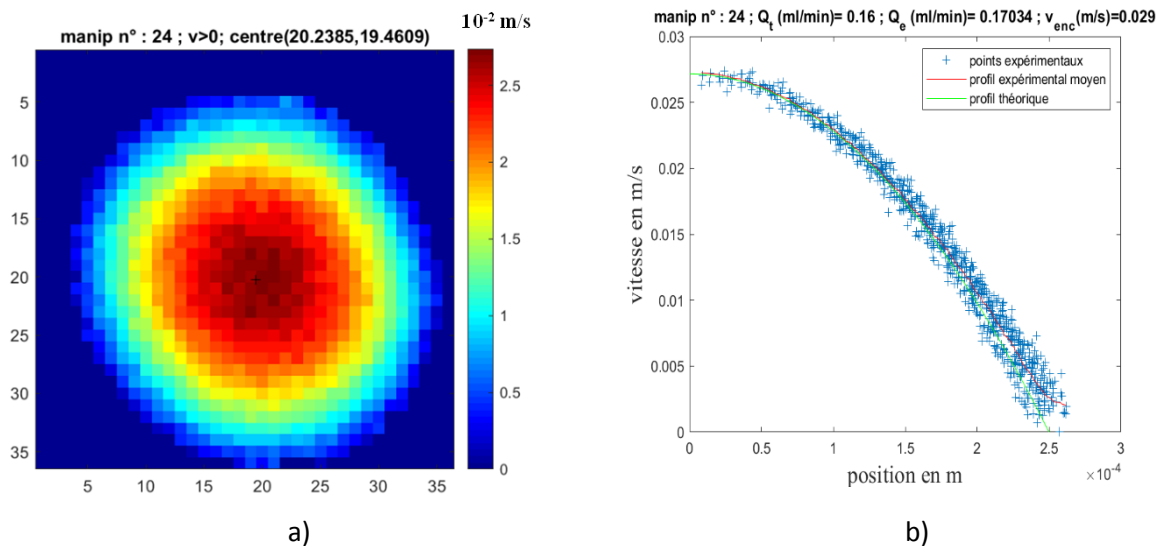


Figure 61  
a) Carte de vitesse axiale dans le dispositif comportant la mini bobine et le canal de diamètre  $490 \mu\text{m}$  et b) profil de vitesse intégré.  
séquence « flowmap » ;  $FOV = 4 \text{ mm}$  ; épaisseur de coupe =  $400 \mu\text{m}$  ; matrice  $256 \times 256$  ; taille voxel =  $15.625 \times 15.625 \times 400 \mu\text{m}$  ; temps d'acquisition  $\sim 30 \text{ s}$ .

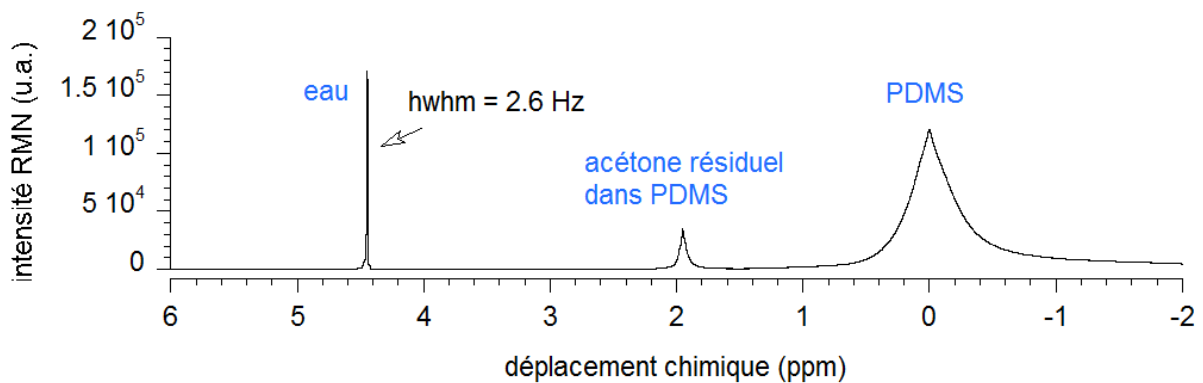


Figure 62

Spectre proton mesuré sur le canal rempli d'eau (1 accumulation). L'acétone qui a servi à dissoudre le fil d'ABS est présent dans la matrice de PDMS. Le signal de PDMS est intense et large, mais ne gêne pas la mesure sur l'eau. Pour l'acquisition de carte de densité de protons, il peut facilement être filtré par un écho de spin, avec un temps d'écho de l'ordre de 30 ms.

Une des études envisagées pendant la thèse de Feryal Guerroudj concernera la possibilité de détecter des écoulements de particules actives, comme des bactéries (paragraphe suivant). La difficulté résidera dans la faiblesse du signal à mesurer, la concentration des bactéries maximale n'étant que d'environ 1% en volume.

D'autres possibilités pourront être également étudiées, comme le suivi réactionnel, qui exploite la capacité de la résonance magnétique à visualiser de manière non invasive la composition, les propriétés et des réactions d'un large éventail de systèmes moléculaires spatialement hétérogènes [96, 205]. Des applications pourront alors être entrevues pour l'étude de procédés en ligne comme la production d'hydrogène ou de bioproduits.

## C.2.2. CARACTERISATION RMN D'ÉCOULEMENTS DE SUSPENSIONS DE BACTÉRIES

(coll. Nicolas Louvet, LEMTA)

### Contexte

Cette étude s'inscrit dans la thématique de l'équipe « Écoulements de poudres et suspensions » du LEMTA concernant l'écoulement de bactéries en milieux poreux et leur prolifération.

Lors de son injection dans les aquifères géothermiques, l'eau est en effet mise en contact direct avec la biomasse existante qui contient des bactéries colonisant les pores des roches et formant des biofilms. La formation de biofilms est accélérée d'une part par les conditions de température de l'eau circulant dans la porosité de la roche et d'autre part par l'apport de nutriments résultant du transfert de masse du fluide sur les bactéries en paroi. Ces mécanismes couplés conduisent à des effets néfastes sur l'installation. En effet, certaines bactéries de type sulfato-réductrices ont la capacité de réduire les sulfates en sulfures,



conduisant à une corrosion de l'installation (les pompes, par exemple). La croissance bactérienne dans les sols entraîne également une augmentation de la viscosité du fluide et la réduction des sections de passage, ce qui conduit à une augmentation des pertes de charges, limitant ainsi le débit de l'exploitation. Finalement, ces micro-organismes forment des biofilms sur les surfaces solides conduisant à une perte d'efficacité des échanges thermiques (le biofilm est mauvais conducteur de chaleur). Ils colmatent également le réseau poreux et participent à l'augmentation drastique des pertes de charges et dans certains cas provoquent l'arrêt de l'installation [206]. Les coûts d'entretien et de maintenance peuvent ainsi être importants et entravent le développement de la géothermie. Pour limiter la formation et la prolifération de biofilms, des biocides sont utilisés de façon curative ou préventive par les opérateurs, avec plus ou moins de succès.

### **Approche**

Les méthodes développées dans le paragraphe précédent seront utilisées et optimisées pour la détection et l'étude des écoulements de bactéries dans un canal de quelques dizaines de microns de diamètre. L'objectif est d'apporter des données expérimentales complémentaires afin de comprendre comment les bactéries en suspension modifient le comportement du fluide et d'identifier les principaux mécanismes contribuant au transfert de ces micro-organismes vers les parois. La méthode de prédilection pour l'étude de ce type d'écoulements est en effet la micro-vélocimétrie sur microscope optique, donnant accès au champ des vitesses dans le canal. Sur ce système fortement dilué, nous tenterons de caractériser le coefficient de dispersion du fluide, résultant du couplage entre diffusion moléculaire et advection. Par imagerie, nous pourrions visualiser et suivre la croissance du biofilm en variant les conditions hydrodynamiques. Le transfert des bactéries peut en effet être favorisé et conduire à l'accélération de la croissance du biofilm dans certaines conditions de cisaillement. A la surface, le cisaillement peut au contraire éroder le biofilm et limiter son développement.

---

### C.2.3. ETUDE IRM DE LA FORMATION ET DE L'EVOLUTION DE BIOFILMS EN MILIEUX POREUX

(coll. LEMTA, LCPME, IFPEN)

Cette étude sera réalisée en parallèle de la précédente dans le cadre d'un projet collaboratif concernant l'étude de la formation de biofilms dans un milieu poreux.

Nous réaliserons des mesures de cartographie des vitesses et de localisation des biofilms dans diverses conditions hydrodynamiques sur des milieux poreux modèles. Ces données locales (résolution cible d'environ  $100 \mu m$ ) seront complétées par des mesures macroscopiques de débit et de perte de charge. L'objectif est de déterminer les temps de colmatage et de corrélérer l'information à l'endommagement du milieu poreux.

Afin de cartographier le développement des biofilms, une première approche consistera à utiliser les différences de temps de relaxation RMN, une autre sera d'utiliser le contraste dû

à la différence de coefficient de diffusion de l'eau dans et en dehors du biofilm. Nous nous appuyerons en particulier sur les travaux du groupe de Joseph Seymour [207], qui a montré que le contraste de relaxation entre l'eau et le biofilm était suffisant pour produire des images de bonne qualité.

#### C.2.4. FAIRE DE LA RESONANCE MAGNETIQUE UN OUTIL INCONTOURNABLE POUR LA RECHERCHE DANS LE DOMAINE DE L'ENERGIE

(Réseau Résonance Magnétique et Energie (RME))

##### **Contexte : utilisation de la RMN comme un outil d'investigation efficace dans le domaine de l'énergie**

Les modes de production et d'utilisation de l'énergie sont en pleine mutation et la recherche fondamentale est plus que jamais nécessaire pour accompagner la transition énergétique. Les outils et méthodes d'étude des phénomènes mis en jeu dans les procédés de production, de conversion et d'utilisation de l'énergie doivent nécessairement être versatiles et adaptables. Les objets de l'énergie sont en effet multiformes : catalyseurs solides, électrolytes polymères, fluides complexes, matière molle, bioproduits... et sont imbriqués dans des dispositifs complexes (batteries, pile à combustible, réacteur chimique...). Les méthodes de résonance magnétique nucléaire ont cette particularité d'être applicables sur la matière dans les états liquides et solides, pour étudier la structure et la morphologie d'un échantillon, caractériser la diffusion ou l'écoulement d'une phase liquide dans un milieu complexe ou encore imager un système avec une variété importante de sources de contraste. L'élément cible le plus courant de la RMN est le noyau de l'atome d'hydrogène, ce qui fait de la méthode un outil de choix pour un grand nombre de systèmes (ceux contenant de l'eau en particulier). La sélectivité chimique du phénomène de RMN est aussi mise à profit pour étudier spécifiquement d'autres éléments, comme le fluor, le sodium, l'azote, le chlore, le phosphore ou des isotopes du carbone ( $^{13}\text{C}$ ) et de l'oxygène ( $^{17}\text{O}$ ).

##### **Créer un réseau inédit et innovant**

De nombreux laboratoires français possèdent une expertise en spectroscopie RMN ou en imagerie IRM. Les deux communautés sont historiquement assez disjointes : l'objet d'étude des spectroscopistes (chimistes, biologistes) tient à l'intérieur d'un tube RMN, celui des spécialistes de l'imagerie est constitué majoritairement de matière vivante ou biologique (humains, animaux). L'appareillage de l'un et de l'autre est donc généralement assez différent, notamment de par la taille de la zone échantillon ou sa capacité à être instrumentée.

Depuis un certain nombre d'années, plusieurs laboratoires développent des dispositifs RMN spécifiques pour étudier la matière ou des phénomènes dans des environnements extrêmes (CEMHTI), *in-situ* ou *operando* dans des dispositifs dédiés (LRM, LEMTA, IFSTTAR, CEHMTI), dans la matière végétale, animale ou humaine (IRSTEA, INRA, IR4M) ou par des méthodes spécifiques (relaxométrie RMN : LRM, IFPEN, CRM2, PHENIX). La communauté de ces acteurs

de la RMN « hors des sentiers battus », même si elle est identifiée au niveau national, n'est pas encore fédérée ni mise en réseau.

Ceci contraste avec la structuration des laboratoires de méthodologie français, qui, de son côté, a été réalisée de longue date : le GERM (Groupement d'Etudes de Résonance Magnétique) a été fondé il y a 40 ans pour créer des points de rencontre entre les utilisateurs historiques de la RMN : chimistes, physiciens et biologistes. Des réseaux de laboratoires et d'infrastructures existent également à l'échelle national pour la caractérisation de structures de matériaux [Réseau RMN Structurale dans le Grand Bassin Parisien (FR2950 CNRS)] ou la mise à disposition de la communauté scientifique des spectromètres RMN Hauts Champs [Infrastructure de recherche RMN Très Haut Champs (IR RMN THC) (FR3050 CNRS)]. Le réseau français d'imagerie biomédicale (FLI - France Life Imaging) est quand à lui un projet Investissement d'Avenir piloté par le CEA qui a débuté en 2012 dans l'objectif de promouvoir les technologies innovantes en imagerie biomédicale (dont l'IRM). Enfin, à l'échelle Européenne, une action COST (Eurelax CA15209) a vocation à créer un réseau d'utilisateurs de la relaxométrie RMN. Il est à noter qu'un projet d'action COST pour l'étude par RMN de la rhéologie des fluides complexes et de leurs écoulements (RHEONMR, projet porté par l'Université de Paderborn (C. Schmidt)) a été déposé plusieurs fois sans succès.

Ce projet de réseau RME se veut donc inédit car traitant spécifiquement des applications en termes de production, conversion et utilisation de énergie. Ce projet est également innovant car les méthodes expérimentales développées et utilisées, bien que toutes basées sur le phénomène physique de RMN, ne sont pas nécessairement appliquées de façon « standard », les études d'objets ou de phénomènes du domaine de l'énergie nécessitant souvent des montages, des instrumentations et des approches expérimentales dédiés.

### **Naissance du réseau RME**

Le LEMTA et neuf autres laboratoires<sup>15</sup> ont répondu à un appel à projet de l'alliance ANCRE portant sur les sciences de base de l'énergie. Ce projet, débuté en juin 2019, a donc servi de point de départ pour la création du réseau RME. En commençant par mener des réunions et des discussions, nous souhaitons dégager ensemble les verrous techniques et/ou scientifiques qui limitent actuellement l'utilisation à plus grande échelle des outils de RMN/IRM dans la recherche en énergie.

On peut citer des points de réflexion tels que :

- quelles sont les méthodologies RMN les plus adaptées à l'étude des procédés utilisés dans le domaine de l'énergie ?
- comment profiter à la fois des savoir-faire des domaines de l'imagerie et de la spectroscopie ?

---

<sup>15</sup> Laboratoire Navier (UMR 8205), Laboratoire de Résonance Magnétique (CEA/DRF/IRIG), Unité AgroResonance (UR370 INRA), Unité OPAALE (IRSTEA), Laboratoire CEMHTI (UPR 3079), Laboratoire IR4M (UMR 8081), Laboratoire CRM2 (UMR 7036), Laboratoire PHENIX (UMR 8234) et IFP Energies nouvelles.

- comment préparer un design adapté et le fabriquer (fabrication additive, procédés de microfluidique, compatibilité des matériaux + environnement échantillon (contraintes hydriques, température)...) ?
- comment augmenter la sensibilité des mesures :
  - par le développement de sondes radiofréquences dédiées et adaptées à la géométrie et les dimensions des systèmes étudiés (bobines de surface, bobines incorporées aux dispositifs, sondes froides, bobines supraconductrices) ?
  - par l'introduction de l'hyperpolarisation, notamment pour l'étude de phénomènes de transport de fluides en milieux complexes ?
- comment coupler l'approche par résonance magnétique à d'autres techniques expérimentales (optiques, RX, neutrons) ?

### **Actions envisagées**

Des pistes de travail se dégagent d'ores et déjà à l'issue d'une première rencontre entre les dix partenaires.

La question de l'instrumentation semble être centrale car les études du domaine de l'énergie nécessitent de façon générale de façonner des dispositifs et de les instrumenter. L'accès à la mesure RMN/IRM passe souvent par le développement de sondes RF, placées au plus proche de la zone de mesure. Comme le bruit thermique de la sonde est dominant en microscopie par résonance magnétique utilisant de petites bobines, l'expérience des partenaires du réseau dans l'utilisation de sondes froides, voire de bobines supraconductrices, pourrait être mise à profit.

Une autre piste pourra concerner les méthodes et outils à mettre en place pour l'étude de la chaîne de transformation de produits biosourcés. Cette thématique semble fédératrice car elle pourra bénéficier d'un bon nombre des compétences du réseau, de l'échelle de l'analyse locale par les méthodes de relaxation RMN jusqu'à l'échelle de l'étude des procédés de transformation des matériaux bruts.

En pratique, les discussions seront menées lors de rencontres organisées sous forme de symposiums thématiques.

## REFERENCES

1. Mauritz, K.A. and R.B. Moore, *State of understanding of Nafion*. Chemical Reviews, 2004. 104(10): p. 4535-4585.
2. Kusoglu, A. and A.Z. Weber, *New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers*. Chemical Reviews, 2017. 117(3): p. 987-1104.
3. Perrin, J.-C., *Etude expérimentale multi-échelles de la dynamique de l'eau dans les membranes ionomères utilisées en piles à combustible*. 2006, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I.
4. Cornet, N., et al., *Sulfonated polyimide membranes: a new type of ion-conducting membrane for electrochemical applications*. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2000. 3(1): p. 33-42.
5. Sone, Y., P. Ekdunge, and D. Simonsson, *Proton conductivity of Nafion 117 as measured by a four-electrode AC impedance method*. Journal of the Electrochemical Society, 1996. 143(4): p. 1254-1259.
6. Kreuer, K.D., et al., *Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology*. Chemical Reviews, 2004. 104(10): p. 4637-4678.
7. Rubatat, L., et al., *Evidence of elongated polymeric aggregates in Nafion*. Macromolecules, 2002. 35(10): p. 4050-4055.
8. Rubatat, L., *Nouveau modèle structural des membranes Nafion, polymère de référence pour l'application pile à combustible basse température* 2003, Université Joseph Fourier, Grenoble I.
9. Blachot, J.F., et al., *Anisotropy of structure and transport properties in sulfonated polyimide membranes*. J. Membr. Sci., 2003. 214(1): p. 31-42.
10. Hahn, E.L., *Spin Echoes*. Physical Review, 1950. 80(4): p. 580-594.
11. Stejskal, E.O. and J.E. Tanner, *Spin diffusion measurements: Spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient*. J. Chem. Phys., 1965. 42(1): p. 288-292.
12. Price, W.S., *Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part 1. Basic theory*. Concepts Magn. Reson., 1997. 9(5): p. 299-335.
13. *Diffusion NMR of Confined Systems*. 2017: Royal society of chemistry.
14. Suarez, S. and S. Greenbaum, *Nuclear Magnetic Resonance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*. Chemical Record, 2010. 10(6): p. 377-393.
15. Yan, L.M., et al., *Applications of NMR Techniques in the Development and Operation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. Annual Reports on Nmr Spectroscopy, Vol 88, 2016. 88: p. 149-213.
16. Zhang, Z. and B. Balcom, *PEM fuel cell diagnostic tools*. Magnetic Resonance Imaging. 2017: CRC Press. 229-254.

17. Schlick, S., et al., *F19 NMR spectroscopy of acid Nafion membranes and solutions*. *Macromolecules*, 1991. 24(12): p. 3517-3521.
18. Chen, Q. and K. Schmidt-Rohr, *F-19 and C-13 NMR signal assignment and analysis in a perfluorinated ionomer (Nafion) by two-dimensional solid-state NMR*. *Macromolecules*, 2004. 37(16): p. 5995-6003.
19. Moukheiber, E., et al., *Investigation of ionomer structure through its dependence on ion exchange capacity (IEC)*. *Journal of Membrane Science*, 2012. 389: p. 294-304.
20. MacMillan, B., A.R. Sharp, and R.L. Armstrong, *An nmr investigation of the dynamical characteristics of water absorbed in Nafion*. *Polymer*, 1999. 40(10): p. 2471-2480.
21. MacMillan, B., A.R. Sharp, and R.L. Armstrong, *N.m.r. relaxation in Nafion - The low temperature regime*. *Polymer*, 1999. 40(10): p. 2481-2485.
22. Zhang, J., et al., *An NMR study of the state of ions and diffusion in perfluorosulfonate ionomer*. *J. Membr. Sci.*, 2006. 269(1-2): p. 118-125.
23. Bunce, N.J., S.J. Sondheimer, and C.A. Fyfe, *Proton NMR method for the quantitative determination of the water content of the polymeric perfluorosulfonic acid Nafion-H*. *Macromolecules*, 1986. 19(2): p. 333-339.
24. Wakai, C., T. Shimoaka, and T. Hasegawa, *Analysis of the Hydration Process and Rotational Dynamics of Water in a Nafion Membrane Studied by H-1 NMR Spectroscopy*. *Analytical Chemistry*, 2013. 85(15): p. 7581-7587.
25. Rollet, A.L., et al., *Quadrupolar interaction study of various cations confined in porous charged polymer film of sPI ionomers*. *Magnetic Resonance Imaging*, 2005. 23(2): p. 367-368.
26. Wakai, C., T. Shimoaka, and T. Hasegawa, *H-1 NMR Analysis of Water Freezing in Nanospace Involved in a Nafion Membrane*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2015. 119(25): p. 8048-8053.
27. Guillermo, A., et al., *NMR and Pulsed Field Gradient NMR Approach of Water Sorption Properties in Nafion at Low Temperature*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009. 113(19): p. 6710-6717.
28. Bloembergen, N., E.M. Purcell, and R.V. Pound, *Relaxation effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption*. *Phys. Rev.*, 1948. 73: p. 679-712.
29. Kimmich, R., *NMR Tomography Diffusometry Relaxometry*. 1997: Springer: Berlin Heidelberg.
30. Korb, J.P., S. Xu, and J. Jonas, *Confinement effects on dipolar relaxation by translational dynamics of liquids in porous silica glasses*. *Journal of Chemical Physics*, 1993. 98(3): p. 2411-2422.
31. Stapf, S., R. Kimmich, and R.O. Seitter, *Proton and deuteron field-cycling NMR relaxometry of liquids in porous glasses - Evidence for Levy-walk statistics*. *Physical Review Letters*, 1995. 75(15): p. 2855-2858.
32. Levitz, P.E., *Slow dynamics in colloidal glasses and porous media as probed by NMR relaxometry: assessment of solvent levy statistics in the strong adsorption regime*. *Magnetic Resonance Imaging*, 2003. 21(3-4): p. 177-184.

33. Stapf, S., R. Kimmich, and J. Niess, *Microstructure of porous-media and field cycling nuclear magnetic-relaxation spectroscopy*. Journal of Applied Physics, 1994. 75(1): p. 529-537.
34. Perrin, J.C., et al., *Water dynamics in ionomer membranes by field-cycling NMR relaxometry*. Magnetic Resonance Imaging, 2007. 25(4): p. 501-504.
35. Perrin, J.C., et al., *Water dynamics in ionomer membranes by field-cycling NMR relaxometry*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. 110(11): p. 5439-5444.
36. Brownstein, K.R. and C.E. Tarr, *SPIN-LATTICE RELAXATION IN A SYSTEM GOVERNED BY DIFFUSION*. Journal of Magnetic Resonance, 1977. 26(1): p. 17-24.
37. Stapf, S., R. Kimmich, and R.O. Seitter, *PROTON AND DEUTERON FIELD-CYCLING NMR RELAXOMETRY OF LIQUIDS IN POROUS GLASSES - EVIDENCE FOR LEVY-WALK STATISTICS*. Physical Review Letters, 1995. 75(15): p. 2855-2858.
38. Zavada, Z. and R. Kimmich, *The anomalous adsorbate dynamics at surfaces in porous media studied by nuclear magnetic resonance methods. The orientational structure factor and Levy walks*. Journal of Chemical Physics, 1998. 109(16): p. 6929-6939.
39. Kimmich, R., *Strange kinetics, porous media, and NMR*. Chemical Physics, 2002. 284(1-2): p. 253-285.
40. Anoardo, E., et al., *Proton spin-lattice relaxation in a liquid crystal-Aerosil complex above the bulk isotropization temperature*. Chemical Physics, 2004. 297(1-3): p. 99-110.
41. Holz, M., S.R. Heil, and A. Sacco, *Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate H-1 NMR PFG measurements*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2000. 2(20): p. 4740-4742.
42. Zawodzinski Jr, T.A., et al., *Comparative study of water uptake by and transport through ionomeric fuel cell membranes*. J. Electrochem. Soc., 1993. 140(7): p. 1981-1985.
43. Kreuer, K.D., *On the development of proton conducting materials for technological applications*. Solid State Ionics, 1997. 97(1-4): p. 1-15.
44. Zawodzinski, T.A., et al., *Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes*. J. Phys. Chem., 1991. 95(15): p. 6040-6044.
45. Kidena, K., *Anisotropic diffusion of water in perfluorosulfonic acid membrane and hydrocarbon membranes*. J. Membr. Sci., 2008. 323(1): p. 201-206.
46. Tsushima, S., K. Teranishi, and S. Hirai, *Water diffusion measurement in fuel-cell SPE membrane by NMR*. Energy, 2005. 30(2-4): p. 235-245.
47. Hensley, J.E., et al., *The effects of thermal annealing on commercial Nafion((R)) membranes*. Journal of Membrane Science, 2007. 298(1-2): p. 190-201.
48. Ye, G., C.A. Hayden, and G.R. Goward, *Proton dynamics of nafion and Nafion/SiO2 composites by solid state NMR and pulse field gradient NMR*. Macromolecules, 2007. 40(5): p. 1529-1537.

49. Edmondson, C.A., et al., *Complex impedance studies of S-SEBS block polymer proton-conducting membranes*. *Electrochimica Acta*, 2001. 46(10-11): p. 1623-1628.
50. Gong, X., et al., *Self-diffusion of water, ethanol and decafluoropentane in perfluorosulfonate ionomer by pulse field gradient NMR*. *Polymer*, 2001. 42(15): p. 6485-6492.
51. Ohkubo, T., K. Kidena, and A. Ohira, *Determination of a Micron-Scale Restricted Structure in a Perfluorinated Membrane from Time-Dependent Self-Diffusion Measurements*. *Macromolecules*, 2008. 41(22): p. 8688-8693.
52. Roy, A., et al., *Influence of chemical composition and sequence length on the transport properties of proton exchange membranes*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2006. 44(16): p. 2226-2239.
53. Zhao, Q.A., P. Majsztrik, and J. Benziger, *Diffusion and Interfacial Transport of Water in Nafion*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2011. 115(12): p. 2717-2727.
54. Rollet, A.L., et al., *Multiscale dynamics in ionic media*. *Journal of Molecular Liquids*, 2001. 92(1-2): p. 53-65.
55. Rollet, A.L., et al., *Self-diffusion of ions at different time scales in a porous and charged medium: The nafion membrane*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001. 105(19): p. 4503-4509.
56. Canet, D., *Radiofrequency field gradient experiments*. 1997. p. 101-135.
57. Mitra, P.P., et al., *DIFFUSION PROPAGATOR AS A PROBE OF THE STRUCTURE OF POROUS-MEDIA*. *Physical Review Letters*, 1992. 68(24): p. 3555-3558.
58. Latour, L.L., et al., *TIME-DEPENDENT DIFFUSION-COEFFICIENT OF FLUIDS IN POROUS-MEDIA AS A PROBE OF SURFACE-TO-VOLUME RATIO*. *Journal of Magnetic Resonance Series A*, 1993. 101(3): p. 342-346.
59. Rollet, A.L., O. Diat, and G. Gebel, *Transport anisotropy of ions in sulfonated polyimide ionomer membranes*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004. 108(3): p. 1130-1136.
60. Pivovar, B.S., *An overview of electro-osmosis in fuel cell polymer electrolytes*. *Polymer*, 2006. 47(11): p. 4194-4202.
61. Xu, F.N., et al., *Study of electro-osmotic drag coefficients in Nafion membrane in acid, sodium and potassium forms by electrophoresis NMR*. *Journal of Membrane Science*, 2017. 536: p. 116-122.
62. Johnson, C.S. and Q.H. He, *ELECTROPHORETIC NUCLEAR-MAGNETIC-RESONANCE*. *Advances in Magnetic Resonance*, Vol 13, 1989. 13: p. 131-159.
63. Pettersson, E., I. Furo, and P. Stilbs, *On experimental aspects of electrophoretic NMR*. *Concepts in Magnetic Resonance Part A*, 2004. 22A(2): p. 61-68.
64. Stilbs, P. and I. Furo, *Electrophoretic NMR*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2006. 11(1): p. 3-6.
65. Deabate, S., et al., *3 In situ and operando determination of the water content distribution in proton conducting membranes for fuel cells: a critical review*. *Energy & Environmental Science*, 2012. 5(10): p. 8824-8847.



66. Yang, X.G., et al., *Visualization of liquid water transport in a PEFC*. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2004. 7(11): p. A408-A411.
67. Dillet, J., et al., *Direct observation of the two-phase flow in the air channel of a proton exchange membrane fuel cell and of the effects of a clogging/unclogging sequence on the current density distribution*. *Journal of Power Sources*, 2010. 195(9): p. 2795-2799.
68. Xu, F., et al., *Determination of transverse water concentration profile through MEA in a fuel cell using neutron scattering*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007. 154(12): p. B1389-B1398.
69. Morin, A., et al., *Influence of PEMFC gas flow configuration on performance and water distribution studied by SANS: Evidence of the effect of gravity*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. 36(4): p. 3096-3109.
70. Morin, A., et al., *Evolution of Water Distribution in PEMFC during On/Off Cycling*. *Fuel Cells*, 2012. 12(2): p. 156-161.
71. Martinez, N., et al., *Real time monitoring of water distribution in an operando fuel cell during transient states*. *Journal of Power Sources*, 2017. 365: p. 230-234.
72. Turhan, A., et al., *Impact of channel wall hydrophobicity on through-plane water distribution and flooding behavior in a polymer electrolyte fuel cell*. *Electrochimica Acta*, 2010. 55(8): p. 2734-2745.
73. Kramer, D., et al., *In situ diagnostic of two-phase flow phenomena in polymer electrolyte fuel cells by neutron imaging Part A. Experimental, data treatment, and quantification*. *Electrochimica Acta*, 2005. 50(13): p. 2603-2614.
74. Hickner, M.A., et al., *Real-time imaging of liquid water in an operating proton exchange membrane fuel cell*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006. 153(5): p. A902-A908.
75. Satija, R., et al., *In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating PEM fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 2004. 129(2): p. 238-245.
76. Hartnig, C., et al., *High-resolution in-plane investigation of the water evolution and transport in PEM fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 2009. 188(2): p. 468-474.
77. Buchi, F.N., et al., *Determination of Liquid Water Distribution in Porous Transport Layers*. *Proton Exchange Membrane Fuel Cells 8, Pts 1 and 2*, 2008. 16(2): p. 587-+.
78. Huguet, P., et al., *In situ analysis of water management in operating fuel cells by confocal Raman spectroscopy*. *Electrochemistry Communications*, 2011. 13(5): p. 418-422.
79. Peng, Z., et al., *Operando mu-Raman study of the actual water content of perfluorosulfonic acid membranes in the fuel cell*. *Journal of Power Sources*, 2017. 356: p. 200-211.
80. Martinez, N., et al., *Multiscale Water Dynamics in a Fuel Cell by Operando Quasi Elastic Neutron Scattering*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018. 122(2): p. 1103-1108.

81. Martinez, N., et al., *Heterogeneous Nanostructural Aging of Fuel Cell Ionomer Revealed by Operando SAXS*. *Acs Applied Energy Materials*, 2019. 2(5): p. 3071-3080.
82. Bedet, J., *Thèse de doctorat*. 2007, Nancy Université.
83. Bedet, J., et al., *Magnetic resonance imaging of water distribution and production in a 6 cm(2) PEMFC under operation*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. 33(12): p. 3146-3149.
84. Bedet, J., et al., *Water behaviour within a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): NMR and MRI studies*. *Comptes Rendus Chimie*, 2008. 11(4-5): p. 465-473.
85. Tsushima, S., K. Teranishi, and S. Hirai, *Magnetic resonance imaging of the water distribution within a polymer electrolyte membrane in fuel cells*. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2004. 7(9): p. A269-A272.
86. Tsushima, S., et al., *Water content distribution in a polymer electrolyte membrane for advanced fuel cell system with liquid water supply*. *Magnetic Resonance Imaging*, 2005. 23(2): p. 255-258.
87. Teranishi, K., S. Tsushima, and S. Hirai, *Study of the effect of membrane thickness on the performance of polymer electrolyte fuel cells by water distribution in a membrane*. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2005. 8(6): p. A281-A284.
88. Teranishi, K., S. Tsushima, and S. Hirai, *Analysis of water transport in PEFCs by magnetic resonance imaging measurement*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006. 153(4): p. A664-A668.
89. Tsushima, S., et al., *MRI application for clarifying fuel cell performance with variation of polymer electrolyte membranes: Comparison of water content of a hydrocarbon membrane and a perfluorinated membrane*. *Applied Magnetic Resonance*, 2007. 32(1-2): p. 233-241.
90. Minard, K.R., et al., *Magnetic resonance imaging (MRI) of PEM dehydration and gas manifold flooding during continuous fuel cell operation*. *Journal of Power Sources*, 2006. 161(2): p. 856-863.
91. Wang, M.T., et al., *In situ quantification of the in-plane water content in the Nafion (R) membrane of an operating polymer-electrolyte membrane fuel cell using H-1 micro-magnetic resonance imaging experiments*. *Journal of Power Sources*, 2010. 195(21): p. 7316-7322.
92. Feindel, K.W., S.H. Bergens, and R.E. Wasylishen, *The use of H-1 NMR microscopy to study proton-exchange membrane fuel cells*. *Chemphyschem*, 2006. 7(1): p. 67-75.
93. Feindel, K.W., S.H. Bergens, and R.E. Wasylishen, *Insights into the distribution of water in a self-humidifying H-2/O-2 proton- exchange membrane fuel cell using H-1 NMR microscopy*. *Journal of the American Chemical Society*, 2006. 128(43): p. 14192-14199.
94. Feindel, K.W., S.H. Bergens, and R.E. Wasylishen, *Use of hydrogen-deuterium exchange for contrast in (1)H NMR microscopy investigations of an operating PEM fuel cell*. *Journal of Power Sources*, 2007. 173(1): p. 86-95.
95. Feindel, K.W., S.H. Bergens, and R.E. Wasylishen, *The influence of membrane electrode assembly water content on the performance of a polymer electrolyte*

- membrane fuel cell as investigated by H-1 NMR microscopy.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. 9(15): p. 1850-1857.
96. Feindel, K.W., *Spatially resolved chemical reaction monitoring using magnetic resonance imaging.* Magnetic Resonance in Chemistry, 2016. 54(6): p. 429-436.
  97. Dunbar, Z. and R.I. Masel, *Quantitative MRI study of water distribution during operation of a PEM fuel cell using Teflon (R) flow fields.* Journal of Power Sources, 2007. 171(2): p. 678-687.
  98. Dunbar, Z.W. and R.I. Masel, *Magnetic resonance imaging investigation of water accumulation and transport in graphite flow fields in a polymer electrolyte membrane fuel cell: Do defects control transport?* Journal of Power Sources, 2008. 182(1): p. 76-82.
  99. Dunbar, Z.W. and R.I. Masel, *Magnetic Resonance Imaging as an In-Situ Diagnostic Method to Characterize Water Flooding,* in *Proton Exchange Membrane Fuel Cells 8, Pts 1 and 2*, T. Fuller, et al., Editors. 2008. p. 1001-1008.
  100. Dunbar, Z.W. and R.I. Masel, *Impact of Flow Field Characteristics on Water Management of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Magnetic Resonance Imaging.* Proton Exchange Membrane Fuel Cells 9, 2009. 25(1): p. 535-542.
  101. Zhang, Z., et al., *Magnetic resonance imaging of water content across the Nafion membrane in an operational PEM fuel cell.* Journal of Magnetic Resonance, 2008. 193(2): p. 259-266.
  102. Zhang, Z.H., et al., *Zero-mode TEM parallel-plate resonator for high-resolution thin film magnetic resonance imaging.* Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie, 2011. 89(7): p. 745-753.
  103. Meadowcroft, M.D., et al., *Direct magnetic resonance imaging of histological tissue samples at 3.0T.* Magn. Reson. Med., 2007. 57(5): p. 835-841.
  104. Maldonado Sanchez, L., *Experimental characterization of water sorption and transport properties of polymer electrolyte membranes for fuel cells.* 2012, Thèse de doctorat de l'Université de Lorraine.
  105. Zawodzinski Jr, T.A., et al., *Water uptake by and transport through Nafion® 117 membranes.* J. Electrochem. Soc., 1993. 140(4): p. 1041-1047.
  106. Wescott, J.T., et al., *Mesoscale simulation of morphology in hydrated perfluorosulfonic acid membranes.* Journal of Chemical Physics, 2006. 124(13).
  107. Jalani, N.H. and R. Datta, *The effect of equivalent weight, temperature, cationic forms, sorbates, and nanoinorganic additives on the sorption behavior of Nafion (R).* Journal of Membrane Science, 2005. 264(1-2): p. 167-175.
  108. Pineri, M., et al., *Water sorption-desorption in Nafion (R) membranes at low temperature, probed by micro X-ray diffraction.* Journal of Power Sources, 2007. 172(2): p. 587-596.
  109. Rieke, P.C. and N.E. Vanderborgh, *TEMPERATURE-DEPENDENCE OF WATER-CONTENT AND PROTON CONDUCTIVITY IN POLYPERFLUOROSULFONIC ACID MEMBRANES.* Journal of Membrane Science, 1987. 32(2-3): p. 313-328.

110. Broka, K. and P. Ekdunge, *Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion(R) 117 membrane and recast film for PEM fuel cell*. Journal of Applied Electrochemistry, 1997. 27(2): p. 117-123.
111. Takata, H., et al., *Adsorption properties of water vapor on sulfonated perfluoropolymer membranes*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. 32(3): p. 371-379.
112. Futerko, P. and I.M. Hsing, *Thermodynamics of water vapor uptake in perfluorosulfonic acid membranes*. Journal of the Electrochemical Society, 1999. 146(6): p. 2049-2053.
113. Kidena, K., et al., *PFM-NMR approach to determining the water transport mechanism in polymer electrolyte membranes conditioned at different temperatures*. European Polymer Journal, 2010. 46(3): p. 450-455.
114. Xu, F.N., et al., *Impact of chemical treatments on the behavior of water in Nafion (R) NRE-212 by H-1 NMR: Self-diffusion measurements and proton quantization*. Journal of Membrane Science, 2011. 371(1-2): p. 148-154.
115. Bunce, N.J., S.J. Sondheimer, and C.A. Fyfe, *PROTON NMR METHOD FOR THE QUANTITATIVE-DETERMINATION OF THE WATER-CONTENT OF THE POLYMERIC FLUOROSULFONIC ACID NAFION-H*. Macromolecules, 1986. 19(2): p. 333-339.
116. Maldonado, L., et al., *Characterization of polymer electrolyte Nafion membranes: Influence of temperature, heat treatment and drying protocol on sorption and transport properties*. Journal of Membrane Science, 2012. 389: p. 43-56.
117. Hinatsu, J.T., M. Mizuhata, and H. Takenaka, *Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor*. J. Electrochem. Soc., 1994. 141(6): p. 1493-1498.
118. Alberti, G., et al., *Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110-160°C)*. J. Membr. Sci., 2001. 185(1): p. 73-81.
119. Peron, J., et al., *Properties of Nafion (R) NR-211 membranes for PEMFCs*. Journal of Membrane Science, 2010. 356(1-2): p. 44-51.
120. Kusoglu, A., et al., *Role of Mechanical Factors in Controlling the Structure-Function Relationship of PFSA Ionomers*. Macromolecules, 2012. 45(18): p. 7467-7476.
121. Safiollah, M., et al., *Model of Water Sorption and Swelling in Polymer Electrolyte Membranes: Diagnostic Applications*. Journal of Physical Chemistry B, 2015. 119(25): p. 8165-8175.
122. Fumagalli, M., et al., *Fast Water Diffusion and Long-Term Polymer Reorganization during Nafion Membrane Hydration Evidenced by Time-Resolved Small-Angle Neutron Scattering*. Journal of Physical Chemistry B, 2015. 119(23): p. 7068-7076.
123. Chernyak, A.V., et al., *Hydration and Water Molecules Mobility in Acid Form of Nafion Membrane Studied by H-1 NMR Techniques*. Applied Magnetic Resonance, 2019. 50(5): p. 677-693.
124. Callaghan, P.T. and E.T. Samulski, *Biaxial deformation of a polymer network measured via deuterium quadrupolar interactions*. Macromolecules, 2003. 36(3): p. 724-735.

125. Deloche, B. and E.T. Samulski, *Short-range nematic-like orientational order in strained elastomers: A deuterium magnetic resonance study*. *Macromolecules*, 1981. 14(3): p. 575-581.
126. Klein, M., *Développement de méthodes RMN/IRM dédiées à l'étude des phénomènes de transport dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons*. 2014, Université de Lorraine: Nancy. p. 215.
127. Chen, R.S., et al., *Studies of water in Nafion membranes using deuterium and oxygen-17 nuclear magnetic resonance, and dielectric relaxation techniques*. *J. Electrochem. Soc.*, 1993. 140(4): p. 889-895.
128. Rankothge, M., et al., *ORIENTATION EFFECTS IN THE DEUTERIUM NMR-SPECTROSCOPY OF PERFLUORINATED IONOMER MEMBRANES*. *Solid State Ionics*, 1994. 67(3-4): p. 241-248.
129. Van Der Heijden, P.C., L. Rubatat, and O. Diat, *Orientation of drawn Nafion at molecular and mesoscopic scales*. *Macromolecules*, 2004. 37(14): p. 5327-5336.
130. Van Der Heijden, P., F. Bouzenad, and O. Diat, *Birefringence study of drawn nafion films*. *J. Polym. Sci. Part B*, 2004. 42(15): p. 2857-2870.
131. Kusoglu, A., M. Calabrese, and A.Z. Weber, *Effect of Mechanical Compression on Chemical Degradation of Nafion Membranes*. *Ecs Electrochemistry Letters*, 2014. 3(5): p. F33-F36.
132. Klein, M., et al., *NMR study of the anisotropic transport properties of uniaxially stretched membranes for fuel cells*. *diffusion-fundamentals.org*, 2013. 18(7): p. 1-4.
133. Li, J., et al., *Linear coupling of alignment with transport in a polymer electrolyte membrane*. *Nat. Mater.*, 2011. 10(7): p. 507-511.
134. Park, J.K., et al., *Oriented Morphology and Anisotropic Transport in Uniaxially Stretched Perfluorosulfonate Ionomer Membranes*. *Macromolecules*, 2011. 44(14): p. 5701-5710.
135. Page, K.A., et al., *SAXS analysis of the thermal relaxation of anisotropic morphologies in oriented Nafion membranes*. *Macromolecules*, 2006. 39(11): p. 3939-3946.
136. Li, J., K.G. Wilmsmeyer, and L.A. Madsen, *Anisotropic diffusion and morphology in perfluorosulfonate ionomers investigated by NMR*. *Macromolecules*, 2009. 42(1): p. 255-262.
137. Klein, M., et al., *Anisotropy of Water Self-Diffusion in a Nafion Membrane under Traction*. *Macromolecules*, 2013. 46(23): p. 9259-9269.
138. Perrin, J.C., et al., *NMR Investigation of Water Diffusion in a Nafion (R) Membrane Under Traction*, in *Polymer Electrolyte Fuel Cells 13*, H.A. Gasteiger, et al., Editors. 2013. p. 781-788.
139. Ward, I.M., *The measurement of molecular orientation in polymers by spectroscopic techniques*. *J. Polym. Sci. Pol. Sym.*, 1977. 58: p. 1-21.
140. Kratky, V.O., *Zum Deformationsmechanismus der Faserstoffe*. *Kolloid Z.*, 1933. 64(2): p. 213-222.

141. Ward, I.M., *Structure and properties of oriented polymers*, ed. I.M. Ward. 1997: Chapman & Hall.
142. Rubatat, L. and O. Diat, *Stretching effect on nafion fibrillar nanostructure*. *Macromolecules*, 2007. 40(26): p. 9455-9462.
143. Ge, J.B., A. Higier, and H.T. Liu, *Effect of gas diffusion layer compression on PEM fuel cell performance*. *Journal of Power Sources*, 2006. 159(2): p. 922-927.
144. Lee, W.K., et al., *The effects of compression and gas diffusion layers on the performance of a PEM fuel cell*. *Journal of Power Sources*, 1999. 84(1): p. 45-51.
145. Kusoglu, A., 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*, 2011. 158(12): p. B1504-B1514.
146. Rodgers, M.P., et al., *Perfluorinated Sulfonic Acid Membrane and Membrane Electrode Assembly Degradation Correlating Accelerated Stress Testing and Lifetime Testing*. *Polymer Electrolyte Fuel Cells 13 (Pefc 13)*, 2013. 58(1): p. 129-148.
147. Kusoglu, A., et al., *Effect of compression on PFSA-ionomer morphology and predicted conductivity changes*. *Journal of Membrane Science*, 2012. 421: p. 283-291.
148. Otmani, N., *Détermination des contraintes mécaniques dans les membranes Nafion au cours du fonctionnement en pile à combustible*. 2009, Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble, INPG.
149. Sutor, A.K., et al., *Influence of Compressive Stress on the Water Content of Perfluorosulphonated Membranes: A mu-Raman Study*. *Fuel Cells*, 2012. 12(2): p. 162-168.
150. Choi, P. and R. Datta, *Sorption in Proton-Exchange Membranes: An Explanation of Schroeder's Paradox*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003. 150(12): p. E601-E607.
151. Nazarov, I. and K. Promislow, *The impact of membrane constraint on PEM fuel cell water management*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007. 154(7): p. B623-B630.
152. Freger, V., *Elastic energy in microscopically phase-separated swollen polymer networks*. *Polymer*, 2002. 43(1): p. 71-76.
153. Kusoglu, A., et al., *Micromechanics Model Based on the Nanostructure of PFSA Membranes*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2008. 46(22): p. 2404-2417.
154. Eikerling, M.H. and P. Berg, *Poroelectroelastic theory of water sorption and swelling in polymer electrolyte membranes*. *Soft Matter*, 2011. 7(13): p. 5976-5990.
155. Colinart, T., 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-Polymer Physics*, 2014. 52(22): p. 1496-1509.

156. El Kaddouri, A., et al., *Impact of a Compressive Stress on Water Sorption and Diffusion in Ionomer Membranes for Fuel Cells. A H-1 NMR Study in Vapor Equilibrated Nafion*. *Macromolecules*, 2016. 49(19): p. 7296-7307.
157. Satterfield, M.B., et al., *Mechanical properties of Nafion and titania/Nafion composite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2006. 44(16): p. 2327-2345.
158. Satterfield, M.B. and J.B. Benziger, *Viscoelastic properties of nafion at elevated temperature and humidity*. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2009. 47(1): p. 11-24.
159. Bauer, F., S. Denneler, and M. Willert-Porada, *Influence of temperature and humidity on the mechanical properties of Nafion 117 polymer electrolyte membrane*. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2005. 43(7): p. 786-795.
160. Fontanella, J.J., et al., *High-pressure electrical conductivity and NMR studies in variable equivalent weight NAFION membranes*. *Macromolecules*, 1996. 29(14): p. 4944-4951.
161. Scharfer, P., 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*, 2007. 303(1-2): p. 37-42.
162. Deabate, S., et al., *In situ confocal-Raman measurement of water and methanol concentration profiles in Nafion (R) membrane under cross-transport conditions*. *Journal of Power Sources*, 2008. 176(1): p. 39-45.
163. Hwang, G.S., et al., *Understanding Water Uptake and Transport in Nafion Using X-ray Microtomography*. *Acs Macro Letters*, 2013. 2(4): p. 288-291.
164. Zhang, Z.H., et al., *Spatial and temporal mapping of water content across Nafion membranes under wetting and drying conditions*. *Journal of Magnetic Resonance*, 2008. 194(2): p. 245-253.
165. Zhang, Z.H., et al., *Bi-modal water transport behavior across a simple Nafion membrane*. *Journal of Power Sources*, 2011. 196(20): p. 8525-8530.
166. Ouriadov, A.V., R.P. MacGregor, and B.J. Balcom, *Thin film MRI - High resolution depth imaging with a local surface coil and spin echo SPI*. *J. Magn. Reson.*, 2004. 169(1): p. 174-186.
167. Judeinstein, P., et al., *Low-field single-sided NMR for one-shot 1D-mapping: Application to membranes*. *Journal of Magnetic Resonance*, 2017. 277: p. 25-29.
168. Klein, M., et al., *Spatially and Temporally Resolved Measurement of Water Distribution in Nafion Using NMR Imaging*, in *Polymer Electrolyte Fuel Cells 13*, H.A. Gasteiger, et al., Editors. 2013. p. 283-289.
169. Klein, M., et al., *Spatially and Temporally Resolved Measurement of Water Distribution in Nafion Using NMR Imaging*. *ECS Transactions*, 2013. 58(1): p. 283-289.
170. Reuvers, N.J.W., et al., *Quantitative Water Uptake Study in Thin Nylon-6 Films with NMR Imaging*. *Macromolecules*, 2012. 45(4): p. 1937-1945.
171. Glover, P.M., et al., *A novel high-gradient permanent magnet for the profiling of planar films and coatings*. *Journal of Magnetic Resonance*, 1999. 139(1): p. 90-97.

172. Emid, S. and J.H.N. Creyghton, *HIGH-RESOLUTION NMR IMAGING IN SOLIDS*. Physica B & C, 1985. 128(1): p. 81-83.
173. Didierjean, S., et al., *Theoretical evidence of the difference in kinetics of water sorption and desorption in Nafion (R) membrane and experimental validation*. Journal of Power Sources, 2015. 300: p. 50-56.
174. Satterfield, M.B. and J.B. Benziger, *Non-fickian water vapor sorption dynamics by nafion membranes*. Journal of Physical Chemistry B, 2008. 112(12): p. 3693-3704.
175. Benziger, J.B., et al., *Interfacial Constraints on Water and Proton Transport Across Nafion Membranes*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2015. 53(22): p. 1580-1589.
176. Monroe, C.W., et al., *A vaporization-exchange model for water sorption and flux in Nafion*. Journal of Membrane Science, 2008. 324(1-2): p. 1-6.
177. Majsztrik, P., A. Bocarsly, and J. Benziger, *Water Permeation through Nafion Membranes: The Role of Water Activity*. Journal of Physical Chemistry B, 2008. 112(51): p. 16280-16289.
178. Daly, K.B., et al., *Molecular Dynamics Simulations of Water Permeation across Nafion Membrane Interfaces*. Journal of Physical Chemistry B, 2014. 118(29): p. 8798-8807.
179. Nagy, E., *Basic equations of the mass transport through a membrane layer*. 2012.
180. Duda, J.L., et al., *PREDICTION OF DIFFUSION-COEFFICIENTS FOR POLYMER-SOLVENT SYSTEMS*. Aiche Journal, 1982. 28(2): p. 279-287.
181. Motupally, S., A.J. Becker, and J.W. Weidner, *Diffusion of water in Nafion 115 membranes*. Journal of the Electrochemical Society, 2000. 147(9): p. 3171-3177.
182. Olesen, A.C., T. Berning, and S.K. Kaer, *On the diffusion coefficient of water in polymer electrolyte membranes*. ECS Transactions, 2012. 50(2): p. 12.
183. Zaton, M., J. Roziere, and D.J. Jones, *Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: a review*. Sustainable Energy & Fuels, 2017. 1(3): p. 409-438.
184. Dubau, L., et al., *A review of PEM fuel cell durability: materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies*. Wiley Interdisciplinary Reviews-Energy and Environment, 2014. 3(6): p. 540-560.
185. Robert, M., et al., *Towards a NMR-Based Method for Characterizing the Degradation of Nafion XL Membranes for PEMFC*. Journal of the Electrochemical Society, 2018. 165(6): p. F3209-F3216.
186. Han, J.H., K.W. Lee, and C.E. Lee, *H-1 nuclear magnetic resonance study of low-temperature water dynamics in a water-soaked perfluorosulfonic acid ionomer Nafion film*. Solid State Communications, 2017. 250: p. 28-30.
187. Panchenko, A., et al., *In-situ spin trap electron paramagnetic resonance study of fuel cell processes*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2004. 6(11): p. 2891-2894.
188. Lin, L., M. Danilczuk, and S. Schlick, *Electron spin resonance study of chemical reactions and crossover processes in a fuel cell: Effect of membrane thickness*. Journal of Power Sources, 2013. 233: p. 98-103.



189. Pozio, A., et al., *Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination*. *Electrochimica Acta*, 2003. 48(11): p. 1543-1549.
190. Mittal, V.O., H.R. Kunz, and J.M. Fenton, *Membrane degradation mechanisms in PEMFCs*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007. 154(7): p. B652-B656.
191. Ghassemzadeh, L., et al., *Chemical Degradation of Nafion Membranes under Mimic Fuel Cell Conditions as Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010. 114(34): p. 14635-14645.
192. Frensch, S.H., et al., *Impact of iron and hydrogen peroxide on membrane degradation for polymer electrolyte membrane water electrolysis: Computational and experimental investigation on fluoride emission*. *Journal of Power Sources*, 2019. 420: p. 54-62.
193. Healy, J., et al., *Aspects of the chemical degradation of PFSA ionomers used in PEM fuel cells*. *Fuel Cells*, 2005. 5(2): p. 302-308.
194. Kusoglu, A. and A.Z. Weber, *Electrochemical/mechanical coupling in ion-conducting soft matter*. *J Phys Chem Lett*, 2015. 6(22): p. 4547-4552.
195. Lim, C., et al., *Membrane degradation during combined chemical and mechanical accelerated stress testing of polymer electrolyte fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 2014. 257: p. 102-110.
196. Prat, M. and T. Agaësse, *Thin Porous Media*. *Handbook of porous media*. 2015.
197. Krainer, S. and U. Hirn, *Short timescale wetting and penetration on porous sheets measured with ultrasound, direct absorption and contact angle*. *Rsc Advances*, 2018. 8(23): p. 12861-12869.
198. Massin, C., et al., *Planar microcoil-based microfluidic NMR probes*. *Journal of Magnetic Resonance*, 2003. 164(2): p. 242-255.
199. Harel, E., et al., *Time-of-flight flow imaging of two-component flow inside a microfluidic chip*. *Physical Review Letters*, 2007. 98(1).
200. Harel, E. and A. Pines, *Spectrally resolved flow imaging of fluids inside a microfluidic chip with ultrahigh time resolution*. *Journal of Magnetic Resonance*, 2008. 193(2): p. 199-206.
201. Carret, G., T. Berthelot, and P. Berthault, *Enhancing NMR of Nonrelaxing Species Using a Controlled Flow Motion and a Miniaturized Circuit*. *Analytical Chemistry*, 2017. 89(5): p. 2995-3000.
202. Carret, G., T. Berthelot, and P. Berthault, *Inductive Coupling and Flow for Increased NMR Sensitivity*. *Analytical Chemistry*, 2018. 90(19): p. 11169-11173.
203. Gargam, N., et al., *Experimental System to Detect a Labeled Cell Monolayer in a Microfluidic Environment*. *Journal of Magnetic Resonance Imaging*, 2015. 42(4): p. 1100-1105.
204. Saggiomo, V. and A.H. Velders, *Simple 3D Printed Scaffold-Removal Method for the Fabrication of Intricate Microfluidic Devices*. *Advanced Science*, 2015. 2(9).
205. Britton, M.M., *MRI of chemical reactions and processes*. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2017. 101: p. 51-70.

206. Osvold, M., et al., *Biofilm Forming Bacteria during Thermal Water Reinjection*. Geofluids, 2017: p. 1-7.
207. Seymour, J.D., et al., *Anomalous fluid transport in porous media induced by biofilm growth*. Physical Review Letters, 2004. 93(19).

## RESUME

La membrane polymère électrolyte utilisée dans le cœur des piles à combustible PEMFC est le siège de phénomènes complexes impliqués dans le transfert efficace des protons de l'anode à la cathode. Les mouvements de l'eau qui hydrate la matrice de polymère conditionnent en particulier fortement les performances du matériau. Ce travail concerne l'étude du transport d'eau dans ce système par une approche expérimentale utilisant les méthodes de résonance magnétique nucléaire. L'accent est mis sur les méthodologies mises en œuvre afin d'appliquer des méthodes de RMN standards à un système qui l'est moins : une membrane d'une épaisseur de quelques dizaines de microns.