



HAL
open science

Caractérisation ex-situ par RMN et IRM des transferts d'eau à l'interface membrane/électrode dans les piles à combustible PEMFC

Christine Mrad

► **To cite this version:**

Christine Mrad. Caractérisation ex-situ par RMN et IRM des transferts d'eau à l'interface membrane/électrode dans les piles à combustible PEMFC. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Lorraine, 2023. Français. NNT : 2023LORR0358 . tel-04584864

HAL Id: tel-04584864

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-04584864>

Submitted on 23 May 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.



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES
UNIVERSITAIRES**

AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

Thèse

En vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

Mention : « Énergie et Mécanique »

**Ex-situ NMR and MRI characterization of water transfers at
the Membrane/Electrode interface in PEMFC fuel cells**

*Caractérisation ex-situ par RMN et IRM des transferts d'eau à
l'interface membrane/électrode dans les piles à combustible PEMFC*

Présentée par

Christine MRAD

Soutenue publiquement le 8 décembre 2023

Composition du Jury :

| | | |
|----------------------|--|---|
| Rapporteurs : | Mme. Marie POIRIER-QUINOT (Présidente du jury) | Professeur, Université Paris-Saclay, BioMaps, Orsay |
| | M. Anthony THOMAS | Maître de conférences, Université de Poitiers, Institut Pprime |
| Examineurs : | Mme. Eliane ESPUCHE | Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1, INSA, Lyon |
| | M. Olivier LOTTIN | Professeur, Université de Lorraine, LEMTA, Nancy |
| Encadrants : | M. Jean-Christophe PERRIN (Directeur de thèse) | Maître de conférences, Université de Lorraine, LEMTA, Nancy |
| | Mme. Assma El KADDOURI (Co-directrice de thèse) | Maître de conférences, Université de Lorraine, LEMTA, Nancy |

« A diamond is a chunk of coal that did well under pressure »

~ Henry Kissinger

Remerciements

Grâce à mon doctorat au sein du projet européen ALPE au laboratoire LEMTA à Nancy, j'ai enrichi mes compétences personnelles et professionnelles. J'exprime ma gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué à cette réussite par leur soutien et leur aide.

Aux membres du jury,

Marie Poirier-Quinot, Anthony Thomas je vous remercie de m'avoir fait l'honneur de juger mon travail en tant que rapporteurs. Aux Professeurs **Eliane Espuche** et **Olivier Lottin**, je vous remercie d'avoir accepté d'examiner mon rapport de thèse. Merci pour cette discussion enrichissante et fructueuse qui a ouvert de nombreuses perspectives à l'issue de ma soutenance.

À mes encadrants de thèse,

Jean-Christophe et Assma, un grand merci pour leur confiance et leur soutien tout au long de ces trois années de recherche.

Je tiens à remercier sincèrement **Jean-Christophe** pour son soutien dès les premiers jours du confinement lors de mon arrivée en France. Merci de m'avoir transmis tes méthodes de travail et d'avoir encouragé ma progression et l'approfondissement de mes recherches. Je suis reconnaissante pour l'héritage scientifique partagé, ainsi que pour ta compréhension, ton aide et ton soutien constants pendant ces trois années. Tu as su guider parfaitement mon projet multidisciplinaire !

Toute ma reconnaissance et ma gratitude vont à ma co-directrice de thèse, **Assma**, qui s'est toujours montrée disponible pour me soutenir, engager des discussions et me transmettre non seulement sa méthodologie de recherche, mais aussi ses méthodes pédagogiques. Merci pour le temps que tu m'as accordé pendant nos réunions pour analyser, discuter et comprendre mes résultats. Merci **Assma** pour tes conseils avisés qui ont contribué à façonner la personne que je suis aujourd'hui. Pour moi, tu n'es pas seulement mon encadrante, mais aussi ma sœur :)

Ensemble, vous avez été les encadrants idéaux, assurant le déroulement parfait d'un projet de recherche.

Au directeur du projet et du laboratoire,

Olivier, tu es l'un des meilleurs leaders de projet que j'ai rencontrés. Ton expertise scientifique et nos échanges ont considérablement enrichi mes compétences ainsi que ma capacité d'analyse et de recherche. Merci pour le temps que tu m'as accordé, toujours avec une bonne humeur constante.

Aux membres des deux équipes HSE et IRM pour l'Ingénierie,

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers l'ingénieur **Kevin**, qui a investi un temps considérable pour le développement du banc d'humidification, répondant ainsi aux performances spécifiques nécessaires à mon projet de thèse. Merci pour tes explications, nos discussions, ainsi que le temps que tu m'as accordé pour m'aider à trouver des solutions aux divers problèmes rencontrés. Sans ton effort, nous n'aurions pas pu mener à bien nos

*expériences et nos études. Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers **Laoues** pour son soutien, ses nombreux conseils et les heures que nous avons passées ensemble dans le bureau en RMN. Un grand merci à **Sébastien** pour sa disponibilité et son assistance lors de l'installation de mes manipulations. C'était un plaisir d'interagir avec **Jérôme, Sabine, Feina, Gwendal, Julia, Gaël, Sophie, Valérie, Virginie, et Giuseppe**. J'apprécie leurs encouragements constants et leur aide bienvenue lorsque j'en avais besoin. Un grand merci à tous les doctorants, post-doctorants des deux équipes avec qui j'ai partagé de bons moments : **Aninda, Ferial, Meriem, Zarina, William, Guillaume**, et les autres. Vos gentillesse, vos aides et les moments inoubliables passés au LEMTA sont très appréciés. Un merci particulier également aux stagiaires qui ont contribué à faire avancer ce travail : **David, Ishak, Mathieu, Fatima Zahrae et Vincent**.*

À mes amis,

***Hassan, Mariam, Toni, et Amina**, j'aimerais vous exprimer ma gratitude pour ne jamais m'avoir abandonnée et pour votre soutien constant. **Hassan**, j'ai gagné un frère pendant ces trois années ; tu es toujours prêt à être là quand je t'appelle. **Mariam**, nous avons partagé des moments de fou rire mais aussi de pleurs. Tu étais proche comme une sœur, je n'oublie pas tes conseils précieux. **Toni**, je t'ai embêté pas mal de fois, mais j'étais toujours sûr que tu répondrais rapidement. **Amina**, ton sourire brillant et tes rires restent dans mes oreilles même si nous ne sommes plus à Nancy. Je n'oublierai jamais tous les bons moments que nous avons partagés ensemble. Sans votre présence à mes côtés, rien de tout cela n'aurait été possible ! Je souhaite également exprimer ma profonde gratitude envers mon médecin, **Rabih**, pour son soutien précieux, surtout au cours de la première phase de ma thèse. Tu as été là pour moi dans les bons comme les mauvais moments, en particulier pendant la période difficile de la pandémie de Covid-19. Je tiens également à exprimer ma gratitude envers **Tony**, qui m'a soutenue durant la dernière phase de ma thèse. Tu m'as encouragée et remontée le moral, et tu as su me soutenir à travers mes différents états. Tu fais partie des personnes qui mettent leurs paroles en action.*

À ma famille,

*Enfin, mais non des moindres, mes remerciements spéciaux vont aux membres de ma famille : ma mère, **Samira Roukoz**, mon père, **Georges Mrad**, ma sœur **Marguerite** et sa famille : **Elie, Charbel, Yorgo**, et mes deux frères **Elie et Mrad** ainsi que sa fiancée **Joyce**. Un grand merci du fond du cœur pour toutes les heures que vous m'avez consacrées, pour votre soutien inconditionnel à chaque moment de ma vie. **Papa**, merci d'avoir cru en moi dès mon premier entretien pour cette thèse. Tu as su que je serais acceptée avant même que je ne le croie moi-même. Mes remerciements les plus chaleureux, de tout mon cœur, vont à ma mère, qui ne m'a jamais abandonnée. **Sans toi maman, je n'aurais pas pu accomplir tout cela !** J'apprécie énormément ta patience et ta disponibilité à chaque fois que j'avais besoin de toi, que ce soit la nuit ou le jour. Merci **Mami** d'avoir été mon premier fan et de m'avoir accordée une attention exceptionnelle et une confiance depuis la première seconde de ma vie. Je n'oublierai jamais les nuits que tu as veillé sur ma moralité, ma santé et mes études. Merci d'être toujours là quand j'ai besoin de parler, d'être mon pilier sur lequel je me repose depuis toujours. Merci pour ton amour et ta tendresse qui m'ont encouragé à donner le meilleur de*

moi-même. Je te remercie aussi pour tes sacrifices, ton amour inconditionnel et ton soutien constant. **Mami, je suis là, celle que je suis aujourd'hui, grâce à toi :*** Mes parents, vous nous avez toujours inculqué l'importance du développement scientifique, et vos conseils nous ont guidés jusqu'ici, alors merci ! **Je suis tellement fière de vous avoir comme parents <3** J'aimerais exprimer ma gratitude envers mon idole, ma chère sœur **Marguerite**, qui a été mon soutien le plus proche. Tu es la personne en qui j'ai toute confiance et sur qui je peux compter. Un grand merci également à **mes frères Mrad et Elie** qui m'ont toujours encouragée au cours de ces trois années. **C'est une bénédiction d'être entourée par une telle famille !** J'espère que votre présence, que ce soit dans les moments de joie ou de plus grandes difficultés, restera gravée dans ma vie éternellement.

Je rends grâce à DIEU, un soutien constant à chaque étape de ma vie, notamment dans les moments de difficulté et de succès. C'est grâce à Lui que j'ai pu atteindre ce point !

Enfin, je dédie ce travail de thèse ainsi que toutes ces années d'études à ma mère, qui ne m'a jamais abandonnée à aucun moment de ce parcours.

À ma mère,

Table des matières

| | |
|---|----|
| <i>Introduction générale</i> | 1 |
| <i>Chapitre I : Transport d'eau dans les membranes échangeuses de protons</i> | 5 |
| 1. Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) | 6 |
| 1.1. Principe de fonctionnement..... | 6 |
| 1.2. Composants..... | 7 |
| 2. Généralités sur les membranes Nafion | 12 |
| 2.1. Structure chimique | 13 |
| 2.2. Phénomènes de transport..... | 14 |
| 3. Propriétés de sorption de l'eau | 19 |
| 3.1. Isotherme de sorption | 19 |
| 3.2. Teneur en eau résiduelle | 22 |
| 3.3. Paradoxe de Schroeder | 23 |
| 3.4. Gonflement et propriétés mécaniques | 24 |
| 4. Transports diffusifs dans la membrane Nafion | 25 |
| 4.1. Autodiffusion de l'eau | 25 |
| 4.2. Diffusion mutuelle | 27 |
| 5. Mesure de la répartition de l'eau dans les membranes Nafion | 29 |
| 5.1. Techniques de mesures..... | 29 |
| 5.2. Études par RMN/IRM..... | 30 |
| 5.3. Transports interfaciaux..... | 34 |
| 6. Objectifs de l'étude | 36 |
| References | 37 |
| <i>Chapitre II - Caractérisation du transfert d'eau dans les membranes PEM par les méthodes de RMN et d'IRM</i> | 48 |
| 1. Généralités sur le phénomène de résonance magnétique nucléaire | 49 |
| 1.1. Aimantation..... | 50 |
| 1.2. Signal de RMN | 51 |
| 1.3. Relaxation de l'aimantation..... | 52 |
| 2. Instrumentation | 55 |
| 2.1. Généralités | 55 |
| 2.2. Instrumentation spécifique à l'étude de couches minces | 56 |
| 3. Mesures par RMN | 65 |
| 3.1. Déplacement chimique..... | 66 |
| 3.2. Temps de relaxation T_2 | 67 |
| 3.3. Imagerie du profil d'eau dans les membranes PEM..... | 69 |
| 4. Tests de compatibilité des éléments d'assemblage membrane/électrodes | 76 |
| 5. Cellule de mesure | 79 |

| | |
|---|------------|
| 6. Banc d’humidification..... | 81 |
| References | 82 |
| <i>Chapitre III - Étude in-situ d’une membrane Nafion soumise à des conditions</i> | |
| <i>hygrothermiques contrôlées</i> | <i>83</i> |
| Commentaires sur l’article et conclusions..... | 84 |
| Article: NMR characterization of proton exchange membranes in controlled hygrometry | |
| conditions | 86 |
| Abstract | 86 |
| 1. Introduction..... | 87 |
| 2. Materials and methods..... | 88 |
| 2.1. Experimental setup..... | 88 |
| 2.2. NMR and MRI protocols | 90 |
| 3. Results | 93 |
| 3.1. Performance of the humid air generator | 93 |
| 3.2. <i>In-situ</i> NMR measurements of membrane properties | 95 |
| 3.3. Reduce acquisition time with partial acquisition | 102 |
| 4. Perspectives: record transient hydration profiles, study interfacial water transfer and | |
| determine the evolution of the diffusion coefficient..... | 105 |
| 5. Conclusion | 108 |
| References | 109 |
| <i>Chapitre IV – Étude du transport de l’eau diffusif et interfacial à travers les membranes</i> | |
| <i>PFSA.....</i> | <i>113</i> |
| Commentaires sur l’article et conclusions..... | 114 |
| Article: Water transfer across PFSA membranes: diffusion and interfacial transport..... | 115 |
| Résumé | 115 |
| 1. Introduction..... | 116 |
| 2. Matériels et Méthodes | 117 |
| 2.1. Expériences..... | 117 |
| 2.2. Modélisation du transfert d’eau..... | 118 |
| 3. Résultats | 123 |
| 4. Discussion | 128 |
| 4.1. Résistances d’interface..... | 128 |
| 4.2. Coefficient de diffusion mutuelle | 128 |
| 4.3. Lien entre autodiffusion et diffusion mutuelle de l’eau dans le Nafion..... | 129 |
| 5. Conclusion | 130 |
| References | 131 |

*Chapitre V : Impact de la couche catalytique sur le transfert de masse à l'interface
membrane/couche catalytique..... 133*

1. Contribution de la thèse au projet ALPE134

1.1. Approche expérimentale 134

1.2. Échantillons étudiés..... 136

2. Propriétés de sorption d'eau137

2.1. Sorption Dynamique de Vapeur 137

2.2. Isothermes et cinétiques de sorption..... 138

3. Distribution de l'eau et résistances d'interfaces membrane/couche catalytique.....141

3.1. Optimisation du protocole expérimental 141

3.2. Mesures en régime permanent..... 147

3.3. Mesures en régime transitoire : évolution de la distribution de l'eau en fonction du temps.162

References171

Résumé et conclusions173

Annexe176

Introduction générale

L'énergie propre et durable est devenue une priorité cruciale du XXI^e siècle, en réponse au changement climatique et à l'impératif pressant de réduire considérablement les émissions de gaz à effet de serre (GES). Ces émissions sont principalement générées par la consommation massive de combustibles fossiles tels que le pétrole, le charbon et le gaz naturel. Face à la croissance continue des besoins énergétiques mondiaux, à l'épuisement progressif des réserves de ces combustibles fossiles et à l'impact environnemental inquiétant de leur utilisation, il devient impératif de rechercher et de développer des sources d'énergie alternatives respectueuses de l'environnement.

Dans cette optique, de nombreux accords et lois ont été établis. Parmi ceux-ci, le Pacte Vert pour l'Europe (Green Deal), présenté en 2019 par la Commission européenne, se présente comme une feuille de route ambitieuse visant à rendre l'Europe neutre en carbone d'ici 2050 [1]. L'Union européenne se démarque en tant que principale puissance économique engagée dans la réduction des émissions de GES, ayant dépassé en 2020 son objectif initial (une réduction de 20 %) en réduisant ses émissions de 31 % par rapport à 1990. Elle s'engage désormais à renforcer cet objectif en visant une réduction de 55 % d'ici 2030, au lieu des 40 % précédemment prévus, dans le but ultime de parvenir à une économie totalement décarbonée conformément à l'Accord de Paris conclu en 2015 [2], [3].

Pour atteindre la neutralité climatique, l'hydrogène se distingue comme un vecteur énergétique prometteur. Il peut être produit par électrolyse, une technologie qui transforme l'énergie électrique en énergie chimique. L'hydrogène ainsi généré peut être stocké en vue de son utilisation dans l'alimentation des piles à combustible, lesquelles convertissent l'énergie chimique en énergie électrique. L'ensemble du processus est désigné sous le terme « Power-to-H₂-to-Power ».

En septembre 2020, le gouvernement français a lancé son plan hydrogène « vert » en investissant 7.2 milliards d'euros pour la prochaine décennie [4], dans le but de promouvoir le développement de l'électrolyse de l'eau et des véhicules à pile à combustible à hydrogène, notamment dans les secteurs des bus, des poids lourds et des trains. Dans cette quête constante d'un avenir énergétique plus propre, les Piles à Combustible à Membrane Échangeuse de Protons (PEMFC) émergent comme une technologie prometteuse, offrant un potentiel

significatif pour la transition vers une économie à faibles émissions de carbone. Les PEMFC suscitent un vif intérêt grâce à leur efficacité énergétique élevée, leur faible impact environnemental et leur capacité à fournir une source d'énergie continue et propre. Cette technologie représente une alternative attrayante et efficace aux combustibles fossiles, avec une multitude d'applications potentielles dans les secteurs stationnaire, portable et des transports. Cependant, malgré des avancées technologiques significatives, la généralisation à grande échelle des PEMFC demeure limitée en raison de leurs coûts élevés et des défis persistants liés à leur durabilité et leurs performances. Dans ce contexte, plusieurs projets de recherche ont été entrepris pour mieux comprendre les mécanismes de transport au sein des PEMFC et réduire leurs coûts. L'un des défis les plus intéressants à relever concernant le coût de ces systèmes est le catalyseur de platine (Pt), le plus couramment utilisé en PEMFC en raison de sa bonne activité catalytique. L'objectif est donc de diminuer la quantité de Pt dans les électrocatalyseurs afin de rendre les PEMFC plus compétitives par rapport aux technologies conventionnelles.

C'est dans ce contexte qu'a commencé en 2020 le projet européen « ALPE : Advanced Low-Platinum hierarchical Electrocatalysts for low-T fuel cells », réunissant trois pays de l'Union Européen : l'Italie, la France et la Pologne [5]. En Italie, l'Université de Padoue (UNIPD) est le partenaire principal, avec le Centre de Recherche Fiat S.C.p.A. (CRF – C.R.F.) et BRETON. En France, le projet compte parmi ses partenaires le Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA), l'Université de Lorraine, et l'Institut polytechnique de Grenoble (INPG). Enfin, l'Université de Varsovie (UNIWARSAW) est notre partenaire en Pologne. Ce projet « ALPE » a pour objectif de relever le défi du coût élevé des PEMFC en développant des électrocatalyseurs contenant une quantité de platine réduite d'un facteur de 1.5 à 2 par rapport à l'état de l'art de 2019, tout en maintenant une durabilité supérieure à 5000 heures pour une application automobile.

Pendant le fonctionnement d'une pile à combustible, des réactions électrochimiques se produisent au cœur de la pile, sur des sites catalytiques de platine situés aux interfaces entre les électrodes et l'électrolyte. L'électrolyte, constitué d'une membrane ionomère hydratée, remplit un rôle essentiel en facilitant le transport des protons, car l'eau agit comme un transporteur des protons. L'un des principaux défis lors du fonctionnement des PEMFC est de gérer efficacement l'eau dans le cœur de la pile, en particulier pour assurer une bonne hydratation de la membrane, afin qu'elle puisse remplir efficacement son rôle d'électrolyte en transportant les protons d'une électrode à l'autre.

Actuellement, les ionomères les plus fréquemment utilisés dans les PEMFC sont les acides perfluorosulfoniques (PFSA), notamment les membranes Nafion[®], en raison de leur bonne conductivité protonique, stabilité chimique et résistance mécanique. Cependant, il est important de noter que la réduction de la quantité de platine peut avoir un impact sur la production d'eau au niveau des sites catalytiques de l'interface entre la membrane et l'électrode, et, par conséquent, sur l'hydratation de l'électrolyte, ce qui a un effet sur le transport des protons au sein de la pile.

En tant que partenaires au projet « ALPE », cette thèse est consacrée à la mise au point de protocoles expérimentaux permettant l'analyse de l'interface membrane/électrode par la spectroscopie et l'imagerie de résonance magnétique (RMN/IRM). L'objectif est de caractériser l'effet de la diminution de la charge en platine sur les phénomènes de transport d'eau interfacial.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres :

- Le chapitre I est une synthèse bibliographique sur les piles à combustible à membranes échangeuse de protons, avec un accent particulier sur les membranes Nafion et les phénomènes de transport. Il présente également des études de la distribution de l'eau à travers les membranes Nafion, en mettant en lumière les travaux réalisés à l'aide des méthodes RMN/IRM.
- Le chapitre II est consacré à la description de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, en détaillant les séquences de mesures utilisées dans ce travail de caractérisation des membranes. Nous présentons également l'instrumentation spécifique utilisée pour l'étude de couches minces de Nafion ainsi que la cellule de mesure choisie pour être compatible à notre dispositif expérimental.
- Le chapitre III est consacré à une étude *in-situ* d'une membrane Nafion de type N1110, soumise à des conditions hygrothermiques rigoureusement contrôlées grâce au banc d'humidification de gaz développé dans notre laboratoire. Il met en évidence l'impact de l'histoire hygrothermale des membranes Nafion et la possibilité de l'éliminer par des cycles d'humidité. La méthode présentée permet de déterminer les résistances au transfert d'eau à l'interface membrane/air et de mesurer l'évolution temporelle des profils d'eau à travers la membrane.
- Dans le chapitre IV, nous mesurons la distribution d'eau au sein d'une membrane Nafion N1110 soumise à de l'air humide d'un côté et de l'air sec de l'autre. La mesure simultanée

des profils d'eau et du flux qui la traverse, permet de découpler les effets diffusifs des effets interfaciaux. Grâce à une modélisation basique, la méthode permet en outre de déterminer l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la teneur en eau de la membrane

- Enfin, le chapitre V décrit l'impact de l'ajout d'une couche catalytique sur les résistances interfaciales, ainsi que l'effet de la variation du chargement en platine.

References

- [1] "Pacte vert et paquet climat : l'UE vise la neutralité carbone dès 2050," vie-publique.fr. Consulté : Sep. 27, 2023. [En ligne]. disponible à l'adresse : <https://www.vie-publique.fr/eclairage/272297-pacte-vert-et-paquet-climat-lue-vise-la-neutralite-carbone-des-2050>
- [2] N. Lipcaneanu and G. Amanatidis, "Lutte contre le changement climatique," Consulté : sep 27. 2023. [En ligne]. disponible à l'adresse : <https://www.europarl.europa.eu/factsheets/fr/sheet/72/lutte-contre-le-changement-climatique>.
- [3] Nations unies, "Accord de Paris," 2015.
- [4] "Hydrogène : la France détaille son plan à 7 milliards d'euros," Les echos. Consulté : Sep. 27, 2023. [En ligne]. disponible à l'adresse : <https://www.lesechos.fr/industrie-services/energie-environnement/hydrogene-la-france-detaille-a-son-plan-a-7-milliards-deuros-1240547#:~:text=Un%20plan%20%C3%A0%207%2C2,en%20mati%C3%A8re%20de%20mobilit%C3%A9%20lourde>.
- [5] "ALPE," Raw Materials. Consulté : Sep. 27, 2023. [En ligne]. disponible à l'adresse : <https://www.alpe-kic.eu/>

Chapitre I : Transport d'eau dans les membranes échangeuses de protons

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| 1. Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)..... | 6 |
| 1.1. Principe de fonctionnement..... | 6 |
| 1.2. Composants..... | 7 |
| 2. Généralités sur les membranes Nafion..... | 12 |
| 2.1. Structure chimique..... | 13 |
| 2.2. Phénomènes de transport..... | 14 |
| 2.2.1. Transport de l'eau..... | 14 |
| 2.2.2. État d'hydratation et conductivité protonique..... | 16 |
| 2.2.3. Mécanismes de transport des protons..... | 18 |
| 3. Propriétés de sorption de l'eau..... | 19 |
| 3.1. Isotherme de sorption..... | 19 |
| 3.2. Teneur en eau résiduelle..... | 22 |
| 3.3. Paradoxe de Schroeder..... | 23 |
| 3.4. Gonflement et propriétés mécaniques..... | 24 |
| 4. Transports diffusifs dans la membrane Nafion..... | 25 |
| 4.1. Autodiffusion de l'eau..... | 25 |
| 4.2. Diffusion mutuelle..... | 27 |
| 5. Mesure de la répartition de l'eau dans les membranes Nafion..... | 29 |
| 5.1. Techniques de mesures..... | 29 |
| 5.2. Études par RMN/IRM..... | 30 |
| 5.3. Transports interfaciaux..... | 34 |
| 6. Objectifs de l'étude..... | 36 |
| References..... | 37 |

1. Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

Les PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells) sont des dispositifs électrochimiques qui convertissent de l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur. Elles offrent une efficacité de conversion pouvant être 2 à 3 fois supérieure à celle des moteurs à combustion interne [1]. Les piles à combustibles à basse température fonctionnent à moins de 100 °C. Elles présentent actuellement l'option la plus polyvalente et attrayante pour une alternative efficace aux énergies fossiles dans différents domaines d'application. Les PEMFC peuvent être utilisées dans le secteur des transports pour alimenter un moteur électrique en combinaison avec des batteries ou des supercondensateurs. Elles sont également utilisées dans la production d'énergie stationnaire ou pour des applications portables.

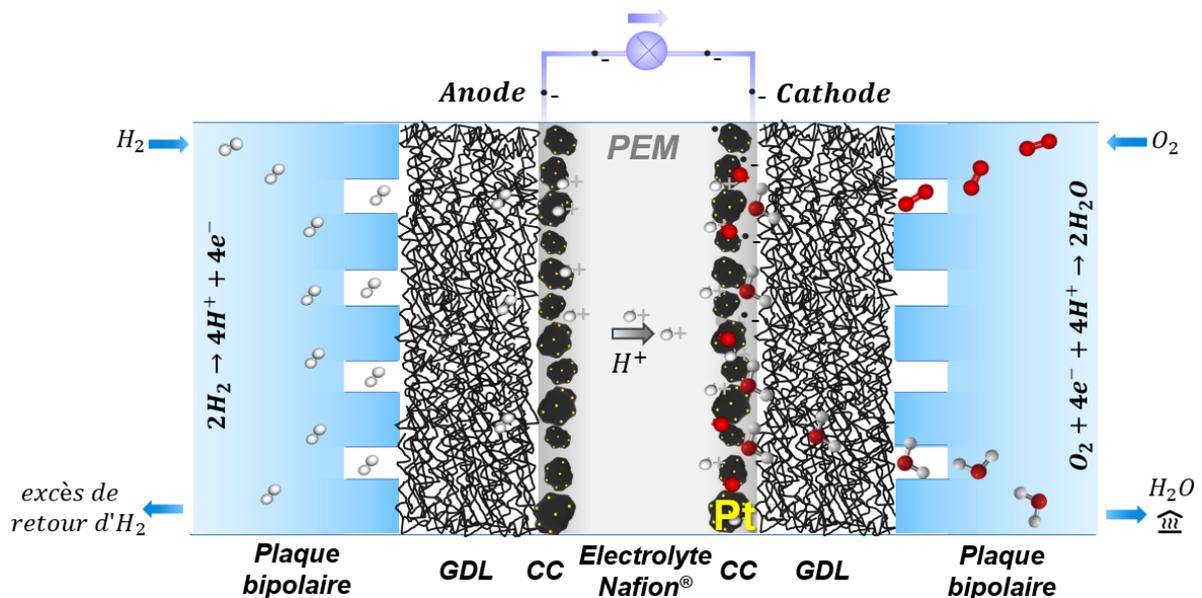
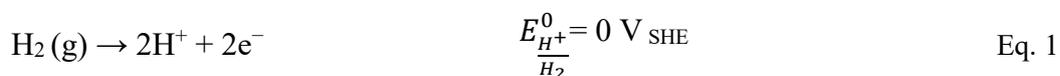


Figure I. 1 : Schéma de fonctionnement d'une PEMFC

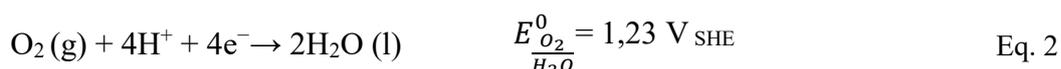
1.1. Principe de fonctionnement

Lors du fonctionnement, le système est approvisionné par du dihydrogène gazeux du côté anode et par de l'air ou de l'oxygène pur du côté cathode. À l'anode, l'hydrogène se décompose en protons et en électrons (réaction d'oxydation de l'hydrogène, HOR) :



où E^0 est le potentiel standard d'oxydo-réduction par référence à la SHE (Standard Hydrogen Electrode).

Les protons sont transportés à travers l'électrolyte vers la cathode, tandis que les électrons sont recueillis par un circuit externe générant, ainsi un courant électrique. À la cathode, la réaction de réduction de l'oxygène par les électrons se produit, conduisant à la formation d'eau en présence de protons (réduction de l'oxygène, ORR) :



1.2. Composants

Une pile à combustible est composée de différents éléments, comme illustré sur la **Figure I. 1** :

a) **les plaques bipolaires** (BPP pour « Bipolar Plates ») : sont des plaques gravées de canaux, d'environ 0.5 à 1 mm de largeur et de profondeur, utilisées pour approvisionner le cœur de pile en gaz réactifs (H_2 , O_2 ou air) de manière uniforme. Elles facilitent la gestion de l'eau et de la chaleur produites ainsi que l'évacuation des gaz en excès, tout en collectant le courant électrique. Les BPP peuvent être classées en trois groupes selon leur composition : les plaques bipolaires en graphite, métalliques ou composites. D'une part, les BPP en graphite possèdent une bonne résistance chimique et une conductivité électrique élevée, mais leur coût est élevé et leur résistance mécanique est insuffisante. D'autre part, les BPP métalliques ont une grande résistance mécanique ainsi que de bonnes conductivités thermique et électrique, mais leur stabilité chimique n'est pas satisfaisante. Il est nécessaire en effet que la résistance mécanique et la stabilité chimique soient grandes, car des problèmes de corrosion peuvent survenir dans l'environnement acide ($\text{pH} = 2-3$) et à la température ($80 \text{ }^\circ\text{C}$) des systèmes [2]. C'est pourquoi l'idée de développer des composites carbone-polymère a émergé.

Afin d'optimiser le champ d'écoulement des gaz et de l'eau, différentes formes de canaux sont utilisées. Parmi celles-ci, on retrouve les configurations à écoulement parallèle, interdigité et en serpentin (**Figure I. 2**). La configuration des canaux la plus couramment utilisée est celle en forme de « serpentin », comme présenté dans la **Figure I. 2.c** [3].

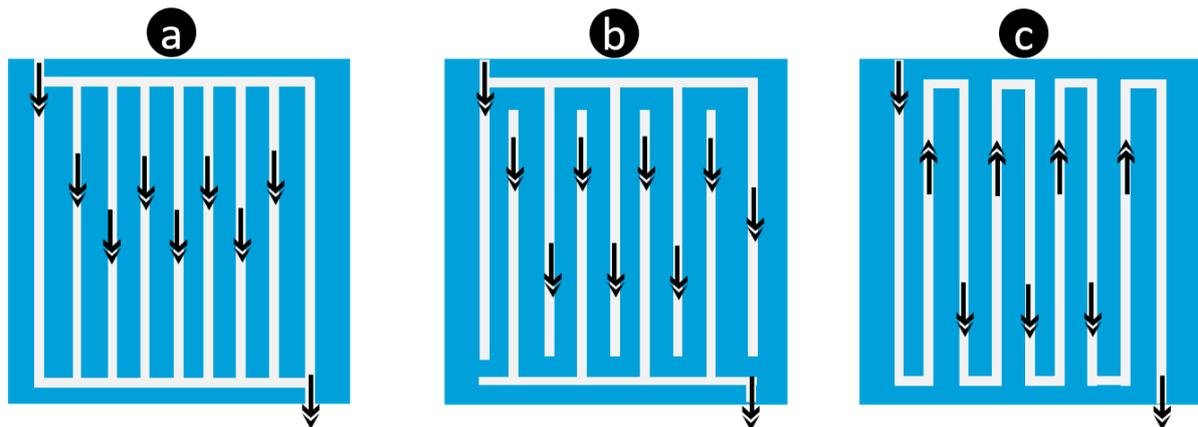


Figure I. 2 : Les configurations des champs d'écoulement utilisées : **(a)** canaux parallèles, **(b)** canaux interdigités, **(c)** canaux serpentins [3].

b) **la couche de diffusion des gaz** (GDL pour « Gas Diffusion Layer »), d'épaisseur 100 à 300 μm , se compose d'une couche macroporeuse constituée de fibres de carbone (papier ou tissu), souvent associée à une couche microporeuse (MPL pour « Microporous Layer »), composée de poudre de noir de carbone et de polytétrafluoroéthylène (PTFE) hydrophobe [4]. La couche macroporeuse présente une porosité d'environ 80 %, avec des pores dont la taille varie généralement de 10 à 30 μm . La couche microporeuse présente des pores beaucoup plus petits, de 0.01 à 0.5 μm [5–8] . La GDL remplit trois fonctions essentielles: elle assure une distribution uniforme des réactifs (hydrogène ou oxygène) sur la surface de la couche catalytique, permet le transport des électrons de l'électrode vers le collecteur du courant et la dissipation thermique au niveau des électrodes [3]. De plus, elle garantit un bon support mécanique à l'assemblage membrane/électrodes. Lors du fonctionnement de la pile, la GDL joue un rôle crucial dans la gestion de l'eau, car elle permet l'évacuation de l'eau produite vers les plaques bipolaires. En effet, la distribution de la taille des pores, le type de carbone utilisé, ainsi que la charge en PTFE des couches MPL jouent un rôle déterminant dans la gestion de l'eau au sein des PEMFC, car elles peuvent être ajustées en fonction des conditions de fonctionnement de la pile. L'hydrophobicité de la couche microporeuse améliore globalement les performances de la pile, en prévenant le retour de l'eau de la GDL vers les couches catalytiques, comme illustré dans la **Figure I. 3**. De plus, la structure granulaire de la MPL permet de protéger efficacement la membrane contre la perforation par les fibres de carbone et de faciliter le dépôt des électrodes [6].

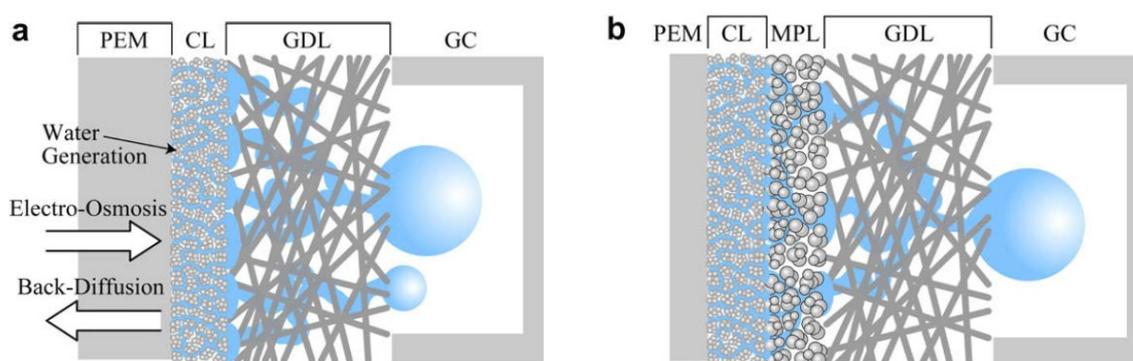


Figure I. 3 : Schéma représentatif du transport de l'eau dans la couche de diffusion de gaz (GDL) (a) sans MPL (b) avec MPL. (GC = canal de plaque bipolaire) [9].

c) **les électrodes ou les couches catalytiques** : elles sont formées d'une poudre de carbone sur laquelle le catalyseur (platine ou alliages de platine) est déposé, le tout étant lié par un ionomère Nafion. Le carbone est le support le plus couramment utilisé en raison de sa grande disponibilité et de son faible coût [10]. Cette partie de la PEMFC est le siège des réactions d'oxydo-réduction, elle présente donc une importance cruciale pour le bon fonctionnement de la pile. Ainsi pour obtenir un fonctionnement optimal, il est nécessaire d'avoir un point de triple contact entre le conducteur électronique, le catalyseur et le conducteur protonique [11]. La **Figure I. 4** montre un schéma représentatif de cette zone. Les électrodes doivent aussi présenter d'autres caractéristiques importantes pour assurer un fonctionnement optimal de la pile. Elles doivent en effet être suffisamment poreuses pour assurer la distribution de gaz jusqu'aux sites actifs et permettre l'évacuation des produits formés. Elles doivent également avoir une bonne conductivité électronique et un bon support catalytique qui est surtout fourni par les poudres de carbone. Enfin, elles doivent permettre une conduction protonique adéquate et assurer la cohésion mécanique de l'électrode [5,12]. Cette dernière est garantie par la présence de l'ionomère, qui assure cette liaison entre catalyseur et membrane, afin d'obtenir une continuité en termes de conductivité ionique au sein des électrodes, c'est-à-dire de l'anode vers la membrane et de la membrane vers la cathode.

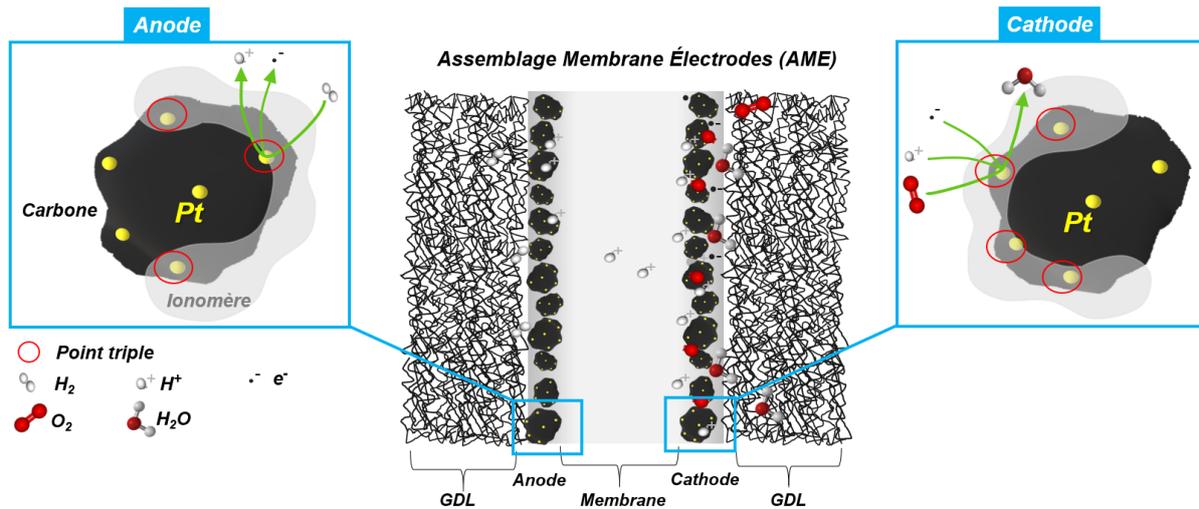


Figure I. 4 : Schéma des zones des "points triples" à l'anode et à la cathode.

Les couches catalytiques (8 à 15 μm) peuvent être déposées soit directement de part et d'autre de l'électrolyte, formant ainsi une CCM (Catalyst-Coated Membrane), soit sur la couche de diffusion GDL pour former un assemblage nommé CCB (Catalyst Coated Backing) ou CCS (Catalyst-Coated Substrate) [13]. En plus de ces deux méthodes de fabrication de l'AME, la CCM et la CCS/CCB, une troisième méthode de transfert par décalcomanie peut être utilisée en fabriquant le catalyseur sur un support inerte (tel que : le Teflon, le Kapton ou un papier aluminium) pour le transférer ensuite sur la membrane en appliquant un pressage à chaud. Cette méthode est appelée en anglais : « Decal Transfer Method (DTM) » [14,15]. Dans cette dernière méthode, l'un des points critiques est de réussir à transférer complètement la couche de catalyseur sur la membrane, donc de choisir un support compatible en prenant compte plusieurs paramètres tels que la stabilité chimique et mécanique, l'hydrophobicité, et la force d'adhérence avec les couches catalytiques [16]. Ainsi, la fabrication des assemblages membrane-électrodes se fait plus couramment par les méthodes CCB ou CCM (**Figure I. 5**). Quelle que soit la méthode de dépôt de la couche catalytique, il est essentiel de former une encre comprenant les trois éléments de l'électrode. En général, l'encre peut être préparée avec : (i) différents solvants tels que l'eau, l'éthanol ou l'isopropanol, (ii) différentes quantités d'ionomère Nafion, dont le pourcentage massique peut varier entre 5 % et 20 % en poids, et (iii) différentes proportions de poudre platine/poudre de carbone (Pt/C), telles que 20 %, 40 % ou 50 % de Pt [17–20]. En effet, l'optimisation de la composition de l'encre catalytique dépend des conditions de dépôt et du solvant utilisé. Parmi les méthodes courantes de dépôt d'électrode, il existe : la sérigraphie, l'impression à jet d'encre, l'enduction (ou « doctor blade coating method » en anglais),

l'héliogravure, la méthode « roll-to-roll », la méthode slot-die, la pulvérisation et l'électropulvérisation [17,21–30], etc... Une fois l'électrode déposée sur la membrane ou sur les couches de diffusion, une étape de pressage à chaud est appliquée sur la CCM avec la GDL ou la GDE avec la membrane, pour former le cœur de la pile. Cette étape se réalise généralement à une température voisine de la transition vitreuse de l'ionomère afin d'améliorer le contact interfacial.

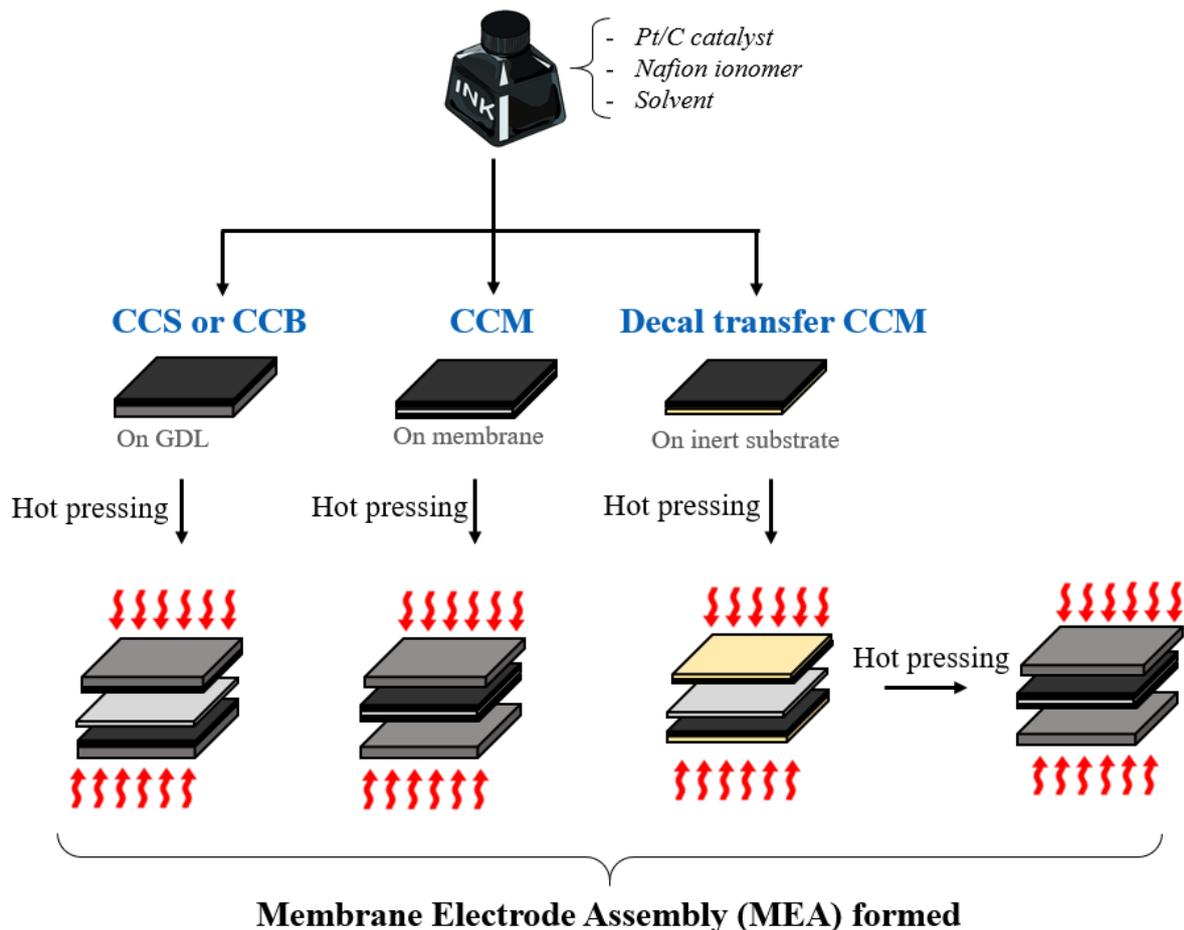


Figure I. 5 : Illustration des méthodes utilisées pour la fabrication de l'AME.

Il existe divers types d'électrocatalyseurs utilisés dans les PEMFC, tels que le platine, les alliages de platine, les catalyseurs à base de palladium, les oxydes de métaux de transition [31], [25]... Cependant, le platine demeure l'élément le plus couramment utilisé car il reste le plus performant. Par conséquent, les scientifiques se concentrent intensément sur la recherche de fabrication et l'étude des propriétés électrocatalytiques des nouveaux nanomatériaux à base de platine en vue du développement de futures PEMFC plus économiques [32]. Parmi ces projets

de recherche s'inscrit un projet européen appelé « ALPE », auquel nous participons en tant que partenaires dans le cadre de cette thèse.

d) **l'électrolyte** : il s'agit d'une membrane ionomère placée entre les électrodes qui doit présenter différentes propriétés :

- Séparer efficacement les gaz réactifs (le dihydrogène et le dioxygène) pour empêcher leur traversée d'un côté à l'autre (« crossover »). Le « crossover » conduit en effet à la formation d'eau oxygénée H_2O_2 qui peut par suite contribuer à la dégradation chimique de la membrane
- Être isolante électronique afin de forcer les électrons à circuler au travers du circuit extérieur et éviter les courts-circuits.
- Assurer une bonne conductivité ionique entre les électrodes afin de permettre un transfert efficace des protons de l'anode vers la cathode.
- Présenter une stabilité mécanique, thermique et chimique afin de résister aux conditions de pression, température et d'environnement chimique radicalaire, qu'elle subit lors du fonctionnement de la pile. Elle doit donc supporter les contraintes mécaniques de compression et de cisaillement dû au serrage de la pile, à la présence des canaux et des dents des plaques bipolaires. Lors des cycles de démarrage/redémarrage, la membrane sera soumise à des cycles de gonflement/dégonflement provoqués par l'absorption/désorption d'eau. Ces contraintes cycliques, résultant du gonflement et du rétrécissement, peuvent potentiellement provoquer l'apparition de défauts tels que des trous et/ou des microfissures dans la membrane, et donc peuvent entraîner la dégradation mécanique de celle-ci.

2. Généralités sur les membranes Nafion

Les électrolytes les plus couramment utilisées dans les PEMFC sont des membranes de types acide perfluorosulfonique (PFSA, Perfluorosulfonic Acid) telles que Nafion[®], Flemion[®], Gore-Select[®], Aquivion[®] et Aciplex[®] [13,33]. Le matériau le plus couramment utilisé est le Nafion (PFSA–LSC : Perfluorosulfonic Acid – Long side chaine), en raison de sa conductivité protonique élevée et ses bonnes stabilités mécanique, chimique et thermique [34]. Les membranes Nafion ont été développées et commercialisées depuis les années 1970 par la société DuPont et, plus récemment, par Chemours en France [35]. L'omniprésence de la

membrane Nafion dans la recherche scientifique en raison de ses propriétés uniques et de son large éventail d'applications en fait un choix judicieux pour cette thèse, bénéficiant ainsi d'une abondante base de données scientifiques.

2.1. Structure chimique

Cet ionomère perfluorosulfoné, est formé d'un squelette hydrophobe de polytétrafluoroéthylène (PTFE) doté de chaînes latérales perfluorées contenant des groupes sulfoniques (SO_3H) hydrophiles à leur extrémité, comme illustré sur la **Figure I. 6** [36].

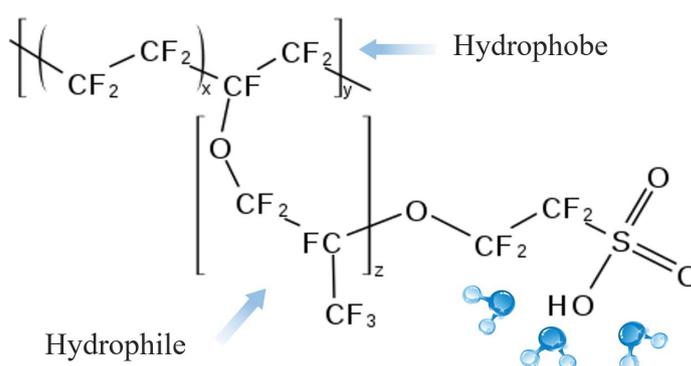


Figure I. 6 : Structure chimique du Nafion [37].

Généralement, les membranes Nafion sont classées selon leur masse équivalente (EW ou Equivalent Weight) et leur épaisseur (qui varie de 20 à 254 μm) [38,39]. D'où l'indication du nom de chaque membrane Nafion débutant par la lettre « $N(a)(b)$ » suivie par :

(a) : valeur à multiplier par 100 afin de déterminer la masse équivalente de la membrane.

Exemple la membrane Nafion N1110 : $11 \times 100 \text{ g/mol} \Rightarrow \text{EW} = 1100 \text{ g/mol}$

(b) : l'épaisseur de la membrane Nafion en millième de pouce (mils), c'est-à-dire pour la N1110 l'épaisseur nominale est égale à 10 mils = 254 μm

La Capacité d'Échange Ionique (ou *IEC*), est la quantité molaire de fonctions sulfoniques présentes par gramme de polymère sec. Elle est exprimée en milliéquivalents par gramme de matière sèche (meq/g). La masse équivalente d'une membrane correspond à la masse de polymère sec nécessaire pour neutraliser une base équivalente (Eq. 3). En d'autres termes, c'est le rapport entre la masse de polymère sec et le nombre de moles de groupements SO_3^- des chaînes latérales. Cette valeur dépend de la longueur des chaînes latérales sur la chaîne principale du polymère.

$$EW \left(\frac{g}{mol} \right) = \frac{\text{masse de polymère à sec (g)}}{\text{nombre de moles de } SO_3^- \text{ (mol)}} = \frac{1000}{IEC} \quad \text{Eq. 3}$$

Dans le contexte des piles à combustible, il est nécessaire d'utiliser des membranes ionomères plus fines afin de réduire la résistance au transport et les coûts [40]. Cependant, il convient de noter que la réduction de l'épaisseur des membranes ionomères peut potentiellement affecter leur tenue mécanique [41–44]. Pour remédier à ce problème, l'incorporation de renforts en PTFE permet de limiter l'élargissement et la propagation de fissures, contribuant ainsi à améliorer la résistance mécanique et de la durabilité [40,42–46] (Des exemples de ces membranes comprennent : la membrane Gore-SELECT™, Nafion™ XL [46–48]).

2.2. Phénomènes de transport

Dans cette section, nous présentons les mécanismes de transports qui gouvernent le fonctionnement des piles à combustible échangeuses de proton, en mettant la lumière sur les processus de transfert de masse (l'eau) et de charges qui se produisent au cœur de la pile.

2.2.1. Transport de l'eau

Lors du fonctionnement d'une PEMFC, de nombreux mécanismes de transport de l'eau coexistent dans le cœur de la pile :

- **L'électro-osmose.** Lors du fonctionnement, les protons traversent la membrane de l'anode vers la cathode et entraînent avec eux des molécules d'eau. Ce phénomène est caractérisé par un coefficient d'électro-osmose (« Electro Osmotic Drag ou EOD », K_{drag}) présentant le nombre moyen de molécules d'eau entraînées par proton H^+ [41]. Plusieurs techniques ont été utilisées dans la littérature pour mesurer K_{drag} , parmi ces techniques se trouvent: la méthode des radiotraceurs, les mesures des potentiels de flux, la RMN électrophorétique, ainsi que les mesures de différences de potentiel électrique aux bornes des électrodes induites par un gradient d'activité d'eau [49,50]. Les résultats, regroupés dans la revue de Kusoglu et al. [41], montrent que la valeur du EOD varie entre 0.9 et 1.4 en phase vapeur ($\lambda < 14$) et entre 2.5 et 2.9 en phase liquide ($\lambda > 20$). Ce paramètre dépend de plusieurs conditions telles que : le taux d'hydratation de la membrane, la température, la densité de courant, la pression et l'épaisseur de la membrane [51].
- **La rétrodiffusion.** Pendant le fonctionnement d'une PEMFC, de l'eau est produite à la cathode par la réaction de réduction de l'oxygène suivante.

De ce fait, un gradient de concentration se met en place dans l'épaisseur de la membrane et un flux d'eau est généré. Ce phénomène est caractérisé par un coefficient de diffusion D (en m^2/s). La détermination de ce coefficient est difficile dans une pile en fonctionnement, car une compétition a lieu entre la rétrodiffusion et l'électro-osmose. Il peut néanmoins être caractérisé *ex-situ* par des mesures de sorption et de perméabilité. Ce coefficient dépend de la température, de la teneur de l'eau et de la pression [51].

- **La thermo-osmose.** Il s'agit de la migration des molécules sous l'effet d'un gradient de température entre l'anode et la cathode de la pile en fonctionnement. Cette différence de température est dû à l'augmentation locale de la température des électrodes suite aux réactions électrochimique, sa valeur peut varier entre 1 °C et 5 °C [52]. Généralement, cet effet est plus marqué lorsque la température nominale de fonctionnement de la pile est élevée, c'est-à-dire pour les fortes densités de courant, et lorsque le gradient de température est important [52]. Lors de l'arrêt de la pile, l'électro-osmose et la production de l'eau s'annulent, ainsi le flux d'eau causé par la thermo-osmose est plus important et a un impact sur la distribution finale de l'eau [51].
- **La perméation hydraulique.** Ce phénomène correspond au transport des molécules d'eau sous l'effet d'un gradient de pression de part et d'autre de la membrane. Le flux d'eau résultant varie avec l'augmentation de la différence de pression et la température [51]. Il est de l'ordre de $5 \times 10^{-7} g \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$ pour une différence $\Delta P < 50$ kPa à 30 °C[53].

Une représentation schématique des phénomènes de transport ayant lieu au cœur de la pile à combustible est représentée sur la **Figure I. 7**.

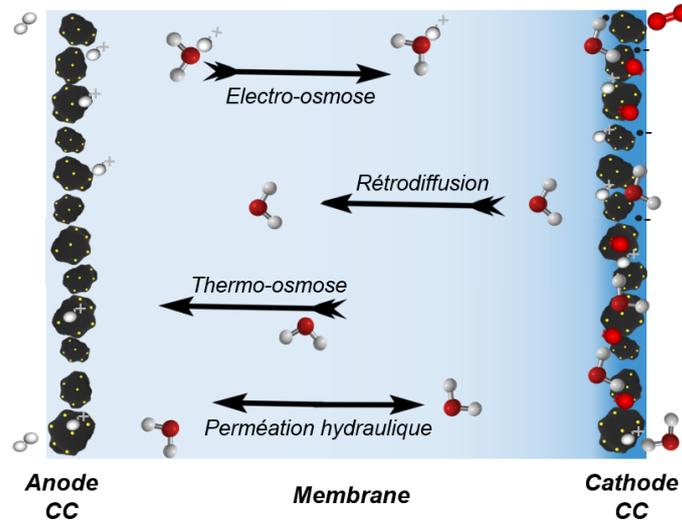


Figure I. 7 : Phénomènes de transport d'eau dans une PEMFC en fonctionnement.

2.2.2. État d'hydratation et conductivité protonique

Dans le Nafion, les phénomènes de transport cités ci-dessus dépendent de l'état d'hydratation de la membrane. L'état d'hydratation est caractérisé par un paramètre, λ , qui exprime la teneur en eau à l'intérieur de la membrane. λ représente le nombre de molécules d'eau adsorbées par site ionique :

$$\lambda = \frac{[H_2O]}{[SO_3H]} = c \frac{EW}{M_{H_2O}} \quad \text{Eq. 4}$$

où :

- $[H_2O]$: est la concentration de l'eau ;
- $[SO_3H]$: est la concentration en sites ioniques ;
- $c = \frac{m_e}{m_s}$ est le rapport entre la masse de l'eau absorbée et la masse de la membrane sèche ;
- EW est la masse équivalente de la membrane ($EW = 1100$ g/eq pour une membrane Nafion N1110) ;
- M_{H_2O} est la masse molaire de l'eau (18 g/mol).

Durant le fonctionnement, il est nécessaire de pouvoir maîtriser l'état d'hydratation de la membrane. D'une part, si le taux d'hydratation de la membrane ionomère est faible, celle-ci sera soumise à un risque de dégradation mécanique ; d'autre part un excès d'eau peut conduire au noyage de la cellule et un risque de dégradation chimique de la membrane [54]. En effet, la

présence de l'eau liquide sur les électrodes limite l'accès aux sites réactifs, ce qui engendre une diminution du rendement du système et une dégradation accrue de l'AME [49]. Pendant le fonctionnement d'une pile, l'état d'hydratation de la membrane varie avec le temps et selon les conditions opératoires (température, densité de courant, etc.). Cette problématique de gestion de l'eau est un paramètre clé pour l'obtention de bonnes performances. L'eau au cœur de la membrane lui permet en effet d'assurer le transfert efficace des protons. Autrement dit, l'eau est le vecteur de transport des charges de l'anode vers la cathode.

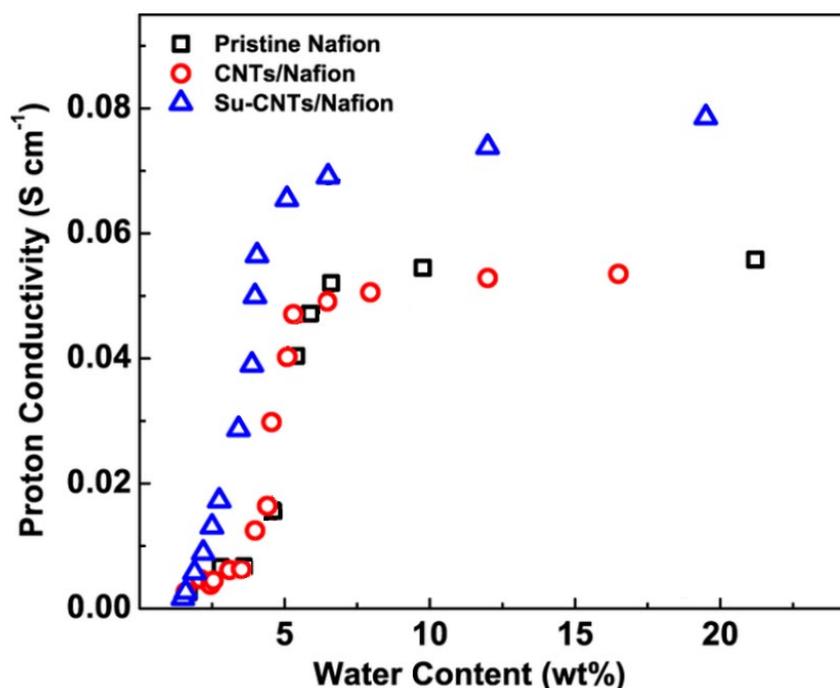


Figure I. 8 : Évolution de la conductivité protonique des membranes Nafion pristine et composites en fonction de la fraction massique d'eau à l'intérieur de la membrane [55].

La **Figure I. 8** montre que la conductivité ionique augmente fortement en fonction de la teneur en eau de la membrane. La courbe présente une forme en S. Il existe deux régimes distincts, entre $\lambda = 2$ et $\lambda = 4$, où σ augmente rapidement, puis à partir de $\lambda = 5$, où la croissance est plus modérée [55,56]. Le transfert ionique dans les membranes ionomères ne dépend pas seulement de l'état d'hydratation, mais des interactions avec les groupements hydrophiles SO_3^- , de la longueur, du caractère hydrophile des chaînes latérales ainsi que des mouvements segmentaires des chaînes polymères.

2.2.3. Mécanismes de transport des protons

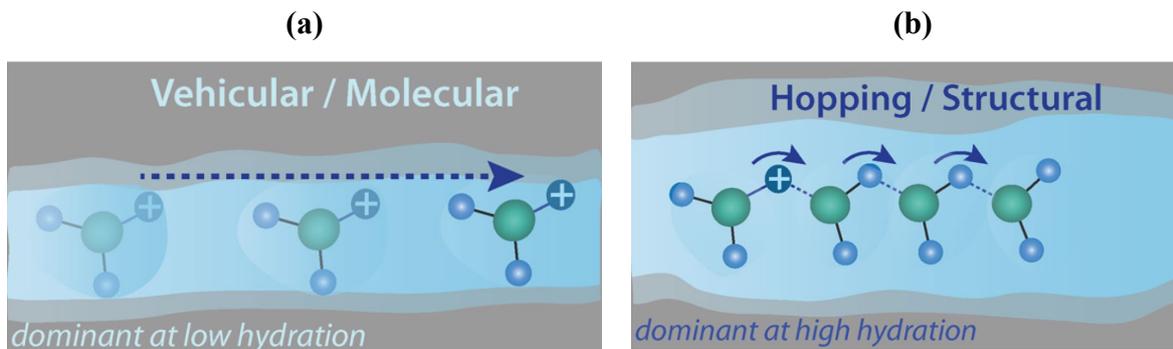


Figure I. 9 : Mécanismes de transport protonique : (a) Transport véhiculaire (b) Transport de Grotthuss [41].

Dans la littérature, deux mécanismes de transports des protons sont généralement proposés : le transport véhiculaire et le mécanisme de Grotthuss (**Figure I. 9**) [41], [57]. Dans tous les cas le proton se sert d'un porteur de charge auquel il est plus ou moins lié : ce sont les molécules d'eau dont la forme protonée est l'ion hydronium H_3O^+ . Lors du mécanisme de transport véhiculaire, les protons migrent grâce aux accepteurs (les molécules d'eau) à qui ils sont liés. Autrement dit, la conductivité ionique dépend largement de la diffusion de l'eau. La forme ionisée H_3O^+ est l'entité qui migre à travers la membrane ionomère. Dans le mécanisme de Grotthuss, les porteurs de protons prennent alternativement le rôle d'accepteur et de donneur de charges. Le transport se fait alors sans diffusion des porteurs. La réorientation des porteurs par rupture de liaisons hydrogènes, par contre, est essentielle pour que le transport soit efficace. À de faibles teneurs en eau $\lambda = 2 \sim 4$, le mode de transport des ions hydronium a lieu par un transport véhiculaire ; une augmentation de la teneur en eau à des valeurs de $\lambda = 5 \sim 14$, transforme progressivement ce transport véhiculaire en un autre mécanisme de Grotthuss ; ensuite à des $\lambda > 14$, le transport de proton se fait majoritairement par le mécanisme de Grotthuss [58]. L'existence de ce mécanisme de transport de type Grotthuss est prédominante dans la gamme des hauts niveaux d'hydratation de la membrane, ce qui pourra expliquer les bonnes performances de conductivité de la membrane Nafion à des forts taux d'hydratation, où les protons se déplacent alors dans un réseau infini de liaisons hydrogène. Pour les faibles taux d'hydratation de la membrane, pour que les protons liés aux sites hydrophiles SO_3^- puissent se déplacer d'un site sulfoné à l'autre ils doivent « sauter » ; ce qui cause une faible conductivité ionique dans cette gamme de la teneur en eau [59]. En complément à ces deux mécanismes principaux, le transport protonique est amélioré par la dynamique des chaînes pendantes et leurs mouvements vibratoires, permettant au polymère d'acquérir une certaine conductivité

protonique en absence de la phase « bulk » (aux faibles teneurs en eau) [59,60]. En général, la conductivité protonique dépend de la teneur en eau présente dans la membrane (**Figure I. 8**) et de la température [59].

3. Propriétés de sorption de l'eau

3.1. Isotherme de sorption

De façon générale, la sorption d'eau est caractérisée à l'aide de méthodes gravimétriques. Celles-ci consistent à suivre la variation de masse de l'échantillon lorsqu'il est exposé à un environnement à humidité relative (HR) contrôlée et à une température donnée. La DVS (Dynamic Vapor Sorption) est une technique gravimétrique très sensible permettant de mesurer la teneur en eau de la membrane en fonction du temps dans une enceinte où les conditions climatiques sont contrôlées [8].

Kusoglu et al. [41] ont regroupé les résultats de différentes études réalisées à 25 °C et 30 °C sur des membranes Nafion (**Figure I. 10**). Il est essentiel de noter que la capacité de sorption d'eau des membranes ionomères est influencée par leur histoire thermique, les prétraitements subis par la membrane, ainsi que par l'existence éventuelle de contaminations [8,41]. Les propriétés de sorption des membranes Nafion varient également d'un type de membrane à l'autre en fonction de la masse équivalente et des propriétés mécaniques (module de Young) [61].

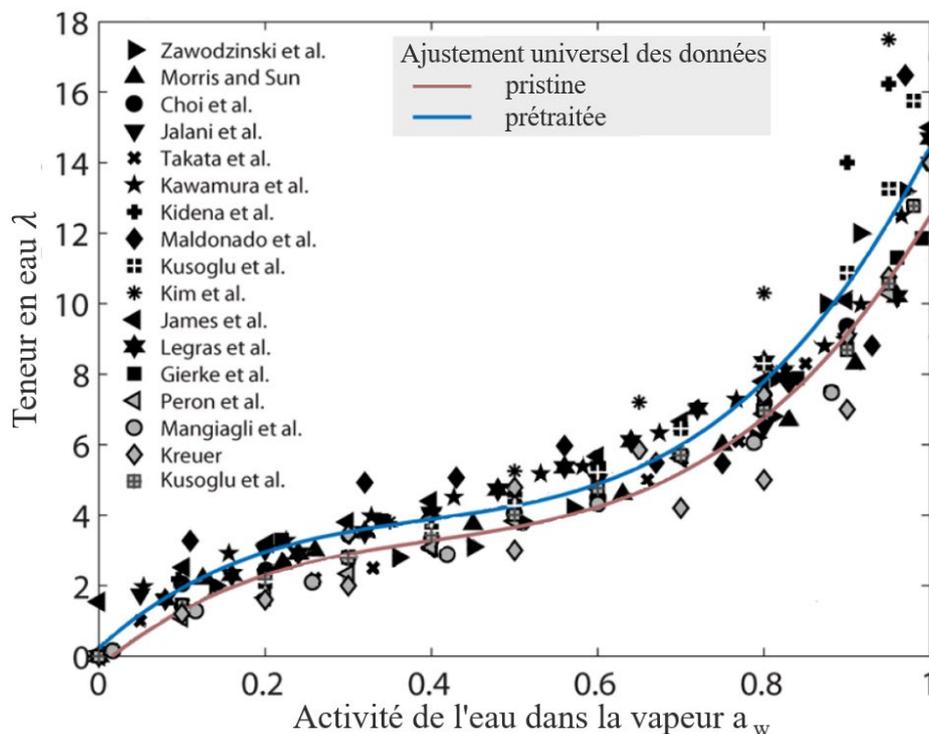


Figure I. 10 : Isothermes de sorption des membranes Nafion mesurées à 25 °C et 30 °C [42].

Les isothermes de sorption des membranes Nafion présentent une forme sigmoïdale, caractéristique des membranes ionomères [8]. Cette forme est attribuée à leur microstructure présentant deux phases distinctes : une partie hydrophile (ayant une forte affinité pour l'eau) et une partie hydrophobe (repoussant l'eau). Lorsque la sorption d'eau augmente dans la membrane, une transition se produit entre une phase dite « sèche » et une autre dite « gonflée », ce qui donne à la courbe sa forme sigmoïdale. Dans la phase sèche, les sites sulfoniques sont peu hydratés et l'absorption d'eau est limitée. Dans la seconde phase la membrane gonfle, ce qui permet d'accommoder une plus grande quantité d'eau. Cette forme caractéristique est décrite par le modèle de Park, qui divise l'isotherme en trois régions distinctes :

- Pour les faibles activités d'eau ($a_w < 0.2$), la courbe est concave, présentant la contribution de Langmuir. À ces faibles teneurs en eau ($\lambda \sim [2 - 3]$), la dissociation des groupements acide sulfoniques SO_3H a lieu selon l'Eq. 5. Dans cette région, les groupes sulfoniques forment des liaisons hydrogène fortes avec les molécules d'eau absorbées, ce qui contribue à la solvation des groupements acides sulfoniques et à la formation d'une première couche d'hydratation [62].



- Pour les activités d'eau moyennes allant de 0.2 à 0.7, la variation de la teneur en eau absorbée en fonction de l'activité a_w est linéaire, traduisant la loi de Henry. Dans cette loi, les molécules d'eau sont considérées pénétrer au sein de la membrane et interagir avec les groupements hydrophiles d'acide sulfonique. Cette interaction favorise le développement des domaines hydrophiles et, par conséquent, augmente la solubilité des molécules d'eau au sein de la phase ionomère.
- Pour les hautes activités d'eau, l'isotherme de sorption prend une forme convexe, montrant une croissance rapide de la teneur en eau. Dans cette phase décrite par l'isotherme de Flory-Huggins, une agrégation des molécules d'eau a lieu, induisant une croissance des domaines ioniques et une augmentation de la contrainte mécanique interne, entraînant ainsi un gonflement de la membrane. Ce gonflement permet une interconnexion des domaines hydrophiles, conduisant à la formation d'un réseau percolé d'eau. Les molécules d'eau dans ces réseaux percolés, peu liées, ont un comportement similaire à celui de l'eau libre. Donc, la formation des agrégats d'eau impliquant un gonflement supplémentaire et la plastification de la matrice ionomère, permet une forte augmentation de la sorption d'eau dans cette dernière phase [63].

La **Figure I. 11** résume par un schéma représentatif les étapes de sorption d'eau dans les membranes Nafion.

En résumé, lors du mécanisme d'hydratation, la première molécule d'eau s'ionise et se lie au groupe d'acide sulfonique par des liaisons hydrogènes pour former des ions hydroniums. Les molécules d'eau initiales continuent à solvater les fractions ioniques en formant une coquille d'hydratation stable, permettent ainsi la dissociation du contre-ion lié; cette eau est appelée « bound water » en anglais [41]. Ainsi, l'eau peut former des coquilles d'hydratation autour des cations, une telle hydratation dépendante des cations peut influencer les interactions et les propriétés des membranes ionomères [41]. Ensuite, l'absorption des molécules d'eau supplémentaires favorise la séparation des phases dans la membrane ionomère et forme des domaines hydrophiles riches en ions dans la matrice du squelette. Avec l'absorption de deux ou plusieurs molécules d'eau, un réseau interconnecté entre les domaines commence à se former, engendrant une percolation qui confère à la membrane ses capacités de transport d'ions et d'eau. Ce processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'incorporation de 5 à 6 molécules d'eau, qui à leur tour forment plusieurs coquilles de solvation. Une croissance supplémentaire de ces domaines hydrophiles et de leur connectivité ($\lambda > 6$), comme illustré dans la **Figure I. 11**, conduit finalement à une structure appelée « bulk-like » en anglais, où les molécules d'eau se déplacent librement.

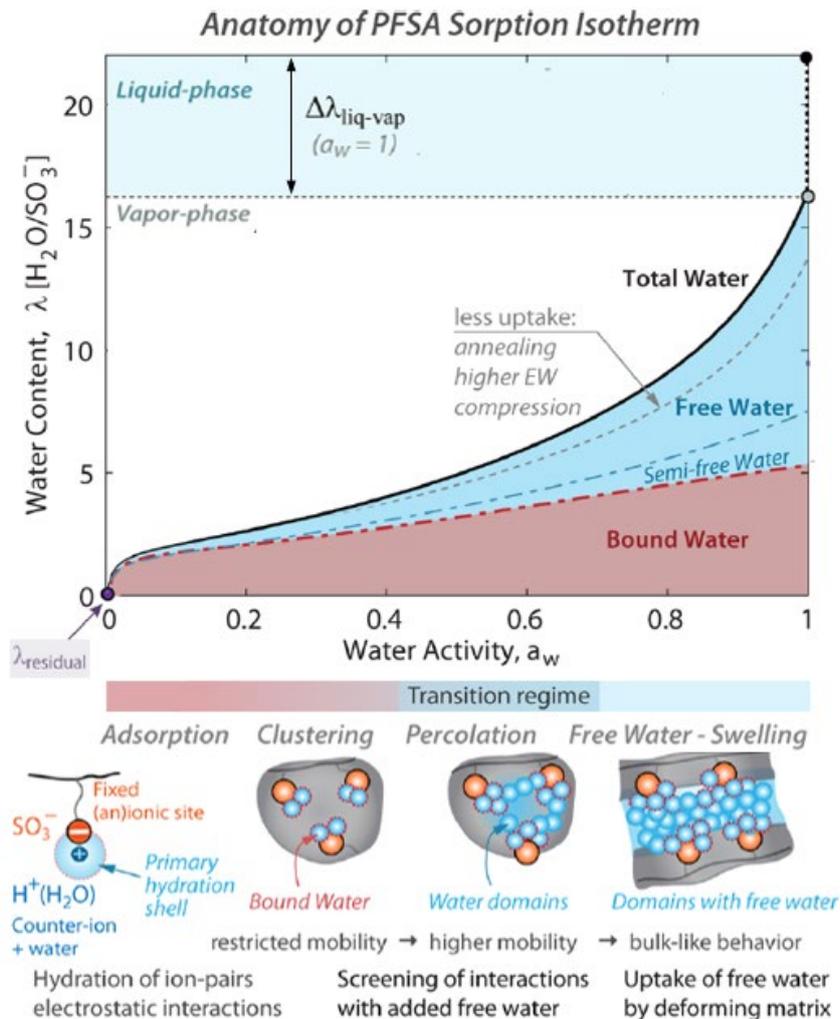


Figure I. 11 : Représentation des différents régimes de l'isotherme de sorption d'une membrane ionomère, régis par les interactions électrostatiques et l'équilibre énergétique chimique/mécanique dans la nanostructure à phases séparées [41].

Dans des travaux antérieurs, il a été observé que, pendant le processus de séchage des membranes Nafion, certaines molécules d'eau résiduelles demeurent fortement liées aux groupes sulfoniques.

3.2. Teneur en eau résiduelle

Diverses recherches ont mis en évidence la présence de l'eau résiduelle dans les membranes Nafion soumises à un processus de séchage. La déshydratation des membranes Nafion séchées pendant une nuit à 90 °C, conduit à la formation de petits agrégats d'eau qui résident dans les régions riches en groupements sulfonates de la membrane ionomère, formant ainsi des assemblages structurés $(H_2O)_nH^+$, qui deviennent progressivement plus petits avec la perte d'eau [64]. Ludvigsson et al. [65] ont montré que la membrane Nafion N117 (EW = 1100) soumise à un HR = 0 % sous vide et à une température de 25 °C contient une molécule d'eau

par groupement sulfonate SO_3^- ; une augmentation de la température de séchage à 95 °C permettra d'éliminer cette eau résiduelle et d'atteindre une valeur $n = \frac{H_2O}{SO_3} \approx 0$. Divoux et al. [66] ont étudié l'effet de l'augmentation de température de séchage pour dans le cas de la membrane Nafion N117 pour des températures de 30 °C, 50 °C, 70 °C et 100 °C (étape 1) pour une durée similaire de 24 h, suivie d'une étape de séchage à 100 °C (étape 2). Les teneurs en eau mesurées pour ces membranes suite à ces deux étapes, sont respectivement 2.0 ; 1.8 ; 2.1 et 1.2. La membrane séchée à 100 °C pendant 24 heures contient moins d'eau que celles séchées à des températures plus basses, ils ont déduit que la température affecte la morphologie finale et donc la capacité de sorption de la membrane. Kusoglu et al. [67] ont aussi étudié les membranes Nafion N117, N212 et N1130 auxquelles ils ont fait subir un prétraitement suivi d'un séchage à des températures de 80 °C, 120 °C ou 200 °C. Ils ont remarqué qu'une teneur d'eau λ_{res} d'environ 2 à HR = 0 % reste dans toutes ces membranes, cette quantité d'eau présente dans la membrane ne peut être éliminée que par un chauffage à des températures élevées (dans leur cas, 120 °C). Maldonado et al. [68] ont trouvé une valeur moyenne du nombre de molécules d'eau résiduelles pour la membrane Nafion N115 séchée dans la gamme 60 °C < T < 100 °C de 1.5 ± 0.5 . Pour les membranes Nafion NRE212 la teneur de l'eau résiduelle peut varier entre 1.1 et 1.3 ; alors, une valeur moyenne de 1.2 est retenue pour une température de 60 °C [69]. Wadso et Jannasch [70] ont déduit par des mesures de sorption que les membranes séchées à 120 °C, perdent environ 0.8 molécules d'eau par groupe sulfonique de plus que celle ayant subi un séchage à 25 °C. Xu et al. [69] ont indiqué que les échantillons ayant subi un séchage sous vide à température ambiante conservent une molécule d'eau par groupement sulfoné dans leur structure.

3.3. Paradoxe de Schroeder

Il est remarquable que la teneur en eau en phase liquide dans la membrane Nafion soit supérieure à celle d'une membrane équilibrée en contact avec l'eau en phase vapeur. En fait, la teneur en eau maximale de la membrane Nafion équilibrée en phase gazeuse saturée en vapeur d'eau (HR = 100 %) est de $14 \frac{molH_2O}{mol SO_3}$ et $11.4 \frac{molH_2O}{mol SO_3}$ pour les membranes Nafion de type N11X et N21X, respectivement. En revanche, en phase liquide, cette teneur est supérieure à $20 \frac{molH_2O}{mol SO_3}$ [61,71]. Cet écart, nommé paradoxe de Schroeder, est expliqué par une différence de structure morphologique de l'ionomère au contact de l'eau gazeuse et liquide : une peau

hydrophobe riche en fluor se forme à l'interface membrane Nafion/gaz et provoque une résistance au transport supplémentaire par rapport à la frontière membrane Nafion/liquide.

Ce « paradoxe » suscite de nombreuses discussions dans la littérature scientifique, les hypothèses avancées sont encore sujettes à débat. Par exemple, certains scientifiques attribuent ce phénomène à l'hypothèse selon laquelle la membrane Nafion présente deux états d'équilibre différents lorsque cet ionomère se trouve dans de l'eau liquide et dans de la vapeur saturée. L'explication de ce phénomène est apportée par l'existence de deux pressions différentes, autrement dit, la pression liquide à l'équilibre est supérieure à la pression de vapeur saturée à l'équilibre dans l'ionomère (donc, plus de molécules d'eau entrent dans la membrane à l'équilibre en phase liquide qu'à l'équilibre en vapeur saturée) [58]. Ainsi, selon les auteurs, soit deux états différents existent pour un même potentiel chimique, soit deux potentiels chimiques différents décrivent dans le même état, ce qui va à l'encontre de la thermodynamique de l'équilibre. D'autres études ont plutôt mis en cause des facteurs expérimentaux tels que des fluctuations de température (inhomogénéités), des fluctuations de saturation dans la vapeur (autrement dit que la vapeur d'eau au contact de la membrane n'est pas réellement saturée), un temps expérimental insuffisant (temps de relaxation trop long), l'effet de prétraitements sur la morphologie de l'ionomère étudié [72–75]...etc.

3.4. Gonflement et propriétés mécaniques

La sorption d'eau par la membrane induit des variations dimensionnelles : l'eau pénètre dans les domaines hydrophiles et les fait gonfler, tout en étirant les domaines hydrophobes [76]. Ce processus est réversible et dépend de l'épaisseur de la membrane [77]. Lu et al. [78] ont observé un gonflement dans le plan qui augmente avec l'humidité relative imposée et avec la température, comme montre la **Figure I. 12**. Par exemple, un passage des conditions ambiantes ($T = 25\text{ °C}$, $HR = 30\%$) aux conditions de fonctionnement de la pile à combustible ($T = 80\text{ °C}$, $HR = 100\%$), induit une augmentation de 15 % de la longueur de la membrane Nafion NR211 et une diminution du module de Young de 350 MPa à 40 MPa. On remarque aussi qu'un passage d'une humidité relative de 90 % vers l'eau liquide montre un gonflement rapide dans le plan de la membrane et une diminution rapide de son module de Young due à une adsorption significative de d'eau.

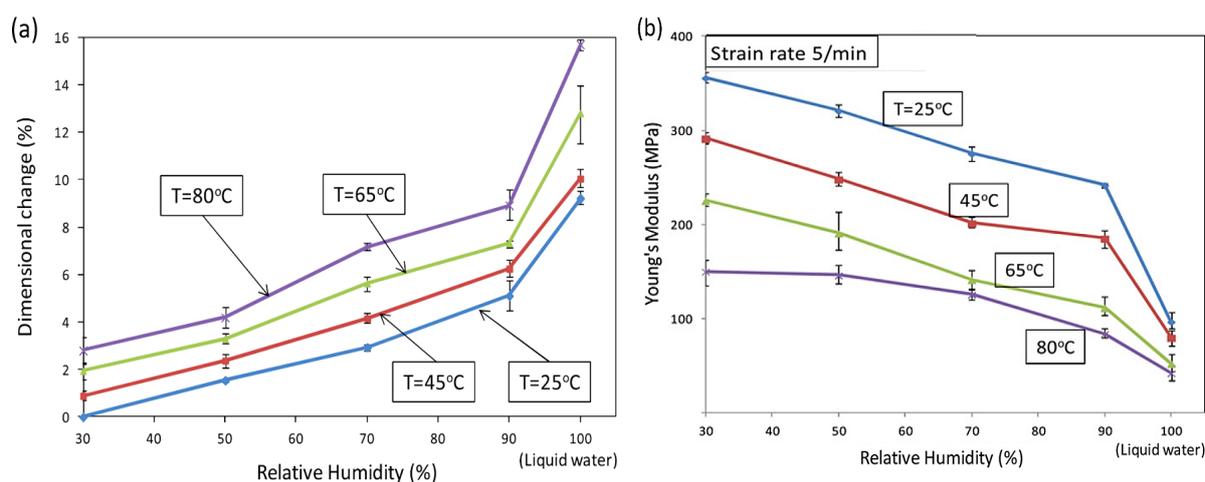


Figure I. 12 : Évolution du (a) gonflement dans le plan et du (b) module de Young de la membrane Nafion NR211 en fonction de l'humidité relative à différentes températures [78].

Pendant le fonctionnement, la répartition de l'eau varie dans la membrane sous l'effet de variations d'humidité et le matériau subit des cycles de gonflements / dégonflement induisant des contraintes mécaniques pouvant entraîner des fissures/perforations ou un délaminage de la membrane. Pour augmenter la résistance mécanique de la membrane Nafion, des renforcements structuraux peuvent être ajoutés en formant ainsi des membranes composites. Par exemple, l'ajout des oxydes inorganiques hautement hygroscopiques tels que SiO_2 et TiO_2 peut améliorer la capacité d'adsorption et la résistance mécanique et thermique du matériau [79].

4. Transports diffusifs dans la membrane Nafion

Dans cette partie, nous présentons les différents types de transports diffusifs ayant lieu dans une membrane Nafion. La diffusion se réfère au mouvement de migration de la matière (des particules, des molécules ou des ions) dans le milieu dans lequel ces espèces évoluent. Nous discutons ici de la différence entre l'autodiffusion et la diffusion mutuelle, en donnant la relation qui est utilisée parfois dans la littérature pour faire le lien entre ces deux coefficients.

4.1. Autodiffusion de l'eau

L'autodiffusion est un mouvement aléatoire d'une entité dans un milieu, qui a lieu sans l'influence d'un gradient de concentration, et se produit sous l'effet de l'agitation thermique. L'autodiffusion peut être considérée comme une manifestation du mouvement Brownien, où les particules se déplacent de manière aléatoire en l'absence de champ de force externe. Le coefficient d'autodiffusion D_s dans un milieu homogène est donné par la formule d'Einstein :

$$D_s = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad \text{Eq. 6}$$

où k est la constante de Boltzmann (en J/K), T est la température absolue (en kelvin K), η est la viscosité du milieu (en Pa.s) et r représente le rayon hydrodynamique de la particule diffusante.

Dans le cas d'un déplacement tridimensionnel, le déplacement quadratique moyen est défini par :

$$\langle x^2 \rangle = 6D_s t \quad \text{Eq. 7}$$

La mesure expérimentale du coefficient d'autodiffusion D_s est possible grâce à la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton, par exemple par la séquence de mesure RMN appelée PGSE (Pulsed Gradient Spin Echo) [80]. Gong et al. [81] ont observé la variation du coefficient d'autodiffusion en fonction de la fraction volumique en eau à différentes températures dans le Nafion (**Figure I. 13**). Leurs résultats montrent une augmentation rapide de D_s avec la teneur en eau et la température. Pour une température de 298 K par exemple, les valeurs sont comprises entre $3,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

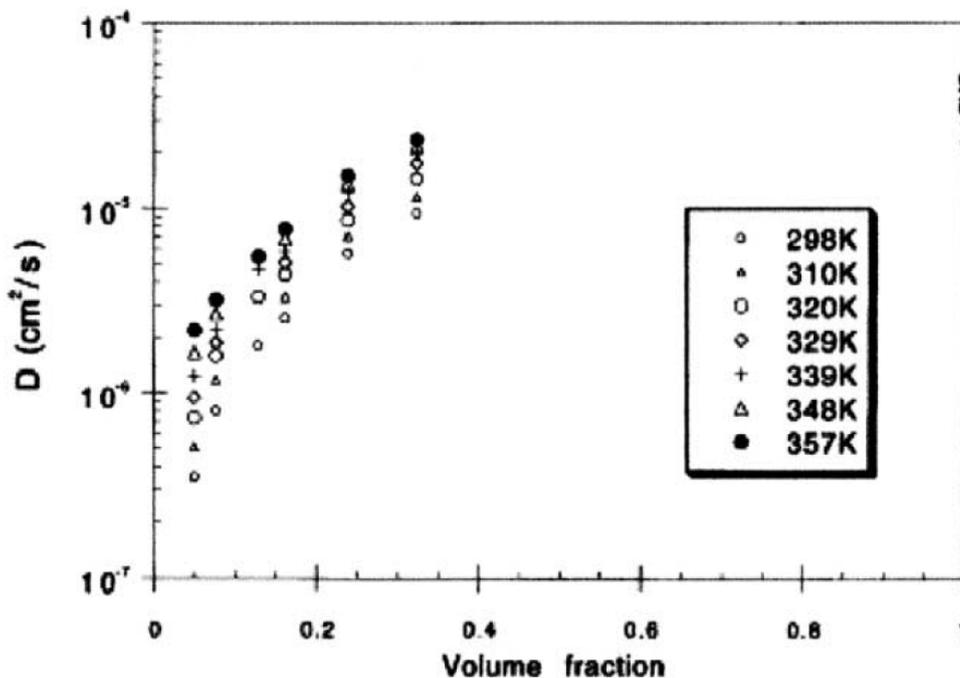


Figure I. 13 : Variation du coefficient d'autodiffusion de la membrane Nafion en fonction de la fraction volumique en eau pour des différentes températures [81].

D'autres travaux ont également mis en évidence l'augmentation du coefficient d'autodiffusion de l'eau en fonction de la teneur en eau dans les membranes Nafion de type N115, N117 [72,82]

et N1110 [49] [68,83], – qui possèdent une masse équivalente identique, mais différentes épaisseurs. Les résultats de l'ensemble de ces travaux sont représentés sur un même graphique **Figure I. 14**. L'étude de Maldonado et al. [68] était concentrée sur l'effet de la température de séchage de la membrane N115 à 25 °C. Les résultats sont indiqués en couleur rose.

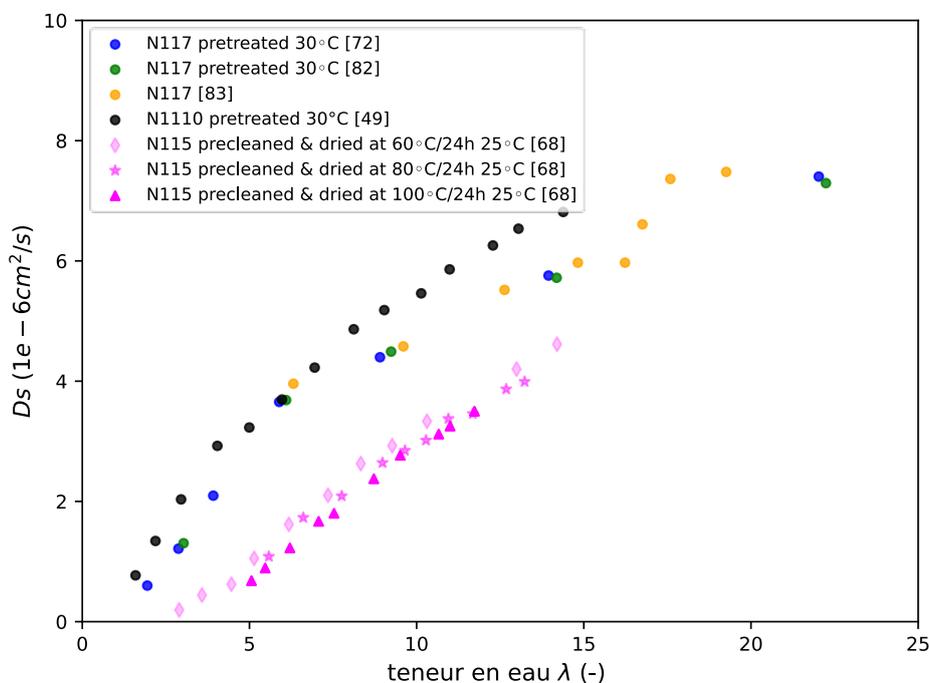


Figure I. 14 : Variation du coefficient d'autodiffusion des membranes Nafion (EW=1100) en fonction de la teneur en eau. Les données sont issues des références [49],[68], [72,82,83].

De façon générale, l'évolution du coefficient d'autodiffusion en fonction de la teneur en eau est similaire pour les différentes membranes Nafion ayant la même EW. Les valeurs de D_s se situent dans une fourchette allant de $0.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour des teneurs en eau λ comprises entre 2 et 22. Il est important de souligner que même dans des conditions de forte hydratation, le coefficient d'autodiffusion de l'eau dans ces ionomères demeurent inférieur à celui de l'eau pure (environ $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante) [41].

4.2. Diffusion mutuelle

La diffusion mutuelle décrit le mouvement des molécules d'eau sous l'effet d'un gradient de concentration. On considère généralement que ce phénomène obéit à la loi de Fick, qui stipule que le flux diffusif est proportionnel au gradient de concentration :

$$\vec{J}_{diff} = -D\vec{\nabla}c \quad \text{Eq. 8}$$

où \vec{J}_{diff} est le flux de diffusion (mol/m²s ou kg/m²s) et $\vec{\nabla}c$ est le gradient de concentration (mol/m³ ou kg/m³). D est le coefficient de diffusion caractérisant la capacité de la substance à se diffuser dans le milieu (m²/s). La loi de Fick offre une approximation utile pour de nombreux systèmes et constitue une base importante pour modéliser la diffusion. Lorsque le transport de l'eau est associé à des gradients d'activité de l'eau, il convient d'utiliser le coefficient de diffusion mutuelle à la place du coefficient d'autodiffusion. Les deux coefficients peuvent être liés par l'équation suivante [84,85]:

$$D_{mutuel} = \underbrace{\frac{D_s}{RT} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \ln C} \right)_{T,P}}_{\text{facteur de Darken}} \quad \text{Eq. 9}$$

où R est la constante des gaz parfaits et $\frac{\partial \mu}{\partial \ln C}$ est le taux de variation du potentiel chimique (μ) par rapport au logarithme naturel de la concentration. Cette dérivée partielle représente la sensibilité du potentiel chimique aux changements de concentration à température et pression constantes.

Le lien entre D_s et D_{mutuel} est assuré par un « facteur de Darken » selon l'équation Eq. 9 présentée dans le travail de Motupally et al. [86].

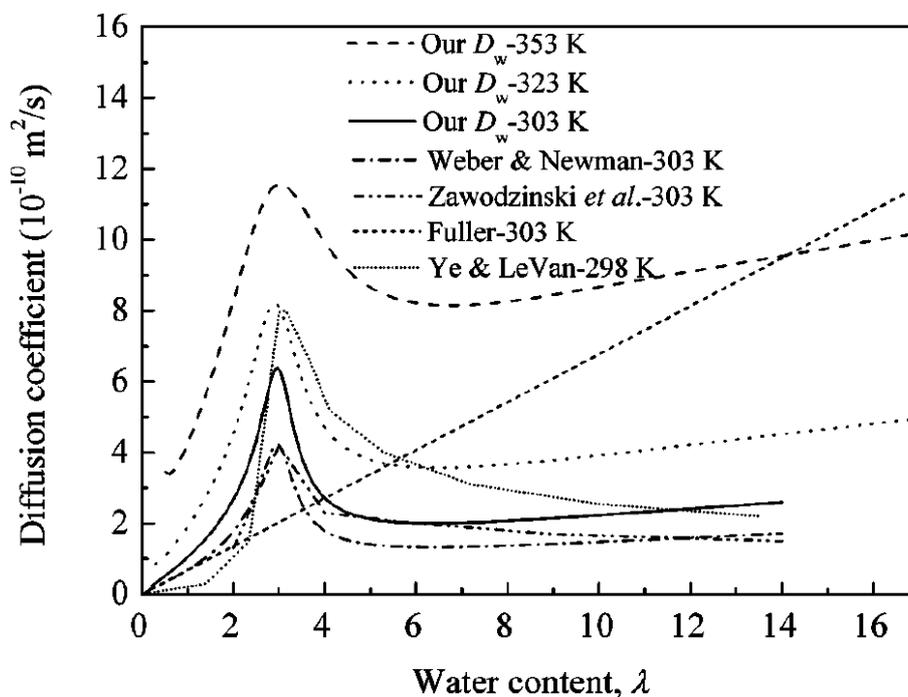


Figure I. 15 : Variation du coefficient de diffusion des membranes Nafion en fonction de la teneur en eau reportée à partir des différentes études [87].

À partir de l'état de l'art, on peut observer dans la **Figure I. 15** les tendances suivantes concernant l'évolution du coefficient de diffusion mutuel en fonction de la quantité d'eau et de la température :

- pour une température donnée, D_{mutuel} augmente avec la quantité d'eau ou atteint un maximum à faible quantité d'eau (environ $\lambda = 3$), selon l'état de la membrane ou la méthode de mesure utilisée.
- Pour une valeur donnée de λ , D_{mutuel} augmente avec la température.

5. Mesure de la répartition de l'eau dans les membranes

Nafion

Dans les parties précédentes, nous avons souligné l'importance cruciale d'assurer une répartition équilibrée de l'eau sur toute l'épaisseur de la membrane pour garantir un fonctionnement optimal des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) tout en assurant un transfert adéquat des protons à travers la membrane ionomère. Il est donc impératif de développer une compréhension approfondie de l'évolution du profil d'hydratation de cette membrane ionomère. La communauté scientifique s'est fortement intéressée à cette problématique, cherchant à caractériser la distribution de l'eau au sein de la membrane. Ces études ont été menées en utilisant diverses technologies et approches, que ce soit dans des conditions contrôlées de température et d'humidité, c'est-à-dire « *in-situ* », ou au sein d'une pile à combustible en fonctionnement, connu sous le nom de mesures « *in operando* ».

5.1. Techniques de mesures

Dans cette section, nous allons présenter quelques-unes des techniques employées pour caractériser l'eau dans le cœur d'une PEMFC, surtout les membranes Nafion.

La neutronographie ou l'imagerie neutronique est une technique hautement sensible qui repose sur la mesure de l'absorption des neutrons. Cette approche permet, grâce à sa grande sensibilité aux protons, de visualiser la présence d'eau liquide à l'intérieur de la cellule en fonctionnement [88,89]. Des expériences de radiographie neutronique ont été réalisées pour visualiser la teneur en eau à l'intérieur de la PEMFC en fonctionnement [90–94], notamment au niveau de la membrane [95], de l'assemblage électrode-membrane (MEA) [96] et des canaux de diffusion [89,97].

La technique de radiographie aux rayons X est également utilisée pour permettre d'imager l'eau à l'intérieur de la pile à combustible, basée sur l'absorption des rayons X lorsque la cellule est placée parallèlement au faisceau de rayons X [98–100]. Cependant, le principal inconvénient de cette méthode par rapport à la radiographie neutronique est une sensibilité/sélectivité beaucoup plus faible à l'eau. Les deux méthodes sont généralement utilisées pour visualiser l'eau à l'intérieur des canaux de gaz et de la couche de diffusion de gaz (GDL) [88]. En général, la méthode d'imagerie par rayons X permet d'observer le mouvement de l'eau liquide dans des conditions de purge sans altérer les composants de la pile à combustible. Cependant, le coût de l'expérience reste élevé et son application plus large reste un défi [101].

L'imagerie par spectroscopie Raman est une technique sensible et sélective, adaptée à l'échelle du laboratoire, et reposant sur l'accumulation de spectres Raman à travers l'épaisseur de la membrane [102]. L'intensité des bandes Raman correspondantes dans le spectre du rayonnement rétrodiffusé, est directement proportionnelle à la teneur en eau locale à l'emplacement sondé [102–109].

5.2. Études par RMN/IRM

Plusieurs études ont cherché à développer des stratégies d'imagerie des membranes ionomères en utilisant l'IRM, que ce soit à l'intérieur d'une pile à combustible en fonctionnement ou dans un système spécialement conçu pour analyser la membrane seule. Dans ces études, la sélection des matériaux et la configuration de la cellule ont été ajustées spécifiquement pour permettre l'examen du cœur des PEMFC. Cette adaptation nécessaire constitue l'une des limitations à prendre en compte lors de l'utilisation de l'approche par IRM pour l'étude des PEMFC. Parmi les études faites sur les membranes Nafion, Zhang et al. [110] ont visualisé la variation des profils d'eau à une membrane N1110 déposée à l'intérieur d'un système en situation de séchage passif, de séchage actif et dans des conditions d'humidification et de séchage.

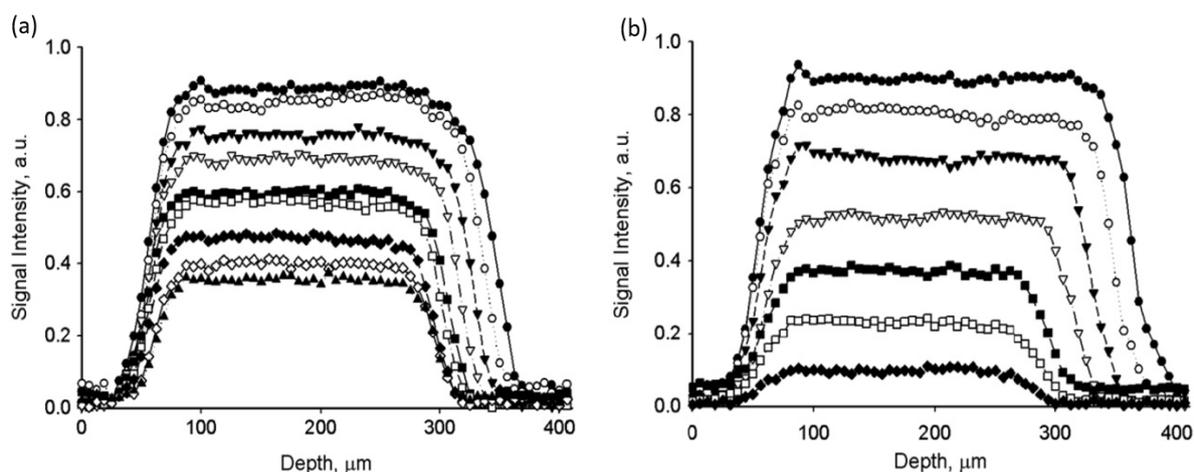


Figure I. 16 : Profils d'eau à travers une membrane Nafion N1110 durant un séchage : **(a)** passif et **(b)** actif. Les profils du haut vers le bas correspondent aux temps : 0,27 ; 1,8 ; 3,4 ; 4,9 ; 7,0 ; 9,1 ; 11,1 ; 15,6 et 21,5 h pour la figure **(a)**. Ceux de la figure **(b)** correspondent aux temps : 0,13 ; 0,5 ; 1,2 ; 2,5 ; 3,0 ; 4,2 et 5,6 h (Res = $7,4\mu\text{m}/\text{pixel}$) [110].

Le séchage passif implique l'exposition de l'échantillon à l'air ambiant à une humidité relative (HR) de 20 % à travers une plaque perforée en haut et une plaque imperméable en bas. Ce processus permet une diffusion lente de l'eau hors de la membrane Nafion. Les résultats des profils d'eau de la membrane Nafion obtenus pendant ce séchage sont illustrés dans la **Figure I. 16.a**. En revanche, le séchage actif, dont les résultats sont présentés dans la **Figure I. 16.b**, utilise un flux d'air à une humidité relative de 12 % à travers une plaque perforée placée en dessous de la membrane. Ce processus crée une expérience de séchage plus rapide.

Shim et al. [111] ont spécialement fabriqué une pile à combustible non magnétique avec un système d'IRM à haute résolution spatiale ($< 10\ \mu\text{m}$), afin de visualiser la distribution transversale de la teneur en eau. L'étude a d'abord porté sur une membrane N117 seule, puis elle a été étendue pour inclure les membranes de types N1110 et N115 dans des conditions de fonctionnement de la pile à combustible, à température ambiante et pression atmosphérique.

De même, Tsushima et al. [112] ont réalisé des mesures de la distribution spatiale de la teneur en eau à travers une membrane d'une épaisseur de $340\ \mu\text{m}$, installée à l'intérieur d'une pile à combustible non magnétique fonctionnant à température ambiante et alimentée en gaz pur d'hydrogène (H_2) et d'oxygène (O_2). Les images par IRM obtenues révèlent une déshydratation de la membrane, avec une perte d'eau plus rapide du côté gauche, correspondant à l'anode. Leurs résultats concordent avec ceux de Shim et al. [111], qui montrent une déshydratation partielle du côté anodique de la membrane à une densité de courant de $0.1\ \text{A}/\text{cm}^2$, et que l'eau produite du côté cathodique n'était pas suffisamment transportée vers la membrane.

La moyenne des teneurs en eau du côté anodique et cathodique est représentée dans la **Figure I. 17.b**. Les résultats de Tsushima et al. [112] mettent en évidence que les deux côtés de la membrane subissent une déshydratation après le démarrage de la cellule, mais que le côté anodique se déshydrate plus rapidement au cours des premières 200 secondes.

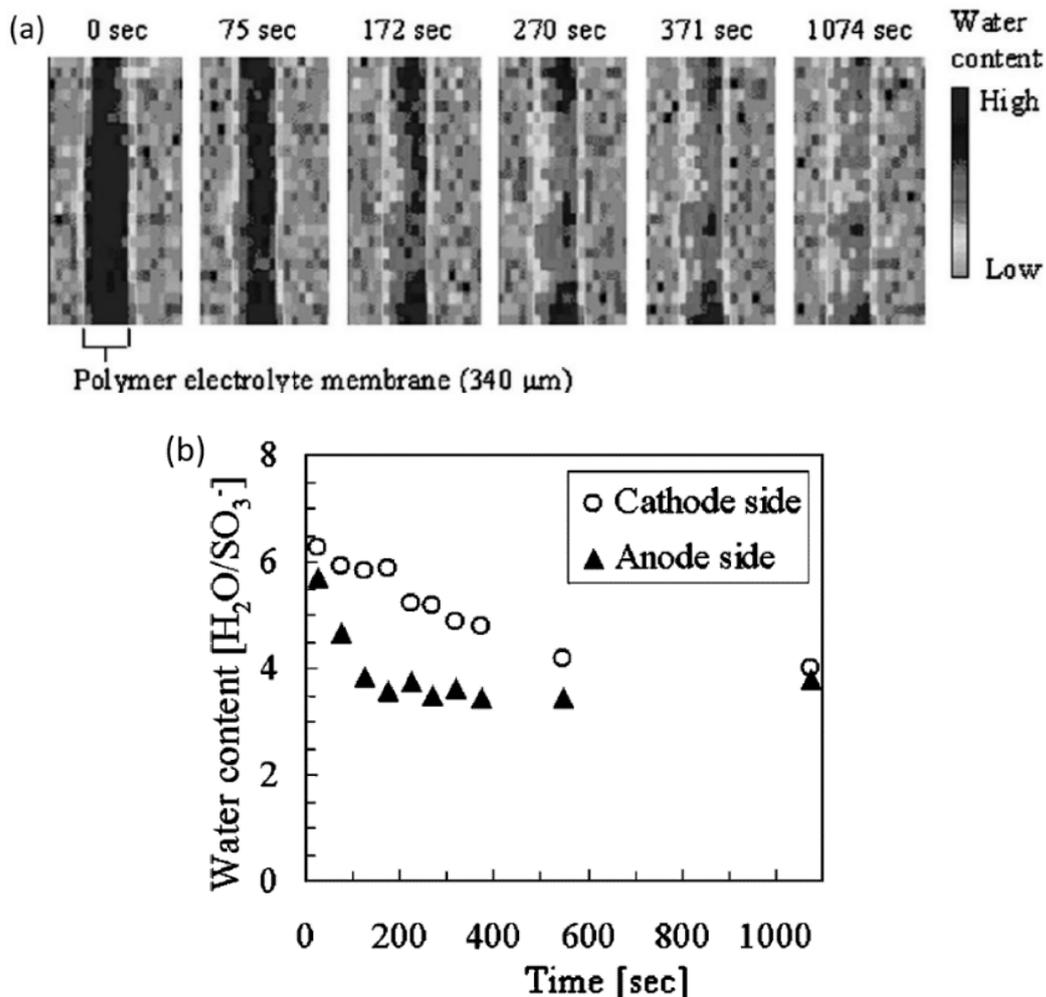


Figure I. 17 : (a) Images IRM de la répartition de l'eau dans une PEM après le démarrage de la pile à combustible à $t = 0$ s. (b) Variation temporelle du contenu en eau dans les côtés anodique et cathodique de la membrane après le démarrage de la cellule [112].

Dans une autre étude [113], ces chercheurs ont examiné l'impact de l'approvisionnement en eau liquide du côté anodique de la membrane sur les performances. Leurs mesures ont révélé que la partie de la membrane prise en sandwich entre les canaux d'approvisionnement en gaz se déshydratait une fois que la cellule avait commencé à fonctionner, mais que la déshydratation était partiellement compensée par l'injection d'eau liquide. Tsushima et al. [114] ont également étudié les effets de l'humidité relative (HR) et de la densité de courant sur le profil transversal de la teneur en eau de la membrane en fonctionnement à une température de 70 °C et pour trois

taux d'HR différentes. Dans les mêmes conditions, Ikeda et al. [115] ont examiné l'impact de l'humidité relative et de la densité de courant sur le profil transversal de la teneur en eau.

Les résultats des deux [114], [115], montrent que dans des conditions sèches (HR = 40 %), la teneur en eau dans la membrane était d'environ 3, et le profil de teneur en eau était plat. Cela peut être attribué au grand coefficient de diffusion de l'eau, indiquant que dans ce cas la diffusion chimique gouverne principalement le transport global de l'eau à l'intérieur de la membrane. À un niveau d'HR plus élevé de 92 %, la teneur en eau à l'intérieur de la membrane à 0.2 A/cm² était d'environ 22, correspondant à l'état d'équilibre de la membrane en présence d'eau liquide, et le profil de teneur en eau est devenu plat avec l'augmentation de la densité de courant. Cela indique que l'eau liquide générée dans la couche cathodique a pénétré dans la membrane, vraisemblablement sous l'effet de la pression du liquide. Enfin, Zhang et al. [116] ont visualisé les profils d'eau à travers la membrane Nafion N1110 à l'intérieur d'une pile à combustible faite maison lors de trois étapes de fonctionnement : activation, fonctionnement et déshydratation ; ils ont également observé la variation réelle du signal d'eau grâce à la cartographie du temps de relaxation transversale T_2 .

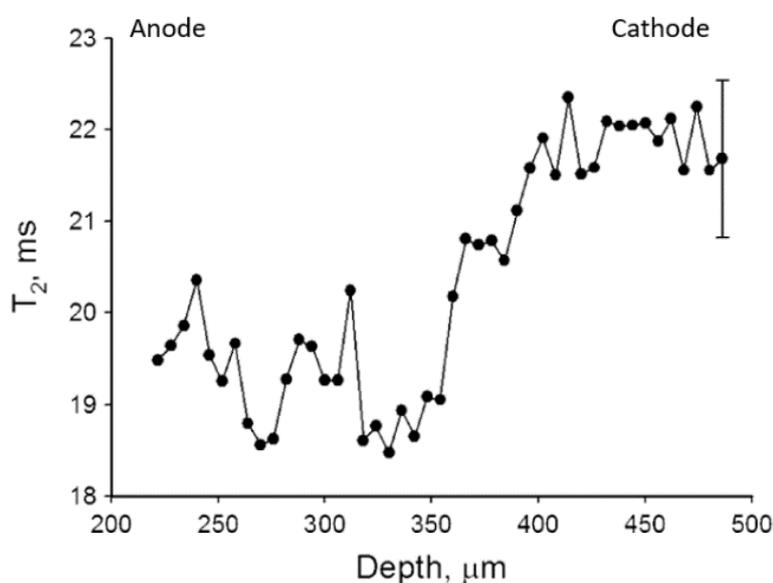


Figure I. 18 : Cartographie T_2 moyennée sur 6 h dont l'erreur standard est illustrée par la barre d'erreur à droite [116].

La variation de T_2 en fonction de l'épaisseur présentée sur la **Figure I. 18** montre que les valeurs du temps de relaxation ne varient pas beaucoup, elles sont comprises entre 18.5 ms et 22 ms. Cependant, on remarque que les valeurs près de l'anode sont inférieures à celles près de la cathode, révélant ainsi des teneurs en eau légèrement plus faibles.

Alors la caractérisation par RMN/IRM des membranes Nafion permet de visualiser l'eau sous les conditions « *in operando* » ou hors fonctionnement. En plus, cette technique est capable d'être utilisée de manière à sonder l'eau non seulement au sein de la membrane mais aussi à ses interfaces.

5.3. Transports interfaciaux

La résistance interfaciale fait référence à la limitation au transfert d'eau à l'interface membrane/air ou membrane/électrode dans le cas d'un AME. Tabuchi et al. [103] ont attribué cette résistance à des changements dans la structure et les propriétés près de la surface de la membrane, causant des difficultés dans l'adsorption et la désorption de l'eau, ce qui limite le flux d'eau à travers cette zone. Ils ont étudié des membranes Nafion ayant la même masse équivalente mais différentes épaisseurs : NRE211 (25 μm), NRE212 (50 μm), N115 (125 μm) et N1110 (250 μm). Les profils en eau sont représentés sur la **Figure I. 19**. Les résultats obtenus confirment que les teneurs en eau sur les côtés secs des différentes membranes sont identiques lorsqu'elles sont soumises au même gradient de teneur en eau. Cette observation suggère que l'activité de l'eau près de la surface de la membrane est en quasi-équilibre avec celle de l'eau présente dans le canal de gaz, à condition qu'un flux d'azote suffisant soit maintenu.

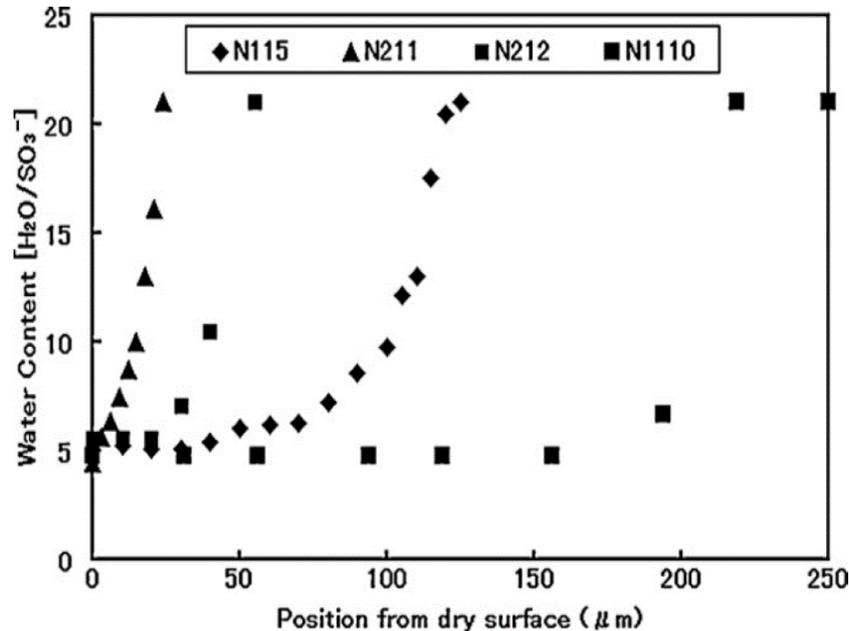


Figure I. 19 : La répartition de l'eau à travers des membranes Nafion à différentes épaisseurs soumises à l'azote sec d'un côté et l'eau liquide de l'autre côté, mesurée à T= 30 °C [103].

L'augmentation de la température de 30 °C à 70 °C induit une diminution de la quantité d'eau du côté sec de la membrane. Selon les auteurs, cette différence dans la distribution d'eau à travers la membrane est une conséquence de l'augmentation du coefficient de diffusion de l'eau.

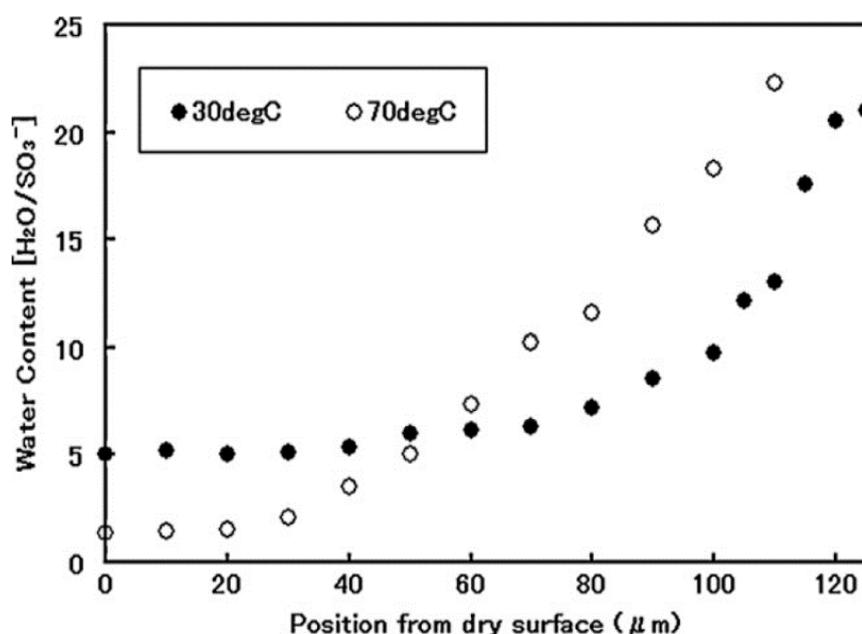


Figure I. 20 : Répartition de l'eau à travers une membrane Nafion N115 soumise à l'azote sec d'un côté et l'eau liquide de l'autre côté, mesurée à des températures de 30 °C et 70 °C [103].

Par ailleurs, Tabuchi et al. [103] ont déterminé la contribution des résistances de diffusion et d'interface par rapport à la résistance totale au transport d'eau au travers d'une membrane N1110 (**Figure I. 21**). La résistance totale au transport de l'eau à travers la membrane diminue avec l'augmentation de l'HR du côté humide de la membrane. Selon les auteurs cette tendance est due à un changement dans la structure de la membrane Nafion résultant de la réduction du module d'élasticité de la membrane lorsque l'HR est élevée du côté humide. En présence d'eau liquide du côté humide, à une température de 30 °C, à la fois la résistance interfaciale du côté sec et la résistance interne de diffusion augmentent par rapport à la situation où de la vapeur d'eau est présente. En raison du fort gradient de concentration en eau du côté humide vers le côté sec, il est probable qu'un taux de gonflement plus élevé de la membrane limite la relaxation de la structure de la membrane (c.à.d. la capacité de la membrane à se réorganiser et à retrouver son état initial après avoir subi une déformation), ce qui se traduit par une plus grande résistance au transport de l'eau.

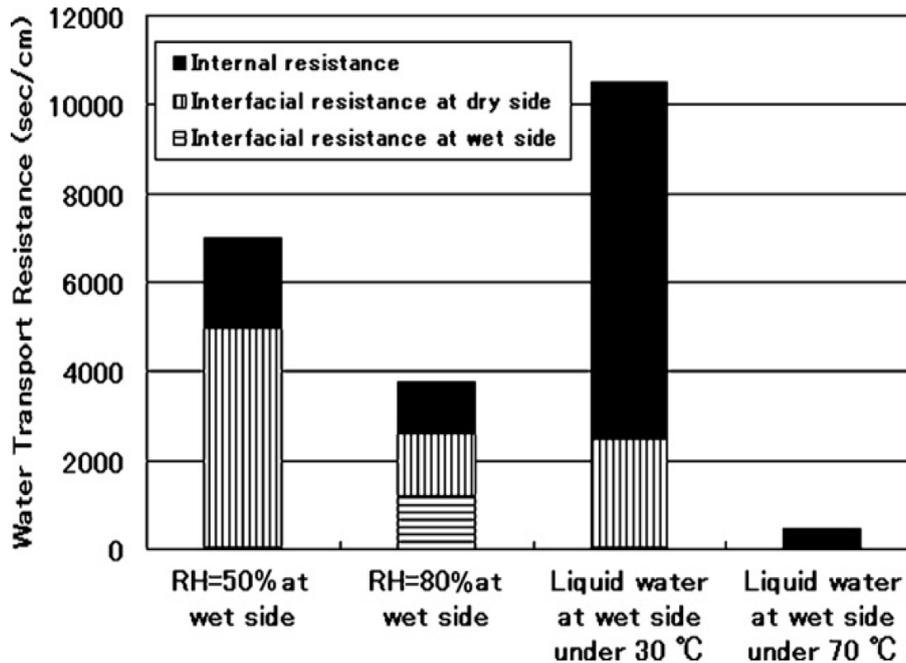


Figure I. 21 : La contribution des résistances de transport d'eau interfaciale et interne à la résistance totale de transport d'eau de la membrane Nafion N1110 [103].

6. Objectifs de l'étude

L'objectif global du projet Européen « ALPE » est d'aider à la généralisation et au déploiement commercial des PEMFC. Malgré des avancées technologiques significatives, la généralisation de l'utilisation de ces systèmes électrochimiques à grande échelle reste entravée par des coûts élevés et une durabilité limitée. En effet, 55 % du coût total des PEMFC est attribué à l'utilisation du platine comme catalyseur, qui demeure le plus couramment utilisé faute de concurrents à ce jour. Étant donné que la concentration de ce métal dans la croûte terrestre est très limitée – inférieure à 0.003 ppm dans l'Union Européenne [117] – la recherche se focalise intensément sur la fabrication et l'étude des propriétés électrocatalytiques de nouveaux nanomatériaux à base de platine, réputés pour leur très grande activité catalytique [118]. L'objectif est donc de développer les prochaines générations de PEMFC moins onéreuses [32].

Dans ce contexte, le projet « ALPE », auquel nous participons, vise à développer des PEMFC nécessitant une quantité de platine réduite, de 1.5 à 2 fois inférieure à l'état de l'art (0.10 g de Pt par kW de puissance de sortie), tout en garantissant une durabilité supérieure à 5000 h pour les applications dans le domaine du transport [119]. La réduction de la quantité de platine utilisée dans les PEMFC peut potentiellement influencer la production d'eau aux sites

catalytiques des électrodes et par conséquent, l'état d'hydratation de l'électrolyte, qui contrôle le transfert protonique au cœur de la pile. En tant que partenaire du projet « ALPE », notre objectif est de **comparer les résistances aux interfaces entre une membrane Nafion seule et une membrane incluant une ou des électrodes, afin d'évaluer l'impact de l'ajout d'un dépôt d'électrode et des variations de la quantité de platine sur les phénomènes de transport de l'eau.**

Pour atteindre cet objectif, nous avons développé une configuration expérimentale d'IRM contrôlée environnementalement, spécifiquement conçue pour étudier l'évolution des propriétés de membranes pour PEMFC. Les détails de cette mesure sont présentés dans le chapitre II et son application pour l'étude des propriétés de membranes soumises à des conditions contrôlées, comprenant une visualisation de la distribution de l'eau dans la membrane, une variation de son épaisseur et du temps de relaxation transversale T_2 est détaillée dans le chapitre III. Dans ce travail, notre objectif est également de pouvoir séparer les effets diffusifs des effets des résistances d'interfaces, afin de déduire l'impact sur ces résistances de la variation du chargement en platine dans les dépôts de catalyseurs. Pour ce faire, il est nécessaire d'obtenir simultanément deux mesures : une mesure de la distribution d'eau par IRM à travers l'épaisseur des membranes étudiées et le flux d'eau qui les traverse (chapitre IV). L'impact des couches catalytiques est finalement discuté dans le chapitre V.

References

- [1] L.B. Braga, J.L. Silveira, M. Evaristo da Silva, E.B. Machin, D.T. Pedroso, C.E. Tuna, Comparative analysis between a PEM fuel cell and an internal combustion engine driving an electricity generator: Technical, economical and ecological aspects, *Appl. Therm. Eng.* 63 (2014) 354–361. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.10.053>.
- [2] R.A. Antunes, M.C.L. Oliveira, G. Ett, V. Ett, Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review, *Int. J. Hydrog. Energy.* 35 (2010) 3632–3647. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.059>.
- [3] Jérôme BEDET, Caractérisation du transport de l'eau dans les piles à combustible par Imagerie et Spectroscopie de Résonance Magnétique nucléaire., 2007.
- [4] J.H. Chun, K.T. Park, D.H. Jo, J.Y. Lee, S.G. Kim, S.H. Park, E.S. Lee, J.-Y. Jyoung, S.H. Kim, Development of a novel hydrophobic/hydrophilic double micro porous layer for use in a cathode gas diffusion layer in PEMFC, *Int. J. Hydrog. Energy.* 36 (2011) 8422–8428. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.038>.
- [5] M. Robert, Impact of degradation and aging on properties of PFSA membranes for fuel cells, 2021.

- [6] C.-J. Tseng, S.-K. Lo, Effects of microstructure characteristics of gas diffusion layer and microporous layer on the performance of PEMFC, *Energy Convers. Manag.* 51 (2010) 677–684. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.11.011>.
- [7] H.K. Atiyeh, K. Karan, B. Peppley, A. Phoenix, E. Halliop, J. Pharoah, Experimental investigation of the role of a microporous layer on the water transport and performance of a PEM fuel cell, *J. Power Sources.* 170 (2007) 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.016>.
- [8] M. Daoudi, Performances et durabilité des membranes alternatives aux membranes PFSA, Université de Lorraine, 2023.
- [9] J.H. Nam, K.-J. Lee, G.-S. Hwang, C.-J. Kim, M. Kaviani, Microporous layer for water morphology control in PEMFC, *Int. J. Heat Mass Transf.* 52 (2009) 2779–2791. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.01.002>.
- [10] S. Sharma, B.G. Pollet, Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review, *J. Power Sources.* 208 (2012) 96–119. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.011>.
- [11] A. El Kaddouri, Mise en évidence de la dégradation du liant ionomère dans les électrodes de pile à combustible, Université de Grenoble, 2006.
- [12] A. El Kaddouri, Mise en évidence de la dégradation du liant ionomère dans les électrodes de pile à combustible, Université de Grenoble, 2006.
- [13] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J.E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, N. Iwashita, Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation, *Chem. Rev.* 107 (2007) 3904–3951. <https://doi.org/10.1021/cr050182l>.
- [14] S. Shahgaldi, I. Alaefour, X. Li, Impact of manufacturing processes on proton exchange membrane fuel cell performance, *Appl. Energy.* 225 (2018) 1022–1032. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.05.086>.
- [15] Indriyati, Y. Irmawati, B. Prihandoko, Preparation of catalyst coated membrane by modified decal transfer method for proton exchange membrane fuel cell, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 223 (2017) 012037. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/223/1/012037>.
- [16] A. Mehmood, H.Y. Ha, Parametric investigation of a high-yield decal technique to fabricate membrane electrode assemblies for direct methanol fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy.* 38 (2013) 12427–12437. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.043>.
- [17] B. Millington, V. Whipple, B.G. Pollet, A novel method for preparing proton exchange membrane fuel cell electrodes by the ultrasonic-spray technique, *J. Power Sources.* 196 (2011) 8500–8508. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.024>.
- [18] S.A. Mauger, J.R. Pfeilsticker, M. Wang, S. Medina, A.C. Yang-Neyerlin, K.C. Neyerlin, C. Stetson, S. Pylypenko, M. Ulsh, Fabrication of high-performance gas-diffusion-

- electrode based membrane-electrode assemblies, *J. Power Sources*. 450 (2020) 227581. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227581>.
- [19] T.-H. Huang, H.-L. Shen, T.-C. Jao, F.-B. Weng, A. Su, Ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cells by catalyst coating technique with ultrasonic spray coating machine, *Int. J. Hydrog. Energy*. 37 (2012) 13872–13879. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.108>.
- [20] M.B. Sassin, Y. Garsany, R.W. Atkinson, R.M.E. Hjelm, K.E. Swider-Lyons, Understanding the interplay between cathode catalyst layer porosity and thickness on transport limitations en route to high-performance PEMFCs, *Int. J. Hydrog. Energy*. 44 (2019) 16944–16955. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.194>.
- [21] S. Shukla, D. Stanier, M.S. Saha, J. Stumper, M. Secanell, Analysis of Inkjet Printed PEFC Electrodes with Varying Platinum Loading, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F677–F687. <https://doi.org/10.1149/2.1111607jes>.
- [22] S. Shukla, K. Domican, K. Karan, S. Bhattacharjee, M. Secanell, Analysis of Low Platinum Loading Thin Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes Prepared by Inkjet Printing, *Electrochimica Acta*. 156 (2015) 289–300. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.028>.
- [23] M. Bodner, H.R. García, T. Steenberg, C. Terkelsen, S.M. Alfaro, G.S. Avcioglu, A. Vassiliev, S. Primdahl, H.A. Hjuler, Enabling industrial production of electrodes by use of slot-die coating for HT-PEM fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy*. 44 (2019) 12793–12801. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.091>.
- [24] I.-S. Park, W. Li, A. Manthiram, Fabrication of catalyst-coated membrane-electrode assemblies by doctor blade method and their performance in fuel cells, *J. Power Sources*. 195 (2010) 7078–7082. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.05.004>.
- [25] W. Sudarsono, S. Ying Tan, W. Yin Wong, F. Saiha Omar, K. Ramya, S. Mehmood, A. Numan, R. Walvekar, M. Khalid, From Catalyst Structure Design to Electrode Fabrication of Platinum-free Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Review, *J. Ind. Eng. Chem.* (2023) S1226086X23001466. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.03.004>.
- [26] S.A. Mauger, K.C. Neyerlin, A.C. Yang-Neyerlin, K.L. More, M. Ulsh, Gravure Coating for Roll-to-Roll Manufacturing of Proton-Exchange-Membrane Fuel Cell Catalyst Layers, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F1012–F1018. <https://doi.org/10.1149/2.0091813jes>.
- [27] S. Kabir, S. Medina, G. Wang, G. Bender, S. Pylypenko, K.C. Neyerlin, Improving the bulk gas transport of Fe-N-C platinum group metal-free nanofiber electrodes via electrospinning for fuel cell applications, *Nano Energy*. 73 (2020) 104791. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104791>.
- [28] S. Medina, J.G. Foster, M.J. Dzara, M. Wang, S.A. Mauger, S. Pylypenko, MULTI-TECHNIQUE CHARACTERIZATION OF SPRAY COATED AND ROLL- TO-ROLL COATED GAS DIFFUSION FUEL CELL ELECTRODES, (n.d.).
- [29] E.B. Creel, K. Tjiptowidjojo, J. Alex Lee, K.M. Livingston, P. Randall Schunk, N.S. Bell, A. Serov, D.L. Wood III, Slot-die-coating operability windows for polymer electrolyte

- membrane fuel cell cathode catalyst layers, *J. Colloid Interface Sci.* 610 (2022) 474–485. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.047>.
- [30] S. Kabir, T. Van Cleve, S. Khandavalli, S. Medina, S. Pylypenko, S. Mauger, M. Ulsh, K.C. Neyerlin, Toward Optimizing Electrospun Nanofiber Fuel Cell Catalyst Layers: Microstructure and Pt Accessibility, *ACS Appl. Energy Mater.* 4 (2021) 3341–3351. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c03073>.
- [31] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3594–3657. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462>.
- [32] N. Viet, Pt Nanocatalyst in Low Temperature Fuel Cells, 2022.
- [33] J. Wu, X.Z. Yuan, J.J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida, A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies, *J. Power Sources.* 184 (2008) 104–119. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.06.006>.
- [34] Zhang Jiujun, PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications, Springer Science & Business Media, 2008.
- [35] Chemours augmente la production de matières échangeuses d'ions Nafion™ en France afin de répondre à la demande croissante du marché de production d'hydrogène propre, Chemours. (2023). <https://www.chemours.com/fr/news-media-center/all-news/press-releases/2023/chemours-expands-nafion-ion-exchange-material-production-in-france-to-support-growing-market-demand> (accessed February 28, 2023).
- [36] Perfluorosulfonic Acid Membranes for Fuel Cell and Electrolyser Applications, Sigmaaldrich. (n.d.). <https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/batteries-supercapacitors-and-fuel-cells/perfluorosulfonic-acid-membranes>.
- [37] V.E. Asadchikov, N.F. Bunkin, V.V. Volkov, Yu.O. Volkov, A.D. Nuzhdin, N.D. Stepina, B.S. Roshchin, A.M. Tikhonov, On the Influence of the Alkaline Composition of Liquid Subphase on the Nafion Film Morphology, *Phys. Wave Phenom.* 29 (2021) 131–135. <https://doi.org/10.3103/S1541308X21020023>.
- [38] Mylène Robert, Impact of degradation and aging on properties of PFSA membranes for fuel cells, 2021.
- [39] J. Mainka, Local impedance in H₂/air Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) Theoretical and experimental investigations, Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2011.
- [40] A.G. Olabi, T. Wilberforce, A. Alanazi, P. Vichare, E.T. Sayed, H.M. Maghrabie, K. Elsaid, M.A. Abdelkareem, Novel Trends in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Energies.* 15 (2022) 4949. <https://doi.org/10.3390/en15144949>.
- [41] A. Kusoglu, A.Z. Weber, New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers, *Chem. Rev.* 117 (2017) 987–1104. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>.

- [42] Y. Liu, T. Nguyen, N. Kristian, Y. Yu, X. Wang, Reinforced and self-humidifying composite membrane for fuel cell applications, *J. Membr. Sci.* 330 (2009) 357–362. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.01.011>.
- [43] S. Shi, A.Z. Weber, A. Kusoglu, Structure/property relationship of Nafion XL composite membranes, *J. Membr. Sci.* 516 (2016) 123–134. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.06.004>.
- [44] B. Wu, M. Zhao, W. Shi, W. Liu, J. Liu, D. Xing, Y. Yao, Z. Hou, P. Ming, J. Gu, Z. Zou, The degradation study of Nafion/PTFE composite membrane in PEM fuel cell under accelerated stress tests, *Int. J. Hydrog. Energy.* 39 (2014) 14381–14390. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.142>.
- [45] X. Zhang, D. Trieu, D. Zheng, W. Ji, H. Qu, T. Ding, D. Qiu, D. Qu, Nafion/PTFE Composite Membranes for a High Temperature PEM Fuel Cell Application, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 11086–11094. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01447>.
- [46] J.-E. Cha, S. Jang, D.-J. Seo, J. Hwang, M.H. Seo, Y.-W. Choi, W.B. Kim, A reinforced composite membrane of two-layered asymmetric structure with Nafion ionomer and polyethylene substrate for improving proton exchange membrane fuel cell performance, *Chem. Eng. J.* 454 (2023) 140091. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140091>.
- [47] M. Robert, A.E. Kaddouri, J.-C. Perrin, S. Leclerc, O. Lottin, Towards a NMR-Based Method for Characterizing the Degradation of Nafion XL Membranes for PEMFC, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3209–F3216. <https://doi.org/10.1149/2.0231806jes>.
- [48] M. Robert, A. El Kaddouri, J.-C. Perrin, K. Mozet, J. Dillet, J.-Y. Morel, O. Lottin, The Impact of Chemical-Mechanical Ex Situ Aging on PFSA Membranes for Fuel Cells, *Membranes.* 11 (2021) 366. <https://doi.org/10.3390/membranes11050366>.
- [49] M. KLEIN, Développement de méthodes RMN/IRM dédiées à l'étude des phénomènes de transport dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons, Université de Lorraine, 2014.
- [50] B.S. Pivovar, An overview of electro-osmosis in fuel cell polymer electrolytes, *Polymer.* 47 (2006) 4194–4202. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.02.071>.
- [51] W. Dai, H. Wang, X.-Z. Yuan, J.J. Martin, D. Yang, J. Qiao, J. Ma, A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy.* 34 (2009) 9461–9478. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.09.017>.
- [52] N. Djilali, D. Lu, Influence of heat transfer on gas and water transport in fuel cells, *Int. J. Therm. Sci.* 41 (2002) 29–40. [https://doi.org/10.1016/S1290-0729\(01\)01301-1](https://doi.org/10.1016/S1290-0729(01)01301-1).
- [53] A. Husar, A. Higier, H. Liu, In situ measurements of water transfer due to different mechanisms in a proton exchange membrane fuel cell, *J. Power Sources.* 183 (2008) 240–246. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.04.042>.
- [54] M.V. Williams, H.R. Kunz, J.M. Fenton, Operation of Nafion®-based PEM fuel cells with no external humidification: influence of operating conditions and gas diffusion layers, *J. Power Sources.* 135 (2004) 122–134. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.04.010>.

- [55] C. Yin, J. Li, Y. Zhou, H. Zhang, P. Fang, C. He, Enhancement in Proton Conductivity and Thermal Stability in Nafion Membranes Induced by Incorporation of Sulfonated Carbon Nanotubes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 14026–14035. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01513>.
- [56] Y. Sone, P. Ekdunge, D. Simonsson, Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1254–1259. <https://doi.org/10.1149/1.1836625>.
- [57] K.-D. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner, Vehicle Mechanism, A New Model for the Interpretation of the Conductivity of Fast Proton Conductors, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 208–209. <https://doi.org/10.1002/anie.198202082>.
- [58] L. Chen, Y. Chen, W.-Q. Tao, Schroeder's paradox in proton exchange membrane fuel cells: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 173 (2023) 113050. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113050>.
- [59] K. Jiao, X. Li, Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Prog. Energy Combust. Sci.* 37 (2011) 221–291. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.06.002>.
- [60] K.A. Page, B.W. Rowe, K.A. Masser, A. Faraone, The effect of water content on chain dynamics in nafion membranes measured by neutron spin echo and dielectric spectroscopy, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 52 (2014) 624–632. <https://doi.org/10.1002/polb.23457>.
- [61] P. Choi, N.H. Jalani, R. Datta, Thermodynamics and Proton Transport in Nafion, *J. Electrochem. Soc.* (n.d.).
- [62] Y. Wu, M. Adamski, H.-F. Lee, S. Holdcroft, Water transport through hydrocarbon-based proton exchange membranes, *J. Membr. Sci.* 610 (2020) 118276. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118276>.
- [63] V. Detallante, D. Langevin, C. Chappey, M. Métayer, R. Mercier, M. Pinéri, Water vapor sorption in naphthalenic sulfonated polyimide membranes, *J. Membr. Sci.* 190 (2001) 227–241. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00437-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00437-9).
- [64] C. Korzeniewski, D.E. Snow, R. Basnayake, Transmission Infrared Spectroscopy as a Probe of Nafion Film Structure: Analysis of Spectral Regions Fundamental to Understanding Hydration Effects, *Appl. Spectrosc.* 60 (2006) 599–604. <https://doi.org/10.1366/000370206777670620>.
- [65] M. Ludvigsson, J. Lindgren, J. Tegenfeldt, FTIR study of water in cast Nafion films, *Electrochimica Acta.* 45 (2000) 2267–2271. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00438-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00438-7).
- [66] G.M. Divoux, K.A. Finlay, J.K. Park, J.-M. Song, B. Yan, M. Zhang, D.A. Dillard, R.B. Moore, Morphological Factors Affecting the Behavior of Water in Proton Exchange Membrane Materials, *ECS Trans.* 41 (2011) 87–100. <https://doi.org/10.1149/1.3635546>.

- [67] A. Kusoglu, S. Savagatrup, K. T. Clark, A. Z. Weber, Role of Mechanical Factors in Controlling the Structure–Function Relationship of PFSA Ionomers, *Macromolecules*. 45 (2012) 7467–7476.
- [68] L. Maldonado, J.-C. Perrin, J. Dillet, O. Lottin, Characterization of polymer electrolyte Nafion membranes: Influence of temperature, heat treatment and drying protocol on sorption and transport properties, *J. Membr. Sci.* 389 (2012) 43–56. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.10.014>.
- [69] F. Xu, S. Leclerc, O. Lottin, D. Canet, Impact of chemical treatments on the behavior of water in Nafion® NRE-212 by ¹H NMR: Self-diffusion measurements and proton quantization, *J. Membr. Sci.* 371 (2011) 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.01.038>.
- [70] L. Wadsö, P. Jannasch, Water Vapor Sorption Thermodynamics of the Nafion Ionomer Membrane, *J. Phys. Chem. B*. 117 (2013) 8561–8570. <https://doi.org/10.1021/jp3089319>.
- [71] F. Wei, A. Kosakian, J. Liu, J. Kracher, R. Khan, M. Secanell, Water transport in anion and proton exchange membranes, *J. Power Sources*. 557 (2023) 232494. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232494>.
- [72] T.A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Smith, T.E. Springer, S. Gottesfeld, Water Uptake by and Transport Through Nafion® 117 Membranes, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1041–1047. <https://doi.org/10.1149/1.2056194>.
- [73] L.M. Onishi, J.M. Prausnitz, J. Newman, Water-Nafion Equilibria. Absence of Schroeder's Paradox, *The Journal of Physical Chemistry B*. 111 (2007) 10166–10173.
- [74] S. Jeck, P. Scharfer, M. Kind, Absence of Schroeder's paradox: Experimental evidence for water-swollen Nafion® membranes, *J. Membr. Sci.* 373 (2011) 74–79. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.02.036>.
- [75] T.A. Zawodzinski, T.E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, S. Gottesfeld, A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1981–1985. <https://doi.org/10.1149/1.2220749>.
- [76] P.W. Majsztzik, M.B. Satterfield, A.B. Bocarsly, J.B. Benziger, Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes, *J. Membr. Sci.* 301 (2007) 93–106. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.06.022>.
- [77] C. Feng, Y. Li, K. Qu, Z. Zhang, P. He, Mechanical behavior of a hydrated perfluorosulfonic acid membrane at meso and nano scales, *RSC Adv.* 9 (2019) 9594–9603. <https://doi.org/10.1039/C9RA00745H>.
- [78] Z. Lu, M. Lugo, M.H. Santare, A.M. Karlsson, F.C. Busby, P. Walsh, An experimental investigation of strain rate, temperature and humidity effects on the mechanical behavior of a perfluorosulfonic acid membrane, *J. Power Sources*. 214 (2012) 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.094>.

- [79] G. Xu, X. Dong, B. Xue, J. Huang, J. Wu, W. Cai, Recent Approaches to Achieve High Temperature Operation of Nafion Membranes, *Energies*. 16 (2023) 1565. <https://doi.org/10.3390/en16041565>.
- [80] Z. Ma, R. Jiang, M.E. Myers, E.L. Thompson, C.S. Gittleman, NMR studies of proton transport in fuel cell membranes at sub-freezing conditions, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 9302. <https://doi.org/10.1039/c1jm10097a>.
- [81] X. Gong, A. Bandis, A. Tao, G. Meresi, Y. Wang, P.T. Ingle, Self-diffusion of water, ethanol and decafluoropentane in perfluorosulfonate ionomer by pulse field gradient NMR, (2001).
- [82] T.A. Zawodzinski, M. Neeman, L.O. Sillerud, S. Gottesfeld, Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 6040–6044. <https://doi.org/10.1021/j100168a060>.
- [83] S. Tsushima, K. Teranishi, S. Hirai, Water diffusion measurement in fuel-cell SPE membrane by NMR, *Energy*. 30 (2005) 235–245. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.04.013>.
- [84] J.L. Duda, Y.C. Ni, J.S. Vrentas, An Equation Relating Self-Diffusion and Mutual Diffusion Coefficients in Polymer-Solvent Systems, *Macromolecules*. 12 (1979) 459–462. <https://doi.org/10.1021/ma60069a023>.
- [85] Q. Zhao, P. Majsztzik, J. Benziger, Diffusion and Interfacial Transport of Water in Nafion, *J. Phys. Chem. B*. 115 (2011) 2717–2727. <https://doi.org/10.1021/jp1112125>.
- [86] S. Motupally, A.J. Becker, J.W. Weidner, Diffusion of Water in Nafion 115 Membranes, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3171. <https://doi.org/10.1149/1.1393879>.
- [87] S. Ge, X. Li, B. Yi, I.-M. Hsing, Absorption, Desorption, and Transport of Water in Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1149. <https://doi.org/10.1149/1.1899263>.
- [88] S. Deabate, G. Gebel, P. Hugué, A. Morin, G. Pourcelly, 3 In situ and operando determination of the water content distribution in proton conducting membranes for fuel cells: a critical review, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8824. <https://doi.org/10.1039/c2ee21834h>.
- [89] M. Nasu, H. Yanai, N. Hirayama, H. Adachi, Y. Kakizawa, Y. Shirase, H. Nishiyama, T. Kawamoto, J. Inukai, T. Shinohara, H. Hayashida, M. Watanabe, Neutron imaging of generated water inside polymer electrolyte fuel cell using newly-developed gas diffusion layer with gas flow channels during power generation, *J. Power Sources*. 530 (2022) 231251. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231251>.
- [90] R. Satija, D.L. Jacobson, M. Arif, S.A. Werner, In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating PEM fuel cells, *J. Power Sources*. 129 (2004) 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.11.068>.

- [91] N.J. Cooper, A.D. Santamaria, M.K. Becton, J.W. Park, Investigation of the performance improvement in decreasing aspect ratio interdigitated flow field PEMFCs, *Energy Convers. Manag.* 136 (2017) 307–317. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.01.005>.
- [92] D.S. Hussey, D.L. Jacobson, M. Arif, J.P. Owejan, J.J. Gagliardo, T.A. Trabold, Neutron images of the through-plane water distribution of an operating PEM fuel cell, *J. Power Sources.* 172 (2007) 225–228. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.036>.
- [93] J.J. Gagliardo, J.P. Owejan, T.A. Trabold, T.W. Tighe, Neutron radiography characterization of an operating proton exchange membrane fuel cell with localized current distribution measurements, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 605 (2009) 115–118. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.01.145>.
- [94] M.A. Hickner, N.P. Siegel, K.S. Chen, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, M. Arif, Understanding Liquid Water Distribution and Removal Phenomena in an Operating PEMFC via Neutron Radiography, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B294. <https://doi.org/10.1149/1.2825298>.
- [95] R.J. Bellows, M.Y. Lin, M. Arif, A.K. Thompson, D. Jacobson, Neutron Imaging Technique for In Situ Measurement of Water Transport Gradients within Nafion in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1099–1103. <https://doi.org/10.1149/1.1391727>.
- [96] M.A. Hickner, N.P. Siegel, K.S. Chen, D.N. McBrayer, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, M. Arif, Real-Time Imaging of Liquid Water in an Operating Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A902. <https://doi.org/10.1149/1.2184893>.
- [97] Y.-S. Chen, H. Peng, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, D.T. Tran, T. Abdel-Baset, M. Biernacki, Water distribution measurement for a PEMFC through neutron radiography, *J. Power Sources.* 170 (2007) 376–386. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.076>.
- [98] J. Kim, J. Je, M. Kaviany, S.Y. Son, M. Kim, Fuel crossover and internal current in polymer electrolyte membrane fuel cell from water visualization using X-ray radiography, *J. Power Sources.* 196 (2011) 8398–8401. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.05.072>.
- [99] F. Akitomo, T. Sasabe, T. Yoshida, H. Naito, K. Kawamura, S. Hirai, Investigation of effects of high temperature and pressure on a polymer electrolyte fuel cell with polarization analysis and X-ray imaging of liquid water, *J. Power Sources.* 431 (2019) 205–209. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.115>.
- [100] P.K. Sinha, P. Halleck, C.-Y. Wang, Quantification of Liquid Water Saturation in a PEM Fuel Cell Diffusion Medium Using X-ray Microtomography, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A344. <https://doi.org/10.1149/1.2203307>.
- [101] S. Xu, B. Yin, Z. Li, F. Dong, A review on gas purge of proton exchange membrane fuel cells: Mechanisms, experimental approaches, numerical approaches, and optimization, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 172 (2023) 113071. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113071>.

- [102] T.B.H. Tran, P. Huguet, A. Morin, M. Robitzer, S. Deabate, Operando μ -Raman study of the membrane water content in the polymer electrolyte membrane fuel cell: Effects of gas flow-field geometry and temperature, *Electrochimica Acta*. 372 (2021) 137904. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137904>.
- [103] Y. Tabuchi, R. Ito, S. Tsushima, S. Hirai, Analysis of in situ water transport in Nafion® by confocal micro-Raman spectroscopy, *J. Power Sources*. 196 (2011) 652–658. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.078>.
- [104] P. Huguet, A. Morin, G. Gebel, S. Deabate, A.K. Sutor, Z. Peng, In situ analysis of water management in operating fuel cells by confocal Raman spectroscopy, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 418–422. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.02.008>.
- [105] S. Deabate, R. Fatnassi, P. Sistat, P. Huguet, In situ confocal-Raman measurement of water and methanol concentration profiles in Nafion® membrane under cross-transport conditions, *J. Power Sources*. 176 (2008) 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.044>.
- [106] H. Matic, A. Lundblad, G. Lindbergh, P. Jacobsson, In Situ Micro-Raman on the Membrane in a Working PEM Cell, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) A5–A7. <https://doi.org/10.1149/1.1828272>.
- [107] P. Scharfer, W. Schabel, 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, *J. Membr. Sci.* 303 (2007) 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.06.051>.
- [108] M. Hara, J. Inukai, B. Bae, T. Hoshi, K. Miyatake, M. Uchida, H. Uchida, M. Watanabe, Micro-Raman study on water distribution inside a Nafion membrane during operation of polymer electrolyte fuel cell, *Electrochimica Acta*. 82 (2012) 277–283. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.099>.
- [109] P. Scharfer, W. Schabel, M. Kind, Modelling of alcohol and water diffusion in fuel cell membranes—Experimental validation by means of in situ Raman spectroscopy, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 4676–4684. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.03.014>.
- [110] Z. Zhang, A.E. Marble, B. MacMillan, K. Promislow, J. Martin, H. Wang, B.J. Balcom, Spatial and temporal mapping of water content across Nafion membranes under wetting and drying conditions, *J. Magn. Reson.* 194 (2008) 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2008.07.011>.
- [111] J.Y. Shim, S. Tsushima, S. Hirai, High Resolution MRI Investigation of Transversal Water Content Distributions in PEM under Fuel Cell Operation, *ECS Trans.* 25 (2009) 523–528. <https://doi.org/10.1149/1.3210602>.
- [112] S. Tsushima, K. Teranishi, S. Hirai, Magnetic Resonance Imaging of the Water Distribution within a Polymer Electrolyte Membrane in Fuel Cells, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A269. <https://doi.org/10.1149/1.1774971>.

- [113] S. Tsushima, K. Teranishi, K. Nishida, S. Hirai, Water content distribution in a polymer electrolyte membrane for advanced fuel cell system with liquid water supply, *Magn. Reson. Imaging*. 23 (2005) 255–258. <https://doi.org/10.1016/j.mri.2004.11.059>.
- [114] S. Tsushima, T. Ikeda, T. Koido, S. Hirai, Investigation of Water Distribution in a Membrane in an Operating PEMFC by Environmental MRI, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B1814. <https://doi.org/10.1149/1.3486168>.
- [115] T. Ikeda, T. Koido, S. Tsushima, S. Hirai, MRI Investigation of Water Transport Mechanism in a Membrane under Elevated Temperature Condition with Relative Humidity and Current Density Variation, *ECS Trans.* 16 (2008) 1035–1040. <https://doi.org/10.1149/1.2981944>.
- [116] Z. Zhang, J. Martin, J. Wu, H. Wang, K. Promislow, B.J. Balcom, Magnetic resonance imaging of water content across the Nafion membrane in an operational PEM fuel cell, *J. Magn. Reson.* 193 (2008) 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2008.05.005>.
- [117] R.M. Izatt, C. Hagelüken, Recycling and Sustainable Utilization of Precious and Specialty Metals, in: R.M. Izatt (Ed.), *Met. Sustain.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2016: pp. 1–22. <https://doi.org/10.1002/9781119009115.ch1>.
- [118] Y.-J. Wang, B. Fang, H. Li, X.T. Bi, H. Wang, Progress in modified carbon support materials for Pt and Pt-alloy cathode catalysts in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Prog. Mater. Sci.* 82 (2016) 445–498. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.06.002>.
- [119] Università degli Studi di Padova (University of Padova), Italy, University of Lorraine, France, CEA, France, INP Grenoble, France, University of Warsaw, Poland, BRETON S.p.A., Italy, Centro Ricerche Fiat S.C.p.A., Italy, SYMBIO, France, ALPE. Advanced Low-Platinum hierarchical Electrocatalysts for low-T fuel cells, n.d.

Chapitre II - Caractérisation du transfert d'eau dans les membranes PEM par les méthodes de RMN et d'IRM

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| 1. Généralités sur le phénomène de résonance magnétique nucléaire..... | 49 |
| 1.1. Aimantation..... | 50 |
| 1.2. Signal de RMN..... | 51 |
| 1.3. Relaxation de l'aimantation..... | 52 |
| 2. Instrumentation..... | 55 |
| 2.1. Généralités..... | 55 |
| 2.2. Instrumentation spécifique à l'étude de couches minces..... | 56 |
| 2.2.1. Rapport signal-sur-bruit..... | 56 |
| 2.2.2. Sonde de surface..... | 57 |
| a. Facteur de qualité..... | 60 |
| b. Facteur de remplissage..... | 62 |
| 2.2.3. Alignement de la membrane dans le spectromètre..... | 64 |
| 3. Mesures par RMN..... | 65 |
| 3.1. Déplacement chimique..... | 66 |
| 3.2. Temps de relaxation T_2 | 67 |
| 3.3. Imagerie du profil d'eau dans les membranes PEM..... | 69 |
| 3.3.1. Séquence SE-SPI..... | 69 |
| a. Paramètres de mesure..... | 71 |
| b. Étalonnage des Profils IRM en teneur en eau..... | 72 |
| c. Résolution spatiale et temporelle..... | 73 |
| 3.3.2. Séquence SE-SPI en acquisition partielle..... | 74 |
| 4. Tests de compatibilité des éléments d'assemblage membrane/électrodes..... | 76 |
| 5. Cellule de mesure..... | 79 |
| 6. Banc d'humidification..... | 81 |
| References..... | 82 |

1. Généralités sur le phénomène de résonance magnétique nucléaire

Dans le cadre de cette thèse, la spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est utilisée pour caractériser les phénomènes de transport de l'eau au sein des éléments centraux d'une pile à combustible. Ce chapitre présente brièvement les concepts essentiels de la RMN nécessaires à la compréhension des expériences réalisées. Des informations plus détaillées sont disponibles dans les ouvrages de référence [1–7].

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire est une méthode de caractérisation basée sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec certains noyaux atomiques tels que ^3He , ^{13}C , ^2H (deutéron), ou ^1H (proton). Ces noyaux possèdent un spin nucléaire « I » non nul, à l'origine d'un moment magnétique $\vec{\mu}$ défini par $\vec{\mu} = \gamma\vec{I}$, où γ représente le rapport gyromagnétique du noyau considéré. Pour le proton, noyau de l'atome d'hydrogène, $I = \frac{1}{2}$ et $\gamma = 2.67513 \times 10^8 \text{ rad. s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$.

D'un point de vue énergétique, ces moments magnétiques peuvent être envisagés comme de microscopiques aiguilles aimantées à orientation quelconque. Lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique statique \vec{B}_0 , elles s'orientent soit parallèlement au champ (position la plus stable), soit antiparallèlement à ce dernier (position la moins stable). Cette disposition crée alors deux niveaux d'énergie distincts, dont l'énergie varie linéairement avec l'intensité du champ magnétique, comme illustré dans la **Figure II. 1**. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Zeeman nucléaire. Il s'agit de l'interaction entre le moment magnétique d'un noyau et le champ B_0 , qui se traduit par une levée de dégénérescence du niveau d'énergie fondamental en $2I + 1$ niveaux différents. Dans le cas d'un noyau de spin $I = \frac{1}{2}$, tel que le proton, une levée de dégénérescence des niveaux de moment magnétique nucléaire $m_I = +\frac{1}{2}$ et $m_I = -\frac{1}{2}$ apparaît sous l'effet de l'application du champ externe B_0 . Ainsi, une transition est possible entre ces deux niveaux d'énergie par application d'un rayonnement radiofréquence de fréquence appropriée. La résonance magnétique nucléaire du proton consiste alors à provoquer cette transition entre les deux niveaux d'énergie, amenant ainsi les populations à tendre à s'équilibrer.

La fréquence d'irradiation ν doit correspondre à l'écart ΔE entre les niveaux :

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 = 2\pi \hbar \nu \quad \text{Eq. 1}$$

Dans le jargon des spectroscopistes *RMN*, il est courant d'exprimer la fréquence de résonance du proton plutôt que la valeur du champ magnétique B_0 lorsqu'on se réfère aux appareils. Par exemple, un spectromètre dont le champ magnétique statique est de 2.34 Tesla est communément désigné sous le nom de « spectromètre à 100 MHz ». Cela signifie que la fréquence de résonance du proton à l'intérieur de cet appareil est de $100 \text{ mégahertz (MHz)}$, ce qui correspond à la fréquence à laquelle les transitions entre les niveaux d'énergie $m_I = +\frac{1}{2}$ et $m_I = -\frac{1}{2}$ du proton se produisent dans ce champ magnétique spécifique. Cette convention est largement utilisée dans la communauté de la *RMN* pour simplifier la communication et la description des instruments.

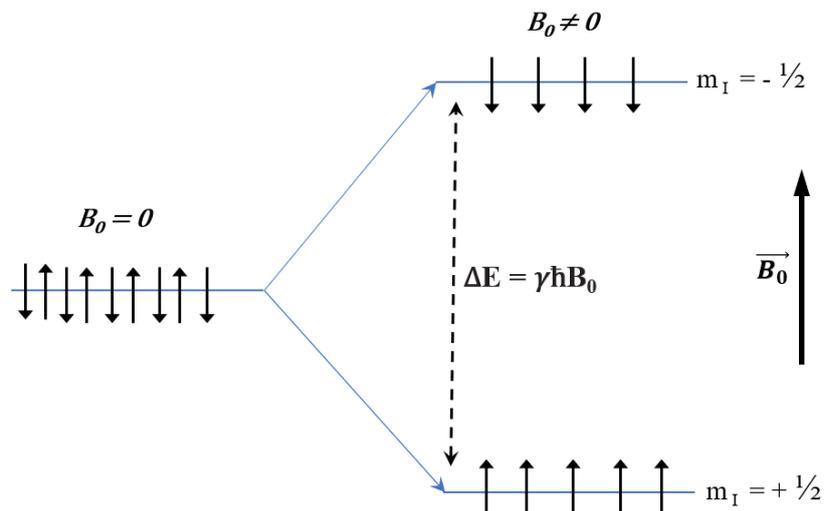


Figure II. 1 : Levée de dégénérescence des états des spins suite à l'application d'un champ magnétique B_0 .

Dans ce travail de thèse, notre intérêt se porte exclusivement sur la résonance magnétique nucléaire du proton ($^1\text{H} - \text{RMN}$), qui est le constituant élémentaire des molécules d'eau présentes dans les membranes des piles PEMFC.

1.1. Aimantation

Lorsqu'un échantillon possédant N protons est placé à l'intérieur d'un champ magnétique statique \vec{B}_0 , une aimantation macroscopique M apparaît :

$$M = \frac{N\gamma^2\hbar^2 B_0}{4k_B T} \quad \text{Eq. 2}$$

avec B_0 l'intensité du champ magnétique statique, \hbar la constante de Planck réduite, T la température absolue et k_B la constante de Boltzmann. Dans le contexte du modèle vectoriel, l'aimantation M subit un couple en raison de l'interaction avec le champ B_0 . En conséquence, elle est soumise à un mouvement de précession autour de ce champ à une pulsation $\omega_0 = \gamma B_0$. La fréquence de ce mouvement, connue sous le nom de fréquence de Larmor, est donnée par :

$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad \text{Eq. 3}$$

1.2. Signal de RMN

Les mesures RMN effectuées dans le cadre de cette recherche permettent de déterminer des quantités relatives à l'amplitude du vecteur aimantation nucléaire et à ses propriétés de relaxation vers son état d'équilibre après avoir subi une perturbation. L'amplitude M est proportionnelle à N , ce qui la rend directement proportionnelle à la quantité d'eau présente à l'intérieur de la zone de détection de la sonde de mesure utilisée. De plus, les temps de relaxation de l'aimantation nucléaire dépendent non seulement de la quantité d'eau dans l'échantillon, mais aussi de l'environnement local dans lequel se trouvent les molécules d'eau.

Dans le cadre du modèle énergétique, une mesure RMN consiste à induire des transitions entre les niveaux Zeeman en fournissant un quantum d'énergie $\hbar\omega_0$ à l'aide d'un champ magnétique radiofréquence (RF) B_1 oscillant à la fréquence de Larmor. Pendant l'application d'une impulsion B_1 , les populations des spins orientés vers le haut (\uparrow) et vers le bas (\downarrow) tendent à s'équilibrer. La coupure du champ B_1 permet ensuite au système de revenir progressivement à son état d'équilibre, fournissant ainsi des informations utiles pour l'analyse.

Dans le cadre du modèle vectoriel (**Figure II. 2**), une expérience type de RMN consiste à appliquer une impulsion de champ magnétique \vec{B}_1 pendant un temps court τ dans le but de dévier l'aimantation nucléaire \vec{M} de sa position d'équilibre et d'enregistrer un signal de précession. Le champ radiofréquence \vec{B}_1 est généré par une bobine le long d'un axe orthogonal à \vec{B}_0 qui, par convention, est toujours orienté selon l'axe z . Afin de pouvoir manipuler le vecteur d'aimantation de manière contrôlée, \vec{B}_1 doit osciller à la pulsation ω_1 , qui doit satisfaire la condition de résonance $\omega_1 = \omega_0 = \gamma B_0$. L'angle de bascule, également connu sous le nom

d'angle de nutation, est défini comme $\theta = \gamma B_1 \tau$. Par conséquent, l'application d'un pulse $\frac{\pi}{2}$ correspond à l'application d'une impulsion RF suivant l'axe x de manière à ce que $\gamma B_1 \tau = \frac{\pi}{2}$. À la fin d'une telle excitation, une composante transverse M_{xy} de l'aimantation apparaît dans le plan (xOy) et sa composante longitudinale M_z disparaît, comme exprimée par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} M_t &= M_{xy} = M(t=0)e^{-i\omega_0 t} \\ M_z &= 0 \end{aligned} \quad \text{Eq. 4}$$

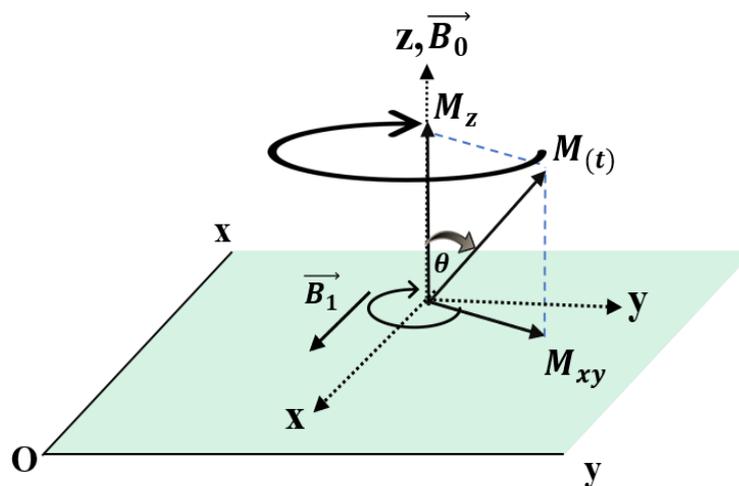


Figure II. 2 : Composantes transverse et longitudinale de l'aimantation nucléaire dans le cadre du modèle vectoriel.

Après l'application d'une impulsion $\frac{\pi}{2}$ autour de l'axe x , la composante longitudinale M_z de l'aimantation est annulée, tandis que sa composante transverse M_t oscille sinusoïdalement. L'aimantation M retourne ensuite progressivement à sa position d'équilibre sous l'effet de phénomènes de relaxation. La précession de M_t autour de \vec{B}_0 induit un courant aux bornes de la bobine RF, constituant ainsi le signal RMN enregistré. Ce signal est communément appelé signal de précession libre, ou signal de FID (Free Induction Decay) (voir **Figure II. 3**).

1.3. Relaxation de l'aimantation

Le retour à l'équilibre de l'aimantation nucléaire est gouverné par les interactions entre moments magnétiques, qui sont influencées par les mouvements moléculaires au sein de l'échantillon étudié. Une description phénoménologique de cette relaxation peut être réalisée à l'aide des équations de Bloch, à l'aide de deux temps de relaxation :

- T_1 : le temps de relaxation longitudinale caractérise la relaxation spin-réseau. Il représente le temps caractéristique nécessaire pour que l'aimantation revienne à l'équilibre thermodynamique. Pratiquement, ce temps conditionne le temps de répétition entre les expériences RMN, car il indique combien de temps il faut attendre pour que l'aimantation se rétablisse dans la direction de l'axe z parallèle au champ magnétique statique \vec{B}_0 .
- T_2 : le temps de relaxation transversale traduit la perte de cohérence des précessions des moments magnétiques au sein de l'échantillon. Pratiquement, ce temps caractérise la disparition du signal dans le plan transverse, c'est-à-dire orthogonal à \vec{B}_0 .

Les équations phénoménologiques de Bloch décrivent la dynamique temporelle de l'aimantation en prenant en compte la précession de Larmor (premier terme) et la relaxation avec une cinétique du premier ordre (autres termes) :

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_0 - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{z} - \frac{M_x}{T_2} \vec{x} - \frac{M_y}{T_2} \vec{y} \quad \text{Eq. 5}$$

Le retour à l'équilibre de l'aimantation longitudinale M_z après une impulsion radiofréquence $\frac{\pi}{2}$ est donnée ainsi par :

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right) \quad \text{Eq. 6}$$

Comme il s'agit d'une évolution exponentielle, un temps $t = 5 \times T_1$ est requis pour que l'aimantation longitudinale soit presque entièrement relaxée ($M_z = 0.993 M_0$) après une impulsion $\frac{\pi}{2}$ initiale. Lorsqu'une expérience doit être répétée pour, par exemple, accroître le signal et améliorer le rapport signal/bruit, cette durée doit donc, en théorie, être attendue entre deux accumulations. Si le temps caractéristique T_1 est long, cela peut handicaper fortement la durée de l'expérience, nécessitant ainsi la considération de stratégies spécifiques visant à accélérer l'acquisition des données.

La décroissance exponentielle de l'aimantation transversale M_{xy} dans le plan (xOy) est caractérisée par le temps de relaxation transversale T_2 :

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad \text{Eq. 7}$$

Lors de la relaxation, les moments magnétiques quittent l'état de cohérence qu'ils avaient initialement entre eux, et la composante M_{xy} , qui est la somme de toutes les composantes

individuelles, décroît alors peu à peu. Le temps caractéristique T_2 traduit donc la perte de cohérence de phase lors de la précession des moments magnétiques des protons. Ceci est dû à deux principaux facteurs :

- des interactions magnétiques fluctuantes provoquées par la présence des autres moments magnétiques, modulées par les mouvements moléculaires. Cet effet physique est de nature stochastique, il est donc irréversible. Il est appelé effet homogène.

- à l'inhomogénéité spatiale du champ magnétique principal \vec{B}_0 . Cette contribution, dite inhomogène, est réversible. En effet, s'il n'y a pas de déplacement significatif des molécules pendant la durée de l'expérience RMN, les moments magnétiques sont constamment soumis au même champ statique. À cause des imperfections de l'aimant du spectromètre, le signal de FID mesuré possède donc un temps caractéristique (noté T_2^*) plus court que T_2 . Une solution permettant de s'affranchir de la contribution inhomogène est une refocalisation de l'aimantation magnétique grâce à un bloc de mesure appelée « écho de spin ».

De manière générale, les temps de relaxation T_1 et T_2 varient en fonction de l'environnement moléculaire des protons, et par conséquent, des molécules d'eau qui les portent. Leur détermination peut donc fournir des informations sur « l'état de l'eau » dans un échantillon donné. Par exemple, il peut être possible de différencier entre les molécules d'eau « libres » et les molécules d'eau « liées » dans des milieux poreux. Dans les membranes de type PEM, les temps de relaxation sont généralement utilisés comme des marqueurs de l'état d'hydratation [8]. Ils peuvent également s'avérer utiles pour l'étude des effets de l'histoire hydrothermale des membranes, comme nous l'explorerons dans le chapitre III.

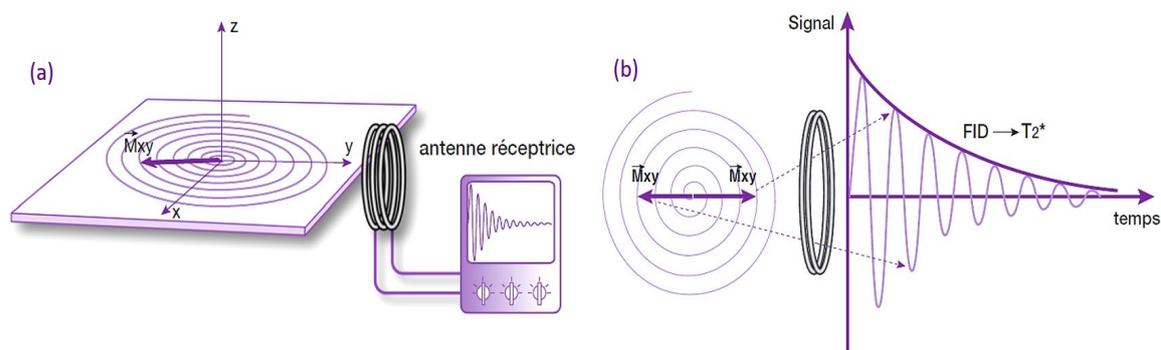


Figure II. 3 : (a) La rotation de M_{xy} dans le plan spiral (xOy) induit une onde RF, ce signal FID est recueilli par une bobine de réception dans le plan (xOy). (b) Le signal est positif lorsque M_{xy} est dirigée vers l'antenne et négatif lorsqu'elle en est opposée, il diminue exponentiellement entre ces deux positions [3].

Pour mieux comprendre la mesure RMN et avant d'entrer dans les détails des séquences d'acquisition du signal RMN utilisées dans ce travail de thèse, il est nécessaire d'avoir les notions principales de l'instrumentation RMN/IRM, qui sont donc présentées dans la suite de ce chapitre.

2. Instrumentation

2.1. Généralités

Lors de l'expérience de RMN, l'échantillon étudié est placé dans un champ magnétique statique \vec{B}_0 intense généré par un aimant supraconducteur (**Figure II. 4**). Le champ magnétique radiofréquence est, quant à lui, produit par une bobine RF dans laquelle est placé l'échantillon. Dans notre cas, la bobine excitatrice a également le rôle d'enregistrer le signal RMN. Les bobines utilisées sont sélectionnées en fonction du noyau observé, car elles doivent être accordées à la fréquence de Larmor du noyau choisi ($\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$). Les bobines RF peuvent se présenter sous différentes géométries en fonction de la taille et de la forme de l'échantillon et de son environnement. Une console est liée à la bobine pour piloter les impulsions RF, en forme, intensité et durée, traduisant les séquences d'impulsions employées par l'utilisateur, et celles-ci seront présentées dans la suite de ce chapitre.

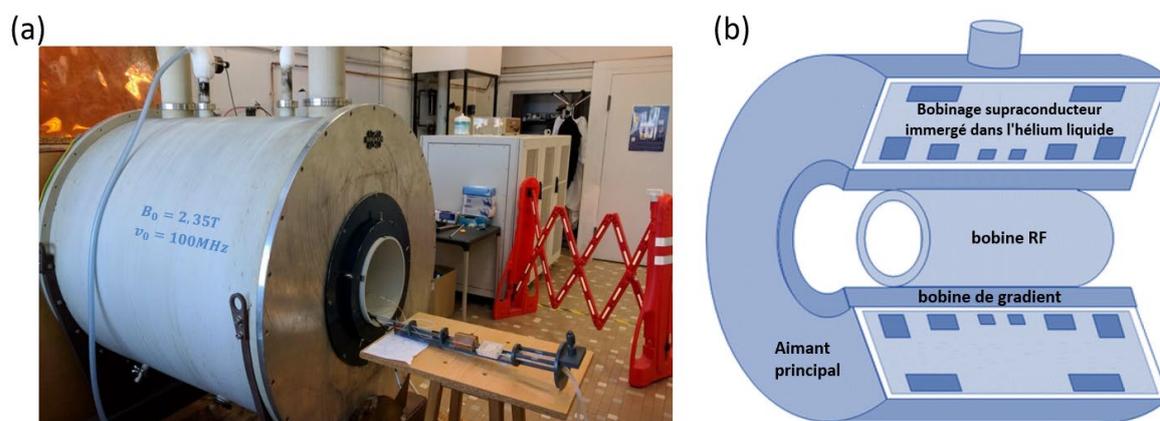


Figure II. 4 : (a) Spectromètre Bruker BioSpec 24/40 2.34 T de la plateforme de RMN de l'Université de Lorraine (faculté des sciences et technologies). (b) Vue en coupe d'un aimant supraconducteur [9].

Le spectromètre utilisé (**Figure II. 4**) fournit un champ magnétique statique de 2.34 Tesla, ce qui correspond à une fréquence de résonance du proton de 100 MHz. Cet appareil, principalement destiné à l'imagerie IRM, est équipé d'un insert de gradient de champ

magnétique de diamètre intérieur de 6 cm permettant de générer un gradient de champ magnétique selon les trois axes de l'espace, avec une intensité maximale d'environ 1 T/m.

Les membranes examinées dans ce travail de thèse ont une épaisseur nominale d'environ 254 μm . Leur étude par RMN requiert une instrumentation spécifique qui a été développée dans le cadre du travail de thèse de Mathieu Klein au laboratoire LEMTA [10]. La présentation de cette bobine de surface et de son utilité sera abordée dans la section suivante.

2.2. Instrumentation spécifique à l'étude de couches minces

Dans ce paragraphe, nous exposons l'importance de l'utilisation de bobines de surface pour l'étude des membranes fines par RMN, ainsi que les détails de la sonde utilisée dans notre travail.

2.2.1. Rapport signal-sur-bruit

Le rapport signal-sur-bruit (S/B), est un facteur qui conditionne la qualité des mesures en RMN et en IRM. Dans cette étude le rapport S/B est calculé en prenant le rapport entre le signal moyen et la déviation standard du signal. Lorsqu'une mesure RMN est répétée n fois, il est possible d'additionner de manière cohérente les résultats, ce qui améliore le rapport S/B par un facteur \sqrt{n} . Alors, l'amélioration du S/B est possible en augmentant le nombre de scans, en utilisant des aimants plus puissants, ou en utilisant des séquences d'acquisition plus avancées. Une valeur de S/B supérieur à 5 : 1 est considérée comme satisfaisante, indiquant que le signal est au moins cinq fois plus élevé que le bruit. Lors de la réalisation d'une image par IRM, le défi réside dans la recherche d'un compromis entre l'obtention d'un bon rapport signal-sur-bruit, une résolution spatiale optimale, et un temps d'acquisition acceptable.

Dans le cas d'une étude RMN/IRM de couches minces, l'obtention d'une haute résolution et d'un rapport signal/bruit (S/B) élevé, nécessite l'utilisation d'une instrumentation spécifique avec des sondes radiofréquences dédiées, car les sondes standards utilisées en RMN ne sont pas adaptées. En effet, l'amélioration du rapport S/B d'une mesure RMN est possible en maximisant le champ par ampère de courant d'excitation B_1/I , tout en minimisant le volume d'excitation effectif V_{eff} de la bobine, comme montre l'équation suivante [11]:

$$S/B \propto \frac{B_1/I}{\sqrt{\Delta f Res V_{eff}}} \quad \text{Eq. 8}$$

où B_1 représente l'intensité du champ RF, I est le courant traversant la bobine, Δf représente la bande passante de la bobine, Res désigne la résistance électrique équivalente de la sonde, et V_{eff} correspond au volume d'excitation effectif.

Afin de mieux comprendre l'importance du développement de sondes RF spécifiques dans notre étude sur les membranes polymères fines, un schéma est présenté dans la **Figure II. 5** (thèse de Mathieu Klein) [10].

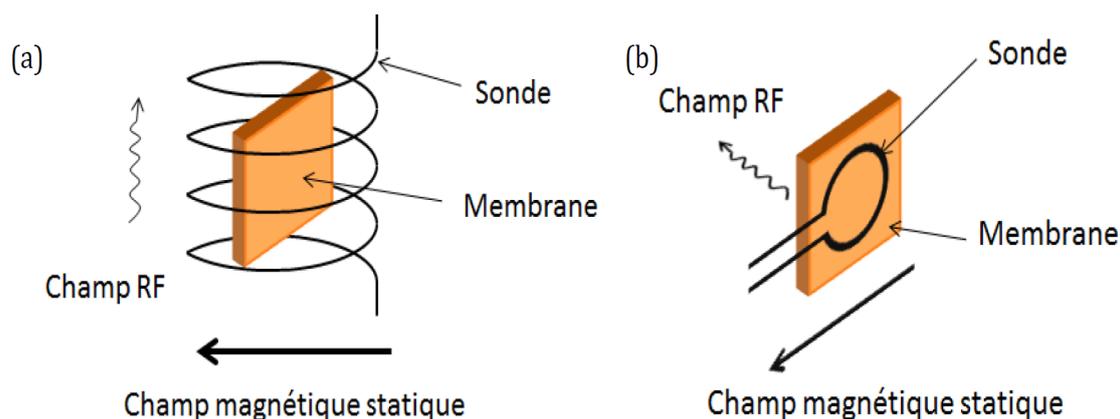


Figure II. 5 : (a) Schéma d'une membrane contenue dans une sonde standard RMN. (b) Sonde de surface à proximité d'une membrane Nafion [10].

Les sondes standards (telles que les sondes de type solénoïde, selle de cheval, bobines d'Helmholtz...) sont capables de fournir un champ RF uniforme, mais leur « facteur de remplissage » n'est pas élevé lorsqu'il s'agit de films minces. En RMN, le volume d'excitation/détection de ces bobines standard est de l'ordre de quelques cm^3 , alors que le volume effectif de l'échantillon est seulement de l'ordre de quelques mm^3 . Une solution à cette problématique consiste à utiliser une bobine de surface (spire) (**Figure II. 5**) placée à proximité de la membrane, ce qui permet d'augmenter l'intensité du champ RF perçu par l'échantillon, ainsi que le facteur de remplissage.

2.2.2. Sonde de surface

La sonde de surface utilisée dans notre travail est présentée sur la **Figure II. 6**. La bobine RF est formée d'un support en PTFE (CuFlon®) sur lequel est déposée une fine couche de cuivre ($35 \mu m$). Le diamètre intérieur de la spire est de $18.5 mm$, et la largeur du ruban est de $1.5 mm$. La bobine est utilisée avec une cellule de mesure (qui sera présentée ultérieurement dans ce chapitre) permettant de contrôler l'humidité des gaz auxquels est exposé l'échantillon.

Le circuit électrique d'alimentation permet d'assurer un accord à la fréquence de résonance du proton (100 MHz) et une adaptation à 50Ω .

La capacité C_m est formée d'un condensateur variable non magnétique de valeur $0.8 - 10 pF$ (VC 10-6, RP series, Polyflon, Norwalk), celle-ci permet principalement de réaliser l'adaptation à 50Ω de la sonde, cette impédance est égale à celle du câble de connexion et de l'amplificateur de sortie RF. La capacité d'accord C_t a pour principal rôle d'accorder le dispositif résonant à la fréquence de travail de 100.36 MHz. En fait, la capacité C_t est composée de deux condensateurs variables de $10 pF$ (VC 10-6) et d'un condensateur fixe de $47 pF$ (100E series, American Technical Ceramics, Huntingdon Station, NY). La capacité « de pied » C_s vise à assurer l'équilibrage électrique de la bobine qui se voit alors alimentée par des tensions sinusoïdales parfaitement opposées. En outre au niveau RF, cette symétrisation électrique améliore le comportement et les performances de la sonde. Concrètement C_s est constituée de trois condensateurs fixes montés en parallèle, ayant respectivement des valeurs de $47 pF$, $6.8 pF$ et $6.8 pF$ (100E series, American Technical Ceramics).

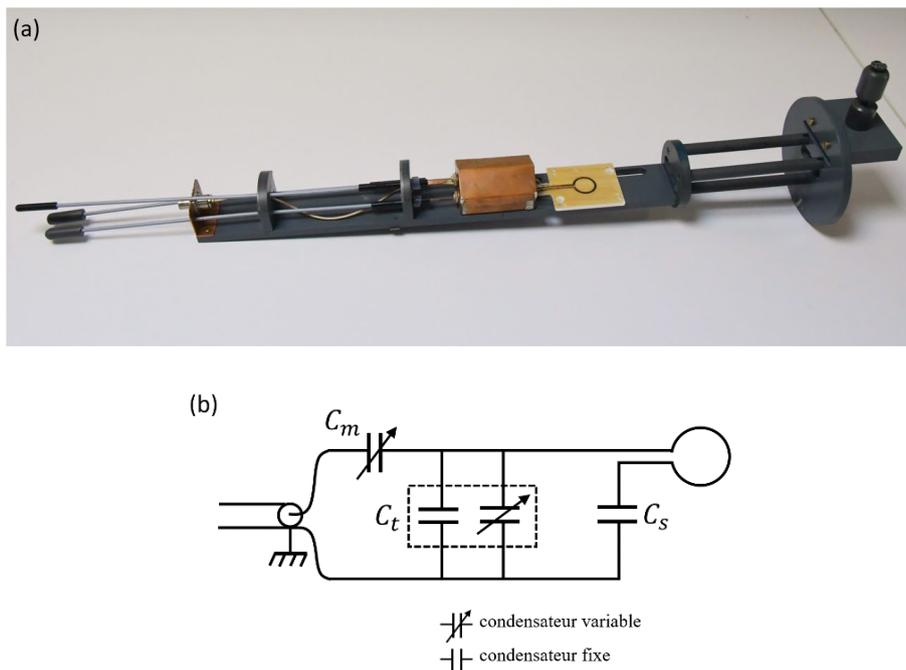


Figure II. 6: (a) Bobine de surface utilisée dans les mesures RMN/IRM . (b) Schéma de principe de la bobine RF et de son circuit d'accord et d'adaptation.

Intrinsèquement la bobine de surface peut être modélisée par un circuit résonant comportant une inductance propre L , une résistance série R , ainsi qu'une capacité parasite parallèle (négligeable) C_p . L'inductance L détermine l'énergie magnétique totale stockée par unité de

courant dans la bobine. La résistance R se rapporte en principe aux pertes RF dans la bobine. Cependant, la résistance de sonde effective (en charge) est généralement déterminée par la somme des résistances liées aux pertes rencontrées, qui sont principalement d'origine [4] : i) ohmique (conducteurs) et diélectrique (condensateurs) de la sonde, ii) électrique dans l'échantillon étudié, iii) de rayonnement et de couplage.

Le schéma électrique global équivalent de la sonde est illustré dans la **Figure II. 7**, avec le câble de liaison et un générateur 50Ω . Dans les conditions d'accord et d'adaptation, le champ \vec{B}_1 de la sonde de surface est produit de manière à ce que l'intensité du courant circulant dans cette bobine soit maximale à la fréquence spécifique des noyaux sondés, c'est-à-dire à la fréquence de Larmor.

Concrètement, une mesure d'impédance préalable (**Figure II. 7**) a permis d'évaluer l'inductance L de la partie bobine à environ 83 nH , cela a ensuite rendu possible une estimation de la valeur de toutes les capacités additionnelles.

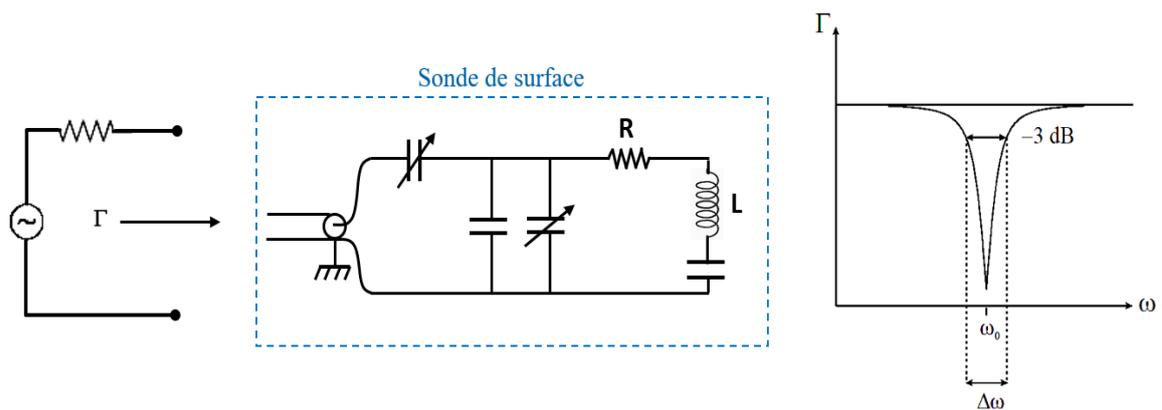


Figure II. 7 : Schéma du circuit électrique global de la sonde de surface alimentée et courbe théorique de la mesure du coefficient de réflexion.

Au niveau pratique, le dispositif accordé et adapté à vide est caractérisé à l'aide de l'analyseur de réseau, en traçant la courbe du coefficient de réflexion, comme présenté dans la **Figure II. 8**. L'analyseur évalue le coefficient de réflexion Γ (ou S_{11}) par la mesure de l'onde réfléchie. Ainsi, l'accord est confirmé par le fait que le coefficient de réflexion tend vers zéro car dans ce cas, la totalité de la puissance est délivrée lorsque la bobine est accordée à la fréquence de Larmor (100.36 MHz).

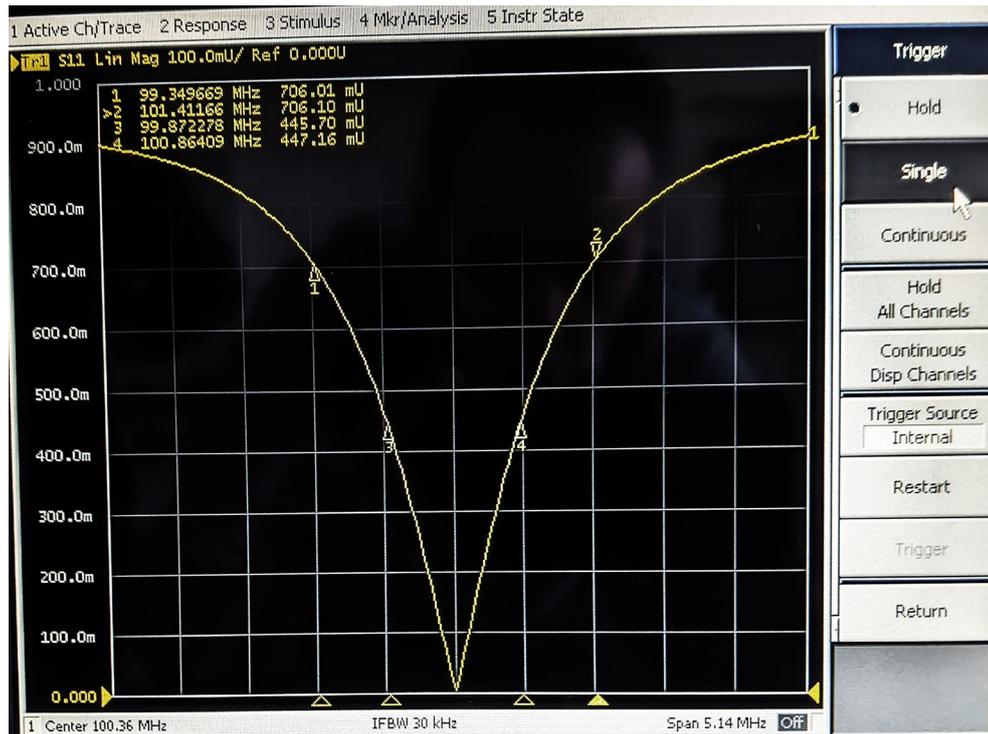


Figure II. 8 : Mesure du coefficient de réflexion de la sonde à vide accordée et adaptée à 100.36 MHz par l'analyseur de réseau.

Comme nous l'expliquerons dans les sections suivantes, la qualité de l'expérience RMN dépend grandement des caractéristiques des bobines, en particulier du facteur de qualité Q et du coefficient de remplissage η , qui dépendent de la géométrie et des caractéristiques électriques.

a. Facteur de qualité

Le facteur de qualité Q est le rapport de l'énergie stockée dans la bobine RF par cycle d'oscillation à l'énergie dissipée par cycle, ce qui équivaut à la perte d'énergie par rapport à la quantité d'énergie stockée dans le système. Ainsi, un facteur de qualité plus élevé indique une perte d'énergie proportionnellement plus faible, ce qui signifie que la bobine est plus efficace pour exciter et détecter le signal de l'échantillon. En pratique, la mesure la plus simple du facteur de qualité Q dans le domaine spectral repose sur la définition suivante [7] :

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega_0} \quad \text{Eq. 9}$$

où ω_0 est la fréquence de résonance et $\Delta\omega_0$ est la bande passante mesurée à mi-puissance (à -3 dB par rapport à la ligne de base dans une mesure en transmission). À mesure que le facteur de qualité Q de la bobine augmente, sa bande passante se rétrécit, ce qui indique que la

bobine répondra de manière plus énergique au signal reçu par rapport au bruit moyen. En conséquence, le rapport signal-sur-bruit (S/B), qui mesure la puissance du signal par rapport au bruit de fond, sera généralement amélioré avec un facteur Q plus élevé.

Dans le cas d'une mesure en réflexion, conformément au schéma de la **Figure II. 7**, le facteur de qualité s'exprime sous la forme $Q = 2 \frac{\omega_0}{\Delta\omega_{0(-3db)}}$, le facteur 2 existe vu que la bobine accordée à la fréquence de travail est adaptée à 50Ω , auxquels s'ajoutent les 50Ω de la source [7,12]. La largeur en fréquence à -3 dB , notée $\Delta\omega_{0(-3db)}$, correspond à un coefficient de réflexion d'environ $|r| \approx 0.707$, de la **Figure II. 8**. Cela nous permet de déduire un facteur de qualité d'environ 97 pour la bobine de notre étude, ce qui est considéré comme très satisfaisant et propice à nos expériences de RMN en termes de rapport S/B possible. En considérant le circuit RL basique de la bobine, l'expression du facteur qualité à une fréquence ω_0 , traduisant le rendement électromagnétique, est donnée par :

$$Q = \frac{L\omega_0}{R} \quad \text{Eq. 10}$$

où dans notre cas, la résistance en série R représentant la résistance associée aux pertes, est donc d'environ 0.54Ω . Lorsque la résistance de sonde est faible, le facteur de qualité Q est élevé, ce qui se traduit par un rapport signal-sur-bruit plus élevé.

En pratique, il est essentiel de réaliser un accord précis de la sonde autour de la fréquence de résonance ω_0 avant l'étude de chaque échantillon en RMN afin d'obtenir une sensibilité optimale. Lorsqu'un échantillon est placé dans la bobine, sa conductivité et sa constante diélectrique affectent le circuit résonant, d'où la nécessité de régler les condensateurs d'accord et d'adaptation (**Figure II. 6.b**).

b. Facteur de remplissage

En général, le facteur de remplissage η est le rapport entre le volume de l'échantillon et le volume de détection de la sonde [7,13,14]. Pour un échantillon remplissant une bobine, en supposant que le champ magnétique est homogène, le volume de l'espace est approximativement égal à la somme du volume externe et du volume interne de la bobine, ce qui équivaut à presque le double du volume de la bobine. Ainsi, l'expression approximative de ce facteur est :

$$\eta = \frac{V_{\text{échantillon}}}{2 V_{\text{bobine}}} \quad \text{Eq. 11}$$

Dans notre cas, les échantillons sont de faible épaisseur, et nous utilisons une sonde de surface, ce qui rend difficile l'évaluation du facteur de remplissage à l'aide de cette formule. Il est cependant évident que le facteur de remplissage d'une sonde de surface reste généralement plus bas par rapport aux bobines de volume standard.

Dans notre situation, la sonde de surface est de petite taille, ce qui lui confère une sensibilité très élevée par rapport à une bobine standard, lorsqu'elle est utilisée pour analyser de petits volumes d'échantillon. En revanche, l'excitation est fournie par un résonateur standard, ce qui assure une excitation plus homogène.

Le produit $\eta \times Q$ détermine la quantité d'énergie magnétique produite par la bobine RF et susceptible d'être induite dans l'échantillon par l'application d'une unité de puissance RF [12]. Ce produit reflète l'influence des caractéristiques de la bobine sur le rapport S/B, comme l'exprime l'équation suivante [12]:

$$S/B = K \sqrt{\eta \times Q} \quad \text{Eq. 12}$$

avec K est un coefficient de proportionnalité. De plus, la sensibilité s est proportionnelle à ce produit, en supposant que le champ RF généré par la bobine est uniformément réparti dans le volume intérieur de la sonde [7]. La meilleure sensibilité pour un échantillon mince est obtenue lorsque la bobine RF est positionnée le plus près possible de cet échantillon.

En général, lors de l'étude de chaque échantillon, il est nécessaire de trouver un compromis entre l'obtention du meilleur rapport S/B pendant un temps d'acquisition acceptable, en fonction des besoins spécifiques de chaque étude menée. Parmi les solutions permettant d'améliorer le

rapport S/B existe la réduction du bruit. Le bruit RMN peut être décrit comme une force électromotrice de densité de puissance spectrale donnée par la formule suivante :

$$\overline{n^2} = 4k_B \times R_{eq} \times T_{eq} \times b_w \quad \text{Eq. 13}$$

avec k_B la constante de Boltzmann, R_{eq} la résistance équivalente représente la puissance dissipée par unité de courant appliquée à la bobine RF, T_{eq} : la température équivalente et b_w la bande passante considérée.

L'Eq. 13 montre que les principales sources de bruit en RMN sont les pertes résistives et l'agitation thermique des charges présentes dans les composants du système RF, tels que la bobine réceptrice, le fil conducteur, le condensateur, et l'échantillon [3–5]. Les pertes résistives résultent de la conversion d'une partie de l'énergie électrique en chaleur en raison de la résistance électrique, lorsque le courant électrique circule à travers les fils et les composants du circuit électrique de l'appareil de RMN. Pour réduire ces pertes résistives, il est important de choisir judicieusement les composants du circuit électrique, en utilisant des matériaux conducteurs à faible résistance électrique, en évitant les connexions électriques lâches et en minimisant la longueur des fils et des connexions électriques.

Les pertes dans la bobine peuvent provenir d'une résistance interne, principalement due à la résistance du fil conducteur lorsque le courant électrique le traverse. Cette résistance est influencée par la dispersion aléatoire des porteurs de charges, ce qui engendre une agitation thermique et des fluctuations de tension, communément appelées bruit thermique ou bruit de Johnson.

Pour minimiser l'impact de ce bruit thermique, les composants électroniques de l'appareil RMN doivent être conçus de manière à réduire la résistance électrique, à minimiser la température de fonctionnement et les pertes par effet de peau. Cet effet, appelé en anglais « skin effect », se produit à haute fréquence, provoquant une concentration des courants électriques principalement à la surface du conducteur, ce qui réduit la section efficace du fil conducteur et, par conséquent, augmente la résistance. Typiquement, pour le cuivre, cette épaisseur est seulement de $6.6 \mu m$ à une fréquence de $100 MHz$. De plus, les courants de Foucault entre les spires voisines peuvent provoquer une dissipation supplémentaire de l'énergie en raison des effets de proximité. D'autres sources de pertes peuvent également exister, telles que les pertes

radiatives dues au rayonnement de la bobine et les pertes capacitives résultant de la différence de potentiel entre l'échantillon et la bobine, créant un couplage capacitif.

En conclusion, la réduction du bruit de mesure RMN/IRM est possible grâce à plusieurs méthodes, notamment l'amélioration de la qualité des bobines de réception, l'augmentation du temps d'acquisition (ce qui permet d'obtenir un signal plus fort et donc de réduire le rapport S/B), l'utilisation de gradients de champ magnétique plus forts (permettant une meilleure séparation des signaux tout en réduisant le chevauchement des signaux contribue ainsi à une meilleure qualité d'image). En outre, dans le cas où le bruit dominant provient de l'échantillon lui-même, la réduction des dimensions de l'échantillon peut considérablement augmenter la sensibilité RF.

2.2.3. Alignement de la membrane dans le spectromètre

Pour pouvoir mesurer précisément un profil d'eau à travers des membranes minces par IRM, il est essentiel de garantir l'orthogonalité optimale entre le plan de l'échantillon et le gradient d'imagerie du spectromètre. Pour ce faire, chacune des membranes étudiées est d'abord saturée en eau afin de maximiser le signal et d'homogénéiser la répartition de l'eau. La direction du gradient d'imagerie est ensuite ajustée en variant progressivement les angles autour de l'axe z (R_z) et autour de l'axe x (R_x). Dans une étude, Mathieu Klein a montré l'effet d'un ajustement imparfait de la membrane par rapport à la direction d'imagerie (y) (**Figure II. 9.b**) [15]. Chaque profil a été obtenu en 138 secondes en utilisant une résolution de $10.5 \mu\text{m}/\text{pixel}$. L'angle R_z entre la normale à la surface et le gradient d'encodage a été varié entre $[-2^\circ ; +2^\circ]$ en fixant l'échantillon et en tournant le gradient. Pour faire ceci, une composante \vec{g}_x supplémentaire a été ajoutée au gradient principal \vec{g}_y dans la direction orthogonale. La variation de l'intensité relative de ces deux gradients de champ rend possible d'obtenir un gradient net \vec{G} orienté dans le plan défini par \vec{g}_x et \vec{g}_y orthogonal au champ statique \vec{B}_0 (comme schématisé dans la **Figure II. 9.a**). Cette procédure garantit que l'IRM peut être effectuée avec une orientation optimale par rapport à la membrane, ce qui permet d'obtenir des images de profil d'eau précises à travers des membranes minces. L'ajustement précis de la direction du gradient d'imagerie est essentiel pour minimiser les artefacts et obtenir des mesures fiables.

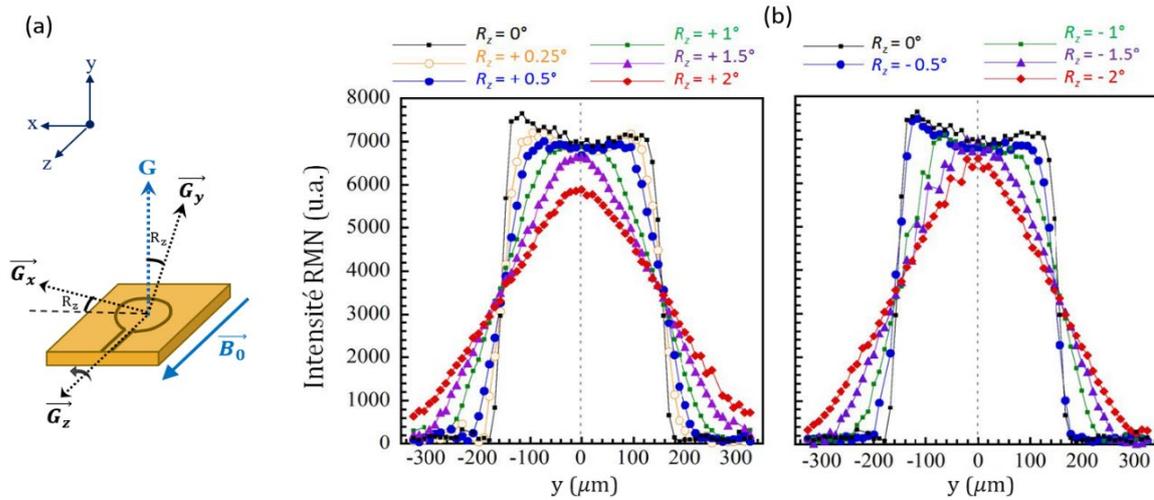


Figure II. 9 : (a) Schéma représentatif de la rotation du gradient d'imagerie autour de l'axe z. (b) Résultats obtenus par Mathieu KLEIN [10,15] sur l'effet de la rotation du gradient d'imagerie d'un angle R_z sur la mesure des profils d'eau dans une membrane Nafion de type N1110 saturée (résolution = 10.5 $\mu\text{m}/\text{pixel}$).

Des mesures des profils d'eau d'une membrane N1110 saturée sont réalisées à différents angles de rotation (R_z) du gradient d'imagerie autour de l'axe z. La **Figure II. 9.b** montre que le profil rectangulaire d'eau à $R_z = 0$ correspond à un alignement optimal de la membrane. Au moment de cette mesure l'état d'hydratation n'est pas totalement uniforme dans le polymère, mais c'est dans ce cas que le profil est le plus « carré » possible et présente le maximum de détails. On constate qu'un faible défaut d'alignement de la membrane par rapport à la direction d'imagerie entraîne une distorsion du profil, ainsi qu'une perte de détails sur la distribution d'eau à l'intérieur des membranes étudiées. Par conséquent, lorsque la membrane n'est pas parfaitement alignée, cette perte d'information implique que les profils mesurés ne reflètent pas fidèlement la répartition de l'eau contenue dans la membrane. Un autre effet « de flou » peut également se produire lorsque l'échantillon n'a pas une surface rigoureusement plane. C'est pourquoi, dans notre étude la membrane est fixée dans une cellule de mesure prise en sandwich entre deux plaques rigides de distribution des gaz. Cette cellule sera présentée dans la partie 5 de ce chapitre.

3. Mesures par RMN

Dans cette partie nous présentons les séquences RMN utilisées pour faire l'acquisition de plusieurs quantités importantes pour l'étude des membranes tels que : le déplacement chimique, le temps de relaxation T_2 et les profils de teneur en eau.

3.1. Déplacement chimique

Le déplacement chimique (δ) est une mesure exprimée en parties par million (ppm) qui représente la différence entre la fréquence de résonance du noyau observé et celle d'un standard de référence dont le déplacement est défini comme étant égal à 0 ppm (habituellement le tétraméthyl-silane (TMS)). La formule pour calculer le déplacement chimique δ est la suivante :

$$\delta = \frac{\nu - \nu^{TMS}}{\nu^{TMS}} 10^6 \quad \text{Eq. 14}$$

δ est déterminé sur le spectre RMN, obtenu par la transformée de Fourier du signal Free Induction Decay (FID). Ce spectre ne contient qu'une seule raie de résonance, correspondant aux protons de l'eau. L'ensemble des molécules d'eau adsorbées dans les membranes Nafion n'ont pas toutes le même environnement chimique car elles sont plus ou moins liées aux sites hydrophiles du polymère. Elles peuvent également différer en termes de mobilité et de confinement. Malgré ceci, tous les protons de ces molécules contribuent à la même raie de résonance sur le spectre RMN en raison de leur échange rapide, se produisant à une échelle de temps beaucoup plus courte que la durée de la mesure, qui est de l'ordre de la milliseconde.

La séquence utilisée pour obtenir le signal de FID est la plus simple possible ; elle consiste à envoyer à $t = 0$ une impulsion $\frac{\pi}{2}_x$ d'intensité PL_1 , pendant une durée P_1 qui dépend de l'échantillon testé. Cette impulsion \vec{B}_1 , appliquée par la bobine RF de surface selon l'axe x , permet de basculer \vec{M} dans le plan orthogonal à \vec{B}_0 : ainsi la composante de l'aimantation mesurée dans le plan transversal M_t est une onde sinusoïdale, alors que la composante dans l'axe du champ principal M_z est nulle :

$$\begin{aligned} M_t &= M(t = 0)e^{-i\omega_0 t} \\ M_z &= 0 \end{aligned} \quad \text{Eq. 15}$$

Ensuite, après avoir été déplacée de son état d'équilibre et suite à l'arrêt de l'impulsion $\frac{\pi}{2}_x$, l'aimantation M retourne à son état d'équilibre sous l'effet des phénomènes de relaxation (**Figure II. 10**).

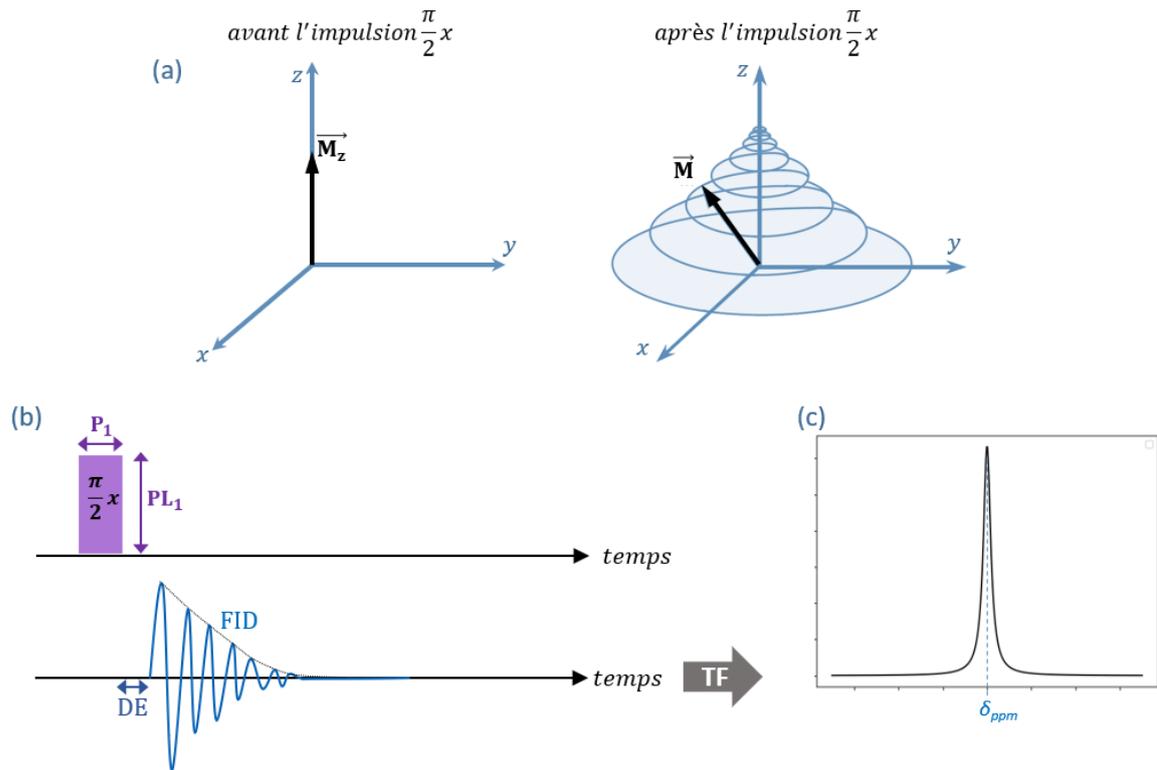


Figure II. 10 : (a) Schématisation de l'effet de l'impulsion $\frac{\pi}{2}$ sur l'aimantation M . (b) Séquence ZG « Zero Gradient ». (c) Schématisation d'un spectre RMN résultant de la séquence ZG.

Le signal enregistré dans le plan transversal à \vec{B}_0 est connu sous le nom de «signal de précession libre» (Free Induction Decay, FID). Son acquisition se fait après un temps mort DE , nécessaire à la bobine pour basculer du mode émission au mode réception, afin qu'elle soit en mesure de collecter le signal.

3.2. Temps de relaxation T_2

Le temps de relaxation transversale T_2 est la durée nécessaire à la composante transverse de M (M_{xy}) pour décroître jusqu'à 37 % de sa valeur initiale par des processus irréversibles [3,6]. La séquence utilisée est la séquence CPMG « Carr-Purcell-Meiboom-Gill » [16] (**Figure II. 11**). Elle commence par l'envoi d'une impulsion $\frac{\pi}{2}$ à $t = 0$, qui bascule l'aimantation dans le plan transversal, suivie d'une impulsion π_y à $t = \tau$.

En pratique, le champ B_0 n'est jamais parfaitement homogène, ce qui entraîne des précessions des spins en différentes positions à des fréquences légèrement différentes. Par conséquent, après

l'application de l'impulsion $\frac{\pi}{2x}$, les spins commencent à se désynchroniser les uns par rapport aux autres. Ainsi au temps τ , les spins soumis au champ local inhomogène acquièrent une phase additionnelle, d'où la nécessité d'envoyer une impulsion π_y pour orienter les phases des spins en sens inverse afin d'obtenir une relocalisation à l'instant 2τ . Cette partie de la séquence est nommée « écho de spin » (SE) et elle permet de compenser le déphasage dû aux inhomogénéités du champ B_0 . Ensuite, une série d'impulsions π_y séparées de 2τ est ajoutée à la séquence SE, et les N_p échos sont mesurés tous les 2τ . L'application de cette série d'impulsions à des intervalles réguliers de temps permet de réinverser l'aimantation transversale qui est en train de décroître. Les points correspondant aux sommets des échos de spin sont enregistrés, et un ajustement exponentiel permet de déterminer le temps de relaxation T_2 (**Figure II. 12**).

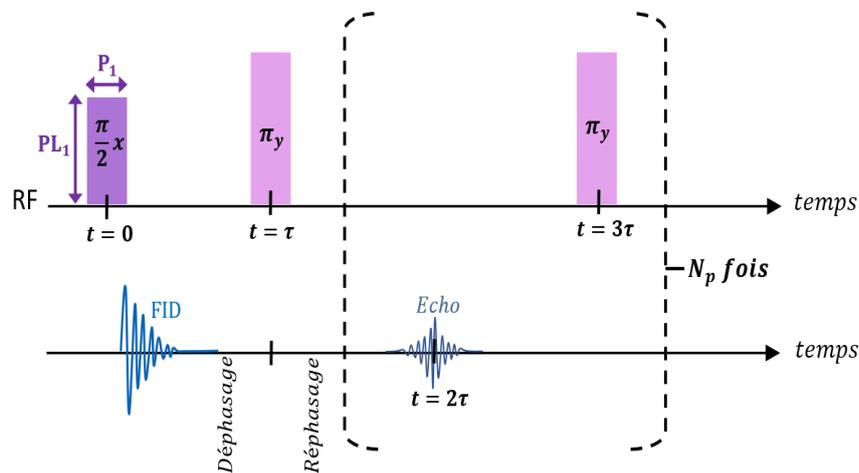


Figure II. 11 : Séquence CPMG « Carr – Purcel – Meiboom – Gill ».

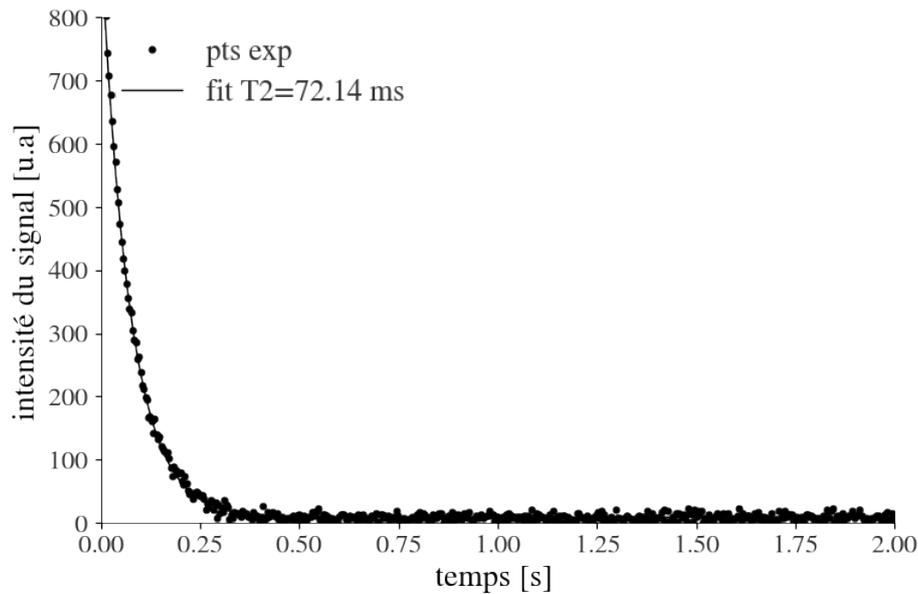


Figure II. 12 : Exemple de mesure CPMG du temps de relaxation T_2 d'une membrane N1110 soumise à $HR_{moy} = 82.63 \%$.

3.3. Imagerie du profil d'eau dans les membranes PEM

L'imagerie 1D permet de visualiser la distribution d'eau à l'intérieur des membranes et de déduire diverses informations, telles que la variation de l'épaisseur en fonction des conditions d'humidité, l'hydratation à l'interface ou l'évolution du coefficient de diffusion de l'eau en fonction de l'hydratation par l'analyse de la forme des profils.

3.3.1. Séquence SE-SPI

La séquence SE-SPI ou « Spin Écho – Single Point Imaging » consiste à introduire entre les impulsions $\frac{\pi}{2}_x$ et π_y de la séquence SE, un gradient de champ magnétique G (T/m), pendant une durée d'encodage t_{enc} (**Figure II. 13**). La direction du gradient magnétique appliqué détermine la direction de mesure. L'acquisition du signal se fait au temps d'écho TE , et uniquement le point correspondant au sommet de l'écho de spin est conservé, comme l'indique le nom de la séquence. Cet enchaînement est répété N fois en faisant varier l'intensité du gradient de champ de $-G_{max}$ à $+G_{max}$.

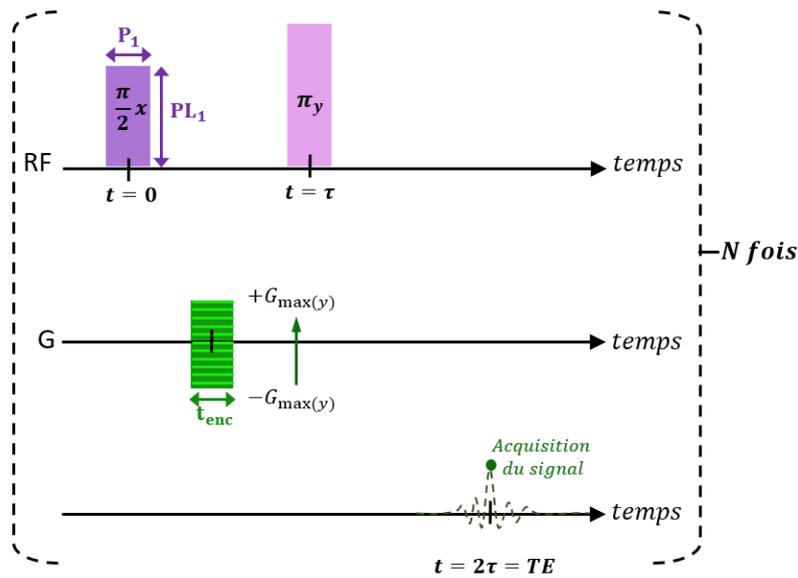


Figure II. 13 : Séquence SE-SPI « Spin Echo – Single Point Imaging ».

Cela nous permet d'obtenir N points d'acquisition et de déterminer l'intervalle de gradient de champs magnétique ΔG selon la formule suivante :

$$\Delta G = \frac{2G_{max}}{N - 1} \quad \text{Eq. 16}$$

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

$$k = \frac{\gamma G t_{enc}}{2\pi} \quad \text{Eq. 17}$$

Par conséquent la distance entre deux points dans l'espace k sera donnée par :

$$\Delta k = \frac{\gamma \Delta G t_{enc}}{2\pi} \quad \text{Eq. 18}$$

Lorsque la membrane examinée est en équilibre, ce qui signifie qu'elle présente une hydratation uniforme à travers son épaisseur, la répartition du signal RMN dans l'espace k peut être assimilée à une fonction sinus cardinal (voir **Figure II. 14**). Après avoir effectué une correction de la ligne de base du signal dans l'espace k à l'ordre 1, la construction d'une image (dans l'espace « réel ») est réalisée en effectuant une transformée de Fourier de l'espace k . Dans le cas où l'échantillon observé est une membrane Nafion en équilibre (autrement dit présentant une hydratation uniforme dans son épaisseur), l'image résultante présente une forme rectangulaire (**Figure II. 14**).

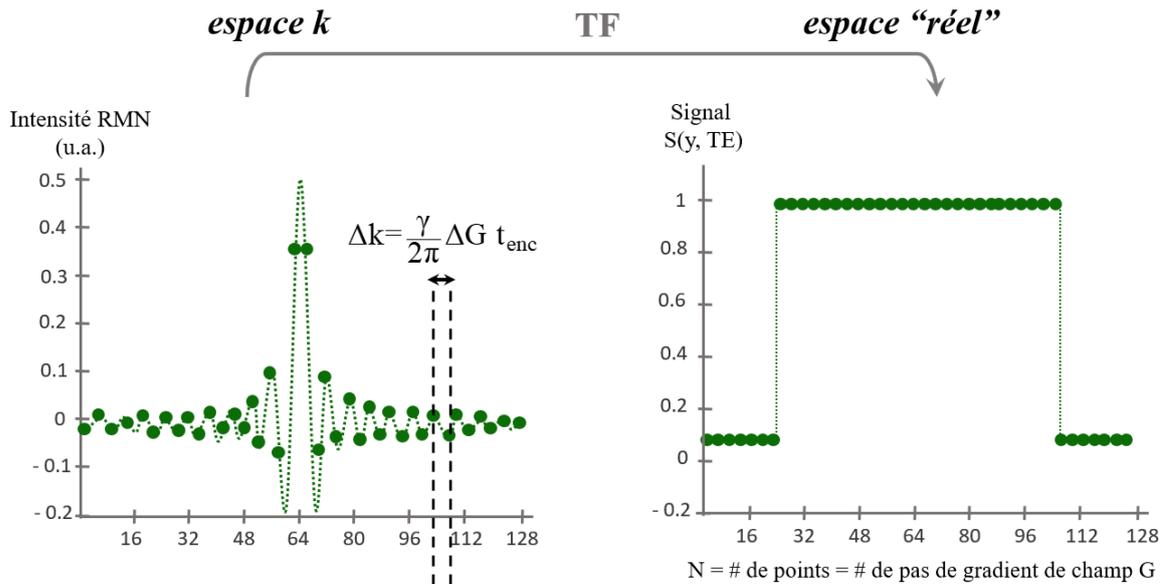


Figure II. 14 : Présentation de la transformation des signaux RMN acquis en espace k par un profil SE-SPI théoriquement représentatif d'une membrane Nafion hydratée de façon homogène (N = 128 points).

a. Paramètres de mesure

Les paramètres de mesure les plus couramment utilisés lors de la mesure des profils de teneur en eau dans les membranes par la séquence SE-SPI sont présentés dans le **Tableau 1** ci-dessous.

Tableau 1 : Paramètres d'acquisition des profils SE-SPI

| | |
|----------------------------|---------------------|
| Nombre de points acquis | 128 points |
| Temps d'écho TE | 0.0075 s |
| Temps d'encodage t_{enc} | 0.0032 s |
| Nombre de scan NS | 2 scans ; 8 scans |
| Résolution spatiale | 9.776 $\mu m/pixel$ |

Le temps d'acquisition d'un profil d'eau par cette méthode dépend principalement du nombre de points enregistrés, du nombre de répétitions nécessaires pour accumuler le signal, temps de relaxation longitudinale T_1 . Afin de garantir que l'aimantation est bien retournée à l'équilibre thermodynamique entre chaque accumulation, nous avons opté pour des temps de répétition suffisamment longs. Cependant, il est essentiel de noter que la relaxation de l'aimantation peut varier d'une membrane à l'autre, ce qui signifie que le temps de répétition $D1$ peut varier dans

la plage de 0.65 s à 1.3 s. En conséquence, le temps d'acquisition varie entre 3 minutes 19 secondes et 6 minutes 6 secondes lorsque le nombre de scans (NS) est égal à 2, et entre 13 minutes 5 secondes et 24 minutes 11 secondes pour NS = 8. Malheureusement, ces durées ne sont pas suffisamment rapides pour permettre un suivi précis de l'évolution de la distribution d'eau dans les membranes lorsque les conditions d'humidité varient.

b. Étalonnage des Profils IRM en teneur en eau

Dans cette étude, nous mesurons la quantité d'eau à l'intérieur des membranes PEM en utilisant l'imagerie par résonance magnétique. L'acquisition de ces profils d'eau par cette technique se fait en fonction de l'intensité du signal RMN, qui doit être convertie en teneur en eau. Afin d'obtenir des valeurs précises de la teneur en eau (notée λ) à l'intérieur de chacune des membranes de notre étude, nous effectuons une opération appelée étalonnage. Ce processus consiste à convertir les valeurs de signal RMN mesurées en quantité d'eau par l'utilisation d'une équation d'ajustement $\lambda = f(I_{RMN})$.

L'étalonnage repose sur la réalisation de mesures de profils de RMN pour chaque membrane étudiée lorsqu'elle atteint son état d'équilibre à un taux d'humidité relative donné. Ceci est réalisé pour différentes valeurs d'humidité relative (où $HR1[x\%] = HR2[x\%]$). Cela signifie que nous mesurons la teneur en eau lorsque les conditions des gaz des deux côtés de la membrane sont identiques. Dans cet état d'équilibre, chaque profil SE-SPI que nous obtenons possède une forme rectangulaire qui reflète l'intensité moyenne du signal RMN associée à l'humidité relative spécifique à laquelle la membrane est exposée.

Ainsi, pour établir la relation entre la quantité d'eau absorbée par la membrane N1110 et l'humidité relative, nous utilisons l'isotherme de sorption de la membrane étudiée (par exemple : N1110) mesurée à une température de 24 °C. Cette relation, qui décrit la prise en eau de la membrane, est exprimée sous la forme d'une équation $\lambda = f(HR)$, comme illustré dans la **Figure II. 15.a**, où λ représente la teneur en eau et HR l'humidité relative. En utilisant cette équation, nous pouvons déduire la teneur en eau correspondante à chaque expérience, et en utilisant l'intensité moyenne du signal RMN nous traçons une courbe représentant la teneur en eau en fonction de I_{RMN} . Cette teneur en eau λ représente le nombre moyen de molécules d'eau adsorbées sur chaque site ion SO_3^- de la membrane. Cela nous permet de déterminer simplement, à l'aide d'une équation d'étalonnage $\lambda = f(I_{RMN})$ pour chaque échantillon (pour

une membrane N1110 voir la **Figure II. 15.b**), la teneur en eau de chaque pixel du profil SE-SPI mesuré.

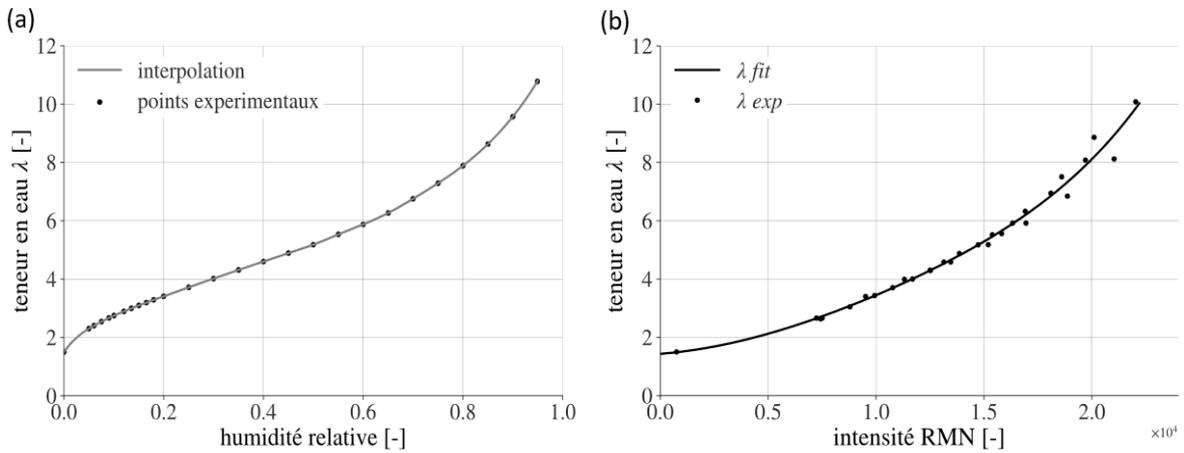


Figure II. 15: (a) Isotherme de sorption de la membrane Nafion de type N1110 à 24 °C. (b) Exemple d'une courbe d'étalonnage $\lambda=f(I_{RMN})$ des profils présentés dans le chapitre 3.

c. Résolution spatiale et temporelle

La résolution spatiale des profils présentés dans cette étude est de $9.776 \mu\text{m}/\text{pixel}$, et elle dépend de la relation entre le champ de vision (FOV), le nombre de points enregistrés (N), l'amplitude du gradient de champ magnétique maximal (G_{max}) et le temps d'application du gradient de champ (t_{enc}). Elle est calculée par la formule $R_s = \frac{FOV}{N-1} = \frac{\pi}{\gamma} \frac{N-1}{G_{max}t_{enc}}$. Un ajustement inadéquat du champ de vision (FOV) par rapport à l'épaisseur de la membrane peut entraîner des problèmes. Si le FOV est trop large, cela peut entraîner des pertes d'information car une partie des points ne contribuent pas aux données. Si le FOV est trop petit, c'est-à-dire inférieur à l'épaisseur de la membrane, des signaux indésirables provenant de l'eau en dehors du FOV peuvent interférer avec les mesures. C'est pourquoi il est essentiel de choisir soigneusement les paramètres de la séquence d'imagerie de manière à ce que le champ de vision (FOV) soit légèrement supérieur à l'épaisseur de la membrane étudiée.

En IRM, la résolution spatiale est souvent contrainte par la quantité d'eau présente dans chaque unité de mesure appelée voxel. Réduire la taille de ces voxels pour améliorer la résolution spatiale entraîne généralement une diminution du signal capturé par chaque point de mesure. De plus, ce gain en résolution peut être contreproductif si le voxel devient trop petit, ceci engendre un bruit excessif dans l'image, ce qui peut rendre la qualité de l'image moins

satisfaisante. En réalité, l'augmentation de la résolution spatiale entraîne directement une réduction du rapport signal/bruit, proportionnel au volume du voxel.

La résolution temporelle, d'autre part, est liée au temps d'acquisition nécessaire pour obtenir une image (T_{acq}). Ce temps dépend de plusieurs paramètres, tels que le temps de répétition (TR), le nombre de valeurs du gradient de phase, le nombre d'accumulations et d'autres facteurs. Pour réduire le temps d'acquisition, il est possible d'ajuster ces paramètres, mais il est important de veiller à ne pas compromettre la qualité et le contraste de l'image. En général, le temps de mesure de cette méthode est relativement long en raison de la nécessité d'attendre que l'aimantation M revienne à l'équilibre entre deux expériences consécutives (soit supérieur à 5 fois le temps de relaxation longitudinale T_1 [17]). Les membranes Nafion de type N1110 sont caractérisées par un temps de relaxation T_1 de l'ordre de 10 – 100 ms [18], ce qui signifie que le temps d'écho TE varie d'une membrane à l'autre. La résolution temporelle R_t est définie par la relation suivante [18]:

$$R_t = (TR + TE + \delta_{I/O} + N_{acq}\delta_{acq}) \times N_{phase} \times N_{ex} + \varepsilon \quad \text{Eq. 19}$$

avec : N_{phase} le nombre de point acquis sur le profil mesuré, N_{ex} le nombre d'accumulation, TR le temps de répétition, TE le temps d'écho, N_{acq} le nombre de points mesurés sur le FID (le minimum est 512 points) et δ_{acq} le délai entre chaque point mesuré sur le FID ($\sim 170 \mu s$). Les délais supplémentaires sont : $\delta_{I/O}$ est le délai d'accès au disque dur ($\delta_{I/O} = 30 ms$), et ε est celui de la réponse électronique.

Il existe diverses façons de diminuer le temps nécessaire pour acquérir des données. Deux approches principales sont envisageables :

- La méthode généralement préférée consiste à réduire directement le nombre d'accumulations, ce qui a un impact direct sur le rapport signal/bruit, car le signal est moins accumulé.
- Une autre approche consiste à réduire le nombre de points acquis, c'est la méthode que nous avons opté dans notre étude, elle sera expliquée en détail dans le paragraphe suivant.

3.3.2. Séquence SE-SPI en acquisition partielle

Afin d'accélérer l'acquisition tout en préservant la résolution spatiale, nous avons choisi la méthode d'acquisition partielle la plus basique consistant à n'enregistrer qu'une partie des 128 étapes d'encodage de phase (**Figure II. 16**).

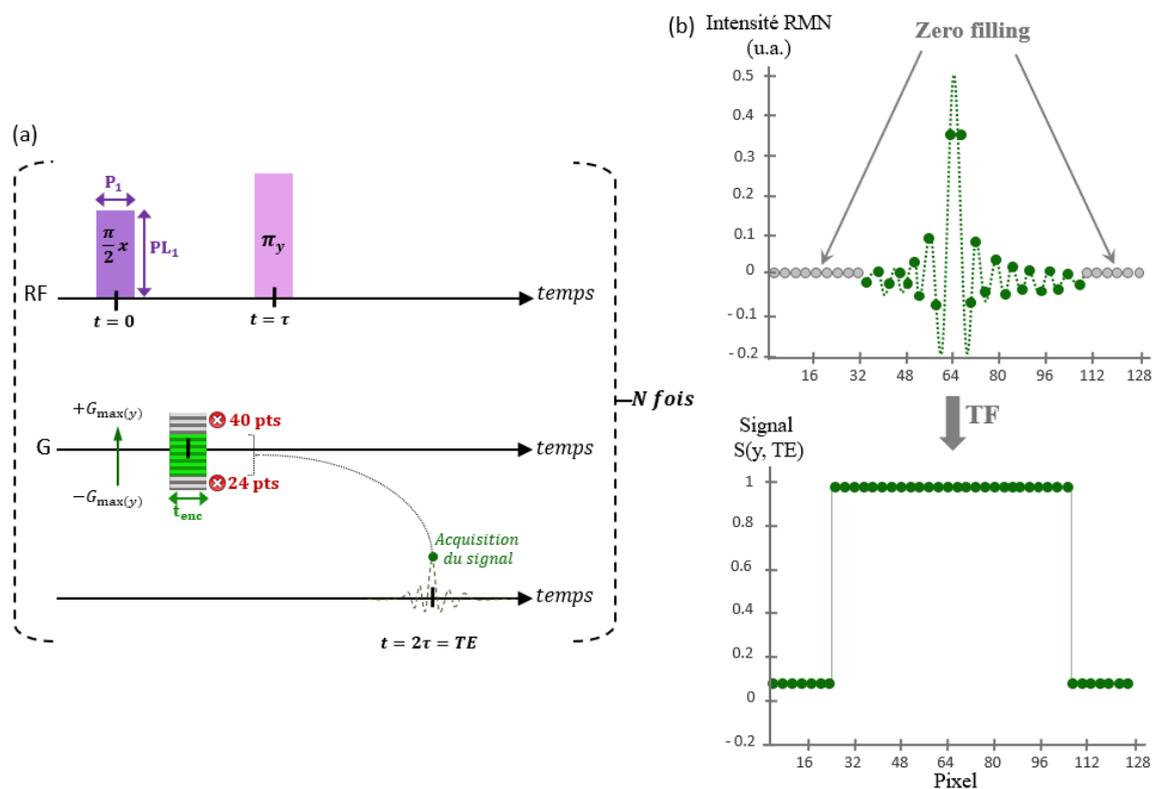


Figure II. 16 : (a) Séquence SE-SPI en acquisition partielle. (b) Schéma représentatif de la reconstitution d'un profil SE-SPI d'une membrane homogènement hydratée.

Des essais ont été réalisés afin de tester différentes options telles que 25 % d'accélération, 30 % d'accélération, etc.... ainsi que différentes répartitions des points supprimés. Les résultats sont présentés sur la **Figure II. 17**. La meilleure solution est obtenue en ne collectant que la moitié des points (50 % d'accélération) et en excluant les 40 premières étapes de gradient ainsi que les 24 dernières. Lors du post-traitement, l'intensité de ces points est remplacée par des zéros (zero filling). Comme le montre la **Figure II. 17.b**, la qualité du profil obtenu après transformée de Fourier est indiscernable du profil de référence. Cependant, il est évident que cette stratégie échoue lorsque les 64 premiers points sont supprimés, car dans ce cas, les informations les plus cruciales, qui sont concentrées au centre de la ligne de Fourier, ne sont pas recueillies. Le profil obtenu est par conséquent considérablement déformé. Grâce à cette approche, le temps d'acquisition des profils est raccourci de moitié. D'autres solutions d'accélération plus élaborées pourraient être envisagées, en changeant par exemple la répartition des points non enregistrés (choix aléatoire) mais ces solutions n'ont pas été testées dans le cadre de ce travail.

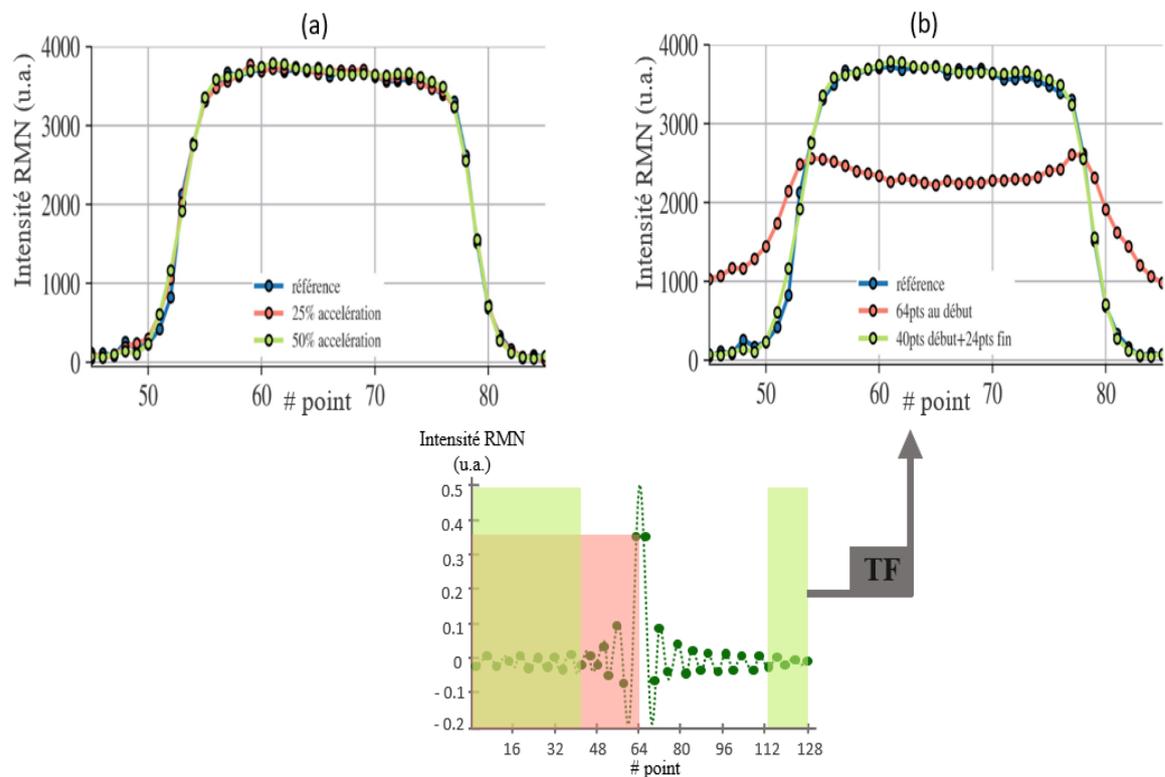


Figure II. 17: (a) Profils SE-SPI résultants des différentes accélérations. (b) Profils SE-SPI résultants de la suppression de différents points.

Après avoir exposé en détail les différentes séquences de mesure employées, il devient impératif de procéder à une évaluation de la compatibilité des matériaux que nous avons l'intention d'étudier dans le contexte de notre projet.

4. Tests de compatibilité des éléments d'assemblage membrane/électrodes

Pour l'étude des membranes, l'approche privilégiée dans ce travail est une approche *in-situ* c'est-à-dire que les mesures sont réalisées lorsque des conditions climatiques contrôlées sont appliquées à l'échantillon pendant la mesure, à l'intérieur du spectromètre de RMN. Ceci est à mettre en opposition à une approche *ex-situ* (conditions appliquées en dehors de l'appareil et donc hors mesure) et est différent de la condition *in operando* lors de laquelle la membrane est au cœur de la cellule de pile en fonctionnement.

La cellule de mesure, présentée dans le paragraphe suivant, incorpore un certain nombre de couches de matériaux différents, nécessairement non magnétiques pour être compatible avec la mesure RMN. Néanmoins une partie de notre étude s'intéresse à l'effet de la couche catalytique

sur le transfert d'eau dans la membrane. Cette couche étant conductrice électronique, elle peut potentiellement perturber la mesure. De la même façon, nous avons souhaité au début du travail pouvoir utiliser les couches de diffusion des gaz (GDL) commerciales. Ces couches étant généralement constituée d'un matériau poreux carboné, pouvant potentiellement faire écran au champ RF, il était important de tester dans un premier temps l'effet de l'ensemble des matériaux sur la mesure. Il est à noter que la spire de surface utilisée produit un champ RF orthogonal au plan de la membrane. Le champ doit donc traverser l'ensemble des couches situées entre la spire et l'échantillon.

Pour réaliser les tests, nous avons tout d'abord saturé une membrane en la plongeant dans l'eau pendant plusieurs minutes. Après avoir imagé le profil d'eau au travers de cette membrane nous avons ajouté une couche catalytique puis une couche GDL. Les trois mesures présentées sur la **Figure II. 18** correspondent aux trois cas suivants :

- a) une membrane Nafion seule ($e_{\text{membrane}} = 254 \mu\text{m}$) ;
- b) une membrane Nafion avec une couche catalytique ($e_{\text{CL}} \sim 10 \mu\text{m}$: 86.4 % Pt/C + 13.6 % Nafion avec $m_{\text{Pt}/\text{cm}^2} = 0.35 \pm 0.005 \text{ mg}/\text{cm}^2$) ;
- c) une membrane Nafion avec une couche catalytique et une couche diffusive GDL (SIGRACET 28 BC : $e_{\text{GDL}} \sim 235 \mu\text{m}$).

Le profil d'eau mesuré dans le cas b) est tout à fait similaire à celui mesuré dans la membrane seule et nous n'observons pas de distorsion ni de problème particulier. Une expérience réalisée avec la couche catalytique située en dessous de la membrane fournit la même conclusion. Par contre, nous observons une très forte déformation du profil dans le cas de l'ajout de la couche GDL conductrice. La forte conductivité électrique de cette couche carbonée cause un écrantage du champ radiofréquence (absorption, réflexion) qui est rédhibitoire.

Nous pouvons alors conclure que l'on est capable d'obtenir des profils d'eau représentatifs pour le Nafion avec et sans couche catalytique juxtaposée, mais que ce n'est pas le cas en présence d'une GDL carbonée.

Pour résoudre ce problème, deux solutions sont envisageables :

- remplacer la GDL par un autre matériau non conducteur électronique ;
- ou modifier la bobine RF de manière à ce que le champ RF n'aie pas à traverser de couche conductrice.

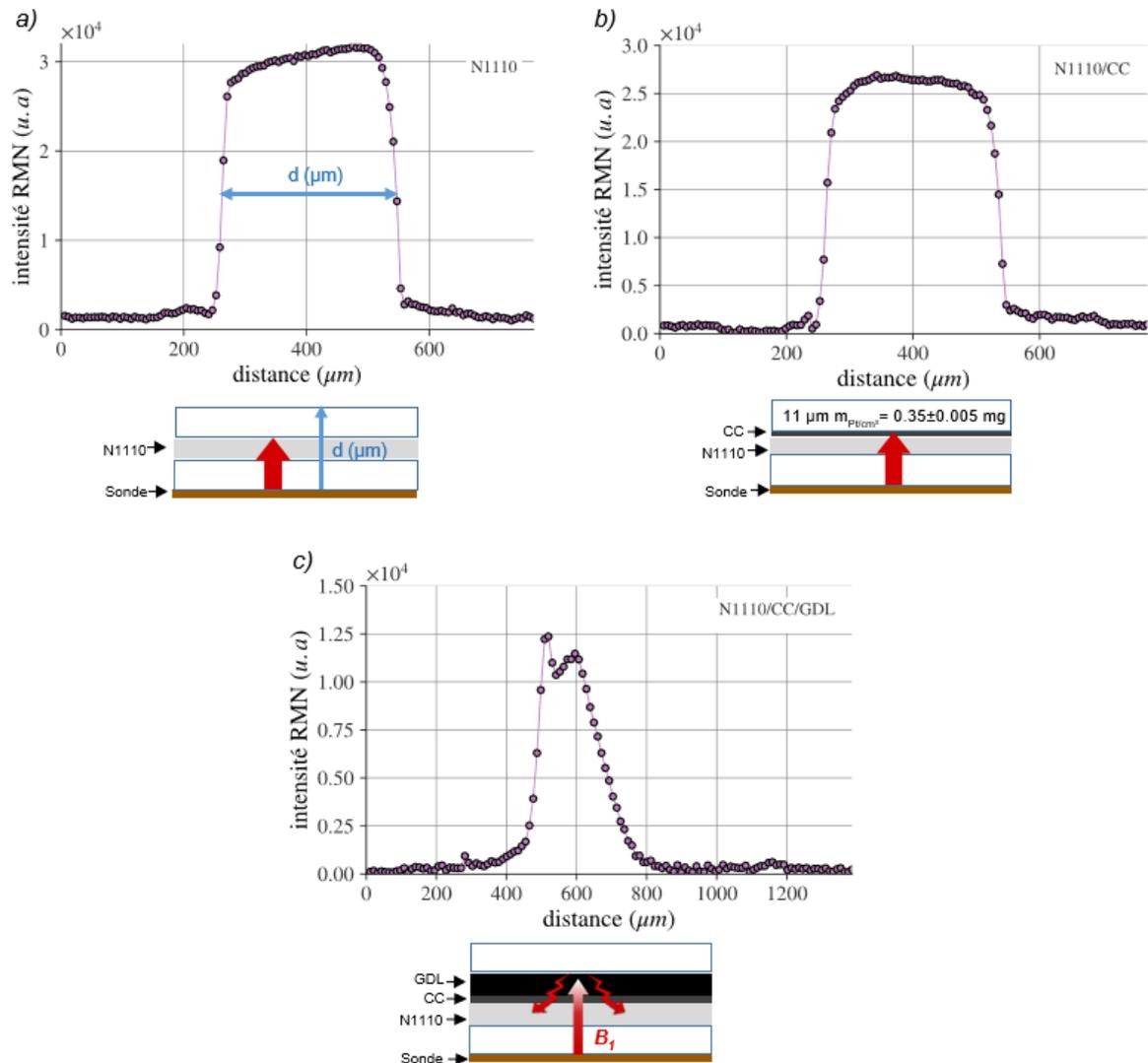


Figure II. 18 : Profils d'eau mesurés dans une membrane homogènement hydratée (saturée en eau) : (a) N1110 seule. (b) N1110/CC. (c) N1110/CC/GDL.

C'est la première solution qui a été choisie. Nous avons alors cherché un matériau non conducteur et suffisamment perméable aux gaz humidifiés pour pouvoir les répartir de manière homogène sur les échantillons. Notre choix s'est porté sur une « feuille de Porex[®] fluidifiante » [19], qui se présente sous la forme d'une couche de 600 μm de polyéthylène poreux. La taille de pores se situe dans la gamme [40 – 100 μm].

Afin de tester ce matériau, nous avons comparé les profils d'eau enregistrés dans une membrane Nafion de type N1110 (5 \times 6 cm) seule et dans une membrane prise en sandwich entre deux feuilles de Porex.

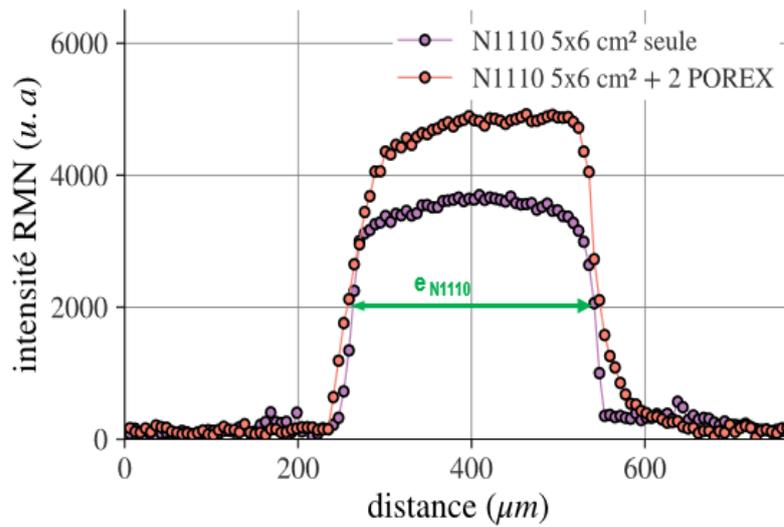


Figure II. 19 : Comparaison des profils d'eau dans une membrane N1110 homogènement hydratée (saturée en eau) : seule et une autre en sandwich entre deux couches de matériau Porex.

On constate sur la **Figure II. 19** la disparition des artéfacts observés en présence de GDL carbonée. L'absence de signal correspondant aux feuilles de Porex démontre que les protons présents dans leur structure présentent des temps de relaxation très courts (sans doute de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de μs). De plus, l'épaisseur mesurée de la membrane est correcte, ce qui signifie que l'ensemble du signal IRM obtenu correspond à la membrane hydratée. Il convient de noter que la différence d'intensité observée est due à une variation de l'hydratation moyenne de la membrane, un paramètre qui n'a pas été strictement contrôlé pendant le test.

Par conséquent, le matériau Porex semble être un bon candidat pour remplacer la GDL carbonée dans nos mesures RMN/IRM. Ainsi, les feuilles de Porex seront utilisées et testées systématiquement dans les expériences impliquant des flux de gaz humide.

5. Cellule de mesure

En prévision des futures expériences pour lesquelles le sandwich électrode/membrane sera mis au contact en haut et en bas avec un flux d'air humide, nous avons diminué la taille de la membrane Nafion et ajouté des joints imperméables du type PET (polyéthylène téréphtalate) et PTFE. Une première configuration N1110 ($2 \times 3.5 \text{ cm}$) + joints (PET+PTFE) + Porex est montrée dans la **Figure II. 20.a**. La membrane est positionnée au centre de la zone de détection de la bobine de surface utilisée.

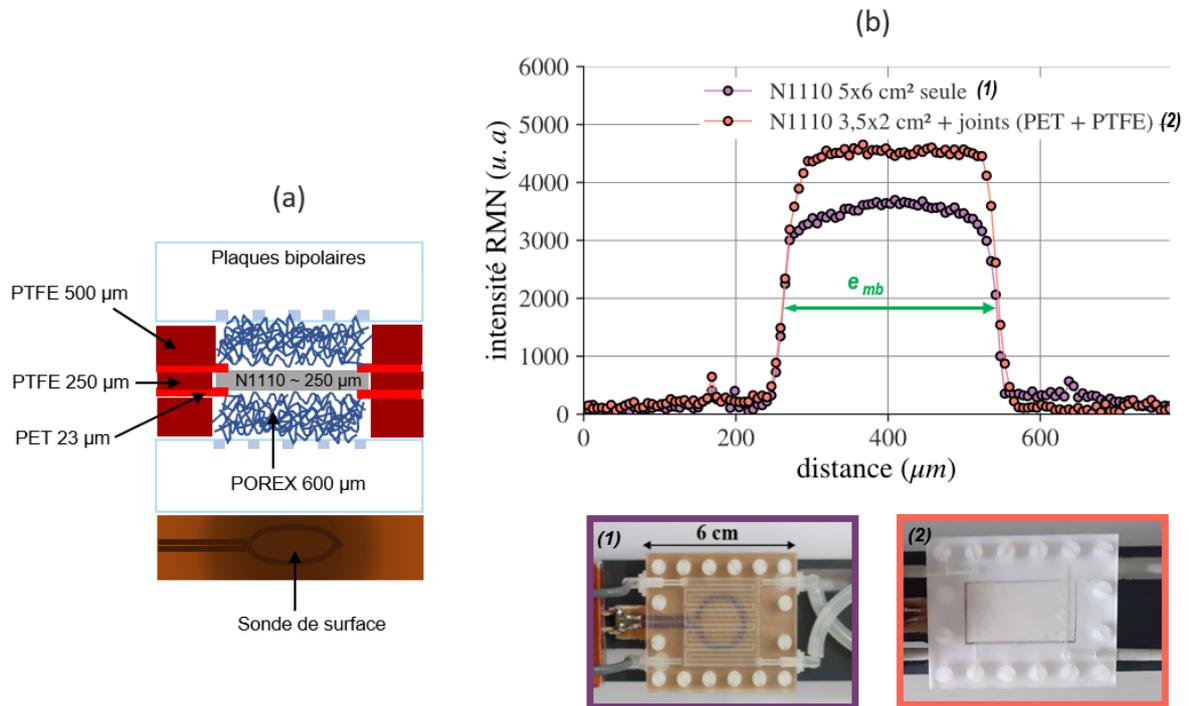


Figure II. 20 : (a) Schéma explicative de la première configuration de la cellule de mesure RMN. (b) Comparaison des profils d'eau des membranes homogènement hydratées (saturées en eau) : N1110 seule et N1110 + joints (PET+PTFE).

La comparaison des profils d'eau mesurés dans chacune des deux configurations (**Figure II. 20.b**) démontre que ces couches de joints ne posent pas de problème particulier pour la mesure.

Lors de la sorption et la désorption d'eau par la membrane, celle-ci subit d'importantes variations d'épaisseur. Par conséquent, la cellule de mesure doit pouvoir accommoder ces changements tout en maintenant la meilleure étanchéité possible à l'eau et aux gaz. La version finale de la cellule de mesure a donc été réalisée en remplaçant les deux couches de PTFE qui entourent les feuilles fluidifiantes de Porex (600 μm) par des feuilles de Viton (500 μm) possédant une meilleure élasticité. Un schéma détaillé de ces couches est présenté sur la **Figure II. 21**. De plus, de petites modifications ont été apportées aux dimensions des parties utilisées dans la nouvelle configuration (2.7 × 2.7 cm au lieu de 2 × 3.5 cm en taille de membrane) a été fait également. L'étanchéité de la cellule aux gaz a été vérifiée jusqu'à des débits de 60 NL/h, bien que la valeur maximale utilisée dans ce travail soit de 30 NL/h.

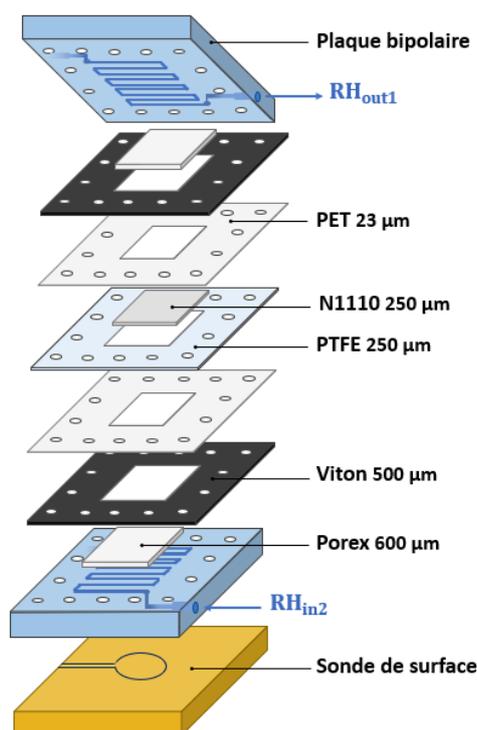


Figure II. 21 : Version finale de la cellule de mesure RMN utilisée.

6. Banc d'humidification

Pendant le fonctionnement d'une cellule de pile à combustible, l'état d'hydratation de la membrane varie généralement avec le temps selon les conditions de fonctionnement. Dans cette étude *in-situ*, où aucun phénomène électrochimique n'est impliqué, on vise notamment à créer et mesurer un flux d'eau à travers le sandwich électrode/membrane dans l'imageur IRM et à visualiser les profils d'eau afin de déterminer certaines des propriétés de transport de la membrane. Le contrôle de l'humidité de l'air au contact des échantillons est crucial, d'autant plus que les propriétés des membranes dépendent fortement de leur teneur en eau, ce qui est directement lié à l'humidité relative. Pour cette raison nous avons développé au laboratoire un dispositif générateur des gaz à différentes humidités relatives (HR) précisément contrôlées de part et d'autre de l'assemblage, tout en permettant de mesurer le flux d'eau traversant la cellule. Ce dispositif expérimental est présenté dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

References

- [1] D. Canet, J.-C. Boubel, E. Canet-Soulas, *La RMN Concepts, méthodes et applications*, n.d.
- [2] M. Décorps, *Imagerie de résonance magnétique : bases physiques et méthodes*, Les Ulis, France : EDP Sciences, 2011.
- [3] B. Kastler, P. Anstett, *Comprendre l'IRM : manuel d'auto-apprentissage*, 7ème éd. entièrement rév, Elsevier Masson, Issy-les-Moulineaux [France], 2011.
- [4] V. KUPERMAN, *Magnetic Resonance Imaging: Physical principles and applications*, Academic Press, 2000.
- [5] L. Ciobanu, *Microscopic magnetic resonance imaging: a practical perspective*, First edition, Pan Stanford Publishing, 2017.
- [6] B.M. Dale, M.A. Brown, R.C. Semelka, *MRI Basic Principles and Applications*, Fifth edition, John Wiley & Sons, 2015.
- [7] J. Mispelter, M. Lupu, A. Briguet, *Nmr Probeheads For Biophysical And Biomedical Experiments: Theoretical Principles And Practical Guidelines*, 2nd edition, World Scientific Publishing Company, 2015.
- [8] B. MacMillan, AllanR. Sharp, RobinL. Armstrong, An n.m.r. investigation of the dynamical characteristics of water absorbed in Nafion, *Polymer*. 40 (1999) 2471–2480. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00484-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00484-4).
- [9] J.-C. Perrin, TRANSFERTS DE MASSE EN MILIEUX POREUX. ETUDE PAR LES METHODES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE., (2019).
- [10] M. KLEIN, Développement de méthodes RMN/IRM dédiées à l'étude des phénomènes de transport dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons, Université de Lorraine, 2014.
- [11] A.V. Ouriadov, R.P. MacGregor, B.J. Balcom, Thin film MRI—high resolution depth imaging with a local surface coil and spin echo SPI, *J. Magn. Reson.* 169 (2004) 174–186. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2004.04.015>.
- [12] F. GUERROUDJ, Dispositifs et méthodes RMN pour la caractérisation des écoulements et des transferts en milli-canaux, Université de Lorraine, 2022.
- [13] D.I. Hoult, R.E. Richards, The signal-to-noise ratio of the nuclear magnetic resonance experiment, *J. Magn. Reson.* 213 (2011) 329–343. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2011.09.018>.
- [14] H.D.W. Hill, R.E. Richards, Limits of measurement in magnetic resonance, *J. Phys. [E]*. 1 (1968) 977–983. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/1/10/202>.
- [15] M. Klein, J.-C. Perrin, S. Leclerc, L. Guendouz, J. Dillet, O. Lottin, Spatially and Temporally Resolved Measurement of Water Distribution in Nafion Using NMR Imaging, *ECS Trans.* 58 (2013) 283–289. <https://doi.org/10.1149/05801.0283ecst>.
- [16] H.Y. Carr, E.M. Purcell, Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments, *Phys. Rev.* 94 (1954) 630–638. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.630>.
- [17] M. Poirier-Quinot, *Microscopie locale par résonance magnétique chez l'homme et le petit animal à l'aide d'antennes miniatures en cuivre ou en céramique supraconductrice*, Université Paris Sud - Paris XI, 2004.
- [18] A. Castets, *RMN de matériaux paramagnétiques: mesures et modélisation*, Université Sciences et Technologies -Bordeaux I, 2011.
- [19] Porex filtration group, Porex. (n.d.). <https://www.porex.com/>.

Chapitre III - Étude in-situ d'une membrane Nafion soumise à des conditions hygrothermiques contrôlées

Table des matières

| | |
|---|------------|
| Commentaires sur l'article et conclusions..... | 84 |
| Article: NMR characterization of proton exchange membranes in controlled hygrometry conditions | 86 |
| Abstract | 86 |
| 1. Introduction..... | 87 |
| 2. Materials and methods..... | 88 |
| 2.1. Experimental setup..... | 88 |
| 2.1.1. Humid air generator..... | 88 |
| 2.1.2. NMR cell..... | 90 |
| 2.2. NMR and MRI protocols | 90 |
| 3. Results..... | 93 |
| 3.1. Performance of the humid air generator | 93 |
| 3.2. <i>In-situ</i> NMR measurements of membrane properties | 95 |
| 3.3. Reduce acquisition time with partial acquisition | 102 |
| 4. Perspectives: record transient hydration profiles, study interfacial water transfer and determine the evolution of the diffusion coefficient..... | 105 |
| 5. Conclusion | 108 |
| References | 109 |

Commentaires sur l'article et conclusions

Ce chapitre présente un article publié en 2023 dans le « Journal of Membrane Science » (**Figure III. 1**). Dans cet article, nous détaillons une méthode basée sur la RMN/IRM permettant de déterminer avec précision les propriétés de l'eau au sein des membranes Nafion. L'innovation majeure de cette étude *in-situ* réside dans la mise en place d'un contrôle précis du débit et des conditions d'humidité relative de l'air, tout en tenant compte de la mesure directe de la température de la cellule RMN, où est placée une membrane Nafion au sein du spectromètre RMN. Cette étude démontre la fiabilité et la précision des mesures des différents paramètres RMN liés à l'eau, tels que le déplacement chimique des protons, le temps de relaxation transversale, la distribution de la teneur en eau et l'épaisseur de la membrane.

Nous montrons que, grâce à cette gestion précise des conditions climatiques, nous sommes capables de détecter de très petites variations dans les paramètres mesurés, liées à l'historique hygrothermale de la membrane décrite dans la littérature. En développant la méthode de mesure, nous avons réduit de moitié le temps d'acquisition, ce qui permet d'accéder à des mesures en régime transitoire de l'évolution des profils d'hydratation. Cette avancée ouvre la voie à l'étude du transfert interfacial d'eau à l'interface membrane/air humide, tout en le dissociant du transfert diffusif, rendant ainsi cette avancée applicable dans le contexte des piles à combustible et des électrolyseurs.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Membrane Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/memsci



NMR characterization of proton exchange membranes in controlled hygrometry conditions

Christine Mrad, Jean-Christophe Perrin^{*}, Assma El Kaddouri, Laouès Guendouz, Kévin Mozet, Jérôme Dillet, Olivier Lottin

Université de Lorraine, CNRS, LEMTA, F-54000, Nancy, France

ARTICLE INFO

Keywords:
PEMFC
PEME
water transfer
NMR
MRI
water profile

ABSTRACT

NMR methods are highly sensitive to the state of water adsorbed in ionomer membranes for PEM fuel cells and electrolyzers. This study demonstrates the potential of NMR and MRI to reliably and accurately determine a wide range of water parameters such as proton chemical shift, transverse relaxation time, water content, and membrane thickness. Measurements are carried out *in-situ* in membranes in contact with humid air flows that are precisely controlled in terms of flow rate, temperature, and humidity. This precise management of the climatic conditions makes it possible to detect very small variations in the parameters measured, linked to the hydro-thermal history of the membrane described in the literature. This history is erased when the membrane is humidity cycled several times. In addition, we demonstrate the use of this MRI imaging method to determine the resistance to water transfer across the membrane/humid air interface under steady-state conditions. Finally, we propose a refinement of the imaging method that reduces acquisition time by a factor of two, without degrading the 1D water content profile. This improvement gives us access to the study of transient hydration regimes typical of PEMFC and PEME operation.

Figure III. 1 : Capture d'écran de la première page de l'article publié en 2023 dans « Journal of Membrane Science ».

Article: NMR characterization of proton exchange membranes in controlled hygrometry conditions

Christine Mrad^a, Jean-Christophe Perrin^{a,*}, Assma El Kaddouri^a, Laouès Guendouz^a,
Kévin Mozet^a, Jérôme Dillet^a, Olivier Lottin^a

^a Université de Lorraine, CNRS, LEMTA, F-54000 Nancy, France

* corresponding author

Email addresses: christine.mrad@univ-lorraine.fr (C. Mrad), jean-christophe.perrin@univ-lorraine.fr (J.- C. Perrin), assma.el-kaddouri@univ-lorraine.fr (A. El Kaddouri), laoues.guendouz@univ-lorraine.fr (L. Guendouz), kevin.mozet@univ-lorraine.fr (K. Mozet), jerome.dillet@univ-lorraine.fr (J. Dillet), olivier.lottin@univ-lorraine.fr (O. Lottin).

Abstract

NMR methods are highly sensitive to the state of water adsorbed in ionomer membranes for PEM fuel cells and electrolyzers. This study demonstrates the potential of NMR and MRI to reliably and accurately determine a wide range of water parameters such as proton chemical shift, transverse relaxation time, water content, and membrane thickness. Measurements are carried out *in-situ* in membranes in contact with humid air flows that are precisely controlled in terms of flow rate, temperature, and humidity. This precise management of the climatic conditions makes it possible to detect very small variations in the parameters measured, linked to the hydrothermal history of the membrane described in the literature. This history is erased when the membrane is humidity cycled several times. In addition, we demonstrate the use of this MRI imaging method to determine the resistance to water transfer across the membrane/humid air interface under steady-state conditions. Finally, we propose a refinement of the imaging method that reduces acquisition time by a factor of two, without degrading the 1D water content profile. This improvement gives us access to the study of transient hydration regimes typical of PEMFC and PEME operation.

Keywords: PEMFC, PEME, water transfer, NMR, MRI, water profile

1. Introduction

Hydrogen has a notable role to play in supporting announced government climate commitments and to enhance energy security. In 2021 the USA announced a climate goal of cutting emissions 50 % below 2005 levels by 2030 while the European Commission proposed to cut greenhouse gas emissions by at least 55 %, also by 2030 [1]. A large number of initiatives aim to advance programs and projects that accelerate the commercialization and deployment of hydrogen and fuel cell technologies across all areas of the economy. Ultimately, it seeks to ensure hydrogen's place as a key enabler in the global clean energy transition. Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) and Proton Exchange Membrane Electrolyzers (PEME) are important players in the hydrogen economy. These systems have now reached a good technological maturity and many commercial solutions are operational. Research & Development focuses mainly on reducing the costs (*e.g.* by reducing the amount of catalyst) and increasing the durability of the components (*e.g.* by limiting the ageing of the membrane/electrode (MEA) assembly) [2, 3]. However, more fundamental studies are still needed to better understand the limitations induced by the decrease in platinum content in MEAs, both in terms of operation and aging of the electrodes and the ionomer membrane. More specifically, a better understanding of the water transport across the membrane/electrode interface is still required. It is thus necessary to use methods that can probe the properties of water within the membrane. To this end a number of experimental approaches have long been developed and used to measure the water profile through the PEM membrane, either *in-situ*, when the membrane is subjected to controlled temperature and humidity conditions [4-7], or *in-operando*, when the membrane is in an operational PEMFC [8-11]. Review articles detail the approaches that have been most productive [12-14]. Among them, nuclear magnetic resonance (NMR) and magnetic resonance imaging (MRI) have been shown to be effective in studying the distribution and properties of water in the membrane. MRI has been used in particular to measure 1D water profiles in the membrane thickness with a spatial resolution down to 6 μm per point and an acquisition time of a few minutes per profile. Depending on the protocol used, the measurements could be performed *in-situ* [7, 15, 16] or *in-operando* [17-19]. In some studies, dedicated methodologies had to be used in order to adapt the NMR hardware, *i.e.* the radio frequency (RF) coil, to the 2D geometry of the membrane. The objective was twofold: to increase the signal-to-noise ratio of the measurement by placing the RF coil ideally with respect to the plane of the membrane [20] and to allow the measurement even when the carbonated gas diffusion layer (GDL) is

adjacent to the membrane and must therefore be traversed by the RF magnetic field produced by the coil [16]. The experimental developments also concerned the improvement of the measurement methods (the so-called “NMR sequences”) in order to measure parameters that are directly related to the absolute water content of the membrane [15, 20]. In contrast, *in-situ* NMR studies have so far paid little attention to the precise control of air humidity conditions imposed on either side of the membrane. This is probably due to the difficulty of maintaining regulated relative humidity conditions inside the spectrometer. The properties of the membrane however are very sensitive to variations in water content and so are the NMR parameters that can be accessed experimentally [21].

MRI imaging of the hydration profile across the membrane under unsaturated air conditions, both in steady state and during transient regimes could provide a good deal of valuable information regarding both water transfer at the membrane/electrode interface and diffusion properties in the bulk of the membrane. In this paper we present a device and a methodology capable of finely measuring the NMR properties of water in proton exchange membranes under controlled hygrometric conditions. The method, demonstrated on a thick Nafion membrane, allows to measure the NMR properties of the water protons adsorbed in the polymer and the 1D through-plane water content profile with a good spatial and temporal resolution. We also present a basic improvement of the measurement sequence in order to accelerate the acquisition and lower the experimental time to about 2 *min* 24 seconds / profile, sufficient to have access to the quantitative evolution of the water distribution during transient hydration or drying regimes.

2. Materials and methods

2.1. Experimental setup

2.1.1. Humid air generator

The global layout of the experimental setup is described in **Figure III. 2**. It mainly includes the measuring cell in which the studied membrane is placed, an air generator with controls relative humidity (RH), temperature and flow rate, and the NMR spectrometer.

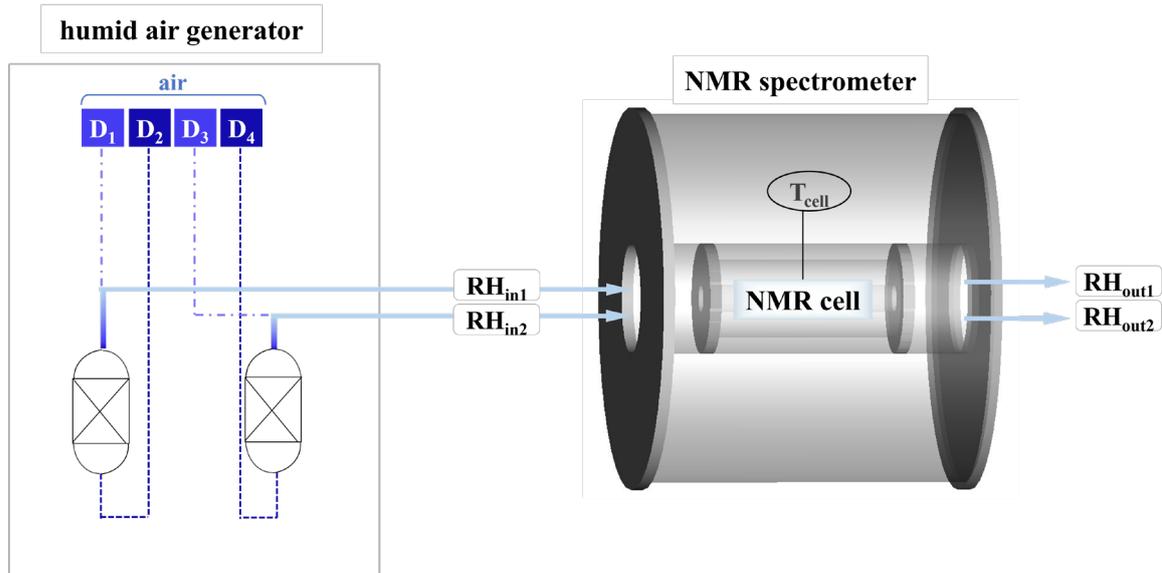


Figure III. 2 : Schematics of the experimental setup.

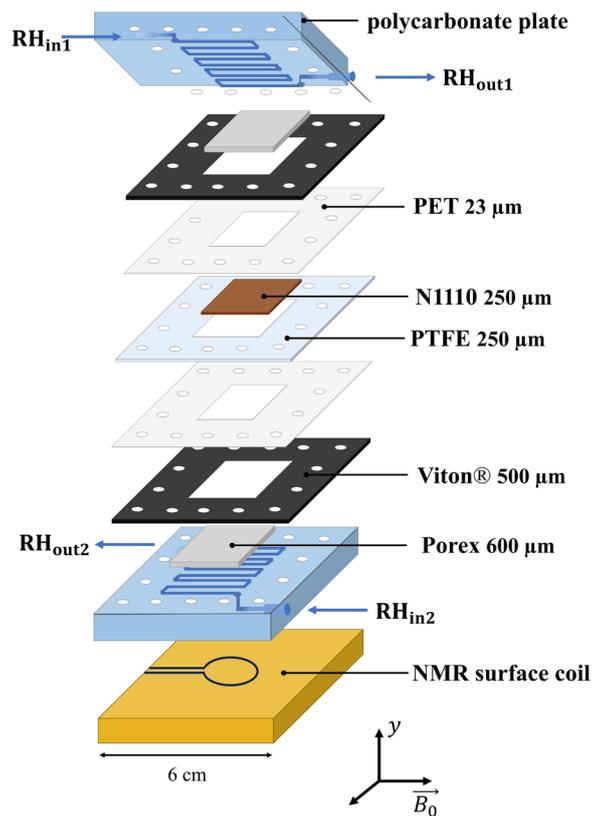


Figure III. 3 : Detailed view of the different layers and materials of the NMR cell.

The humid air generator can produce two separated flows of humid air with flow rates in the range $[0.05-1 \text{ Nl/min}]$, $RH = [0 - 95 \text{ \%}]$ and $T = [15 - 30^\circ C]$. Each stream is generated by

mixing known volumes of dry and fully saturated air. The relative volumes are calculated based on the desired flow rate and the temperature of the measuring cell, determined with a thermocouple placed as closed as possible to the front of the NMR spectrometer. The relative humidity of the streams at the inlet (RH_{in1}, RH_{in2}) and outlet (RH_{out1}, RH_{out2}) of the cell are recorded using four VAISALA HMP7 Relative Humidity and Temperature Probes. The probes are heated to prevent water condensation and allow the measurement in a wide range of RH values, with an accuracy up to $\pm 0.8\%$ RH (value given by the manufacturer [22]). As the stray field of the NMR spectrometer propagates far from the magnet, the air generator should be placed at a distance of about 2 – 3 m from it. The air inlet and outlet tubings are wrapped with heating cords and insulated with foam to avoid water condensation. The temperature of the cords is regulated at 65 °C.

2.1.2. NMR cell

The measuring cell (**Figure III. 3**) must be able to supply a membrane with humid air on both sides in a homogeneous way. The materials must also be compatible with the presence of strong magnetic fields and not interfere with the NMR measurement. The humid air is fed into polycarbonate (PC) plates with serpentine channels 1 mm wide and 0.8 mm deep. The two air streams flow in countercurrent. The membrane sample ($2.7 \times 2.7 \text{ cm}^2$) is placed in the center of a PTFE layer which thickness is approximately the same as the nominal thickness of the membrane (250 μm) and between two 23 μm thick polyethylene terephthalate (PET) layers to prevent air leakage. Gas diffusion layers (GDL) homogenize the distribution of air coming from the bipolar plates. They are composed of 600 μm thick Porex sheets ($2.7 \times 2.7 \text{ cm}^2$) placed in the center of 500 μm Viton seals. Porex is a polyethylene-based porous media used in filtration and ventilation applications. The pore size is in the range 40 – 100 μm . The whole cell is clamped with nylon screws on the plate on which is engraved the radio frequency surface coil used to perform the NMR measurement (see next paragraph).

2.2. NMR and MRI protocols

The NMR experiments are performed on a Bruker BioSpec 24/40 spectrometer operating at the proton Larmor frequency of 100.36 MHz. The system is equipped with a 6 cm ID magnetic field gradient system (BGAs) producing a maximum intensity of 1 T/m. The NMR probe is a custom-built single turn 1 mm wide copper strip loop printed on CuFlon (Polyflon Company). The internal and external diameters are 1.8 cm and 2.0 cm respectively. This coil is used for both radiofrequency emission and NMR signal reception. More details about its design are

given in a previous publication [7]. This kind of two-dimensional probe is suitable for the characterization of thin films [23]. The sensitivity is best when the plane of the object (the membrane) is placed at a distance equal to half the coil radius. Since the thickness of the N1110 membrane is small compared to the coil radius, there is no need to apply a correction due to the negligible inhomogeneity of the RF field in the depth of the membrane.

The different layers of materials were chosen so that they did not produce an NMR signal (Viton, PTFE) or the produced signal was very different from that of the water signal in the membrane. This is the case for hydrocarbon plastics such as Porex[®], PET and PC, which produce a solid-like proton NMR signal (with very short NMR relaxation times T_2) that contributes to the NMR spectrum only in the baseline. Note that this background signal also contains the contribution of all the plastics surrounding the RF coil (such as the PMMA frame that supports the RF coil plate). The proton spectra were obtained by performing the Fourier transform of the FID temporal signal obtained after the application of a 23 μs -long 90° RF pulse. The relaxation time T_2 was determined by fitting the time evolution of the spin-echo amplitude during a CPMG sequence [24] by a single exponential function. The echo time was $TE = 2 \text{ ms}$. The through-plane water profiles were measured using the 1D spin-echo single-point imaging sequence (SE-SPI) introduced by Ouriadov and coworkers for the NMR characterization of thin films, including a Nafion membrane [20]. The temporal sequence is depicted in **Figure III. 4**. The combination of the two RF pulses $90^\circ - 180^\circ$ at times $t = 0$ and $t = TE/2$ produces a spin echo signal which is recorded at time $t = TE$. The through-plane spatial coordinate y is encoded in a one-dimensional reciprocal space by the variable $k_y = \gamma \cdot g_y \cdot t_{enc}$, where γ is the proton gyromagnetic ratio, g_y is the amplitude of the magnetic field gradient and t_{enc} is the encoding time, *i.e.* the time during which the field gradient is turned on. The acquisition of an NMR intensity profile containing N_p points consists in recording the spin echo intensity at $t = TE$ for each value of the magnetic field gradient in the interval $[-g_{max}; +g_{max}]$ divided into N_p values. The repetition time TR separating the acquisition of two consecutive points in the reciprocal space is parameterized by the longitudinal relaxation time T_1 and must verify $TR \sim [3 - 5] \times T_1$ to ensure the return to equilibrium of the nuclear magnetization between two experiments. The complex signal intensity is written:

$$S(k_y) = \int S(y) \exp[i2\pi k_y \cdot y] dy \quad \text{Eq. 1}$$

where $S(y)$ is the spatial NMR intensity profile, determined from Fourier transformation. The intensity profile is related to the water concentration profile $\lambda(y)$ by:

$$S(y) = K \cdot \lambda(y) \exp\left[\frac{-TE}{T_2(\lambda)}\right] \left(1 - \exp\left[\frac{-TR}{T_1(\lambda)}\right]\right) \quad \text{Eq. 2}$$

where K is a constant and the relaxation times $T_1(\lambda)$ and $T_2(\lambda)$ are functions of the water content.

When the repetition time TR is sufficiently large, the NMR intensity is only weighted by the transverse relaxation term:

$$S(y) = K' \cdot \lambda(y) \exp\left[\frac{-TE}{T_2(\lambda)}\right] \quad \text{Eq. 3}$$

Under this condition, when the membrane is in thermodynamic equilibrium and is exposed to two humid air flows with the same relative humidity on both sides, the water content profile can be inferred from the intensity profile using a calibration procedure. The water sorption isotherm, measured at the same temperature using a dynamic vapor sorption analyzer (IGAsorp from Hiden Isochema, Warrington, England), provides the relationship between relative humidity and water content [The measurement is shown **Figure II. 15.a** of chapter II].

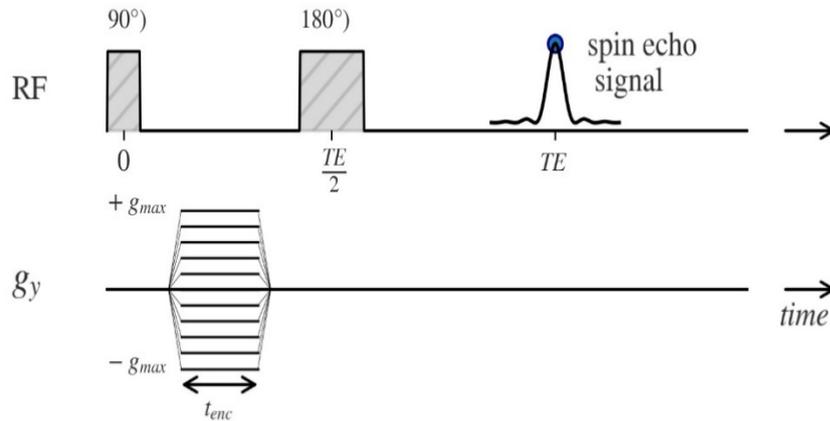


Figure III. 4 : Timeline showing the main events that take place during the SE-SPI sequence.

The pixel size Δy is determined by the maximum amplitude of the field gradient g_{max} according to:

$$\Delta y = \frac{\pi}{\gamma \cdot g_{max} \cdot t_{enc}} \quad \text{Eq. 4}$$

The resolution limit (related to the minimum value of Δy) is therefore theoretically determined by the maximum value of the field gradient that can be produced by the gradient coils. In reality, this limit, extensively examined by Gravina and Cory [25], is limited by the mean square displacement $\overline{7}$ of the water molecules during the echo time (TE), which is about $\Delta y_{min} = \sqrt{2D_s TE} \cong 4 \mu m$ for $TE = 15 ms$ and $D_s = 5 \cdot 10^{-10} m^2/s$, the approximate value of the water self-diffusion coefficient at $25^\circ C$ in a water saturated Nafion membrane [21]. Unlike frequency encoding methods, SPI techniques use a phase encoding scheme. This method is preferred for imaging water in ionomer membranes because it is insensitive to imaging artifacts resulting from the dependence of NMR chemical shift on membrane water content (as observed on **Figure III. 8**). In this study the hydration profiles were measured using an encoding time $t_{enc} = 3 ms$, a maximum gradient strength $g_{max} = 0.375 T/m$, 128 encoding steps, $TE = 7.5 ms$ and $TR = 500 ms$. The spatial “resolution” is $\Delta y = 9.776 \mu m/point$ and the field of view $FOV = 1.251 mm$. Finally, it should be mentioned that the measurements of the hydration profiles are performed after carefully aligning the plane of the membrane orthogonal to the direction of the imaging gradient (y). The alignment procedure, described in reference [7], is critical in order to obtain profiles with square edges. The thickness of the membrane measured on the profiles is deduced from the variation of the NMR intensity when crossing the interface between the outside and the inside of the material. The inflection point is considered as the edge of the membrane and is obtained numerically by the determination of the maximum and minimum of the second derivative of the thickness with respect to the distance.

3. Results

3.1. Performance of the humid air generator

The performance of the humid air generator was evaluated under the same conditions as in the experiments that are described later (paragraph 3.2), i.e. with the same air flow rate ($30 NL/h = 500 mL/min$) and temperature ($T = 23.4 \pm 0.2^\circ C$). The polymer membrane was replaced for the performance test by an impermeable PET layer so that the gas outlets were directly connected to the inlets and no water flow passed through the membrane plane. The air humidity was varied in the range [10 % – 95 %] in 3 hours long step. Since the cell's clamping screws are made of nylon, the air tightness of the cell was checked by immersing it in water. The test was repeated several times and no air bubbles were observed. An example of the measurements is shown in **Figure III. 5**, where the relative humidity of two air streams, at the

inlet and outlet of the cell, are plotted as a function of time. The accuracy of the relative humidity is shown in **Figure III. 6 (a)**, while the standard deviation is plotted in **Figure III. 6 (b)**.

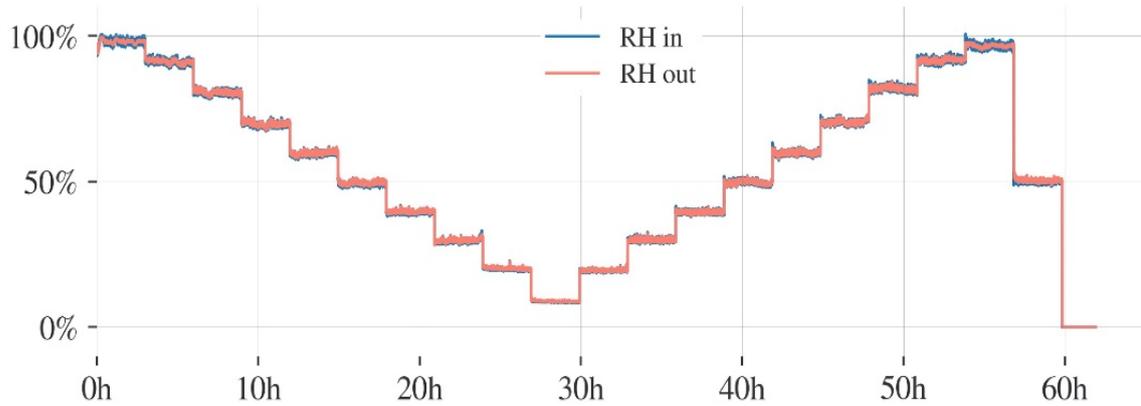


Figure III. 5 : Performance test of the humid gas generator. Relative humidity of the cell inlet and outlet gases as a function of time.

The overall tests show that:

- The system is able to generate and maintain humid airflow over the entire relative humidity range;
- Humidity stability is greater at low *RH* than at high *RH*;
- The measured values correspond to the setpoints with very good accuracy over the entire range;
- The deviation relative to the setpoint ($\frac{RH_{\text{measured}} - RH_{\text{setpoint}}}{RH_{\text{setpoint}}} \times 100$) does not exceed 5 %, except when the humidity is very low, typically below 15 % *RH* where it can reach 15 % at most (15 ± 2.25 % *RH*).

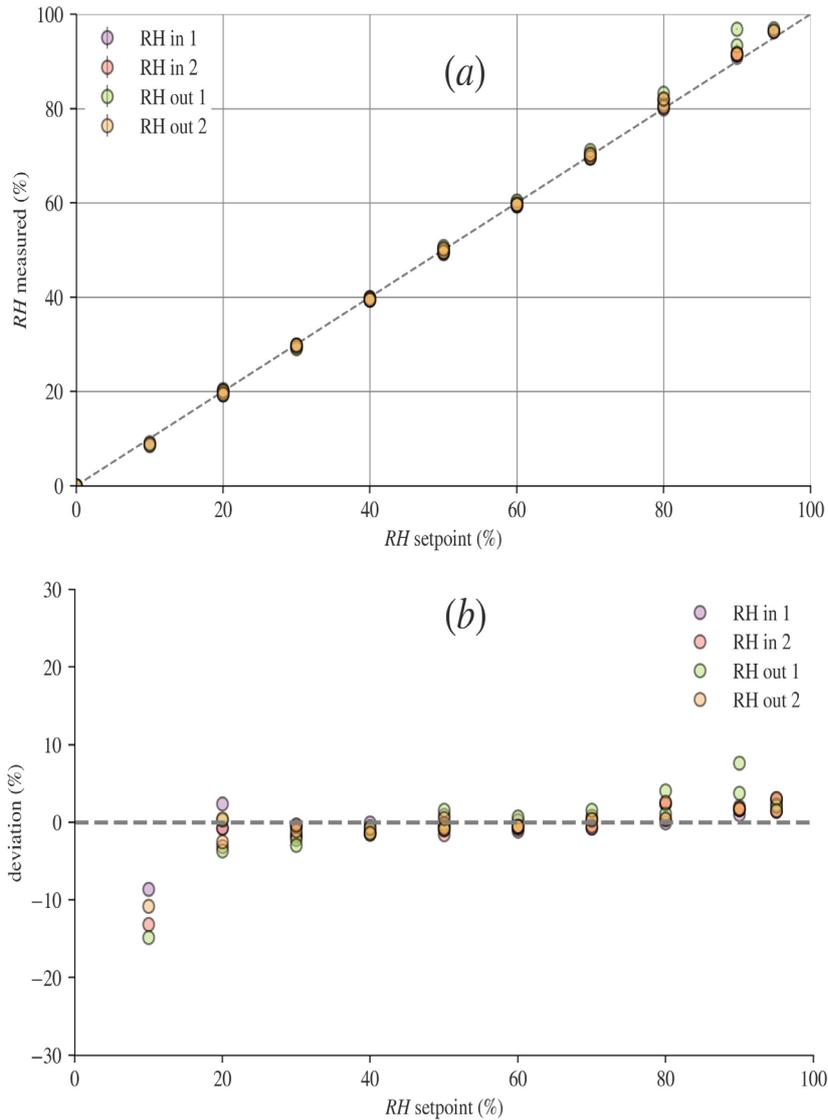


Figure III. 6 : (a) Accuracy of the humid air generator: RH measured as a function of the setpoint. (b) Deviation in percent of the generated RH from the setpoint.

3.2. *In-situ* NMR measurements of membrane properties

The experiments discussed in this section were conducted by sending a stream of wet air equilibrated at different relative humidity into the measuring cell containing the membrane sample. The whole range of humidity was tested, from 10 % to 90 % RH at a temperature of 24 °C, with steps lasting three hours each. Five humidity cycles, called in the following "step sequences", are discussed. The temporal variation of the step sequences is described in **Figure III. 7**. The total duration of the experiments was 108 hours. Each side of the membrane was exposed to an identical gas flow rate and relative humidity condition throughout all the

described experiments. The NMR spectrum, T_2 transverse NMR relaxation time and water content profile were measured five times at each step. At the end of the steps, all the NMR parameters are stabilized which allows to consider that the membrane has reached a state of equilibrium with the humid air.

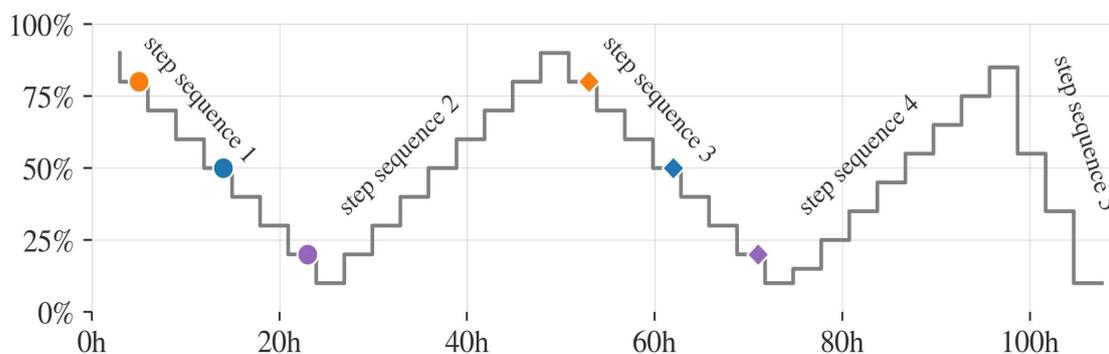


Figure III. 7 : Temporal evolution of the air relative humidity (RH) during the five step sequences.

The proton NMR spectra measured during step sequence 2 are shown in **Figure III. 8**. They are composed of a single resonance line, as described in the literature [26, 27]. The different populations of protons are in a fast exchange regime relative to the time scale of NMR measurement which makes them indistinguishable [28]. The resonance line is centered at about 12 ppm in the driest membrane and shifts to low chemical shifts as the amount of water increases. This shift reflects the loss of confinement of water molecules and the dilution of the charges as water content increases. The evolution as a function of hydration is fast at low water content λ and moderate after [29], so that the evolution is \sim linear for $RH > 10\%$ (this can be seen later in the document on **Figure III. 11 (a)**). The bump observed on the right side of the spectra is a "solid" NMR signal produced by all proton-containing layers in the cell (PET, PC, Viton).

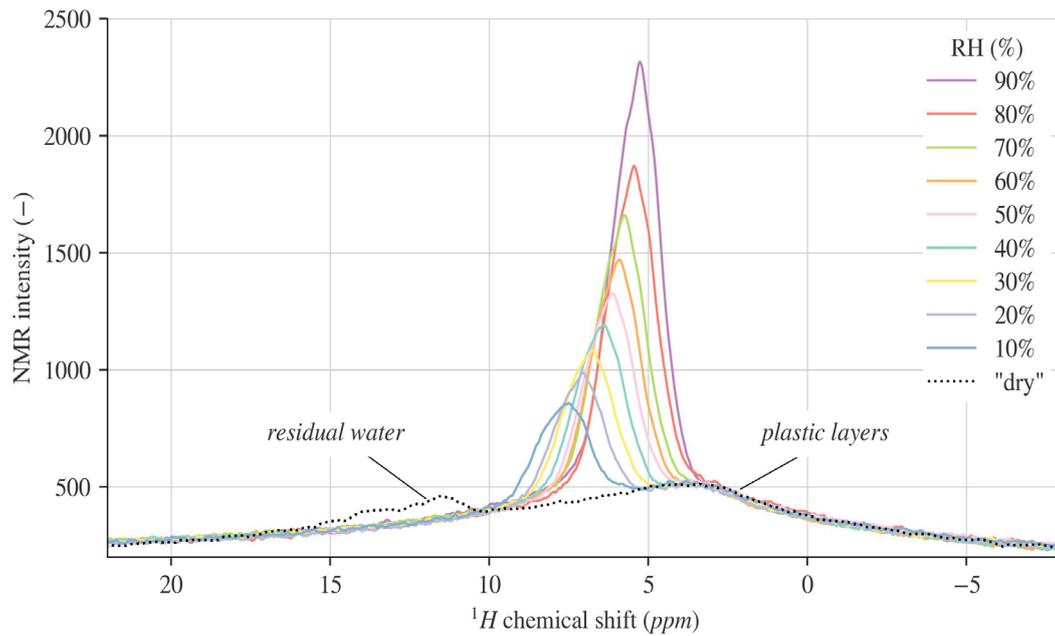


Figure III. 8 : Evolution of the proton NMR spectrum as a function of equilibrium RH. The data were collected during step sequence 2 at the end of each humidity step.

The “dry” membrane was exposed to a flow of dry air for three hours. Therefore, the residual hydration is close to one molecule of water per ionic SO_3H site (three protons) [21, 28, 30]. As the chemical shift strongly depends on the water content, its determination can be seen as a good method to evaluate λ in a reliable and fast way. As the spectral resolution of the measurement is very high ($0.003 \text{ ppm} = 0.3 \text{ Hz}$ in the case of our measurements), the accuracy of the measurement can in theory be very good if accurate calibration is available. The perfluorosulfonic acid (PFSA) ionomer membranes have quite remarkable behaviors and are extremely sensitive to the thermal and hydric history. In particular, many studies demonstrate the influence of hydrothermal conditions on the mechanical, sorption and diffusion properties of water [31, 32]. The evaluation of the chemical shift is therefore a good way to characterize the effect of these environmental conditions. The chemical shift, the T_2 relaxation time and the 1D water content profile were systematically measured during the five different step sequences (**Figure III. 9**). The zoom on the right part of the figure corresponds to the evolution of each of the parameters during the first step sequence between 10 h and 20 h. The NMR intensity and the thickness of the membrane are clearly stabilized at the end of each humidity step (note that if the error on the thickness is evaluated at ± 1 point then it is quite important ($\pm \sim 10 \mu\text{m}$) relatively to the thickness variation between two steps). The chemical shift and the relaxation

time have slightly less stabilized values at the end of the humidity steps. The chemical shift, as we have seen, has an excellent sensitivity and its determination is very accurate, while the determination of the transverse relaxation time relies on an exponential function fitting, which is less reliable and leads to less accuracy.

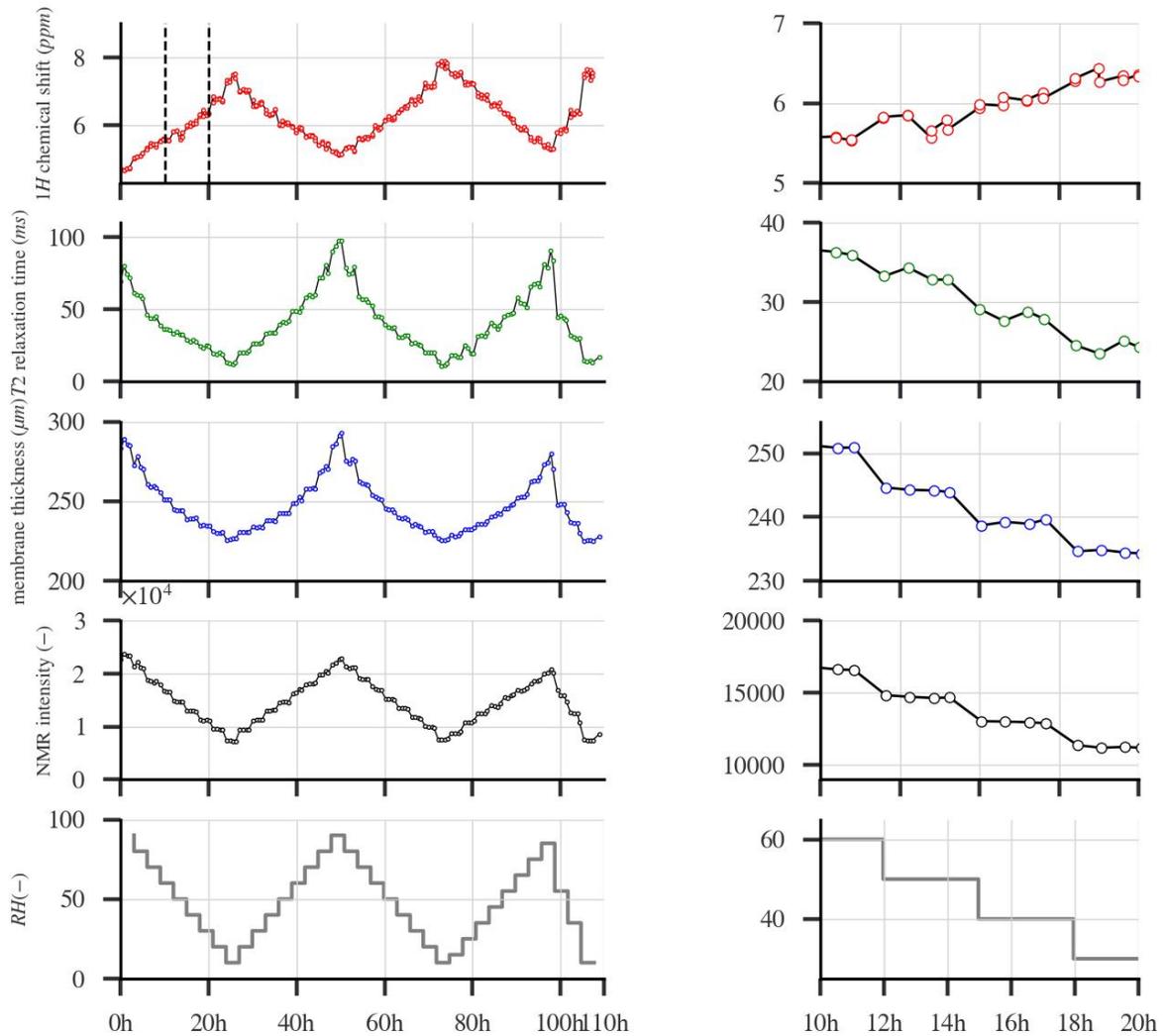


Figure III. 9 : Evolution of 1H chemical shift, T_2 relaxation time, NMR intensity and membrane thickness as a function of time during the five step-sequences. The experiments are repeated four to five times at each RH step. The right column shows a zoom in the period 10–20h during the first step-sequence

Figure III. 10 shows the proton NMR spectra collected at the same RH values (20 %, 50 % and 80 %) during step sequence 1 and 3 (the times at which the measurements were performed are shown on the timeline of **Figure III. 7** using the same color codes). It can be seen that the resonance line systematically shifts towards the high chemical shifts during the second

dehydration sequence. The initial state of the membrane at the beginning of sequence 1 corresponds to a fully hydrated state, i.e. the sample has been soaked in water before being installed in the NMR cell. Water adsorption in liquid phase is known to induce a strong swelling of the membrane and to modify its mechanical properties: the swollen structure is softer and the water is very mobile. After a humidity cycle, the state of the water is different for the same RH values: after passing through a low humidity hydration stage, the polymer membrane is more rigid, the sorption capacity is slightly reduced and the water is less mobile at a given relative humidity. The effect of the hydration history of the membrane is therefore precisely detectable by measuring the NMR spectrum of water protons.

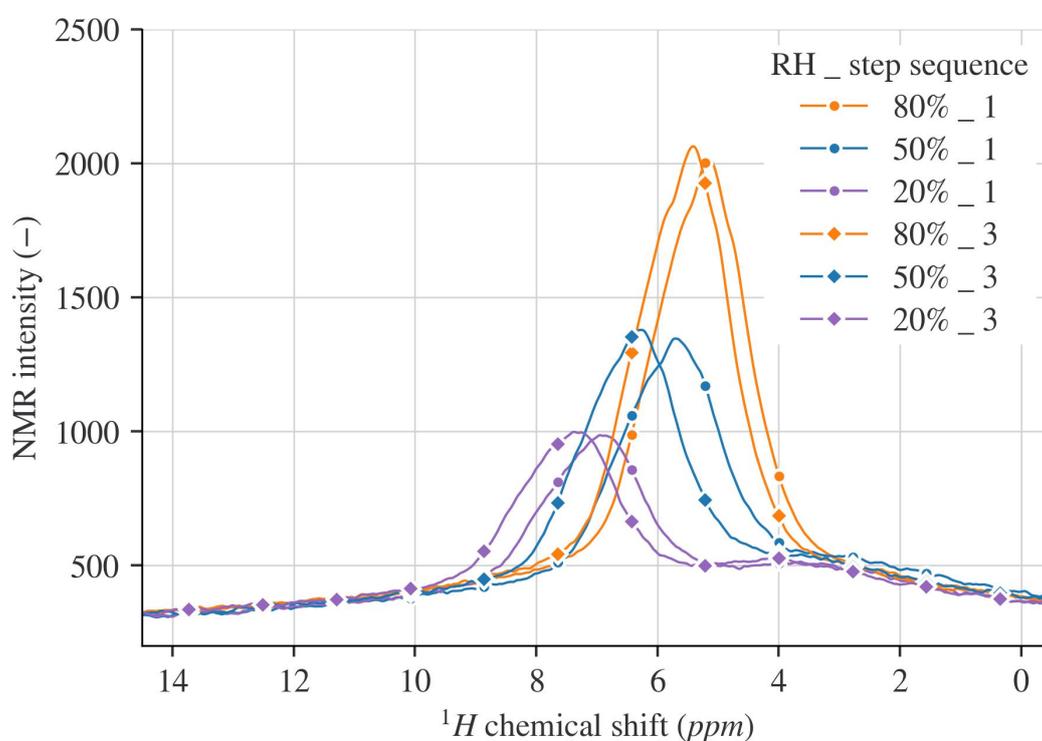
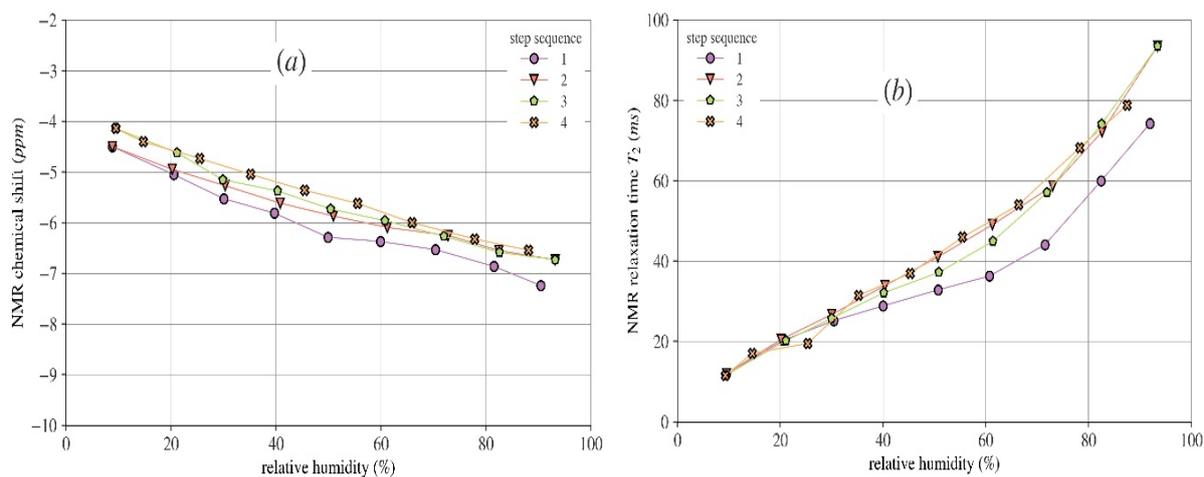


Figure III. 10 : Comparison of NMR spectra measured at the same RH values during different step-sequences.

As the relative humidity of the air in contact with the membrane is further cycled, the chemical shift reaches a stable value, as shown in **Figure III. 11(a)** where this parameter is plotted for all step-sequence. The same observation can be deduced from the evolution of the transverse relaxation time T_2 for the different step sequences (**Figure III. 11 (b)**). The T_2 time, which also depends strongly on the membrane water content (the variation is almost an order of magnitude), varies by about 25 % at $RH = 90 \%$ between the first and the second step sequence. The effect is more visible for higher relative humidities, but in all cases the parameter

reaches a plateau value when the gas humidity has been cycled several times. The NMR relaxation times T_1 and T_2 are markers of the water molecular dynamics in the membrane and are known to be dependent on temperature and hydration [33, 34]. The absolute value of the relaxation times is much lower than that measured on free water because of the confinement effects of water interacting with the internal surfaces of the pores in the microstructure of the membrane [35]. Paramagnetic interactions can also contribute strongly to the relaxation of the proton nuclear magnetization in samples containing impurities of metal cations such as sodium, copper or manganese [33, 36] which is frequently the case for membranes that have not undergone a specific washing protocol. The balance between the two effects is difficult to evaluate and the increase or decrease of T_2 values with water content can be observed in some cases due to subtle dilution effects during sorption that can lead to a change in the nature of the driving interaction between nuclear spins [37]. In the present study, the short T_2 times and their increase during humidity cycles in parallel with a decrease in the amount of water (**Figure III. 10 (c)**) tend to prove that paramagnetic impurities are present in the membrane samples and are responsible for most of the nuclear relaxation. Regardless of the precise origin of the relaxation, T_2 reaches a plateau value at the end of the cycles, which corroborates the observations made on the chemical shift, and demonstrates a stabilization of the microstructure and mechanical properties of the membrane.



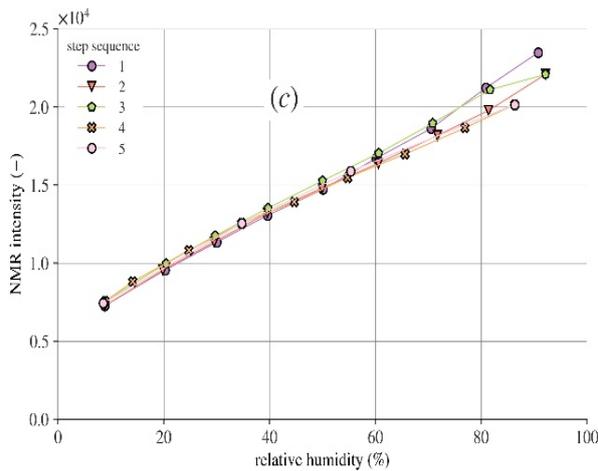


Figure III. 11: Evolution of the proton chemical shift (a), NMR T_2 relaxation time (b) and NMR intensity (c) measured at equilibrium at the end of each humidity step during the five step sequences.

The through-plane water content profiles measured at equilibrium during step sequence 3 are shown in **Figure III. 12 (a)**. The profiles are logically square because the moisture content of the air in contact with the membrane is the same on each side. Despite the rigorous alignment procedure, the edges are not very steep, the transition from the outside to the inside of the membrane being about four points wide. The main reason for this is the lack of flatness of the membrane on the detection surface of the NMR probe ($\sim 4 \text{ cm}^2$). Another reason is a possible variation in the chemical composition of the membrane at the interface. It is indeed known that the sulfonated sites of Nafion are less concentrated there [38]: the water content of the membrane would then be less important over a short distance near the interface. This effect, even if it is supposed to be measurable, should not propagate over a large distance: less than a few microns in any case. The water content (λ) plotted on the profiles was obtained from a calibration of the NMR intensity measured in the membrane at equilibrium with humid air (see Eq3) and the Nafion N1110 sorption isotherm (**Figure II. 15.a.**). The calibration curve is shown in **Figure II. 15.b** of chapter II. The variation in membrane thickness extracted from the profiles is shown in **Figure III. 12 (b)**. Like the NMR intensity, the shape of the curves is analogous to that of the sorption curve, with the thickness of the membrane varying approximately linearly with its water content (isotropic swelling). The error in thickness determination (at most ± 1 point) is significant, so the difference between the curves for the different step sequences is less marked than it is in the case of NMR intensity (**Figure III. 11 (c)**).

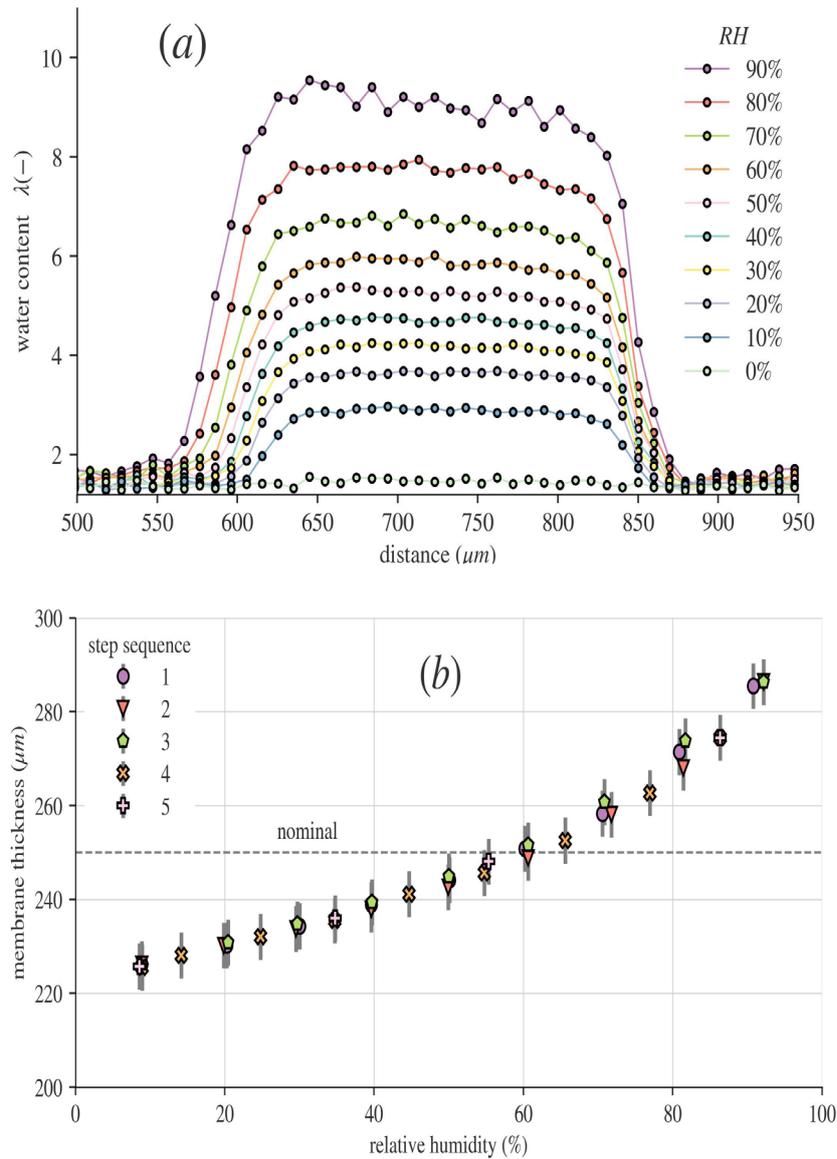
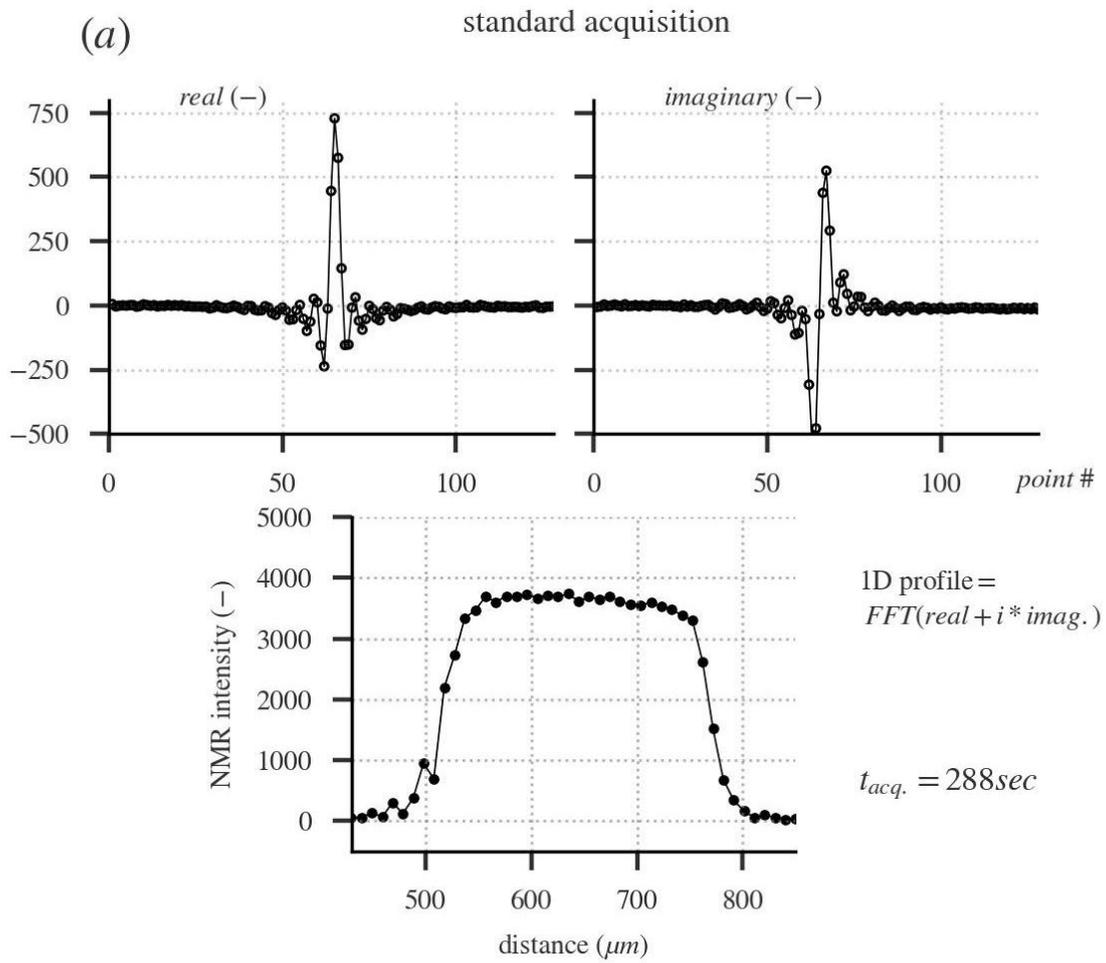


Figure III. 12 : (a) through-plane water profiles in N1110 membranes at equilibrium with two streams of RH-controlled humid air. (b) Evolution of the membrane thickness as a function of relative humidity for the different step sequences. The nominal thickness of the membrane ($250 \mu m$) is indicated with a dashed line.

3.3. Reduce acquisition time with partial acquisition

The motivation for using partial Fourier image reconstruction is the possibility of completing acquisition in roughly half the time of a normal profile. We used the most basic partial acquisition scheme which consists in acquiring only some of the 128 phase-encode steps without sacrificing spatial resolution. We tested different options (25 % acceleration, 30 % acceleration, etc..) and we finally chose to acquire only half of the points (50 % acceleration)

by removing the first 40 gradient steps (32 %) and the last 24 (18 %). An example of this procedure is shown **Figure III. 13**.



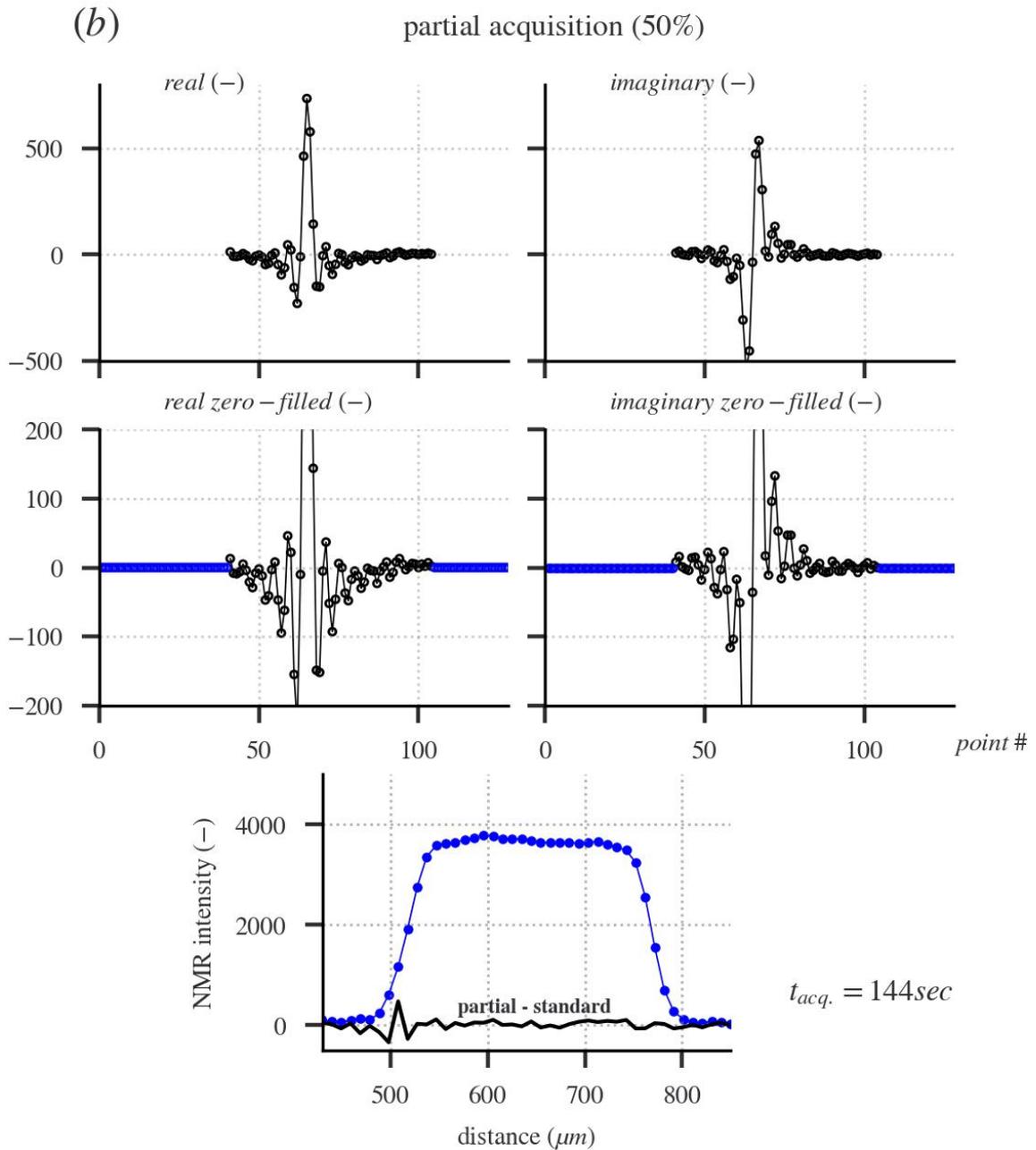
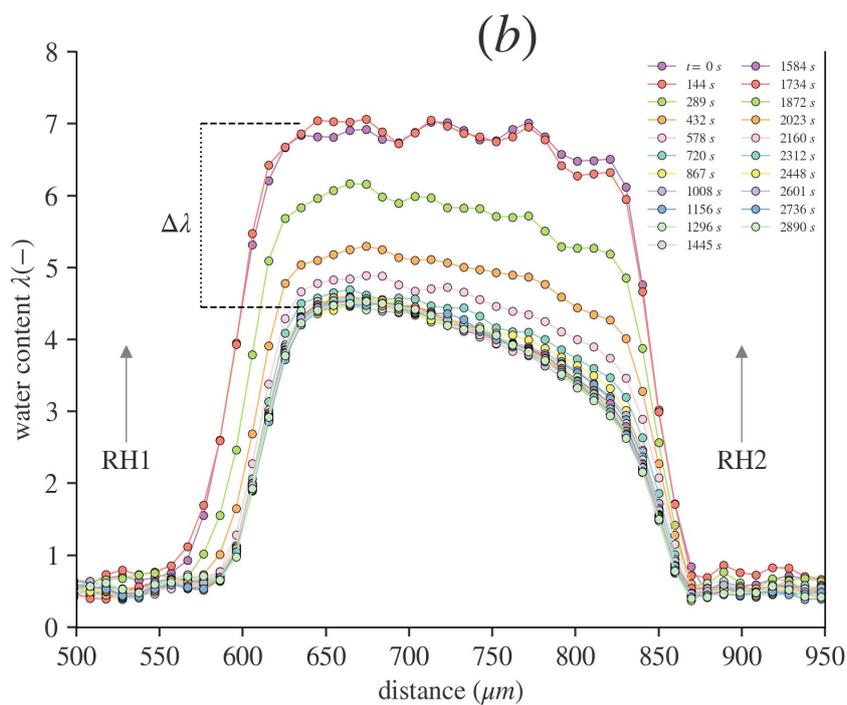
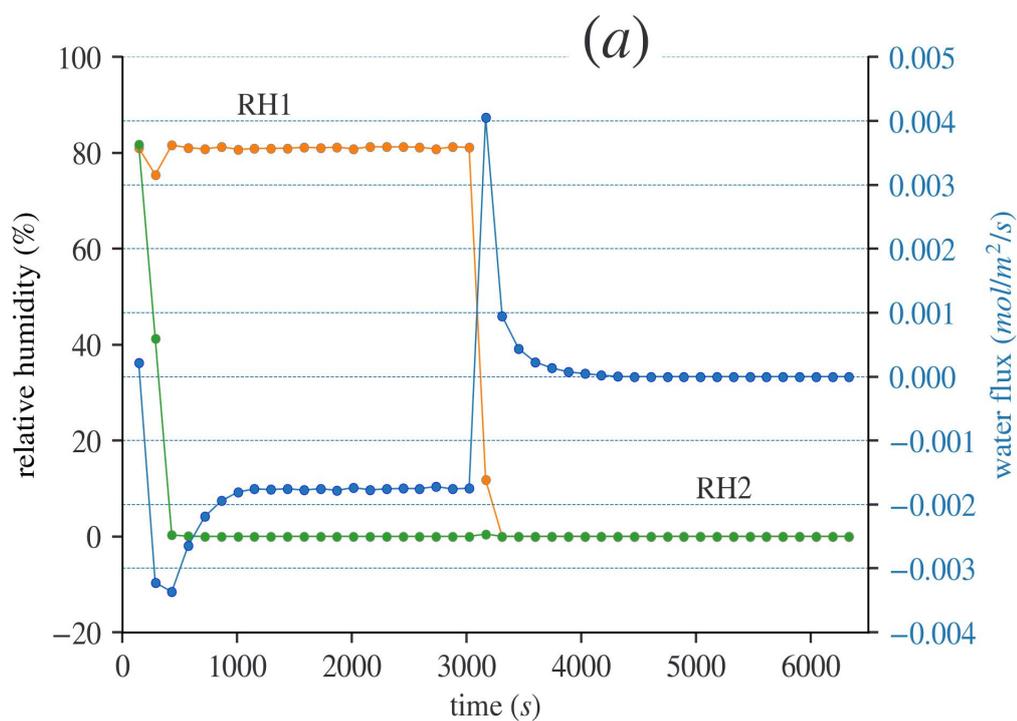


Figure III. 13 : (a) Real and imaginary parts of the NMR signal during standard measurement of the water profile in the membranes. The profile is obtained by fast Fourier transform of these signals. (b) Partial acquisition performed on the same membrane a few moments after the first measurement. The first 40 points and the last 24 points were not recorded. Acquisition time is reduced by 50 %. The data were then zero-filled (zoom and blue dots) before Fourier transformation to obtain the water profile.

Figure III. 13 (a) shows the "standard" measurement (duration: 288 seconds), during which all 128 points are acquired. The 1D membrane hydration profile is obtained by Fast Fourier Transform from the real and imaginary NMR signals. It can be clearly seen that the majority of the signals are located in the center, and that the edges contain little information. After the partial acquisition of the experiment in **Figure III. 13 (b)** (duration: 144 seconds) the 1D Fourier space was zero-filled during postprocessing. The quality of resulting profile obtained after Fourier transform is not deteriorated and is almost indistinguishable from the reference profile. The difference profile between the results of the two acquisitions shows just a small discrepancy near the left interface of the membrane where the reference profile shows an artifact. It is obvious that the partial acquisition strategy falls down when the 50 % acceleration is concentrated on the first (or last) 64 points because in this case the most important part of the information, concentrated in the center of the Fourier line, is not acquired. The resulting profile is then largely distorted (**Figure SI3** of the Supplementary Information).

4. Perspectives: record transient hydration profiles, study interfacial water transfer and determine the evolution of the diffusion coefficient

By using the partial acquisition approach, it is possible to make the acquisition time of the water profiles compatible with a time-resolved study of the water transfers that take place during transient regimes when the humidity of the air in contact with the membrane varies from one value to another. Results of such an experiment are presented on **Figure III. 14**. In this experiment, the membrane is initially at equilibrium with two streams of humid air at 80 % RH. The air humidity is then suddenly switched from 80 % to 0 % on one side of the sample. The water content profiles and the water flux through the membrane are recorded as a function of time (**Figure III. 14 (b)**). A steady state is reached after ~ 2500 s when the water profile and flux have stabilized. Then, the air humidity is switched from 80 % to 0 % on the second side of the membrane and the profiles are observed for another ~ 3000 s period of time.



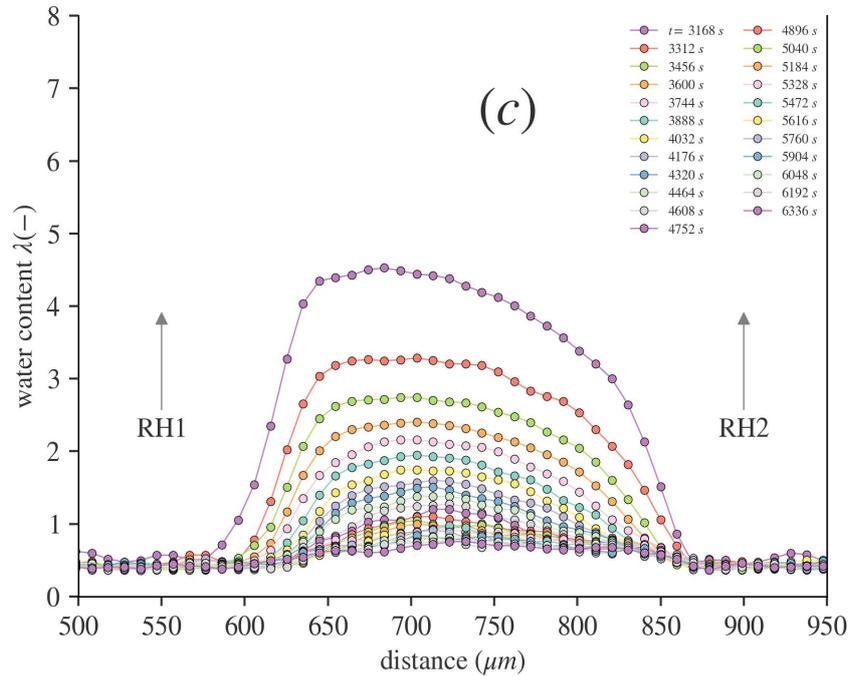


Figure III. 14 : Time-resolved experiment. **(a)** Time variation of air relative humidity in contact with both sides of the membrane. In blue color (second axis): evolution of the water flux through the membrane. **(b)** Water profiles measured as a function of time following the initial switch of air humidity on one side of the sample (RH2) from 80 % to 0 %. **(c)** Water profiles measured as a function of time after switching the air humidity on the second side of the sample (RH1) from 80 % to 0 %.

During transient regimes water redistribution in the membrane is limited by the transport of water across the membrane/vapor interface. In the literature, the interfacial resistance to water transport across Nafion membranes has been characterized using water permeation measurements [36, 39, 40] and the results demonstrated that there is a competition between interfacial water transport and water diffusion in the bulk of the membrane. Both effects depend on water content, and the resistance due to diffusion scales linearly with the membrane thickness so that permeation experiments have to be repeated multiple times by varying membrane thicknesses. This approach is time-consuming. The method discussed here measures the water content of the membrane at the membrane/vapor phase interfaces by means of MRI and the water flux through the membrane by means of the four RH probes. At steady state the interfacial resistance R_{int} can be evaluated using the following relationship between the driving force $\Delta\lambda$ (the difference between the water content at the interface and the water content at equilibrium, see **Figure III. 14 (b)**) and the water flux φ :

$$R_{int} = C_{SO3H} \frac{\Delta\lambda}{\varphi} \quad \text{Eq. 5}$$

where C_{SO3H} is the concentration in sulfonate ions in the membrane in mole/ m^3 [41].

The water profile and the flux measured at $t = 2890$ s enable us to estimate an interface resistance approximately equal to $2.6 \cdot 10^6$ m/s, in full agreement with literature data [36, 38, 39, 41]. Using this procedure, it is possible to determine the evolution of interface resistance as a function of the air humidity to which the membrane is exposed.

Furthermore, as the measured steady states water profiles are not linear, the water diffusion coefficient is consequently a function of the membrane water content. The hydration dependence of the water diffusion coefficient in Nafion has been widely debated in the literature, and no clear consensus has yet emerged. As noted by Kosoglu and Weber, the difficulty comes from the nature of diffusion process in PFSA membranes, which is strongly dependent on the type of the measurement and the transport mechanisms it probes and become more complex over larger concentration gradients and time scales [38]. Using our experimental method and a suitable model of diffusive transport in the membrane, the shape of the water profiles and their evolution over time in response to changes in air humidity can be used to determine this concentration dependence. All these prospects are currently under study in our laboratory.

5. Conclusion

The important physicochemical parameters of PFSA membranes used in fuel cells and electrolyzers are highly dependent on the state of the water in the polymer: the water content, its dynamics, its interactions with the pores in the microstructure. Nuclear magnetic resonance is a proton-selective method that is extremely sensitive to the state of water in such complex structures. The method discussed in this study enables precise *in-situ* measurement of NMR parameters such as the proton chemical shift and the transverse relaxation times in a reliable and reproducible way in a membrane exposed to well controlled climatic conditions. This control allows us to detect very small variations in the water state linked to the hygrothermal history of the membrane. Measurements show that this history is erased by repeated cycling of air humidity in contact with the membrane. 1D MRI measurements through the membrane allow us to follow the evolution of the material's thickness, and precise calibration allows us to quantitatively determine the hydration profile in terms of the hydration number λ . Finally, a

simple-to-implement partial acquisition refinement substantially reduces 1D image acquisition time without sacrificing quality. This opens the door to faster measurements that can be used to study transient phenomena at the membrane/moist air interfaces, when gas humidity setpoints vary at the edges of the membrane. All the prospects opened up by this study are potentially applicable to fuel cell and electrolyzer applications.

Funding

This research has received funding from the European Union's EIT Raw Materials project n° 19247 ALPE: "Advanced Low-Platinum hierarchical Electrocatalysts for low-T fuel cells".

References

- [1] "https://climate.ec.europa.eu/eu-action/european-green-deal_en," ed.
- [2] I. Fouzai, S. Gentil, V. C. Bassetto, W. O. Silva, R. Maher, and H. H. Girault, "Catalytic layer-membrane electrode assembly methods for optimum triple phase boundaries and fuel cell performances," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, no. 18, pp. 11096-11123, May 2021, doi: 10.1039/d0ta07470e.
- [3] T. K. Maiti *et al.*, "Advances in perfluorosulfonic acid-based proton exchange membranes for fuel cell applications: A review," *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 12, p. 100372, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.100372.
- [4] S. Deabate *et al.*, "Raman Microspectroscopy as a Useful Tool for In Situ and Operando Studies of Water Transport in Perfluorosulfonic Membranes for PEMFCs," *Fuel Cells*, vol. 14, no. 5, pp. 677-693, Oct 2014, doi: 10.1002/fuce.201300236.
- [5] P. Huguet, A. Morin, G. Gebel, S. Deabate, A. K. Sutor, and Z. Peng, "In situ analysis of water management in operating fuel cells by confocal Raman spectroscopy," *Electrochemistry Communications*, vol. 13, no. 5, pp. 418-422, May 2011, doi: 10.1016/j.elecom.2011.02.008.
- [6] G. S. Hwang, D. Y. Parkinson, A. Kusoglu, A. A. MacDowell, and A. Z. Weber, "Understanding Water Uptake and Transport in Nafion Using X-ray Microtomography," *Acs Macro Letters*, vol. 2, no. 4, pp. 288-291, Apr 2013, doi: 10.1021/mz300651a.
- [7] M. Klein, J. C. Perrin, S. Leclerc, L. Guendouz, J. Dillet, and O. Lottin, "Spatially and Temporally Resolved Measurement of Water Distribution in Nafion Using NMR Imaging," *ECS Transactions*, vol. 58, no. 1, pp. 283-289, 2013, doi: 10.1149/05801.0283ecst.
- [8] F. Xu, O. Diat, G. Gebel, and A. Morin, "Determination of transverse water concentration profile through MEA in a fuel cell using neutron scattering," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 154, no. 12, pp. B1389-B1398, 2007, doi: 10.1149/1.2794287.

- [9] M. A. Hickner *et al.*, "Real-time imaging of liquid water in an operating proton exchange membrane fuel cell," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 153, no. 5, pp. A902-A908, 2006, doi: 10.1149/1.2184893.
- [10] R. Satija, D. L. Jacobson, M. Arif, and S. A. Werner, "In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 129, no. 2, pp. 238-245, Apr 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.11.068.
- [11] C. Hartnig, I. Manke, R. Kuhn, S. Kleinau, J. Goebbels, and J. Banhart, "High-resolution in-plane investigation of the water evolution and transport in PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 188, no. 2, pp. 468-474, Mar 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.12.023.
- [12] S. Deabate, G. Gebel, P. Huguet, A. Morin, and G. Pourcelly, "3 In situ and operando determination of the water content distribution in proton conducting membranes for fuel cells: a critical review," *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 10, pp. 8824-8847, Oct 2012, doi: 10.1039/c2ee21834h.
- [13] L. M. Yan, Y. D. Hu, X. M. Zhang, and B. H. Yue, "Applications of NMR Techniques in the Development and Operation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Annual Reports on Nmr Spectroscopy, Vol 88*, vol. 88, pp. 149-213, 2016, doi: 10.1016/bs.arnmr.2015.11.003.
- [14] Q. Meyer, Y. C. Zeng, and C. Zhao, "In Situ and Operando Characterization of Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 40, Oct 2019, Art no. 1901900, doi: 10.1002/adma.201901900.
- [15] Z. H. Zhang, K. Promislow, J. Martin, H. J. Wang, and B. J. Balcom, "Bi-modal water transport behavior across a simple Nafion membrane," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 20, pp. 8525-8530, Oct 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.06.046.
- [16] Z. H. Zhang, A. E. Marble, R. P. MacGregor, J. Martin, H. J. Wang, and B. J. Balcom, "Zero-mode TEM parallel-plate resonator for high-resolution thin film magnetic resonance imaging," *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, vol. 89, no. 7, pp. 745-753, Jul 2011, doi: 10.1139/v11-018.
- [17] Z. H. Zhang *et al.*, "Spatial and temporal mapping of water content across Nafion membranes under wetting and drying conditions," *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 194, no. 2, pp. 245-253, Oct 2008, doi: 10.1016/j.jmr.2008.07.011.
- [18] S. Tsushima, 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*, vol. 7, no. 9, pp. A269-A272, 2004, doi: 10.1149/1.1774971.
- [19] S. Tsushima, K. Teranishi, K. Nishida, and S. Hirai, "Water content distribution in a polymer electrolyte membrane for advanced fuel cell system with liquid water supply," *Magnetic Resonance Imaging*, vol. 23, no. 2, pp. 255-258, Feb 2005, doi: 10.1016/j.mri.2004.11.059.
- [20] A. V. Ouriadov, R. P. MacGregor, and B. J. Balcom, "Thin film MRI - high resolution depth imaging with a local surface coil and spin echo SPI," *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 169, no. 1, pp. 174-186, Jul 2004, doi: 10.1016/j.jmr.2004.04.015.

- [21] L. Maldonado, J. C. Perrin, J. Dillet, and O. Lottin, "Characterization of polymer electrolyte Nafion membranes: Influence of temperature, heat treatment and drying protocol on sorption and transport properties," *Journal of Membrane Science*, vol. 389, pp. 43-56, 2012, doi: 10.1016/j.memsci.2011.10.14.
- [22] "<https://www.vaisala.com/en>," ed.
- [23] J. C. Perrin, C. Waldner, J. Bossu, A. Chatterjee, and U. Hirn, "Real time monitoring of the through thickness moisture profile of thin sheets using NMR," *Chemical Engineering Science*, vol. 251, Apr 2022, Art no. 117464, doi: 10.1016/j.ces.2022.117464.
- [24] H. Y. Carr and E. M. Purcell, "Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments," *Phys. Rev.*, vol. 94, no. 3, pp. 630-638, 1954.
- [25] S. Gravina and D. G. Cory, "SENSITIVITY AND RESOLUTION OF CONSTANT-TIME IMAGING," *Journal of Magnetic Resonance Series B*, vol. 104, no. 1, pp. 53-61, May 1994, doi: 10.1006/jmrb.1994.1052.
- [26] M. Robert, A. El Kaddouri, J. C. Perrin, S. Leclerc, and O. Lottin, "Towards a NMR-Based Method for Characterizing the Degradation of Nafion XL Membranes for PEMFC," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 165, no. 6, pp. F3209-F3216, 2018, doi: 10.1149/2.0231806jes.
- [27] A. Guillermo, G. Gebel, H. Mendil-Jakani, and E. Pinton, "NMR and Pulsed Field Gradient NMR Approach of Water Sorption Properties in Nafion at Low Temperature," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 19, pp. 6710-6717, May 2009, doi: 10.1021/jp8110452.
- [28] N. J. Bunce, 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*, vol. 19, no. 2, pp. 333-339, Feb 1986, doi: 10.1021/ma00156a015.
- [29] S. Tsushima, K. Teranishi, and S. Hirai, "Water diffusion measurement in fuel-cell SPE membrane by NMR," *Energy*, vol. 30, no. 2-4, pp. 235-245, Feb-Mar 2005, doi: 10.1016/j.energy.2004.04.013.
- [30] F. N. Xu, S. Leclerc, O. Lottin, and D. Canet, "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*, vol. 371, no. 1-2, pp. 148-154, Apr 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2011.01.038.
- [31] F. M. Collette, C. Lorentz, G. Gebel, and F. Thominet, "Hygrothermal aging of Nafion (R)," *Journal of Membrane Science*, vol. 330, no. 1-2, pp. 21-29, Mar 2009, doi: 10.1016/j.memsci.2008.11.048.
- [32] F. M. Collette, F. Thominet, H. Mendil-Jakani, and G. Gebel, "Structure and transport properties of solution-cast Nafion (R) membranes subjected to hygrothermal aging," *Journal of Membrane Science*, vol. 435, pp. 242-252, May 2013, doi: 10.1016/j.memsci.2013.02.002.
- [33] B. MacMillan, A. R. Sharp, and R. L. Armstrong, "An nmr investigation of the dynamical characteristics of water absorbed in Nafion," *Polymer*, vol. 40, no. 10, pp. 2471-2480, May 1999, doi: 10.1016/s0032-3861(98)00484-4.

- [34] B. MacMillan, A. R. Sharp, and R. L. Armstrong, "N.m.r. relaxation in Nafion - The low temperature regime," *Polymer*, vol. 40, no. 10, pp. 2481-2485, 1999.
- [35] J. C. Perrin, S. Lyonnard, A. Guillermo, and P. Levitz, "Water dynamics in ionomer membranes by field-cycling NMR relaxometry," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 11, pp. 5439-5444, Mar 2006, doi: 10.1021/jp057433e.
- [36] Q. A. Zhao, P. Majsztzik, and J. Benziger, "Diffusion and Interfacial Transport of Water in Nafion," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, no. 12, pp. 2717-2727, Mar 2011, doi: 10.1021/jp1112125.
- [37] J. C. Perrin, S. Lyonnard, A. Guillermo, and P. Levitz, "Water dynamics in lonomer membranes by field-cycling NMR relaxometry," *Fuel Cells*, vol. 6, no. 1, pp. 5-9, Feb 2006, doi: 10.1002/fuce.200500094.
- [38] A. Kusoglu and A. Z. Weber, "New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers," *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 3, pp. 987-1104, 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00159.
- [39] P. W. Majsztzik, M. B. Satterfield, A. B. Bocarsly, and J. B. Benziger, "Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 301, no. 1-2, pp. 93-106, Sep 2007, doi: 10.1016/j.memsci.2007.06.022.
- [40] P. Majsztzik, A. Bocarsly, and J. Benziger, "Water Permeation through Nafion Membranes: The Role of Water Activity," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, no. 51, pp. 16280-16289, Dec 2008, doi: 10.1021/jp804197x.
- [41] S. Didierjean *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*, vol. 300, pp. 50-56, Dec 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.09.053.

Chapitre IV – Étude du transport de l'eau diffusif et interfacial à travers les membranes PFSA

Table des matières

| | |
|--|------------|
| Commentaires sur l'article et conclusions..... | 114 |
| Article: Water transfer across PFSA membranes: diffusion and interfacial transport..... | 115 |
| Résumé..... | 115 |
| 1. Introduction..... | 116 |
| 2. Matériels et Méthodes..... | 117 |
| 2.1. Expériences..... | 117 |
| 2.1.1. Mesure du profil de teneur en eau..... | 117 |
| 2.1.2. Mesure du coefficient d'autodiffusion de l'eau..... | 118 |
| 2.2. Modélisation du transfert d'eau..... | 118 |
| 2.2.1. Modèle physique..... | 118 |
| 2.2.2. Équation de la diffusion en différences finies..... | 119 |
| 2.2.3. Méthode du schéma décentré..... | 121 |
| 3. Résultats..... | 123 |
| 4. Discussion..... | 128 |
| 4.1. Résistances d'interface..... | 128 |
| 4.2. Coefficient de diffusion mutuelle..... | 128 |
| 4.3. Lien entre autodiffusion et diffusion mutuelle de l'eau dans le Nafion..... | 129 |
| 5. Conclusion..... | 130 |
| References..... | 131 |

Commentaires sur l'article et conclusions

Ce chapitre présente la version française d'un article qui sera prochainement soumis pour publication. L'apport de ce travail réside dans notre capacité à distinguer les limitations au transfert d'eau causées par les effets d'interface de celles dues à la diffusion à l'intérieur de la membrane. D'une part, le contrôle précis de l'humidité relative dans le dispositif permet d'obtenir des mesures fiables du flux d'eau traversant la membrane Nafion, dont l'état d'hydratation est simultanément visualisé par imagerie. Par conséquent, un accès au coefficient de transfert d'eau pour chaque condition HR1 – HR2 donnée est possible, ouvrant ainsi la voie à un découplage entre celui-ci et les effets diffusifs à l'intérieur de la membrane Nafion, grâce à une modélisation 1D de la diffusion. Dans cet article, nous détaillons le modèle de base utilisé pour déduire l'évolution du coefficient de diffusion mutuelle (D_m) en fonction de l'hydratation de la membrane. Nos résultats révèlent que cette évolution de D_m est croissante et ne présente pas un maximum, contrairement à ce que suggère la littérature. Ce comportement peut être attribué à la résistance d'interface, qui devient du même ordre de grandeur que la résistance de diffusion lorsque la membrane est très hydratée. De plus, nous avons démontré que l'utilisation du facteur de Darken pour calculer le coefficient de diffusion mutuelle à partir du coefficient d'auto-diffusion n'est pas adaptée aux membranes Nafion.

La méthodologie de mesure présentée dans cet article démontre un potentiel d'application dans des mesures en régime transitoire, afin de permettre une étude plus approfondie du transfert d'eau lorsque les effets viscoélastiques interviennent pendant le processus de gonflement. D'autres perspectives de ce travail incluent la mesure des résistances d'interface sur des assemblages de membranes-électrodes (MEA) utilisés dans les piles à combustible.

Article: Water transfer across PFSA membranes: diffusion and interfacial transport

Christine Mrad^a, Jean-Christophe Perrin^{a,*}, Assma El Kaddouri^a, Laouès Guendouz^a,
Kévin Mozet^a, Jérôme Dillet^a, Olivier Lottin^a

^a Université de Lorraine, CNRS, LEMTA, F-54000 Nancy, France

* corresponding author

Email addresses: christine.mrad@univ-lorraine.fr (C. Mrad), jean-christophe.perrin@univ-lorraine.fr (J.- C. Perrin), assma.el-kaddouri@univ-lorraine.fr (A. El Kaddouri), laoues.guendouz@univ-lorraine.fr (L. Guendouz), kevin.mozet@univ-lorraine.fr (K. Mozet), jerome.dillet@univ-lorraine.fr (J. Dillet), olivier.lottin@univ-lorraine.fr (O. Lottin).

Résumé

Les propriétés de transport d'eau des membranes échangeuses de protons de types PFSA sont fondamentales pour les applications comme humidificateurs / sécheurs de gaz dans des équipements d'analyse ou les systèmes électrochimiques comme les piles à combustibles et les électrolyseurs. Malgré de nombreuses études utilisant un grand nombre de méthodes expérimentales il n'existe peu de données mesurées concernant la dépendance en fonction de l'hydratation du coefficient de diffusion de l'eau et du coefficient de transfert interfacial. Dans cette étude nous utilisons une méthode de mesure par IRM 1D du profil de teneur en eau au travers des membranes en même temps que nous mesurons le flux d'eau. Ces données et l'utilisation d'une modélisation simple permet d'obtenir ces deux informations de façon indépendantes. Nos résultats montrent que le transport d'eau de part et d'autre de la membrane est limité par le transfert interfacial pour les plus grands gradients d'activité, c'est-à-dire lorsque le coefficient de diffusion est le plus grand, et pour les très faibles gradients, même si dans ce cas la détermination précise de la résistance d'interface est moins fiable. La modélisation directe du transport par la loi de Fick nous a permis de déterminer avec une bonne approximation l'évolution du coefficient de diffusion mutuelle en fonction de la teneur en eau dans une membrane de Nafion 1100. Cette évolution est monotone croissante et ne présente pas de maximum, contrairement aux prédictions de la corrélation avec le coefficient d'autodiffusion donné par le facteur de Darken et des résultats de nombreuses expériences de sorption et de perméation de la littérature.

Keywords: proton exchange membranes, NMR imaging, water diffusion coefficient, interfacial mass transfer coefficient

1. Introduction

Les membranes échangeuses de protons de type PFSA comme le Nafion ont été étudiées depuis longtemps et elles sont devenues avec le temps des systèmes modèles de matrices poreuses chargées et gonflantes et dans lesquelles l'eau, bien que fortement confinée, est extrêmement mobile. Une littérature volumineuse existe concernant les propriétés extraordinaires de ces systèmes et des articles de revue de référence existent [1]. Parmi les propriétés fondamentales des membranes PFSA le coefficient de diffusion de l'eau et les propriétés de transfert de l'eau au travers de l'interface solide sont probablement celles qui sont le plus délicates à mesurer et, de ce fait, celles qui sont les plus débattues dans la littérature. Zhao et al., par exemple, ont discuté de la façon de mesurer de façon précise le coefficient d'autodiffusion de l'eau par les méthodes de RMN à gradient de champ pulsé (PFGNMR) et comment il était important de contrôler l'activité de l'eau dans les échantillons de membranes [2]. En comparant les valeurs de la littérature [3-7], les auteurs ont discuté comment le résultat de la mesure dépend de la façon de mener l'expérience, en particulier la valeur du délai de diffusion, c'est à dire le temps pendant lequel le déplacement des molécules d'eau est observé. Au contraire du coefficient d'auto-diffusion, le coefficient de diffusion mutuelle intervient lorsqu'il existe un gradient d'activité de l'eau dans l'épaisseur de la membrane. Ce coefficient est difficile à mesurer car en présence d'un gradient d'activité le transport d'eau au travers de la membrane dépend aussi des propriétés de sorption à l'interface et des conditions d'écoulement de l'air humide de part et d'autre, c'est-à-dire du coefficient de transfert de masse (ou inversement de la résistance au transfert de masse). De plus, les expériences de perméation gazeuses utilisées dans la littérature nécessitent de faire varier l'épaisseur de membrane [8-10] afin de découpler les phénomènes de diffusion et de transport interfacial, ce qui compliquent fortement la mesure. Enfin, l'approximation de coefficient de diffusion mutuelle constant est nécessaire pour traiter ces expériences à l'aide de la loi de Fick, ce qui est contraire à l'expérience qui montre que les profils d'eau ne sont pas linéaires en présence d'un gradient de teneur en eau [11, 12]. Pour remédier à ce double problème, nous avons mis au point une approche expérimentale basée sur une méthode de résonance magnétique nucléaire du proton. Grâce au contrôle précis du gradient d'humidité de part et d'autre de la membrane, à la capacité de la méthode de mesurer la forme du profil d'eau, y compris les teneurs en eau aux interfaces et à la mesure du flux d'eau traversant l'échantillon, nous sommes capables en une mesure de déterminer de façon fiable et indépendante l'évolution du coefficient de transfert de masse en fonction de l'humidité relative

de l'air au contact avec la membrane. Grâce à une modélisation 1D de la diffusion en régime permanent, nous pouvons de plus déterminer l'évolution du coefficient de diffusion avec la teneur en eau de la membrane.

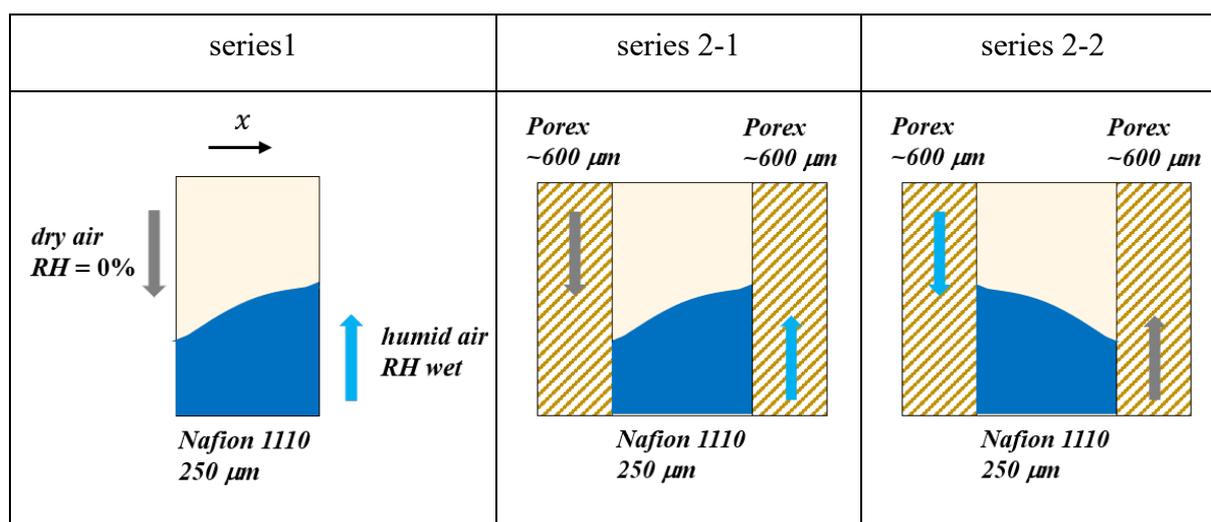
2. Matériels et Méthodes

2.1. Expériences

2.1.1. Mesure du profil de teneur en eau

Les expériences ont été réalisées en suivant le protocole décrit dans la référence [12]. Un échantillon de membrane N1110 de dimensions $\sim 2.7 \times 2.7 \text{ cm}^2$ est installé au cœur d'une cellule de mesure pouvant être alimentée par deux flux d'air dont l'humidité et la température sont contrôlées. Quatre sondes d'humidité sont placées en amont et en aval de la cellule, de chaque côté de la membrane. Ces mesures permettent de calculer de façon précise le flux d'eau traversant la membrane. La cellule de mesure est placée dans un spectromètre RMN de type Bruker BioSpec 24/40 opérant à une fréquence de résonance proton de $\nu_0^H = 100.36 \text{ MHz}$. La méthode d'imagerie utilisée permet d'enregistrer le profil de teneur en eau au travers de la membrane avec une résolution spatiale d'environ $9.77 \mu\text{m}$ et un temps d'acquisition entre 2 et 4 minutes, en fonction de la valeur du temps de relaxation RMN longitudinal. Les séries d'expériences présentées ici ont été réalisées dans deux configurations différentes, décrites dans la **Table 1**.

Table 1 : Description schématique des conditions des trois séries d'expériences réalisées



Dans le cas de la série 1, la membrane est placée seule entre les deux plaques de polycarbonate dans lesquelles sont admis les gaz humides. Dans le cas de la série 2, la cellule complète, contenant notamment des couches de diffusion des gaz en Porex situées de part et d'autre de la

membrane, est utilisée [12]. Dans chaque cas, les mesures sont faites après avoir attendu au moins 2 heures après avoir changé la consigne d'humidité des gaz. Nous considérons qu'après cette durée, les modifications internes de la microstructure du polymère qui ont découlé du changement de conditions d'hygrométrie sont terminées et que le transfert d'eau se déroule dans les conditions d'un régime permanent.

2.1.2. Mesure du coefficient d'autodiffusion de l'eau

Les mesures du coefficient d'autodiffusion de l'eau D_s ont été réalisées à 24°C par RMN à gradient de champ pulsé (PFG-NMR) en utilisant une séquence à échos stimulés. Les échantillons ont été préparés à différentes teneurs en eau et placés dans un tube RMN fermé, en suivant le protocole décrit dans de précédentes publications [7, 13].

2.2. Modélisation du transfert d'eau

2.2.1. Modèle physique

Le problème modélisé est décrit sur la **Figure IV. 1**. L'épaisseur de la membrane L est négligée devant les autres dimensions de sorte que le transport est considéré comme unidimensionnel selon l'axe x . La membrane est au contact avec des phases gazeuses à différentes humidités sur chacun de ses deux côtés. En régime permanent la teneur en eau de la membrane répond à l'équation de la diffusion :

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_M(\lambda) \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right) \quad \text{Eq. 1}$$

où λ , le nombre moyen de molécules d'eau par site ionique est lié à la concentration en eau $C(x, t)$ (mol. m^{-3}) par

$$\lambda(x, t) = \frac{C(x, t)}{C_{SO_3H}} \quad \text{Eq. 2}$$

avec C_{SO_3H} (mol. m^{-3}) la concentration en ions sulfonates, considérée constante et uniforme.

$D_M(\lambda)$ est le coefficient de diffusion mutuelle, c'est-à-dire celui qui intervient lorsqu'un gradient de concentration en eau est présent dans l'épaisseur de la membrane. D'après la théorie de la couche limite appliquée au transfert de masse, la densité du flux d'eau ($\text{mol. m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) dans le milieu extérieur est donnée par [14] :

$$\varphi_{ext}(t) = h \frac{P_{sat}(T)}{RT} \frac{1}{\gamma C_{SO_3H}} [C(t) - C_\infty] = k[C(t) - C_\infty] \quad \text{Eq. 3}$$

avec $C(t)$ la concentration en eau à l'interface membrane/gaz humide, C_∞ la concentration en eau dans la membrane en équilibre avec le gaz dont l'humidité RH_∞ est imposée, h le coefficient de transfert de masse ($m.s^{-1}$), $P_{sat}(T)$ la pression de vapeur saturante à la température T , R la constante des gaz parfaits, γ la pente de l'isotherme de sorption et k ($m.s^{-1}$) le coefficient de transfert de masse effectif.

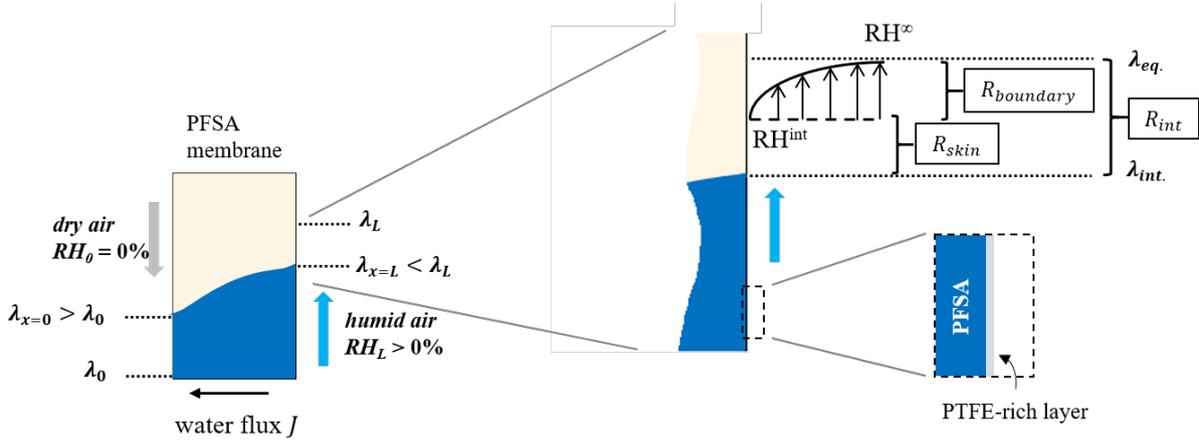


Figure IV. 1 : Schématisation des résistances d'interfaces.

En régime stationnaire, l'équation 1 se résume à :

$$0 = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_M(\lambda) \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right) \quad \text{Eq. 4}$$

et les conditions sur les flux d'eau interfaciaux s'écrivent :

$$\begin{aligned} \varphi_{ext}(x=0) &= -D(\lambda(x=0)) \left. \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right|_{x=0} = k_0(\lambda_0 - \lambda(x=0)) \\ \varphi_{ext}(x=L) &= -D(\lambda(x=L)) \left. \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right|_{x=L} = k_L(\lambda(x=L) - \lambda_L) \end{aligned} \quad \text{Eq. 5}$$

Ce jeu d'équation se résout de façon analytique dans des cas relativement simples où le coefficient de diffusion est constant, dépend linéairement de la teneur en eau ou dépend de la teneur en eau de façon exponentielle. Les profils d'eau sont dans ce cas respectivement linéaires, évoluent avec la racine carrée de λ ou de façon logarithmique. Dans le cas où l'évolution $D(\lambda)$ est plus compliquée mathématiquement, l'équation 1 et les conditions aux limites (Eq. 4) doivent être résolues numériquement. La résolution numérique employée dans ce travail est détaillée dans le paragraphe suivant.

2.2.2. Équation de la diffusion en différences finies

Dans cette partie, nous décrivons le modèle de base utilisé pour écrire le code Python. Bien que nous nous intéressions aux profils stationnaires, la résolution numérique de l'équation

stationnaire est difficile à atteindre en raison de sa non-linéarité. C'est pourquoi nous simulons un régime transitoire fictif qui tend vers une solution stationnaire. La discrétisation spatiale est faite en $I + 1 = 101$ points espacés régulièrement de Δx avec $\Delta x = L/I$. Les dérivées partielles spatiales ont été approximées en utilisant un schéma centré d'ordre 2. Pour la discrétisation temporelle, les profils de concentration d'eau à l'instant $n + 1$ doivent être calculés à partir de ceux à l'instant n . Ces deux instants sont séparés de $\Delta t = 0.1$ s. Puisqu'un schéma temporel explicite n'est pas conditionnellement stable, nous avons choisi d'utiliser des schémas implicites et semi-implicites. En notant λ_i^n la teneur en eau au point i et à l'instant n , un schéma implicite est :

$$\frac{\partial \lambda_i^{n+1}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_M(\lambda_i^{n+1}) \frac{\partial \lambda_i^{n+1}}{\partial x} \right) \quad \text{Eq. 6}$$

Cependant le second membre de l'équation provoque l'apparition d'un terme non linéaire en λ_i^{n+1} , ce qui implique de devoir résoudre un système non linéaire à chaque étape du calcul. Afin de simplifier ces calculs, nous avons utilisé un schéma semi-implicite, en utilisant les valeurs obtenues du coefficient de diffusion à la valeur de λ à l'instant n :

$$\frac{\partial \lambda_i^{n+1}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_M(\lambda_i^n) \frac{\partial \lambda_i^{n+1}}{\partial x} \right) \quad \text{Eq. 7}$$

Le schéma centré spatial au second ordre donne :

$$\frac{\partial \lambda_i^{n+1}}{\partial x} = \frac{\lambda_{i+\frac{1}{2}}^{n+1} - \lambda_{i-\frac{1}{2}}^{n+1}}{\Delta x} \quad \text{Eq. 8}$$

En substituant dans l'Eq. 7 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \lambda_i^{n+1}}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D_M(\lambda_i^n) \frac{\lambda_{i+\frac{1}{2}}^{n+1} - \lambda_{i-\frac{1}{2}}^{n+1}}{\Delta x} \right) \\ &= \frac{1}{\Delta x} \left(D_M \left(\lambda_{i+\frac{1}{2}}^n \right) \frac{\lambda_{i+\frac{1}{2}}^{n+1} - \lambda_i^{n+1}}{\Delta x} \right. \\ &\quad \left. - D_M \left(\lambda_{i-\frac{1}{2}}^n \right) \frac{\lambda_i^{n+1} - \lambda_{i-\frac{1}{2}}^{n+1}}{\Delta x} \right) \end{aligned} \quad \text{Eq. 9}$$

En estimant que :

$$D_M \left(\lambda_{i+\frac{1}{2}}^n \right) = \frac{D_M(\lambda_{i+1}^n) + D_M(\lambda_i^n)}{2} \text{ et } D_M \left(\lambda_{i-\frac{1}{2}}^n \right) = \frac{D_M(\lambda_i^n) + D_M(\lambda_{i-1}^n)}{2} \text{ et que } \frac{\partial \lambda_i^{n+1}}{\partial t} = \frac{\lambda_i^{n+1} - \lambda_i^n}{\Delta t} \text{ on a :}$$

$$\frac{\lambda_i^{n+1} - \lambda_i^n}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta x} \left(D_M \left(\lambda_{i+\frac{1}{2}}^n \right) \frac{\lambda_{i+1}^{n+1} - \lambda_i^{n+1}}{\Delta x} - D_M \left(\lambda_{i-\frac{1}{2}}^n \right) \frac{\lambda_i^{n+1} - \lambda_{i-1}^{n+1}}{\Delta x} \right) \quad \text{Eq. 10}$$

soit :

$$\begin{aligned} \lambda_i^n &= -\frac{\Delta t}{\Delta^2 x} \left(\frac{D_M(\lambda_{i+1}^n) + D_M(\lambda_i^n)}{2} \right) \lambda_{i+1}^{n+1} \\ &\quad + \lambda_i^{n+1} \left(1 + \frac{\Delta t}{\Delta^2 x} \frac{D_M(\lambda_{i+1}^n) + 2D_M(\lambda_i^n) + D_M(\lambda_{i-1}^n)}{2} \right) \\ &\quad - \frac{\Delta t}{\Delta x} \left(\frac{D_M(\lambda_i^n) + D_M(\lambda_{i-1}^n)}{2} \right) \lambda_{i-1}^{n+1} \\ &= \alpha(i, n) \lambda_{i+1}^{n+1} + \beta(i, n) \lambda_i^{n+1} + \gamma(i, n) \lambda_{i-1}^{n+1} \end{aligned} \quad \text{Eq. 11}$$

2.2.3. Méthode du schéma décentré

Après avoir écrit l'équation de la diffusion en différences finies (Eq. 11) nous intégrons les conditions aux limites en exprimant $\frac{\partial \lambda}{\partial x}$. L'idée de ce modèle est d'attacher directement la dérivée aux points présentés à l'intérieur du maillage. Nous avons donc effectué des développements limités qui lient deux points de l'épaisseur de la membrane aux points des bords. En partant de $x = 0$ et en utilisant la formule de Taylor, nous obtenons l'équation suivante pour les points 2 et 3 :

$$\begin{aligned} \lambda_2^n &= \lambda_1^n + \Delta x \left. \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right|_{x=0} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \left. \frac{\partial^2 \lambda}{\partial^2 x} \right|_{x=0} + O((\Delta^3 x)) \\ \lambda_3^n &= \lambda_1^n + 2 \Delta x \left. \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right|_{x=0} + \frac{4(\Delta x)^2}{2!} \left. \frac{\partial^2 \lambda}{\partial^2 x} \right|_{x=0} + O((\Delta^3 x)) \end{aligned} \quad \text{Eq. 12}$$

La combinaison linéaire de ces deux équations différentielles linéaires nous permet d'éliminer la dérivée de second ordre, de sorte qu'en les combinant, nous obtenons :

$$4\lambda_2^n - \lambda_3^n = 3\lambda_1^n + 2 \Delta x \left. \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right|_{x=0} + O((\Delta^3 x)) \quad \text{Eq. 13}$$

Nous pouvons donc conclure que :

$$\left. \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{4\lambda_2^n - \lambda_3^n - 3\lambda_1^n}{2 \Delta x} + O((\Delta^2 x)) \quad \text{Eq. 14}$$

En utilisant la même approche en $x = L$:

$$\lambda_{i-1}^n = \lambda_{i+1}^n - 2 \Delta x \left. \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right|_{x=L} + 4 \frac{(\Delta x)^2}{2!} \left. \frac{\partial^2 \lambda}{\partial^2 x} \right|_{x=L} + O((\Delta^3 x)) \quad \text{Eq. 15}$$

$$\lambda_i^n = \lambda_{i+1}^n - \Delta x \left. \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right|_{x=L} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \left. \frac{\partial^2 \lambda}{\partial^2 x} \right|_{x=L} + O((\Delta^3 x))$$

et

$$\left. \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right|_{x=L} = \frac{3\lambda_{I+1}^n - 4\lambda_I^n + \lambda_{I-1}^n}{2 \Delta x} + O((\Delta^2 x)) \quad \text{Eq. 16}$$

Les conditions aux limites (Eq. 5) sont donc discrétisées comme :

$$-D(\lambda_1^n) \frac{4\lambda_2^{n+1} - \lambda_3^{n+1} - 3\lambda_1^{n+1}}{2 \Delta x} = k_0(\lambda_0 - \lambda_1^{n+1}) \quad \text{Eq. 17}$$

$$\text{soit } \left(k_0 + \frac{3D(\lambda_1^n)}{2\Delta x} \right) \lambda_1^{n+1} - \frac{2D_1^n}{\Delta x} \lambda_2^{n+1} + \frac{D_1^n}{2\Delta x} \lambda_3^{n+1} = k_0 \lambda_0$$

et

$$-D(\lambda(x=L, t)) \left. \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right|_{x=L} = k_L(\lambda(x=L, t) - \lambda_L) \quad \text{Eq. 18}$$

$$\text{Soit } \frac{D_{I+1}^n}{2\Delta x} \lambda_{I-1}^{n+1} - \frac{2D_{I+1}^n}{\Delta x} \lambda_I^{n+1} + \left(k_L + \frac{3D_{I+1}^n}{2\Delta x} \right) \lambda_{I+1}^{n+1} = k_L \lambda_L$$

L'équation différentielle est invariante à l'intérieur de l'épaisseur de la membrane :

$\lambda_i^n = \alpha(i, n)\lambda_{i+1}^{n+1} + \beta(i, n)\lambda_i^{n+1} + \gamma(i, n)\lambda_{i-1}^{n+1}$ pour i allant de $i = 2$ à $i = I$ (intérieur de la membrane). Par exemple :

$$\text{pour } i = 2 : \lambda_2^n = \alpha(2, n)\lambda_3^{n+1} + \beta(2, n)\lambda_2^{n+1} + \gamma(2, n)\lambda_1^{n+1}$$

$$\text{pour } i = I : \lambda_I^n = \gamma(I, n)\lambda_{I-1}^{n+1} + \beta(I, n)\lambda_I^{n+1} + \alpha(I, n)\lambda_{I+1}^{n+1}$$

Ce système d'équation peut être écrit sous forme matriciel :

$$\begin{pmatrix} k_0 + \frac{3D(\lambda_1^n)}{2 \Delta x} & -\frac{2D_1^n}{\Delta x} & \frac{D_1^n}{2 \Delta x} & \dots & 0 \\ \alpha(2, n) & \beta(2, n) & \gamma(2, n) & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \gamma(I, n) & \beta(I, n) & \alpha(I, n) \\ 0 & \dots & \frac{D_{I+1}^n}{2 \Delta x} & -\frac{2D_{I+1}^n}{\Delta x} & k_L + \frac{3D_{I+1}^n}{2 \Delta x} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_1^{n+1} \\ \lambda_2^{n+1} \\ \dots \\ \lambda_I^{n+1} \\ \lambda_{I+1}^{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_0 \lambda_0 \\ \lambda_2^n \\ \dots \\ \lambda_I^n \\ k_L \lambda_L \end{pmatrix} \quad \text{Eq. 19}$$

Pour obtenir les profils d'eau en régime permanent nous résolvons numériquement ce système en langage Python en considérant un nombre suffisant d'itérations.

Le code écrit prend en entrée des paramètres qui décrivent la membrane comme l'épaisseur et la concentration en ions sulfonates. La condition initiale est donnée par l'hydratation de la membrane, considérée comme homogène. Les coefficients de transfert de masse $k_i, i = 0, L$ sont calculés à partir de la mesure des flux d'eau ϕ donnés par les quatre sondes d'humidité en utilisant :

$$k_i = \frac{\phi}{\Delta\lambda C_{SO_3H}} \quad \text{Eq. 20}$$

où $\Delta\lambda = \lambda_{x=0} - \lambda_0$ ou $\Delta\lambda = \lambda_{x=L} - \lambda_L$ selon l'interface considérée.

En plus de la résistance d'interface associée à la morphologie de surface R_{skin} , le transfert lié à un effet de couche limite à l'interface peut être une source de résistance lorsque le débit de gaz humide est faible. Nous avons vérifié que dans notre cas une augmentation du débit >500 mL/min n'influe pas sur le profil mesuré. La résistance $R_{boundary}$ schématisée sur la **Figure IV. 1** est donc considérée constante dans cette étude et la variation de résistance d'interface R_{int} sera attribuée entièrement à la variation de R_{skin} .

3. Résultats

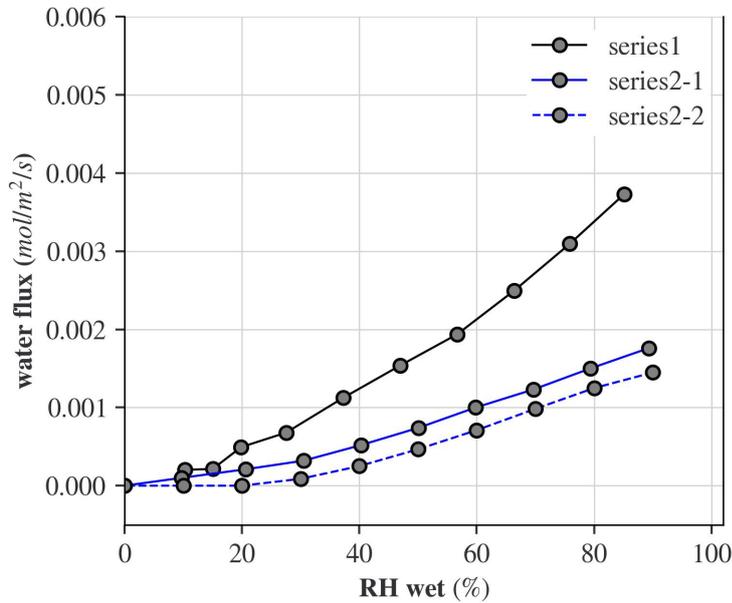
Les résultats discutés ci-dessous permettent d'évaluer de façon indépendantes les résistances au transfert interfacial aux deux bords de la membrane et l'évolution du coefficient de diffusion mutuelle en fonction de l'hydratation de la membrane.

Une fois que le régime permanent est atteint pour une condition d'hygrométrie des gaz donnée ($RH_{dry} - RH_{wet}$), les résistances interfaciales sont déterminées en suivant la procédure suivante :

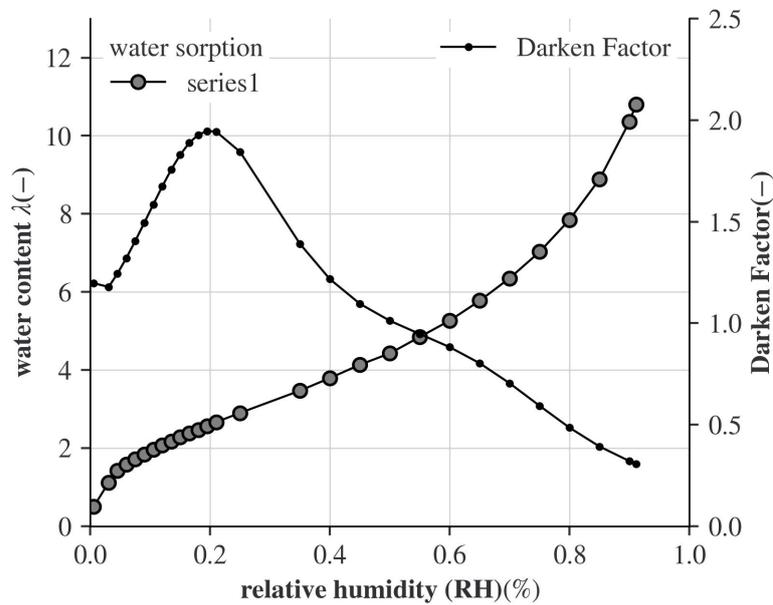
- Le flux d'eau (ϕ) qui traverse l'échantillon est calculé à partir des données des quatre sondes d'humidité. L'évolution des flux d'eau en fonction de l'humidité de l'air humide est tracée sur la **Figure IV. 2(a)**.
- Les teneurs en eau aux l'interfaces ($\lambda_{x=0}, \lambda_{x=L}$) sont relevées sur les profils d'hydratation. Les profils d'eau correspondants aux trois séries d'expériences sont tracés sur la **Figure IV. 3**.
- Les valeurs de $\Delta\lambda$ sont calculées à partir des valeurs d'équilibre lues sur les isothermes de sorption d'eau, tracées sur la **Figure IV. 2(b)**. Les coefficients de transfert de masse (k_0, k_L)

sont calculés par l'équation Eq. 20. L'évolution des résistances au transfert d'eau aux interfaces, calculées selon $R = 1/k$ est montrée sur la **Figure IV. 4**.

L'évolution du coefficient de diffusion mutuelle de l'eau D_m est déterminée en appliquant la modélisation numérique décrite au paragraphe 2.2. Le résultat de la modélisation des profils d'eau dans le cas de la série 1 sont montrés sur la **Figure IV. 5(a)** en traits pleins.



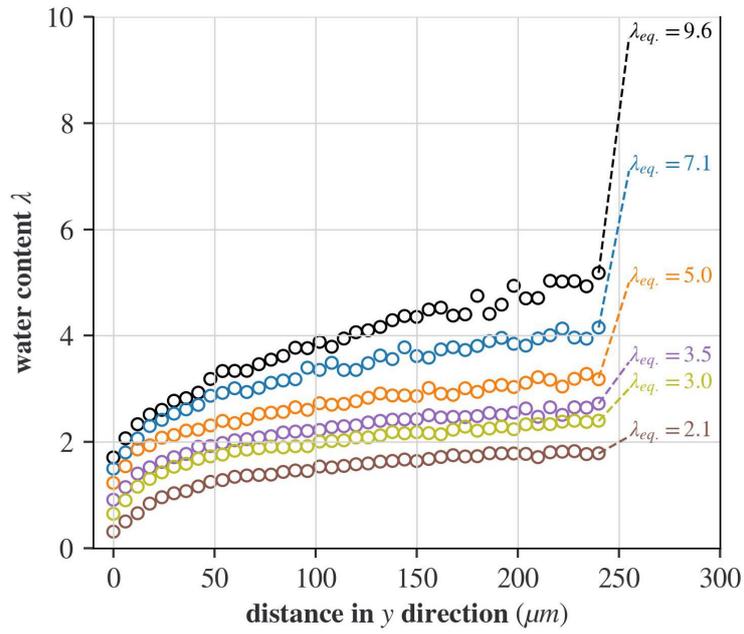
(a)



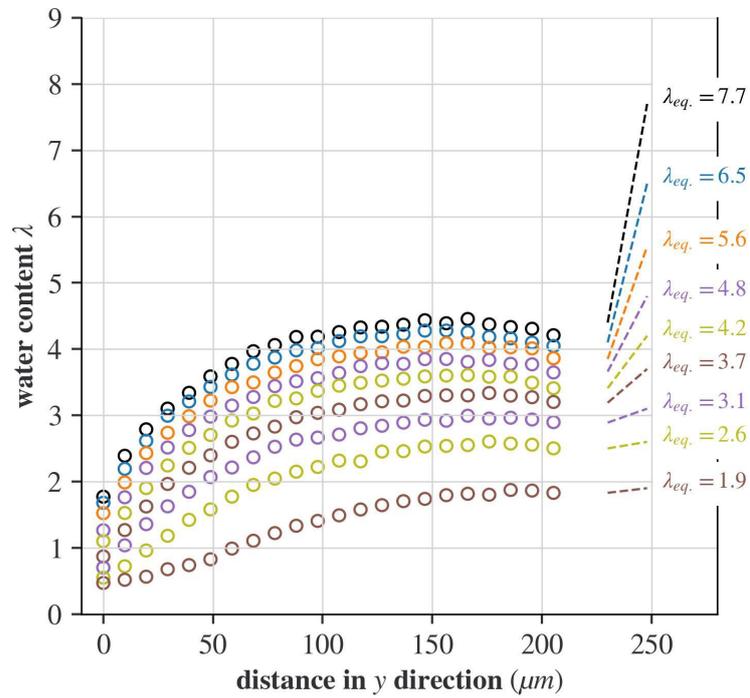
(b)

Figure IV. 2 : (a) Flux d'eau traversant la membrane dans le cas des trois séries d'expériences en fonction de l'humidité de l'air admise du côté wet. (b) Isotherme de sorption mesurée à 24°C et

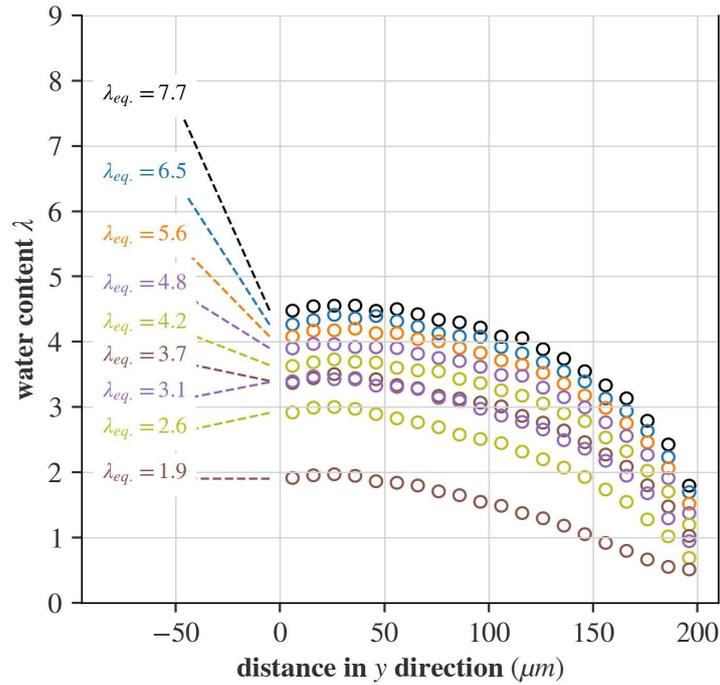
facteur de Darken calculé à partir de l'équation Eq. 22 et du coefficient d'autodiffusion, tracé sur la **Figure IV. 5(b)**.



(a)



(b)



(c)

Figure IV. 3 : Profils de teneur en eau mesurés dans les trois conditions décrites dans la Table 1. (a) : series 1 (b) : series 2-1 (c) : series 2-2.

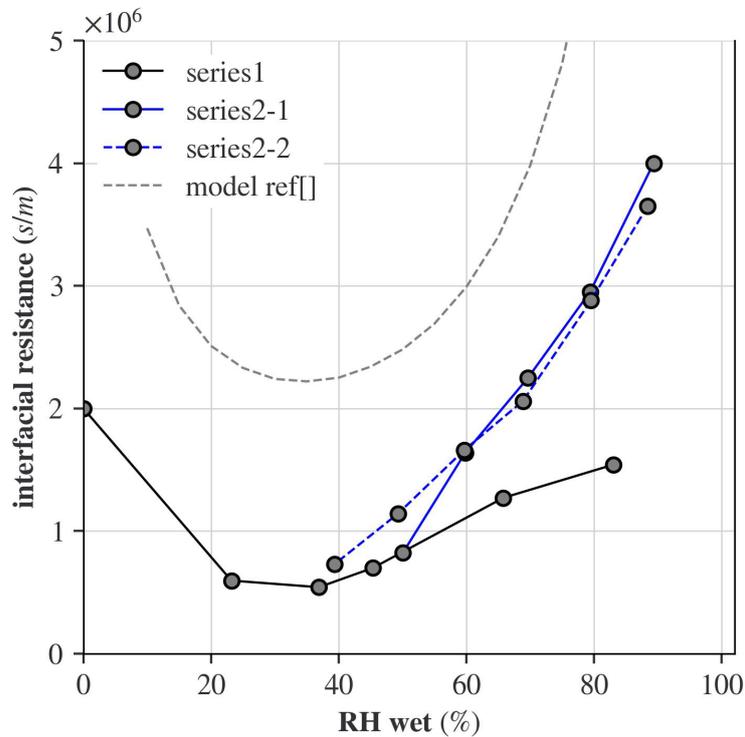
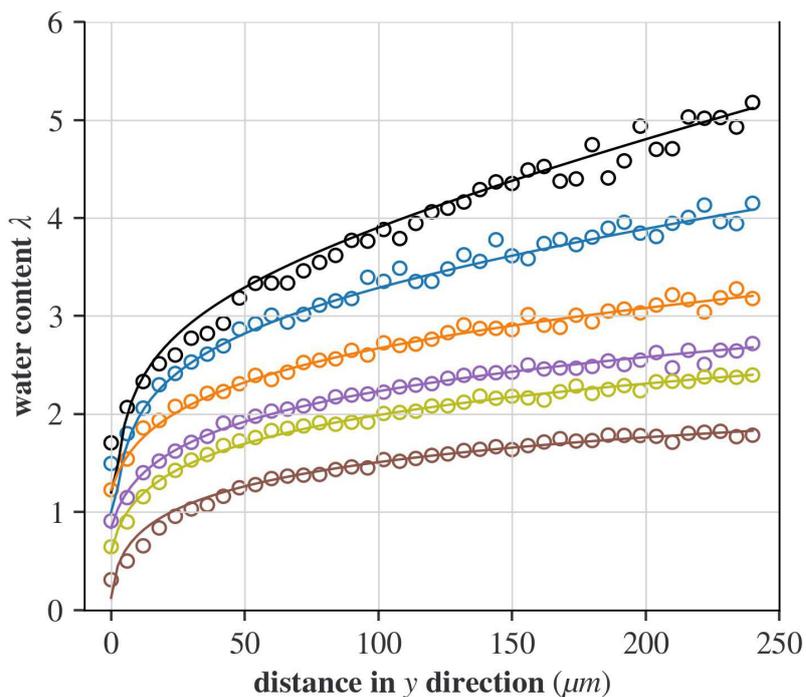
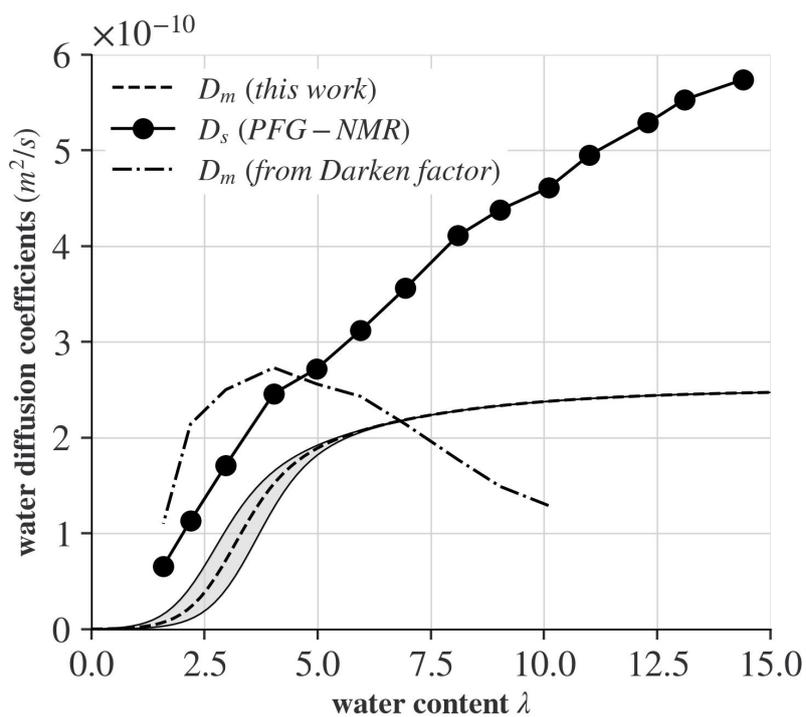


Figure IV. 4 : Evolution des résistances d’interface en fonction de l’humidité de l’air wet pour les trois séries d’expérience. Le trait pointillé correspond au résultat du calcul de la résistance d’interface à 25°C donné dans la référence [14].



(a)



(b)

Figure IV. 5 : (a) Résultat de la modélisation des profils d'hydratation de la series 1.
(b) évolutions :

- du coefficient de diffusion mutuelle $D_m(\lambda)$, issu de la modélisation de la figure (a),

- du coefficient d'autodiffusion $D_s(\lambda)$ mesuré par PFG-NMR,
- du coefficient de diffusion mutuelle $D_m(Darken)$, calculé à partir de l'équation Eq. 22.

4. Discussion

4.1. Résistances d'interface

L'ordre de grandeur des flux d'eau mesurés et des résistances d'interfaces calculées sont de l'ordre de grandeur des valeurs reportées dans la littérature lors d'expériences de perméation gazeuse dans le Nafion [15-17]. Les trois séries donnent des évolutions parallèles, avec toutefois des valeurs plus élevées d'un facteur deux environ pour les séries 2 par rapport à la série 1. Cette augmentation de la résistance est à corrélérer à la présence de la couche de Porex de part et d'autre de la membrane qui introduit une limitation au transfert d'eau supplémentaire. Même si la valeur de la résistance d'interface mesurée du côté sec de la membrane ($HR = 0$) est associée à une large incertitude expérimentale (il est difficile de repérer le bord de la membrane et donc d'évaluer la teneur en eau), la courbe d'évolution de R_{int} semble présenter un minimum pour $25\% < HR < 45\%$. Ceci est en accord avec le calcul effectué par Didierjean et al.[14], présenté en traits pointillés sur la **Figure IV. 4**. Dans ce calcul, la présence de ce minimum provient du changement de signe de la dérivée de l'isotherme de sorption.

4.2. Coefficient de diffusion mutuelle

La modélisation effectuée sur la **Figure IV. 5(a)** est en bon accord avec les données expérimentales des profils d'eau et les valeurs des coefficients de transfert de masse. La simulation a été réalisée avec la fonction suivante, tracée en traits pointillés sur la **Figure IV. 5(b)** :

$$D_m = a \frac{1 - \exp(-b\lambda)}{1 + \exp[-c(\lambda - d)]} ; a = 2.5 \cdot 10^{-10} m^2/s ; b = 0.3 ; c = 1.8 ; d = 3 \quad \text{Eq. 21}$$

Cette fonction est une fonction monotone croissante. Une fonction qui présenterait un maximum dans la gamme d'humidité relative correspondante à nos mesures ne pourrait en aucun cas modéliser les profils d'eau mesurés. Les valeurs du coefficient de diffusion mutuelle sont toujours inférieures au coefficient d'autodiffusion, ce qui est physiquement correct : l'autodiffusion est mesurée à une échelle spatiale caractéristique de quelques micromètres alors que D_m est une grandeur macroscopique, moyennée sur une plus grande distance dans la structure de la membrane.

La résistance de diffusion associée à D_m , $R_{D_m} = e/D_m$, est tracée et comparée à la résistance interfaciale R_{int} sur la **Figure IV. 6**. On observe que les deux résistances sont du même ordre de grandeur, sur la gamme $HR \gtrsim 50\%$. En dessous, la résistance de diffusion est importante et l'emporte sur la résistance au transfert interfacial. Nous pensons que c'est cette similitude remarquable des deux types de résistances qui est à l'origine des difficultés expérimentales rencontrées lors de leur détermination, et qui a parfois conduit à des approximations et de mauvaises interprétations dans la littérature sur le Nafion.

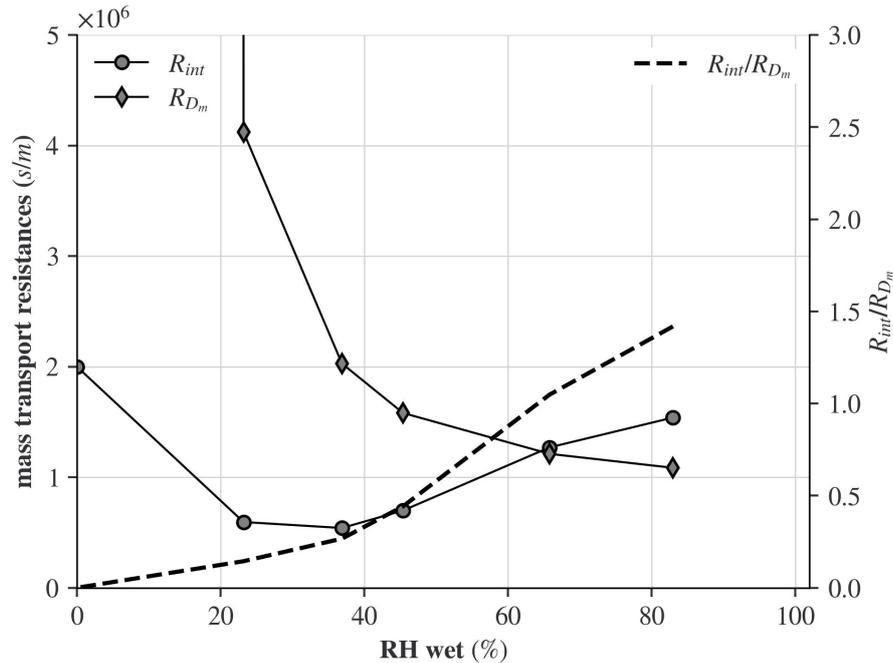


Figure IV. 6 : Evolution des résistances au transfert d'eau dans le Nafion : résistance au transfert à l'interface et résistance de diffusion dans le bulk de la membrane. Sur l'axe de droite : rapport des deux résistances.

4.3. Lien entre autodiffusion et diffusion mutuelle de l'eau dans le Nafion

La correspondance entre coefficient d'autodiffusion de l'eau, mesuré à l'équilibre thermodynamique dans le Nafion hydraté, et coefficient de diffusion « mutuelle », mesuré dans la membrane soumise à un gradient de potentiel chimique (un gradient de concentration dans notre cas) a été débattu dans la littérature. Le facteur thermodynamique, appelé facteur de Darken, peut être calculé à partir de l'isotherme de sorption dans certains systèmes polymère-solvant et utilisé pour calculer D_m à partir de D_s [18]:

$$D_m(\text{Darken}) = D_s \frac{d \ln(a)}{d \ln(\lambda)} \quad \text{Eq. 22}$$

où a est l'activité de l'eau, correspondant ici à l'humidité relative de l'air au contact avec la membrane.

L'approche qui consiste à calculer D_m à partir de mesures de D_s (par PFG-NMR) a été utilisée dans plusieurs études de la littérature [16, 17, 19]. Ce calcul conduit invariablement à la présence d'un maximum sur l'évolution du coefficient D_m (Darken).

D'autre part, le coefficient de diffusion mutuelle a été évalué dans la littérature à partir de mesures de cinétique de sorption. Par exemple, dans l'étude de Legras et al. [20], la modélisation des cinétiques sans prise en compte de résistance d'interface conduit inévitablement à une baisse du coefficient de diffusion pour les plus grandes valeurs d'humidité relative. D'après nos résultats, la présence de ce maximum provient non pas de l'évolution du coefficient de diffusion, mais de celle de la résistance d'interface, qui est du même ordre de grandeur que la résistance de diffusion quand la membrane n'est pas trop hydratée. Cet argument avait d'ailleurs été avancé dans la littérature il y a déjà beaucoup de temps par Zelsmann *et al.* [21]. Les auteurs avaient en effet avancé que la baisse de diffusivité à forte teneur en eau ($HR > 0.7$) pouvait être due à une cinétique de sorption lente à la surface de la membrane, ce qui revient à introduire la notion de résistance d'interface.

5. Conclusion

L'imagerie par RMN à une dimension permet de mesurer le profil d'hydratation dans l'épaisseur de membranes de Nafion épaisses et de découpler les limitations au transfert d'eau qui proviennent des effets d'interface de celles qui sont dues à la diffusion à l'intérieure de la membrane. La modélisation à 1D de la diffusion aboutit à une évolution du coefficient de diffusion mutuelle de l'eau qui est monotone croissance. Les résultats obtenus révèlent que les maxima relevés dans la littérature sur les évolutions de ce coefficient peuvent être plutôt attribués à la résistance d'interface et que les difficultés expérimentales proviennent en réalité des valeurs relatives des résistances d'interface et de diffusion qui sont remarquablement similaires dès lors que la membrane est hydratée. Pour les faibles hydratations, c'est bel et bien la diffusion qui est limitante pour le transport. La modélisation des profils d'eau montre également que l'utilisation du facteur de Darken pour calculer le coefficient de diffusion mutuelle n'est pas appropriée pour le Nafion. La méthode utilisée, qui combine la mesure par imagerie RMN, la mesure des flux d'eau et modélisation des profils peut également être mise en œuvre en régime transitoire afin d'étudier plus en détail le transfert d'eau lorsque les effets

viscoélastiques sont impliqués lors du gonflement. Pour cela, une accélération de la mesure est nécessaire, ce qui a partiellement été démontré dans notre étude récente [12] ainsi que l'utilisation d'une modélisation adaptée. Ce travail ouvre également des perspectives sur la mesure des résistances d'interface sur des assemblages membranes électrodes (MEA) utilisés dans les piles à combustible, c'est-à-dire lorsque la membrane est recouverte de part et d'autre d'une fine couche de carbone contenant un catalyseur dispersé. Une telle situation est actuellement à l'étude dans notre laboratoire.

Funding

This research has received funding from the European Union's EIT Raw Materials project n° 19247 ALPE: "Advanced Low-Platinum hierarchical Electrocatalysts for low-T fuel cells".

Acknowledgements

The authors would like to thank David De Souza, Mathieu Schaeffer, Fatima Zahrae El Amrani and Vincent Van Robaeys for their invaluable help in writing and validating the computational code in Python.

References

- [1] A. Kusoglu and A. Z. Weber, "New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers," *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 3, pp. 987-1104, 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00159.
- [2] Q. A. Zhao, P. Majsztrik, and J. Benziger, "Diffusion and Interfacial Transport of Water in Nafion," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, no. 12, pp. 2717-2727, Mar 2011, doi: 10.1021/jp1112125.
- [3] T. A. Zawodzinski, M. Neeman, L. O. Sillerud, and S. Gottesfeld, "Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 15, pp. 6040-6044, 1991.
- [4] S. Tsushima, K. Teranishi, and S. Hirai, "Water diffusion measurement in fuel-cell SPE membrane by NMR," *Energy*, vol. 30, no. 2-4, pp. 235-245, Feb-Mar 2005, doi: 10.1016/j.energy.2004.04.013.
- [5] K. Kidena, T. Ohkubo, N. Takimoto, and A. Ohira, "PFG-NMR approach to determining the water transport mechanism in polymer electrolyte membranes conditioned at different temperatures," *European Polymer Journal*, vol. 46, no. 3, pp. 450-455, Mar 2010, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2009.12.012.
- [6] T. Ohkubo, K. Kidena, and A. Ohira, "Determination of a Micron-Scale Restricted Structure in a Perfluorinated Membrane from Time-Dependent Self-Diffusion Measurements," *Macromolecules*, vol. 41, no. 22, pp. 8688-8693, Nov 2008, doi: 10.1021/ma801331e.
- [7] L. Maldonado, J. C. Perrin, J. Dillet, and O. Lottin, "Characterization of polymer electrolyte Nafion membranes: Influence of temperature, heat treatment and drying protocol on sorption and transport properties," *Journal of Membrane Science*, vol. 389, pp. 43-56, Feb 2012, doi: 10.1016/j.memsci.2011.10.014.

- [8] P. W. Majsztzik, M. B. Satterfield, A. B. Bocarsly, and J. B. Benziger, "Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 301, no. 1-2, pp. 93-106, Sep 2007, doi: 10.1016/j.memsci.2007.06.022.
- [9] D. Rivin, C. E. Kendrick, P. W. Gibson, and N. S. Schneider, "Solubility and transport behavior of water and alcohols in Nafion (TM)," *Polymer*, vol. 42, no. 2, pp. 623-635, Jan 2001, doi: 10.1016/s0032-3861(00)00350-5.
- [10] S. Hietala, S. L. Maunu, and F. Sundholm, "Sorption and diffusion of methanol and water in PVDF-*g*-PSSA and Nafion® 117 polymer electrolyte membranes," *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, vol. 38, no. 24, pp. 3277-3284, Dec 2000, doi: 10.1002/1099-0488(20001215)38:24<3277::aid-polb90>3.0.co;2-o.
- [11] G. S. Hwang, D. Y. Parkinson, A. Kusoglu, A. A. MacDowell, and A. Z. Weber, "Understanding Water Uptake and Transport in Nafion Using X-ray Microtomography," *Acs Macro Letters*, vol. 2, no. 4, pp. 288-291, Apr 2013, doi: 10.1021/mz300651a.
- [12] C. Mrad *et al.*, "NMR characterization of proton exchange membranes in controlled hygrometry conditions " *Journal of membrane science*, vol. 688, 2023.
- [13] M. Robert, A. El Kaddouri, J. C. Perrin, S. Leclerc, and O. Lottin, "Towards a NMR-Based Method for Characterizing the Degradation of Nafion XL Membranes for PEMFC," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 165, no. 6, pp. F3209-F3216, 2018, doi: 10.1149/2.0231806jes.
- [14] S. Didierjean *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*, vol. 300, pp. 50-56, Dec 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.09.053.
- [15] P. Majsztzik, A. Bocarsly, and J. Benziger, "Water Permeation through Nafion Membranes: The Role of Water Activity," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, no. 51, pp. 16280-16289, Dec 2008, doi: 10.1021/jp804197x.
- [16] S. Motupally, A. J. Becker, and J. W. Weidner, "Diffusion of water in Nafion 115 membranes," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, no. 9, pp. 3171-3177, Sep 2000, doi: 10.1149/1.1393879.
- [17] S. H. Ge, X. G. Li, B. L. Yi, and I. M. Hsing, "Absorption, desorption, and transport of water in polymer electrolyte membranes for fuel cells," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, no. 6, pp. A1149-A1157, 2005, doi: 10.1149/1.1899263.
- [18] L. S. Darken, "Diffusion, Mobility and Their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic Systems," *Trans. AIME*, vol. 175, 1948.
- [19] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, "POLYMER ELECTROLYTE FUEL-CELL MODEL," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 138, no. 8, pp. 2334-2342, Aug 1991, doi: 10.1149/1.2085971.
- [20] M. Legras, Y. Hirata, Q. T. Nguyen, D. Langevin, and M. Metayer, "Sorption and diffusion behaviors of water in Nafion 117 membranes with different counter ions," *Desalination*, vol. 147, no. 1-3, pp. 351-357, Sep 2002, Art no. Pii s0011-9164(02)00608-2, doi: 10.1016/s0011-9164(02)00608-2.
- [21] H. R. Zelsmann, M. Pineri, M. Thomas, and M. Escoubes, "WATER SELF-DIFFUSION COEFFICIENT DETERMINATION IN AN ION-EXCHANGE MEMBRANE BY OPTICAL MEASUREMENT," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 41, no. 7-8, pp. 1673-1684, 1990, doi: 10.1002/app.1990.070410726.

Chapitre V : Impact de la couche catalytique sur le transfert de masse à l'interface membrane/couche catalytique

Table des matières

| | |
|---|------------|
| 1. Contribution de la thèse au projet ALPE | 134 |
| 1.1. Approche expérimentale | 134 |
| 1.2. Échantillons étudiés..... | 136 |
| 2. Propriétés de sorption d'eau | 137 |
| 2.1. Sorption Dynamique de Vapeur | 137 |
| 2.2. Isothermes et cinétiques de sorption..... | 138 |
| 3. Distribution de l'eau et résistances d'interfaces membrane/couche catalytique..... | 141 |
| 3.1. Optimisation du protocole expérimental | 141 |
| 3.2. Mesures en régime permanent..... | 147 |
| 3.2.1. Effet de l'ajout d'une couche catalytique : N1110 vs N1110/CC (0.3 mg Pt/cm ²) | 148 |
| a. Etude de l'assemblage N1110/CC (0.3 mg Pt/cm ²) | 148 |
| b. Comparaison de l'AME N1110/CC (0.3 mg Pt/cm ²) avec une membrane N1110 seule. | 150 |
| 3.2.2. Influence du taux de chargement en platine | 154 |
| 3.2.3. Impact de la présence d'une ou deux couches catalytiques : N1110/CC (0.55 mg Pt/cm ²) vs CC (0.55 mg Pt/cm ²) /N1110/CC (0.55 mg Pt/cm ²) | 159 |
| 3.3. Mesures en régime transitoire : évolution de la distribution de l'eau en fonction du temps. | 162 |
| 3.3.1. Reproductibilité de mesure | 162 |
| 3.3.2. Impact de la présence de couche catalytique : N1110 vs N1110/CC (0.55 mg Pt/cm ²) & CC (0.55 mg Pt/cm ²)/N1110/CC (0.55 mg Pt/cm ²) | 165 |
| References | 171 |

1. Contribution de la thèse au projet ALPE

Comme énoncé dans l'introduction de ce manuscrit, le projet européen ALPE, a pour objectif de développer des électrodes avec 0.5 g/cm^2 de platine – soit une réduction d'un facteur de 1.5 à 2 par rapport à l'état de l'art de 2019 –, tout en maintenant une durabilité supérieure à 5000 h et une puissance de 5 kW. Pour réduire le chargement en platine, la formulation des catalyseurs sera optimisée en modulant leur morphologie et leur composition chimique.

La réduction du chargement en platine pourrait potentiellement avoir un impact sur la quantité d'eau produite par les réactions électrochimiques se déroulant sur les sites catalytiques, entraînant ainsi une variation dans le taux d'humidification de la membrane électrolyte. Étant donné l'importance cruciale de la gestion de l'eau dans le fonctionnement général des PEMFC, il est essentiel d'acquérir une compréhension fondamentale des phénomènes de transport, de la répartition de l'eau au sein de la membrane, ainsi que de l'impact des résistances aux interfaces qui peuvent potentiellement être créées par les couches catalytiques, et qui peuvent donc dépendre de ce chargement. L'impact des couches catalytiques sur la résistance d'interface a peu été étudié dans la littérature, comme nous l'avons vu dans le chapitre I.

1.1. Approche expérimentale

La caractérisation par IRM que nous proposons repose sur une mesure unidimensionnelle des profils d'eau à travers l'épaisseur des échantillons soumis à des flux d'air à des humidités relatives contrôlées. Pour générer ces flux, un banc dédié a été développé (**Figure V. 1**). Les taux d'humidité relative des gaz sont déterminés en entrée et en sortie de cellule à l'aide de sondes mesurant la température de rosée dans le mélange d'air humide, ce qui permet de calculer le flux traversant l'échantillon. Afin de garantir une mesure précise, l'échantillon d'étude est positionné dans la cellule de mesure, laquelle permet à la fois d'acheminer l'air humide tout en assurant un niveau d'étanchéité optimal.

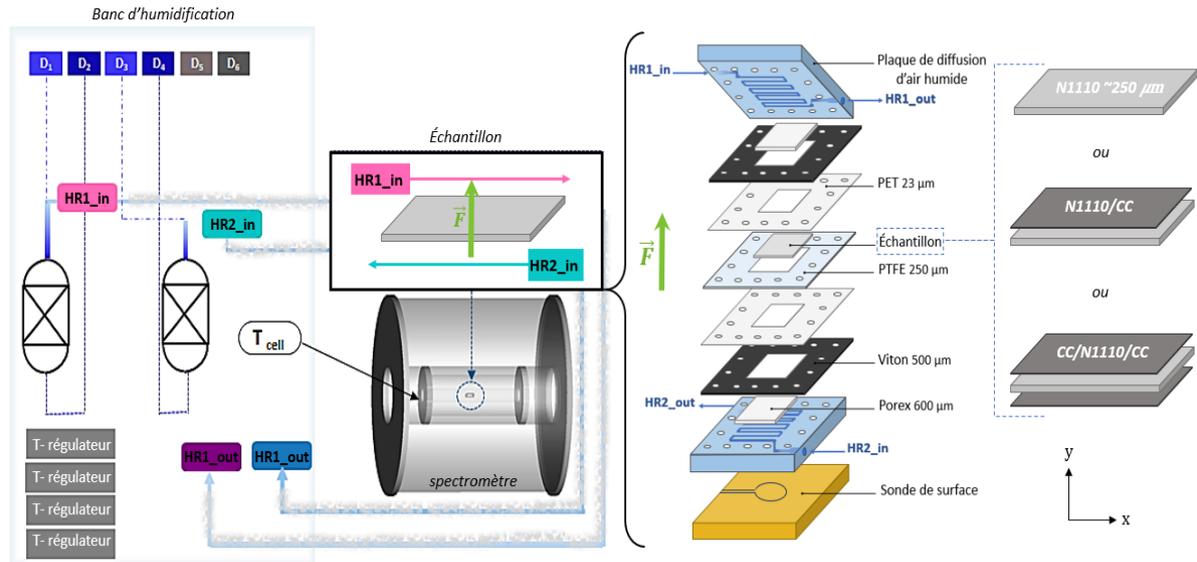


Figure V. 1 : Montage expérimental (de gauche à droite) : banc d'humidification des gaz, spectromètre/imageur RMN, schéma éclaté de la cellule de mesure introduite dans l'IRM et échantillons.

Cette expérience correspond de façon générale à un cas de pervaporation en phase gazeuse, visant à explorer le transfert d'eau à l'intérieur d'une membrane sous l'effet d'un gradient de concentration établi entre deux flux d'air à humidité relative contrôlée. Dans ce contexte, l'objectif fondamental réside dans la compréhension du déplacement de l'eau à travers les différents échantillons (avec et sans électrodes) en réponse aux différences d'humidité imposées. La pervaporation en phase gazeuse se déroule en trois étapes distinctes : la sorption d'eau par la membrane en contact avec l'air humide, la diffusion de l'eau à travers la structure de la membrane et la désorption du côté au contact avec l'air sec. Les phases initiale et finale peuvent être accompagnées de phénomènes de résistance à l'interface, qui sont gouvernés par la couche limite dans le flux gazeux, la transition de phase entre gaz et liquide, ainsi que les propriétés de surface (morphologie et hydrophobicité) de la membrane. Si les effets de la couche limite peuvent être atténués en imposant un débit de gaz important, les deux autres composantes sont inévitables. Étant donné que la couche catalytique est une couche complexe composée d'un liant ionomère – type Nafion – associé à des particules de carbone et de platine, il est raisonnable de penser que l'assemblage membrane/électrode puisse présenter une résistance supplémentaire par rapport à une membrane seule, résistance qui pourrait varier en fonction de la composition de la couche catalytique. Le schéma explicatif, décrivant les deux situations (avec et sans CC) et détaillant les différents termes de résistances d'interface, est donné sur la **Figure V. 2**.

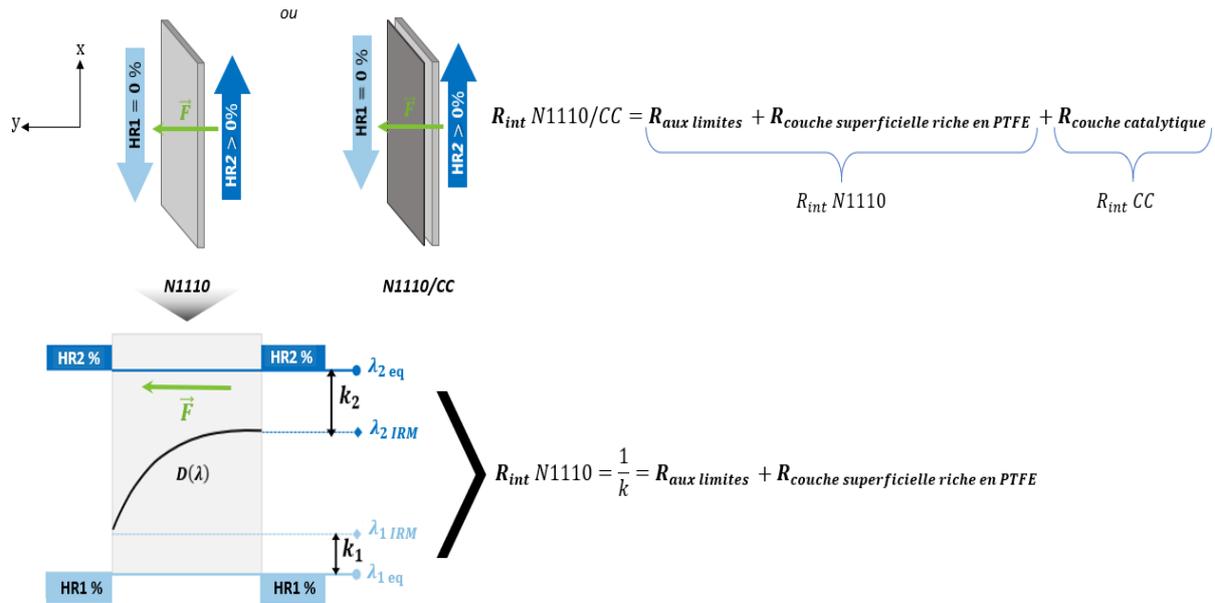


Figure V. 2 : Schéma explicatif des résistances des interfaces pour une membrane seule et un assemblage membrane/électrode N1110/CC.

L'importance relative des résistances d'interfaces sur la résistance de transfert globale varie en accord avec les proportions entre la résistance due à la diffusion à l'intérieur de la membrane (R_D) et les résistances à l'interface (R_{int}) [2,3]. Il est donc nécessaire d'isoler les effets de la diffusion des phénomènes de transport de l'eau aux interfaces. La méthode présentée précédemment et utilisée dans le chapitre IV est mise en œuvre une nouvelle fois à cette fin dans les paragraphes suivants.

1.2. Échantillons étudiés

Ce travail a été réalisé avec un lot de membrane Nafion N1110 du fournisseur « Fuel Cell Store ». Le N1110 non renforcé possède une épaisseur nominale de $254 \mu\text{m}$ et une capacité d'échange ionique de $0.91 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$. Cette membrane commerciale a été utilisée « as received », c'est-à-dire sans prétraitement préalable. Les échantillons considérés ont une taille de $2.7 \text{ cm} \times 2.7 \text{ cm}$. Les assemblages membrane/couche catalytique ont été réalisés par nos partenaires du CEA, avec des dépôts de CC à différents teneurs en platine. Ces assemblages seront nommés dans la suite : N1110/CC ($x \text{ mg Pt}/\text{cm}^2$) et CC ($x \text{ mg Pt}/\text{cm}^2$)/N1110/CC ($x \text{ mg Pt}/\text{cm}^2$) pour les AME comportant respectivement, une ou deux couches catalytiques. Les détails de la méthode et du procédé utilisés pour la réalisation de ces AME sont expliqués en Annexe 1. Un récapitulatif des différents assemblages se trouve dans le **Tableau 1**. Une estimation des épaisseurs des dépôts de CC en fonction de leur chargement en platine a été

réalisée en s'appuyant sur les mesures des dépôts similaires, à partir des mesures de la distribution des valeurs moyennes des diamètres des nanoparticules effectuées au début de la durée de vie de la pile par nos partenaires sur les couches catalytiques de la cathode à divers chargements [4].

Tableau 1 : Détails des différentes AME utilisées dans notre étude.

| Échantillon | | Composition | | Épaisseur de la CC estimée via [4] |
|----------------|---|--------------|--|------------------------------------|
| Réf projet | Nomenclature | Nombre de CC | Chargement Pt (mg _{Pt} /cm ²) | |
| A5518 et A5520 | N1110/CC (0.3 mg _{Pt} /cm ²) | 1 | 0.3 | ~ 8.3 μm |
| A5519 | N1110/CC (0.55 mg _{Pt} /cm ²) | 1 | 0.55 | ~ 15.5 μm |
| A5747 | CC (0.55 mg _{Pt} /cm ²)/N1110/CC (0.55 mg _{Pt} /cm ²) | 2 | 0.55 | ~ 2*15.5 μm |

2. Propriétés de sorption d'eau

Dans un premier temps, la mesure des isothermes de sorption d'eau des échantillons permet d'évaluer l'effet des couches actives et la variation du taux de chargement en platine sur la capacité de sorption. Dans un second temps, les isothermes de sorption sont utilisées pour convertir les intensités RMN en teneur en eau (cf. chapitre II).

2.1. Sorption Dynamique de Vapeur

L'ensemble des mesures de sorption de l'eau est effectué par la technique gravimétrique de sorption dynamique de vapeur (DVS pour Dynamic Vapor Sorption). Cette méthode consiste à mesurer la variation de masse de l'échantillon exposé à une humidité relative contrôlée. Les résultats obtenus permettent de tracer une isotherme de sorption représentant la variation de la prise en eau en fonction de l'humidité relative. Dans le cas présent, la masse d'eau est ensuite transformée en teneur en eau λ par la relation suivante : $\lambda = \frac{(\Delta m * EW)}{(M_{eau} * m_0 \text{ échantillon sec})}$.

Ces isothermes de sorption sont réalisées à l'aide d'un analyseur DVS IGASorp (Hidden Isochema, UK) ayant une résolution de masse de $\pm 0.2 \mu\text{g}$. Les mesures débutent par une étape

de séchage à 60 °C pendant 5 heures sous un flux d'azote de 250 mL.min⁻¹ afin d'atteindre 0 % d'HR et d'évaluer la masse à sec de l'échantillon qui servira de référence.

Pour chaque palier d'humidité relative, la masse d'équilibre que l'échantillon doit atteindre avant le passage au palier suivant est déterminée selon un ajustement en temps réel de la courbe temporelle de la variation de sa masse en utilisant un modèle standard basé sur la loi de diffusion de Fick :

$$m_{(t)} = m_0 + (m_{\infty} - m_0)(1 - e^{-kt}) \quad \text{Eq. 1}$$

Avec

m_0 : la masse sèche de l'échantillon,

m_{∞} : la masse d'équilibre prédite par le modèle,

t : la durée écoulée depuis la fin du palier d'humidité précédent.

Pour chacun de ces palier un critère d'arrêt est fixé correspondant à une masse $m_{(t)} \geq 0.99 \times m_{\infty}$ pour un temps d'équilibre maximum t_{max} de : 7 h, 8 h, 12 h ou 20 h en fonction des expériences. Le passage au palier HR se fait à la condition où :

- 1- le critère de stabilité : $m_{(t)} \geq 0.99 \times m_{\infty}$ est atteint,
- 2- à t_{max} si le critère de stabilité précédent n'est pas atteint, le système bascule automatiquement vers l'étape suivante tout en signalant visuellement sur la courbe de sorption que la condition de stabilisation n'a pas été atteinte pour ce palier.

2.2. Isothermes et cinétiques de sorption

Plusieurs mesures de vérification de la reproductibilité des isothermes de sorption ont été réalisées en variant les paramètres suivants :

- le temps d'équilibre maximum (8 h, 12 h et 20 h) pour un même échantillon de l'AME N1110/CC (0.3 mg Pt/cm²) et pour la membrane N1110,
- en utilisant deux échantillons différents d'un AME de même nature N1110/CC (0.3 mg Pt/cm²).

L'ensemble de ces résultats a mis en évidence une bonne répétabilité et reproductibilité de la mesure pour l'AME, avec un temps d'équilibre de 7 heures/8 heures étant jugé suffisant (cf. Annexe 2).

Il est important de noter qu'en dépit des protocoles de séchage appliqués, des molécules d'eau résiduelles demeurent fortement liées aux groupements sulfoniques des membranes (cf. chapitre I, § 3.3.2. Teneur en eau résiduelle). Cette quantité d'eau résiduelle présente dans les membranes séchées est prise en considération dans l'ensemble de nos mesures de sorption présentées ultérieurement ($\lambda = f(HR)$) en ajoutant une valeur de 1.5 à toutes les teneurs en eau déterminées.

La comparaison des isothermes de sorption de la membrane N1110 et des trois types d'AME testées est représentée en **Figure V. 3**. On observe dans un premier temps que l'ensemble des AME se comporte de la même manière. Ainsi, le taux de chargement en platine et la présence d'une seule ou de deux couches catalytiques n'ont pas d'impact significatif sur les propriétés de sorption d'eau de l'AME. Dans un second temps, on constate que les AME ont des isothermes de sorption identiques à la membrane N1110 seule pour les HR $\leq 60/70$ %. Au-delà de 70 % HR, on note une différence significative qui augmente avec le taux de l'humidité relative. Dans le cas le plus hydraté – 95 % HR – on évalue une différence de $\Delta\lambda \approx 1.4$.

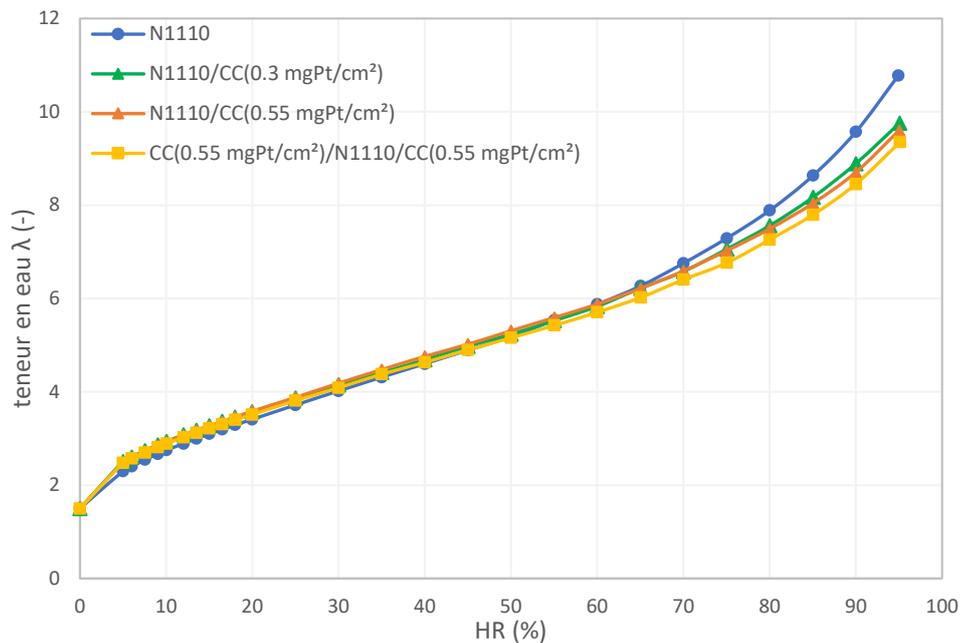


Figure V. 3 : Isothermes de sorption de la membrane N1110 et des trois AME : N1110/CC (0.3 mg Pt/cm²), N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²) et CC (0.55 mg Pt/cm²) /N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²).

Afin d'approfondir l'exploitation des résultats de mesure des propriétés de sorption d'eau des échantillons, les cinétiques de sorption pour les différents paliers d'HR des échantillons N1110 et d'un AME : CC (0.55 mg Pt/cm²) /N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²) ont été comparées. La

Figure V. 4 représente la variation des masses normalisées de chacun des échantillons à quatre étapes différentes.

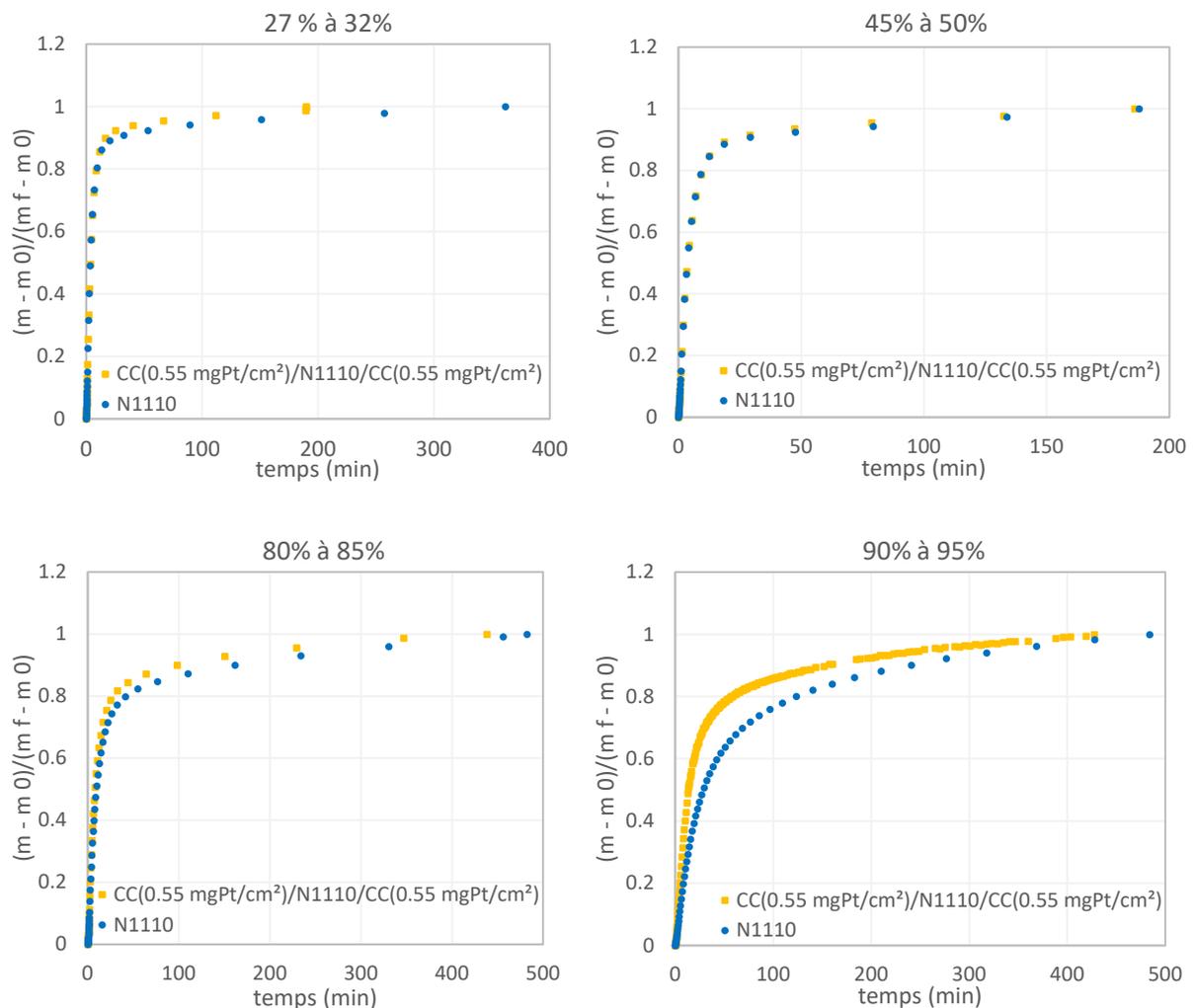


Figure V. 4 : Comparaison des cinétiques de sorption d'eau entre une membrane N1110 et une AME CC (0.55 mg Pt/cm²) / N1110 / CC (0.55 mg Pt/cm²) pour différentes étapes d'humidité relative.

Dans un premier temps, on constate que les paliers de changement d'HR sont similaires pour la membrane N1110 et l'AME : CC (0.55 mg Pt/cm²) / N1110 / CC (0.55 mg Pt/cm²), à l'exception du palier à haute humidité relative : 90 % à 95 % HR lors duquel l'adsorption d'eau est plus lente pour la membrane N1110 que pour la membrane avec deux couches catalytiques. On peut estimer que le temps caractéristique nécessaire pour une sorption d'environ 90 % de la quantité maximale d'eau à cette étape est d'environ ~ 87 minutes pour la membrane N1110 et d'environ ~ 45 minutes pour l'AME. Quoi qu'il en soit, nous pouvons affirmer qu'une période de 3 heures est adéquate pour que les membranes examinées dans le contexte de cette thèse atteignent leur

état d'équilibre. Cette information est aussi confirmée pour la membrane N1110 dans le chapitre III.

3. Distribution de l'eau et résistances d'interfaces membrane/couche catalytique

3.1. Optimisation du protocole expérimental

Comme explicité dans le chapitre III, la membrane ionomère est extrêmement sensible aux conditions d'humidité relative auxquelles elle est soumise. L'effet de « l'histoire » de l'hydratation de la membrane, qui peut être détecté par la mesure RMN/IRM, nécessite d'y être aussi très attentif pour les AME (membrane + CC). En effet, sans cette précaution il ne sera pas possible de distinguer clairement les contributions réellement dues à la présence de la couche catalytique de celles qui pourraient être induites par « l'histoire » de la membrane (c'est-à-dire les étapes de variation d'hydratation précédemment subies par l'échantillon). C'est pourquoi un certain nombre de mesures de tests ont été effectuées pour évaluer s'il y a un impact de cette « histoire » de la membrane, en vue déterminer ensuite la ou les séquences d'étapes de variation hygrothermique optimales.

Pour rappel, quel que soit l'échantillon à analyser, une première étape d'alignement de la membrane dans le spectromètre est nécessaire (cf. chapitre II partie 2.2.3. Alignement de la membrane dans le spectromètre). Cette étape consiste à chercher la meilleure orthogonalité entre l'échantillon imagé et le gradient d'imagerie du spectromètre. Pour faciliter cet alignement, nous nous plaçons dans les conditions les plus favorables, c'est-à-dire en saturant l'échantillon d'eau afin d'optimiser les angles de mesure en vue d'obtenir des profils rectangulaires. Ces profils permettent de démontrer l'homogénéité de la distribution d'eau dans les membranes et la bonne orthogonalité de nos mesures. Pour ce faire, l'échantillon est immergé dans de l'eau liquide pendant 8 minutes, et les éventuelles gouttelettes d'eau liquide subsistantes à la surface de l'échantillon sont retirées en le tamponnant délicatement entre deux papiers absorbants avant son installation dans la cellule. Après l'alignement de l'échantillon, de l'air humide HR1[80 %] – HR2[80 %] est envoyé des deux côtés de l'échantillon pour pouvoir commencer les mesures toujours dans les mêmes conditions d'humidité contrôlées.

Pour déterminer les résistances d'interfaces des AME, à l'instar de la membrane N1110 (voir **Figure V. 2**), il est essentiel d'obtenir des profils d'eau quantifiés en teneur en eau plutôt qu'en

intensité RMN. C'est pour cela qu'après l'alignement – avant toute mesure – une séquence composée d'une variation de l'humidité relative (HR) comprise entre 90 % et 0 % HR, avec un pas de 10 %, est réalisée afin d'en déduire des courbes d'étalonnages : intensité du signal RMN vs λ .

Suite à notre analyse de la sorption d'eau et à quelques tests en IRM, à l'image de la membrane N1110 seule (cf. chapitre III), la durée imposée par les étapes de régulation hygrométrique est de 3 heures. À l'issue de ces étapes importantes d'alignement et d'étalonnage, il est alors possible de réaliser les variations d'HR souhaitées, que ce soit $HR1 = HR2$ ou $HR1 \neq HR2$. La **Figure V. 5** représente un ensemble d'expériences composé de 3 séquences – dont la première correspond à l'étalonnage – réalisées sur un échantillon N1110/CC (0.3 mg Pt/cm^2).

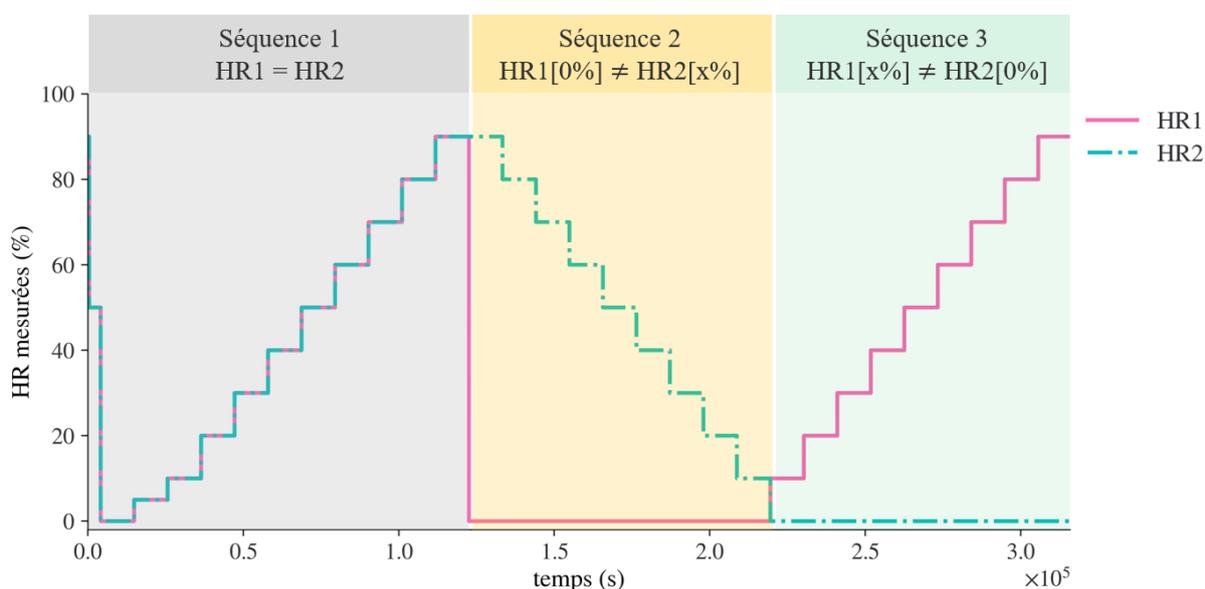


Figure V. 5 : Schéma des étapes de HR appliquées à l'AME N1110/CC (0.3 mg Pt/cm^2) pour la **série 1** (séquence 1 étant l'étape d'étalonnage).

Pendant ces différentes séquences, l'acquisition des profils d'eau est réalisée pour chaque palier de variation d'HR. Les profils d'eau mesurés lors de la séquence 3 en condition $HR1[x\%] - HR2[0\%]$ sont représentés dans la **Figure V. 6.a**. L'allure très arrondie de ces profils n'est pas cohérente avec un déséquilibre d'HR. De plus, ces formes arrondies ne sont pas présentes pour les profils d'eau mesurés lors de la séquence 2 en condition de déséquilibre $HR1[0\%] - HR2[x\%]$ (**Figure V. 6.b**).

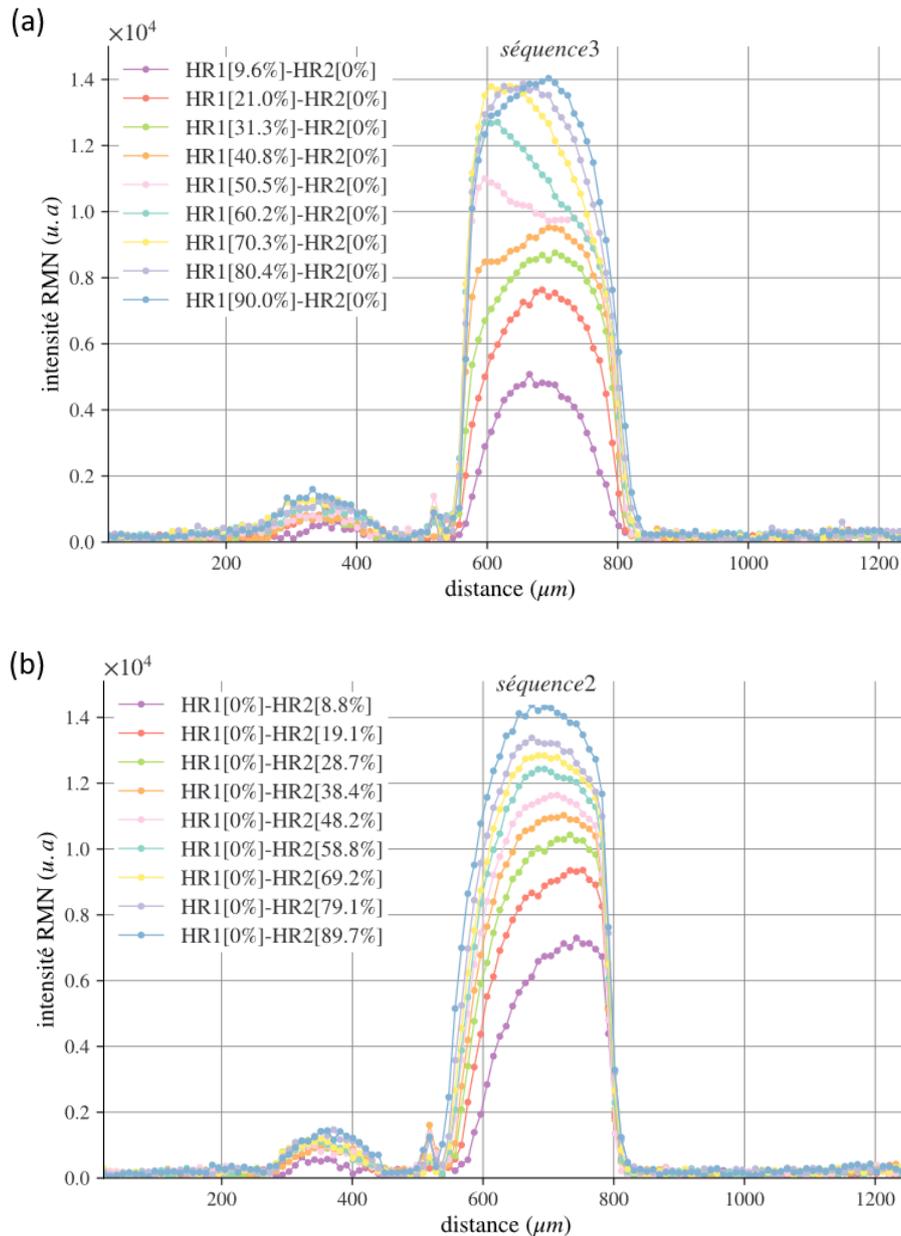


Figure V. 6 : Profils SE–SPI en régime permanent de l’AME N1110/CC ($0.3 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$) lorsqu’elle est soumise à un déséquilibre de HR : (a) séquence 3 de la **série 1** où HR1[x %] – HR2[0 %] – cf.

Figure V. 5 et (b) séquence 2 de la **série 1** où HR1[0 %] – HR2[x %] – cf. **Figure V. 5**.

Nous pouvons soupçonner que la durée de 3 heures imposée pour chaque changement de palier n’est pas optimale. Néanmoins, l’évolution l’intégrale des profils (**Figure V. 7**) montre qu’au-delà d’1 h-1 h 30 la quantité d’eau dans l’échantillon se stabilise quel que soit les conditions d’HR.



Figure V. 7 : Variation de l'intégrale des profils SE-SPI en fonction du temps pour de l'AME N1110/CC ($0.3 \text{ mg}_{\text{pv}}/\text{cm}^2$) lorsqu'elle est soumise aux étapes : HR1[30 %] – HR2[0 %], HR1[60 %] – HR2[0 %] et HR1[90 %] – HR2[0 %].

Par conséquent, l'allure incohérente des profils d'eau dans la séquence 3 semble découler des étapes de HR que la membrane a vécues lors de la séquence 2 avant la permutation air humide/air sec entre HR1 et HR2 (séquence 3). Il est donc primordial d'établir une série de mesures avec des séquences d'hydratation optimisées pour s'affranchir de cet effet. Après un certain nombre de tests, il est apparu que les étapes importantes permettant de minimiser l'impact de « l'histoire » de la membrane, tel que représenté en **Figure V. 8**, consistent à toujours effectuer :

- un palier sous air sec HR1[0 %] – HR2[0 %] avant chaque séquence et
- à débuter les séquences de déséquilibre d'HR par une HR[x %] le plus élevé (cf. HR1 en séquence 2 et HR2 en séquence 3).

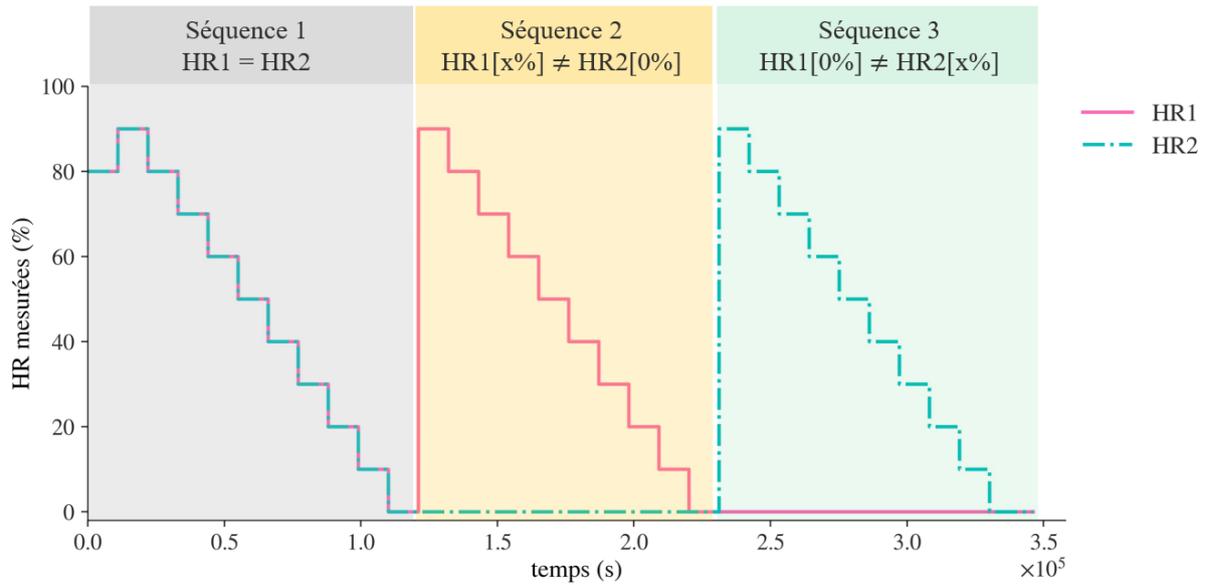


Figure V. 8 : Schéma des étapes de HR appliquées à l'AME N1110/CC (0.3 mg Pt/cm²) pour la série 2 (séquence 1 étant l'étape d'étalonnage).

Les profils d'eau mesurés lors de la séquence 2 et 3 de cette série 2 sont représentés en **Figure V. 9**. On constate que l'allure de l'ensemble des profils d'eau est celle attendue, mettant en avant une diffusion de l'eau du côté humide vers le côté sec et l'absence de l'allure arrondie des profils observée précédemment dans la série non optimisée (**Figure V. 6**). Ainsi, grâce à l'utilisation de cette série optimisée, toute variation observée dans l'allure des profils d'eau pourra être attribuée à l'échantillon, c'est-à-dire à la variation de la quantité de platine dans la couche catalytique.

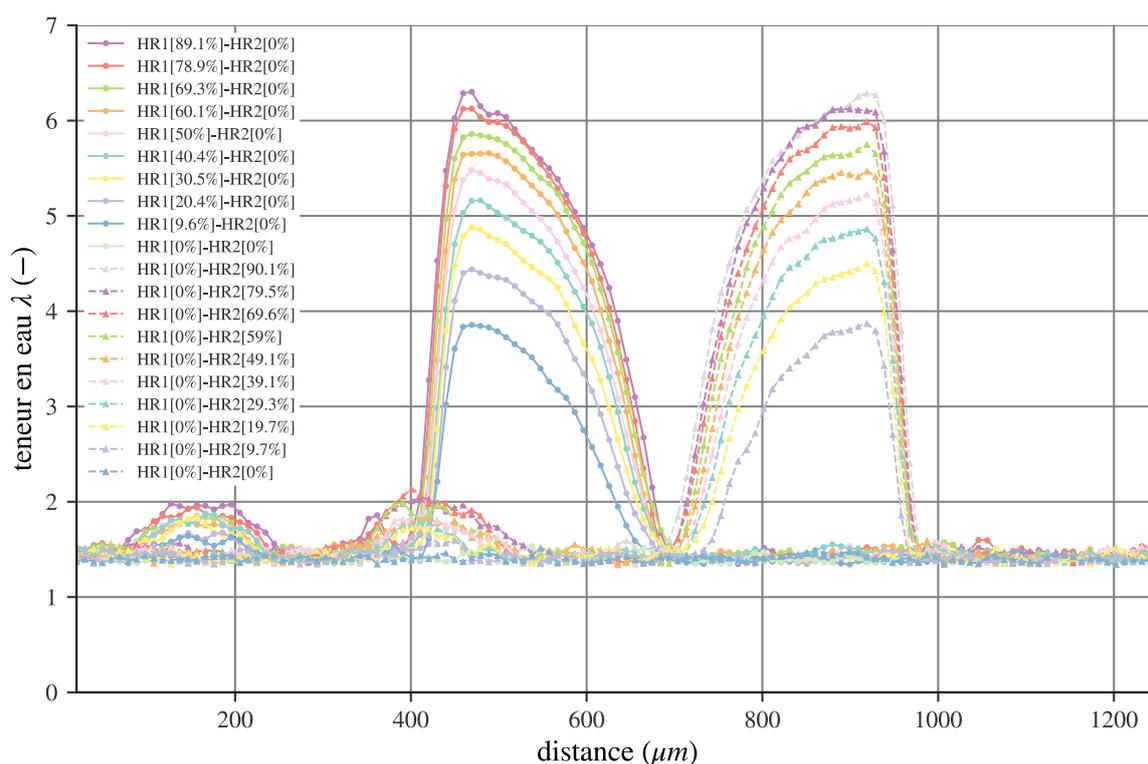


Figure V. 9 : Profils d'eau en régime permanent de l'AME N1110/CC (0.3 mg Pt/cm^2) lorsqu'elle est soumise à un déséquilibre de HR (séquence 2 et 3 de la série 2 – cf. Figure V. 8).

Ainsi, la procédure expérimentale optimisée consiste à suivre les étapes suivantes une fois que l'échantillon est installé dans le spectromètre :

1. envoyer de l'air sec ($\text{HR1} = \text{HR2} = 0\%$) pour éliminer toute trace d'eau dans le dispositif (tuyaux, sondes...);
2. envoyer de l'air à $\text{HR1}[80\%] - \text{HR2}[80\%]$, puis réaliser l'alignement de la membrane;
3. établir la courbe d'étalonnage dans laquelle les valeurs d'HR, avec $\text{HR1} = \text{HR2}$, sont variées de 90 % à 0 % (Figure V. 8- séquence 1);
4. réaliser un premier déséquilibre d'HR en commençant par une HR de 90 % pour le côté hydraté qui sera progressivement réduit jusque 0 % (Figure V. 8- séquence 2 et 3).

Il est important de noter que durant ces expérimentations, les humidités relatives sont mesurées à l'entrée et à la sortie de la cellule (Figure V. 1) pour HR1 et HR2 afin de pouvoir calculer le flux traversant l'échantillon.

3.2. Mesures en régime permanent

Dans un premier temps, l'étude est menée en régime permanent pour évaluer l'impact de la présence d'une ou deux couches catalytiques et de la variation de la quantité de platine sur les résistances d'interfaces des échantillons en équilibre à une condition HR donnée. Pour faciliter la compréhension, l'ensemble des configurations, y compris le type d'échantillons et les conditions HR1/HR2, est schématisé dans la **Figure V. 10**.

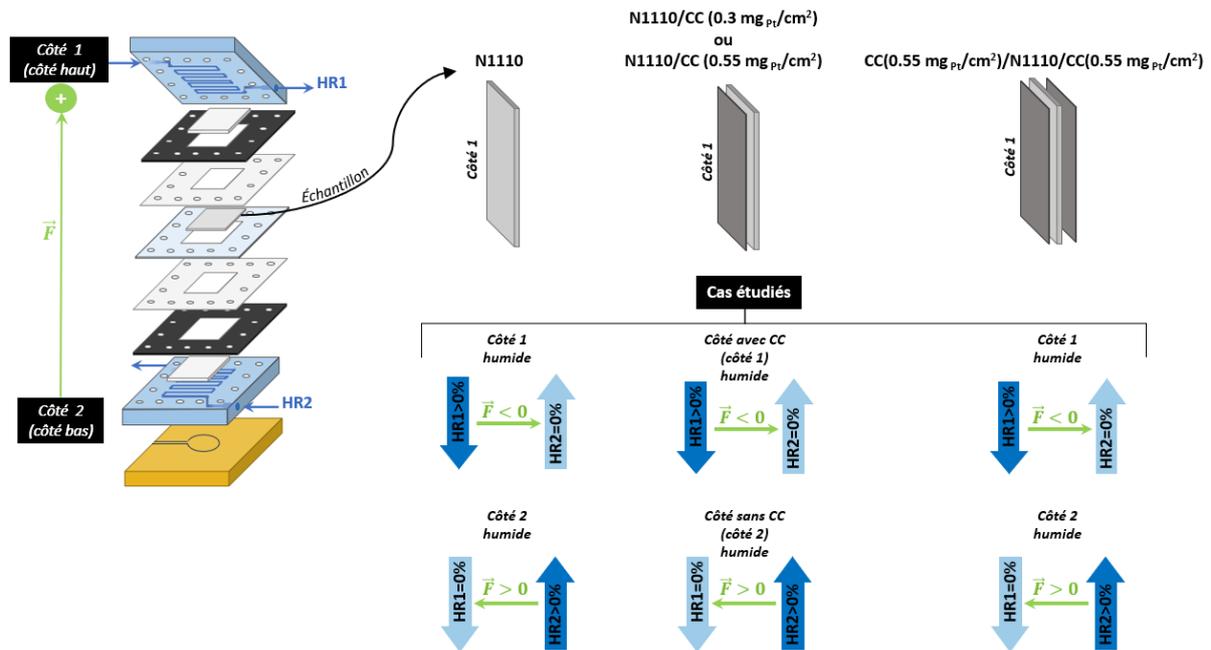


Figure V. 10 : Schéma des différentes configurations et différents échantillons (membrane N1110 seule ou avec CC) étudiés.

Le sens positif du flux d'eau traversant la membrane est défini en supposant qu'il se déplace du côté bas (2) vers le côté haut (1) de la membrane (cf. **Figure V. 10**). Afin de faciliter le suivi ultérieur des représentations graphiques des différentes configurations et conditions, un tableau récapitulatif des divers tests, avec les symboles et les couleurs graphiques correspondants, est présenté dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des différentes configurations réalisées avec identification des symboles/couleurs utilisés pour représenter graphiquement les résultats dans la suite de ce chapitre.

| Nomenclature | N1110 | N1110/CC (0.3 mg _{Pt} /cm ²) | N1110/CC (0.55 mg _{Pt} /cm ²) | CC(0.55 mg _{Pt} /cm ²)/N1110/CC(0.55 mg _{Pt} /cm ²) |
|--|-------|---|--|---|
| $\bar{F} < 0$ haut → bas Échantillon HR1 > 0% (↓) HR2 = 0% (↑) | | | | |
| $\bar{F} > 0$ haut ← bas Échantillon HR1 = 0% (↓) HR2 > 0% (↑) | | | | |

3.2.1. Effet de l'ajout d'une couche catalytique : N1110 vs N1110/CC (0.3 mg Pt/cm²)

Dans un premier temps, nous allons étudier si la présence d'une couche catalytique peut influencer les résistances d'interfaces de la membrane.

a. Etude de l'assemblage N1110/CC (0.3 mg Pt/cm²)

L'étude est réalisée en régime permanent, en utilisant une membrane revêtue d'une couche catalytique à un chargement de 0.3 mg_{Pt}/cm². Deux cas d'humidification sont comparés : le premier consiste à humidifier la membrane du côté de la couche catalytique (▲ côté avec CC dans le graphique), et le deuxième consiste à l'humidifier du côté sans couche catalytique (▲ côté sans CC dans le graphique). Le flux d'eau (en valeur absolue) traversant l'échantillon lorsque l'un de ses côtés est soumis à une humidité relative (HR ≠ 0 %) tandis que l'autre reste sec (HR = 0 %), est représenté dans la **Figure V. 11**.

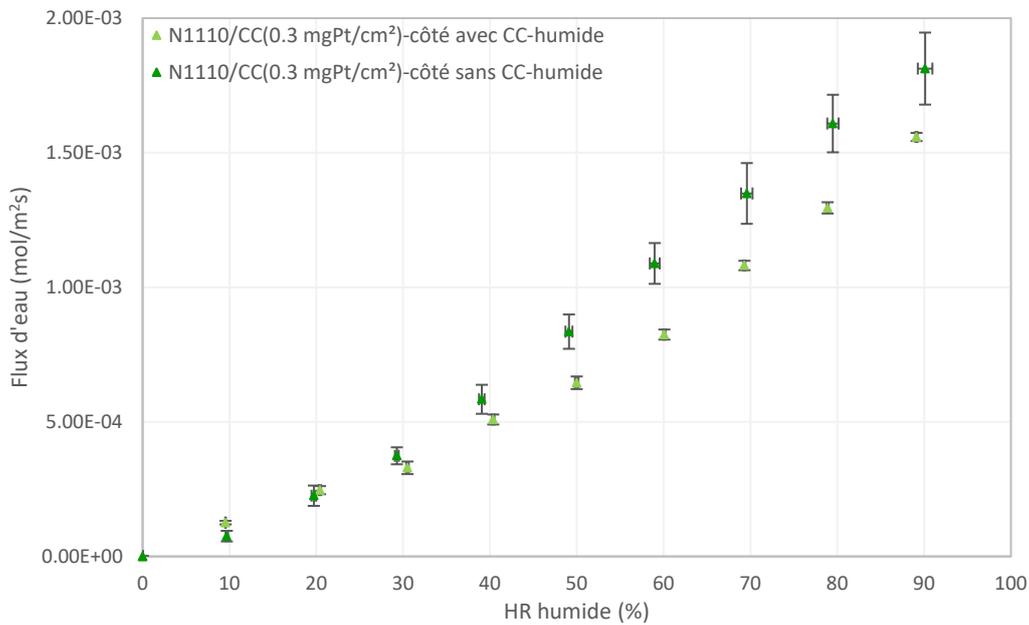


Figure V. 11 : Évolution du flux d'eau traversant l'AME N1110/CC (0.3 mg_{Pt}/cm²) en fonction de l'humidité relative envoyée du côté humide.

On remarque que le flux traversant l'AME lorsque l'humidification a lieu du côté sans CC est plus grand que celui mesuré lors de l'humidification du côté avec CC pour un HR supérieur à 30 %. Cette différence semble augmenter faiblement avec l'humidité relative. Pour aller plus loin, les coefficients de transfert de masse de ces deux cas ont été évalués et représentés en **Figure V. 12**. On observe que le coefficient de transfert de masse de la membrane humidifiée du côté avec CC est inférieur à celui de la membrane humidifiée du côté sans CC pour un HR de 60 %. Pour un HR égal ou supérieur à 70 %, aucune différence significative n'est observée.

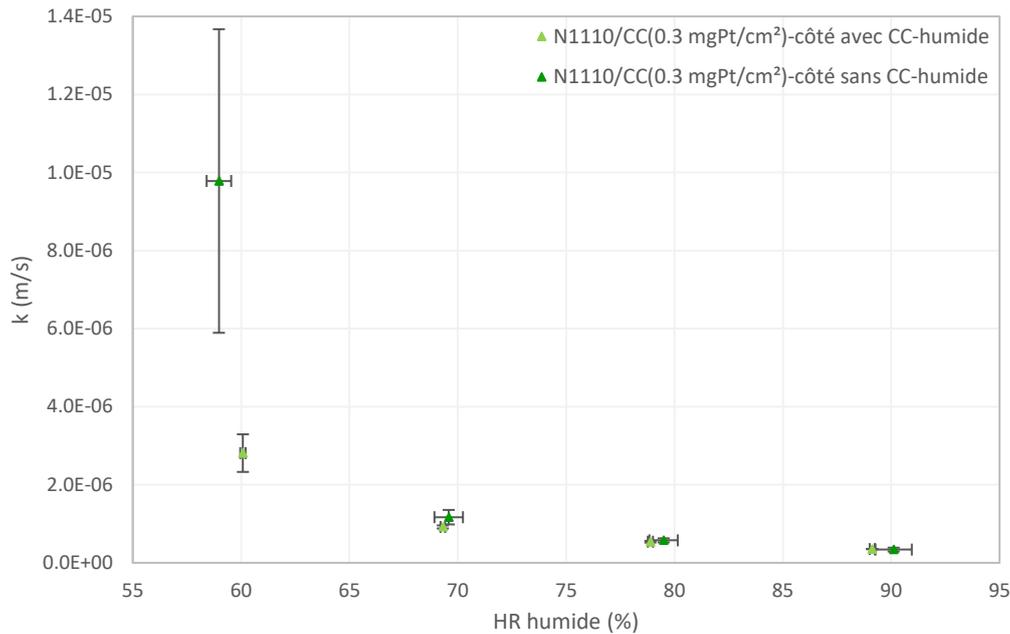


Figure V. 12 : Évolution du coefficient de transfert de masse k de l'AME N1110/CC (0.3 mg Pt/cm^2) en fonction de l'humidité relative du côté humide.

Le coefficient de transfert de masse étant l'inverse des résistances d'interfaces ($k = \frac{1}{R_{int}}$). Ainsi, la résistance d'interface de la membrane est impactée par la présence de la couche catalytique à 0.3 mg Pt/cm^2 uniquement pour un HR de 60 %, alors que pour HR égale ou supérieure à 70 % aucun effet significatif n'est observé. La mesure des coefficients de transfert de masse des échantillons soumis à de l'air sec d'un côté et de l'air humide à $HR \leq 50 \%$ est difficile à réaliser, d'où les résultats de ces conditions ne sont pas tracés dans la **Figure V. 12**. Cela est dû au fait que la valeur de la teneur en eau mesurée à l'interface est très proche de celle mesurée sur les isothermes de sorption des échantillons, et cette différence se révèle être comparable à l'incertitude de mesure.

La présence de la couche catalytique augmente la résistance d'interface de la membrane pour HR de 60 %. Pour confirmer cette observation, des comparaisons doivent être effectuées avec une membrane Nafion N1110 seule, c'est-à-dire n'ayant subi aucun dépôt/pressage à chaud.

b. Comparaison de l'AME N1110/CC (0.3 mg Pt/cm^2) avec une membrane N1110 seule.

Nous comparons ici l'AME N1110/CC (0.3 mg Pt/cm^2) à la membrane seule. La **Figure V. 13** illustre le flux du côté 1 de chacun des échantillons, qui correspond dans le cas de N1110/CC (0.3 mg Pt/cm^2) au côté avec CC.

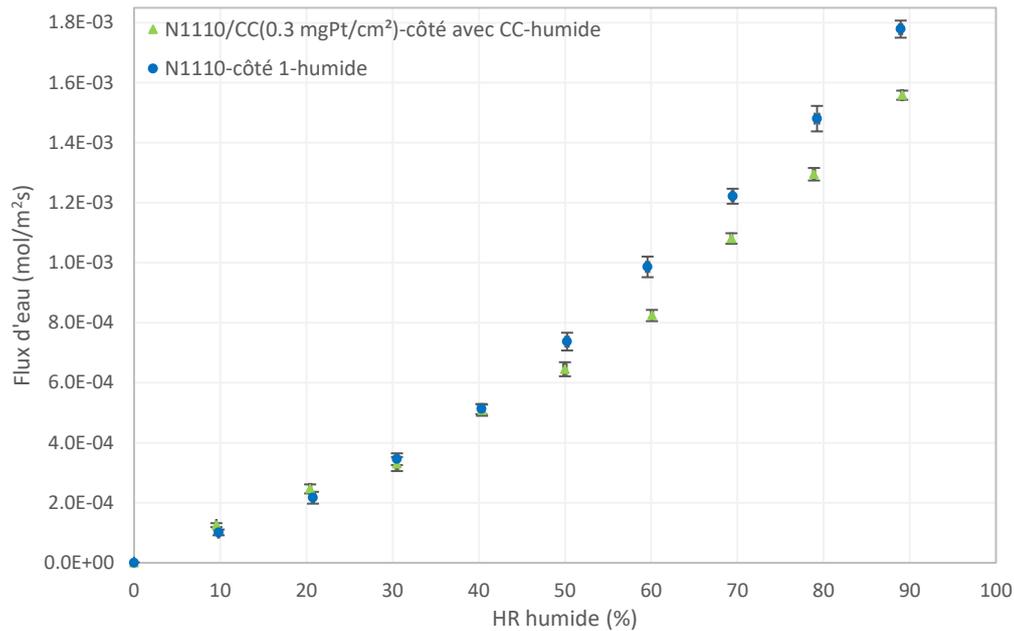


Figure V. 13 : Évolution des flux d'eau traversant la membrane N1110 et l'AME N1110/CC (0.3 mg_{Pt}/cm²) en fonction de l'humidité relative du côté humide.

On remarque que pour des faibles HR (≤ 40 %), aucune différence significative n'est observée. Pour des HR ≥ 50 %, le flux d'eau traversant l'AME N1110/CC (0.3 mg_{Pt}/cm²) est inférieur à celui traversant la membrane N1110.

La comparaison des coefficients de transferts de masse présentée dans la **Figure V. 14** montre que les résistances à l'interface de l'AME N1110/CC (0.3 mg_{Pt}/cm²) au côté avec CC humide, sont inférieures à celles d'une membrane N1110 seule. Cette différence diminue avec l'augmentation de l'humidité relative du côté humide.

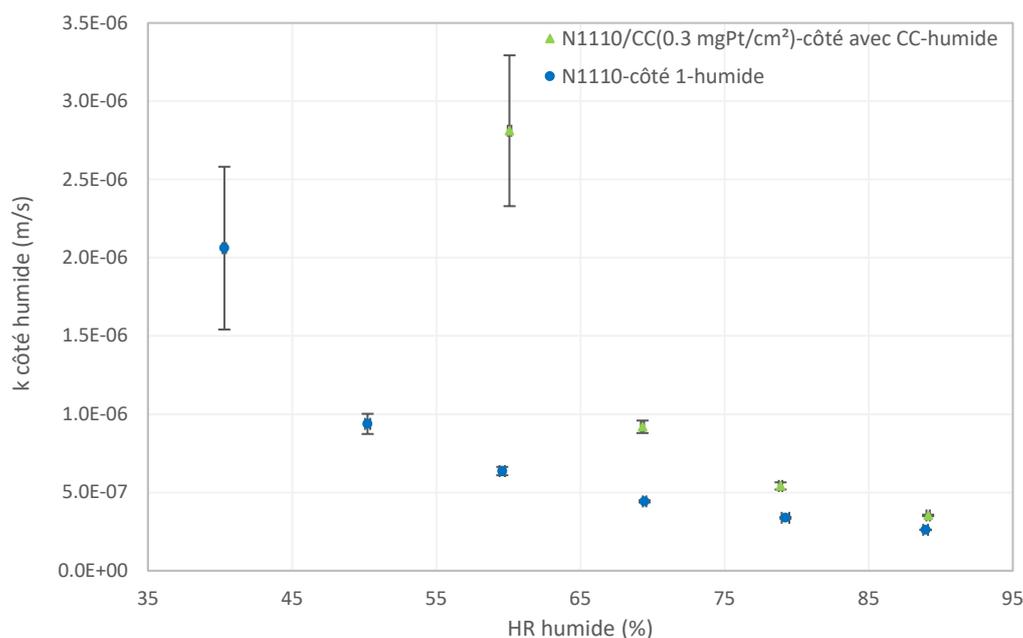


Figure V. 14 : Évolution des coefficients de transfert de masse k de la membrane N1110 et de l'AME N1110/CC (0.3 mg Pt/cm^2) en fonction de l'humidité relative du côté humide lorsque l'air humide est envoyé du côté 1 ou du côté avec CC.

Ces résultats mettent en évidence une diminution de la résistance d'interface du côté de la couche catalytique à haute humidité lorsque la surface est dotée d'une couche catalytique de 0.3 mg Pt/cm^2 .

De plus, la **Figure V. 15** présente une comparaison des coefficients de transfert de masse de l'AME N1110/CC (0.3 mg Pt/cm^2) humidifiée du côté sans CC et ceux de la membrane N1110 humidifiée du côté 1 et 2. Les résultats révèlent que les valeurs des résistances d'interfaces des côtés 1 et 2 de la membrane N1110 seule sont presque identiques dans toute la plage d'HR étudiée, à l'exception d'une valeur d'HR d'environ 40 %. En revanche, les résistances d'interfaces de l'AME N1110/CC (0.3 mg Pt/cm^2) humidifiée du côté sans CC – ayant subi un pressage à chaud –, sont inférieures à celles de la membrane N1110 seule. La différence entre les résistances d'interfaces de ces deux échantillons diminue avec l'augmentation de HR, devenant presque négligeable lorsque de l'air humide est envoyé à HR = 90 % d'un côté et de l'air sec de l'autre côté.

Ces résultats nous permettent d'émettre l'hypothèse que le processus de pressage à chaud auquel l'AME a été soumise pour déposer cette couche catalytique aurait modifié les résistances d'interfaces de la membrane du côté sans CC.

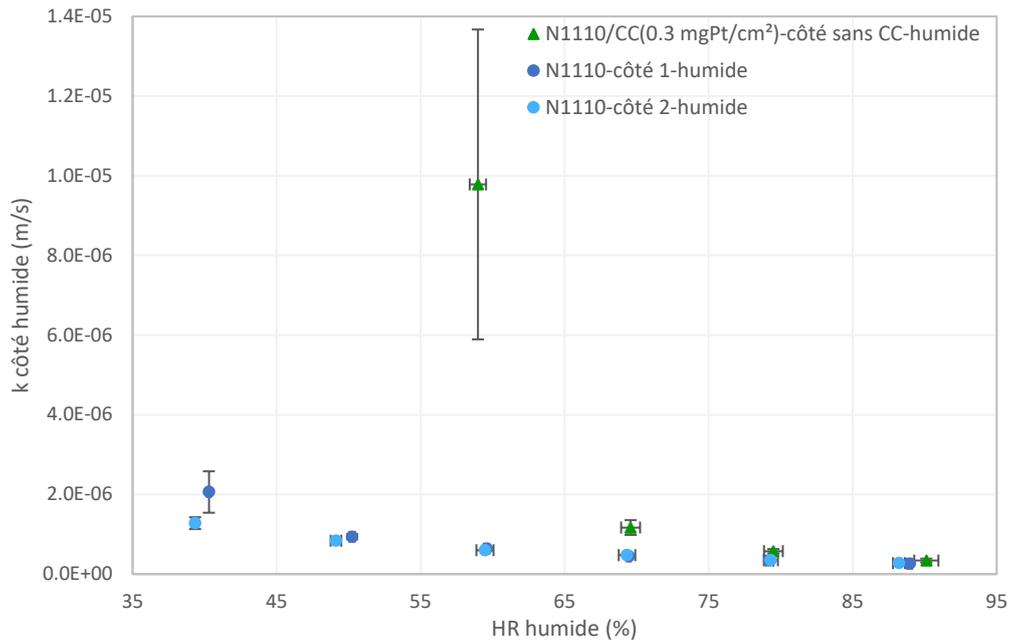


Figure V. 15 : Évolution des coefficients de transfert de masse k de la membrane N1110 et de l'AME N1110/CC (0.3 mg Pt/cm^2) en fonction de l'humidité relative du côté humide lorsque l'air humide est envoyé du côté 1 et 2 de la membrane ou du côté sans CC.

Cependant, il est à noter que les comportements observés jusqu'à présent ne se retrouvent pas dans le cas des coefficients k à l'interface pour lequel l'air envoyé est sec. En effet, la **Figure V. 16** montre des valeurs de k identiques, à l'incertitude prêt, pour tous les cas de figure sur l'ensemble de la gamme de HR étudiée.

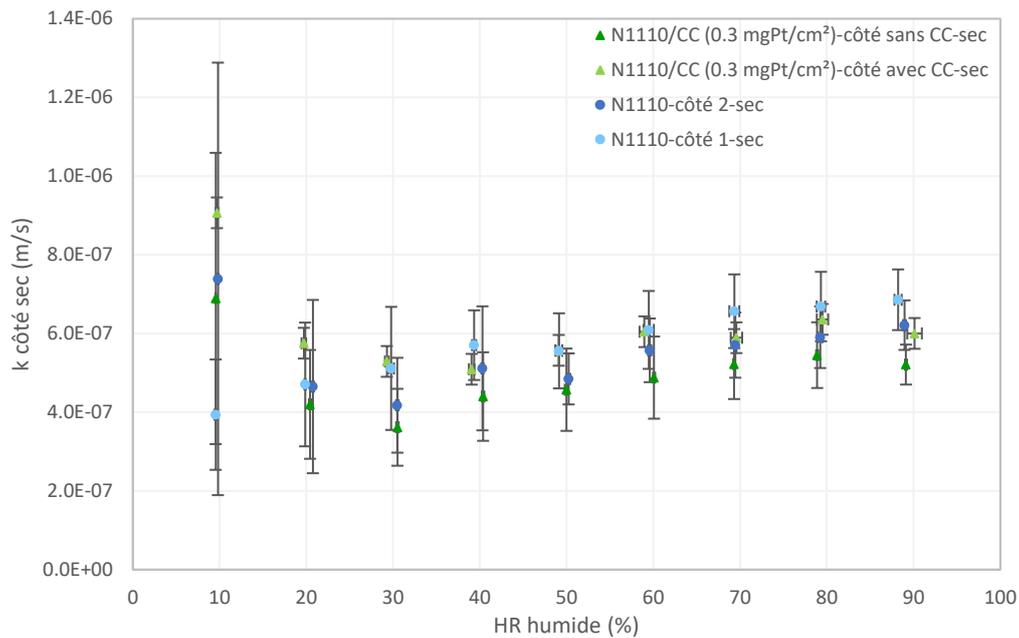


Figure V. 16 : Évolution des coefficients de transfert de masse k de la membrane N1110 et de l'AME N1110/CC (0.3 mg Pt/cm^2) en fonction de l'humidité relative du côté humide lorsque l'air humide est envoyé du côté 1 et 2 de la membrane ou du côté avec et sans CC.

En comparant ces coefficients de transferts de masse à ceux du côté sec d'une membrane N1110 soumise à $HR_1[0\%] - HR_2[x\%]$ et à $HR_1[x\%] - HR_2[0\%]$, on remarque que leurs valeurs se situent dans la même plage, comprise entre $2 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ et $1.3 \times 10^{-6} \text{ m/s}$, similaire à celles mentionnées dans la littérature [5–7]. Cela suggère que la différence de résistance interfaciale du côté sec est moins significative que celle du côté humidifié.

Cependant, les valeurs présentées sur la **Figure V. 13** montrent que les flux d'eau de la membrane N1110 et l'AME N1110/CC (0.3 mg Pt/cm^2) sont presque identiques pour $HR < 50\%$. Une légère différence apparaît lorsque l'humidité relative dépasse cette valeur de HR, où $F_{N1110} > F_{N1110/CC (0.3 \text{ mg Pt/cm}^2)}$.

3.2.2. Influence du taux de chargement en platine

Après avoir caractérisé l'effet de l'ajout d'une couche catalytique, il est important d'aller sonder l'impact potentiel d'une variation de la quantité de platine dans cette couche catalytique sur les résistances d'interfaces.

La **Figure V. 17** représente les coefficients de transfert de masse à l'interface où l'air humide est envoyé pour l'AME N1110/CC (0.55 mg Pt/cm^2) dans les deux configurations suivantes : (1) l'air humide côté sans couche catalytique (càd côté avec couche catalytique à 0% HR) et (2) l'air humide côté avec couche catalytique. On observe que pour les HR supérieures à 60% ,

les coefficients de transfert de masse sont identiques tandis que pour des $HR \leq 60\%$ une différence significative est observée. Les résistances d'interfaces pour le côté avec CC sont inférieures à celles de l'interface sans CC de cet AME. De manière surprenante, le comportement diffère de celui observé pour l'échantillon N1110/CC (0.3 mg Pt/cm^2) (**Figure V. 12**).

En effet, lorsque l'on superpose les coefficients k des deux échantillons avec un chargement en platine de 0.3 et 0.55 mg Pt/cm^2 (**Figure V. 18**) avec ceux de la membrane N1110 seule et que l'on les compare, on observe que l'AME N1110/CC (0.55 mg Pt/cm^2) possède un k similaire à la membrane seule, quel que soit le HR. En revanche, pour la membrane avec un chargement plus bas de 0.3 mg Pt/cm^2 , on constate un k supérieur pour $HR < 80\%$.

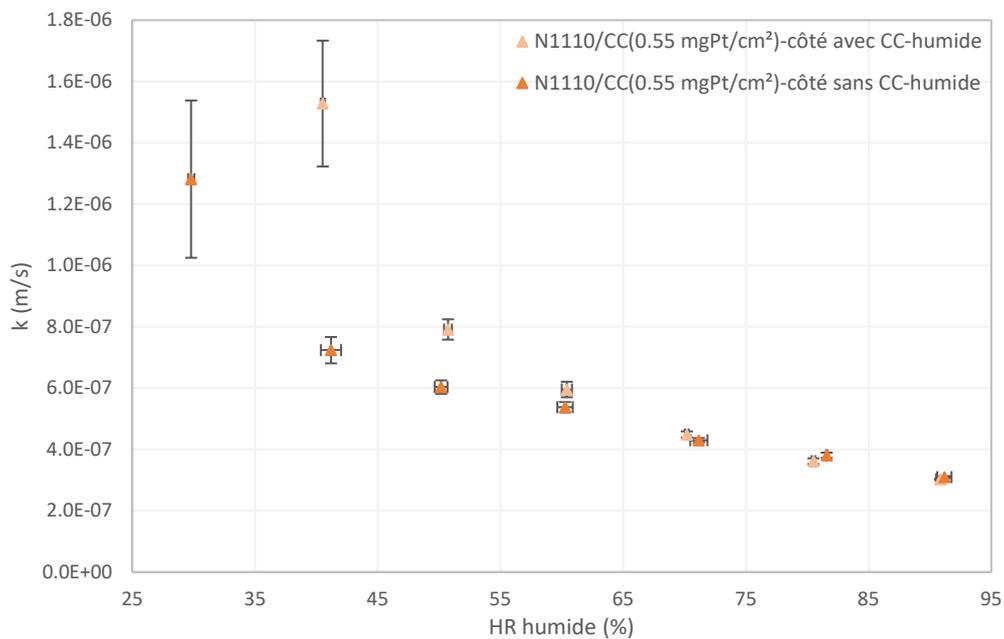


Figure V. 17 : Évolution des coefficients de transfert de masse k de l'AME N1110/CC (0.55 mg Pt/cm^2) en fonction de l'humidité relative du côté humide lorsque l'air humide est envoyé du côté avec ou sans CC.

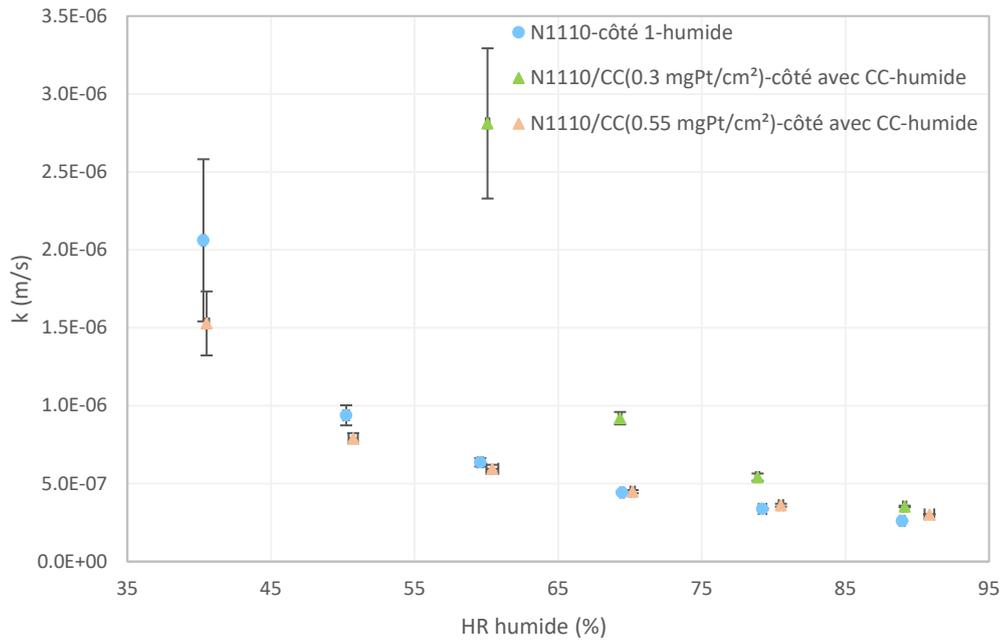


Figure V. 18 : Évolution des coefficients de transfert de masse k des échantillons : N1110, N1110/CC (0.3 mg Pt/cm²) et N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²) en fonction de l'humidité relative du côté humide lorsque l'air humide est envoyé du côté 1 ou avec CC.

Les résultats indiquent que les coefficients de transfert de masse de N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²) humidifiée côté de la couche catalytique sont similaires à ceux de la membrane N1110 seule pour un HR ≥ 60 %, mais ils se révèlent inférieurs pour des HR ≤ 50 %. Sur l'ensemble de la gamme de HR, le coefficient k de cet échantillon est beaucoup plus faible que celui de l'échantillon avec un chargement de 0.3 mg Pt/cm². Ainsi, les résistances d'interfaces varient comme suit : pour les HR ≥ 60 %, $R_{int_{N1110/CC(0.55\text{ mgPt/cm}^2)}} \approx R_{int_{N1110}} > R_{int_{N1110/CC(0.3\text{ mgPt/cm}^2)}}$, tandis que pour les HR ≤ 50 %, $R_{int_{N1110/CC(0.55\text{ mgPt/cm}^2)}} > R_{int_{N1110}}$.

Pour une meilleure compréhension de ces résultats, nous avons cherché à estimer la variation d'épaisseur de la couche catalytique de chacun de ces échantillons. L'estimation des épaisseurs des couches catalytiques avec différentes charges de platine révèle que l'épaisseur de cette couche dans la membrane à chargement 0.3 mg Pt/cm² est de 8.28 μm , tandis que celle avec une CC de 0.55 mg Pt/cm² est de 15.48 μm . L'épaisseur en fonction du chargement de Pt semble suivre une forme linéaire [4]. Nos partenaires ayant effectué des mesures sur des échantillons avec des charges de platine variant de 0.05 à 0.3 mg Pt/cm² [4], ont montré que la texture poreuse et la densité de la couche catalytique restent constantes, quelle que soit la charge en platine.

Cependant, cette linéarité de la charge de Pt par rapport à la variation de l'épaisseur n'a pas été observée en termes de résistances d'interfaces de nos AME. En ce qui concerne l'AME N1110/CC (0.55 mg_{Pt}/cm²), il manque les mesures en microscopie électronique à balayage (MEB) pour observer l'influence de cette augmentation de la charge de Pt à cette valeur sur la morphologie de la couche catalytique. Nous remarquons que $R_{int_{N1110/CC(0.55\text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2)}} > R_{int_{N1110}}$ pour les HR ≤ 50 %, ceci peut être attribué à plusieurs explications.

La présence d'une charge plus élevée de platine dans les couches catalytiques peut induire une structure hétérogène et une couverture inégale en ionomère à la surface de la couche catalytique [12]. En fait, les couches catalytiques des AME sont d'abord déposées sur une feuille de PTFE avant d'être transférées vers la membrane N1110 par un processus de pressage à chaud (voir Annexe 1). Cependant, lorsque le dépôt est effectué initialement sur un support inerte, il reste difficile d'assurer un transfert complet vers la membrane par le pressage à chaud [13]. Bien que nos partenaires aient maîtrisé la déposition des couches catalytiques jusqu'à une charge standard de Pt de 0.3 mg_{Pt}/cm² [4], aucune caractérisation n'a encore été effectuée pour confirmer cette maîtrise à ce taux élevé de platine [4]. L'augmentation de la charge en platine peut provoquer l'agglomération des particules de catalyseur et des modifications dans la distribution de l'ionomère [12].

Une autre hypothèse explicative du comportement non linéaire des AME en termes des résistances d'interfaces pour des chargement de Pt de 0.3 et 0.55 mg_{Pt}/cm² peut être attribuée à la proportion des zones hydrophiles à la surface de la couche catalytique. Comme expliqué précédemment (cf. chapitre I), l'ionomère Nafion est constitué d'une chaîne principale hydrophobe avec des chaînes latérales hydrophiles. La surface de cette membrane ionomère peut contenir des zones hydrophiles et des zones hydrophobes à l'échelle microscopique [11]. La proportion des zones hydrophiles à la surface de la membrane a un effet important sur le transport interfacial de l'eau, car seules ces zones permettent l'adsorption et la désorption de l'eau. La présence d'une couche catalytique contenant une charge de Pt/C (où le platine est légèrement hydrophile et le carbone Vulcan (C) est légèrement hydrophobe [12]), est capable de modifier la nature hydrophobe/hydrophile des surfaces des particules de catalyseur, ce qui influence ainsi l'adsorption de l'ionomère sur les particules de catalyseur [12], et par conséquent, son interaction avec les conditions d'HR aux interfaces auxquelles l'AME est soumise. Ainsi, les résistances d'interfaces de cette AME à chargement de 0.55 varient par rapport à celles du chargement 0.3 (pour les HR élevées, $R_{int_{N1110/CC(0.55\text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2)}} > R_{int_{N1110/CC(0.3\text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2)}}$).

Par ailleurs, nos résultats (tracés dans la **Figure V. 14** et la **Figure V. 15**) ont montré que les résistances aux interfaces d'une AME N1110/CC (0.3 mg_{Pt}/cm²) sont inférieures à celles d'une membrane N1110 seule, ce qui a été également observé dans une étude antérieure [11]. Ce qui confirme des observations antérieures qu'à eu Suzuki et al. [11] dans leur étude faite sur une membrane N1110 (PEM) ainsi que deux membranes CCM (catalyst coated membranes) avec un chargement de 0.05 mg_{Pt}/cm² (CCM1) et 0.7 mg_{Pt}/cm² (CCM2), ayant des épaisseurs respectives de 1.5 μm et 18 μm. Leurs résultats, obtenus dans la condition HR1[0 %] – HR2 [80 %], indiquent une réduction des résistances au transfert d'eau aux interfaces avec l'augmentation de l'épaisseur/chargement de Pt, comparativement à la PEM. Les auteurs ont expliqué cette différence de transport de l'eau entre une membrane Nafion avec et sans couche catalytique en se référant aux différences dans leurs structures de surface.

Étant donné que la couche catalytique comprend un liant ionomère dont sa température de transition vitreuse est normalement dépassée lors du processus de pressage à chaud pour former les CCM, garantissant ainsi une forte liaison entre la membrane N1110 et la couche catalytique par l'ionomère [11]. Ainsi, Suzuki et al. [11] ont suggéré que la surface contribuant au transport interfacial de l'eau dans les CCM n'est pas la surface de la PEM, mais plutôt la surface de l'ionomère dans la couche catalytique. Leur illustration présentée dans la **Figure V. 19**, montre que la superficie effective pour le transport de l'eau dans une CCM est plus grande que celle dans une PEM.

Néanmoins, dans notre cas, nous n'avons pas obtenu la même tendance avec l'augmentation de la charge de Pt. Par conséquent, nous ne pouvons pas simplement adopter leur hypothèse. Pour approfondir cette question et proposer des pistes de réponse, une analyse de la morphologie de nos AME, en particulier des CC, est nécessaire.

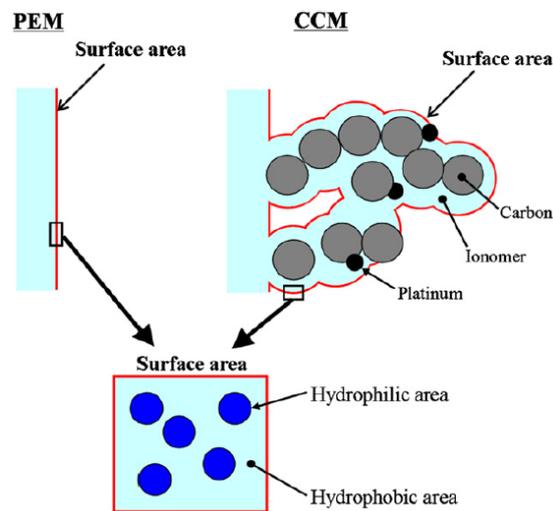


Figure V. 19 : Représentation schématique d'une section transversale de la PEM et de la CCM. Les lignes rouges indiquent la surface de la PEM et de l'ionomère [11].

3.2.3. Impact de la présence d'une ou deux couches catalytiques : N1110/CC

(0.55 mg Pt/cm²) vs CC (0.55 mg Pt/cm²) /N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²)

Nous avons déposé une couche catalytique de chaque côté de la membrane N1110, avec un chargement en platine identique de 0.55 mg Pt/cm².

En premier lieu, nous avons évalué la symétrie de dépôt en comparant les valeurs de flux et du coefficient de transfert de masse k pour chacune des interfaces N1110/CC. Les résultats présentés dans la **Figure V. 20** montrent que les valeurs obtenues sont relativement identiques, quel que soit le côté humidifié de l'assemblage CC (0.55 mg Pt/cm²)/N1110/CC(0.55 mg Pt/cm²).

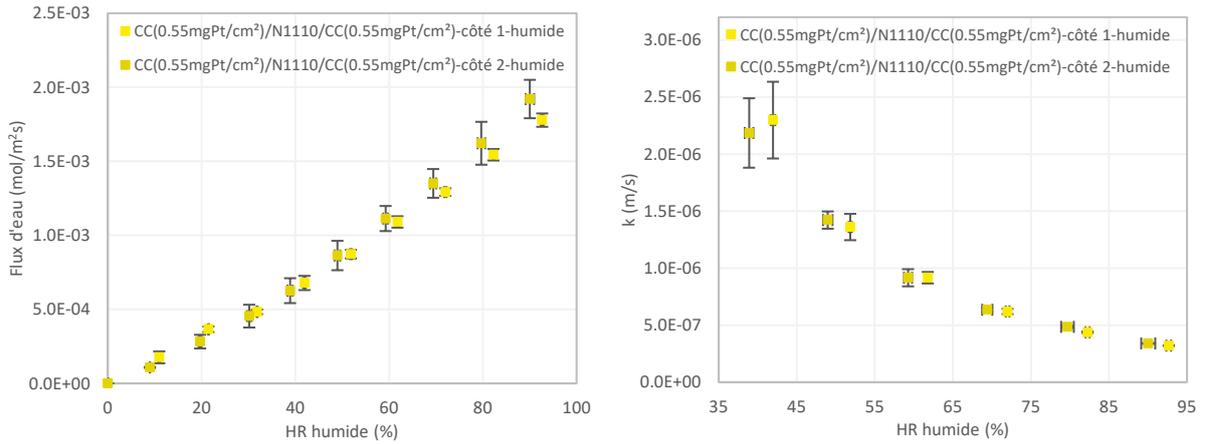


Figure V. 20 : Évolution des flux d'eau (en valeurs absolues) et des coefficients de transfert de masse k de l'AME CC (0.55 mg Pt/cm²) /N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²) en fonction de l'humidité relative du côté humide lorsque l'air humide est envoyé du côté 1 ou 2.

La **Figure V. 21** présente une comparaison des coefficients de transfert de masse entre une membrane N1110 et l'assemblage CC (0.55 mg Pt/cm²) /N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²). Dans la plage de HR mesurée, les résistances d'interfaces de la membrane N1110 sont plus élevées que celles de l'AME CC (0.55 mg Pt/cm²) /N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²).

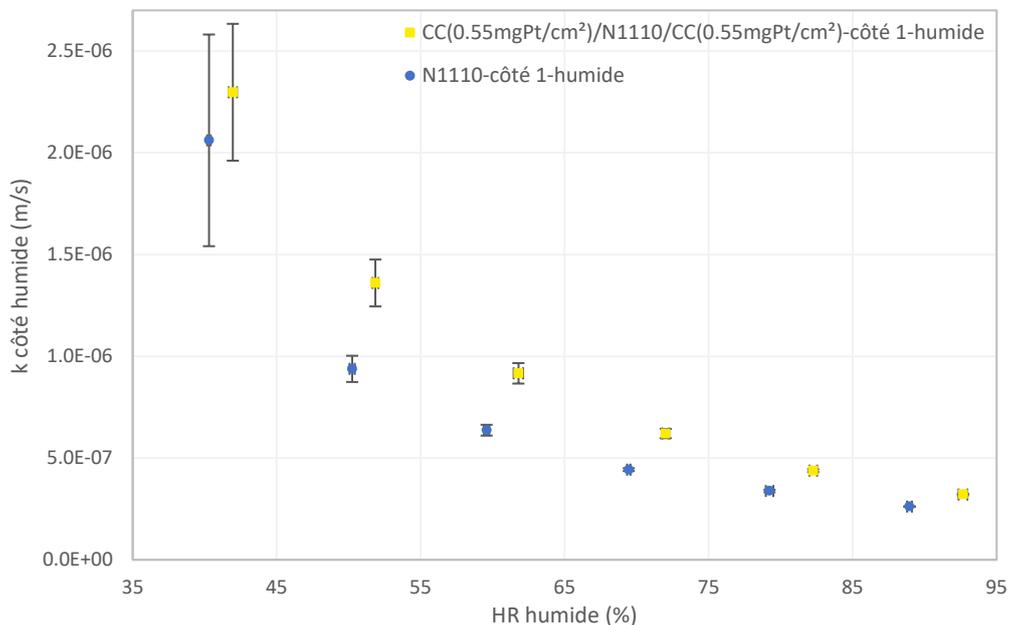


Figure V. 21 : Évolution des coefficients de transfert de masse k de la membrane N1110 et de l'AME CC (0.55 mg Pt/cm²) /N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²) en fonction de l'humidité relative du côté humide lorsque l'air humide est envoyé du côté 1.

Pour poursuivre notre analyse comparative, abordons maintenant la deuxième comparaison, portant notre attention sur les deux membranes présentant un chargement identique de 0.55 mg Pt/cm², déposé à la fois sur une face et sur deux faces de la membrane N1110. La

Figure V. 22 présente les coefficients de transfert de masse du côté 1 humidifié des deux membranes.

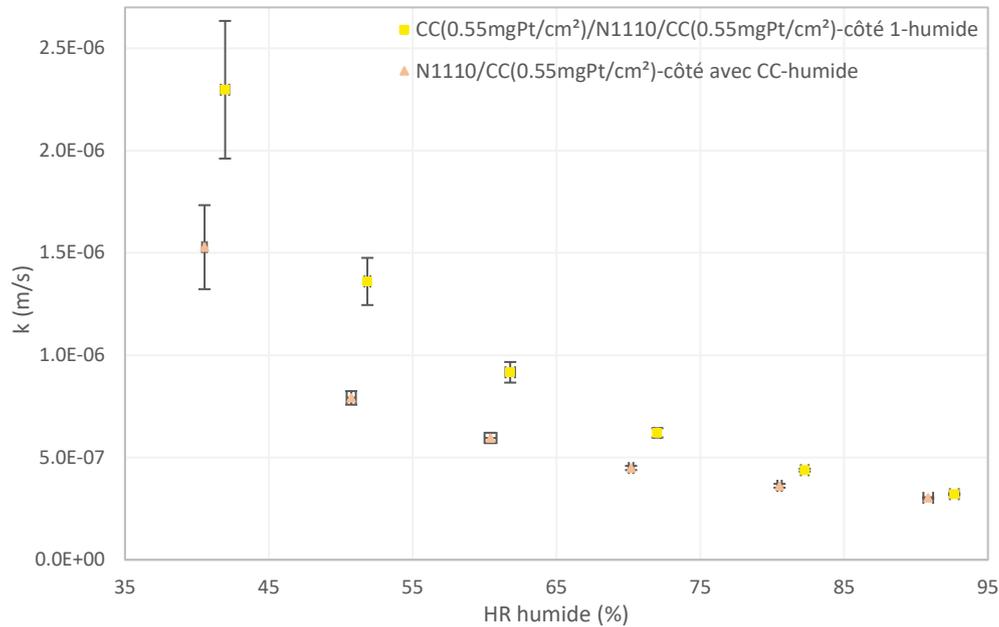


Figure V. 22 : Évolution des coefficients de transfert de masse k des AME : N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²) et CC (0.55 mg Pt/cm²) /N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²) en fonction de l'humidité relative du côté humide lorsque l'air humide est envoyé du côté avec CC ou côté 1.

Les résultats révèlent que les résistances d'interfaces de l'AME N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²) sont supérieures à celles de l'AME CC (0.55 mg Pt/cm²)/N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²). L'écart observé entre les résistances d'interfaces de ces deux échantillons tend à diminuer avec l'augmentation de l'humidité relative du côté humidifié.

La Figure V. 23 est un récapitulatif comparant les coefficients de transfert de masse des différents échantillons humidifié du même côté 1 (ou côté avec CC) : N1110 seule, des AME N1110/CC (0.3 mg Pt/cm²), N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²) et CC (0.55 mg Pt/cm²)/N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²). En conclusion, il semble que les résistances interfaciales de la membrane, que ce soit seule ou en AME, soient influencées par la présence de la CC et par les variations de la quantité de Pt. Cependant, il est difficile de tirer des conclusions claires compte tenu des comportements observés pour les différents AME.

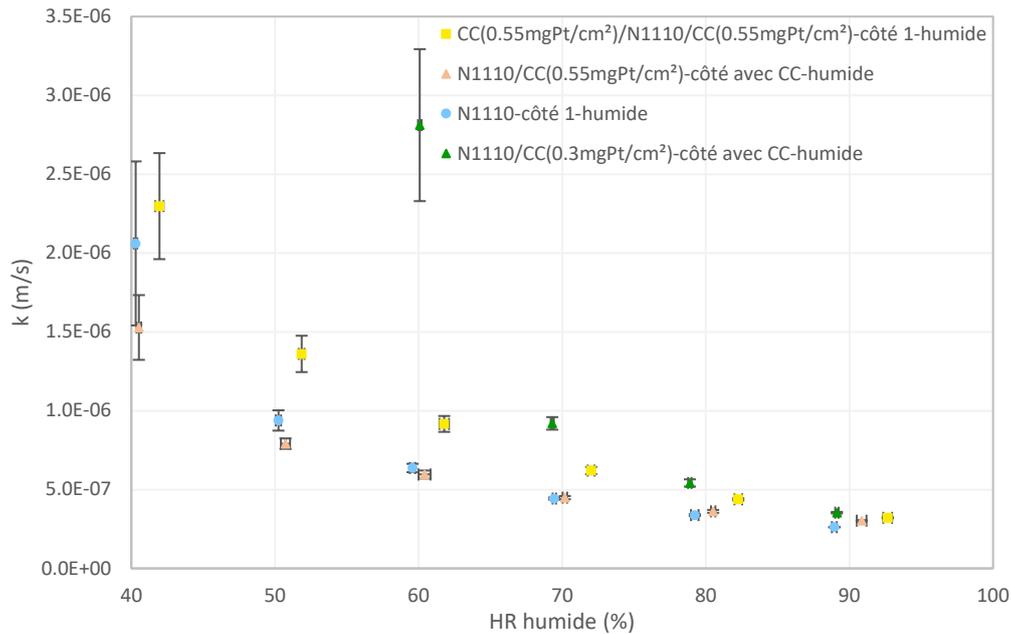


Figure V. 23 : Évolution des coefficients de transfert de masse k des échantillons : N1110, N1110/ CC (0.3 mg Pt/cm²), N1110/ CC (0.55 mg Pt/cm²) et CC (0.55 mg Pt/cm²) /N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²) en fonction de l'humidité relative du côté humide lorsque l'air humide est envoyé du côté avec CC ou côté 1.

Afin de pousser l'étude plus loin, nous avons tenté d'explorer l'impact de la présence de la CC en régime transitoire.

3.3. Mesures en régime transitoire : évolution de la distribution de l'eau en fonction du temps.

Les profils d'eau présentés dans cette section sont mesurés à l'aide de la séquence de mesure SE-SPI accélérée, comme décrite dans les chapitres II et III. L'accélération de cette séquence nous a permis de réduire de moitié le temps de mesure des profils d'eau, ce qui nous a ainsi permis d'observer l'évolution temporelle de ces profils. Dans cette partie, l'étude a été focalisée sur la membrane N1110 et les AME N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²) et CC (0.55 mg Pt/cm²)/N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²).

3.3.1. Reproductibilité de mesure

Dans un premier temps une étude de reproductibilité a été réalisée sur l'AME N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²) en appliquant les étapes de HR présentées dans la **Figure V. 24**.

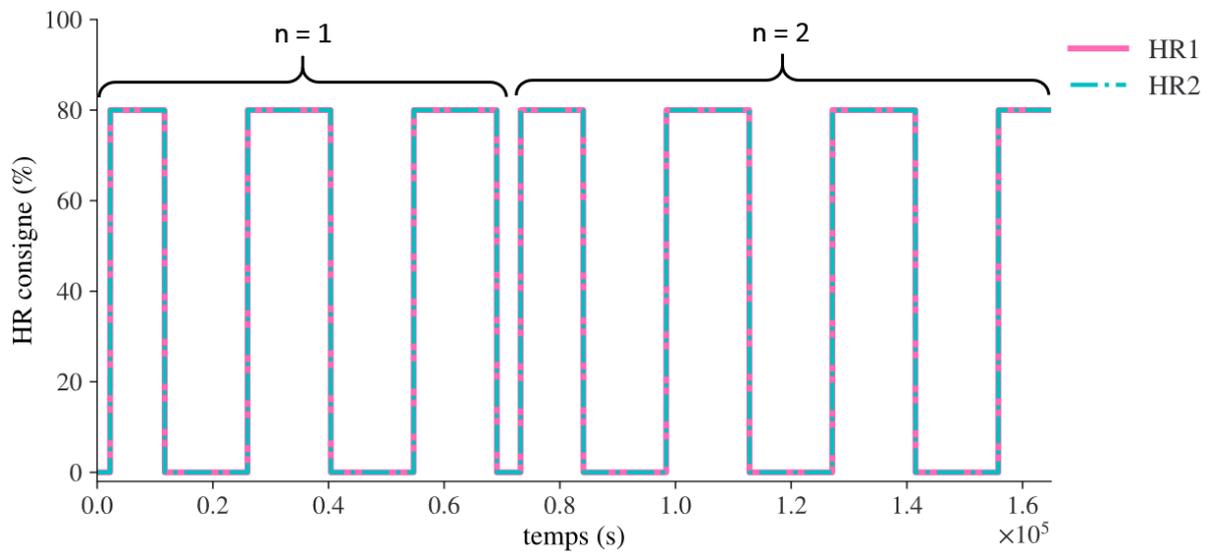


Figure V. 24 : Schéma des étapes de HR appliquées à l'AME N1110/CC (0.55 mg Pt/cm^2) pour des tests de reproductibilité.

Dans la **Figure V. 25**, représente l'évolution des profils d'eau de l'AME N1110/CC (0.55 mg Pt/cm^2) en fonction du temps lors de son passage d'une condition HR1[0 %] – HR2[0 %] à un état humide HR1[80 %] – HR2[80 %]. L'évolution de la distribution d'eau est identique pour les deux expériences, atteignant un régime permanent où la teneur en eau dans la membrane atteint une valeur moyenne d'environ $\lambda \sim 7$.

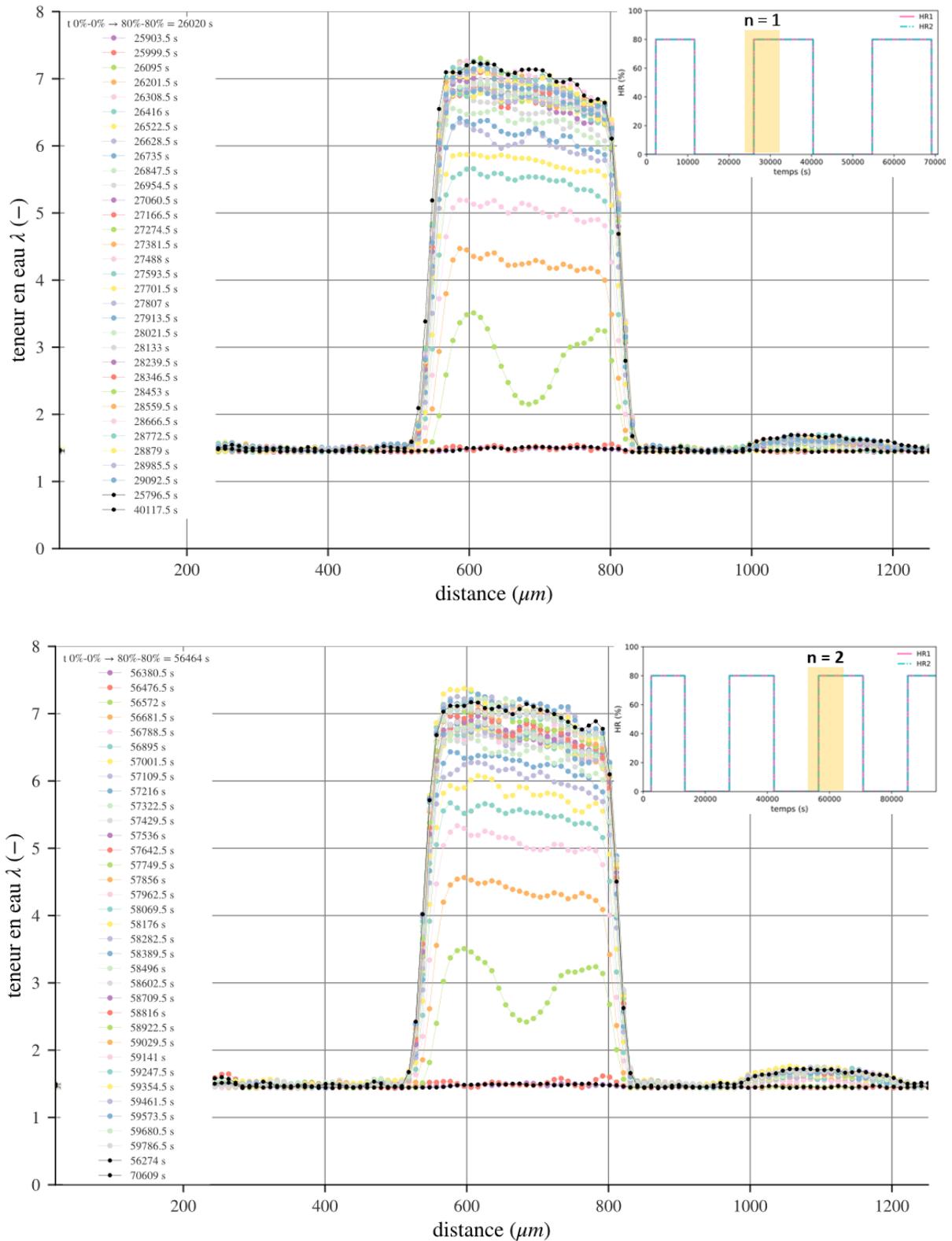


Figure V. 25 : Évolution temporelle des profils d'eau de l'AME N1110/CC ($0.55 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$) lors de son passage d'un état sec (HR1[0 %] – HR2[0 %]) vers un autre de HR1[80 %] – HR2[80 %], pour les expériences n = 1 et n = 2.

Afin d'effectuer une comparaison plus explicite entre les deux cas, les évolutions des intégrales des profils en fonction du temps sont représentées dans la **Figure V.26**. La comparaison de la quantité d'eau en fonction du temps pour les expériences n = 1 et n = 2 confirme les observations précédentes, mettant en évidence une bonne reproductibilité des mesures en régime transitoire.

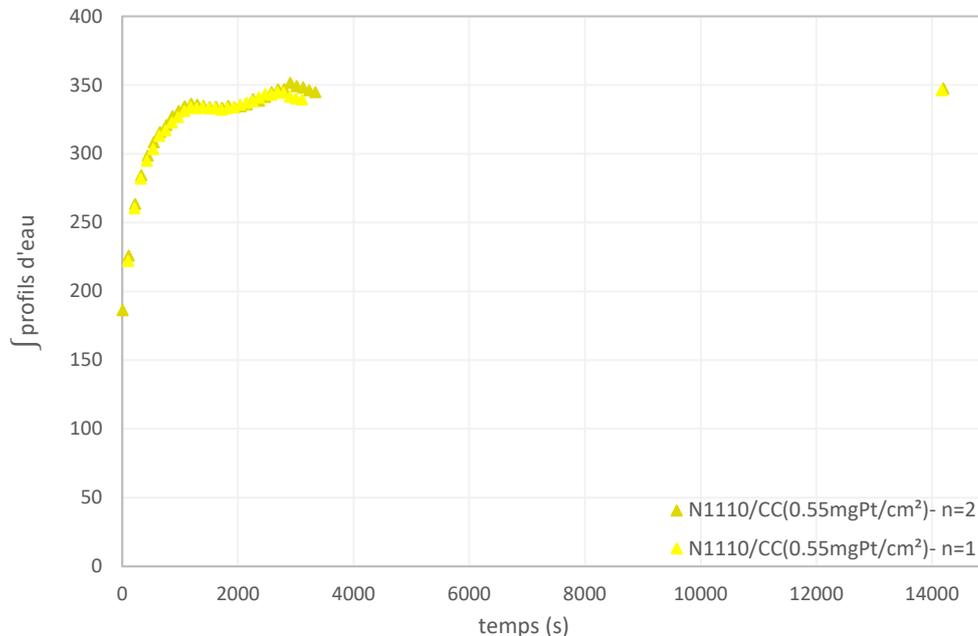
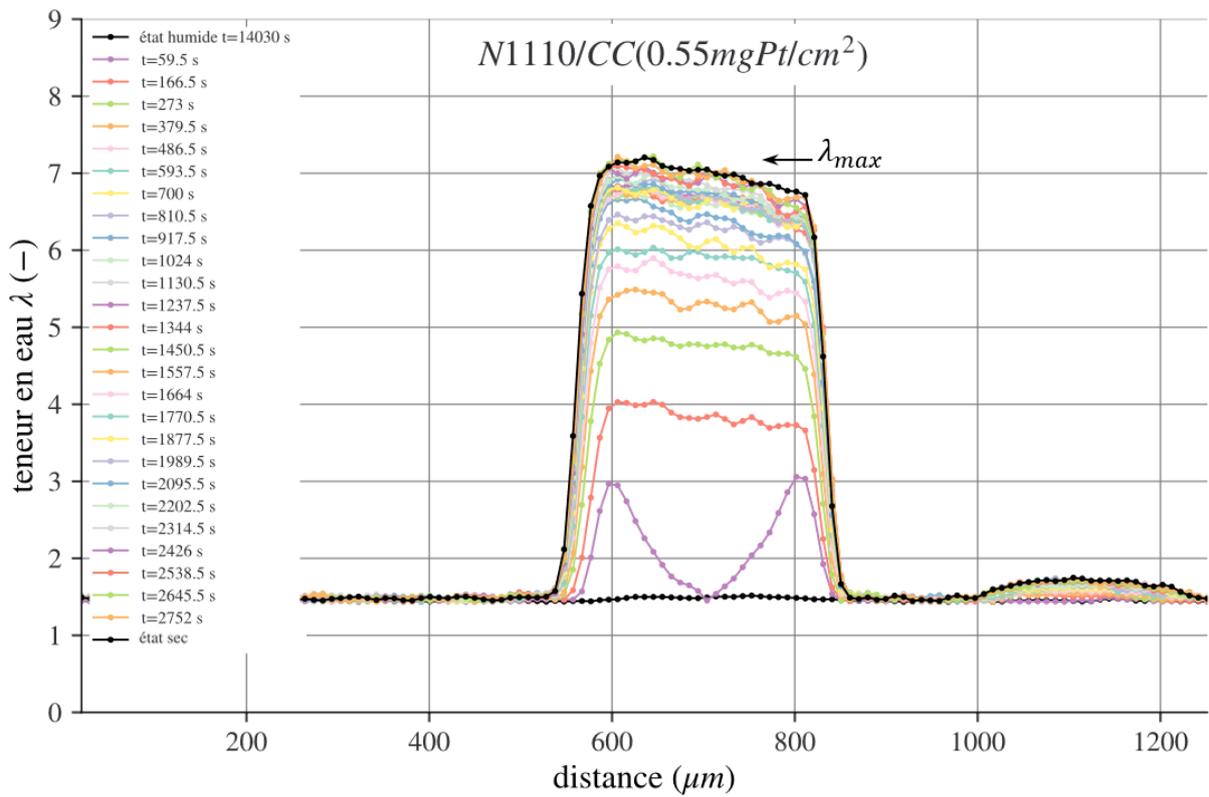
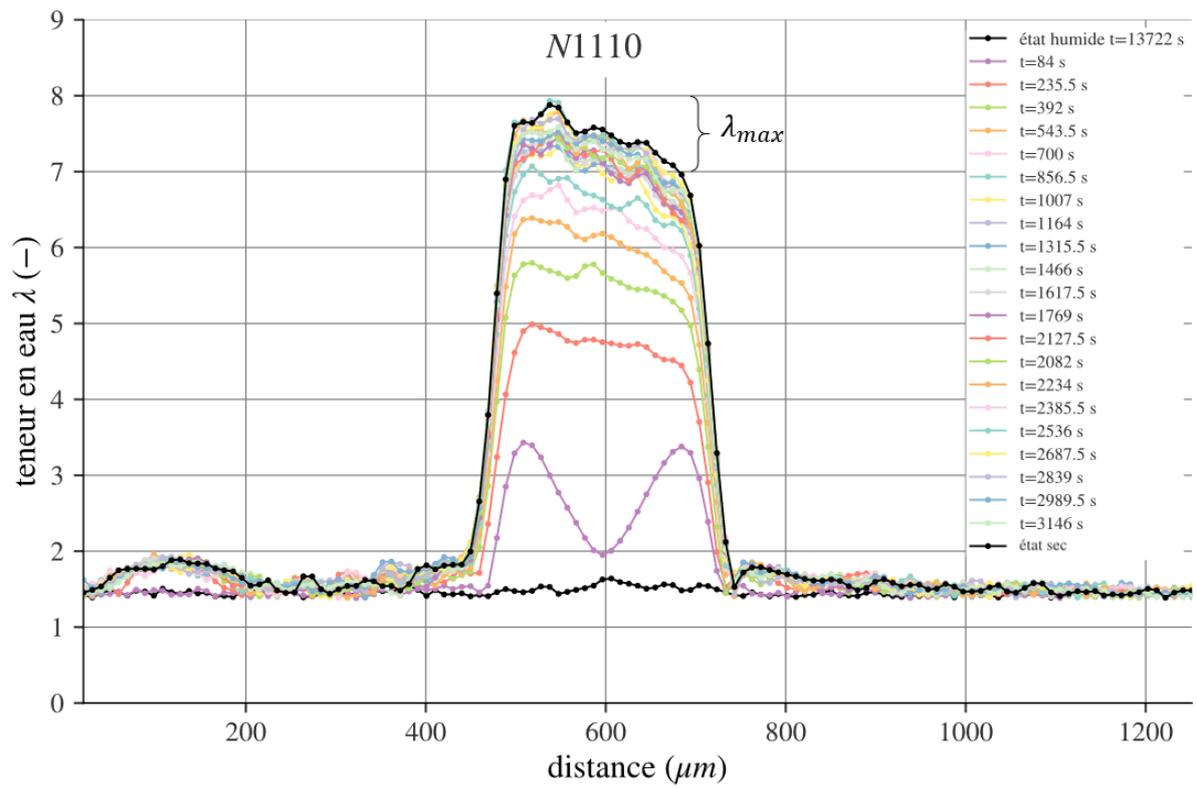


Figure V. 26 : Évolution temporelle des intégrales des profils d'eau de l'AME N1110/CC (0.55 mg Pt/cm^2) lors de son passage d'un état sec (HR1[0 %] – HR2[0 %]) vers un autre de HR1[80 %] – HR2[80 %], pour les expériences n = 1 et n = 2.

3.3.2. Impact de la présence de couche catalytique : N1110 vs N1110/CC

(0.55 mg Pt/cm^2) & CC (0.55 mg Pt/cm^2)/N1110/CC (0.55 mg Pt/cm^2)

La **Figure V. 27** présente l'évolution temporelle des profils d'eau pour les échantillons N1110, N1110/CC (0.55 mg Pt/cm^2) et CC (0.55 mg Pt/cm^2)/N1110/CC (0.55 mg Pt/cm^2) lors de leur transition d'un état sec HR1[0 %] – HR2[0 %] à un état humide HR1[80 %] – HR2[80 %]. Il est important de noter que la durée d'acquisition des profils dépend de l'échantillon étudié ; elle est de 2 minutes 24 secondes pour la membrane N1110, 1 minute 39 secondes pour N1110/CC (0.55 mg Pt/cm^2), et de 3 minutes 3 secondes pour CC (0.55 mg Pt/cm^2)/N1110/CC (0.55 mg Pt/cm^2). Par conséquent, les temps auxquels les profils ont été acquis peuvent différer (cf. légende des figures).



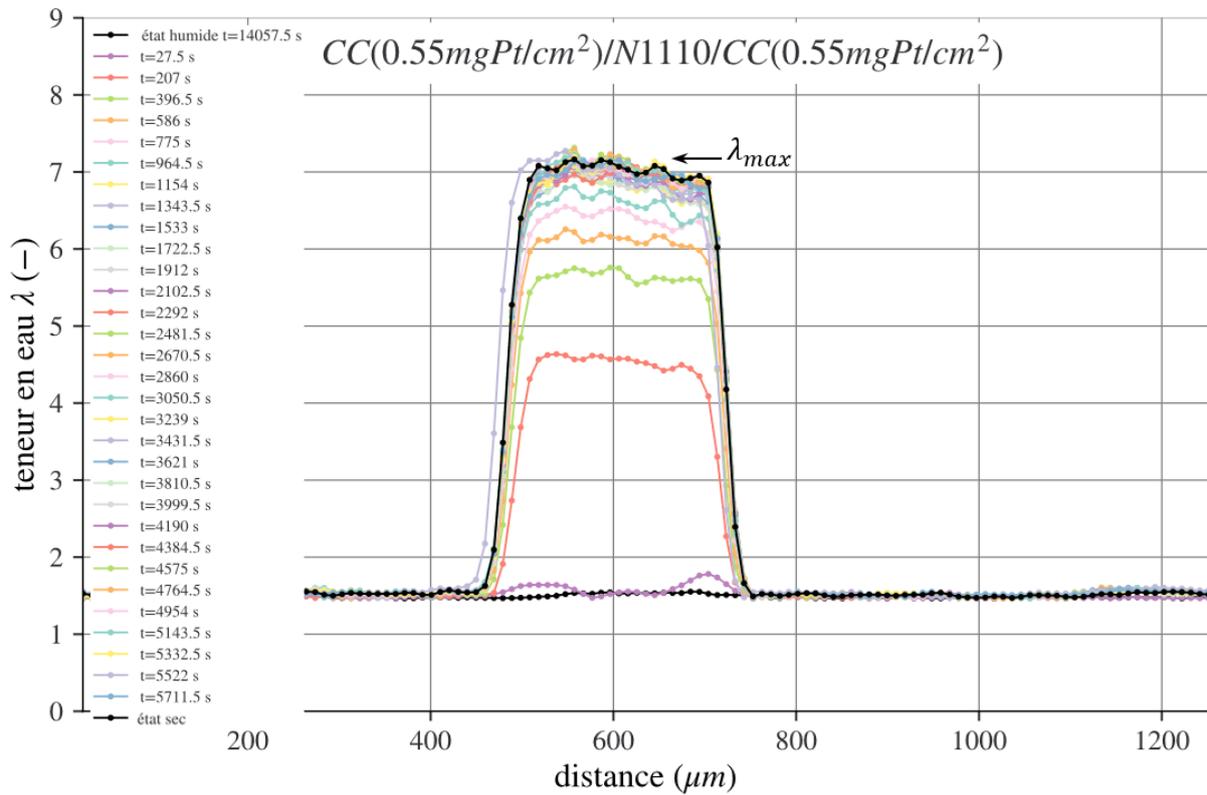


Figure V. 27 : Évolution temporelle des profils d'eau des échantillons : N1110, N1110/CC (0.55 mg_{Pt}/cm²) et CC (0.55 mg_{Pt}/cm²)/N1110/CC (0.55 mg_{Pt}/cm²) lors de leurs passages d'un état sec (HR1[0 %] – HR2[0 %]) vers un autre de HR1[80 %] – HR2[80 %].

Les profils d'eau en fonction du temps pour l'ensemble des trois échantillons ne présentent pas de comportements significativement différents. Nous remarquons que les profils rectangulaires en régime permanent les assemblages avec CC atteignent une teneur en eau maximale de $\lambda_{max} \sim 7$, tandis que celui de la membrane seule atteint une λ_{max} comprise entre 7 et 8. Ces résultats montrent que la sorption d'eau est similaire entre les deux membranes avec CC, et que cette sorption est inférieure à celle d'une membrane N1110 seule, ce qui est cohérent avec les mesures de sorption précédemment présentées (**Figure V. 3**).

Les évolutions temporelles des intégrales des profils d'eau, qui sont représentatives de la quantité d'eau présente dans chaque échantillon, sont tracées dans la **Figure V. 28**. Les résultats obtenus montrent que la membrane avec deux couches catalytiques absorbe moins d'eau en comparaison avec les deux autres membranes. Cependant, en ce qui concerne l'évolution temporelle de la quantité totale d'eau adsorbée par ces membranes, au cours du premier un quart d'heure l'absorption de ces trois échantillons est presque similaire en régime permanent, mais par la suite, les échantillons commencent à présenter de légères différences dans leurs

évolutions temporelles. Cette observation peut être expliquée par le fait que l'AME CC (0.55 mg Pt/cm²) /N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²) présente un gonflement en épaisseur plus faible que les deux autres échantillons (cf. **Figure V. 27**).

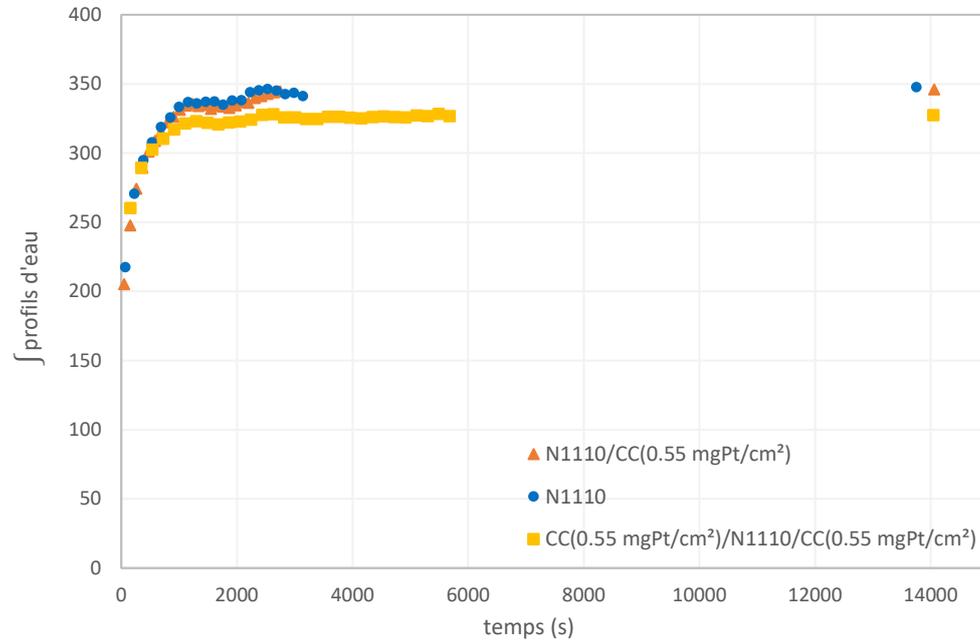


Figure V. 28 : Évolution temporelle des intégrales des profils d'eau des échantillons : N1110, N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²) et CC (0.55 mg Pt/cm²)/N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²) lors de leurs passages d'un état sec (HR1[0 %] – HR2[0 %]) vers un autre de HR1[80 %] – HR2[80 %].

Pour aller plus loin, les teneurs en eau aux deux interfaces des différents échantillons ont été évaluées et sont représentées dans la **Figure V. 29**. Du côté 1 (côté avec CC), les résultats indiquent que la teneur en eau ($\lambda_{interface\ 1}$) d'une membrane N1110 seule est plus élevée que celles des deux AME. Cependant, cette différence entre $\lambda_{interface\ -N1110}$ et $\lambda_{interface}$ des deux AME est moins prononcée du côté 2 par rapport au côté 1. De plus, les allures de ces teneurs en eau n'affichent pas de différences significatives dans leurs évolutions temporelles. Nous notons que les teneurs en eau aux interfaces d'une membrane N1110 seule sont légèrement plus élevées que celles des AME étudiées.

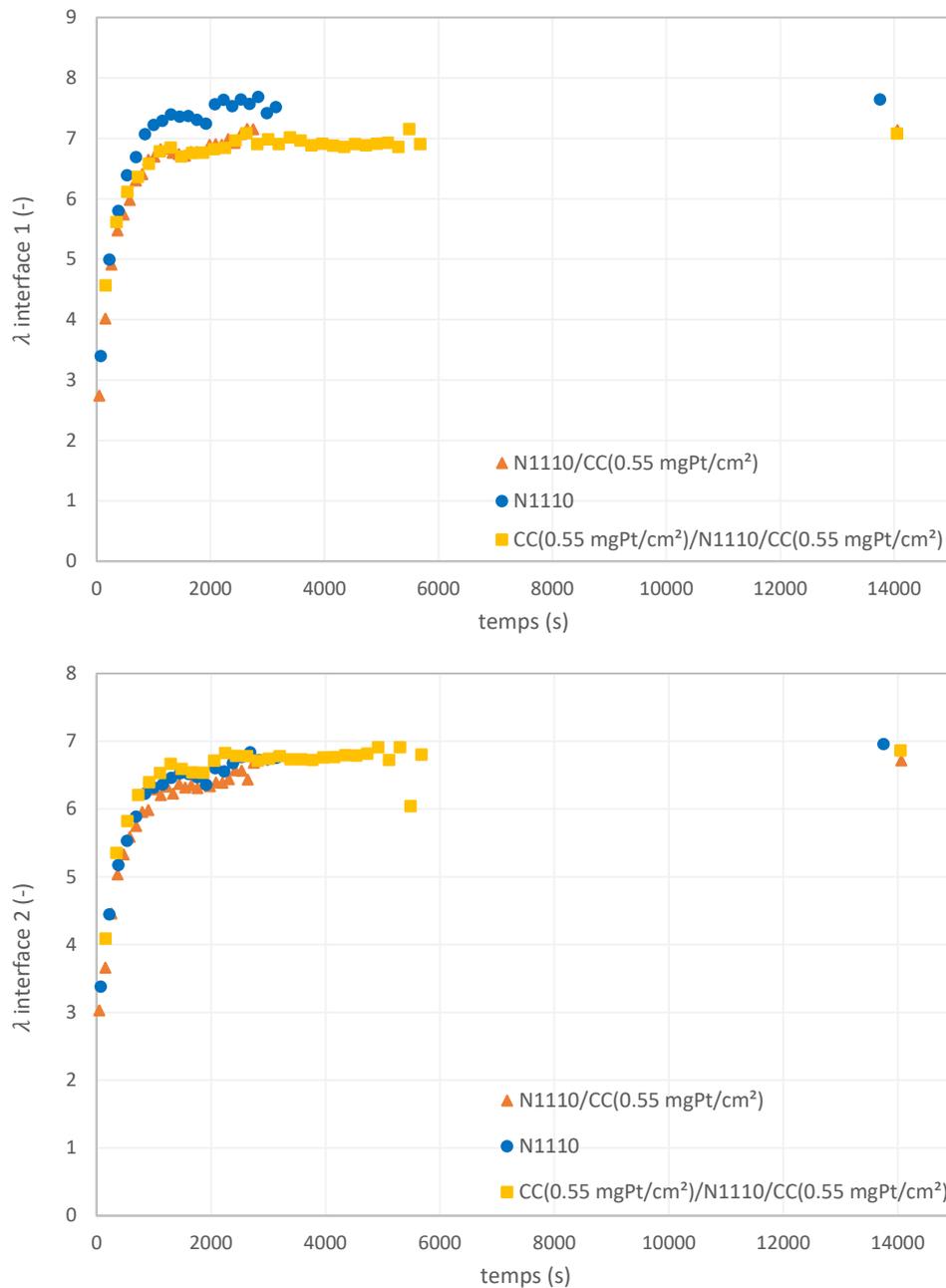


Figure V. 29 : Évolution temporelle des intégrales des teneurs en eau aux interfaces des échantillons : N1110, N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²) et CC (0.55 mg Pt/cm²)/N1110/CC (0.55 mg Pt/cm²) lors de leurs passages d'un état sec (HR1[0 %] – HR2[0 %]) vers un autre de HR1[80 %] – HR2[80 %].

En conclusion, les mesures en régime transitoire effectuées sur des membranes Nafion, qu'elles soient seules ou comportant une ou deux couches catalytiques, ne révèlent pas de différences significatives au premier ordre. Une analyse plus poussée de la forme des cinétiques de prises/pertes en eau par un modèle de transport adapté pourrait peut-être permettre d'y voir plus

clair. Un tel modèle devrait pouvoir tenir compte du comportement mécanique viscoélastique du polymère, ce qui est en dehors du champ de cet étude.

En se limitant aux mesures en régime permanent, il est possible de déduire que les résistances aux interfaces présentent une forte évolution en fonction de l'humidité de l'air. Cette évolution ne dépend pas seulement de la présence d'électrodes sur une ou les deux faces de la membrane N1110, mais également de la quantité de platine présente dans cette couche catalytique. Néanmoins, il est difficile d'avancer des hypothèses pour expliquer les tendances observées pour les différentes AME : chargements différents, une ou deux CC. Pour une compréhension plus approfondie et une unification des résultats, il serait intéressant de caractériser les interfaces de ces AME par microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'étudier et de vérifier l'homogénéité de ces couches catalytiques.

References

- [1] D. Shi, L. Cai, C. Zhang, D. Chen, Z. Pan, Z. Kang, Y. Liu, J. Zhang, Fabrication methods, structure design and durability analysis of advanced sealing materials in proton exchange membrane fuel cells, *Chem. Eng. J.* 454 (2023).
- [2] S. Tsushima, S. Takita, S. Hirai, N. Kubo, K. Aotani, Magnetic Resonance Imaging of a Polymer Electrolyte Membrane under Water Permeation, *Exp. Heat Transf.* 22 (2009) 1–11. <https://doi.org/10.1080/08916150802530484>.
- [3] J.-C. Perrin, A. El Kaddouri, L. Guendouz, C. Mrad, K. Mozet, J. Dillet, S. Leclerc, O. Lottin, NMR contributions to the study of water transfer in proton exchange membranes for fuel cells, *Sci. Technol. Energy Transit. STET.* (n.d.).
- [4] R. Sgarbi, W. Ait Idir, Q. Labarde, M. Mermoux, P. Wu, J. Mainka, J. Dillet, C. Marty, F. Micoud, O. Lottin, M. Chatenet, Does the platinum-loading in proton-exchange membrane fuel cell cathodes influence the durability of the membrane-electrode assembly?, *Ind. Chem. Mater.* (2023) 10.1039/D3IM00059A. <https://doi.org/10.1039/D3IM00059A>.
- [5] A. Kusoglu, A.Z. Weber, New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers, *Chem. Rev.* 117 (2017) 987–1104. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>.
- [6] P.W. Majsztzik, M.B. Satterfield, A.B. Bocarsly, J.B. Benziger, Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes, *J. Membr. Sci.* 301 (2007) 93–106. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.06.022>.
- [7] S. Didierjean, J.C. Perrin, F. Xu, G. Maranzana, M. Klein, J. Mainka, O. Lottin, Theoretical evidence of the difference in kinetics of water sorption and desorption in Nafion® membrane and experimental validation, *J. Power Sources.* 300 (2015) 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.053>.
- [8] S. Tsushima, A. Tsubota, Y. Tabuchi, S. Hirai, Surface Structure Analysis of Polymer Electrolyte Membrane under Water Permeation Process by Tapping-Mode Atomic Force Microscopy, *ECS Meet. Abstr.* MA2009-02 (2009) 1062. <https://doi.org/10.1149/MA2009-02/10/1062>.
- [9] N. Takimoto, L. Wu, A. Ohira, Y. Takeoka, M. Rikukawa, Hydration behavior of perfluorinated and hydrocarbon-type proton exchange membranes: Relationship between morphology and proton conduction, *Polymer.* 50 (2009) 534–540. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.11.029>.
- [10] T. Van Nguyen, M.V. Nguyen, G. Lin, N. Rao, X. Xie, D.-M. Zhu, Characterization of Surface Ionic Activity of Proton Conductive Membranes by Conductive Atomic Force Microscopy, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A88–A91. <https://doi.org/10.1149/1.2154328>.
- [11] T. Suzuki, Y. Tabuchi, S. Tsushima, S. Hirai, Measurement of water content distribution in catalyst coated membranes under water permeation conditions by magnetic resonance imaging, *Int. J. Hydrog. Energy.* 36 (2011) 5479–5486. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.162>.
- [12] S.A. Berlinger, A. Chowdhury, T. Van Cleve, A. He, N. Dagan, K.C. Neyerlin, B.D. McCloskey, C.J. Radke, A.Z. Weber, Impact of Platinum Primary Particle Loading on

- Fuel Cell Performance: Insights from Catalyst/Ionomer Ink Interactions, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 14 (2022) 36731–36740. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c10499>.
- [13] Z. Turtayeva, F. Xu, J. Dillet, K. Mozet, R. Peignier, A. Celzard, G. Maranzana, Manufacturing catalyst-coated membranes by ultrasonic spray deposition for PEMFC: Identification of key parameters and their impact on PEMFC performance, *Int. J. Hydrog. Energy*. 47 (2022) 16165–16178. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.043>.
- [14] Z. Zhang, J. Martin, J. Wu, H. Wang, K. Promislow, B.J. Balcom, Magnetic resonance imaging of water content across the Nafion membrane in an operational PEM fuel cell, *J. Magn. Reson.* 193 (2008) 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2008.05.005>.

Résumé et conclusions

Dans le contexte de la transition énergétique, les piles à combustible se présentent comme des systèmes électrochimiques efficaces pour la conversion de l'énergie chimique de l'hydrogène en électricité et en chaleur, sans émission de gaz à effet de serre. Pour les applications à faible puissance, la recherche se concentre principalement sur les piles à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC), en raison de leur haute densité énergétique et de leur large polyvalence. Toutefois, malgré leur potentiel, la commercialisation à grande échelle des PEMFC reste entravée par leur coût élevé et leur durabilité insuffisante.

Cette thèse, réalisée au sein du Laboratoire Énergies & Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA), s'inscrit dans le cadre d'un projet européen intitulé « ALPE : Advanced Low-Platinum hierarchical Electrocatalysts for low-Temperature Fuel Cells ». L'objectif principal de ce projet est de faciliter le déploiement des PEMFC en réduisant la quantité de catalyseur de platine (Pt). En effet, ce projet vise à réduire la quantité de Pt utilisée dans les PEMFC d'un facteur de 1.5 à 2 par rapport à l'état de l'art de l'année 2019, tout en maintenant une durabilité supérieure à 5000 heures pour les applications automobiles.

Afin de mieux comprendre l'impact de la réduction de la charge en platine sur les phénomènes de transfert d'eau dans le cœur de pile, nous nous sommes penchés sur l'interface membrane/électrode. Nous avons utilisé notamment la spectroscopie et l'imagerie par résonance magnétique nucléaire (RMN/IRM), une technique sélective et bien établie pour l'étude des protons de l'eau. Notre étude a visé à caractériser l'effet de la diminution de la charge en platine sur les phénomènes de transport d'eau interfacial en visualisant la distribution de l'eau dans l'épaisseur des membranes Nafion, tant seules que lorsqu'elles étaient associées à des couches catalytiques, et ce, pour différents chargements en platine.

Pour atteindre cet objectif, il a été nécessaire de mettre en place un dispositif et une méthodologie expérimentale permettant de mesurer les résistances aux interfaces de chaque assemblage membrane/électrode (AME). Une instrumentation, développée précédemment au laboratoire lors de la thèse de Mathieu Klein [1] a été utilisée pour permettre l'étude des membranes Nafion de type N1110 d'environ 250 μm d'épaisseur : une bobine RMN de surface intégrable à un dispositif de mesure qui a permis de modifier et contrôler les conditions aux interfaces en termes d'humidité des gaz.

Dans le chapitre II, nous avons évalué la compatibilité des matériaux centraux du cœur d'une pile avec des mesures des profils IRM dans des membranes saturées. Nous avons identifié des artefacts de mesure sur les profils, qui étaient liés à la présence de carbone dans les GDL (Gas Diffusion Layer) commerciaux. Cela nous a conduit à développer une cellule de mesure plus adaptée en substituant ces couches par un matériau diffusif appelée « Porex ». Grâce à cette modification, nous avons pu surmonter ce défi tout en maintenant une structure étanche malgré les fortes variations d'épaisseurs des membranes.

L'instrumentation RMN que nous avons utilisée offre une résolution spatiale suffisante pour observer des membranes de quelques centaines de microns. En plus de cette bonne résolution spatiale, nous avons amélioré la résolution temporelle et démontré qu'une acquisition partielle soigneusement sélectionnée permet de réaliser des images des profils d'eau en régime transitoire. Ainsi, nous sommes en mesure de visualiser l'évolution de la distribution de l'eau dans une membrane lorsqu'elle est soumise à des variations d'humidité relative à ses interfaces.

Le contrôle précis de l'humidité des gaz au contact de l'échantillon nous a permis, dans un premier temps, de mener une étude *in-situ* sur une membrane Nafion N1110 soumise à des conditions hygrothermiques contrôlées (chapitre III). Cette observation s'est effectuée grâce à des mesures fiables et précises des différents paramètres liés à l'eau, tels que le déplacement chimique des protons, le temps de relaxation transverse, la teneur en eau et l'épaisseur de la membrane, permettant ainsi de détecter les très petites variations dans ces paramètres. Ces variations ont été attribuées à l'historique hygrothermal de la membrane, lequel peut être effacé en soumettant la membrane à plusieurs cycles d'humidité relative.

Dans le chapitre IV, nous avons discuté les distributions d'eau à travers la membrane N1110, et avons modéliser de façon simple ces profils en régime permanent. Grâce à notre méthode qui permet une mesure précise et fiable du flux d'eau traversant la membrane tout en enregistrant simultanément la distribution de l'eau dans son épaisseur, nous avons pu dissocier les phénomènes de transfert d'eau diffusifs et interfaciaux. Cela nous a permis de déterminer l'effet de la présence d'une ou de deux couches catalytiques, ainsi que la variation des chargements de platine sur les résistances interfaciales. Cette étude, présentée dans le chapitre V, a été réalisée en régime permanent, ainsi qu'en régime transitoire grâce à une accélération de 50 % du temps de mesure de la séquence IRM utilisée.

Les résultats révèlent qu'en régime transitoire, aucune différence significative n'a été observée entre une membrane N1110 seule et une autre comportant une ou deux couches

catalytiques (CC) contenant un chargement de platine de 0.55 mg Pt/cm^2 . La teneur en eau maximale d'une membrane N1110 seule présente des valeurs un peu plus élevées que celles des deux autres AME avec une ou deux CC (0.55 mg Pt/cm^2), ce qui est en accord avec les mesures de sorption. Toutefois, en régime permanent, les mesures révèlent que les résistances d'interfaces présentent une forte évolution en fonction de l'humidité de l'air. Cette évolution dépend non seulement de la présence de couches catalytiques sur une ou deux faces de la membrane N1110, mais aussi de la charge en platine présente dans ces couches.

Reference

- [1] M. KLEIN, Développement de méthodes RMN/IRM dédiées à l'étude des phénomènes de transport dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons, Université de Lorraine, 2014.

Annexe

Annexe 1 : préparation des échantillons étudiés

Le catalyseur utilisé, le TEC10V50E, a été acheté auprès de Tanaka Kikinzoku Kogyo (TKK) et contient 47,7 % de platine supporté sur du « carbone Vulcan XC72 » [1]. Ce catalyseur, dénommé « Pt/XC72 », présente un rapport d'ions au carbone I/C de 0.69. Il est utilisé en conjonction avec l'ionomère Nafion de type D2020.

L'encre catalytique utilisée pour les couches catalytiques est préparée en mélangeant 3 g du catalyseur TEC10V50E avec 13.875 g d'eau déionisée, 4.9 g de solution d'ionomère (Nafion D2020) et 1.125 g d'éthanol. Des billes de zirconium de 3 mm de diamètre sont ensuite ajoutées dans le flacon et l'encre est mélangée pendant 24 heures avec un broyeur à rouleaux (IKA roller 10 basic) à 30 tours par minute à température ambiante. Le jour suivant, l'encre est déposée sur un substrat en PTFE de 250 μm avec la méthode Doctor Blade Coating (enduction), schématisée dans la **Figure A. 1** ci-dessous.

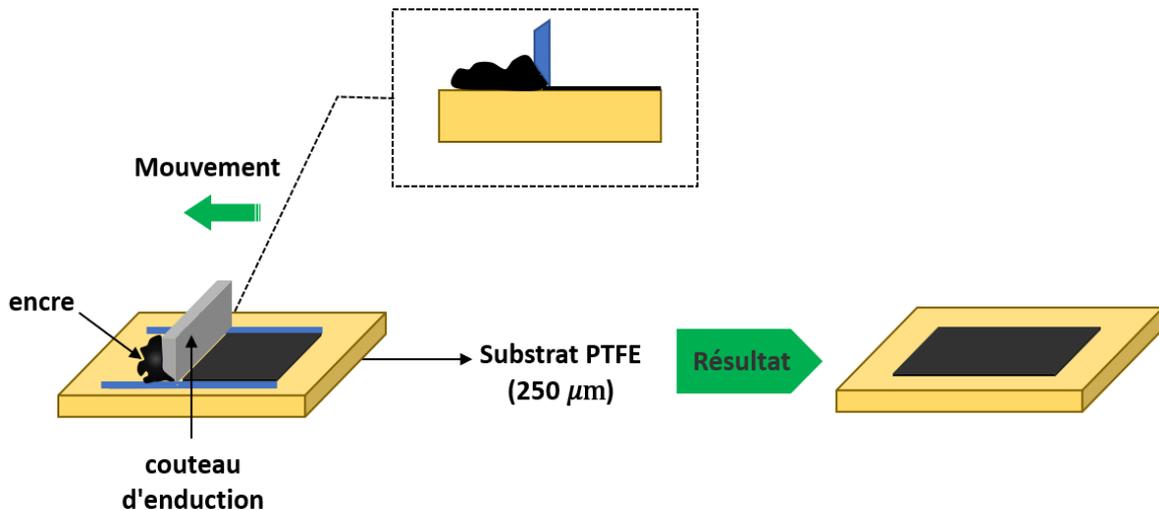


Figure A. 1 : Schématisation de la méthode « Doctor Blade Coating ».

La hauteur du couteau est choisie en fonction du chargement souhaité. Une fois l'enduction sèche, le chargement est déterminé par la pesée :

$$Pt \text{ loading} = L_{ink} \frac{(m_2 - m_1)}{S}$$

Où L_{ink} représente le pourcentage de Platine dans l'encre, m_1 correspond à la masse du substrat nu (« bare substrate mass » en anglais), m_2 à la masse du substrat avec le revêtement

de catalyseur et S représente la surface de la couche catalytique. Le chargement peut également être vérifié, dans certains cas, par fluorescence X à l'aide de l'équipement Fischer XVD-SDD.

Enfin, le dépôt est transféré sur la membrane en effectuant un pressage à chaud à 145 °C, à une pression de 1 MPa pendant 180 s. Pour ce projet, les AME (assemblages membrane/électrode(s)) ont été réalisées en utilisant la méthode de Decal transfert, comme décrite dans le chapitre 1. La distribution de la taille des particules du catalyseur Pt/XC72 est déterminée par des mesures en microscopie électronique en transmission (TEM). Les mesures effectuées par nos partenaires ont montré que leur taille est comprise entre 2 et 4 nm [1].

Annexe 2 : Reproductibilité de mesures de sorption

La première étape de notre processus vise à garantir la fiabilité et la cohérence des données recueillies lors des mesures de sorption. En évaluant la reproductibilité, nous nous assurons que les résultats obtenus sont robustes et qu'ils peuvent être reproduits de manière cohérente dans différentes conditions expérimentales. Cette validation préliminaire revêt une importance cruciale pour établir la crédibilité de notre analyse et pour garantir que les conclusions que nous en tirons reposent sur des bases solides et fiables. Elle nous permettra également de mener des études comparatives en toute confiance. En effet, cette approche nous permet de détecter avec assurance les différences de sorption d'eau entre les échantillons et de discerner les effets des différents dépôts de couche catalytiques.

Trois mesures de sorption sont effectuées sur un morceau de la membrane Nafion sur laquelle est déposée une couche catalytique de $0.55 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$, pour diverses durées maximales de stabilisation : 7 ou 8 heures, 12 heures et 20 heures. La comparaison de ces mesures, illustrée dans la **Figure A. 2**, met en évidence que l'augmentation de la durée de stabilisation n'a aucun impact sur la sorption d'eau, confirmant ainsi la reproductibilité des mesures. Une durée d'attente maximale de 7 heures par palier d'humidité relative est adéquate pour obtenir des résultats représentatifs de la teneur en eau absorbée par l'ionomère en étude.

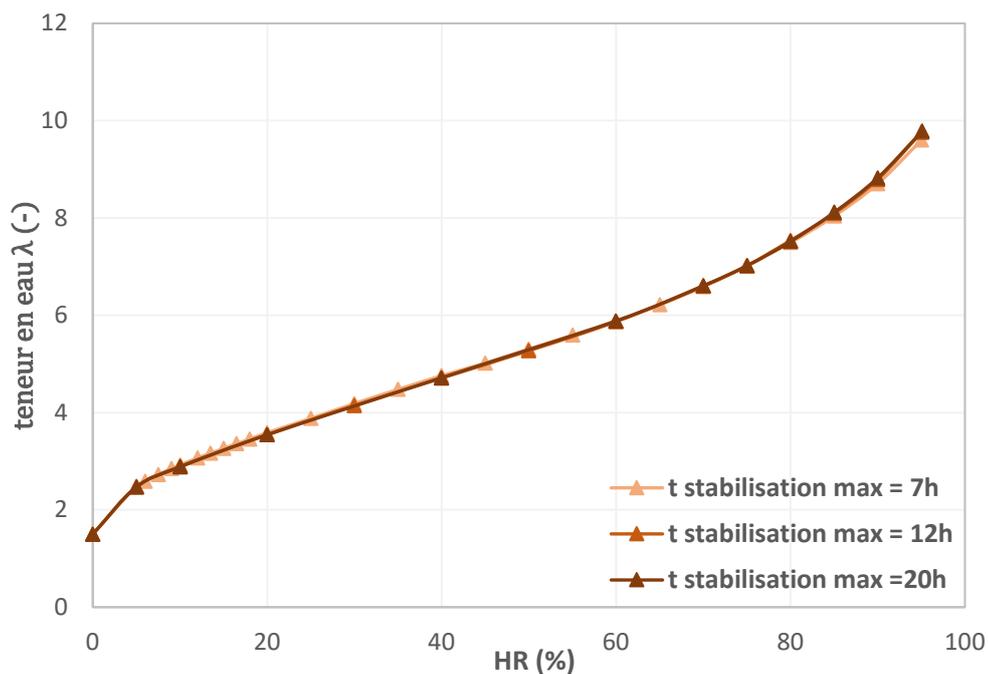


Figure A. 2 : Courbes des isothermes de sorption d'un même morceau d'une AME N1110/CC (0.55 mg Pt/cm^2) avec des différents temps maximaux de stabilisation (8h, 12h et 20h)

De même, les mesures effectuées sur deux échantillons de la membrane N1110 (**Figure A. 3**), pour différentes périodes de stabilisation maximales, révèlent une absorption d'eau similaire. Cependant, on observe une différence très négligeable ($\Delta\lambda < 0.2$) pour les points où l'humidité relative est inférieure à 65 %, différence qui peut être attribuée à une légère hétérogénéité des fragments prélevés à partir de la feuille de Nafion achetée.

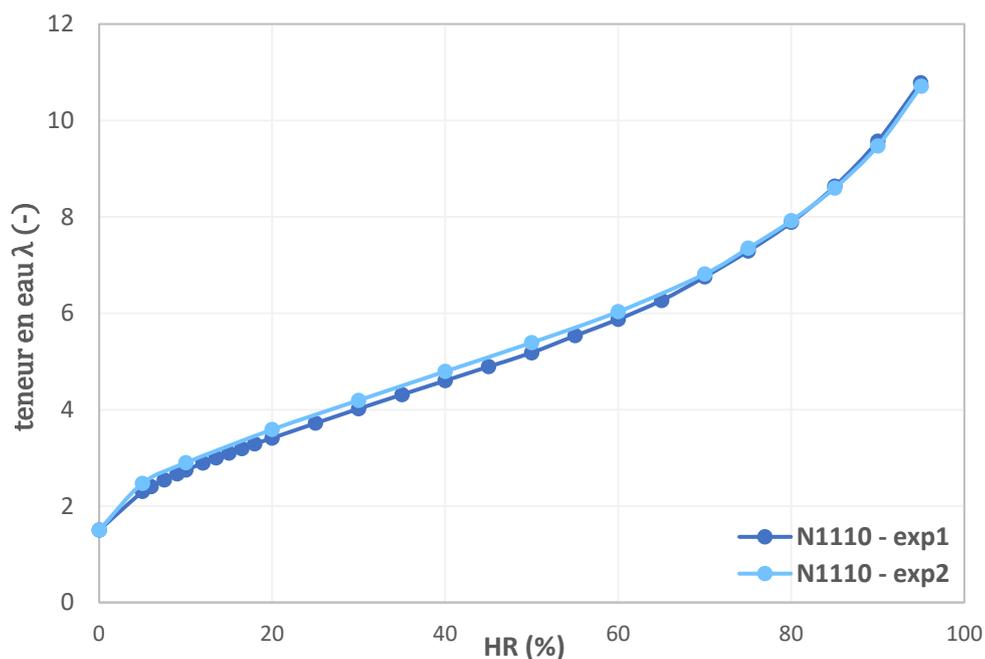


Figure A. 3 : Courbes des isothermes de sorption des deux morceaux différents d'une membrane N1110 avec des temps maximaux de stabilisation de 8h et 12h.

Les isothermes de sorption de deux échantillons, présentant le même chargement de platine de $0.3 \text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2$ déposé sur un côté de la membrane N1110, sont exposées dans la **Figure A. 4**. Ces résultats confirment la reproductibilité des mesures et démontrent qu'une légère différence observée entre les isothermes de sorption ne nécessite pas d'être prise en compte lors de nos comparaisons entre les différents échantillons. La période maximale de stabilisation dans ce type d'expérience, pouvant être égal à 7 ou 8 heures, est considérée comme équivalente pour une comparaison entre les différents échantillons étudiés, d'où son choix.

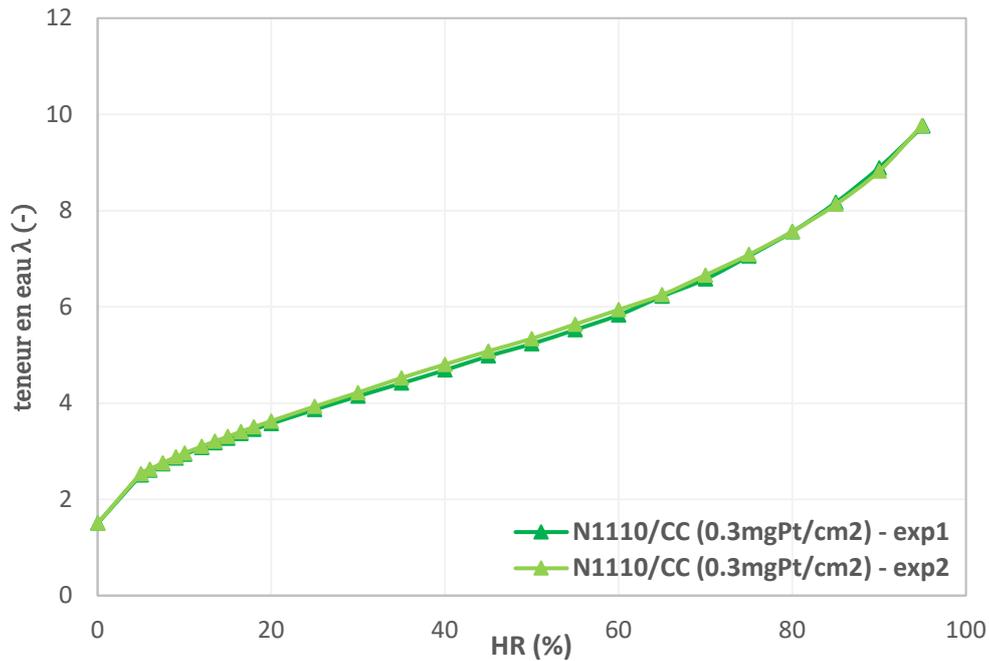


Figure A. 4 : Courbes des isothermes de sorption des deux AME N1110/CC (0.3 mg Pt/cm^2) pour des durées de stabilisation maximales de 7/8h.

References

- [1] R. Riase, C. Lafforgue, F. Vandenberghe, F. Micoud, A. Morin, M. Arenz, J. Durst, M. Chatenet, Benchmarking proton exchange membrane fuel cell cathode catalyst at high current density: A comparison between the rotating disk electrode, the gas diffusion electrode and differential cell, *J. Power Sources*. 556 (2023) 232491. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232491>.

Caractérisation ex-situ par RMN et IRM des transferts d'eau à l'interface membrane/électrode dans les piles à combustible PEMFC

Résumé

Dans le cadre de la transition énergétique durable, les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont considérées comme des alternatives prometteuses aux moteurs conventionnels. Elles offrent une conversion efficace de l'hydrogène en électricité sans émettre de polluant. Néanmoins, pour espérer un large déploiement de ces systèmes il est indispensable de réduire leur coût et améliorer leur durabilité. C'est pourquoi le projet européen « ALPE : Advanced Low-Platinum hierarchical Electrocatalysts for low-T fuel cells », dans lequel s'inscrit cette thèse, vise à réduire le coût des PEMFC en diminuant la quantité du catalyseur de platine (Pt) utilisée dans leurs électrodes, ciblant une réduction de 1.5 à 2 fois par rapport à l'état de l'art de 2019.

Le fonctionnement des PEMFC repose essentiellement sur les réactions électrochimiques se produisant sur les sites catalytiques de Pt, et le transport protonique est étroitement lié à l'état d'hydratation de la membrane électrolyte (l'eau servant de vecteur pour les protons). Ce travail de thèse a donc pour objectif d'étudier l'impact de la réduction de la quantité de Pt sur les phénomènes de transport de l'eau à travers les interfaces membrane-électrode/air.

Afin d'atteindre cet objectif, des dispositifs et des méthodologies expérimentaux permettant l'analyse de l'interface membrane/électrode par spectroscopie et imagerie de résonance magnétique (RMN/IRM) ont été développés. Dans un premier temps, l'étude se focalise sur l'étude d'une membrane seule de type Nafion (N1110). Une analyse *in-situ* permettant de visualiser l'impact de l'histoire hygrothermale de la membrane sur les propriétés de l'eau est présentée. De plus, des expérimentations sous différentes conditions d'humidité relative, d'un côté et de l'autre de cette membrane, démontrent la capacité de notre approche à quantifier les résistances au transport de l'eau à interface de la membrane en les découplant des effets diffusifs. En complément, une modélisation 1D en régime permanent de la diffusion de l'eau à travers l'épaisseur de la membrane permet de déterminer l'évolution du coefficient de diffusion mutuelle de l'eau. Pour compléter notre analyse, une séquence de mesure en acquisition partielle a été conçue pour minimiser le temps d'acquisition des profils d'eau dans la membrane, ouvrant la voie à une étude en régime transitoire.

Enfin, une comparaison des résistances d'interfaces entre une membrane seule et une membrane avec électrode(s) permet d'évaluer l'impact de l'ajout d'un dépôt d'une électrode et celui d'une variation de quantité de platine, sur les phénomènes de transport de l'eau. Les résultats mettent en lumière qu'en régime transitoire, il n'y a pas de différences significatives entre une membrane seule et un assemblage membrane/électrode (avec une seule ou deux électrodes). Toutefois, il apparaît que la présence de l'électrode et la quantité de platine semblent avoir un impact sur l'évolution des résistances d'interfaces en fonction de l'humidité relative de l'air alimentant la membrane.

Mots-clés : PEMFC, membrane Nafion, RMN/IRM, interface membrane/électrode, transport de l'eau, résistance d'interface.

Ex-situ NMR and MRI characterization of water transfers at the Membrane/Electrode interface in PEMFC fuel cells

Abstract

In the context of sustainable energy transition, Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) are considered promising alternatives to conventional engines. They offer efficient conversion of hydrogen into electricity without emitting pollutants. However, for the widespread deployment of these systems, it is essential to reduce their cost and improve their durability. This is the focus of the European project « ALPE: Advanced Low-Platinum hierarchical Electrocatalysts for low-T fuel cells », in which this thesis is situated. The project aims to reduce the cost of PEMFCs by decreasing the amount of platinum (Pt), catalyst used in their electrodes, targeting a reduction of 1.5 to 2 times compared to the state of the art in 2019.

The operation of PEMFCs relies essentially on the electrochemical reactions occurring on the Pt catalytic sites, and proton transport is closely linked to the hydration state of the electrolyte membrane (water serving as a vector for protons). Therefore, the objective of this thesis is to study the impact of reducing the amount of Pt on the water transport phenomena across the membrane-electrode/air interfaces.

In order to achieve this goal, experimental devices and methodologies for analyzing the membrane/electrode interface through spectroscopy and magnetic resonance imaging (NMR/MRI) have been developed. Initially, the study focuses on the examination of a single Nafion membrane (N1110). An *in-situ* analysis that allows visualization of the impact of the membrane's hygrothermal history on the properties of water is presented. Furthermore, experiments under different relative humidity conditions on each side of the membrane demonstrate the capability of our approach to quantify interfacial resistances of water transfer while decoupling them from diffusive effects within the membrane. Additionally, a 1D steady-state model of the diffusion of water across the thickness of the membrane allows to determine the evolution of the mutual water diffusion coefficient. To complement our analysis, a partial acquisition measurement sequence has been designed to minimize the acquisition time of water profiles within the membrane, paving the way for a transient study.

Finally, a comparison of interfacial resistances between a single membrane and a membrane with electrode(s) provides insights into the impact of adding an electrode deposit and varying the platinum loading on water transport phenomena. The results highlight that in transient conditions, there are no significant differences between a single Nafion membrane and a membrane/electrode assembly (with one or two electrodes). However, it appears that the presence of the electrode and the amount of platinum seem to influence the evolution of interfacial resistances depending on the relative humidity (RH) of the air supplied to the sample.

Keywords: PEMFC, Nafion membrane, NMR/MRI, membrane/electrode interface, water transport, interfacial resistance.